

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5309704号
(P5309704)

(45) 発行日 平成25年10月9日 (2013. 10. 9)

(24) 登録日 平成25年7月12日 (2013. 7. 12)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 10/0569 (2010. 01) HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/052 (2010. 01) HO 1 M 10/052

請求項の数 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-147912 (P2008-147912)	(73) 特許権者	000002853
(22) 出願日	平成20年6月5日 (2008. 6. 5)		ダイキン工業株式会社
(65) 公開番号	特開2009-206071 (P2009-206071A)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(43) 公開日	平成21年9月10日 (2009. 9. 10)		梅田センタービル
審査請求日	平成22年4月20日 (2010. 4. 20)	(74) 代理人	110000914
(31) 優先権主張番号	特願2008-17751 (P2008-17751)		特許業務法人 安富国際特許事務所
(32) 優先日	平成20年1月29日 (2008. 1. 29)	(72) 発明者	高 明天
(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	坂田 英郎
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池の非水電解液用溶媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非フッ素環状カーボネート (I) と非フッ素鎖状カーボネート (II) と 1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (III) を含む非水電解液用溶媒であって、(I) と (II) と (III) の合計を 100 体積% としたときに、非フッ素環状カーボネート (I) が 10～50 体積%、非フッ素鎖状カーボネート (II) が 49.9～89.9 体積%、および 1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (III) が 0.1 体積% 以上で 30 体積% 未満であるリチウム二次電池の非水電解液用溶媒。

【請求項 2】

非フッ素環状カーボネート (I) が、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートの 1 種または混合物である請求項 1 記載の非水電解液用溶媒。

【請求項 3】

非フッ素鎖状カーボネート (II) が、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびジエチルカーボネートの 1 種または混合物である請求項 1 または 2 記載の非水電解液用溶媒。

【請求項 4】

1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (III) が、1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートである請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解液用溶媒。

10

20

【請求項 5】

1, 2-ジメチルー 1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (I I I) が、c i s-体である請求項 4 記載の非水電解液用溶媒。

【請求項 6】

1, 2-ジメチルー 1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (I I I) が、t r a n s-体である請求項 4 記載の非水電解液用溶媒。

【請求項 7】

(I) と (I I) と (I I I) の合計を 100 体積%としたときに、非フッ素環状カーボネート (I) が 10～40 体積%、非フッ素鎖状カーボネート (I I) が 59.9～89.9 体積%、および 1, 2-ジアルキルー 1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (I I I) が 0.1 体積%以上で 10 体積%未満である請求項 1～6 のいずれかに記載の非水電解液用溶媒。

10

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載の非水電解液用溶媒と電解質塩を含むリチウム二次電池の非水電解液。

【請求項 9】

請求項 8 記載の非水電解液を用いたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、リチウム二次電池の非水電解液用溶媒、およびその溶媒を含む非水電解液、さらにはその非水電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池用の非水電解液に対する要求特性は年々厳しくなっている。そうした要求特性の 1 つとして、負極金属表面に形成される保護膜に金属がデンドライト状に析出し、電池のレート特性、さらにはサイクル特性が低下することがあるほか、最悪の場合、デンドライトが正極上に達し短絡が起こり発火する危険性があり、これらの問題を解決することが求められている。

【0003】

30

この問題の解決方法として、優秀な電解質塩溶解用溶媒であるエチレンカーボネートをフッ素化することにより、デンドライトの形成を抑制したり、サイクル特性の向上を図ろうとしたりしている (特許文献 1～5)。

【0004】

エチレンカーボネートのフッ素化は、被膜 (保護膜) 形成能を高めるためにモノフルオロ化からジフルオロ化に進んできている (特許文献 1～3)。

【0005】

しかし、ジフルオロエチレンカーボネートは、加水分解性が不安定で高く使用しにくく、合成・精製が困難であるにも拘わらず、被膜形成能はモノフルオロエチレンカーボネートと変わらないため、利用が進んでいない。

40

【0006】

フッ素化は置換エチレンカーボネートについても記載されており (特許文献 4～5)、特許文献 4 には非常に広範囲の一般式が提案されており、その例示化合物も多数列挙されているが、実際に実施例で使用されているフッ素化エチレンカーボネートは特許文献 1～3 と同様のモノフルオロエチレンカーボネートおよびジフルオロエチレンカーボネートだけである。

【0007】

特許文献 5 には、デンドライトの形成を抑制する効果があるとして、置換基としてメチル基を有するフルオロエチレンカーボネートが記載されている。しかし、この特許文献 5 でも実施例で実際に使用されているフッ素化エチレンカーボネートは 1-メチルー 2, 2

50

ージフルオロエチレンカーボネート1つだけである。また、フッ素化エチレンカーボネートの配合量も10体積%以上、好ましくは30体積%以上と多く配合されている。

【0008】

【特許文献1】特開平7-240232号公報

【特許文献2】特開2003-168480号公報

【特許文献3】特開2004-319317号公報

【特許文献4】特開2007-188873号公報

【特許文献5】特開平8-306364号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

本発明は、放電容量、レート特性、サイクル特性に特異的に優れ、また安全性にも優れたリチウム二次電池を与える非水電解液用溶媒、その溶媒を用いた非水電解液、さらにはリチウム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】

本発明は、非フッ素環状カーボネート(I)と非フッ素鎖状カーボネート(II)と1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート(III)を含む非水電解液用溶媒であって、(I)と(II)と(III)の合計を100体積%としたときに、非フッ素環状カーボネート(I)が10~50体積%、非フッ素鎖状カーボネート(II)が49.9~89.9体積%、および1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート(III)が0.1体積%以上で30体積%未満であるリチウム二次電池の非水電解液用溶媒に関する。

20

【0011】

非フッ素環状カーボネート(I)としては、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートの1種または混合物が、サイクル特性が良好な点から好ましい。

【0012】

非フッ素鎖状カーボネート(II)としては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびジエチルカーボネートの1種または混合物が、レート特性が良好な点から好ましい。

30

【0013】

また、1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート(III)としては、粘度が低い点から1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートが好ましい。

【0014】

また、1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート(III)にはtrans-体とcis-体があり、いずれも電極上への被膜形成効果による抵抗の低減化効果のほか、安全性向上効果を奏する。

【0015】

(I)と(II)と(III)の比率としては、(I)と(II)と(III)の合計を100体積%としたときに、非フッ素環状カーボネート(I)が10~40体積%、非フッ素鎖状カーボネート(II)が59.9~89.9体積%、および1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート(III)が0.1体積%以上で10体積%未満であることが、低温特性が良好な点から好ましい。

40

【0016】

本発明はまた、これらの非水電解液用溶媒と電解質塩を含むリチウム二次電池の非水電解液にも関する。

【0017】

さらにまた本発明は、本発明の非水電解液を用いたリチウム二次電池にも関する。

【発明の効果】

50

【0018】

本発明によれば、1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (II I) が特異的に加水分解されにくく、この1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (III) と非フッ素環状カーボネート (I) と非フッ素鎖状カーボネート (II) とを特定割合で併用することにより、放電容量、レート特性、サイクル特性、安全性にも特異的に優れたリチウム二次電池を与える非水電解液用溶媒、その溶媒を用いた電解液、さらにはリチウム二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の非水電解液用溶媒は、非フッ素環状カーボネート (I) と非フッ素鎖状カーボネート (II) と1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (III) とを特定割合で含む。

【0020】

以下各成分および配合割合について説明する。

【0021】

(I) 非フッ素環状カーボネート

非フッ素系環状カーボネート (I) 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、ビニルエチレンカーボネートなどの1種または2種以上があげられる。なかでも、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) は誘電率が高く、また電解質塩の溶解性に特に優れており、本発明の電解液に好ましい。

【0022】

この非フッ素環状カーボネートは、電解質塩の溶解力に優れるほか、レート特性の向上、誘電率の向上といった特性をもつ。

【0023】

また、ビニレンカーボネートも、放電容量は減るが、サイクル特性の改善のために、追加 (任意) 成分として配合することも可能である。配合量としては、電解液全体に対して0.1~10体積%が望ましい。

【0024】

(II) 非フッ素鎖状カーボネート

非フッ素鎖状カーボネート (II) としては、たとえば $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$ (ジエチルカーボネート; DEC)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ (エチルメチルカーボネート; EMC)、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$ (ジメチルカーボネート; DMC)、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (メチルプロピルカーボネート) などの炭化水素系鎖状カーボネートの1種または2種以上があげられる。これらのうち粘性が低く、かつ低温特性が良好なことから、DEC、EMC、DMCが好ましい。

【0025】

(III) 1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート

含フッ素環状カーボネートの範疇に入るが、そのうちの1位にフッ素原子とアルキル基が置換し、2位にもフッ素原子とアルキル基が置換したエチレンカーボネートである。1位と2位のアルキル基は同じでも異なってもよい。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピルという炭素数1~3のアルキル基が、粘度が低い点から好ましい。

【0026】

具体的には、1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート、1, 2-ジエチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート、1-メチル-2-エチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートなどがあげられ、特に粘度が低い点から1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートが好ましい。

【0027】

また、1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (III) にはtrans-体とcis-体があり、両方とも電極上への被膜形成効果による抵抗の低減化効果のほ

10

20

30

40

50

か、安全性向上効果を奏する。なお、cis-体の方が酸化電位が高い。

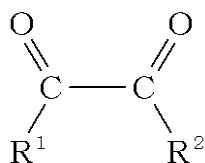
【0028】

なお、1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (III) のcis-体およびtrans-体は新規な化合物であり、たとえばつぎの方法により製造できる。

【0029】

(1) ニフッ化カルボニルと式(1)：

【化1】



10

(式中、R¹およびR²は同じかまたは異なり、いずれもアルキル基)で示されるジケトン化合物を塩基の存在下に溶媒中で反応させて、cis-体とtrans-体の混合物を合成し、分別蒸留によりcis-体とtrans-体を単離する。

【0030】

(2) 二塩素化カルボニルと式(1)のジケトン化合物とを反応させて1, 2-ジアルキル-1, 2-ジクロロエチレンカーボネートを合成する。得られた1, 2-ジアルキル-1, 2-ジクロロエチレンカーボネートは塩素原子の立体障害のためにtrans-体になり、このtrans-体にフッ素化剤(フッ化カリウムなど)やフッ素ガスを反応させてtrans-1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートを得る。

20

【0031】

この1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート(III)は類似の含フッ素エチレンカーボネート、たとえばモノフルオロエチレンカーボネートやジアルキルモノフルオロエチレンカーボネートなどのモノフルオロエチレンカーボネートに比して、リチウム二次電池の放電容量、レート特性、サイクル特性の向上効果、抵抗の低減化効果が奏され、また電極上への被膜形成効果による安全性向上にも特異的に優れており、また、ジフルオロエチレンカーボネートやジフルオロモノアルキルエチレンカーボネートなどの他のジフルオロエチレンカーボネートに比して、加水分解しにくく、しかもリチウム二次電池の放電容量、レート特性、サイクル特性の向上効果、抵抗の低減化効果が奏され、また電極上への被膜形成効果により安全性向上にも優れている。なかでも、cis-1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートが、リチウム二次電池の放電容量、レート特性、サイクル特性が共に大きく、また電極上への被膜形成効果も大きい

30

【0032】

配合割合は、(I)と(II)と(III)の合計を100体積%としたときに、非フッ素環状カーボネート(I)が10~50体積%、非フッ素鎖状カーボネート(II)が49.9~89.9体積%、および1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート(III)が0.1体積%以上で30体積%未満である。

【0033】

非フッ素環状カーボネート(I)の含有量が多くなりすぎると、他の成分との相溶性が低下し、特に冬季の外気温や冷凍庫の室温といった低温雰囲気下(たとえば-30~-20℃)において、他の成分と層分離を起こしてしまうことがある。この観点から、好ましい上限は35体積%、さらには30体積%である。一方、少なすぎると溶媒全体の電解質塩の溶解性が低下し、所望の電解質濃度(0.8モル/リットル以上)が達成できない。

40

【0034】

また非フッ素環状カーボネート(I)は、各溶媒成分間の相溶性が低下してしまわないように非フッ素鎖状カーボネート(II)より少ない量となるように配合する。特に、非フッ素環状カーボネート(I)と1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート(III)の合計を非フッ素鎖状カーボネート(II)よりも少ない量とするときには

50

、各溶媒成分間の相溶性を確保できるので広い温度範囲で均一な電解液を形成でき、さらにリチウム二次電池のレート特性、サイクル特性を向上させる点から好ましい。

【0035】

1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (III) の配合量は30体積%未満である。成分 (III) が多くなると放電容量が低下する傾向にあり、その許容できる上限が30体積%を切る値である。成分 (III) は比較的少ない量でその効果を発揮できる。好ましくは10体積%未満である。有効な下限値は、0.1体積%、さらには0.5体積%が好ましい。

【0036】

また、1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (III) は特に負極に良質な被膜を形成し、その結果、抵抗を低減するものと考えられる。したがって、黒鉛などの炭素質材料を負極に用いた場合、特に5体積%またはそれ以下が好ましい。また、合金系の材料を負極に用いた場合は、炭素質材料系よりも厚い被膜が必要なため、10体積%未満が好ましい。

【0037】

以上の観点から、好ましい非水電解液用溶媒としては、(I) と (II) と (III) の合計を100体積%としたときに、非フッ素環状カーボネート (I) が10~40体積%、非フッ素鎖状カーボネート (II) が59.9~89.9体積%、および1, 2-ジアルキル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート (III) が0.1体積%以上で10体積%未満のものがあげられる。

【0038】

本発明の非水電解液用溶媒は成分 (I) と (II) と (III) のみで本発明の課題を解決できるが、非水電解液用溶媒として周知の他の溶媒を成分 (I) と (II) と (III) に加えて配合してもよい。その種類および配合量は本発明の課題の解決を損なわない範囲とする必要がある。

【0039】

本発明はまた、本発明の非水電解液用溶媒と電解質塩とを含むリチウム二次電池用電解液にも関する。

【0040】

本発明の非水電解液に使用する電解質塩としては、たとえば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などがあげられ、サイクル特性が良好な点から特に LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ またはこれらの組合せが好ましい。

【0041】

リチウムイオン二次電池としての実用的な性能を確保するためには、電解質塩の濃度を0.5モル/リットル以上、さらには0.8モル/リットル以上にするのが要求されている。上限は、通常1.5モル/リットルである。本発明の非水電解液用溶媒は、電解質塩の濃度をこれらの要求を満たす範囲にする溶解能を有している。

【0042】

本発明の非水電解液には、成分 (I) ~ (III) の体積比率を崩さず、本発明の効果を損なわない範囲で、難燃剤、界面活性剤、高誘電化添加剤、サイクル特性およびレート特性改善剤、さらに安全性向上を目的とする場合は過充電防止剤などの他の添加剤を配合してもよい。

【0043】

難燃剤としては、従来より公知の難燃剤が使用できる。特にリン酸エステルは、不燃性（着火しない性質）を付与するために配合してもよい。配合量は、非水電解液用溶媒に対して1~10体積%で着火が防止できる。

【0044】

リン酸エステルとしては、含フッ素アルキルリン酸エステル、非フッ素系アルキルリン酸エステル、アリールリン酸エステルなどがあげられるが、含フッ素アルキルリン酸エス

10

20

30

40

50

テルが電解液の不燃化に寄与する程度が高く、少量で不燃効果をあげることから好ましい。

【0045】

含フッ素アルキルリン酸エステルとしては、特開平11-233141号公報に記載された含フッ素ジアルキルリン酸エステル、特開平11-283669号公報に記載された環状のアルキルリン酸エステルのほか、含フッ素トリアルキルリン酸エステルがあげられる。

【0046】

含フッ素トリアルキルリン酸エステルは、不燃性を与える能力が高く、また成分(I)～(III)との相溶性も良好であることから、添加量を少なくすることができ、1～8体積%、さらには1～5体積%でも着火を防止することができる。

10

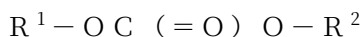
【0047】

含フッ素トリアルキルリン酸エステルとしては、式： $(RfO)_3-P=O$ において、Rfが CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CF_3CH_2- 、 HCF_2CF_2- または CF_3CFHCF_2- であるものが好ましく、特にリン酸トリ2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、リン酸トリ2,2,3,3-テトラフルオロプロピルが好ましい。

【0048】

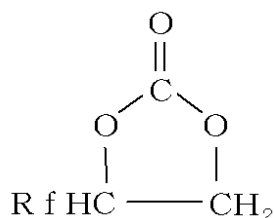
さらに含フッ素カーボネート(成分(III)以外)や含フッ素ラクトン、含フッ素スルホランなども難燃剤として例示できる。難燃剤としての含フッ素カーボネートとしては、たとえば、

20



(R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、フッ素原子を含んでもよい炭素数1～3のアルキル基。ただし、 R^1 および R^2 の少なくとも一方はフッ素原子を含む)で示される含フッ素鎖状カーボネート、または

【化2】



30

(Rfは炭素数1～9のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基)で示される含フッ素環状カーボネート(ただし成分(III)は除く)などがあげられる。

【0049】

界面活性剤は、容量特性、レート特性の改善を図るために、配合してもよい。

【0050】

界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれでもよいが、含フッ素界面活性剤が、サイクル特性、レート特性が良好な点から好ましい。

40

【0051】

たとえば、含フッ素カルボン酸塩や、含フッ素スルホン酸塩などが好ましく例示される。

【0052】

含フッ素カルボン酸塩としては、たとえば、 $HCF_2C_2F_6COO^-Li^+$ 、 $C_4F_9COO^-Li^+$ 、 $C_5F_{11}COO^-Li^+$ 、 $C_6F_{13}COO^-Li^+$ 、 $C_7F_{15}COO^-Li^+$ 、 $C_8F_{17}COO^-Li^+$ 、 $HCF_2C_2F_6COO^-NH_4^+$ 、 $C_4F_9COO^-NH_4^+$ 、 $C_5F_{11}COO^-NH_4^+$ 、 $C_6F_{13}COO^-NH_4^+$ 、 $C_7F_{15}COO^-NH_4^+$ 、 $C_8F_{17}COO^-NH_4^+$ 、 $HCF_2C_2F_6COO^-NH(CH_3)_3^+$ 、 $C_4F_9COO^-NH(CH_3)_3^+$ 、 $C_5F_{11}COO^-NH(CH_3)_3^+$ 、 $C_6F_{13}COO^-NH(CH_3)_3^+$ 、 $C_7F_{15}COO^-NH(CH_3)_3^+$ 、 $C_8F_{17}COO^-NH(CH_3)_3^+$ 、

50

$\text{COO}^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ などがあげられる。また、含フッ素スルホン酸塩としては、たとえば、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ などがあげられる。

【0053】

界面活性剤の配合量は、充放電サイクル特性を低下させずに電解液の表面張力を低下させるという点から、非水電解液用溶媒全体に対して0.01～2質量%が好ましい。

【0054】

高誘電化添加剤としては、たとえばスルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどが例示できる。

10

【0055】

過充電防止剤としては、たとえばヘキサフルオロベンゼン、フルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、ジクロロアニリン、ジフルオロアニリン、トルエンなどが例示できる。

【0056】

サイクル特性の改善には、放電容量は減るが、前記したビニレンカーボネートのほか、4-フルオロエチレンカーボネートなどが有効である。

【0057】

レート特性の改善には、テトラヒドロフラン、シリケート化合物などが有効である。

【0058】

20

本発明は、本発明の非水電解液を用いたリチウム二次電池にも関する。本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、セパレータおよび本発明の電解液を備えており、特に正極に使用する正極活物質が、コバルト系複合酸化物、ニッケル系複合酸化物、マンガン系複合酸化物、鉄系複合酸化物およびバナジウム系複合酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることがエネルギー密度が高く、高出力なりチウム二次電池となることから好ましい。

【0059】

コバルト系複合酸化物としては、 LiCoO_2 が例示され、ニッケル系複合酸化物としては、 LiNiO_2 が例示され、マンガン系複合酸化物としては、 LiMnO_2 が例示される。また、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) で示される CoNi の複合酸化物や、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) で示される CoMn の複合酸化物や、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で示される NiMn の複合酸化物や、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$) で示される NiCoMn の複合酸化物でもよい。これらのリチウム含有複合酸化物は、Co、Ni、Mnなどの金属元素の一部が、Mg、Al、Zr、Ti、Crなどの1種以上の金属元素で置換されたものであってもよい。

30

【0060】

また、鉄系複合酸化物としては、たとえば LiFeO_2 、 LiFePO_4 が例示され、バナジウム系複合酸化物としては、たとえば V_2O_5 が例示される。

【0061】

40

正極活物質として、上記の複合酸化物のなかでも、容量を高くすることができる点から、ニッケル系複合酸化物またはコバルト系複合酸化物が好ましい。とくに小型リチウムイオン二次電池では、コバルト系複合酸化物を用いることはエネルギー密度が高い点と安全性の面から望ましい。

【0062】

本発明においてとくにハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウム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 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下で平均一次粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を0.5～7.0体積%含有することが好ましい。

【0063】

50

平均一次粒子径が1 μm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。

【0064】

本発明で負極に使用する負極活物質は炭素材料があげられ、リチウムイオンを挿入可能な金属酸化物や金属窒化物などもあげられる。炭素材料としては天然黒鉛、人造黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、メソカーボンマイクロビーズ、炭素ファイバー、活性炭、ピッチ被覆黒鉛などがあげられ、リチウムイオンを挿入可能な金属酸化物としては、スズやケイ素、チタンを含む金属化合物、たとえば酸化スズ、酸化ケイ素、チタン酸リチウムなどがあげられ、金属窒化物としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{N}$ などがあげられる。

10

【0065】

本発明に使用できるセパレータはとくに制限はなく、微孔性ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、微孔性エチレン-プロピレンコポリマーフィルム、微孔性ポリプロピレン/ポリエチレン2層フィルム、微孔性ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン3層フィルムなどがあげられる。また、 Li デントライトによって起こる短絡などの安全性向上を目的として作られたセパレータ上にアラミド樹脂を塗布したフィルムあるいはポリアミドイミドおよびアルミナフィラーを含む樹脂をセパレータ上に塗布したフィルムなどもあげられる（たとえば特開2007-299612号公報、特開2007-324073号公報参照）。

20

【0066】

また、本発明のリチウム二次電池は、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウム二次電池、携帯電話、携帯情報端末などの小型のリチウム二次電池などとして有用である。

【実施例】

【0067】

つぎに実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0068】

なお、以下の実施例および比較例で使用した各化合物は以下のとおりである。

成分(I)

(IA) : エチレンカーボネート

(IB) : プロピレンカーボネート

成分(II)

(IIA) : ジメチルカーボネート

(IIB) : メチルエチルカーボネート

(IIC) : ジエチルカーボネート

成分(III)

(IIIA) : cis-1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート

(IIIB) : trans-1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート

(IIIC) : 1, 2-ジエチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート

40

成分(IV)

(IVA) : モノフルオロエチレンカーボネート

(IVB) : 1, 1-ジフルオロエチレンカーボネート

電解質塩(V)

(VA) : LiPF_6

(VB) : $\text{LiN}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2$

(VC) : $\text{LiN}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{F}_5)_2$

(VD) : LiBF_4

【0069】

また、NMRおよびIRの測定はつぎのように行った。

50

(1) NMR

装置：BRUKER製のAC-300

測定条件：

 ^{19}F -NMR：282 MHz（トリフルオロメチルベンゼン＝ -62.3 ppm） ^1H -NMR：300 MHz（トリフルオロメチルベンゼン＝ 7.51 ppm）

(2) 赤外分光分析（IR）

Perkin Elmer社製フーリエ変換赤外分光光度計1760Xで室温にて測定する。

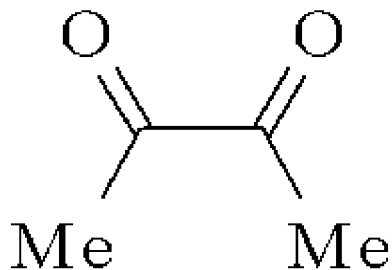
【0070】

合成例1（1，2-ジメチル-1，2-ジフルオロエチレンカーボネートの合成）

3 LのSUS製オートクレーブを用いて反応を行った。反応容器内に式：

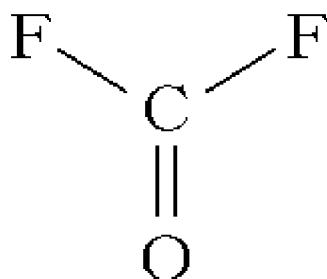
10

【化3】



の2，3-ブタンジオン（300 g 3.48 mol）、ピリジン（138 g 1.74 mol）、ジクロロメタン（1 L）を加えて攪拌した。その後室温下で、式：

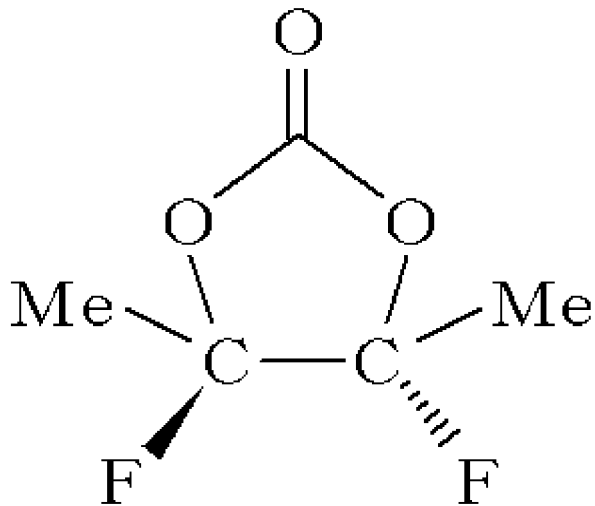
【化4】



30

の二フッ化カルボニルを0.1～0.5 MPaで圧入した。発熱を伴い46.2℃まで上昇することが確認できた。その後発熱、圧の低下が確認できなくなるまで加え続け、反応の経過はGCを用いて確認した。原料の2，3-ブタンジオンの消失を確認した時点で反応を終了した。反応後、系内に残存している二フッ化カルボニルをパージしたあと、つぎの後処理を行った。まず始めに反応溶液を1 Lの純水を用いて数回クエンチした。その後下層の有機層を採取し1 N HCl溶液1 Lを用いて再度クエンチを行うことで残存ピリジンの除去を行った。クエンチ後、 MgSO_4 で乾燥し、ろ液をエバポレーターを用いて濃縮した。このとき、式：

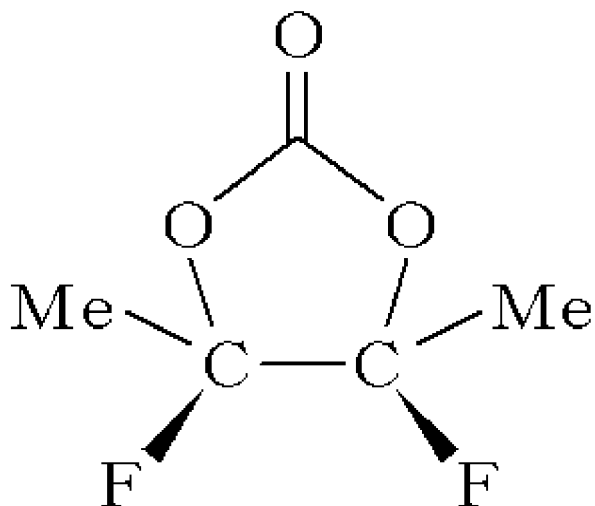
【化 5】



10

の t r a n s - 体と式：

【化 6】



20

30

の c i s - 体が生成しており、比率は t r a n s - 体：c i s - 体 = 7 6：2 4 (m o l %) であった。

【0 0 7 1】

この濃縮物を 5 段のオルダーショー（シグマアルドリッチ社製のオルダーショーカラム）を用いて精製した。

【0 0 7 2】

その結果、trans-体に関しては 3 5 °C (3 m m H g) の留分として純度 9 9 . 1 % (収率 6 0 %) で、また、cis-体に関しては 5 2 °C (2 m m H g) の留分として純度 9 9 . 6 % (収率 2 0 %) で得られた。

40

【0 0 7 3】

これらの化合物を N M R と I R で調べたところ、つぎの同定データからそれぞれ 1 , 2 -ジメチルー 1 , 2 -ジフルオロエチレンカーボネートの trans-体と cis-体であることを確認した。

trans体に関して：

 $^1\text{H-NMR}$ (重アセトン) : 1 . 8 1 ~ 2 . 0 0 (m : 6 H) $^{19}\text{F-NMR}$ (重アセトン) : - 1 9 4 . 7 ~ - 1 9 4 . 5 (m : 2 F)I R : 1 8 5 3 . 8 cm^{-1}

cis体に関して：

 $^1\text{H-NMR}$ (重アセトン) : 1 . 8 1 ~ 2 . 0 0 (m : 6 H)

50

^{19}F -NMR（重アセトン）： $-113.9 \sim -112.4$ （m：2 F）

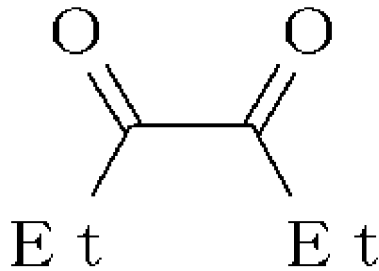
IR： 1853.8 cm^{-1}

【0074】

合成例2（1，2-ジエチル-1，2-ジフルオロエチレンカーボネートの合成）

3 LのSUS製オートクレーブを用いて反応を行った。反応容器内に式：

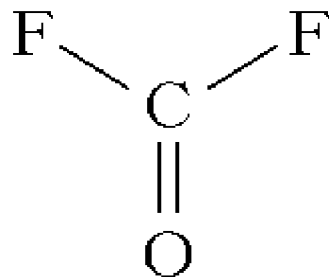
【化7】



10

の3，4-ヘキサンジオン（ 397 g 3.48 mol ）、ピリジン（ 138 g 1.74 mol ）、ジクロロメタン（1 L）を加えて攪拌した。その後室温下で、式：

【化8】

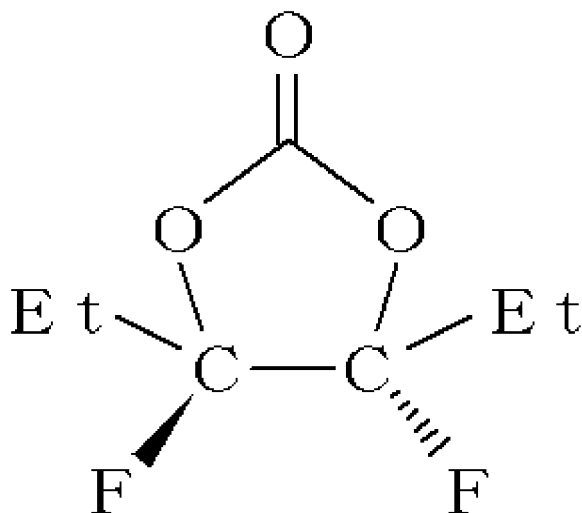


20

の二フッ化カルボニルを $0.1 \sim 0.5\text{ MPa}$ で圧入した。発熱を伴い 46.2°C まで上昇することが確認できた。その後発熱、圧の低下が確認できなくなるまで加え続け、反応の経過はGCを用いて確認した。原料の3，4-ヘキサンジオンの消失を確認した時点で反応を終了した。反応後、系内に残存している二フッ化カルボニルをパージしたあと、つぎの後処理を行った。まず始めに反応溶液を1 Lの純水を用いて数回クエンチした。その後下層の有機層を採取し1 N HCl 溶液1 Lを用いて再度クエンチを行うことで残存ピリジンの除去を行った。クエンチ後、 MgSO_4 で乾燥し、ろ液をエバポレーターを用いて濃縮した。このとき、式：

30

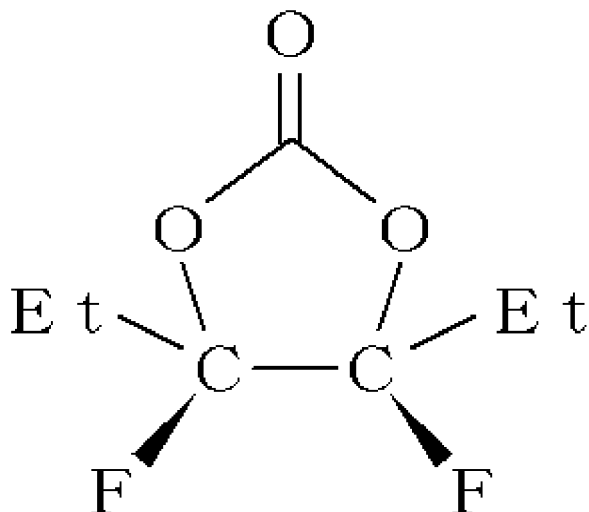
【化9】



40

のtrans-体と、式：

【化 10】



10

の *cis* - 体が生成しており、比率は *trans* - 体 : *cis* - 体 = 85 : 15 (mol %) であった。

【0075】

この濃縮物を 5 段のオルダーショー (シグマアルドリッチ社製のオルダーショーカラム) を用いて精製した。

20

【0076】

その結果、*trans* - 体に関しては 50 °C (3 mmHg) の留分として純度 99.1 % (収率 70 %) で、また、*cis* - 体に関しては 70 °C (2 mmHg) の留分として純度 99.6 % (収率 18 %) で得られた。

【0077】

これらの化合物を NMR と IR で調べたところ、つぎの同定データからそれぞれ 1, 2 - ジエチル - 1, 2 - ジフルオロエチレンカーボネートの *trans* - 体と *cis* - 体であることを確認した。

trans 体に関して：

¹H-NMR (重アセトン) : 0.91 ~ 0.97 (m : 6H)、1.61 ~ 1.85 (m : 4H)

30

¹⁹F-NMR (重アセトン) : -194.7 ~ -194.5 (m : 2F)

IR : 1853.8 cm⁻¹

cis 体に関して：

¹H-NMR (重アセトン) : 0.91 ~ 0.97 (m : 6H)、1.61 ~ 1.85 (m : 6H)

¹⁹F-NMR (重アセトン) : -113.9 ~ -112.4 (m : 2F)

IR : 1853.8 cm⁻¹

【0078】

実施例 1

40

成分 (I) としてエチレンカーボネート (IA)、成分 (II) としてジメチルカーボネート (IIA)、成分 (III) として *cis* - 1, 2 - ジメチル - 1, 2 - ジフルオロエチレンカーボネート (IIIA) を 30 / 67 / 3 体積 % 比となるように混合し、この非水電解液用溶媒にさらに電解質塩として LiPF₆ を 1.0 モル / リットルの濃度となるように加え、25 °C にて十分に攪拌し本発明の非水電解液を調製した。

【0079】

実施例 2

成分 (III) として *trans* - 1, 2 - ジメチル - 1, 2 - ジフルオロエチレンカーボネート (IIIB) を用いたほかは実施例 1 と同様にして本発明の非水電解液を調製した。

【0080】

50

比較例 1

成分 (I) としてエチレンカーボネート (I A) 30 体積%を用い、成分 (II) としてジエチルカーボネート (IIC) 70 体積%を用い、成分 (III) を配合しなかったほかは実施例 1 と同様にして比較用の非水電解液を調製した。

【0081】

比較例 2

成分 (I) としてエチレンカーボネート (I A) 30 体積%を用い、成分 (II) としてジエチルカーボネート (IIC) 67 体積%を用い、成分 (IV) としてモノフルオロエチレンカーボネート (IVA) 3 体積%を用い、成分 (III) を配合しなかったほかは実施例 1 と同様にして比較用の非水電解液を調製した。

10

【0082】

比較例 3

成分 (I) としてエチレンカーボネート (I A) 30 体積%を用い、成分 (II) としてジエチルカーボネート (IIC) 67 体積%を用い、成分 (IV) として 1, 1-ジフルオロエチレンカーボネート (IVB) 3 体積%を用い、成分 (III) を配合しなかったほかは実施例 1 と同様にして比較用の非水電解液を調製した。

【0083】

これらの非水電解液について、以下の試験 1 を行った。

【0084】

試験 1 (内部インピーダンスの測定)

20

(2 極式セルの作製)

LiCoO₂ 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-1000) を 90/3/7 (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ものを正極集電体 (厚さ 15 μm のアルミニウム箔) 上に均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、その後、ローラプレス機により圧縮成形した後、切断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

【0085】

別途、人造黒鉛粉末 (日立化成 (株) 製。商品名 MAG-D) 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、その後、ローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、乾燥し、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

30

【0086】

前記帯状の正極、負極を 16 mmφ の大きさに切り、また、厚さ 20 μm の微孔性ポリエチレンフィルムを 25 mmφ の大きさに切ってセパレータとし、これらを図 1 に縦断面分解模式図として示すように組み合わせて 2 極式セルとした。図 1 中の 1 は正極、2 は負極、3 はセパレータ、4 は正極端子、5 は負極端子である。このセルに実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 3 で調製した電解液を 2 ml ずつ入れて密封した。容量は 3 mAh のセルである。セパレータなどが十分に浸透した後化成処理を行い、2 極式セルを作製した。

【0087】

40

(交流インピーダンス法)

交流インピーダンスの測定は、2 極式セルを 1.0 °C で 4.2 V にて充電電流が 1/10 °C まで充電 (SOC = 100%) した。その後、周波数アナライザ (ソーラトロン社製の 1260 型) とポテンショ-ガルバノスタット (ソーラトロン社の 1287 型) を用いて電池の内部インピーダンスを測定した。測定条件は、振幅を ±10 mV、周波数を 0.1 Hz ~ 2 kHz とした。

【0088】

得られた内部インピーダンスの測定値について、内部インピーダンスの値 (Ω) の実部 (Re Z) を X 軸に、虚部 (Im Z) を Y 軸とするグラフにプロットし、Cole-Cole プロットを作成したところ、図 2 に示す形状となった。

50

【0089】

図2の結果から、実施例1～2の二極式セルでは比較例1～3の2極式セルと比較して半円部が小さいことから、抵抗が小さいということがわかる。

【0090】

試験2（熱量測定）

図3の概略平面図に示すように、前記帯状の正極を40mm×72mm（10mm×10mmの正極端子付）に切り取り、また前記帯状の負極を42mm×74mm（10mm×10mmの負極端子付）に切り取り、各端子にリード体を溶接した。また、厚さ20μmの微孔性ポリエチレンフィルムを78mm×46mmの大きさに切ってセパレータとし、セパレータを挟むように正極と負極をセットし、これらを図3に示すようにアルミニウムラミネート包装材6内に入れ、ついで包装材6中に実施例1および比較例1で調製した電解液を2mlずつ入れて密封して容量72mAhのラミネートセルを作製した。

10

【0091】

充電放電は、1.0℃で4.2Vにて充電電流が1/10℃になるまで充電し0.2℃相当の電流で3.0Vまで放電し、引き続き、1.0℃で4.2Vにて充電電流が1/10℃になるまで充電するサイクルで行った。

【0092】

充放電後、グローボックス中でラミネートセルを分解して正極を取り出し、正極および実施例1の電解液または比較例1の電解液0.5mlを熱量測定用のセルの中に入れて熱量計測定セルとした。

20

【0093】

Setaram社製熱量計C80に熱量測定用セルをセットし、100～250℃まで0.5℃/分で昇温して発熱量を測定した。その結果を図4に示す。

【0094】

図4の結果より、実施例1と比較例1の電解液を比較した場合、実施例1の電解液の方が発熱開始温度が高く、総発熱量が減っており、安全であることが分かる。

【0095】

実施例3～9

実施例1と同様にして、成分（I）、成分（II）、成分（III）として表1に示す種類と量を用いて本発明の非水電解液を調製した。

30

【0096】

試験3（電池特性の測定）

以下の方法で円筒型二次電池を作製した。

【0097】

試験1で作製した帯状の正極を厚さ20μmの微孔性ポリエチレンフィルム（セパレータ）を介して試験1で作製した帯状の負極に重ね、渦巻状に巻回して渦巻状巻回構造の積層電極体とした。その際、正極集電材の粗面側が外周側になるようにして巻回した。その後、この電極体を外径18mmの有底円筒状の電池ケース内に充填し、正極および負極のリード体の溶接を行った。

40

【0098】

ついで、実施例1～9および比較例1～3で調製した電解液を電池ケース内に注入し、電解液がセパレータなどに十分に浸透した後、封口し、予備充電、エージングを行い、筒形のリチウム二次電池を作製した。

【0099】

このリチウム二次電池について、つぎの要領で放電容量、レート特性およびサイクル特性を調べた。結果を表1に示す。

【0100】

（放電容量）

充放電電流をCで表示した場合、1800mAを1Cとして以下の充放電測定条件で測定を行う。評価は、比較例1の放電容量の結果を100とした指数で行う。

50

【0101】

充放電条件

充電：1.0C、4.2Vにて充電電流が1/10Cになるまでを保持（CC・CV充電）

放電：1C 3.0Vcut（CC放電）

【0102】

（レート特性）

充電については、1.0Cで4.2Vにて充電電流が1/10Cになるまで充電し0.2C相当の電流で3.0Vまで放電し、放電容量を求める。引き続き、1.0Cで4.2Vにて充電電流が1/10Cになるまで充電し、2C相当の電流で3.0Vになるまで放電し、放電容量を求める。この2Cでの放電容量と、0.2Cでの放電容量との比から、つぎの計算式に代入してレート特性を求める。

$$\text{レート特性 (\%)} = 2\text{C放電容量 (mAh)} / 0.2\text{C放電容量 (mAh)} \times 100$$

【0103】

（サイクル特性）

サイクル特性については、上記の充放電条件（1.0Cで4.2V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、最初の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サイクル維持率の値とする。

$$\text{サイクル維持率 (\%)} = 100\text{サイクル放電容量 (mAh)} / 1\text{サイクル放電容量 (mAh)} \times 100$$

【0104】

（過充電試験）

実施例1～9および比較例1～3の円筒型電池について、それぞれ1CmA相当の電流値で3.0Vまで放電し12Vを上限電圧として1CmA相当の電流値での過充電を行い、発火・破裂の有無を調べる。発火・破裂が発生した場合を×、発生しなかった場合を○とする。

【0105】

10

20

【表 1】

	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3
電解液													
溶媒組成													
成分(I)													
種類	IA	IA	IA	IA	IA	IA+IB	IA	IA	IA		IA	IA	IA
割合(体積%)	30	30	30	30	30	20+10	30	30	30		30	30	30
成分(II)													
種類	IIA	IIA	IIB	IIB	IIC	IIA	IIA+IIB	IIA+IIC	IIB+IIC		IIC	IIC	IIC
割合(体積%)	67	67	67	67	67	67	30+37	30+37	30+37		70	67	67
成分(III)													
種類	IIIA	IIIB	IIIC	IIIA	IIIA	IIIA	IIIA	IIIA	IIIA		—	—	—
割合(体積%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3		—	—	—
成分(IV)													
種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—
割合(体積%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—
電解質塩(濃度モル/リットル)													
LiPF ₆	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0
放電容量(指数)	110.0	105.0	103.0	109.0	104.0	109.0	106.0	105.0	103.0		100.0	96.0	92.0
レート特性(%)	97.3	95.0	96.5	96.6	96.0	96.8	97.0	96.5	96.3		90.8	89.3	75.0
サイクル特性(%)	92.0	90.5	91.5	93.0	93.5	91.5	92.5	93.2	93.1		82.5	86.0	81.0
過充電試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○		×	×	×

【0106】

表1の結果より、1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートを添加したものはこれらを加えていない比較例1よりも放電容量、レート特性、サイクル特性が

10

20

30

40

50

向上していることが分かる。また、比較例 2 のモノフルオロオロエチレンカーボネート、さらには比較例 3 のジフルオロエチレンカーボネートよりも放電容量、レート特性、サイクル特性ともに効果が大きいということが分かる。

【0107】

さらに、trans-1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート（実施例 2）と cis-1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート（実施例 1）では、cis-1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート（実施例 1）を使用した方が放電容量、レート特性、サイクル特性ともに効果が大きいということが分かる。

【0108】

10

また、過充電試験において cis-1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートを入れた電池は過充電安全性が高くなることが分かる。

【0109】

実施例 10～14

電解質塩として LiPF_6 (VA) に代えて、 $\text{LiN}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2$ (VB)（実施例 10）、 $\text{LiN}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{F}_5)_2$ (VC)（実施例 11）または LiBF_4 (VD)（実施例 12～14）を用い、成分 (I)、成分 (II)、成分 (III) として表 2 に示す種類と量を用いたほかは実施例 1 と同様にして本発明の非水電解液を調製した。

【0110】

これらの非水電解液について、上記試験 3 を行った。結果を表 2 に示す。

20

【0111】

【表 2】

表 2

	実施例				
	10	11	12	13	14
電解液					
溶媒組成					
成分(I)					
種類	IA	IA	IA	IA	IA
割合(体積%)	30	30	30	30	11
成分(II)					
種類	IIA	IIA	IIA	IIA	IIA
割合(体積%)	67	67	67	69.5	60
成分(III)					
種類	IIIA	IIIA	IIIA	IIIA	IIIA
割合(体積%)	3	3	3	0.5	29
電解質塩(濃度モル/リットル)					
$\text{LiN}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2$	1.0	—	—	—	—
$\text{LiN}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{F}_5)_2$	—	1.0	—	—	—
LiBF_4	—	—	1.0	1.0	1.0
放電容量(指数)	107.0	106.0	102.0	100.5	102.0
レート特性(%)	95.9	96.1	96.0	91.5	94.5
サイクル特性(%)	91.0	90.7	90.0	83.0	86.0
過充電試験	○	○	○	○	○

【0112】

表2の結果より、1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートを用いるときは、電解質塩を変更しても放電容量、レート特性、サイクル特性ともに効果が大きいということが分かる。さらに、1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートの配合量を0.5体積%と少なくしたとき、また29体積%と大きくしたときはいずれにおいても放電容量、レート特性、サイクル特性ともに低下はするが、比較例1と比較して向上していることが分かる。

【0113】

また、過充電試験においてcis-1, 2-ジメチル-1, 2-ジフルオロエチレンカーボネートを入れた電池は過充電安全性が高くなることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】試験1で作製する2極式セルの縦断面分解模式図である。

【図 2】試験 1 で測定した内部インピーダンスを Cole-Cole プロットしたグラフである。実施例 1 ～ 2 の半円部が小さく、抵抗が小さいことが分かる。

【図 3】試験 2 で作製するラミネートセルの概略平面図である。

【図 4】試験 2 で測定した温度 ($^{\circ}\text{C}$) と発熱量 (Heat Flow: mW) の関係を示すグラフである。実施例 1 の発熱開始温度が高いことが分かる。

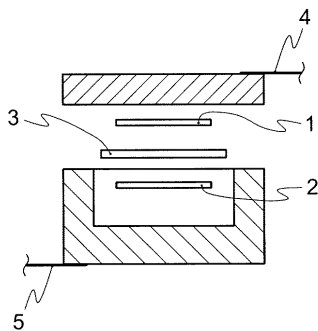
【符号の説明】

【0 1 1 5】

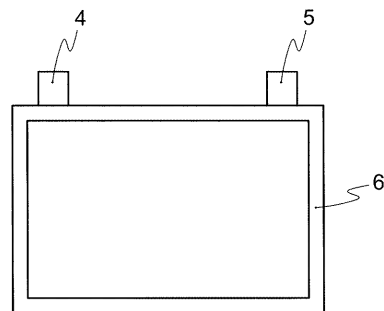
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極端子
- 5 負極端子
- 6 アルミニウムラミネート包装材

10

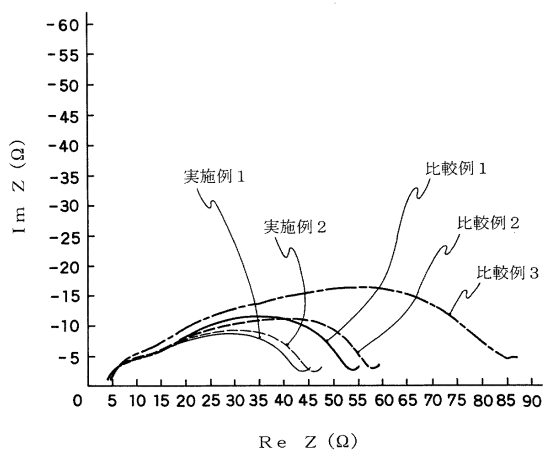
【図 1】



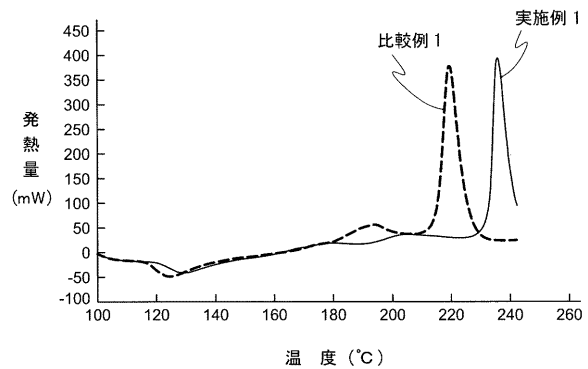
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

- (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
- (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

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 特開2007-305381 (JP, A)
特開2008-004535 (JP, A)
特開2007-335331 (JP, A)
特開2007-335406 (JP, A)
特開2006-190635 (JP, A)
特開2004-241339 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05-0587