

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6796445号
(P6796445)

(45) 発行日 令和2年12月9日(2020.12.9)

(24) 登録日 令和2年11月18日(2020.11.18)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01) HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/0569 (2010.01) HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0568 (2010.01) HO 1 M 10/0568

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-190002 (P2016-190002)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成28年9月28日 (2016.9.28)		旭化成株式会社
(65) 公開番号	特開2018-55934 (P2018-55934A)		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成30年4月5日 (2018.4.5)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	令和1年6月12日 (2019.6.12)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100108903
			弁理士 中村 和広
		(74) 代理人	100122404
			弁理士 勝又 秀夫
		(74) 代理人	100135895
			弁理士 三間 俊介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、負極、及び非水系電解液を備える非水系二次電池であって、
 前記非水系電解液は、非水系溶媒、及び¹⁹F-NMRで分析した際に - 50 ~ - 70 ppmにピークを有する添加剤を含み、
 前記非水系溶媒は、前記非水系溶媒の全量に対して、35 ~ 85体積%のアセトニトリルを含むことを特徴とする、前記非水系二次電池。

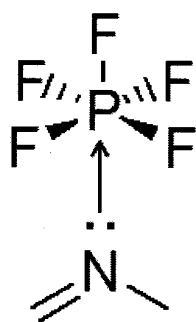
【請求項2】

前記非水系電解液は、有機リチウム塩を含む、請求項1に記載の非水系二次電池。

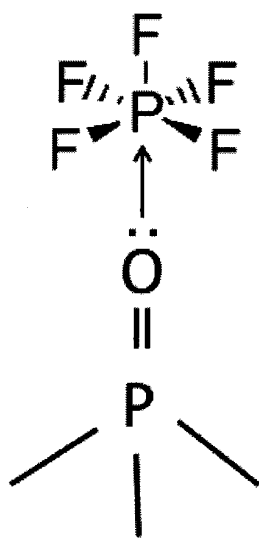
【請求項3】

前記非水系電解液の添加剤は、下記一般式(1)及び(2)：

【化 1】



(1)



(2)

10

{ 式中、(1) 式中の N 及び (2) 式中の O 上の二重点はそれぞれ孤立電子対を示し、矢印は配位結合を示し、(1) 式中の N 及び (2) 式中の P からそれぞれ発する直線及び二重線はそれぞれ結合手を示す。} のそれぞれで示される構造を有する化合物からなる群のうち少なくとも 1 種の化合物を含み、かつ、その総含有量が前記非水系電解液に対して 0.001 ~ 10 質量% である、請求項 1 又は 2 に記載の非水系二次電池。

20

【請求項 4】

前記一般式 (1) で示される構造を有する化合物は、ピリジン骨格、キノリン骨格、及びアクリジン骨格のいずれかを有し、前記一般式 (2) で示される構造を有する化合物は、アルキル基、アリル基、及びトリメチルシリル基のいずれかを有する、請求項 3 に記載の非水系二次電池。

【請求項 5】

前記一般式 (1) で示される構造を有する化合物は、キノリン骨格、及びアクリジン骨格のいずれかを有する、請求項 4 に記載の非水系二次電池。

30

【請求項 6】

前記非水系溶媒は、環状カーボネート、鎖状カーボネート、及び電極保護用添加剤を更に含み、

前記電極保護用添加剤は、フルオロエチレンカーボネート、不飽和結合含有環状カーボネート、ラクトン、環状エーテル、及び環状硫黄化合物から成る群から選択される、1 種又は 2 以上である、

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

【請求項 7】

ニトリル基を有する化合物を含む非水系溶媒、及び ^{19}F -NMR で分析した際に -50 ~ -70 ppm にピークを有する添加剤を含み、

前記非水系溶媒は、前記非水系溶媒の全量に対して、35 ~ 85 体積% のアセトニトリルを含むことを特徴とする、非水系電解液。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系二次電池に関する。詳しくは、アセトニトリルに代表されるニトリル基を有する化合物を含む非水系溶媒を用いる場合に、不純物との反応による位水素の引き抜きを防止することによって、優れた出力特性と高温時の保存特性とを両立することの

50

できる非水系二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池に代表される非水系二次電池は軽量、高エネルギー密度、高耐久であることが特徴であり、例えば携帯デバイス用の電源として広く用いられている。近年では、電気自動車；電動自転車；電動工具等のパワーツール；住宅用蓄電デバイスとしても注目されている。それに伴い、リチウムイオン二次電池には、更なる高エネルギー密度化、高出力化、高耐久、及び高い安全性が求められている。これらの課題を解決するために、非水系リチウムイオン二次電池において、主溶媒、リチウム塩、添加剤等、様々な角度から特性改善が行われている。

10

【0003】

これらの課題を解決する手段の1つとして、非水系二次電池における非水系溶媒に、ニトリル基を有する化合物を添加することが挙げられる。中でもアセトニトリルは、粘度と比誘電率とのバランスに優れており、リチウムイオン二次電池の電解液に用いる溶媒として、高いポテンシャルを有する。しかしながら、アセトニトリルは、負極で電気化学的に還元分解するという致命的な欠点があるため、これまで実用性能を発揮することができていなかった。この問題に対して、幾つかの改善策が提案されている。

これまでに提案されている改善策のうち主なものは、以下の3つに分類される。

【0004】

(1) 特定の電解質塩、添加剤等との組み合わせによって負極を保護し、アセトニトリルの還元分解を抑制する方法

20

例えば、特許文献1及び2には、溶媒であるアセトニトリルを特定の電解質塩及び添加剤と組み合わせることによって、アセトニトリルの還元分解の影響を低減した電解液が報告されている。なお、リチウムイオン二次電池の黎明期には、特許文献3のように、アセトニトリルをプロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートで希釈しただけの溶媒を含む電解液も報告されている。しかしながら、特許文献3では、高温耐久性能について高温保存後の内部抵抗及び電池厚みのみの評価により判定しているため、高温環境下に置かれた場合に実際に電池として作動するか否かという情報は開示されていない。単純にエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートで希釈するだけの措置によってアセトニトリルをベースとする溶媒を含む電解液の還元分解を抑制することは、実際には至難の業である。溶媒の還元分解の抑制方法としては、特許文献1及び2のように、複数の電解質塩及び添加剤を組み合わせる方法が現実的である。

30

【0005】

(2) アセトニトリルの還元電位よりも貴な電位でリチウムイオンを吸蔵する負極活物質を用いることによって、アセトニトリルの還元分解を抑制する方法

例えば、特許文献4には、負極に特定の金属化合物を用いることにより、アセトニトリルの還元分解を回避した電池を得ることができると報告されている。ただし、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を重視する用途においては、アセトニトリルの還元電位よりも卑な電位でリチウムイオンを吸蔵する負極活物質を用いる方が電位差の観点から圧倒的に有利となる。そのため、そのような用途において特許文献4の改善策を適用すると、使用可能な電圧の範囲が狭くなるため、不利である。また、特許文献4の技術は、低温下でイオン伝導性の高い非水電解質が高温下で正極と反応し易いために、高温化使用の際に寿命性能が大幅に低下するという問題を改善するものではない。

40

【0006】

(3) 高濃度の電解質塩をアセトニトリルに溶解させて安定な液体状態を維持する方法

例えば、特許文献5には、濃度が4.2 mol/Lとなるようにリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiN(SO₂CF₃)₂)をアセトニトリルに溶解させた電解液を用いると、黒鉛電極への可逆的なリチウム挿入脱離が可能であることが記載されている。また、特許文献6には、濃度が4.5 mol/Lとなるようにリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiN(SO₂F)₂)をアセトニトリルに溶解させた

50

電解液を用いたセルに対して充放電測定を行った結果、黒鉛への Li^+ 挿入脱離反応が観察され、更に、ハイレートで放電可能であることが報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2012/057311号

【特許文献2】国際公開第2013/062056号

【特許文献3】特開平4-351860号公報

【特許文献4】特開2009-21134号公報

【特許文献5】国際公開第2013/146714号

【特許文献6】特開2014-241198号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、アセトニトリルを含有するリチウムイオン二次電池は、カーボネート溶媒を含有する既存のリチウムイオン二次電池と比較して、高温時の耐久性が劣っており、未だ本格的な実用化には至っていない。

各種検証実験の結果から、アセトニトリル系リチウムイオン二次電池が高温耐久性能に劣る理由は以下のように考察される。

高温環境下において、アセトニトリルは、リチウムイオン二次電池内に存在する不純物との反応によってメチル基から水素原子を引き抜かれながら分解する。その分解生成物が、正極遷移金属の溶出を促進することにより、リチウムイオン二次電池の劣化が起こるものと考えられる。

このような不純物との反応は、 α 位に水素原子を有するニトリル化合物であれば不可避免的に起こる反応であり、ニトリル基を有する化合物を非水系電解液として用いた非水系二次電池における高温環境下の特性を向上するには、この反応を抑制することが必要不可欠であると考えられる。

【0009】

本発明は、上述の事情に鑑みてなされたものである。従って本発明は、粘度と比誘電率とのバランスに優れたニトリル基を有する化合物を含有する電解液を用いる非水系二次電池において、不純物との反応によってニトリル基を有する化合物の α 位の水素原子が引き抜かれることを抑制し、高温時の保存特性に優れた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】

【0010】

本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、非水系溶媒としてニトリル基を有する化合物を含有する非水系電解液であっても、更に添加剤として特定の化合物を含有する場合に、アセトニトリルの特徴である優れた出力特性を維持しながら、高温貯蔵時の劣化を抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0011】

[1] 正極、負極、及び非水系電解液を備える非水系二次電池であって、前記非水系電解液は、ニトリル基を有する化合物を含む非水系溶媒、及び ^{19}F -NMRで分析した際に $-50 \sim -70 \text{ ppm}$ にピークを有する添加剤を含むことを特徴とする、前記非水系二次電池。

[2] 前記非水系電解液は、有機リチウム塩を含む、[1]に記載の非水系二次電池。

[3] 前記非水系電解液の添加剤は、下記一般式(1)及び(2)：

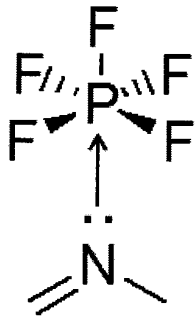
10

20

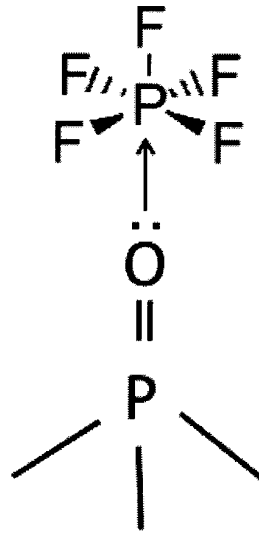
30

40

【化 1】



(1)



(2)

10

{ 式中、(1) 式中の N 及び (2) 式中の O 上の二重点はそれぞれ孤立電子対を示し、矢印は配位結合を示し、(1) 式中の N 及び (2) 式中の P からそれぞれ発する直線及び二重線はそれぞれ結合手を示す。} のそれぞれで示される構造を有する化合物からなる群のうち少なくとも 1 種の化合物を含み、かつ、その総含有量が前記非水系電解液に対して 0.001 ~ 10 質量% である、[1] 又は [2] に記載の非水系二次電池。

20

【0012】

[4] 前記一般式 (1) で示される構造を有する化合物は、ピリジン骨格、キノリン骨格、及びアクリジン骨格のいずれかを有し、前記一般式 (2) で示される構造を有する化合物は、アルキル基、アリル基、及びトリメチルシリル基のいずれかを有する、[3] に記載の非水系二次電池。

[5] 前記ニトリル基を有する化合物は、位に水素原子を有するニトリル化合物である、[1] ~ [4] のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

30

[6] 前記位に水素原子を有するニトリル化合物は、アセトニトリルである、[5] に記載の非水系二次電池。

[7] ニトリル基を有する化合物を含む非水系溶媒、及び ^{19}F -NMR で分析した際に -50 ~ -70 ppm にピークを有する添加剤を含むことを特徴とする、非水系電解液。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、不純物との反応によってニトリル基を有する化合物の位の水素原子が引き抜かれることを抑制し、優れた出力特性を維持しながら、高温時に高い保存特性を有する二次電池を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【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 の非水系二次電池の A - A 線断面図である。

【図 3】実施例 1 で調製した非水系電解液の ^{19}F -NMR チャートである。

【図 4】実施例 8 で調製した非水系電解液の ^{19}F -NMR チャートである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

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

50

細に説明する。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。

本実施形態の非水系二次電池は、

正極、負極、及び非水系電解液を備え、

前記非水系電解液は、ニトリル基を有する化合物を含む非水系溶媒、及び¹⁹F-NMRで分析した際に-50～-70ppmにピークを有する添加剤を含むことを特徴とする。

【0016】

< 1. 非水系電池の全体構成 >

本実施形態の非水系二次電池は、例えば、

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正極材料を含有する正極と、

負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な負極材料、並びに金属リチウムもしくはリチウム合金からなる群より選ばれる1種以上の負極材料を含有する負極と、

非水系電解液と

を備えるリチウムイオン二次電池であることができる。

本実施形態の非水系二次電池としては、具体的には、図1及び図2に図示される非水系二次電池であってもよい。ここで、図1は非水系二次電池を概略的に表す平面図であり、図2は図1のA-A線断面図である。

【0017】

非水系二次電池8は、2枚のアルミニウムラミネートフィルム1で構成した電池外装2内に、正極5及び負極6をセパレータ7を介して積層して構成した積層電極体と、非水系電解液(図示せず)とを収容している。電池外装2は、その外周部において、上下のアルミニウムラミネートフィルム1を熱融着することにより封止されている。正極5、セパレータ7、及び負極6を順に積層した積層体には、非水系電解液が含浸されている。ただし図2では、図面が煩雑になることを避けるために、電池外装2を構成する各層、並びに正極5及び負極6を構成する各層を区別して示していない。

電池外装2を構成するアルミニウムラミネートフィルム1は、アルミニウム箔の両面をポリオレフィン系の樹脂でコートしたものであることが好ましい。

正極5は、電池8内でリード体を介して正極外部端子3と接続している。図示していないが、負極6も、電池8内でリード体を介して負極外部端子4と接続している。そして、正極外部端子3及び負極外部端子4は、それぞれ、外部の機器等と接続可能なように、片端側が電池外装2の外側に引き出されており、それらに融着されている樹脂部分が、電池外装2の1辺と共に熱融着されている。

【0018】

図1及び2に図示される非水系二次電池8は、正極5及び正極6が、それぞれ1枚ずつの積層電極体を有しているが、容量設計により正極5及び負極6の積層枚数を適宜増やすことができる。正極5及び負極6をそれぞれ複数枚有する積層電極体の場合には、同一極のタブ同士を溶接等により接合したうえで1つのリード体に溶接等により接合して電池外部に取り出してもよい。上記同一極のタブとしては、集電体の露出部から構成される態様、集電体の露出部に金属片を溶接して構成される態様等が可能である。

正極5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。負極6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。正極5及び負極6は、セパレータ7を介して正極活物質層と負極活物質層とが対向するように配置される。

以下、正極及び負極の総称として「電極」、正極活物質層及び負極活物質層の総称として「電極活物質層」、正極合剤及び負極合剤の総称として「電極合材」とも略記する。

これらの各部材としては、本実施形態における各要件を満たしていれば、従来のリチウムイオン二次電池に備えられる材料を用いることができ、例えば後述の材料であってもよ

10

20

30

40

50

い。以下、非水系二次電池の各部材について詳細に説明する。

【0019】

< 2 . 非水系電解液 >

本実施形態における非水系電解液（以下、単に「電解液」ともいう。）は、ニトリル基を有する化合物を含む非水系溶媒と、 ^{19}F -NMRで分析した際に $-50 \sim -70 \text{ ppm}$ にピークを有する添加剤を、少なくとも含む。電解液は、これら以外にリチウム塩を含むことが好ましい。

本実施形態における電解液は、水分を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もよい。そのような水分の含有量は、電解液の全量に対して、好ましくは $0 \sim 100 \text{ ppm}$ である。

10

【0020】

< 2 - 1 . 非水系溶媒 >

[ニトリル基を有する化合物]

本実施形態における電解液中の非水系溶媒は、ニトリル基を有する化合物を含む。

このニトリル基を有する化合物としては、 α 位に水素原子を有するニトリル化合物であることが好ましい。

これらの具体例としては、例えば

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、及びアクリロニトリルに代表されるモノニトリル；

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に代表されるアルコキシ基置換ニトリル；

20

マロニトリル、スクシニトリル、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-ジシアノヘキサン、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に代表されるジニトリル；

ベンゾニトリルに代表される環状ニトリル；

等を挙げることができる。これらのうち、アセトニトリルが特に好ましい。

【0021】

30

ニトリル基を有する化合物の中でも、 α 位に水素原子を有するニトリル化合物、特にアセトニトリルはイオン伝導性が高く、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、電解液がアセトニトリルを含有する場合には、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。よって、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とすることができる。

非水系電解液の非水系溶媒にアセトニトリルを用いることにより、前記のとおり、非水系電解液のイオン伝導性が向上することから、非水系二次電池の急速充電特性を高めることもできる。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した場合には、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。

40

【0022】

[その他の非水系溶媒]

非水系溶媒は、ニトリル基を有する化合物を含んでいれば特に制限はなく、その他の非水系溶媒を含んでもよいし含んでいなくてもよい。

本実施形態でいう「非水系溶媒」とは、電解液中からリチウム塩及び ^{19}F -NMRで

50

分析した際に - 50 ~ - 70 ppm にピークを有する添加剤を除いた成分をいう。すなわち、電解液中に、溶媒、リチウム塩、及び ^{19}F -NMR で分析した際に - 50 ~ - 70 ppm にピークを有する添加剤と共に、後述する電極保護用添加剤を含んでいる場合には、溶媒と電極保護用添加剤とを併せて「非水系溶媒」という。後述するリチウム塩及び ^{19}F -NMR で分析した際に - 50 ~ - 70 ppm にピークを有する添加剤は、非水系溶媒に含まない。

【0023】

上記その他の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、非プロトン性極性溶媒が好ましい。

上記その他の非水系溶媒のうち、非プロトン性溶媒の具体例としては、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, 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、及びビニレンカーボネートに代表される環状カーボネート；フルオロエチレンカーボネート、1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート、及びトリフルオロメチルエチレンカーボネートに代表される環状フッ素化カーボネート；

- ブチロラクトン、 - バレロラクトン、 - カプロラクトン、 - バレロラクトン、 - カプロラクトン、及び - カプロラクトンに代表されるラクトン；

スルホラン、ジメチルスルホキシド、及びエチレングリコールサルファイトに代表される硫黄化合物；

テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、及び1, 3-ジオキサンに代表される環状エーテル；

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、及びメチルトリフルオロエチルカーボネートに代表される鎖状カーボネート；

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、及びトリフルオロエチルメチルカーボネートに代表される鎖状フッ素化カーボネート；

【0024】

プロピオン酸メチルに代表される鎖状エステル；

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、及びテトラグリムに代表される鎖状エーテル；

$\text{R}^4\text{F} - \text{OR}^5$ (R^4 はフッ素を含有するアルキル基、 R^5 はフッ素を含有してもよい有機基) に代表されるフッ素化エーテル；

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に代表されるケトン類等の他、これらのフッ素化物に代表されるハロゲン化物等が挙げられる。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。

【0025】

これらその他の非水系溶媒の中でも、環状カーボネート及び鎖状カーボネートのうちの1種以上をアセトニトリルと共に使用することがより好ましい。ここで、環状カーボネート及び鎖状カーボネートとして前記に例示したもののうちの1種のみを選択して使用していてもよく、2種以上(例えば、前記例示の環状カーボネートのうちの2種以上、前記例示の鎖状カーボネートのうちの2種以上、又は前記例示の環状カーボネートのうちの1種以上及び前記例示の鎖状カーボネートのうちの1種以上からなる2種以上)を使用してもよい。これらの中でも、環状カーボネート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、ビニレンカーボネート、又はフルオロエチレンカーボネートがより好ましく、鎖状カーボネートとしてはエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、又はジエチルカーボネートがより好ましい。環状カーボネート及び鎖状カーボネートを併用することが更に好ましい。

【0026】

10

20

30

40

50

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、これを、別の溶媒と混合すること、及び、電極への保護皮膜形成のための電極保護用添加剤を添加すること、のうちの少なくとも1つを行うことが好ましい。

非水系二次電池の充放電に寄与するリチウム塩の電離度を高めるために、非水系溶媒は、環状の非プロトン性極性溶媒を1種以上含むことが好ましく、環状カーボネートを1種以上含むことがより好ましい。

アセトニトリルの含有量は、非水系溶媒の全体量（後述の電極保護用添加剤を含む）に対して、30～100体積%であることが好ましく、35体積%以上であることがより好ましく、40体積%以上であることが更に好ましい。この値は、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30体積%以上である場合、イオン伝導度が増大して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。非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が上述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、貯蔵特性及びその他の電池特性を、一層良好なものとすることができる傾向にある。

【0027】

< 2 - 2 . 添加剤 >

本実施形態における電解液は、添加剤として ^{19}F -NMRで分析した際に-50～-70ppmにピークを有する化合物を含有することを特徴とする。

上記 ^{19}F -NMRで分析した際に-50～-70ppmにピークを有する化合物としては、五フッ化リン(PF_5)のリン原子に孤立電子対が配位した構造を有する化合物が好ましい。

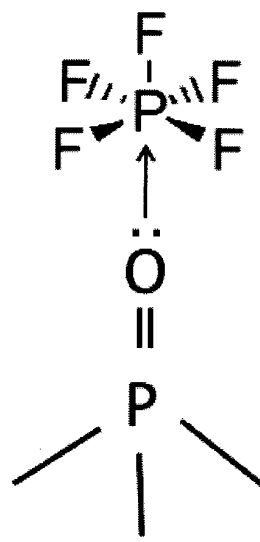
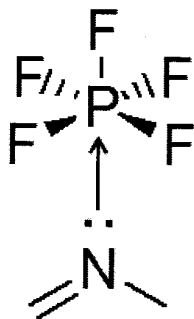
五フッ化リンは、 ^{19}F -NMR分析において、-70～-80ppmにピークを示す。しかし、該五フッ化リン(PF_5)のリン原子に孤立電子対が配位すると、上記のピークが低磁場側にシフトする。配位によりシフトした後の化学シフトは、例えば、窒素原子又は酸素原子の孤立電子対が配位した場合には-50～-70ppm程度となる。

本発明者らは、電解液に、 ^{19}F -NMR分析においてこのような化学シフトを示す化合物を含有させた場合に、ニトリル基を有する化合物の位の水素原子が、不純物との反応によって引き抜かれることを抑制されることを見出し、本発明に到達したのである。

【0028】

^{19}F -NMRで分析した際に-50～-70ppmにピークを有する化合物として、例えば、下記一般式(1)及び(2)：

【化2】



10

20

30

40

50

{ 式中、(1) 式中の N 及び (2) 式中の O 上の二重点はそれぞれ孤立電子対を示し、矢印は配位結合を示し、(1) 式中の N 及び (2) 式中の P からそれぞれ発する直線及び二重線はそれぞれ結合手を示す。} のそれぞれで示される構造を有する化合物を挙げることができ、これらのうちから選択される少なくとも 1 種の化合物を使用することが好ましい。

【0029】

上記一般式(1)で示される構造を有する化合物は、ピリジン骨格、キノリン骨格、及びアクリジン骨格のいずれかを有することが好ましい。

ピリジン骨格を有する一般式(1)で示される化合物としては、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-(n-プロピル)ピリジン、3-(n-プロピル)ピリジン、4-(n-プロピル)ピリジン、2-イソプロピルピリジン、3-イソプロピルピリジン、4-イソプロピルピリジン、2-(n-ブチル)ピリジン、3-(n-ブチル)ピリジン、4-(n-ブチル)ピリジン、2-(1-メチルプロピル)ピリジン、3-(1-メチルプロピル)ピリジン、4-(1-メチルプロピル)ピリジン、2-(2-メチルプロピル)ピリジン、3-(2-メチルプロピル)ピリジン、及び4-(2-メチルプロピル)ピリジンのそれぞれが有する窒素原子の孤立電子対がPF₅に配位した化合物等を；

キノリン骨格を有する一般式(1)で示される化合物としては、例えば、キノリン、2-メチルキノリン、3-メチルキノリン、4-メチルキノリン、5-メチルキノリン、6-メチルキノリン、7-メチルキノリン、及び8-メチルキノリンのそれぞれが有する窒素原子の孤立電子対がPF₅に配位した化合物等を；

アクリジン骨格を有する一般式(1)で示される化合物としては、例えば、アクリジン、2-メチルアクリジン、3-メチルアクリジン、4-メチルアクリジン、5-メチルアクリジン、6-メチルアクリジン、7-メチルアクリジン、8-メチルアクリジン、及び9-メチルアクリジンのそれぞれが含有する窒素原子の孤立電子対がPF₅に配位した化合物等を；

それぞれ挙げることができる。

【0030】

上記一般式(2)で示される構造を有する化合物は、アルキル基、アリル基、及びトリメチルシリル基のいずれかを有することが好ましい。

アルキル基を有する一般式(2)で示される化合物としては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、及びリン酸トリブチルのそれぞれが含有する二重結合を有する酸素原子の孤立電子対がPF₅に配位した化合物等を；

アリル基を有する一般式(2)で示される化合物としては、例えば、リン酸トリアリル等を；

トリメチルシリル基を有する一般式(2)で示される化合物としては、例えば、リン酸トリメチルシリル等を；

それぞれ挙げることができる。

【0031】

上記の化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

本実施形態における電解液中の、¹⁹F-NMRで分析した際に-50~-70ppmにピークを有する化合物の含有量については、特に制限はない。しかし、電解液の全量(後述の電極保護用添加剤を含む)を基準として、0.001~10質量%であることが好ましく、0.02~5質量%であることがより好ましく、0.05~3質量%であることが更に好ましい。

本実施形態においては、-50~-70ppmにピークを有する化合物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、ニトリル基を有する化合物と不純物との反応を抑制することができるため、充放電に伴う内部抵抗の増加を低減できる。

上記のような組成で非水系溶媒を調製することにより、低温環境下における高出力性能、高温時の保存特性、及びその他の電池特性のすべてを、一層良好なものとすることができる傾向にある。

【0032】

上記添加剤の ^{19}F -NMR分析は、後述の実施例に記載の方法により、行うことができる。この ^{19}F -NMR分析は、当該添加剤を試料として行ってもよいし、当該添加剤を含む非水系電解液を試料として行ってもよい。

例えば、非水系電解液を試料として測定した ^{19}F -NMR分析において、 $-50 \sim -70$ ppmにピークが観測されたとき、当該電解液は本実施形態所定の添加剤を含むものと推定することができる。

【0033】

<2-3. リチウム塩>

本実施形態における非水系電解液は、リチウム塩を含有することができ、そうすることが好ましい。

非水系電解液に含有されるリチウム塩の種類は特に制限はされず、公知のリチウム塩のいずれか1種類又は2種類以上であってよい。

リチウム塩は、無機リチウム塩及び有機リチウム塩から選択して使用することが好ましい。

【0034】

無機リチウム塩の具体例としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_b\text{H}_{12-b}$ [bは0~3の整数、好ましくは1~3の整数]、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、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等を挙げることができる。

【0035】

有機リチウム塩の具体例としては、例えば、

LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ (n=2)、低級脂肪族カルボン酸Li、四フェニルホウ酸Li等の有機リチウム塩；

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 等の $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ [mは1~8の整数] で表される有機リチウム塩；

$\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ [nは1~5の整数、pは1~8の整数] で表される有機リチウム塩；

$\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ [qは1~3の整数、sは1~8の整数] で表される有機リチウム塩；

$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ で表されるリチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB)；

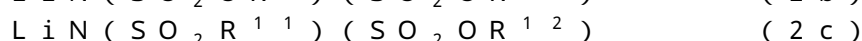
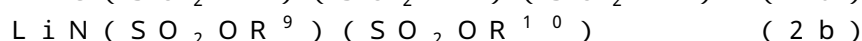
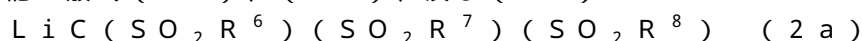
ハロゲン化LiBOB； $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウムオキサレートジフルオロボレート(LiODFB)；

$\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_2$ で表されるリチウムビス(マロネート)ボレート(LiBM B)；

$\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウムテトラフルオロオキサレートフォスフェート、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ で表されるリチウムジフルオロオキサレートフォスフェート等の有機リチウム塩；

多価アニオンと結合されたりチウム塩；

下記一般式(2a)、(2b)、及び(2c)：



{式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は、互いに同一であって

10

20

30

40

50

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；
等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

非水系二次電池の負荷特性改善及び充放電サイクル特性改善のためには、有機リチウム塩を使用することが好ましく、シュウ酸基を有する有機リチウム塩を使用することがより好ましく、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、及び $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ から成る群より選択される 1 種以上を使用することが特に好ましい。

上記の有機リチウム塩は、非水系電解液に添加することの他、負極（負極活物質層）に含有させてもよい。

10

【 0 0 3 7 】

上記の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（後述の電極保護用添加剤を含む）1 L 当たりの量として、0.005 モル以上であることが好ましく、0.02 モル以上であることがより好ましく、0.05 モル以上であることが更に好ましい。ただし、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おそれがある。よって、上記の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（後述の電極保護用添加剤を含む）1 L 当たりの量として、1.0 モル未満であることが好ましく、0.5 モル未満であることがより好ましく、0.2 モル未満であることが更に好ましい。

20

【 0 0 3 8 】

有機リチウム塩とともに、無機リチウム塩を併用することも、本実施形態における好ましい態様である。有機リチウム塩及び無機リチウム塩を併用する場合、非水系電解液への両者の合計の添加量は、非水系電解液の非水系溶媒（後述の電極保護用添加剤を含む）1 L 当たりの量として、0.1 ~ 4.0 モルであることが好ましく、0.5 ~ 3.0 モルであることがより好ましく、0.7 ~ 2.0 モルであることが更に好ましい。

【 0 0 3 9 】

< 2 - 4 . 電極保護用添加剤 >

本実施形態における電解液には、 ^{19}F -NMR で分析した際に -50 ~ -70 ppm にピークを有する添加剤以外に、電極を保護する添加剤が含まれていてもよい。なお、上述したように、電解液が電極保護用添加剤を含む場合、該電極保護用添加剤は非水系溶媒に含まれるから、該電解液中には、電極保護用添加剤を含む非水系溶媒がニトリル基を有する化合物を含有していればよい。

30

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い。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。電極保護用添加剤は、本実施形態における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。

【 0 0 4 0 】

電極保護用添加剤の具体例としては、例えば、

40

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 - オンに代表されるフルオロエ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に代表される不飽和結合含有環状カーボネート；

- ブチロラクトン、 - バレロラクトン、 - カプロラクトン、 - バレロラクトン、
- カプロラクトン、及び - カプロラクトンに代表されるラクトン；

50

1, 4 - ジオキサンに代表される環状エーテル；
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 - 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、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；
等が挙げられる。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。

【0041】

非水系溶媒の一成分であるニトリル基を有する化合物は電気化学的に還元分解され易いため、該ニトリル基を有する化合物を含む非水系溶媒は、負極への保護皮膜形成のための添加剤として、環状の非プロトン性極性溶媒を1種以上含むことが好ましく、不飽和結合含有環状カーボネートを1種以上含むことがより好ましい。

10

本実施形態における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。しかし、非水系溶媒（電極保護用添加剤を含む）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、2 ~ 20体積%であることがより好ましく、5 ~ 15体積%であることが更に好ましい。

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、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ことができる傾向にある。

20

【0042】

< 2 - 5 . 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、無水酸、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、ビフェニル、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）： $(C_6H_5O)_3P=O$ 等〕等、及びこれらの各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。特に前記のリン酸エステルは、貯蔵時の副反応を抑制する作用があり、効果的である。

30

【0043】

< 3 . 正極 >

正極5は、正極集電体と、該正極集電体上に正極合剤から形成された正極活物質層とから構成される。正極5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。

【0044】

[正極集電体]

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 ~ 40 μm であることが好ましく、7 ~ 35 μm であることがより好ましく、9 ~ 30 μm であることが更に好ましい。

40

【0045】

[正極活物質層]

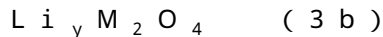
正極活物質層は、正極活物質を含有し、場合により導電助剤及びバインダーを更に含有する。

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。正極活物質層は、正極活物質とともに、必要に応じて導

50

電助剤及びバインダー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。

正極活物質としては、例えば、以下の一般式(3a)及び(3b)：



{式中、Mは少なくとも1種の遷移金属元素を含む1種以上の金属元素を示し、xは0～1.1の数、yは0～2の数を示す。}のそれぞれで表されるリチウム含有化合物、及びその他のリチウム含有化合物が挙げられる。

【0046】

一般式(3a)及び(3b)のそれぞれで表されるリチウム含有化合物としては、例えば、

LiCoO_2 に代表されるリチウムコバルト酸化物；

LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、及び $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に代表されるリチウムマンガン酸化物；

LiNiO_2 に代表されるリチウムニッケル酸化物；

Li_zMO_2 {Mは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み、且つ、Ni、Mn、Co、Al、及びMgからなる群より選ばれる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。

【0047】

一般式(3a)及び(3b)のそれぞれで表されるリチウム含有化合物以外のリチウム含有化合物としては、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(例えば $\text{Li}_t\text{M}_u\text{SiO}_4$ 、Mは一般式(3a)と同義であり、tは0～1の数、uは0～2の数を示す。)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、

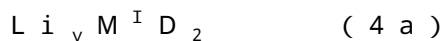
リチウムと、

コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、及びチタン(Ti)からなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と、

を含む複合酸化物、及びリン酸金属化合物が好ましい。

【0048】

リチウム含有化合物としてより具体的には、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物又はリチウムと遷移金属元素とを有する金属カルコゲン化物、及びリチウムを有するリン酸金属化合物がより好ましく、例えば、それぞれ以下の一般式(4a)及び(4b)：



{式中、Dは酸素又はカルコゲン元素を示し、MI及びMIIはそれぞれ1種以上の遷移金属元素を示し、v及びwの値は、電池の充放電状態によって異なり、vは0.05～1.10、wは0.05～1.10の数を示す。}のそれぞれで表される化合物が挙げられる。

上述の一般式(4a)で表されるリチウム含有化合物は層状構造を有し、上述の一般式(4b)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と等であってもよい。

【0049】

10

20

30

40

50

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ともにその他の正極活物質を併用してもよい。

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、 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、及び $NbSe_2$ 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を挙げられる。

【0050】

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て用いられ、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、前記正極活物質層が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。

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。

【0051】

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。

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。

【0052】

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。

【0053】

<4. 負極>

負極6は、負極集電体と、該負極集電体上に負極合剤から形成された負極活物質層とから構成される。負極6は、非水系二次電池の負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。

【0054】

[負極集電体]

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。この負極集電体は、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、5～40 μm であることが好ましく、6～35 μm であることがより好ましく、7～30 μm であることが更に好ましい。

【0055】

[負極活物質層]

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。負極活物質層は、負極活物質とともに、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。

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)、人造黒鉛、

10

20

30

40

50

天然黒鉛、黒鉛、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、グラファイト、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。

【0056】

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。

10

バインダーとしては、例えば、PVDF、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、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。

【0057】

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。

20

【0058】

<5. セパレータ>

本実施形態における非水系二次電池1は、正極5及び負極6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5と負極6との間にセパレータ7を備えることが好ましい。セパレータ7としては、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7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。

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、或いは、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、ポリアミド製、液晶ポリアステル製、アラミド製等の耐熱樹脂製の多孔膜が挙げられる。

30

セパレータ7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7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。

【0059】

<6. 電池外装>

本実施形態における非水系二次電池1の電池外装2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、スチール又はアルミニウムからなる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層構成からなるラミネートフィルムを用いることができる。

40

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、正極集電体に正極外部端子3（又は正極端子、及び該正極端子と接続するリードタブ）を接続し、負極集電体に負極外部端子4（又は負極端子、及び該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、正極外部端子3及び負極外部端子4（又は正極端子

50

及び負極端子、並びにこれら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。

【0060】

<7.電池の作製方法>

本実施形態における非水系二次電池8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5、集電体の片面又は両面に負極活物質層を有する負極6、及び電池外装2、並びに必要に応じてセパレータ7を用いて、公知の方法により作製することができる。

まず、正極5及び正極6、並びに必要に応じてセパレータ7からなる積層体を形成する。

例えば、長尺の正極5と負極6とを、正極5と負極6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5及び負極6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。

【0061】

次いで、電池外装2(電池ケース)内に上述の積層体を収容して、本実施形態に係る電解液を電池ケース内部に注液し、積層体を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。

或いは、電解液を高分子材料からな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5、負極6、及び電解質膜、並びに必要に応じてセパレータ7を用いて積層構造の積層体を形成した後、電池外装2内に収容して非水系二次電池1を作製することができる。

本実施形態における非水系二次電池8の形状は、特に限定されず、例えば、円筒形、楕円形、角筒型、ボタン形、コイン形、扁平形、ラミネート形等が好適に採用される。

【0062】

本実施形態における非水系二次電池8は、初回充電により電池として機能し得る。初回充電の方法について特に制限はない。しかし、該非水系二次電池8は、初回充電の際に電解液の一部が分解することにより安定化することを考慮し、この安定化効果を有効に発現させるために、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結果を与える。定格容量を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、SEI(Solid Electrolyte Interface: 固体電解質界面)が電極表面に形成され、正極5を含めた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6のみに強固に固定化されることなく、何らかの形で負極6以外の部材(例えば、正極5、セパレータ7等)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。

【0063】

本実施形態における非水系二次電池1は、複数個の非水系二次電池1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個あ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。

【0064】

以上、本発明を実施するための形態について説明したが、本発明は上述の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

10

20

30

40

50

【実施例】

【0065】

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

各種評価は以下のようにして実施した。

【0066】

(1) 正極の作製

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 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$) と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを、100 : 3.5 : 3の質量比で混合し、正極合剤を得た。得られた正極合剤に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを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15 μm のアルミニウム箔片面に、この正極合剤含有スラリーを、目付量が約95.0 g/m^2 になるように調節しながら塗布した。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで正極活物質層の密度が1.90 g/cm^3 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。

次に、この正極を、正極合剤層の面積が30 $\text{mm} \times 50 \text{mm}$ で、且つアルミニウム箔の露出部を含むように切断した。そして、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接し、120 で12 h真空乾燥を行うことにより、リード付き正極を得た。

【0067】

(2) 負極の作製

負極活物質である黒鉛と、バインダーであるカルボキシメチルセルロースと、同じくバインダーであるスチレンブタジエンラテックスとを、100 : 1.1 : 1.5の質量比で混合し、負極合剤を得た。得られた負極合剤に適量の水を添加した後に十分に混合して、負極合剤含有スラリーを調製した。このスラリーを、厚みが10 μm の銅箔の片面に、一定厚みで塗布した。負極合剤含有スラリーを銅箔に塗布する際には、銅箔の一部が露出するように未塗布領域を形成した。その後、ロールプレスで負極活物質層の密度が1.20 g/cm^3 になるように圧延することにより、負極活物質層と負極集電体とからなる負極を得た。

次に、この負極を、負極合剤層の面積が32 $\text{mm} \times 52 \text{mm}$ で、且つ銅箔の露出部を含むように切断した。そして、銅箔の露出部に電流を取り出すためのニッケル製のリード片を溶接し、80 で12 h真空乾燥を行うことにより、リード付き負極を得た。

【0068】

(3) 単層ラミネート電池の組み立て

上記リード付き正極と前記リード付き負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにポリエチレン製微多孔膜セパレータ (厚み21 μm) を介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体を、90 $\text{mm} \times 80 \text{mm}$ のアルミニウムラミネートシート外装体内に收容し、水分を除去するために80 で5 h真空乾燥を行った。続いて、電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、図1に示す外観と、図2に示す断面構造とを有する単層ラミネート型非水系二次電池 (以下、単に「単層ラミネート電池」ともいう。) を作製した。

この単層ラミネート電池は、定格電流値が23 mAh 、定格電圧値が4.2 V のものである。

【0069】

(4) 単層ラミネート電池の評価

上述のようにして得られた単層ラミネート電池について、先ず、以下の(4-1)の手順に従って初回充放電処理を行った。次に、以下の(4-2)の手順に従って出力特性を

測定し、続いて以下の(4-3)の手順に従って、60における4.0V保存特性を評価した。充放電は、アスカ電子(株)製の充放電装置ACD-01(商品名)及び二葉科学社製の恒温槽PLM-73S(商品名)を用いて行った。

ここで、1C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。下記においては、4.2Vの満充電状態から定電流で3.0Vまで放電して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。

【0070】

(4-1)単層ラミネート電池の初回充放電処理

単層ラミネート電池の周囲温度を25に設定し、0.05Cに相当する1.125mAの定電流で充電して電池電圧が4.2Vに到達するまで充電を行った後、4.2Vの定電流で充電を継続し、合計3時間の充電を行った。その後、0.3Cに相当する7.5mAの定電流で3.0Vまで放電した。

【0071】

(4-2)出力特性(放電容量維持率)

上記初回充放電処理後の単層ラミネート電池について、25において、0.3Cの電流値で4.2Vまで定電流充電を行った後、4.2Vで1時間の定電流充電を行った。充電後の単層ラミネート電池について、0.3C及び10Cのそれぞれの電流値で3.0Vになるまで定電流で放電して、それぞれの電流値における放電容量を測定した。

そして、0.3C放電容量を10C放電容量で除した値を放電容量維持率とし、百分率で表した。

【0072】

(4-3)保存特性(60における4.0V保存特性)

上記放電容量維持率測定後の単層ラミネート電池について、25において、0.3Cの電流値で4.0Vになるまで定電流充電を行った後、4.0Vで1時間の定電流充電を行った。そして、この充電後の単層ラミネート電池を60の恒温槽内で30日間貯蔵した。30日後、単層ラミネート電池を恒温槽から取り出して室温に戻した後に、各ラミネートセルの30日保存後の電圧を測定する手法により、単層ラミネート電池の4.0V保存特性(30日保存後のセル電圧)を評価した。

【0073】

[実施例1]

不活性雰囲気下、非水系溶媒として470mLのアセトニトリル、380mLのジエチルカーボネート、110mLのピニレンカーボネート、及び40mLのエチレンサルファイトからなる混合溶媒を調製した。これらのうち、ピニレンカーボネート及びエチレンサルファイトは、電極保護用添加剤としても機能する。

上記の混合溶媒に対して、リチウム塩として1.3molのLiPF₆及び0.1molのLiBOBを溶解させた。更に、添加剤として下に示す化合物1を、電解液の全量に対して0.1質量%添加することにより、非水系電解液を得た。

この電解液の¹⁹F-NMRスペクトルを次のように測定した。

内部標準試料としてC₆H₂F₄(-141.7ppm)を使用し、ロック溶媒としてCFCl₃を使用し、F成分の共鳴周波数376.13MHz、走査範囲0~-200ppm、積算回数256回にて、二重管法を用いて、電解液の¹⁹F-NMRスペクトルを測定した。得られた¹⁹F-NMRチャートを図3に示す。図3に見られるように、-50~-70ppmにピークを確認した。

このラミネート電池について上記の方法により評価を行った結果を表1に示す。

【0074】

[実施例2~13、並びに比較例1及び2]

上記実施例1において、非水系溶媒の組成、各リチウム塩の添加量、並びに添加剤の種類及び量を、それぞれ、表1に記載のとおりとした他は実施例1と同様にして非水系電解液を調整し、該電解液を用いて単層ラミネート電池を作製して評価した。実施例13においては、添加剤として2種類の化合物を併用した。

10

20

30

40

50

評価結果を表1に示す。

また、実施例8で調製した非水系電解液について実施例1と同様の手法によって得られた¹⁹F-NMRチャートを図4に示す。図4に見られるように、実施例8の非水系電解液においても、-50~-70ppmにピークを確認した。

【0075】

【表1】

表1.

	非水系電解液											電池評価	
	非水系溶媒の組成 [mL]						Li塩 [mol/L]		添加剤		¹⁹ F-NMR -50~-70ppm ピークの有無	放電容量 維持率 [%]	4.0V 保存特性 30日後 セル電圧 [V]
	ニトリル 基を有する 化合物	鎖状 カーボネート		環状 カーボネート		環状 硫黄 化合物	無機塩	有機塩	種類	添加量 [質量%]			
		DEC	EMC	EC	VC						ES	LiPF ₆	LiBOB
実施例 1	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物1	0.1	あり	64.1	3.83
実施例 2	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物1	1.0	あり	61.2	3.85
実施例 3	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物1	5.0	あり	55.3	3.82
実施例 4	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物1	10	あり	48.6	3.77
実施例 5	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物2	0.1	あり	63.8	3.82
実施例 6	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物3	0.1	あり	62.5	3.83
実施例 7	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物4	0.1	あり	63.7	3.87
実施例 8	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物4	1.0	あり	62.8	3.82
実施例 9	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物4	5.0	あり	59.4	3.80
実施例 10	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物4	10	あり	51.7	3.75
実施例 11	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物5	0.1	あり	64.1	3.84
実施例 12	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物6	0.1	あり	63.5	3.83
実施例 13	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	化合物1 化合物4	0.1 0.1	あり	63.2	3.86
比較例 1	-	-	700	300	-	-	1.0	-	-	-	なし	10.2	-
比較例 2	470	380	-	-	110	40	1.3	0.1	-	-	なし	66.3	3.66

【0076】

上記表1の非水系電解液における各成分の略称は、それぞれ以下の意味である。

[非水系溶媒]

A N : アセトニトリル

D E C : ジエチルカーボネート

10

20

30

40

50

VC : ビニレンカーボネート

ES : エチレンサルファイト

EC : エチレンカーボネート

EMC : エチルメチルカーボネート

[リチウム塩]

LiPF₆ : ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆)

LiBOB : リチウムビス(オキサト)ボレート (LiB(C₂O₄)₂)

[添加剤] 化合物 1 : 下記式 (A 1) で表される化合物

化合物 2 : 下記式 (A 2) で表される化合物

化合物 3 : 下記式 (A 3) で表される化合物

化合物 4 : 下記式 (A 4) で表される化合物

化合物 5 : 下記式 (A 5) で表される化合物

化合物 6 : 下記式 (A 6) で表される化合物

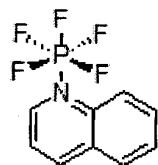
10

【 0 0 7 7 】

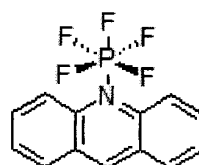
【 化 3 】



(A1)

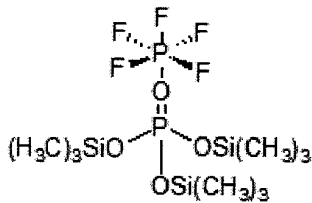


(A2)

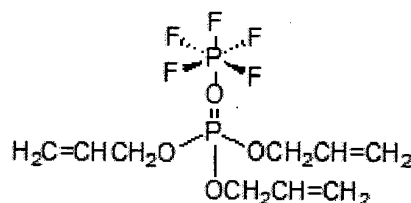


(A3)

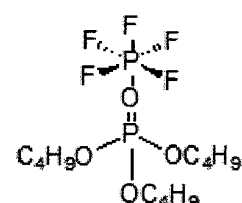
20



(A4)



(A5)



(A6)

30

【 0 0 7 8 】

上記式 (A 1) ~ (A 3) における P - N 結合、及び上記式 (A 4) ~ (A 6) における PF₅ の P と P = O の O との間の結合は、それぞれ、配位結合である。

【 0 0 7 9 】

比較例 1 と、比較例 2 及び実施例 1 ~ 1 3 との比較から、アセトニトリルを含む電解液を用いた場合には、アセトニトリルを含まない電解液を用いた場合と比較して出力特性 (放電容量維持率) が著しく向上することが確認された。

40

更に、有意量のアセトニトリルを含む電解液において、添加剤を含有しない比較例 2 に対して、上述の一般式 (1) の構造を有する化合物を含有する実施例 1 ~ 6、及び一般式 (2) の構造を有する化合物を含有する実施例 7 ~ 1 3 では、高温時の保存特性 (4 . 0 V 保存特性) が向上することが判明した。この結果から、有意量のアセトニトリルを含む電解液において、上述の一般式 (1) 又は一般式 (2) の構造を有する化合物を添加することが、高温時の保存特性の向上に大きく寄与していることが明らかとなった。

以上の結果から、本実施形態の電解液を用いた非水系二次電池は、高い出力特性を実現しながら、既存電解液を使用した場合に匹敵する高温耐久性を維持できることが検証され

50

た。

【産業上の利用可能性】

【0080】

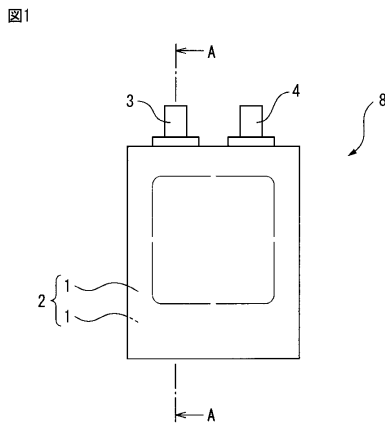
本発明の非水系二次電池は、例えば、携帯電話機、携帯オーディオ機器、パーソナルコンピュータ、IC(Integrated Circuit)タグ等の携帯機器；ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車等の自動車用充電電池；住宅用蓄電システム等への適用が可能である。

【符号の説明】

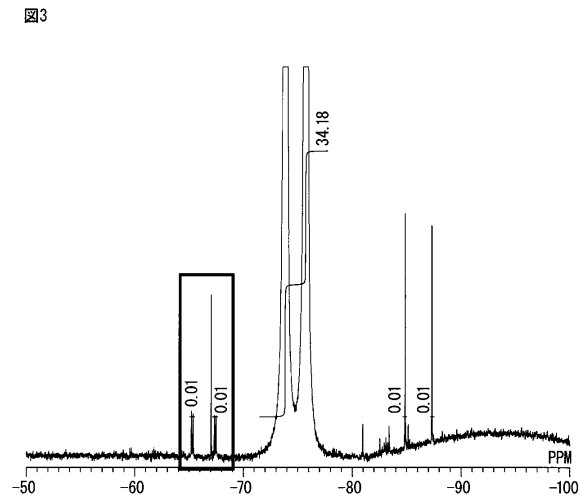
【0081】

- 1 アルミニウムラミネートフィルム
- 2 電池外装
- 3 正極外部端子
- 4 負極外部端子
- 5 正極
- 6 負極
- 7 セパレータ
- 8 非水系二次電池

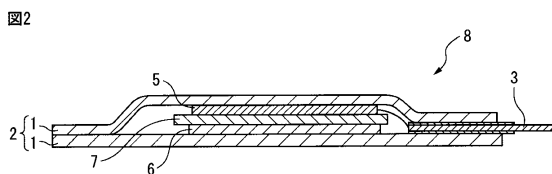
【図1】



【図3】

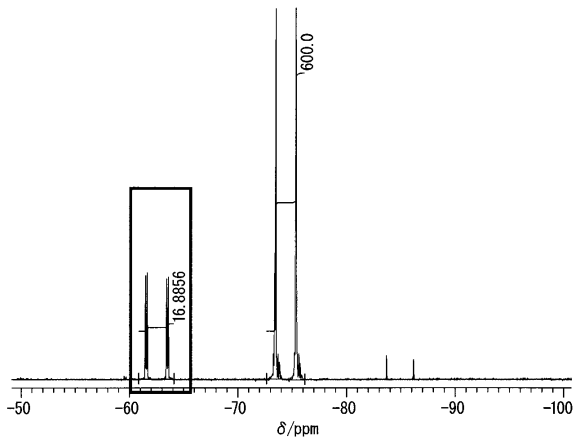


【図2】



【 図 4 】

図4



フロントページの続き

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(72)発明者 高橋 真生

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

(72)発明者 松岡 直樹

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 国際公開第2016/126534(WO, A1)

特開2009-021183(JP, A)

特開2011-187232(JP, A)

米国特許出願公開第2004/0091772(US, A1)

Brett L.Lucht, et al, Additives for Stabilizing LiPF₆-Based Electrolytes Against Thermal Decomposition, Journal of The Electrochemical Society, 2005年 6月 7日, Vol.152, No.7, Page.A1361-A1365, ISSN:0013-4651, URL, <https://doi.org/10.1149/1.1926651>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0567

H01M 10/0568

H01M 10/0569