

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6036697号
(P6036697)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月11日(2016.11.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505

請求項の数 8 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2013-534643 (P2013-534643)	(73) 特許権者	000004237
(86) (22) 出願日	平成24年8月22日 (2012. 8. 22)		日本電気株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/071168		東京都港区芝五丁目7番1号
(87) 国際公開番号	W02013/042503	(74) 代理人	100123788
(87) 国際公開日	平成25年3月28日 (2013. 3. 28)		弁理士 官崎 昭夫
審査請求日	平成27年7月6日 (2015. 7. 6)	(74) 代理人	100127454
(31) 優先権主張番号	特願2011-204597 (P2011-204597)		弁理士 緒方 雅昭
(32) 優先日	平成23年9月20日 (2011. 9. 20)	(72) 発明者	中村 彰信
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		審査官	小森 利永子

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】

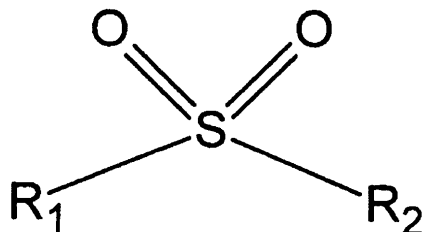
支持塩と非水電解溶媒とを含む電解液を備える非水系二次電池であって、
前記非水電解溶媒は、下記式(1)で表されるスルホン化合物と、下記式(A)で表されるフッ素含有エステル化合物と、を含み、

前記スルホン化合物の含有量が前記非水電解溶媒中20体積%以上70体積%以下であり、

前記フッ素含有エステル化合物の含有量が前記非水電解溶媒中20体積%以上60体積%以下であり、

前記フッ素含有エステル化合物が下記式(C)または(D)で表される化合物であることを特徴とする非水系二次電池；

【化1】

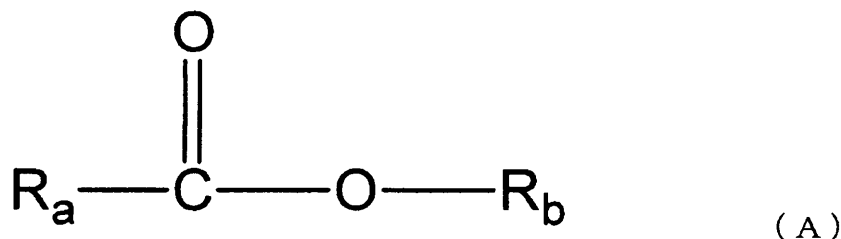


(1)

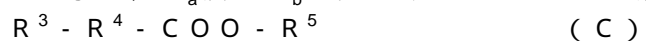
(式(1)において、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル

基を示す。R₁の炭素原子とR₂の炭素原子が単結合又は二重結合を介して結合し、環状構造を形成していてもよい。)

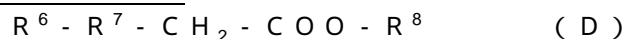
【化2】



(式(A)において、R_a及びR_bは、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、R_a及びR_bの少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。)



(式(C)中、R³は、-CH_{3-m}F_mで表され、m=1, 2, 又は3である。R⁴は-C_{H_{2-n}F_n}-で表され、n=0, 1, 又は2である。R⁵は、-CH₃, -C₂H₅, 又は-C₃H₇である。)、



(式(D)中、R⁶は、-CH_{3-m}F_mで表され、m=1, 2, 又は3である。R⁷は-C_{H_{2-n}F_n}-で表され、n=0, 1, 又は2である。R⁸は、-CH₃, -C₂H₅, 又は-C₃H₇である。)

【請求項2】

支持塩と非水電解溶媒とを含む電解液を備える非水系二次電池であって、

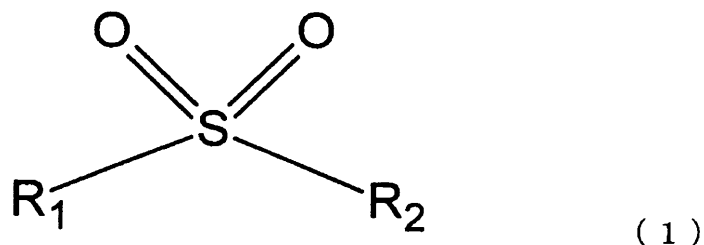
前記非水電解溶媒は、下記式(1)で表されるスルホン化合物と、下記式(A)で表されるフッ素含有エステル化合物と、を含み、

前記スルホン化合物の含有量が前記非水電解溶媒中20体積%以上70体積%以下であり、

前記フッ素含有エステル化合物の含有量が前記非水電解溶媒中20体積%以上60体積%以下であり、

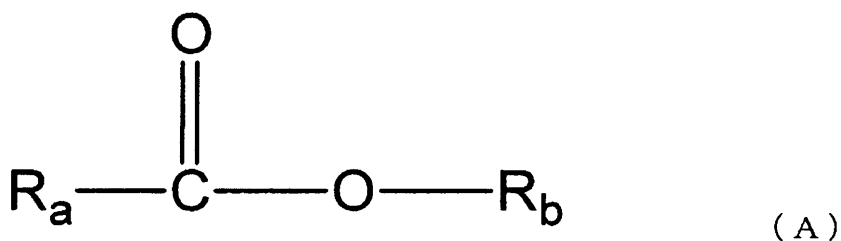
前記フッ素含有エステル化合物が、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸メチルもしくは2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸エチルであることを特徴とする非水系二次電池；

【化3】



(式(1)において、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基を示す。R₁の炭素原子とR₂の炭素原子が単結合又は二重結合を介して結合し、環状構造を形成していてもよい。)

【化4】



10

20

30

40

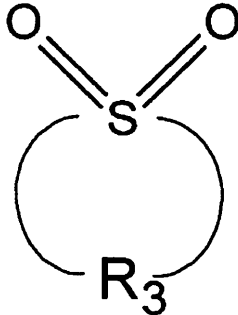
50

(式(A)において、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_a 及び R_b の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。)。

【請求項3】

前記スルホン化合物が下記式(2)で表される環状スルホン化合物である請求項1又は2に記載の非水系二次電池；

【化5】



(2)

(式(2)中、 R_3 は、置換若しくは無置換のアルキレン基を示す。)。

【請求項4】

前記環状スルホン化合物がテトラメチレンスルホン、ペンタメチレンスルホン、ヘキサメチレンスルホン、3-メチルスルフォラン、又は2,4-ジメチルスルフォランである請求項3に記載の非水系二次電池。

【請求項5】

前記非水電解溶媒がプロピレンカーボネートを含み、該プロピレンカーボネートの含有量は前記非水電解溶媒中10体積%以上50体積%以下である請求項1乃至4のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項6】

負極活物質を含む負極を備え、

前記負極活物質が黒鉛である請求項5に記載の非水系二次電池。

【請求項7】

正極活物質を含む正極を備え、

前記正極活物質がリチウムマンガン複合酸化物である請求項1乃至6のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項8】

前記リチウムマンガン複合酸化物が、金属リチウム対極電位で4.5V以上でリチウムを吸蔵放出することができる請求項7に記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン電池は、携帯電話やノートパソコンなどの小型機器用電源に加え、二輪や自動車の駆動用電源、さらに、太陽電池や風力発電などの一次電池と組み合わせることにより、分散電源システムへの応用に向けた開発が活発に進められている。

【0003】

これらの応用では、長期使用に耐え得る寿命特性だけでなく、広範囲な温度条件での高い安全性が求められる。このため、長期サイクルや安全性に特に大きな影響を持つ電解液組成について、様々な材料や添加剤に関する検討が広く行われている。

【0004】

一般に、リチウムイオン電池の電解液には、カーボネート系の非水溶媒が用いられている。これは、カーボネート系溶媒が、電気化学耐性に優れており、コスト的に安価なため

10

20

30

40

50

である。ほとんどの場合、エチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）などの環状カーボネートと共に、ジエチルカーボネート（DEC）やジメチルカーボネート（DMC）などの鎖状カーボネートの混合電解液が用いられている。環状カーボネートは誘電率が高いためLiPF₆などのリチウム塩を溶解/解離させる働きがあり、鎖状カーボネートは低粘度であるため電解液中のリチウムイオンの拡散性を向上させる働きがある。

【0005】

しかしながら、長期サイクルや高温条件下では、電極の劣化と共に、電解液の分解が進み、容量の低下やガス発生などにより、サイクル特性が大きく低下し、安全性が損なわれる場合がある。特に、近年、高容量化において注目を集める高電圧系正極を用いたリチウムイオン電池では、これら問題が顕著に現れている。

10

【0006】

電解液の分解を防止するため、特許文献1～3では、フッ素化合物を電解液溶媒に用いることにより高電圧下での耐酸化性を高める手法が検討されている。

【0007】

また、特許文献4には、高濃度のフッ素置換カルボン酸エステルを含有する非水電解液が開示されている。

【0008】

さらに、特許文献5には、鎖状のフッ素置換カルボン酸エステルと共に、負極への皮膜形成剤として4-フルオロエチレンカーボネート（FEC）を用いる方法が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平6-20719号公報

【特許文献2】特開平7-37613号公報

【特許文献3】特許第4328915号公報

【特許文献4】特許第3311611号公報

【特許文献5】特開2009-289414号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献1～3に開示される手法は、いずれも鎖状のフッ素置換カルボン酸エステルを用いた技術である。しかしながら、フッ素置換カルボン酸エステルは誘電率が低く、単独使用ではLiPF₆などのリチウム塩を溶解させることができないため、カーボネート系溶媒の併用が必須になっている。このため、5V級正極などの高電圧正極を用いたリチウムイオン電池では、カーボネート系溶媒成分の分解が進行し、十分な効果が得られない場合があった。

【0011】

特許文献4の手法においても、上記と同様の理由により、リチウム塩を溶解させるための高誘電率溶媒の併用が不可欠である。しかしながら、フッ素置換カルボン酸エステルは、それ単独ではカーボネート系溶媒などの他の非水溶媒とは相溶性が乏しい場合が多く、リチウム塩の溶解性や解離度が低下し、電解液の粘度が上昇したりリチウムイオン電導度が低下したりする場合があった。

40

【0012】

特許文献5の手法では、カーボネート系溶媒成分を電解液に含む場合であっても、皮膜形成剤の効果によりカーボネート系溶媒の還元分解を抑制できる。しかしながら、高電圧下で生じる正極上の酸化分解に対しては、電解液の還元分解を十分に防止することができない場合があった。

【0013】

50

そこで、本実施形態は、高電圧および高温条件でも有効に電解液の分解が抑制され、長期サイクル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】

【0014】

本実施形態は、

支持塩と非水電解溶媒とを含む電解液を備える非水系二次電池であって、

前記非水電解溶媒は、下記式(1)で表されるスルホン化合物と、下記式(A)で表されるフッ素含有エステル化合物と、を含み、

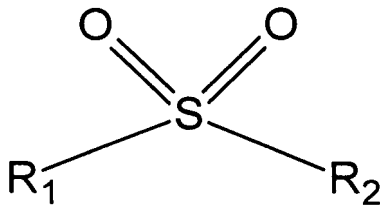
前記スルホン化合物の含有量が前記非水電解溶媒中20体積%以上70体積%以下であり、

前記フッ素含有エステル化合物の含有量が前記非水電解溶媒中20体積%以上60体積%以下であり、

前記フッ素含有エステル化合物が下記式(C)または(D)で表される化合物であることを特徴とする非水系二次電池である。

【0015】

【化1】



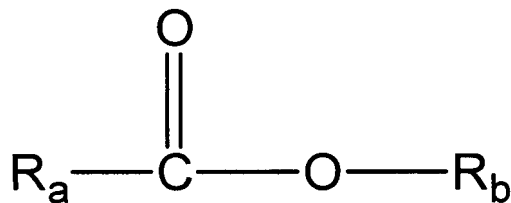
(1)

【0016】

(式(1)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基を示す。 R_1 の炭素原子と R_2 の炭素原子が単結合又は二重結合を介して結合し、環状構造を形成していてもよい。)

【0017】

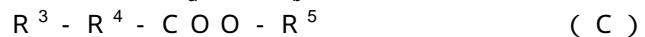
【化2】



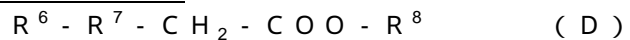
(A)

【0018】

(式(A)において、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_a 及び R_b の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。)



(式(C)中、 R^3 は、 $-\text{CH}_{3-m}\text{F}_m$ で表され、 $m=1, 2$, 又は3である。 R^4 は、 $-\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-2}\text{F}_n$ で表され、 $n=0, 1$, 又は2である。 R^5 は、 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 又は $-\text{C}_3\text{H}_7$ である。)



(式(D)中、 R^6 は、 $-\text{CH}_{3-m}\text{F}_m$ で表され、 $m=1, 2$, 又は3である。 R^7 は、 $-\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-2}\text{F}_n$ で表され、 $n=0, 1$, 又は2である。 R^8 は、 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 又は $-\text{C}_3\text{H}_7$ である。)

また、本実施形態は、

支持塩と非水電解溶媒とを含む電解液を備える非水系二次電池であって、

前記非水電解溶媒は、前記式(1)で表されるスルホン化合物と、前記式(A)で表されるフッ素含有エステル化合物と、を含み、

10

20

30

40

50

前記スルホン化合物の含有量が前記非水電解溶媒中 20 体積%以上 70 体積%以下であり、

前記フッ素含有エステル化合物の含有量が前記非水電解溶媒中 20 体積%以上 60 体積%以下であり、

前記フッ素含有エステル化合物が、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピオン酸メチルもしくは 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピオン酸エチルであることを特徴とする非水系二次電池である。

【発明の効果】

【0019】

本実施形態により、高電圧および高温条件での電解液の分解が抑制され、長期サイクル特性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】積層ラミネート型の二次電池が有する電極素子の構造を示す模式的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本実施形態の効果のメカニズムは以下のように推定される。まず、耐酸化性に優れたフッ素含有エステル化合物がリチウムイオン電池の電極に対して吸着作用を持つことにより、電極表面に安定な皮膜が形成される。そして、該皮膜により電解液の分解が抑制されるため、電池の長期サイクル特性が改善される。また、フッ素含有エステル化合物に対して相溶性を有するスルホン化合物の作用により、リチウム塩が十分に溶解/解離することができ、実用レベルのリチウムイオン伝導度が得られる。電解液中でのスルホン化合物の分解防止のメカニズムについては、現時点では明らかになっていないが、スルホン化合物は、比較的耐酸化性に優れていることに加え、フッ素含有エステル化合物により形成される皮膜により、還元分解が効果的かつ相乗的に抑制されているものと推察される。なお、これらの推察は本願発明を限定するものではない。

20

【0022】

以下に本発明のリチウムイオン電池の実施形態について説明する。

【0023】

[1] 電解液

本実施形態における非水系二次電池は、支持塩を非水電解溶媒に溶解してなる電解液を備える。

30

【0024】

本実施形態における非水電解溶媒は、溶媒として、下記式(1)で表されるスルホン化合物と、下記式(A)で表されるフッ素含有エステル化合物と、を少なくとも含む。また、前記スルホン化合物の含有量が非水電解溶媒中 20 体積%以上 70 体積%以下であり、前記フッ素含有エステル化合物の含有量が非水電解溶媒中 20 体積%以上 60 体積%以下である。

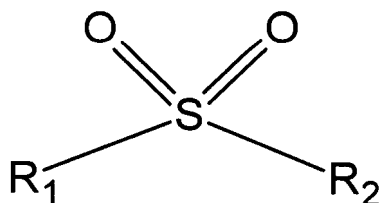
【0025】

上述のように、本実施形態における非水電解溶媒は、溶媒として、下記式(1)で表されるスルホン化合物を含む。

40

【0026】

【化3】



(1)

50

【 0 0 2 7 】

(式(1)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基を示す。 R_1 の炭素原子と R_2 の炭素原子が単結合又は二重結合を介して結合し、環状構造を形成していてもよい)。

【 0 0 2 8 】

R_1 及び R_2 において、アルキル基の炭素数は、1～12であることが好ましく、1～8であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましく、1～4であることが特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のものを含むが、直鎖状または分岐鎖状であることが好ましい。

10

【 0 0 3 0 】

R_1 及び R_2 において、置換基としては、例えば、炭素数1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基)、炭素数6～10のアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子)等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

R_1 の炭素原子と R_2 の炭素原子は単結合を介して結合し、環状構造を形成していることが好ましい。

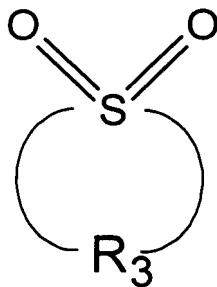
【 0 0 3 2 】

また、スルホン化合物は下記式(2)で表される環状スルホン化合物であることが好ましい。

20

【 0 0 3 3 】

【化4】



(2)

30

【 0 0 3 4 】

(式(2)中、 R_3 は、置換若しくは無置換のアルキレン基を示す。)

【 0 0 3 5 】

R_3 において、アルキレン基の炭素数は、4～16であることが好ましく、4～14であることがより好ましく、4～12であることがさらに好ましく、4～10であることが特に好ましい。

【 0 0 3 6 】

R_3 において、置換基としては、例えば、炭素数1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子)等が挙げられる。

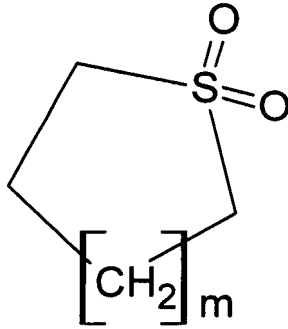
40

【 0 0 3 7 】

また、環状スルホン化合物は下記式(3)で表される化合物であることがより好ましい。

【 0 0 3 8 】

【化5】



(3)

10

【0039】

(式(3)中、mは1～10のいずれかの整数である。)

【0040】

式(3)において、mは、1～8のいずれかの整数であることが好ましく、1～6のいずれかの整数であることがより好ましく、1～4のいずれかの整数であることがさらに好ましく、1～3のいずれかの整数であることが特に好ましい。

【0041】

式(3)で表される環状スルホン化合物としては、例えば、テトラメチレンスルホン、ペンタメチレンスルホン、ヘキサメチレンスルホン等が好ましく挙げられる。これらの材料は、フッ素含有エステル化合物と相溶性を持つと共に、比較的高い誘電率を有するため、リチウム塩の溶解/解離作用に優れるという利点がある。

20

【0042】

また、置換基を有する環状スルホン化合物として、3-メチルスルフォラン、2,4-ジメチルスルフォランなどが好ましく挙げられる。これらの材料は、フッ素含有エステル化合物と相溶性を持つと共に、比較的高い誘電率を有するため、リチウム塩の溶解/解離作用に優れるという利点がある。

【0043】

また、スルホン化合物は、鎖状スルホン化合物であってもよく、鎖状スルホン化合物としては、例えば、エチルメチルスルホン、エチルイソプロピルスルホン、エチルイソブチルスルホン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン等が挙げられる。これらのうちエチルメチルスルホン、エチルイソプロピルスルホン、エチルイソブチルスルホンが好ましい。これらの材料は、フッ素含有エステル化合物と相溶性を持つと共に、比較的高い誘電率を有するため、リチウム塩の溶解/解離作用に優れるという利点がある。

30

【0044】

スルホン化合物は1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。本実施形態における非水電解溶媒は式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1つのスルホン化合物を含むことができる。

【0045】

スルホン化合物の含有量は、非水電解溶媒中20体積%以上70体積%以下である。スルホン化合物の含有量を20体積%以上とすることにより、フッ素含有エステル化合物と相溶性を有するスルホン化合物の作用により、リチウム塩を十分に溶解させることができ、実用レベルのリチウムイオン伝導度が得られる。また、スルホン化合物の含有量を70体積%以下とすることにより、電解液の粘度の過剰な増加を抑えることができる。これらの観点から、スルホン化合物の含有量は、非水電解溶媒中23体積%以上60体積%以下が好ましく、25体積%以上50体積%以下がより好ましい。

40

【0046】

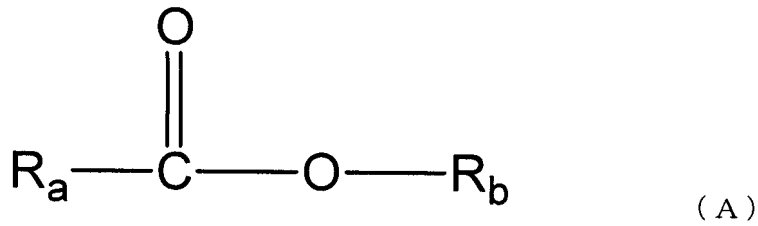
本実施形態における非水電解溶媒は、溶媒として、下記式(A)で表されるフッ素含有エステル化合物を含む。フッ素置換エステル化合物は、耐酸化性に優れ、粘性が比較的低いという利点がある。このため、高電圧下での酸化分解を防止できると共に、リチウムイ

50

オン伝導度や電解液特性に与える影響が少ない。

【0047】

【化6】



10

【0048】

(式(A)において、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_a 及び R_b の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。)

【0049】

式(A)において、 R_a 及び R_b において、アルキル基又はフッ素置換アルキル基の炭素数は、1~12であることが好ましく、1~8であることがより好ましく、1~6であることがさらに好ましく、1~4であることが特に好ましい。

【0050】

フッ素置換アルキル基とは、無置換アルキル基のうちの少なくとも一つの水素原子がフッ素原子で置換された構造を有する置換アルキル基を表す。また、アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のものを含むが、フッ素置換アルキル基は直鎖状であることが好ましい。

20

【0051】

式(A)において、例えば、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、フッ素置換アルキル基である。また、式(A)において、例えば、 R_a がアルキル基であり、 R_b がフッ素置換アルキル基である。また、式(A)において、例えば、 R_a がフッ素置換アルキル基であり、 R_b がアルキル基である。

【0052】

式(A)において、 R_a 及び R_b のいずれか一方がアルキル基を示し、他方がフッ素置換アルキル基を示すことが好ましい。このような構造を有するフッ素含有エステル化合物は、優れた耐酸化性を持つと共に、他溶媒に対しても良好な相溶性を有する。

30

【0053】

また、式(A)において、 R_a がフッ素置換アルキル基を示し、かつ R_b がアルキル基を示すことがより好ましく、例えば、前記フッ素含有エステル化合物が、下記式(B)で表される化合物であることがより好ましい。

【0054】



【0055】

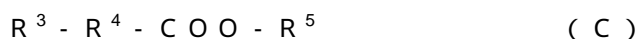
(式(B)中、 R^1 は、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1-m}\text{F}_m$ で表され、 n は1~3のいずれかの整数であり、 m は1以上 $2n+1$ 以下のいずれかの整数である。 R^2 は、 $-\text{C}_l\text{H}_{2l+1}$ で表され、 l は1~3のいずれかの整数を示す。)

40

【0056】

また、フッ素含有エステル化合物は下記式(C)または(D)で表される化合物であることがさらに好ましい。

【0057】

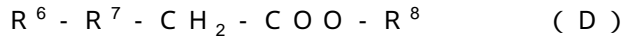


【0058】

(式(C)中、 R^3 は、 $-\text{CH}_{3-m}\text{F}_m$ で表され、 $m=1, 2$, 又は3である。 R^4 は、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{F}_n-$ で表され、 $n=0, 1$, 又は2である。 R^5 は、 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, 又は $-\text{C}_3\text{H}_7$ である。)

50

【0059】



【0060】

(式(D)中、 R^6 は、 $-CH_{3-m}F_m$ で表され、 $m = 1, 2$, 又は3である。 R^7 は、 $-CH_{2-n}F_n-$ で表され、 $n = 0, 1$, 又は2である。 R^8 は、 $-CH_3$, $-C_2H_5$, 又は $-C_3H_7$ である。)

【0061】

フッ素含有エステル化合物としては、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピオン酸メチルもしくは2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピオン酸エチルが好ましい。これらの化合物は、良好な酸化耐性を有することに加え、粘度、沸点、融点、引火点等の実用特性が良好であるという利点がある。

10

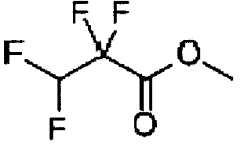
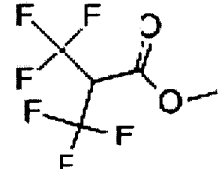
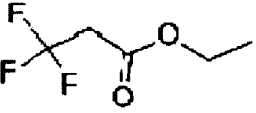
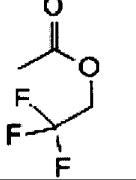
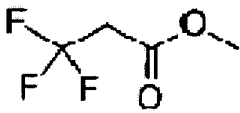
【0062】

また、フッ素含有エステル化合物として、好ましく用いることができる化合物を表1に例示する。

【0063】

【表1】

【表1】

表記	名称	分子構造	分子式
TFMP	METHYL 2,2,3,3-TETRAFLUOROPROPIONATE		C ₄ H ₄ F ₄ O ₂
TFMFMP	METHYL 2-(TRIFLUOROMETHYL)-3,3,3-TRIFLUOROPROPIONATE		C ₅ H ₄ F ₆ O ₂
FEP	ETHYL 3,3,3-TRIFLUOROPROPIONATE		C ₅ H ₇ F ₃ O ₂
FEA	2,2,2-TRIFLUOROETHANOL ACETATE		C ₄ H ₅ F ₃ O ₂
FMP	METHYL 3,3,3-TRIFLUOROPROPIONATE		C ₄ H ₅ F ₃ O ₂

20

30

40

【0064】

フッ素含有エステル化合物は1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる

50

。本実施形態における非水電解溶媒は式(A)で表される化合物から選ばれる少なくとも1つのフッ素含有エステル化合物を含むことができる。

【0065】

フッ素含有エステル化合物の含有量は、非水電解溶媒中20体積%以上60体積%以下である。フッ素含有エステル化合物の含有量が20体積%以上とすることにより、負極表面において効果的に被膜を形成することができ、電解液の分解をより効果的に抑制することができる。また、フッ素含有エステル化合物の含有量を60体積%以下とすることにより、LiPF₆などのチウム塩の溶解/解離性、および他溶媒に対する相溶性を十分に確保することができる。これらの観点から、フッ素含有エステル化合物の含有量は、非水電解溶媒中25体積%以上55体積%以下が好ましく、30体積%以上50体積%以下がより好ましい。

10

【0066】

また、非水電解溶媒は、プロピレンカーボネート(PC)を含むことができる。一般に、PCは、結晶性の黒鉛負極に対して反応性があり、分解し易いことが知られている。しかしながら、本実施形態においては、フッ素含有エステル化合物が負極上に形成する皮膜の効果により、PCの黒鉛上での分解が効果的に抑制できると共に、PCが本来有する耐酸化性や低粘度の特徴が有効に得られる。プロピレンカーボネートの非水電解溶媒中の含有量は10体積%以上50体積%以下であることが好ましく、15体積%以上40体積%以下であることがより好ましく、20体積%以上30体積%以下であることがさらに好ましい。

20

【0067】

また、非水電解溶媒は、他の溶媒成分を含んでもよく、その他の溶媒成分としては、例えば、カーボネート類、塩素化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類等が好適に用いられる。その他の溶媒成分としては、より具体的には、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、γ-ブチロラクトン(GBL)、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)等が挙げられる。また、これらの溶媒の官能基の一部をフッ素置換したものをを用いることもできる。

【0068】

また、本実施形態の非水電解溶媒は、下記式(I)で表される鎖状フッ素含有エーテル化合物を含むことができる。鎖状フッ素含有エーテル化合物は、酸化耐性が良好なことに加えて、酸やアルカリ、水分等との化学反応性に対して比較的高い耐性を有するため、フッ素含有エステル化合物と併せて用いた場合には、より広範囲な条件において電解液の安定性が改善される。

30

【0069】

【化7】



【0070】

式(I)において、R_a及びR_bは、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、R_a及びR_bの少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。

40

【0071】

R_a及びR_bにおいて、アルキル基の炭素数は、1~12であることが好ましく、1~8であることがより好ましく、1~6であることがさらに好ましく、1~4であることが特に好ましい。また、式(I)において、アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のものを含むが、直鎖状であることが好ましい。

【0072】

R_a及びR_bの少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。フッ素置換アルキル基とは、無置換アルキル基のうちの少なくとも一つの水素原子がフッ素原子で置換された構造

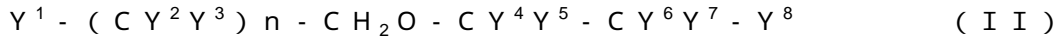
50

を有する置換アルキル基を表す。また、フッ素置換アルキル基は直鎖状であることが好ましい。また、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、炭素数1～6のフッ素置換アルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のフッ素置換アルキル基であることがより好ましい。

【0073】

鎖状フッ素含有エーテル化合物は、耐電圧性及び他溶媒との相溶性の観点から、下記式(II)で表される化合物であることが好ましい。

【0074】



【0075】

(式(II)中、 n は1～8であり、 $Y^1 \sim Y^8$ は、それぞれ独立に、フッ素原子または水素原子である。ただし、 $Y^1 \sim Y^3$ の少なくとも1つはフッ素原子であり、 $Y^4 \sim Y^8$ の少なくとも1つはフッ素原子である。)

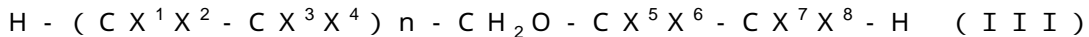
【0076】

式(II)において、 Y^2 及び Y^3 は、 n 毎にそれぞれ独立していてもよい。

【0077】

また、鎖状フッ素含有エーテル化合物は、電解液の粘度や、他の溶媒との相溶性の観点から、下記式(III)で表されることがより好ましい。

【0078】



【0079】

式(III)において、 n は1、2、3または4である。 $X^1 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、フッ素原子または水素原子である。ただし、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つはフッ素原子であり、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも1つはフッ素原子である。 $X^1 \sim X^4$ は、 n 毎にそれぞれ独立していてもよい。

【0080】

式(III)において、 n が1又は2であることが好ましく、 n が1であることがより好ましい。

【0081】

また、式(III)において、フッ素原子と水素原子の原子比〔(フッ素原子の総数)/(水素原子の総数)〕が1以上であることが好ましい。

【0082】

鎖状フッ素含有エーテル化合物としては、例えば、 CF_3OCH_3 、 $CF_3OC_2H_6$ 、 $F(CF_2)_2OCH_3$ 、 $F(CF_2)_2OC_2H_5$ 、 $F(CF_2)_3OCH_3$ 、 $F(CF_2)_3OC_2H_5$ 、 $F(CF_2)_4OCH_3$ 、 $F(CF_2)_4OC_2H_5$ 、 $F(CF_2)_5OCH_3$ 、 $F(CF_2)_5OC_2H_5$ 、 $F(CF_2)_8OCH_3$ 、 $F(CF_2)_8OC_2H_5$ 、 $F(CF_2)_9OCH_3$ 、 $CF_3CH_2OCHF_2$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCH_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCHF_2$ 、 $CF_3CF_2CH_2O(CF_2)_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2O(CF_2)_2F$ 、 $HCF_2CH_2OCH_3$ 、 $H(CF_2)_2OCH_2CH_3$ 、 $H(CF_2)_2OCH_2CF_3$ 、 $H(CF_2)_2CH_2OCHF_2$ 、 $H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_2H$ 、 $H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_3H$ 、 $H(CF_2)_3CH_2O(CF_2)_2H$ 、 $(CF_3)_2CHOCH_3$ 、 $(CF_3)_2CHCF_2OCH_3$ 、 $CF_3CHFCH_2OCH_3$ 、 $CF_3CHFCH_2OCH_2CH_3$ 、 $CF_3CHFCH_2OCH_2OCH_3$ などが挙げられる。

【0083】

鎖状フッ素含有エーテル化合物の電解液中の含有量は、例えば、5～30質量%である。また、鎖状フッ素含有エーテル化合物の電解液中の含有量は、5～25質量%であることが好ましく、7～20質量%であることがより好ましく、10～15質量%であることがさらに好ましい。

【0084】

鎖状フッ素含有エーテル化合物の非水電解溶媒中の含有量は、例えば、5体積%以上30体積%以下である。また、鎖状フッ素含有エーテル化合物の非水電解溶媒中の含有量は

10

20

30

40

50

、5体積%以上25体積%以下であることが好ましく、7体積%以上20体積%以下であることがより好ましく、10体積%以上15体積%以下であることがさらに好ましい。

【0085】

本実施形態に用いられる支持塩としては、例えばリチウム塩である。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{CO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸カルボン酸リチウム、クロロポランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 、リチウムイミド塩などが挙げられる。リチウム塩の電解液中の濃度は、たとえば、 0.5mol/l から 1.5mol/l である。この範囲とすることにより、適度な密度、粘度および電気伝導率を有する電解液とすることができる。電解液組成およびリチウム塩の濃度は、電池を使用する環境、電池用途への最適化等を考慮して適宜、選定・調整すれば良い。

10

【0086】

本実施形態において、電解液は液状のものに限られず、ゲル状のものであってもよい。例えば、電解液はポリマー電解質中に含まれ、該ポリマー電解質は電解液により高分子が膨潤した状態で二次電池中に配置される。ポリマー電解質は、液漏れやガス発生抑制の点で優れている。

【0087】

電解液には、種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、たとえば、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類、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類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンスルトン、アニソール、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

20

30

【0088】

非水電解溶媒の量は、特に制限されるものではなく、本実施形態の効果を奏する範囲で適宜選択することができる。非水電解溶媒の電解液100質量部に対する量は、例えば、80質量部以上であり、85質量部以上であることが好ましく、90質量部以上であることがより好ましく、95質量部以上であることがさらに好ましく、98質量部以上であることが特に好ましい。

【0089】

[2] 正極

本実施形態において、正極活物質は、リチウムイオンを充電時に挿入、放電時に脱離することができるのであれば、特に限定されるものでなく、例えば公知のものを用いることができる。しかし、正極活物質としてリチウムマンガン複合酸化物を選択することにより、本実施形態の効果がより有効に得られる。リチウムマンガン複合酸化物は、電解液との反応によりマンガン成分の溶出が生じ、電池特性が劣化することが知られているが、本実施形態では正極-電解液間の不必要な反応が抑えられるため、その効果がより顕著に得られる。

40

【0090】

リチウム遷移金属酸化物としては、特に制限されるものではないが、例えば、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)等の層状構造を持つマンガン酸リチウムまたはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム； LiCoO_2 、 LiNiO_2 またはこれらの遷移金属の一部を他の金属で置き換えたもの； $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などの特定の遷移金属が半数を超えないリチウム遷移金属酸化物； LiFePO_4 などのオリビン構造を有す

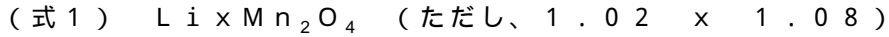
50

るもの；これらのリチウム遷移金属酸化物において化学量論組成よりもLiを過剰にしたもの等が挙げられる。特に、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_{1-z}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($1 < 1+x < 1.2$ 、 $+ + = 1$ 、 $0 < 0.7 < 0.2$) または $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($1 < 1+x < 1.2$ 、 $+ + = 1$ 、 $0 < 0.6 < 0.2$) が好ましい。これらの材料は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0091】

本実施形態において、リチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、次式で示される、いわゆる4V級マンガンスピネルを用いることができる。

【0092】



10

【0093】

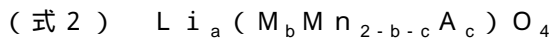
また、リチウムマンガン複合酸化物としては、金属リチウム対極電位で4.5V以上でリチウムを吸蔵放出することができるものが好ましく、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有するリチウム含有複合酸化物を用いることがより好ましい。このようなリチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、オリビン型リチウムマンガン含有複合酸化物、逆スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物等が挙げられる。具体的には、 $\text{Li}_a(\text{M}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ (但し、 $0 < x < 2$ であり、また、 $0 < a < 1.2$ である。また、Mは、Ni、Co、Fe、Cr及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属である) で表される化合物が挙げられる。この中でも、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物が安全性の観点から好ましい。

20

【0094】

また、4.5V以上にプラトーを有するリチウムマンガン複合酸化物としては、次式で示される、いわゆる5V級マンガンスピネルを用いることが好ましい。

【0095】



【0096】

(式中、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.4 < b < 0.6$ 、 $0 < c < 0.3$ である。Mは、Ni、Co、Fe、Cr及びCuから選ばれる少なくとも1種の金属であり、かつ少なくともNiを含む。Aは、Si、Ti、Mg、及びAlから選ばれる少なくとも1種の金属である。)

30

【0097】

上記リチウムマンガン複合酸化物のうち、特に5V級マンガンスピネルを用いることが好ましい。5V級マンガンスピネルを用いた場合、高電圧下での電解液の分解抑制効果により、本実施形態の効果がより発揮できる。

【0098】

正極用結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。これらの中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、正極活物質100質量部に対して、2~10質量部が好ましい。

40

【0099】

正極集電体としては、電気化学的な安定性から、ニッケル、銅、銀、アルミニウム、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。特に、銅箔やアルミニウム箔が好ましい。

【0100】

正極活物質を含む正極活物質層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材を添加してもよい。導電補助材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレン

50

ブラック等の炭素質微粒子が挙げられる。

【0101】

正極は、例えば、リチウムマンガン複合酸化物と導電付与剤と正極結着剤を混合して正極スラリーを調製し、該正極スラリーを正極集電体上に形成することにより、作製することができる。

【0102】

導電付与剤としては、炭素材料の他、Alなどの金属物質、導電性酸化物の粉末などを使用することもできる。結着剤としてはポリフッ化ビニリデンなどの樹脂バインダーを用いることができる。集電体としてはAlなどを主体とする金属薄膜を用いることができる。

10

【0103】

[3] 負極

本実施形態における負極活物質としては、リチウムイオンを充電時に挿入、放電時に脱離することができる、特に限定されるものでなく、例えば公知のものを用いることができる。

【0104】

負極活物質の具体例としては、例えば、黒鉛、コークス、ハードカーボン等の炭素材料、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金、リチウム金属、Si、SnO₂、SnO、TiO₂、Nb₂O₃、SiO等の電位がリチウムマンガン複合酸化物に比べて卑な金属酸化物が挙げられる。これらの材料のうち、黒鉛を用いることにより、本実施形態の効果がより発揮される。黒鉛を負極に用いた場合、その電位特性および表面化学特性から、他の材料と比べ、非水電解液との反応性が高い場合が多く、電解液の分解が生じやすい。本実施形態では、負極-電解液間の不必要な反応が防止できるため、本実施形態の効果がより発揮される。

20

【0105】

負極は、例えば、負極集電体上に、負極活物質と負極結着剤を含む負極活物質層を形成することで作製することができる。負極活物質層の形成方法としては、例えば、ドクターブレード法、ダイコーター法、CVD法、スパッタリング法などが挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を形成して、負極集電体としてもよい。

30

【0106】

負極活物質層は、導電性を向上させる観点から、カーボンなどの導電助剤を含んでもよい。

【0107】

負極用結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。これらの中でも、結着性が強いことから、ポリイミドまたはポリアミドイミドが好ましい。使用する負極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、負極活物質100質量部に対して、7~20質量部が好ましい。

40

【0108】

負極集電体としては、電気化学的な安定性から、ニッケル、銅、銀、アルミニウム、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。特に、銅箔が好ましい。

【0109】

[4] セパレータ

セパレータとしては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系微多孔膜、又はセルロース膜等を用いることができる。

50

【 0 1 1 0 】

[5] 外装体

外装体としては、電解液に安定で、かつ十分な水蒸気バリア性を持つものであれば、適宜選択することができる。外装体の形状としては、例えば、円筒状、角形状（缶状）、平板状などが挙げられる。外装体としては、ラミネートフィルムを用いた平板状のものが好ましい。

【 0 1 1 1 】

外装体にラミネートフィルムを用いた平板状の二次電池は、放熱性に優れる。そのため、大きなエネルギーを入出力する大容量型の二次電池を提供する上で優れている。例えば、ラミネート型の二次電池の場合、外装体としては、アルミニウムラミネートフィルム、SUS製ラミネートフィルム、シリカをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルムなどを用いることができる特に、体積膨張を抑制する観点やコストの観点から、アルミニウムラミネートフィルムを用いることが好ましい。

10

【 0 1 1 2 】

[6] 二次電池

本実施形態に係る二次電池の構成は、特に制限されるものではなく、例えば、正極および負極が対向配置された電極素子と、電解液とが外装体に内包されている構成とすることができる。二次電池の形状は、特に制限されるものではないが、例えば、円筒型、扁平捲回角型、積層角型、コイン型、扁平捲回ラミネート型、又は積層ラミネート型が挙げられる。

20

【 0 1 1 3 】

以下、例として積層ラミネート型の二次電池について説明する。図1は、外装体にラミネートフィルムを用いた積層型の二次電池が有する電極素子の構造を示す模式的断面図である。この電極素子は、正極cの複数および負極aの複数、セパレータbを挟みつつ交互に積み重ねられて形成されている。各正極cが有する正極集電体eは、正極活物質に覆われていない端部で互いに溶接されて電氣的に接続され、さらにその溶接箇所正極端子fが溶接されている。各負極aが有する負極集電体dは、負極活物質に覆われていない端部で互いに溶接されて電氣的に接続され、さらにその溶接箇所に負極端子gが溶接されている。

【 0 1 1 4 】

このような平面的な積層構造を有する電極素子は、Rの小さい部分（捲回構造の巻き芯に近い領域、扁平型捲回構造の折り返し領域、など）がないため、捲回構造を持つ電極素子に比べて、充放電に伴う電極の体積変化に対する悪影響を受けにくいという利点がある。

30

【 0 1 1 5 】

(実施例1)

本実施例では正極活物質として、リチウムマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.37}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_4$ 、以下、5V級マンガンスピネルと記す)を用いた。負極活物質として黒鉛粒子を用いた。表2に示す組成の電解液を用いて、以下の手順によりリチウムイオン電池セルを作製した。

40

【 0 1 1 6 】

以下に本実施例について詳細に説明する。

【 0 1 1 7 】

< 正極 >

5V級マンガンスピネルと導電性付与剤（カーボンブラック）を乾式混合し、該混合物をバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を溶解させたN-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に均一に分散させ、正極スラリーを調製した。次に、正極スラリーを正極集電体としてのアルミ金属箔（厚さ20 μm ）上に塗布した後、NMPを蒸発させることにより、膜厚70 μm の正極を作製した。正極活物質層中の固形分比率は活物質：導電性付与剤：PVDF = 91：5：4（質量%）とした。

50

【 0 1 1 8 】

< 負極 >

負極については、負極活物質層中の固形分比率が黒鉛：P V D F = 9 4 : 6 (質量 %) の比率となるように材料を混合し、該混合物をバインダーとしてP V D Fを溶解させたN M P中に均一に分散させ、負極スラリーを調製した。該負極スラリーを負極集電体としての銅箔 (厚さ 1 0 μ m) 上に塗布した後、N M Pを蒸発させることにより、膜厚 5 0 μ m の負極を作製した。

【 0 1 1 9 】

< 電極素子 >

得られた正極を、2 8 m m × 1 3 m m の正極活物質層とその左側短辺部に 5 m m × 5 m m の集電体が延出した形状に切り出した。負極についても、3 0 m m × 1 4 m m の負極活物質層とその右側短辺部に 5 m m × 5 m m の集電体が延出した形状に切り出した。切り出した正極と負極を、セパレータを介して積層した。そして、幅 5 m m 、長さ 2 0 m m 、厚み 0 . 1 m m のアルミ製のシーラントつきのタブを正極集電体に接続し、同サイズのニッケル製のシーラントつきのタブを負極集電体に接続した。また、タブと集電体は超音波溶接を行って一体化させた。

10

【 0 1 2 0 】

< 電解液 >

スルホン化合物としてのテトラメチレンスルホンと、フッ素含有エステル化合物としての 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピオン酸メチルと、を 5 0 : 5 0 (体積比) で混合し、非水電解溶媒を調製した。該非水電解溶媒に、支持塩としての L i P F ₆ を 1 M となるように混合して電解液を得た。

20

【 0 1 2 1 】

< 二次電池 >

次に、外装体としての厚み 1 2 5 μ m の 7 0 m m × 7 0 m m のポリプロピレンとアルミ箔からなるアルミラミネートフィルムを 2 つに折り、外装体内に電極素子を挿入した。そして、アルミラミネートの電解液を注入する一辺を除く辺は熱融着により接着した。その後、電解液を注液して減圧下にて含浸させた後、開口部を真空封止することにより、積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 2 2 】

(充放電特性評価)

作製した二次電池について、高温条件での充放電サイクル特性を評価した。充放電条件は、温度 4 5 とし、充電レート 1 . 0 C 、放電レート 1 . 0 C 、充電終止電圧 4 . 7 5 V 、放電終止電圧 3 . 0 V とした。表 2 にサイクル後の容量維持率を示した。

30

【 0 1 2 3 】

「容量維持率 (%) 」は、(5 0 サイクル後又は 1 0 0 サイクル後の放電容量) / (5 回サイクル後の放電容量) × 1 0 0 (単位 : %) で算出した。

【 0 1 2 4 】

(ガス発生評価)

ガス発生量は、充放電サイクル後のセル体積の変化を測定することにより評価した。セル体積は、アルキメデス法を用いて測定し、充放電サイクル前後での差分を調べることで、ガス発生量を算出した。表 2 に、各サイクル後のガス発生量を示した。

40

【 0 1 2 5 】

表 2 の結果から、比較例と比べて、フッ素含有エステル化合物とスルホン化合物を含む非水電解溶媒を用いた二次電池 (実施例 1) は、充放電後の容量維持率が高く、ガス発生量も半分以下に低減した。

【 0 1 2 6 】

また、実施例 1 の非水電解溶媒の S L の一部を P C に代えた非水電解溶媒を用いた二次電池 (実施例 2) でも、比較例に比べて、充放電後の容量維持率は高く、ガス発生量も半分以下に低減した。

50

【 0 1 2 7 】
【 表 2 】

【 表 2 】

	非水電解溶媒				50サイクル		100サイクル	
	スルホン化合物(A)	フッ素含有エステル化合物(B)	カーボネート化合物(C)	組成比(A:B:C)	容量維持率(%)	ガス発生量(cc)	容量維持率(%)	ガス発生量(cc)
実施例1	SL	TFMP	-	50:50:0	99	0.20	95	0.31
実施例2	SL	TFMP	PC	25:50:25	99	0.18	92	0.35
比較例1	-	-	EC/DMC(4/6)	0:0:100	89	0.65	76	0.84
比較例2	-	-	PC/DMC(4/6)	0:0:100	-	-	-	-
比較例3	SL	-	DMC	40:0:60	1	7.05	<1	-
比較例3	-	TFMP	PC	0:50:50	90	0.29	75	0.50
比較例4	-	TFMP	FEC	0:50:50	85	1.03	75	1.83

*組成比は体積基準である。

SL:テトラメチレンスルホン

PC:プロピレンカーボネート

EC:エチレンカーボネート

FEC:4-フルオロエチレンカーボネート

DMC:ジメチルカーボネート

【 0 1 2 8 】

この出願は、2011年9月20日に出願された日本出願特願2011-204597を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 9 】

以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明のスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

【 0 1 3 0 】

(付記 1)

支持塩と非水電解溶媒とを含む電解液を備える非水系二次電池であって、

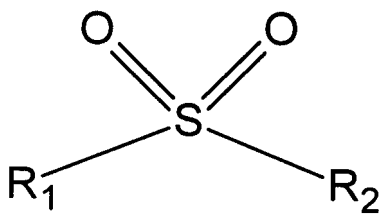
前記非水電解溶媒は、下記式(1)で表されるスルホン化合物と、下記式(A)で表されるフッ素含有エステル化合物と、を含み、

前記スルホン化合物の含有量が前記非水電解溶媒中 20 体積%以上 70 体積%以下であり、

前記フッ素含有エステル化合物の含有量が前記非水電解溶媒中 20 体積%以上 60 体積%以下であることを特徴とする非水系二次電池；

【 0 1 3 1 】

【化 8】



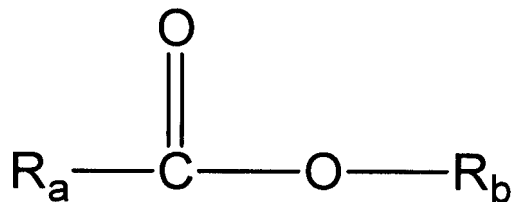
(1)

【 0 1 3 2 】

(式(1)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基を示す。 R_1 の炭素原子と R_2 の炭素原子が単結合又は二重結合を介して結合し、環状構造を形成していてもよい。)

【 0 1 3 3 】

【化 9】



(A)

【 0 1 3 4 】

(式(A)において、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素置換アルキル基を示し、 R_a 及び R_b の少なくとも一つはフッ素置換アルキル基である。)

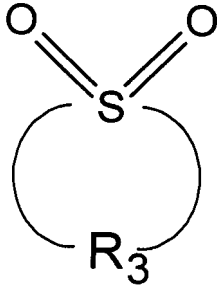
【 0 1 3 5 】

(付記 2)

前記スルホン化合物が下記式(2)で表される環状スルホン化合物である請求項1に記載の非水系二次電池；

【 0 1 3 6 】

【化10】



(2)

10

【0137】

(式(2)中、 R_3 は、置換若しくは無置換のアルキレン基を示す。)

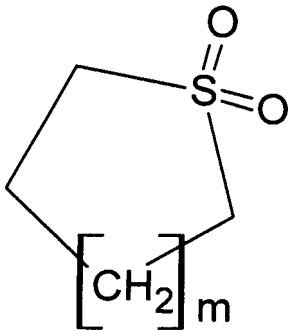
【0138】

(付記3)

前記環状スルホン化合物が下記式(3)で表される化合物である請求項2に記載の非水系二次電池；

【0139】

【化11】



(3)

20

【0140】

(式(3)中、 m は1~10の整数である。)

【0141】

(付記4)

前記環状スルホン化合物がテトラメチレンスルホン、ペンタメチレンスルホン又はヘキサメチレンスルホンである請求項3に記載の非水系二次電池。

【0142】

(付記5)

前記スルホン化合物が、エチルメチルスルホンである請求項1に記載の非水系二次電池。

【0143】

(付記6)

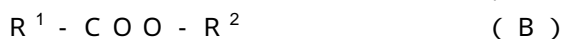
前記式(A)において、 R_a 及び R_b のいずれか一方がアルキル基を示し、他方がフッ素置換アルキル基を示す請求項1乃至5のいずれかに記載の非水系二次電池。

40

【0144】

(付記7)

前記フッ素含有エステル化合物が、下記式(B)で表される化合物である請求項1乃至6のいずれかに記載の非水系二次電池；

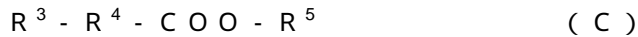
(式(B)中、 R^1 は、 $-C_nH_{2n+1-m}F_m$ で表され、 n は1~3のいずれかの整数であり、 m は1以上 $2n+1$ 以下のいずれかの整数である。 R^2 は、 $-C_lH_{2l+1}$ で表され、 l は1~3のいずれかの整数を示す。)

【0145】

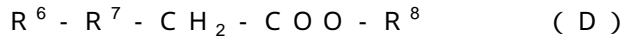
50

(付記 8)

前記フッ素含有エステル化合物が下記式 (C) または (D) で表される化合物である請求項 7 に記載の非水系二次電池；



(式 (C) 中、 R^3 は、 $-CH_{3-m}F_m$ で表され、 $m = 1, 2$, 又は 3 である。 R^4 は $-CH_{2-n}F_n$ - で表され、 $n = 0, 1$, 又は 2 である。 R^5 は、 $-CH_3$, $-C_2H_5$, 又は $-C_3H_7$ である。)、



(式 (D) 中、 R^6 は、 $-CH_{3-m}F_m$ で表され、 $m = 1, 2$, 又は 3 である。 R^7 は $-CH_{2-n}F_n$ - で表され、 $n = 0, 1$, 又は 2 である。 R^8 は、 $-CH_3$, $-C_2H_5$, 又は $-C_3H_7$ である。)。 10

【0146】

(付記 9)

前記フッ素含有エステル化合物が、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピオン酸メチルもしくは 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピオン酸エチルである請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の非水系二次電池。

【0147】

(付記 10)

前記非水電解溶媒がプロピレンカーボネートを含み、該プロピレンカーボネートの含有量は前記非水電解溶媒中 10 体積% 以上 50 体積% 以下である請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の非水系二次電池。 20

【0148】

(付記 11)

負極活物質を含む負極を備え、

前記負極活物質が黒鉛である請求項 10 に記載の非水系二次電池。

【0149】

(付記 12)

正極活物質を含む正極を備え、

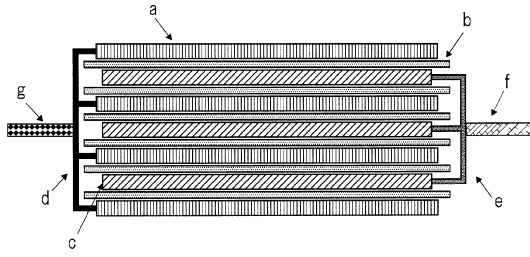
前記正極活物質がリチウムマンガン複合酸化物である請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の非水系二次電池。 30

【0150】

(付記 13)

前記リチウムマンガン複合酸化物が、金属リチウム対極電位で 4.5 V 以上でリチウムを吸蔵放出することができる請求項 12 に記載の非水系二次電池。

【 図 1 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-287677(JP,A)
特開平06-020719(JP,A)
特開2008-269980(JP,A)
特開2006-032300(JP,A)
特開2006-261092(JP,A)
特開2009-146822(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587
H01M 4/13 - 4/62