

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6861403号
(P6861403)

(45) 発行日 令和3年4月21日 (2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年4月1日 (2021.4.1)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505

請求項の数 9 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-540481 (P2017-540481)	(73) 特許権者	314012076
(86) (22) 出願日	平成28年8月30日 (2016.8.30)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/003956		大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(87) 国際公開番号	W02017/047023	(74) 代理人	100101683
(87) 国際公開日	平成29年3月23日 (2017.3.23)		弁理士 奥田 誠司
審査請求日	令和1年7月31日 (2019.7.31)	(74) 代理人	100155000
(31) 優先権主張番号	特願2015-182650 (P2015-182650)		弁理士 喜多 修市
(32) 優先日	平成27年9月16日 (2015.9.16)	(74) 代理人	100180529
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 梶谷 美道
		(74) 代理人	100125922
			弁理士 三宅 章子
		(74) 代理人	100135703
			弁理士 岡部 英隆
		(74) 代理人	100188813
			弁理士 川喜田 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を含む正極と、

負極と、

非水溶媒を含む電解液と、

を備え、

前記正極活物質は、空間群 F M 3 - M に属する結晶構造を有する下記の組成式 (1) に
より表される化合物を、90重量%以上の割合で、含み、
$$Li_x Me_y O_F \cdots \text{式 (1)}$$
ここで、前記 Me は、Mn、Co、Ni からなる群より選択される一種の元素であり、10

かつ、下記の条件、

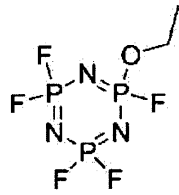
$$1.7 \leq x \leq 2.2、$$
$$0.8 \leq y \leq 1.3、$$
$$1 \leq F \leq 2.5、$$
$$0.5 \leq z \leq 2、$$
$$x + y = z + 3、$$

を満たし、

前記非水溶媒は、ハイドロフルオロエーテル、ホスファゼン、リン酸エステル、パーフル
オロポリエーテル、から選択される少なくとも一種の溶媒を含み、前記非水溶媒の全体積に対する、前記ハイドロフルオロエーテル、前記ホスファゼン、20

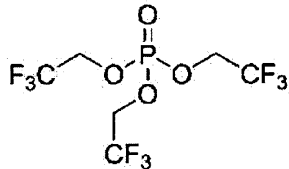
前記リン酸エステル、前記パーフルオロポリエーテル、から選択される少なくとも一種の溶媒の体積比率は、5 % 以上、かつ、80 % 以下、であり、

前記ホスファゼンは、下記式で表され、



10

前記リン酸エステルは、下記式で表される、



電池。

【請求項 2】

前記非水溶媒の全体積に対する、前記ハイドロフルオロエーテル、前記ホスファゼン、前記リン酸エステル、前記パーフルオロポリエーテル、から選択される少なくとも一種の溶媒の体積比率は、50 % 以上、かつ、80 % 以下、である、
請求項 1 に記載の電池。

20

【請求項 3】

前記非水溶媒の全体積に対する、前記ハイドロフルオロエーテル、前記ホスファゼン、前記リン酸エステル、前記パーフルオロポリエーテル、から選択される少なくとも一種の溶媒の体積比率は、5 % 以上、かつ、30 % 以下、である、
請求項 1 に記載の電池。

【請求項 4】

前記非水溶媒は、炭酸エステル、エステル、エーテル、ニトリル、から成る群から選択される少なくとも一種を含む、
請求項 3 に記載の電池。

30

【請求項 5】

前記ハイドロフルオロエーテルは、下記の式 (2) で表される化合物を含む、
請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電池。

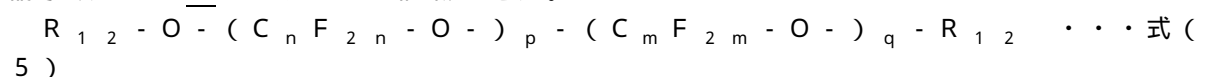


[ここで、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、芳香族基または不飽和脂肪族基または飽和脂肪族基を示す。前記芳香族基および前記不飽和脂肪族基および前記飽和脂肪族基は、少なくとも一つの水素原子がフッ素に置換されている。前記不飽和脂肪族基および前記飽和脂肪族基は、直鎖状または環状である。]

40

【請求項 6】

前記パーフルオロポリエーテルは、下記の式 (5) で表される化合物を含む、
請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電池。



[ここで、 R_{12} は、 $C_x F_{2x+1}$ 、もしくは、 $CF_2 - COO - C_x H_{2x+1}$ 、もしくは、 $CH_2 - O - C_x H_{2x+1}$ 、で表される群から選ばれるいずれか一つである。また、 n および m は、それぞれ独立して、1 ~ 3 の整数である。また、繰り返し単位数である p および q は、それぞれ独立して、1 ~ 23 の整数である。]

【請求項 7】

50

前記式(5)において、 R_{12} は CF_3 であり、 $n=3$ であり、 $m=1$ である、請求項6に記載の電池。

【請求項8】

前記電解液は、リチウム塩を含み、

前記リチウム塩は、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ 、 $Li[N-(SO_2F)-(SO_2CF_3)]$ 、からなる群から選ばれる少なくともいずれか一種である、請求項1から7のいずれかに記載の電池。

【請求項9】

組成式(1)により表される前記化合物は、 Li_2MnO_2F 、または、 $Li_2MnO_{2.5}F_{0.5}$ 、または、 $Li_2MnO_{1.5}F_{1.5}$ 、である、請求項1から8のいずれかに記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電池に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、正極にリチウム含有遷移金属酸化物もしくはオリビン型リチウム金属塩を用いて、炭酸エステルやグリコールエーテル等の有機溶媒に対して、液体状難燃剤が添加されている電解液を用いたリチウムイオン電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2012/086602号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来技術においては、高い安全性を有する電池の実現が望まれる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の一様態における電池は、正極活物質を含む正極と、負極と、非水溶媒を含む電解液と、を備え、前記正極活物質は、空間群 $FM3-M$ に属する結晶構造を有する下記の組成式(1)により表される化合物を含み、 $Li_xMe_yO_F \cdots$ 式(1)、ここで、前記 Me は、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Al 、 B 、 Ce 、 Si 、 Zr 、 Nb 、 Pr 、 Ti 、 W 、 Ge 、 Mo 、 Sn 、 Bi 、 Cu 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Y 、 Zn 、 Ga 、 Er 、 La 、 Sm 、 Yb 、 V 、 Cr 、からなる群より選択される一種または二種以上の元素であり、かつ、下記の条件、 $1.7 \leq x \leq 2.2$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.3$ 、 $1 \leq F \leq 2.5$ 、 $0.5 \leq 2$ 、を満たし、前記非水溶媒は、ハイドロフルオロエーテル、ホスファゼン、リン酸エステル、パーフルオロポリエーテル、から選択される少なくとも一種の溶媒を含む。

【発明の効果】

【0006】

本開示によれば、高い安全性を有する電池を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は、実施の形態1における電池の一例である電池10の概略構成を示す断面図である。

【図2】図2は、実施例1の正極活物質の粉末X線回折チャートを示す図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

以下、本開示の実施の形態が、説明される。

【 0 0 0 9 】

(実施の形態 1)

実施の形態 1 における電池は、正極と、負極と、電解液と、を備える。

【 0 0 1 0 】

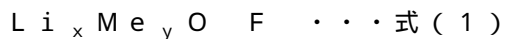
正極は、正極活物質を含む。

【 0 0 1 1 】

電解液は、非水溶媒を含む。

【 0 0 1 2 】

正極活物質は、空間群 F M 3 - M に属する結晶構造を有する下記の組成式 (1) により表される化合物を含む。



【 0 0 1 3 】

ここで、前記 Me は、Mn、Co、Ni、Fe、Al、B、Ce、Si、Zr、Nb、Pr、Ti、W、Ge、Mo、Sn、Bi、Cu、Mg、Ca、Ba、Sr、Y、Zn、Ga、Er、La、Sm、Yb、V、Cr、からなる群より選択される少なくとも一種 (すなわち、当該群より選択される一種または二種以上の元素) であり、

かつ、下記の条件、

$$1.7 \leq x \leq 2.2,$$

$$0.8 \leq y \leq 1.3,$$

$$1 \leq z \leq 2.5,$$

$$0.5 \leq w \leq 2,$$

を満たす。

【 0 0 1 4 】

非水溶媒は、ハイドロフルオロエーテル、ホスファゼン、リン酸エステル、パーフルオロポリエーテル、から選択される少なくとも一種の溶媒を含む。

【 0 0 1 5 】

以上の構成によれば、電解液と組成式 (1) で表される正極活物質との界面において、熱反応の発生が抑制される。このため、電池の安全性を高めることができる。

【 0 0 1 6 】

従来の電解液として用いられる炭酸エステル等の有機溶媒は、低い引火点 (例えば、10 ~ 160) を有する可燃物である。また、Li が引き抜かれた充電状態の従来の正極活物質は、相対的に不安定な構造となり易い。このため、熱的刺激等により、骨格中の酸素原子が電池内に放出される。放出された酸素は可燃物である電解液と大きな発熱を伴う酸化反応を起こす。このため、従来の電解液と従来の正極活物質とを備える構成の電池では、熱反応が発生し易い。これが、電池の安全性を低下させる一つの要因となっていた。

【 0 0 1 7 】

一方で、実施の形態 1 における電解液と正極活物質とを備える電池であれば、熱反応の発生が抑制される。この要因としては、下記が考えられる。

【 0 0 1 8 】

すなわち、実施の形態 1 における正極活物質は、骨格中にフッ素原子を含む。これにより、正極活物質から放出される酸素量が、減少する。さらに、実施の形態 1 における電解液に含まれるハイドロフルオロエーテル、ホスファゼン、リン酸エステル、パーフルオロポリエーテルは、正極活物質のフッ素原子を含む骨格を安定化する働きがある。このため、電解液と正極活物質との間の熱反応が生じ難くなると考えられる。

【 0 0 1 9 】

また、実施の形態 1 の構成によれば、高容量の電池を実現できる。

【 0 0 2 0 】

上述の化合物を含む正極活物質を用いて、例えばリチウムイオン電池を構成する場合、

10

20

30

40

50

3.3 V 程度の酸化還元電位 (Li / Li^+ 基準) を有する。また、概ね、220 mAh / g 以上の容量を有する。

【0021】

なお、上述の化合物は、組成式 (1) において x が 1.7 よりも小さい場合、利用できる Li 量が少なくなる。このため、容量が不十分となる。

【0022】

また、上述の化合物は、組成式 (1) において x が 2.2 より大きい場合 (言い換えれば、 y が 0.8 よりも小さい場合)、利用できる遷移金属の酸化還元反応が少なくなる。この結果、酸素の酸化還元反応を多く利用することになる。これにより、結晶構造が不安定化する。このため、容量が不十分となる。

10

【0023】

また、上述の化合物は、組成式 (1) において y が 1 よりも小さい場合 (言い換えれば、 x が 2 よりも大きい場合)、電気陰性度の高い F の影響が強くなる。この結果、電子伝導性が低下する。このため、容量が不十分となる。

【0024】

また、上述の化合物は、組成式 (1) において y が 2.5 よりも大きい場合 (言い換えれば、 x が 0.5 よりも小さい場合)、電気陰性度の高い F の影響が弱まる。この結果、カチオン - アニオンの相互作用が低下する。これにより、 Li が脱離した際に構造が不安定化する。このため、容量が不十分となる。

【0025】

20

また、実施の形態 1 における正極活物質においては、組成式 (1) で表される化合物は、空間群 $\text{Fm}\bar{3} - \text{M}$ に属する結晶構造 (岩塩型の結晶構造) を有する。

【0026】

組成式 (1) において、 Li と Me の比率は、 $\{\text{Li}_x / \text{Me}_y\}$ で示される。

【0027】

ここで、 $1.7 < x < 2.2$ である。また、 $0.8 < y < 1.3$ である。

【0028】

したがって、 Li と Me の比率は、理論的には、 $1.31 < \{\text{Li}_x / \text{Me}_y\} < 2.75$ であり、1 よりも大きな値となる。

【0029】

30

すなわち、 Me 1 原子あたりの Li 原子数は、例えば、従来の正極活物質である LiMnO_2 に比べて、大きい。

【0030】

組成式 (1) で表される化合物は、 Li と Me が同じサイトに位置していると考えられる。

【0031】

このため、組成式 (1) で表される化合物は、例えば、従来の正極活物質である LiMnO_2 よりも、 Me 1 原子あたりに、より多くの Li を挿入および脱離させることが可能である。

【0032】

40

したがって、実施の形態 1 における電池用の正極活物質は、高容量のリチウムイオン電池を実現するのに、適している。

【0033】

空間群 $\text{R}\bar{3} - \text{M}$ で規定される層状構造では、 Li を多く引き抜いた際に、層状を維持できずに構造崩壊する。

【0034】

一方で、本開示の化合物のような空間群 $\text{Fm}\bar{3} - \text{M}$ で規定される岩塩型の結晶構造であれば、 Li を多く引き抜いても、構造崩壊せずに、構造を安定に維持できる。これにより、高容量の電池を実現できる。

【0035】

50

また、実施の形態 1 における正極活物質は、上述の化合物を、主成分として、含んでもよい。

【0036】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0037】

ここで、「主成分」とは、実施の形態 1 の正極活物質が、例えば、90 重量%以上の割合で、上述の化合物を含んでいる状態を意味する。

【0038】

なお、実施の形態 1 の正極活物質は、上述の化合物を主成分として含みながら、さらに、不可避免的な不純物、または、上述の化合物を合成する際に用いられる出発原料および副生成物および分解生成物など、を含んでいてもよい。

10

【0039】

また、実施の形態 1 における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式 (1) において、 $x + y = 3$ 、を満たす化合物であってもよい。

【0040】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0041】

また、実施の形態 1 においては、Me は、Mn、Co、Ni、Fe、Al、B、Ce、Si、Zr、Nb、Pr、Ti、W、Ge、Mo、Sn、Bi、Cu、Mg、Ca、Ba、Sr、Y、Zn、Ga、Er、La、Sm、Yb、V、Cr、から選ばれる一種の元素

20

【0042】

もしくは、Me は、Mn、Co、Ni、Fe、Al、B、Ce、Si、Zr、Nb、Pr、Ti、W、Ge、Mo、Sn、Bi、Cu、Mg、Ca、Ba、Sr、Y、Zn、Ga、Er、La、Sm、Yb、V、Cr、から選ばれる 2 種以上の固溶体であってもよい。

【0043】

また、実施の形態 1 においては、組成式 (1) により表される化合物は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ 、または、 $\text{Li}_2\text{MnO}_{2.5}\text{F}_{0.5}$ 、または、 $\text{Li}_2\text{MnO}_{1.5}\text{F}_{1.5}$ 、であ

30

【0044】

以上の構成によれば、高容量かつ高い安全性を有する電池を実現できる。

【0045】

また、実施の形態 1 における正極活物質においては、組成式 (1) における Me は、Mn と Co と Ni と Fe から選ばれる一種の元素、または、Ni と Co と Mn とからなる固溶体、または、Ni と Co と Al とからなる固溶体、のうちのいずれかであってもよい。

【0046】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0047】

また、実施の形態 1 における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式 (1) において、 $1.79 < x + y < 2.18$ 、を満たす化合物であってもよい。

40

【0048】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0049】

また、実施の形態 1 における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式 (1) において、 $1.89 < x + y < 2$ 、を満たす化合物であってもよい。

【0050】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0051】

また、実施の形態 1 における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式 (1) に

50

において、０．７９ １、を満たす化合物であってもよい。

【００５２】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【００５３】

実施の形態１における電池は、例えば、リチウムイオン二次電池、非水電解質二次電池、など、として、構成されうる。

【００５４】

すなわち、実施の形態１における電池において、例えば、負極は、リチウムを吸蔵および放出しうる（リチウムを吸蔵および放出する特性を有する）負極活物質またはリチウム金属を含んでもよい。

10

【００５５】

図１は、実施の形態１における電池の一例である電池１０の概略構成を示す断面図である。

【００５６】

図１に示されるように、電池１０は、正極２１と、負極２２と、セパレータ１４と、ケース１１と、封口板１５と、ガスケット１８と、を備えている。

【００５７】

セパレータ１４は、正極２１と負極２２との間に、配置されている。

【００５８】

正極２１と負極２２とセパレータ１４とには、電解液が含浸されている。

20

【００５９】

正極２１と負極２２とセパレータ１４とによって、電極群が形成されている。

【００６０】

電極群は、ケース１１の中に収められている。

【００６１】

ガスケット１８と封口板１５とにより、ケース１１が閉じられている。

【００６２】

正極２１は、正極集電体１２と、正極集電体１２の上に配置された正極活物質層１３と、を備えている。

【００６３】

正極集電体１２は、例えば、金属材料（アルミニウム、ステンレス、アルミニウム合金、など）で作られている。

30

【００６４】

なお、正極集電体１２を省略し、ケース１１を正極集電体として使用することも可能である。

【００６５】

正極活物質層１３は、上述の実施の形態１における正極活物質を含む。

【００６６】

正極活物質層１３は、必要に応じて、例えば、導電剤、イオン伝導補助剤、結着剤、など、を含んでいてもよい。

40

【００６７】

負極２２は、負極集電体１６と、負極集電体１６の上に配置された負極活物質層１７と、を備えている。

【００６８】

負極集電体１６は、例えば、金属材料（銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレス、アルミニウム合金、など）で作られている。

【００６９】

なお、負極集電体１６を省略し、封口板１５を負極集電体として使用することも可能である。

【００７０】

50

負極活物質層 17 は、負極活物質を含んでいる。

【0071】

負極活物質層 17 は、必要に応じて、例えば、導電剤、イオン伝導補助剤、結着剤、など、を含んでいてもよい。

【0072】

負極活物質として、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物、など、が使用されうる。

【0073】

金属材料は、単体の金属であってもよい。もしくは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属、リチウム合金、など、が挙げられる。

10

【0074】

炭素材料の例として、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素、など、が挙げられる。

【0075】

容量密度の観点から、珪素 (Si)、錫 (Sn)、珪素化合物、錫化合物、を好適に使用できる。珪素化合物および錫化合物は、それぞれ、合金または固溶体であってもよい。

【0076】

珪素化合物の例として、 SiO_x (ここで、 $0.05 < x < 1.95$) が挙げられる。また、 SiO_x の一部の珪素を他の元素で置換することによって得られた化合物 (合金又は固溶体) も使用できる。ここで、他の元素とは、ホウ素、マグネシウム、ニッケル、チタン、モリブデン、コバルト、カルシウム、クロム、銅、鉄、マンガン、ニオブ、タンタル、バナジウム、タングステン、亜鉛、炭素、窒素及び錫からなる群より選択される少なくとも 1 種である。

20

【0077】

錫化合物の例として、 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x (ここで、 $0 < x < 2$)、 SnO_2 、 $SnSiO_3$ 、など、が挙げられる。これらから選択される 1 種の錫化合物が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される 2 種以上の錫化合物の組み合わせが、使用されてもよい。

【0078】

また、負極活物質の形状は特に限定されない。負極活物質としては、公知の形状 (粒子状、繊維状、など) を有する負極活物質が使用されうる。

30

【0079】

また、リチウムを負極活物質層 17 に補填する (吸蔵させる) ための方法は、特に限定されない。この方法としては、具体的には、(a) 真空蒸着法などの気相法によってリチウムを負極活物質層 17 に堆積させる方法、(b) リチウム金属箔と負極活物質層 17 とを接触させて両者を加熱する方法がある。いずれの方法においても、熱によってリチウムを負極活物質層 17 に拡散させることができる。また、リチウムを電気化学的に負極活物質層 17 に吸蔵させる方法もある。具体的には、リチウムを有さない負極 22 およびリチウム金属箔 (正極) を用いて電池を組み立てる。その後、負極 22 にリチウムが吸蔵されるように、その電池を充電する。

40

【0080】

正極 21 および負極 22 の結着剤としては、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、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、など、が使用されうる。または、結着剤として、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキル

50

ビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエン、からなる群より選択される２種以上の材料の共重合体が、使用されてもよい。さらに、上述の材料から選択される２種以上の材料の混合物が、結着剤として、使用されてもよい。

【００８１】

正極２１および負極２２の導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック、導電性繊維、フッ化黒鉛、金属粉末、導電性ウイスキー、導電性金属酸化物、有機導電性材料、など、が使用されうる。グラファイトの例としては、天然黒鉛および人造黒鉛が挙げられる。カーボンブラックの例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックが挙げられる。金属粉末の例としては、アルミニウム粉末が挙げられる。導電性ウイスキーの例としては、酸化亜鉛ウイスキーおよびチタン酸カリウムウイスキーが挙げられる。導電性金属酸化物の例としては、酸化チタンが挙げられる。有機導電性材料の例としては、フェニレン誘導体が挙げられる。

10

【００８２】

セパレータ１４としては、大きいイオン透過度および十分な機械的強度を有する材料が使用されうる。このような材料の例としては、微多孔性薄膜、織布、不織布、など、が挙げられる。具体的に、セパレータ１４は、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンで作られていることが望ましい。ポリオレフィンで作られたセパレータ１４は、優れた耐久性を有するだけでなく、過度に加熱されたときにシャットダウン機能を発揮できる。セパレータ１４の厚さは、例えば、１０～３００μm（又は１０～４０μm）の範囲にある。セパレータ１４は、１種の材料で構成された単層膜であってもよい。もしくは、セパレータ１４は、２種以上の材料で構成された複合膜（または、多層膜）であってもよい。セパレータ１４の空孔率は、例えば、３０～７０％（又は３５～６０％）の範囲にある。「空孔率」とは、セパレータ１４の全体の体積に占める空孔の体積の割合を意味する。「空孔率」は、例えば、水銀圧入法によって測定される。

20

【００８３】

実施の形態１における電解液に含まれる非水溶媒は、ハイドロフルオロエーテル、ホスファゼン、リン酸エステル、パーフルオロポリエーテル、から選択される少なくとも一種の溶媒（難燃溶媒）を含む。

30

【００８４】

また、実施の形態１における電解液は、非水溶媒における難燃溶媒以外の成分として、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル、エーテル、ニトリルから成る群から選択される少なくとも一種を含んでいてもよい。

【００８５】

なお、実施の形態１における電解液においては、非水溶媒の全体積に対する、ハイドロフルオロエーテル、ホスファゼン、リン酸エステル、パーフルオロポリエーテル、から選択される少なくとも一種の溶媒の体積比率は、５％以上、かつ、８０％以下、であってもよい。

40

【００８６】

また、実施の形態１における電解液においては、非水溶媒の全体積に対する、ハイドロフルオロエーテル、ホスファゼン、リン酸エステル、パーフルオロポリエーテル、から選択される少なくとも一種の溶媒の体積比率は、５０％以上、かつ、８０％以下、であってもよい。

【００８７】

以上の構成によれば、電解液の安全性をより高めることができる。すなわち、電池設計上において、特に、安全性が重視される際には、この範囲で、電解液の組成設計をすればよい。

【００８８】

50

実施の形態 1 においては、非水溶媒は、炭酸エステル、エステル、エーテル、ニトリル、から成る群から選択される少なくとも一種を含んでもよい。

【0089】

このとき、実施の形態 1 における電解液においては、非水溶媒の全体積に対する、ハイドロフルオロエーテル、ホスファゼン、リン酸エステル、パーフルオロポリエーテル、から選択される少なくとも一種の溶媒の体積比率は、5%以上、かつ、30%以下、であってもよい。

【0090】

以上の構成によれば、電解液の性能を高めることができる。すなわち、電池設計上において、特に、電解液性能が求められる際には、この範囲で、電解液の組成設計をすればよい。

10

【0091】

実施の形態 1 における電解液に含まれるハイドロフルオロエーテルは、下記の式(2)で表される化合物を含んでもよい。

$R_1 - O - R_2$ ・・・式(2)

【0092】

ここで、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、芳香族基または不飽和脂肪族基または飽和脂肪族基を示す。

【0093】

前記芳香族基および前記不飽和脂肪族基および前記飽和脂肪族基は、少なくとも一つの水素原子がフッ素に置換されている。

20

【0094】

前記不飽和脂肪族基および前記飽和脂肪族基は、直鎖状または環状である。

【0095】

なお、前記芳香族基および前記不飽和脂肪族基および前記飽和脂肪族基は、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子または珪素原子を含んでもよい。

【0096】

例えば、 R_1 および R_2 は、フッ化アルキル基である。

【0097】

ハイドロフルオロエーテルは、例えば、 $C_6F_{13} - O - CH_3$ 、 $C_6F_{13} - O - C_2H_5$ 、 $CH_3 - O - C_6F_{12} - O - CH_3$ 、 $CH_3 - O - C_3F_6 - O - C_3F_6 - O - CH_3$ 、 $C_3HF_6 - O - C_2H_4 - O - C_3HF_6$ 、 $C_3HF_6 - O - C_3H_6 - O - C_3HF_6$ 、 $CF_3 - O - C_2HF_3 - O - C_2H_4 - O - C_2HF_3 - O - CF_3$ 、 $C_3F_7 - O - C_2HF_3 - O - C_2H_4 - O - C_2HF_3 - O - C_3F_7$ 、 $C_6HF_{12} - O - C_2H_4 - O - C_6HF_{12}$ 、 $C_3F_7 - O - C_2HF_3 - O - C_2H_4 - O - C_3HF_6$ 、 $C_7H_3F_{12} - O - CH_3$ 、 $C_9H_3F_{16} - O - CH_3$ 、 $C_3HF_6 - O - CH_2CH(-O - C_3HF_6)CH_2 - O - C_3HF_6$ 、 $C(CH_2 - O - C_3HF_6)_4$ 、 $CH_3C(CH_2 - O - C_3HF_6)_3$ 、 $C_2HF_4 - O - C_2H_4 - O - C_2HF_4$ 、 $C_2HClF_3 - O - C_2H_4 - O - C_2HClF_3$ 、 $C_4F_9 - O - C_2H_4 - O - C_4F_9$ 、 $CF_3CH_2 - O - CF_2CHF_2$ 、 $CHF_2CF_2CH_2 - OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2 - O - CF_2CH_2CF_3$ 、 $CF_3CH_2 - O - CHFCH_2FCH_2F$ 、 $CF_3CH_2 - O - CF_2CH_2CF_3$ 、 $CF_3CH_2 - O - CH_2CHFCH_2CF_3$ 、 $CF_3CHFCH_2 - O - CH_2CH_2O - CF_2CHFCH_2CF_3$ 、 $CF_3CHFCH_2CF_2 - (O - CH_2CH_2O)_2 - CF_2CHFCH_2CF_3$ 、 $CF_3CHFCH_2CF_2 - (O - CH_2CH_2O)_3 - CF_2CHFCH_2CF_3$ 、 $CHF_2CF_2 - O - CH_2CH_2O - CF_2CHF_2$ 、 $CHF_2CF_2 - (O - CH_2CH_2O)_2 - CF_2CHF_2$ 、 $CHF_2CF_2 - (O - CH_2CH_2O)_3 - CF_2CHF_2$ 、など、であってもよい。また、ハイドロフルオロエーテルは、ここに挙げたもののみに限定されず、フッ素を含有する他のエーテルを用いてもよい。

30

40

【0098】

50

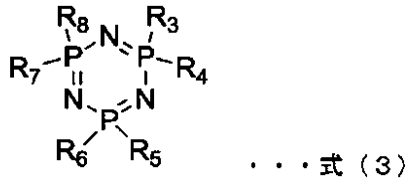
なお、ハイドロフルオロエーテルは、単一の化合物であってもよいし、2つ以上の異なる置換基を有する化合物であってもよいし、置換基が同じであり構造異性体である2つ以上の化合物であってもよい。

【0099】

実施の形態1における電解液に含まれるホスファゼンは、下記の式(3)で表されるシクロトリホスファゼン化合物を含んでもよい。

【0100】

【化1】



10

【0101】

ここで、 $R_3 \sim R_8$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、もしくは、芳香族基または不飽和脂肪族基または飽和脂肪族基を示す。

【0102】

前記不飽和脂肪族基および前記飽和脂肪族基は、直鎖状または環状である。

20

【0103】

なお、前記芳香族基および前記不飽和脂肪族基および前記飽和脂肪族基は、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子または珪素原子を含んでもよい。

【0104】

例えば、式(3)中、 $R_3 \sim R_8$ は、独立して、フッ素、塩素、および、炭素原子数1~16のアルコキシ基(OR)またはフェノキシ基、から選ばれる1つである。 $R_3 \sim R_8$ のうち、アルコキシ基およびフェノキシ基の基数が2以下であることで、難燃性を向上させることができる。

【0105】

具体的には、式(3)で示されるホスファゼンは、 $R_3 \sim R_8$ のうちの全てがフッ素であってもよいし、あるいは、一つが塩素で残りの五つが独立してフッ素であってもよいし、あるいは、二つが塩素で残りの四つが独立してフッ素であってもよいし、あるいは、三つが塩素で残りの三つが独立してフッ素であってもよい。また、それらの混合物であってもよい。また、 $R_3 \sim R_8$ のうちの一つがエトキシ基で残りの五つがフッ素であってもよいし、あるいは、一つがフェノキシ基で残りの五つがフッ素であってもよい。

30

【0106】

なお、ホスファゼンは、単一の化合物であってもよいし、2つ以上の異なる置換基を有する化合物であってもよいし、置換基が同じであり構造異性体である2つ以上の化合物であってもよい。

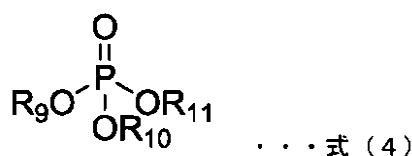
【0107】

40

実施の形態1における電解液に含まれるリン酸エステルは、下記の式(4)で表される化合物を含んでもよい。

【0108】

【化2】



【0109】

50

ここで、 $R_9 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立して、芳香族基または不飽和脂肪族基または飽和脂肪族基を示す。

【0110】

前記不飽和脂肪族基および前記飽和脂肪族基は、直鎖状または環状である。

【0111】

なお、前記芳香族基および前記不飽和脂肪族基および前記飽和脂肪族基は、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子または珪素原子を含んでいてもよい。

【0112】

例えば、リン酸エステルは、フッ素化リン酸エステル系溶媒であってもよい。フッ素化リン酸エステル系溶媒は、非プロトン性極性溶媒である。

10

【0113】

なお、リン酸エステルは、単一の化合物であってもよいし、2つ以上の異なる置換基を有する化合物であってもよいし、置換基が同じであり構造異性体である2つ以上の化合物であってもよい。

【0114】

また、式(4)において、 $R_9 \sim R_{11}$ で表される置換基は、 $CF_3 - CH_2 -$ で表されるトリフルオロエチル基であってもよい。

【0115】

この構成によれば、電気化学的安定性の点、リチウムカチオンに対しての相互作用の強さの点、難燃性の点で優れる。

20

【0116】

実施の形態1における電解液に含まれうるパーフルオロポリエーテル溶媒は、下記の式(5)で表される化合物を含んでもよい。

$R_{12} - O - (C_n F_{2n} - O -)_p - (C_m F_{2m} - O -)_q - R_{12} \cdots$ 式(5)

【0117】

ここで、 R_{12} は、 $C_x F_{2x+1}$ 、もしくは、 $CF_2 - COO - C_x H_{2x+1}$ 、もしくは、 $CH_2 - O - C_x H_{2x+1}$ 、で表される群から選ばれるいずれか一つである。

【0118】

また、 n および m は、それぞれ独立して、1～3の整数である。

30

【0119】

また、繰り返し単位数である p および q は、それぞれ独立して、1～23の整数である。

【0120】

リチウム二次電池の一般的な使用温度を考慮すると、パーフルオロポリエーテル溶媒の沸点は、80以上であってもよい。このため、パーフルオロポリエーテルの分子量は、およそ400以上であってもよい。一般に、分子量が大きくなると粘度が上昇することから、分子量は1500よりも小さくてもよい。上に例示したパーフルオロポリエーテル溶媒分子の化学式中、繰り返し単位である、 m および n は、化合物の分子量が概ね400以上1500以下となるように選択されてもよい。また、ブロックコポリマーであってもランダムコポリマーであってもよい。

40

【0121】

なお、パーフルオロポリエーテルは、単一の化合物であってもよいし、2種以上の異なる置換基を有する化合物であってもよいし、置換基が同じであり構造異性体である2種以上の化合物であってもよい。

【0122】

また、式(5)において、 R_{12} は CF_3 であり(すなわち、 R_{12} において、 $x=1$)、 $n=3$ であり、 $m=1$ であってもよい。

【0123】

ここで、重量平均分子量(M_w)は、各分子の分子量に各分子の重量を掛け合わせた上

50

で全て足し合わせたものを、その全重量で割ることにより求められる分子量である。

【0124】

実験的には、ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography: GPC) と呼ばれる測定により、求めることができる。これは、分子サイズの差に基づいて分離を行なう液体クロマトグラフィーの一種であり、高分子物質の分子量分布および平均分子量分布を測定する手法である。また、この装置に光散乱検出器を併用することにより、高分子物質の絶対分子量分布および重量平均分子量、回転半径などの情報を得ることができる。

【0125】

パーフルオロポリエーテルは、例えば、パーフルオロオレフィンの光酸化を用いた反応またはパーフルオロアルカンのエポキシドのアニオン重合反応、など、公知の反応で合成することができる。また、上記の反応で合成した生成物は反応の進行度合いによって重合度 (つまり、生成物の分子量) がばらついているが、精密蒸留ないしはカラム精製によって所望の分子量の生成物を得ることができる。

【0126】

なお、実施の形態 1 における電解液は、リチウム塩を、さらに含んでもよい。

【0127】

リチウム塩は、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Li}[\text{N}-(\text{SO}_2\text{F})-(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ 、からなる群から選ばれる少なくともいずれか一種であってもよい。

【0128】

リチウム塩としては、例として、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、など、が挙げられる。上記リチウム塩は、一種、または、二種以上の混合物として使用してもよい。

【0129】

なお、リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ であれば、化学的安定性を向上できる。

【0130】

なお、実施の形態 1 における電池は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型、など、種々の形状の電池として、構成されうる。

【0131】

<化合物の作製方法>

以下に、実施の形態 1 の正極活物質に含まれる上述の化合物の製造方法の一例が、説明される。

【0132】

組成式 (1) で表される化合物は、例えば、次の方法により、作製されうる。

【0133】

Li を含む原料、 F を含む原料、および、 Me を含む原料を用意する。例えば、 Li を含む原料としては、 Li_2O 、 Li_2O_2 等の酸化物、 LiF 、 Li_2CO_3 、 LiOH 等の塩類、 LiMeO_2 、 LiMe_2O_4 等のリチウム複合遷移金属酸化物、など、が挙げられる。また、 F を含む原料としては、 LiF 、遷移金属フッ化物、など、が挙げられる。 Me を含む原料としては、 Me_2O_3 等の各種の酸化状態の酸化物、 MeCO_3 、 MeNO_3 等の塩類、 $\text{Me}(\text{OH})_2$ 、 MeOOH 等の水酸化物、 LiMeO_2 、 LiMe_2O_4 等のリチウム複合遷移金属酸化物、など、が挙げられる。例えば、 Me が Mn の場合には、 Mn を含む原料としては、 Mn_2O_3 等の各種の酸化状態の酸化マンガン、 MnCO_3 、 MnNO_3 等の塩類、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 MnOOH 等の水酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム複合遷移金属酸化物、など、が挙げられる。

【0134】

10

20

30

40

50

これらの原料を、組成式(1)に示したモル比となるように、原料を秤量する。

【0135】

これにより、組成式(1)における「x、y、 α 、および β 」を、組成式(1)で示す範囲において、変化させることができる。

【0136】

秤量した原料を、例えば、乾式法または湿式法で混合し、10時間以上メカノケミカルに反応させることで、組成式(1)で表される化合物を得ることができる。例えば、ボールミルなどの混合装置を使用することができる。

【0137】

用いる原料、および、原料混合物の混合条件を調整することにより、実質的に、組成式(1)で表される化合物を得ることができる。

10

【0138】

前駆体にリチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、各種元素のミキシングのエネルギーを、より低下させることができる。これにより、より純度の高い、組成式(1)で表される化合物が、得られる。

【0139】

得られた組成式(1)で示される化合物の組成は、例えば、ICP発光分光分析法および不活性ガス溶融-赤外線吸収法により決定することができる。

【0140】

また、粉末X線分析によって結晶構造の空間群を決定することにより、組成式(1)で示される化合物を同定することができる。

20

【0141】

以上のように、実施の形態1のある一様態における正極活物質の製造方法は、原料を用意する工程(a)と、原料をメカノケミカルに反応させることにより正極活物質を得る工程(b)と、を包含する。

【0142】

また、上述の工程(a)は、LiおよびFを含む原料とMeを含む原料とを、Meに対してLiが1.31以上2.33以下のモル比となる割合で混合し、混合原料を調整する工程を、包含してもよい。

【0143】

30

このとき、上述の工程(a)は、原料となるリチウム遷移金属複合酸化物を、公知の方法で作製する工程を、包含してもよい。

【0144】

また、上述の工程(a)においては、Meに対してLiが1.7以上2.0以下のモル比となる割合で混合し、混合原料を調整する工程を、包含してもよい。

【0145】

また、上述の工程(b)においては、ボールミルを用いてメカノケミカルに原料を反応させる工程を、包含してもよい。

【0146】

以上のように、組成式(1)で表される化合物は、前駆体(例えば、LiF、Li₂O、酸化遷移金属、リチウム複合遷移金属、など)を、遊星型ボールミルを用いて、メカノケミカルの反応をさせることによって、合成され得る。

40

【0147】

このとき、前駆体の混合比を調整することで、より多くのLi原子を含ませることができる。

【0148】

一方、上記の前駆体を固相法で反応させる場合は、より安定な化合物に分解される。

【0149】

すなわち、前駆体を固相法で反応させる作製方法などでは、空間群Fm $\bar{3}$ -Mに属する結晶構造を有し、かつ、組成式(1)で表される化合物を、得ることはできない。

50

【実施例】

【0150】

実施例1

〔正極活物質の作製〕

LiFとLiMnO₂をLiF/LiMnO₂ = 1.0/1.0モル比でそれぞれ秤量した。

【0151】

得られた原料を、適量の3mmのジルコニア製ボールと共に、45ccジルコニア製容器に入れ、アルゴングローブボックス内で密閉した。

【0152】

アルゴングローブボックスから取り出し、遊星型ボールミルで、600rpmで30時間処理した。

【0153】

得られた化合物に対して、粉末X線回折測定を実施した。

【0154】

測定の結果が、図2に示される。

【0155】

得られた化合物の空間群は、FM3-Mであった。

【0156】

また、得られた化合物の組成を、ICP発光分光分析法および不活性ガス溶融赤外線吸収法により求めた。

【0157】

その結果、得られた化合物の組成は、Li₂MnO₂Fであった。

【0158】

〔熱安定性評価〕

非水電解液の熱安定性を評価した。

【0159】

熱安定性評価は、Seiko Instrument社製の示差走査熱量計DSC-6200を用いた熱量測定により、実施した。

【0160】

正極/対極リチウムのコイン電池で、5.2Vまで充電した。充電状態でセルを分解し、溶媒を洗浄し、真空乾燥した。これにより、充電状態のLi₂MnO₂Fを作製した。

【0161】

ステンレス製密封容器の中に、充電状態のLi₂MnO₂Fと、非水溶媒試料として0.5μLのハイドロフルオロエーテル(CF₃CH₂-O-CF₂CHF₂)とを封入した。

【0162】

毎分30ccのArガス流通下で、昇温速度を10/minとして、室温から600まで昇温させた。

【0163】

室温から300まで得られた発熱ピークを積算し、正極活物質重量あたりの発熱量として、実施例1の非水電解液の発熱量を評価した。

【0164】

実施例2

非水溶媒試料として、下記の式(6)で表されるホスファゼンを用いた。

【0165】

これ以外は、実施例1と同様にして、発熱量を評価した。

【0166】

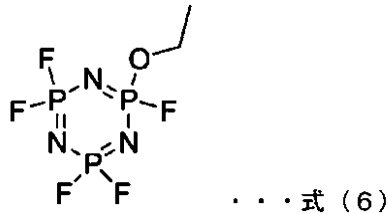
10

20

30

40

【化 3】



【0167】

実施例 3

10

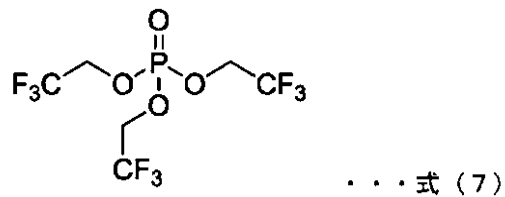
非水溶媒試料として、下記の式 (7) で表されるリン酸エステルを用いた。

【0168】

これ以外は、実施例 1 と同様にして、発熱量を評価した。

【0169】

【化 4】



20

【0170】

実施例 4

非水溶媒試料として、重量平均分子量が 1020 のパーフルオロポリエーテル (ソルベイスペシャルティポリマーズ社製ガルデン LS-230) を用いた。

【0171】

これ以外は、実施例 1 と同様にして、発熱量を評価した。

【0172】

実施例 5

非水溶媒試料として、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチカーボネート (EMC) とハイドロフルオロエーテル ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CHF}_2$) との混合溶媒を用いた。

30

【0173】

なお、全非水溶媒中のハイドロフルオロエーテルの体積比率は、30%とした。

【0174】

これ以外は、実施例 1 と同様にして、発熱量を評価した。

【0175】

実施例 6

全非水溶媒中のハイドロフルオロエーテルの体積比率は、80%とした。

【0176】

40

これ以外は、実施例 5 と同様にして、発熱量を評価した。

【0177】

実施例 7

正極活物質として、空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{-M}$ に属する結晶構造を有する $\text{Li}_{2.5}\text{MnO}_{4.5}\text{F}_{0.5}$ を用いた。

【0178】

これ以外は、実施例 1 と同様にして、発熱量を評価した。

【0179】

実施例 8

正極活物質として、空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{-M}$ に属する結晶構造を有する $\text{Li}_{2.5}\text{MnO}_{4.5}\text{F}_{0.5}$

50

1.5を用いた。

【0180】

これ以外は、実施例1と同様にして、発熱量を評価した。

【0181】

実施例9

ハイドロフルオロエーテル($\text{CF}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CHF}_2$)とジメチルカーボネート(DMC)との混合溶媒(体積比率80対20)に対し、 1.0mol/L のLiPF₆を溶解させた非水電解液を用いた。

【0182】

これ以外は、実施例1と同様にして、発熱量を評価した。

10

【0183】

比較例1

非水溶媒試料として、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチカーボネート(EMC)との混合非水溶媒を用いた。

【0184】

これ以外は、実施例1と同様にして、発熱量を評価した。

【0185】

比較例2

非水溶媒試料として、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチカーボネート(EMC)との混合非水溶媒を用いた。

20

【0186】

これ以外は、実施例7と同様にして、発熱量を評価した。

【0187】

比較例3

非水溶媒試料として、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチカーボネート(EMC)との混合非水溶媒を用いた。

【0188】

これ以外は、実施例8と同様にして、発熱量を評価した。

【0189】

【表 1】

	正極	非水電解液		発熱量 [mJ/mg]
		非水溶媒	難燃溶媒の 体積比率 [%]	
実施例 1	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	ハイドロフルオロエーテル	100	23
実施例 2	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	ホスファゼン	100	27
実施例 3	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	リン酸エステル	100	85
実施例 4	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	パーフルオロポリエーテル	100	21
実施例 5	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	EC+EMC+ ハイドロフルオロエーテル	30	77
実施例 6	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	EC+EMC+ ハイドロフルオロエーテル	80	57
実施例 7	$\text{Li}_2\text{MnO}_{2.5}\text{F}_{0.5}$	ハイドロフルオロエーテル	100	65
実施例 8	$\text{Li}_2\text{MnO}_{1.5}\text{F}_{1.5}$	ハイドロフルオロエーテル	100	72
実施例 9	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	DMC+ ハイドロフルオロエーテル	80	67
比較例 1	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	EC+EMC	0	110
比較例 2	$\text{Li}_2\text{MnO}_{2.5}\text{F}_{0.5}$	EC+EMC	0	173
比較例 3	$\text{Li}_2\text{MnO}_{1.5}\text{F}_{1.5}$	EC+EMC	0	137

【0190】

表 1 に示されるように、難燃溶媒を用いた実施例 1 ~ 4 の発熱量は、比較例 1 の発熱量よりも小さい。

【0191】

この理由としては、電解液と正極活物質との間の熱反応が生じ難くなったため、と考えられる。

【0192】

また、実施例 5 および 6 と比較例 1 との結果から、カーボネート溶媒と難燃溶媒との混合溶媒の場合でも発熱量が減少することがわかる。かつ、全溶媒体積における難燃溶媒の占める割合が多いほど、発熱量を減少させる効果が大きいことがわかる。この発熱量の減少効果は、カーボネート溶媒の一部が、酸素と反応しにくい難燃溶媒に置換されていることに起因しており、少量でも置換さえされていれば効果を得ることができる。

【0193】

実施例 7 と比較例 2、および、実施例 8 と比較例 3 を、それぞれ比較した場合も同様に、熱量が小さくなっている。ここから、 $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{O}_z\text{F}$ における、 x および y の値に関わらず、発熱量の減少効果が得られることがわかる。

【0194】

実施例 10

非水電解液を含むリチウム二次電池の実施例について、以下、説明する。

【0195】

正極活物質として、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ を用いた。

【0196】

正極活物質と導電助剤アセチレンブラックと結着剤ポリフッ化ビニリデンとを、重量比7：2：1となるように秤量し、NMP溶媒中に分散させて、スラリーを作製した。

【0197】

塗工機を用い、作製したスラリーを、Al集電体上に塗工した。

【0198】

塗工した極板を圧延機で圧延し、直径12.5mmの円形状に打ち抜いた。これにより、正極を得た。

【0199】

また、厚さ300μmのリチウム金属箔を、直径14.0mmの円形状に打ち抜いた。これにより、負極を得た。

【0200】

上記の正極と負極とを、ポリエチレン微多孔膜のセパレータを介して対向させた。これにより、実施の形態1において説明した構成の電極群を作製した。

【0201】

電解液として、環状溶媒であるフルオロエチレンカーボネート(FEC)と鎖状溶媒である(2,2,2-トリフルオロエチル)メチルカーボネート(FEMC)とを混合した非水溶媒(体積比20：80)に、全溶媒体積における体積比率が5%となるように、ハイドロフルオロエーテル($\text{CF}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CHF}_2$)を加えた混合溶媒に対して、1.0mol/LのLiPF₆を溶解した非水電解液を用いた。

【0202】

上記の電極群に、上記の非水電解液を注液後に、封口して、実施例10のコイン型リチウム二次電池を作製した。

【0203】

実施例11

ハイドロフルオロエーテル($\text{CF}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CHF}_2$)の代わりに、上述の式(6)で表されるホスファゼンを加えた。

【0204】

これ以外は、実施例10と同様にして、実施例11のコイン型リチウム二次電池を作製した。

【0205】

実施例12

ハイドロフルオロエーテル($\text{CF}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CHF}_2$)の代わりに、上述の式(7)で表されるリン酸エステルを加えた。

【0206】

これ以外は、実施例10と同様にして、実施例12のコイン型リチウム二次電池を作製した。

【0207】

比較例4

電解液として、環状溶媒であるフルオロエチレンカーボネート(FEC)と鎖状溶媒である(2,2,2-トリフルオロエチル)メチルカーボネート(FEMC)とを混合した非水溶媒(体積比20：80)に対して、1.0mol/LのLiPF₆を溶解した非水電解液を用いた。

【0208】

これ以外は、実施例10と同様にして、比較例4のコイン型リチウム二次電池を作製した。

【0209】

<充放電試験>

以上のように作製した実施例10～12および比較例4のリチウム二次電池の充放電試験を、以下の条件で、実施した。

【 0 2 1 0 】

充放電試験は、25 の恒温槽内で、行なった。

【 0 2 1 1 】

充電は、正極活物質の理論容量に対して0.05Cレートとなる電流値で、定電流で行なった。充電上限電圧は、5.2Vとした。

【 0 2 1 2 】

放電は、充電と同じく0.05Cレートで行なった。放電下限電圧は、1.5Vとした。

【 0 2 1 3 】

初回放電容量として、それぞれ、正極活物質1gあたりの容量に換算した値(mAh/g)を算出した。 10

【 0 2 1 4 】

結果は、以下の表2に示される。

【 0 2 1 5 】

【表2】

	非水溶媒	放電容量 [mAh/g]
実施例10	FEC+FEMC+ ハイドロフルオロエーテル	338
実施例11	FEC+FEMC+ ホスファゼン	344
実施例12	FEC+FEMC+ リン酸エステル	343
比較例4	FEC+FEMC	342

【 0 2 1 6 】

表2に示すように、実施例10～12は、いずれも、比較例4と同等の放電容量の値を示した。

【 0 2 1 7 】

このことは、非水電解液が難燃溶媒を含んでいても、電池の充放電動作に耐えうる十分な電気化学安定性を有していることを、示している。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 1 8 】

本開示の電池は、例えば、リチウム二次電池などとして、好適に利用されうる。

【符号の説明】

【 0 2 1 9 】

- 10 電池
- 11 ケース
- 12 正極集電体
- 13 正極活物質層
- 14 セパレータ
- 15 封口板
- 16 負極集電体
- 17 負極活物質層
- 18 ガスケット

10

20

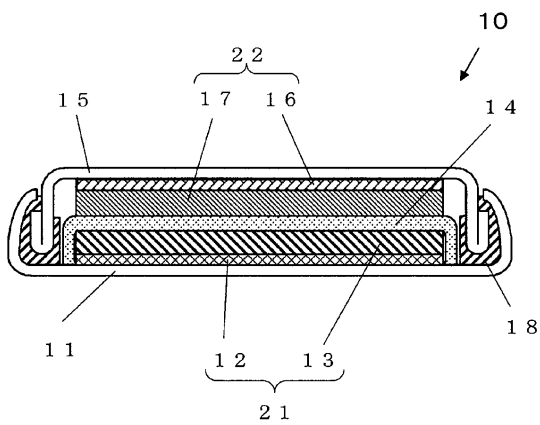
30

40

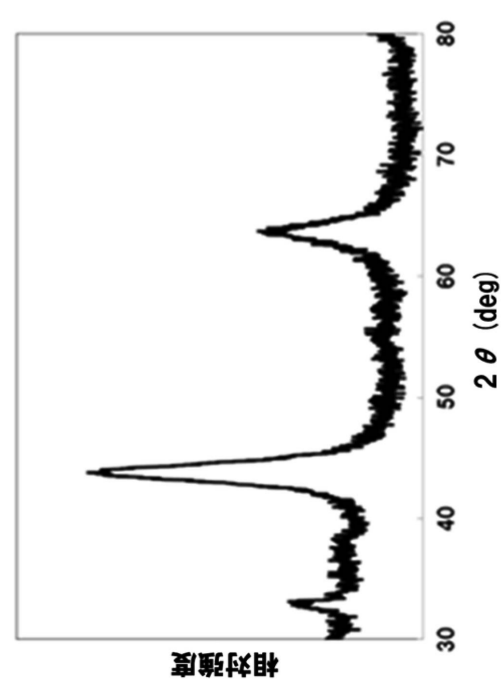
50

- 2 1 正極
2 2 負極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/525 (2010.01) H 0 1 M 4/525

(74)代理人 100184985

弁理士 田中 悠

(74)代理人 100202197

弁理士 村瀬 成康

(72)発明者 鈴木 拡哲

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 夏井 竜一

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 北條 伸彦

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 1 2 8 0 2 3 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 1 2 0 3 1 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 0 1 4 8 5 1 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 1 6 4 9 2 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 0 1 8 6 5 6 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 1 4 5 5 0 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

H 0 1 M 4 / 5 0 5

H 0 1 M 4 / 5 2 5

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9