

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5120513号

(P5120513)

(45) 発行日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 10/0569 (2010. 01) HO 1 M 10/00 1 1 4
HO 1 M 10/0567 (2010. 01) HO 1 M 10/00 1 1 2
HO 1 M 10/052 (2010. 01) HO 1 M 10/00 1 0 2
CO 7 C 43/12 (2006. 01) CO 7 C 43/12

請求項の数 2 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-77706 (P2012-77706)	(73) 特許権者	000002853
(22) 出願日	平成24年3月29日 (2012. 3. 29)		ダイキン工業株式会社
(65) 公開番号	特開2012-216539 (P2012-216539A)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(43) 公開日	平成24年11月8日 (2012. 11. 8)		梅田センタービル
審査請求日	平成24年3月29日 (2012. 3. 29)	(74) 代理人	110000914
(31) 優先権主張番号	特願2011-80298 (P2011-80298)		特許業務法人 安富国際特許事務所
(32) 優先日	平成23年3月31日 (2011. 3. 31)	(72) 発明者	坂田 英郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	高 明天
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	山内 昭佳
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
			最終頁に続く

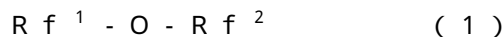
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びリチウムイオン二次電池用非水電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極、並びに、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液を備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記非水溶媒が、一般式 (1) :



(式中、 Rf^1 及び Rf^2 は同じか又は異なり、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルキル基 ; ただし、 Rf^1 及び Rf^2 の少なくとも一方はフルオロアルキル基) で示される含フッ素エーテルを含有し、かつ、

(I) 含フッ素不飽和化合物、及び、(II) 一般式 (2) :



(式中、 Rf^1 は前記同様) で示される水酸基含有化合物を、前記含フッ素エーテルに対して合計で 2000 ppm 以下含有し、

該含フッ素エーテルの含有量は、非水溶媒中 0.01 ~ 90 重量%であり、

該含フッ素エーテルは、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 又は $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2HCF_3$ であり、

該含フッ素エーテルが $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ である場合には、前記含フッ素不飽和化合物 (I) が、

(I-1) $CF_2 = CFCH_2OCF_2CF_2H$ 、及び、

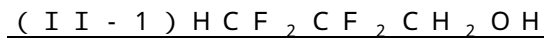
(I-2) $HCF_2CF = CHOCF_2CF_2H$

10

20

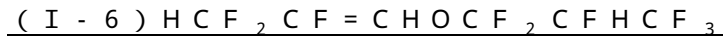
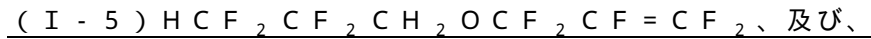
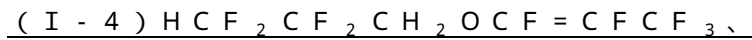
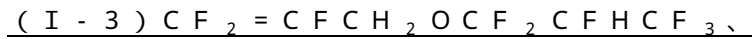
であり、

前記水酸基含有化合物 (I I) が、



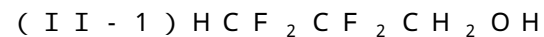
であり、

該含フッ素エーテルが $H C F _ 2 C F _ 2 C H _ 2 O C F _ 2 C F H C F _ 3$ である場合には、前記含フッ素不飽和化合物 (I) が、



であり、

前記水酸基含有化合物 (I I) が、

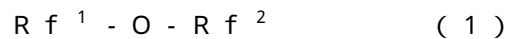


であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

非水溶媒、及び、電解質塩を含むリチウムイオン二次電池用非水電解液であって、

前記非水溶媒が、一般式 (1) :



(式中、 $R f ^ 1$ 及び $R f ^ 2$ は同じか又は異なり、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルキル基；ただし、 $R f ^ 1$ 及び $R f ^ 2$ の少なくとも一方はフルオロアルキル基) で示される含フッ素エーテルを含有し、かつ、

(I) 含フッ素不飽和化合物、及び、(I I) 一般式 (2) :

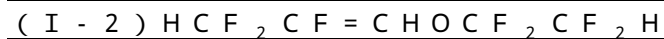
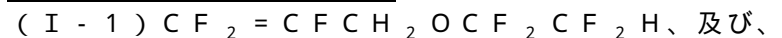


(式中、 $R f ^ 1$ は前記同様) で示される水酸基含有化合物を、前記含フッ素エーテルに対して合計で 2000 ppm 以下含有し、

該含フッ素エーテルの含有量は、非水溶媒中 0.01 ~ 90 重量 % であり、

該含フッ素エーテルは、 $H C F _ 2 C F _ 2 C H _ 2 O C F _ 2 C F _ 2 H$ 又は $H C F _ 2 C F _ 2 C H _ 2 O C F _ 2 C F H C F _ 3$ であり、

該含フッ素エーテルが $H C F _ 2 C F _ 2 C H _ 2 O C F _ 2 C F _ 2 H$ である場合には、前記含フッ素不飽和化合物 (I) が、



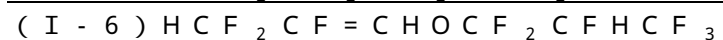
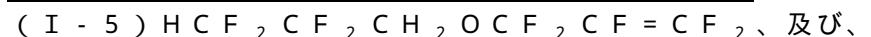
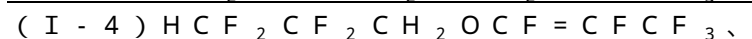
であり、

前記水酸基含有化合物 (I I) が、



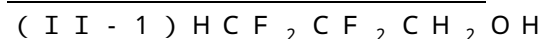
であり、

該含フッ素エーテルが $H C F _ 2 C F _ 2 C H _ 2 O C F _ 2 C F H C F _ 3$ である場合には、前記含フッ素不飽和化合物 (I) が、



であり、

前記水酸基含有化合物 (I I) が、



であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の化合物の含有量を低下させた非水溶媒、及び、電解質塩を含む非水電解

10

20

30

40

50

液を備えるリチウムイオン二次電池に関する。また、本発明は、リチウムイオン二次電池に用いる非水電解液に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度をもつリチウムイオン二次電池の開発が進められている。また、リチウムイオン二次電池の適用分野が拡大するにつれて電池特性の改善が要望されている。特に今後、車載用にリチウムイオン二次電池が使われた場合、安全性及び電池特性はますます重要となる。

【0003】

しかしながら、リチウムイオン二次電池は、電池が過充電された場合、内部短絡した場合、及び、釘刺しされた場合などの安全性については十分とはいえないため、車載用とする場合には、更に安全性の高い電池とする必要がある。更に、車載用とする場合、容量をあげるために現状使われている電圧よりも更に上げる必要がある。

10

【0004】

非水電解液二次電池の安全性の向上及び高電圧化させる方法として、特定の構造を有する含フッ素エーテルを使用することが提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、特許文献1の非水電解液二次電池では、高温の環境に放置したり、充放電を繰り返したりすると、放電容量が低下したりする問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】特許第3807459号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、高温での保存特性及び高電圧サイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池、及び、それに用いられる非水電解液を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

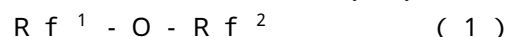
本発明者らは、上記課題を解決するために種々の検討を重ねた結果、特定の不純物含有量を低下させた非水溶媒を用いることにより、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

30

【0008】

すなわち、本発明は、正極、負極、並びに、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液を備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記非水溶媒が、一般式(1)：



(式中、 Rf^1 及び Rf^2 は同じか又は異なり、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のフルオロアルキル基；ただし、 Rf^1 及び Rf^2 の少なくとも一方はフルオロアルキル基)で示される含フッ素エーテルを含有し、かつ、

40

下記(I)、(II)で示される化合物を、前記含フッ素エーテルに対して合計で5000ppm以下含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池に関する。

(I) 含フッ素不飽和化合物

(II) 一般式(2)：



(式中、 Rf^1 は前記同様)

で示される水酸基含有化合物。

【0009】

一般式(1)で示される含フッ素エーテルが、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ であり、

50

含フッ素不飽和化合物 (I) が、

(I - 1) $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、及び、

(I - 2) $\text{HCF}_2\text{CF} = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$

であり、

水酸基含有化合物 (II) が、

(II - 1) $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$

であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

一般式 (1) で示される含フッ素エーテルが、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ であり、

10

含フッ素不飽和化合物 (I) が、

(I - 3) $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、

(I - 4) $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF} = \text{CFCF}_3$ 、

(I - 5) $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$ 、及び、

(I - 6) $\text{HCF}_2\text{CF} = \text{CHOCF}_2\text{CFHCF}_3$

であり、

水酸基含有化合物 (II) が、

(II - 1) $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$

であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

20

一般式 (1) で示される含フッ素エーテルの含有量が、非水溶媒中 0 . 0 1 ~ 9 0 重量 % であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

更に、本発明は、非水溶媒、及び、電解質塩を含むリチウムイオン二次電池用非水電解液であって、

前記非水溶媒が、一般式 (1) :

$\text{Rf}^1 - \text{O} - \text{Rf}^2$ (1)

(式中、 Rf^1 及び Rf^2 は同じか又は異なり、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 1 0 のフルオロアルキル基 ; ただし、 Rf^1 及び Rf^2 の少なくとも一方はフルオロアルキル基) で示される含フッ素エーテルを含有し、かつ、

30

下記、(I)、(II) で示される化合物を、前記含フッ素エーテルに対して合計で 5 0 0 0 p p m 以下含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用非水電解液に関する。

(I) 含フッ素不飽和化合物

(II) 一般式 (2) :

Rf^1OH (2)

(式中、 Rf^1 は前記同様)

で示される水酸基含有化合物。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明は、高温での保存特性及び高電圧サイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池、及び、それに用いられる非水電解液を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、並びに、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液を備え、

前記非水溶媒が、一般式 (1) :

$\text{Rf}^1 - \text{O} - \text{Rf}^2$ (1)

(式中、 Rf^1 及び Rf^2 は同じか又は異なり、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 1 0 のフルオロアルキル基 ; ただし、 Rf^1 及び Rf^2 の少なくとも一方はフルオロアルキル基) で示される含フッ素エーテルを含有し、かつ、

50

下記(Ⅰ)、(Ⅱ)で示される化合物を、前記含フッ素エーテルに対して合計で500 ppm以下含有することを特徴とするものである。

(Ⅰ) 含フッ素不飽和化合物

(Ⅱ) 一般式(2)：



(式中、 Rf^1 は前記同様)

で示される水酸基含有化合物。

【0015】

前記一般式(1)で示される含フッ素エーテルの具体例としては、例えば、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $C_6F_{13}OCH_3$ 、 $C_6F_{13}OC_2H_5$ 、 $C_8F_{17}OCH_3$ 、 $C_8F_{17}OC_2H_5$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ 、 $HCF_2CF_2OCH(C_2H_5)_2$ 、 $HCF_2CF_2OC_4H_9$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH(C_2H_5)_2$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH(CH_3)_2$ などがあげられる。これらの中でも、耐酸化性、 $LiPF_6$ 等の電解質塩との相溶性、安全性の点から、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、及び、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ からなる群から選ばれる1種以上の化合物であることが好ましく、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ がより好ましい。

【0016】

また、本発明で用いる含フッ素エーテルのフッ素含有率は50重量%以上であることが、耐酸化性、安全性が良好な点から好ましい。特に好ましいフッ素含有率は55～66重量%である。フッ素含有率は構造式から算出したものである。

【0017】

前記一般式(1)で示される含フッ素エーテルの含有量は、非水溶媒中0.01～90重量%であることが好ましい。含フッ素エーテルの含有量が、0.01重量%未満では安全性及び高電圧化の向上がほとんど見られない傾向があり、90重量%を超えると電解液が二層分離したり粘度が高くなりすぎて低温での負荷特性が悪くなる傾向がある。下限値としては、0.1重量%がより好ましく、0.5重量%が更に好ましい。上限値としては80重量%がより好ましく、60重量%が更に好ましく、20重量%が特に好ましい。

【0018】

含フッ素不飽和化合物(Ⅰ)は、一般式(1)で示される含フッ素エーテルを合成する際に発生する副生成物に由来するものである。具体的には、一般式(1)で示される含フッ素エーテルからフッ化水素(HF)が脱離して不飽和結合が生じたものである。更に具体的には、例えば、(Ⅰ-1) $CF_2=CFCH_2OCF_2CF_2H$ 、(Ⅰ-2) $HCF_2CF=CHO CF_2CF_2H$ 、(Ⅰ-3) $CF_2=CFCH_2OCF_2CFHCF_3$ 、(Ⅰ-4) $HCF_2CF_2CH_2OCF=CF CF_3$ 、(Ⅰ-5) $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF=CF_2$ 、(Ⅰ-6) $HCF_2CF=CHO CF_2CFHCF_3$ を挙げることができる。

【0019】

また、水酸基含有化合物(Ⅱ)としては、一般式(1)で示される含フッ素エーテルを合成する際の原料に由来するものであり、一般式(2)：



で示されるものである。ここで、 Rf^1 としては、一般式(1)と同様のものを挙げることができ、水酸基含有化合物(Ⅱ)として具体的には、(Ⅱ-1) $HCF_2CF_2CH_2OH$ を挙げることができる。

【0020】

本明細書においては、(Ⅰ)含フッ素不飽和化合物、(Ⅱ)水酸基含有化合物、上記特定の化合物(Ⅰ-1)～(Ⅰ-6)、(Ⅱ-1)を、単に、化合物(Ⅰ)、化合物(Ⅱ)、化合物(Ⅰ-1)～(Ⅰ-6)、化合物(Ⅱ-1)ということがある。

【0021】

10

20

30

40

50

本発明においては、化合物(I)が、化合物(I-1)及び化合物(I-2)であり、化合物(II)が、化合物(II-1)である組み合わせ、又は、化合物(I)が、化合物(I-3)、化合物(I-4)、化合物(I-5)及び化合物(I-6)であり、化合物(II)が、化合物(II-1)である組み合わせが好ましい。

【0022】

前述の通り、化合物(I)、(II)は、含フッ素エーテルに含まれる不純物である。従って、本発明で用いる含フッ素エーテルを予め精製して用いることにより、非水溶媒中の化合物(I)、(II)の含有量を前記範囲内(含フッ素エーテルに対して合計で5000ppm以下)とすることができる。ここで、ppmは、重量基準であり、含フッ素エーテルに対して5000ppm以下とは、含フッ素エーテル100重量部に対して、0.5重量部以下であることを示す。

10

【0023】

化合物(I)、(II)の合計量が5000ppmより多いと、高温保存後の放電特性が低下したり、高電圧化した場合にサイクル劣化が大きくなる傾向がある。化合物(I)、(II)の中でも、水酸基含有化合物(II)は、Liと容易に反応をしてしまうため、水酸基含有化合物(II)が残っている場合は容量が落ちてしまう傾向がある。また、含フッ素不飽和化合物(I)は二重結合を有するため、これらが多く残っている場合、容易に電解液中の水分等と反応し分解してしまう傾向がある。

化合物(I)、(II)の含有量の上限值としては、前記含フッ素エーテルに対して合計で3500ppmであることが好ましく、2000ppmであることがより好ましい。化合物(I)、(II)の合計量の下限值としては、例えば、100ppmである。下限値としては、好ましくは300ppmであり、より好ましくは500ppmである。

20

【0024】

更に、分子起動計算により求めた化合物(I)、(II)のHOMOエネルギーは、一般式(1)で示される含フッ素エーテルよりも高いため、耐酸化性が弱い。そのため、高電圧化した場合に分解してしまい、劣化の要因になると考えられる。このことから含フッ素エーテル中の化合物(I)、(II)の含有量が少ないほど、リチウムイオン二次電池の保存特性及び高電圧サイクルでの低下は少なくなると考えられる。

【0025】

一般式(1)で示される含フッ素エーテルの精製方法としては、例えば、理論段数5段以上の蒸留塔を用いて精留する方法が挙げられる。具体的には、例えば、不純物を含む含フッ素エーテル(以下、含フッ素エーテル粗液ということもある)に、含フッ素アルキルアルコールの抽出溶媒(分離剤)として水を用いて向流抽出を施す方法が挙げられる。

30

【0026】

向流抽出法は、液-液抽出法の一つであり、抽出に縦型の抽出装置を用い、比重の大きな含フッ素エーテル(例えば、比重1.5程度)粗液を抽出装置の上部から注入し、下部から水(比重1.0)を注入し、要すれば攪拌しながら、水滴として装置上方に浮かび上がらせ、その間に含フッ素エーテル粗液と水を十分に接触させることで含フッ素アルキルアルコールの抽出を個々の水滴で行う方法である。抽出に供された水は装置上方から抜き取られる。

40

【0027】

向流抽出装置としては、攪拌機を多段に設けたミキサー-セトラ型抽出装置が代表的なものである。

【0028】

ここで、一般式(1)で示される含フッ素エーテルの中でも、より好ましい具体例である、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ と $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ について説明をする。

【0029】

$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ は、通常、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物(II-1))と $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ とを反応させることにより合成される。そのため、精製の

50

仕方によっては原料物質である $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物 (II - 1)) や副生成物である $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (化合物 (I - 1)) や $\text{HCF}_2\text{CF} = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (化合物 (I - 2)) が残る場合がある。

【0030】

また、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ は、通常、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物 (II - 1)) と $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$ とを反応させることにより合成される。そのため、精製の仕方によっては原料物質である $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物 (II - 1)) や副生成物である $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (化合物 (I - 3))、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF} = \text{CFCF}_3$ (化合物 (I - 4))、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$ (化合物 (I - 5))、 $\text{HCF}_2\text{CF} = \text{CHOCF}_2\text{CFHCF}_3$ (化合物 (I - 6)) が残る場合がある。

10

【0031】

従って、前記一般式 (1) で示される含フッ素エーテルが、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ である場合、化合物 (I) が、化合物 (I - 1) 及び化合物 (I - 2) であり、化合物 (II) が、化合物 (II - 1) である組み合わせであることが好ましく、また、前記一般式 (1) で示される含フッ素エーテルが、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ である場合、化合物 (I) が、化合物 (I - 3)、化合物 (I - 4)、化合物 (I - 5) 及び化合物 (I - 6) であり、化合物 (II) が、化合物 (II - 1) である組み合わせが好ましい。

【0032】

20

本発明で用いる非水溶媒のその他の成分としては、非水電解液二次電池の溶媒として公知の任意のものをを用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ - n - プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のジアルキルカーボネート（ジアルキルカーボネートが有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい）；テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル； γ - ブチロラクトン、 γ - バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル化合物；酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。これらは 2 種類以上を併用してもよい。

30

【0033】

非水溶媒として好ましいものの一つは、アルキレンカーボネートとジアルキルカーボネートとを主体とするものである。なかでも、炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を有するアルキレンカーボネートを 20 ~ 45 容量%、及び、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するジアルキルカーボネートを 55 ~ 80 容量% で含有する混合溶媒が、電解液の電気伝導率が高く、サイクル特性と大電流放電特性が高いため、好ましい。

【0034】

炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を有するアルキレン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、ブチレンカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートが好ましい。

40

【0035】

炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ - n - プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル - n - プロピルカーボネート、エチル - n - プロピルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はエチルメチルカーボネートが好ましい。

【0036】

好ましい非水溶媒の他の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ - ブチロラクトン、及び、 γ - バレロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒を含有し、これらの有機溶媒の合計が 60 容量% 以上であることが好ましく、85 容

50

量%以上であることがより好ましい。この非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液は、高温で使用しても溶媒の蒸発や液漏れが少ない。なかでも、エチレンカーボネート5～45容量%と γ -ブチロラクトン55～95容量%を含む混合物、又はエチレンカーボネート30～60容量%とプロピレンカーボネート40～70容量%を含む溶媒が、サイクル特性と大電流放電特性等のバランスがよいため、好ましい。

【0037】

非水溶媒として好ましいものの更に他の例は、含燐有機溶媒を含むものである。含燐有機溶媒としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチル、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル等が挙げられる。含燐有機溶媒を非水溶媒中に10容量%以上となるように含有させると、電解液の燃焼性を低下させることができる。特に含燐有機溶媒の含有率が10～80容量%で、他の成分が主として、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、アルキレンカーボネート及びジアルキルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の有機溶媒である非水溶媒に、リチウム塩を溶解して電解液とすると、サイクル特性と大電流放電特性とのバランスがよくなるため好ましい。

【0038】

更に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを、非水溶媒中に8重量%以下含有させることが好ましく、0.01～8重量%がより好ましい。前記範囲内で含有させると、一般式(1)で示される含フッ素エーテルの負極での副反応を抑制し、保存特性及び電池のサイクル特性を更に向上させることができるため好ましい。前記環状炭酸エステルが8重量%を超えると保存後の電池特性が低下したり、ガス発生により電池の内圧が上昇する傾向がある。より好ましい下限値としては0.1重量%であり、より好ましい上限値としては3重量%である。

【0039】

分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチル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、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物；4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物などが挙げられる。このうち、ビニレンカーボネート、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート又は4,5-ジビニルエチレンカーボネート、特にビニレンカーボネート又は4-ビニルエチレンカーボネートが好ましい。これらの2種類以上を併用してもよい。

【0040】

更に、非水溶媒中には、必要に応じて他の有用な化合物、例えば、従来公知の添加剤、脱水剤、脱酸剤、過充電防止剤を含有させてもよい。

【0041】

添加剤としては、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及びフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン及びテトラメチルチウラムモノスルフィド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-

10

20

30

40

50

イミダゾリジノン及びN - メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン及びフルオロベンゼン等の炭化水素化合物などが挙げられる。これらを非水溶媒中に0.1～5重量%含有させると、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性が良好となる。

【0042】

過充電防止剤としては、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化物、t - ブチルベンゼン、t - アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ベンゾフラン及びジベンゾフラン等の芳香族化合物；2 - フルオロビフェニル等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；2, 4 - ジフルオロアニソール、2, 5 - ジフルオロアニソール及び2, 6 - ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物などが挙げられる。これらを非水溶媒中に0.1～5重量%含有させると、過充電等のときに電池の破裂・発火を抑制することができる。

10

【0043】

本発明で用いる電解質塩としては、任意のものを用いることができるが、リチウム塩が好ましい。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 及び LiBF_4 等の無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機酸リチウム塩などが挙げられ、これらを単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 又は $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、特に LiPF_6 又は LiBF_4 が好ましい。また、 LiPF_6 又は LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 又は $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用すると、高温保存した後の劣化が少なくなるので、好ましい。

20

【0044】

なお、非水溶媒がγ - ブチロラクトンを55容量%以上含むものである場合には、 LiBF_4 がリチウム塩全体の50重量%以上を占めることが好ましい。リチウム塩中、 LiBF_4 が50～95重量%、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選ばれるリチウム塩が5～50重量%占めるものが特に好ましい。

30

【0045】

電解液中の電解質塩濃度は、0.5～3モル/リットルが好ましい。この範囲以外では、電解液の電気伝導率が低くなり、電池性能が低下してしまう傾向がある。

【0046】

本発明に係る電池を構成する負極の材料としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金などを用いることができる。これらの負極材料の2種類以上を混合して用いてもよい。

40

【0047】

リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛若しくは精製天然黒鉛、又はこれらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましい。

【0048】

負極の製造は、常法によればよい。例えば、負極材料に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

【0049】

結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意

50

のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・アクリル酸共重合体及びエチレン・メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0050】

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ及びカゼイン等が挙げられる。

【0051】

導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。

10

【0052】

負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル又はステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工しやすい点及びコストの点から銅箔が好ましい。

【0053】

電池を構成する正極の材料としては、特に、高電圧を産み出すリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましく、たとえば式(1)： $Li_a Mn_{2-b} M^1_b O_4$ （式中、 $0.9 < a < 1$ ； $0 < b < 1.5$ ； M^1 はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属）で表されるリチウム・マンガンスピネル複合酸化物、式(2)： $LiNi_{1-c} M^2_c O_2$ （式中、 $0 < c < 0.5$ ； M^2 はFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属）で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物、又は $LiCo_{1-d} M^3_d O_2$ （式中、 $0 < d < 0.5$ ； M^3 はFe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属）で表されるリチウム・コバルト複合酸化物が好ましい。

20

【0054】

なかでも具体的には、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、又は $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ が、エネルギー密度が高く、高出力なリチウムイオン二次電池を提供できる点から好ましい。

30

【0055】

そのほか、 $LiFePO_4$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 、 $Li_{1.2}Fe_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 LiV_3O_6 などの正極活物質でもよい。

【0056】

正極活物質の配合量は、電池容量が高い点から、正極合剤の50～99質量%であることが好ましく、80～99質量%であることがより好ましい。

【0057】

本発明において、特にハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池に使用される場合は、高出力が要求されるため、正極活物質の粒子は二次粒子が主体となり、その二次粒子の平均粒子径が40μm以下で平均一次粒子径1μm以下の微粒子を0.5～7.0体積%含有することが好ましい。平均一次粒子径が1μm以下の微粒子を含有させることにより電解液との接触面積が大きくなり電極と電解液の間でのリチウムイオンの拡散をより早くすることができ出力性能を向上させることができる。

40

【0058】

正極の結着剤としては、負極と同様の物を用いることが出来、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・アクリル酸共重

50

合体及びエチレン - メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

また、正極の増粘剤についても、負極と同様の物を用いることが出来、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ及びカゼイン等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

導電材としては、グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン若しくはタンタル等の金属又はその合金が挙げられる。これらのうち、アルミニウム又はその合金が、好ましい。

10

【 0 0 6 2 】

本発明のリチウムイオン二次電池に使用するセパレーターの材質や形状は、電解液に安定であり、かつ保液性に優れていれば任意である。ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等が好ましい。

【 0 0 6 3 】

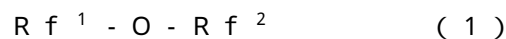
また、電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレーターの形状及び構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

【 0 0 6 4 】

更に、本発明は、非水溶媒、及び、電解質塩を含むリチウムイオン二次電池用非水電解液であって、

20

前記非水溶媒が、一般式 (1) :



(式中、 $R f^1$ 及び $R f^2$ は同じか又は異なり、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルキル基；ただし、 $R f^1$ 及び $R f^2$ の少なくとも一方はフルオロアルキル基) で示される含フッ素エーテルを含有し、かつ、

下記 (I)、(I I) で示される化合物を、前記含フッ素エーテルに対して合計で 5 0 0 0 p p m 以下含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用非水電解液に関する。

。

(I) 含フッ素不飽和化合物

30

(I I) 一般式 (2) :



(式中、 $R f^1$ は前記同様)

で示される水酸基含有化合物。

【 0 0 6 5 】

本発明のリチウムイオン二次電池用非水電解液に用いる非水溶媒、電解質塩、及び、それぞれの添加量については、前記と同様である。

【 実施例 】

【 0 0 6 6 】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

40

【 0 0 6 7 】

本発明で採用した測定法は、以下のとおりである。

【 0 0 6 8 】

(1) 組成分析

N M R 法 : B R U K E R 社製の A C - 3 0 0 を使用。

^{19}F - N M R :

測定条件 : 2 8 2 M H z (トリクロロフルオロメタン = 0 p p m)

1H - N M R :

測定条件 : 3 0 0 M H z (テトラメチルシラン = 0 p p m)

50

【 0 0 6 9 】

(2) 濃度 (G C %) 分析

ガスクロマトグラフィ (G C) 法 : (株) 島津製作所製の G C - 1 7 A を使用。

カラム : D B 6 2 4 (L e n g t h 6 0 m 、 I . D . 0 . 3 2 m m 、 F i l m 1 . 8 μ m)

測定限界 : 0 . 0 0 1 %

【 0 0 7 0 】

合成例 1 H C F ₂ C F ₂ C H ₂ O C F ₂ C F ₂ H の合成

ステンレススチール製の 6 L オートクレーブの系内を真空状態にし、水酸化カリウム 4 0 1 g (7 . 1 5 モル) 、水 1 6 0 4 m L 、含フッ素アルキルアルコールとして、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノール : H C F ₂ C F ₂ C H ₂ O H (沸点 1 0 9 、比重 1 . 4) 1 7 1 6 g (1 3 モル) を注入した後、室温で真空 - 窒素置換を 2 0 回行った。系内を真空にした後、テトラフルオロエチレン (T F E) を 0 . 1 M P a となるように満たし、反応系内が 8 5 になるよう加熱した。内温が 8 5 に達してから、反応圧が 0 . 5 ~ 0 . 8 M P a を保つように T F E を少しずつ加えていった。系内温は 7 5 ~ 9 5 を保つように調節した。

10

【 0 0 7 1 】

T F E の添加量が、含フッ素アルキルアルコール 1 モルに対する比率として 0 . 5 モル量になった時点で供給を止め、攪拌しながら反応を継続した。オートクレーブ内の圧力低下が見られなくなった時点でオートクレーブの内温を室温に戻し、未反応の T F E を放出して反応を終了した。時間は 5 時間を要した。

20

【 0 0 7 2 】

生成液の下層の含フッ素エーテルは、H C F ₂ C F ₂ C H ₂ O C F ₂ C F ₂ H (沸点 9 2 、比重 1 . 5 2) であり、G C で分析した下層の含フッ素エーテル生成液の組成は含フッ素エーテル濃度が 9 8 . 7 % 、化合物 (I I - 1) H C F ₂ C F ₂ C H ₂ O H が 1 . 0 2 % 、化合物 (I - 1) C F ₂ = C F C H ₂ O C F ₂ C F ₂ H が 0 . 0 5 % 、化合物 (I - 2) H C F ₂ C F = C H O C F ₂ C F ₂ H が 0 . 2 3 % であった。

【 0 0 7 3 】

上記合成例 1 で得た含フッ素エーテル生成液 1 5 0 0 g を含フッ素エーテル粗液 1 とし、ミキサー - セトラ型抽出装置を用いて、以下の条件で向流抽出処理を行った。

30

ミキサー - セトラ型抽出装置 : (塔高 3 3 0 0 m m 、内径 2 0 0 m m)

段数 : 2 4 段

攪拌速度 : 2 8 5 r p m

重液供給速度 : 1 6 0 k g / h r

軽液 : 純水

軽液供給速度 : 1 0 0 k g / h r

処理温度 : 2 7

処理時間 : 0 . 0 1 時間

【 0 0 7 4 】

初留約 5 % を廃棄し、留出順にほぼ等量をサンプリングすることにより、化合物 (I - 1) 、 (I - 2) 、 (I I - 1) の含有量の異なる含フッ素エーテル (H C F ₂ C F ₂ C H ₂ O C F ₂ C F ₂ H) の精留液 A 、 B 、 C を得た。

40

【 0 0 7 5 】

【表 1】

	純度 (%)	含有量 (ppm)			化合物(I-1)、(I-2)、 (II-1)の総含有量 (ppm)
		化合物 (I-1)	化合物 (I-2)	化合物 (II-1)	
含フッ素エーテル粗液 1	98.70	500	2300	10200	13000
精留液 A	99.25	400	2400	4600	7400
精留液 B	99.50	200	2200	2600	5000
精留液 C	99.80	80	1900	10	1990

10

【0076】

合成例 2 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ の合成

ステンレススチール製の 3 L オートクレーブの系内を真空状態にし、水酸化カリウム 84 g (1.35 モル)、水 800 ml、含フッ素アルキルアルコールとして、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノール: $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (沸点 109、比重 1.4) 600 g (4.5 モル) を注入した後、室温で真空 - 窒素置換を 20 回行った。系内を真空にした後、ヘキサフルオロプロペン: $\text{CF}_2 = \text{CF CF}_3$ 681 g (4.5 モル) を 0.1 MPa となるように満たし、反応系内が 85 になるよう加熱した。内温が 85 に達してから、反応圧が 0.5 ~ 0.8 MPa を保つように $\text{CF}_2 = \text{CF CF}_3$ を少しずつ加えていった。系内温は 91 ~ 111 を保つように調節した。

20

【0077】

$\text{CF}_2 = \text{CF CF}_3$ の添加量が、含フッ素アルキルアルコール 1 モルに対する比率として 0.5 モル量になった時点で供給を止め、攪拌しながら反応を継続した。オートクレーブ内の圧力低下が見られなくなった時点でオートクレーブの内温を室温に戻し、未反応の $\text{CF}_2 = \text{CF CF}_3$ を放出して反応を終了した。時間は 6 時間を要した。

【0078】

生成液の下層の含フッ素エーテルは、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (沸点 108、比重 1.61) であり、GC で分析した下層の含フッ素エーテル生成液の組成は含フッ素エーテル濃度が 98.4%、化合物 (II-1) $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が 0.92%、化合物 (I-3) $\text{CF}_2 = \text{CF CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ が 0.05%、化合物 (I-4) $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF} = \text{CF CF}_3$ が 0.24%、化合物 (I-5) $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$ が 0.27%、化合物 (I-6) $\text{HCF}_2\text{CF} = \text{CH OCF}_2\text{CFHCF}_3$ が 0.12% であった。

30

【0079】

上記合成例 2 で得た含フッ素エーテル生成液 725 g を含フッ素エーテル粗液 2 とし、ミキサー - セトラ型抽出装置を用いて、以下の条件で向流抽出処理を行った。

ミキサー - セトラ型抽出装置: (塔高 3300 mm、内径 200 mm)

段数: 24 段

攪拌速度: 285 rpm

40

重液供給速度: 160 kg/hr

軽液: 純水

軽液供給速度: 100 kg/hr

処理温度: 27

処理時間: 0.01 時間

【0080】

初留約 5% を廃棄し、留出順にほぼ等量をサンプリングすることにより、化合物 (I-3)、(I-4)、(I-5)、(I-6)、(II-1) の含有量の異なる含フッ素エーテル ($\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$) の精留液 D、E、F を得た。

【0081】

50

【表 2】

	純度 (%)	含有量 (ppm)					化合物(I-3)～ (I-6)、(II-1) の総含有量 (ppm)
		化合物 (I-3)	化合物 (I-4)	化合物 (I-5)	化合物 (I-6)	化合物 (II-1)	
含フッ素エーテル 粗液 2	98.40	500	2400	2700	1200	9200	16000
精留液 D	99.20	300	2100	900	700	4000	8000
精留液 E	99.60	200	1200	700	300	1600	4000
精留液 F	99.95	80	300	30	10	80	500

10

【 0 0 8 2 】

実施例 1

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートの混合物（容量比 3 : 7）97 重量部に、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ の精留液 C 3 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

20

【 0 0 8 3 】

（コイン型電池の作製）

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ とカーボンブラックとポリフッ化ビニリデン（呉羽化学（株）製、商品名：KF-7200）を 92 / 3 / 5（質量 % 比）で混合した正極活物質を N - メチル - 2 - ピロリドンに分散してスラリー状とした正極合剤スラリーを準備した。アルミ集電体上に、得られた正極合剤スラリーを均一に塗布し、乾燥して正極合剤層（厚さ 50 μm ）を形成し、その後、ローラプレス機により圧縮成形して、正極積層体を製造した。正極積層体を打ち抜き機で直径 1 . 6 mm の大きさに打ち抜き、円状の正極を作製した。

30

【 0 0 8 4 】

別途、人造黒鉛粉末に、蒸留水で分散させたスチレン - ブタジエンゴムを固形分で 6 質量 % となるように加え、ディスパーザーで混合してスラリー状としたものを負極集電体（厚さ 10 μm の銅箔）上に均一に塗布し、乾燥し、負極合剤層を形成した。その後、ローラプレス機により圧縮成形し、打ち抜き機で直径 1 . 6 mm の大きさに打ち抜き円状の負極を作製した。

【 0 0 8 5 】

上記の円状の正極を厚さ 20 μm の微孔性ポリエチレンフィルム（セパレータ）を介して正極と負極を対向させ、電解液を注入し、電解液がセパレータなどに十分に浸透した後、封止し予備充電、エージングを行い、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

40

【 0 0 8 6 】

（電池特性の測定）

コイン型リチウムイオン二次電池について、つぎの要領で高電圧でのサイクル特性と高温保存特性を調べた。

【 0 0 8 7 】

充放電条件

充電：0 . 5 C、4 . 3 V にて充電電流が 1 / 10 C になるまでを保持（CC・CV 充電）

放電：0 . 5 C 3 . 0 V cut（CC 放電）

【 0 0 8 8 】

（高電圧サイクル特性）

50

サイクル特性については、上記の充放電条件（1.0Cで所定の電圧にて充電電流が1/10Cになるまで充電し1C相当の電流で3.0Vまで放電する）で行う充放電サイクルを1サイクルとし、5サイクル後の放電容量と100サイクル後の放電容量を測定する。サイクル特性は、つぎの計算式で求められた値を容量維持率の値とする。その結果を表3に示す。

【0089】

【数1】

$$\text{容量維持率 (\%)} = \frac{100 \text{ サイクル放電容量 (mAh)}}{5 \text{ サイクル放電容量 (mAh)}} \times 100$$

10

【0090】

（高温保存特性）

高温保存特性については上記の充放電条件（1.0Cで所定の電圧にて充電電流が1/10Cになるまで充電し1C相当の電流で3.0Vまで放電する）により充放電を行い、放電容量を調べた。その後、再度上記の充電条件で充電をし、85の恒温槽の中に1日保存した。保存後の電池を25において、上記の放電条件で放電終止電圧3Vまで放電させて残存容量を測定し、更に上記の充電条件で充電した後、上記の放電条件での定電流で放電終止電圧3Vまで放電を行って回復容量を測定した。保存前の放電容量を100とした場合の回復容量を表3に示す。

20

【0091】

実施例2

HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Cを、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Bにした以外は実施例1と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0092】

実施例3

HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Cを、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃の精留液Fにした以外は実施例1と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0093】

実施例4

HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Cを、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃の精留液Eにした以外は実施例1と同様にして電池を作製し試験を行った。

30

【0094】

比較例1

HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Cを、含フッ素エーテル粗液1にした以外は実施例1と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0095】

比較例2

HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Cを、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Aにした以外は実施例1と同様にして電池を作製し試験を行った。

40

【0096】

比較例3

HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Cを、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Cに化合物（I-1）を7000ppmの割合で添加したものにした以外は実施例1と同様にして電池を作製し試験を行った。

【0097】

比較例4

HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Cを、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂Hの精留液Cに化合物（II-1）を7000ppmの割合で添加したものにした以外は実施例1と同様にして電池を作製し試験を行った。

50

【 0 0 9 8 】

比較例 5

$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ の精留液 C を、含フッ素エーテル粗液 2 にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【 0 0 9 9 】

比較例 6

$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ の精留液 C を、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ の精留液 D にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【 0 1 0 0 】

比較例 7

$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ の精留液 C を、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ の精留液 F に化合物 (I - 3) を 7 0 0 0 p p m の割合で添加したものにした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

10

【 0 1 0 1 】

比較例 8

$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ の精留液 C を、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ の精留液 F に化合物 (I - 4) を 7 0 0 0 p p m の割合で添加したものにした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【 0 1 0 2 】

比較例 9

$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ の精留液 C を、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ の精留液 F に化合物 (I - 5) を 7 0 0 0 p p m の割合で添加したものにした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

20

【 0 1 0 3 】

比較例 1 0

$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ の精留液 C を、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ の精留液 F に化合物 (I - 6) を 7 0 0 0 p p m の割合で添加したものにした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し試験を行った。

【 0 1 0 4 】

【表 3】

	高電圧サイクル特性 容量維持率 (%)	高温保存特性 回復容量
実施例 1	96.4	86.8
実施例 2	95.3	85.2
実施例 3	95.2	86.1
実施例 4	93.6	83.7
比較例 1	83.5	72.5
比較例 2	86.5	75.5
比較例 3	87.3	76.8
比較例 4	85.4	75.3
比較例 5	82.1	70.5
比較例 6	85.6	73.8
比較例 7	84.8	71.8
比較例 8	83.6	71.5
比較例 9	84.0	72.3
比較例 10	83.7	73.2

【 0 1 0 5 】

表 3 から、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ の精留液中の化合物 (I - 1)、(I - 2) (II - 1) の合計含有量を $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ に対して 5000 ppm 以下にすることにより、高温での保存特性や高電圧サイクル特性が向上することがわかる。同様に、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ の精留液中の化合物 (I - 3) ~ (I - 6)、(II - 1) の合計含有量を $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ に対して 5000 ppm 以下にすることにより、高温での保存特性や高電圧サイクル特性が向上することがわかる。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 中澤 瞳
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 佐藤 知世
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 中園 葵
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 足立 有希
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 澤木 恭平
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 谷 明範
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 富田 真裕
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 賀川 みちる
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

審査官 長谷川 真一

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 0 / 1 4 7 1 0 5 (W O , A 1)
特開 2 0 1 0 - 1 4 6 7 4 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 1 / 0 0 1 9 8 5 (W O , A 1)
特開 2 0 1 2 - 0 7 4 1 3 5 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 4 0 3 1 1 (J P , A)
特表 2 0 0 9 - 5 0 8 3 0 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 0 5 8 7