

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/110290 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/055033
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 24 日(24.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-076084 2009 年 3 月 26 日(26.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高 明天 (KOH, Meiten) [KR/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP). 山内 昭佳 (YAMAUCHI, Akiyoshi) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP). 富田 真裕 (TOMITA, Masahiro) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP). 中澤 瞳 (NAKAZAWA, Hitomi) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP).

(74) 代理人: 朝日奈 宗太 (ASAHINA, Sohta); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 号 NSビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

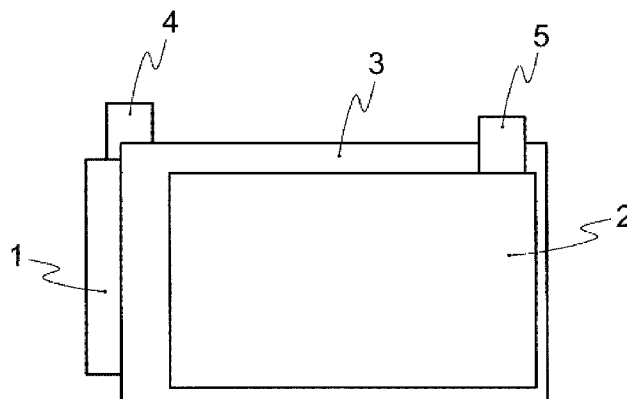
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用非水電解液

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a lithium secondary battery which stably operates even at a high voltage, while achieving improved thermal stability of electrodes. Also disclosed is a nonaqueous electrolyte solution which is used in the lithium secondary battery. The nonaqueous electrolyte solution for a lithium secondary battery contains (I) a solvent for dissolving an electrolyte salt and (II) an electrolyte salt. The solvent for dissolving an electrolyte salt contains (A) a carbonate compound and (B) a fluoroamide represented by the following formula (1): $Rf-(C=O)NR^1R^2$ (wherein Rf represents CF_3 , CF_3CF_2 , a fluorophenyl group or a fluoroalkylphenyl group; and R^1 and R^2 may be the same or different and each represents an alkyl group having 1-8 carbon atoms), and the fluoroamide (B) is contained in the solvent for dissolving an electrolyte salt in an amount of 0.01-10% by volume.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/110290 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

電極の熱安定性を向上できるだけでなく、高電圧においても安定して動作するリチウム二次電池、およびそれに用いる非水電解液を提供する。該リチウム二次電池用非水電解液は、(A) カーボネート化合物、および (B) 式 (1) : $Rf-(C=O)NR^1R^2$ (式中、 Rf は CF_3 、 CF_3CF_2 、フルオロフェニル基またはフルオロアルキルフェニル基 ; R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数 1 ~ 8 のアルキル基) で示されるフルオロアミドを含む電解質塩溶解用溶媒であって、フルオロアミド (B) が電解質塩溶解用溶媒中に 0.01 ~ 10 体積% 含まれている電解質塩溶解用溶媒 (I) と電解質塩 (II) とを含む。

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用非水電解液

技術分野

[0001] 本発明は、高温高電圧にも耐え得るリチウム二次電池用非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池への要求特性は年々厳しくなり、より高温での安定性や高電圧が求められてきている。高温での安定性は電解液の安定性だけではなく、電極と電解液との副反応による発熱や劣化なども考慮しなければならない。

[0003] たとえば、電極活物質の表面に保護膜を形成させて発熱を抑制することが提案されている。そうした保護膜形成用の添加剤としては、ジフルオロ酢酸メチル（非特許文献１）、ジメチルジフルオロマロネート（特許文献１）、分子内にアミド基を有する化合物（特許文献２）が知られている。

[0004] しかし、ジフルオロ酢酸メチルやジメチルジフルオロマロネートではその効果の持続性に問題がある。

[0005] 特許文献２に記載されている分子内にアミド基を有する化合物は、電解液に添加することにより、負極活物質の１つであるリチウム金属の存在下でも電極活物質の表面に保護膜を形成させ、発熱開始温度を高くすることができる。特許文献２にはアミド基を有する化合物が非常に多数記載されている。そうした多数の化合物のアミド化合物の中には、N，N－ジメチルトリフルオロアセトアミド、N，N－ジメチルパーフルオロプロパンアミド、N，N－ジメチルモノフルオロベンズアミド、N，N－ジメチルトリフルオロメチルベンズアミドなども記載されており、さらに他の溶媒として、炭化水素系環状カーボネートや炭化水素系鎖状カーボネート、ラクトン、炭化水素系エーテルなどを併用できるとも記載されている。

[0006] しかし、その添加量は０．１～８０重量％、好ましくは１～５０重量％、

より好ましくは5～30重量%と広い範囲が記載されており、実施例でも電解液に対して体積比で1：1（添加量として約50体積%）と多い。

- [0007] また、非特許文献2には、ジメチルアセトアミドを電解液に加えるとLiPF₆由来のPF₅の攻撃性を抑制するため高温での劣化を抑制する効果があると記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2002-124263号公報

特許文献2：特開2003-31260号公報

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：J. Power Sources, vol.102 P288 (2001)

非特許文献2：J. Electrochemical Society, vol.155 A648 (2008)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

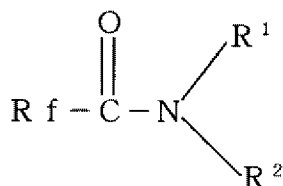
- [0010] 本発明者らが特許文献2に記載されているアミド基含有化合物をさらに精査したところ、特定の構造のフルオロアミド化合物を特定量配合するとき、電極の熱安定性を向上できるだけでなく、高電圧においても安定して動作するリチウム二次電池を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

- [0011] すなわち本発明は、

(I) (A) カーボネート化合物、および (B) 式(1)：

[化1]



(式中、 R^f は CF_3 、 CF_3CF_2 、フルオロフェニル基またはフルオロアルキルフェニル基； R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～8のアルキル基)で示されるフルオロアミドを含む電解質塩溶解用溶媒であって、フルオロアミド(B)が電解質塩溶解用溶媒中に0.01～10体積%含まれている電解質塩溶解用溶媒と、

(II) 電解質塩

とを含むリチウム二次電池用非水電解液に関する。

[0012] フルオロアミド(B)の含有量は、0.05～5体積%であることが好ましい。

[0013] さらに、(C)式(2)：



(式中、 R^{f1} および R^{f2} は同じかまたは異なり、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のフルオロアルキル基；ただし、少なくとも一方はフルオロアルキル基)で示されるフルオロエーテルが含まれていることが好ましい。

[0014] 電解質塩(II)として $LiPF_6$ が使用されているときに特に効果が奏される。

[0015] 本発明はまた、正極、負極および本発明の電解液を備えたリチウム二次電池にも関する。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、電極の熱安定性を向上できるだけでなく、高電圧においても安定して動作するリチウム二次電池、およびそれに用いる非水電解液を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]試験例1で作製するラミネートセルの概略組立て斜視図である。

[図2]試験例1で作製するラミネートセルの概略平面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、カーボネート化合物(A)と

式（１）で示されるフルオロアミド（Ｂ）、さらに要すれば式（２）で示されるフルオロエーテル（Ｃ）を含む電解質塩溶解用溶媒（Ｉ）と電解質塩（Ⅰ）とを含んでいる。

[0019] 以下、各成分について説明する。

[0020] （Ⅰ）電解質塩溶解用溶媒

本発明において、電解質塩溶解用溶媒は、カーボネート化合物（Ａ）と式（１）で示されるフルオロアミド（Ｂ）、さらに要すれば式（２）で示されるフルオロエーテル（Ｃ）を含む。

[0021] （Ａ）カーボネート化合物

カーボネート化合物（Ａ）は、環状カーボネート（Ａ１）でも鎖状カーボネート（Ａ２）でも、両者を併用したものであってもよい。一般には両者併用であることが好ましい。また、フッ素系、非フッ素系のいずれのカーボネートであってもよい。

[0022] （Ａ１）環状カーボネート

環状カーボネート（Ａ１）を含有させることにより、電解質塩（Ⅱ）の溶解性の向上、イオン解離性の向上といった効果が得られる。

[0023] 炭化水素系の環状カーボネート（Ａ１）としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどがあげられ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネートが、イオン解離性、低粘性、誘電率が良好な点から好ましい。また、これらのうち、ビニレンカーボネートは負極の炭素表面の被膜形成機能も有しており、配合量は電解液の５体積％以下であることが好ましい。更には、フッ素系の環状カーボネート（Ａ１）としては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートの一部をフッ素原子またはフルオロアルキル基などで置換した化合物、例えばフルオロエチレンカーボネート（４フルオロー１，３－ジオキソラン－２オン）、フルオロプロピレンカーボネート（４－モノフルオロメチルー１，３－ジオキソラン－２オン）、トリフルオロプロピレンカーボネート（４－トリフルオロメチルー１，３ジオキソラン－２オン）などがあげられ

る。これらのフッ素系の環状カーボネート（A 1）を用いると耐電圧向上の効果がある。

[0024] （A 2）鎖状カーボネート

鎖状カーボネート（A 2）を含有させることにより、電解質塩（II）の電池容量の向上、レート特性の向上、低温特性の向上といった効果が得られる。

[0025] 炭化水素系の鎖状カーボネート（A 2）としては、式（3）：



（式中、 R^3 および R^4 は同じかまたは異なり炭素数 1～4 のアルキル基）で示される化合物が、低粘性、他溶媒との相溶性が良好な点から好ましい。

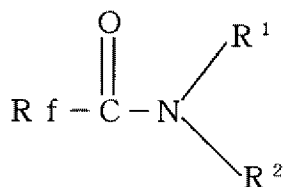
[0026] 具体例としては、たとえばジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネートなどがあげられ、なかでもジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが、他溶媒との相溶性、レート特性が良好な点から好ましい。更には、上記鎖状カーボネート（A 2）の一部をフッ素原子またはフルオロアルキル基で置換した鎖状カーボネート（A 2）も用いることができる。例えば、 $CF_3CH_2OCCOCH_3$ 、 $CF_3CH_2OCCOCH_2CH_3$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCCOCH_3$ 、 $CF_3CH_2OCCOCH_2CF_3$ などがあげられる。これらのフッ素系の鎖状カーボネート（A 2）を用いると耐電圧向上の効果がある。

[0027] これらの環状カーボネート（A 1）と鎖状カーボネート（A 2）はそれぞれ単独でも、両者を併用してもよい。

[0028] （B）フルオロアミド

本発明で使用するフルオロアミドは、式（1）：

[化2]



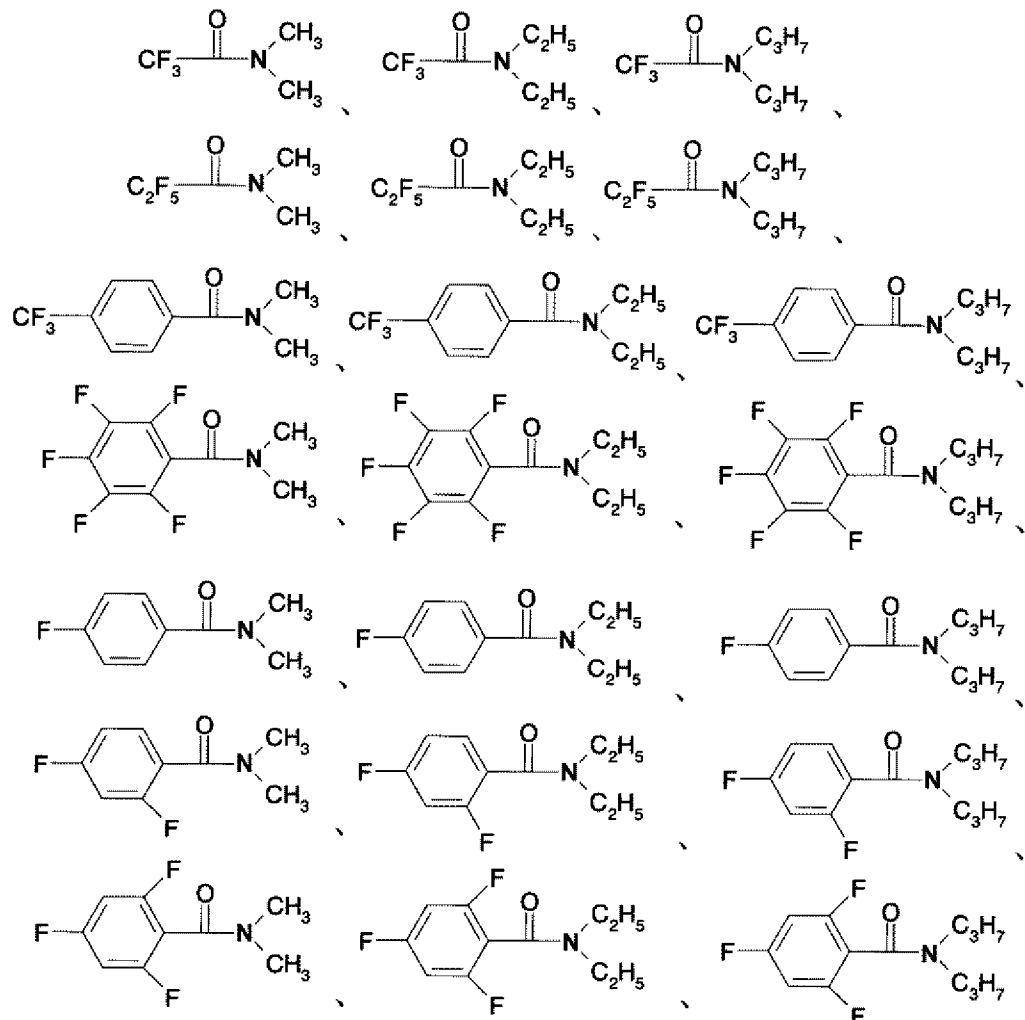
で示される化合物である。

[0029] R^f は、CF₃、CF₃CF₂、フルオロフェニル基またはフルオロアルキルフェニル基である。フルオロフェニル基としてはフッ素原子を 1～5 個含むものが好ましく、耐酸化性が良好な点から特に 3～5 個含むものがさらに好ましい。また、フルオロアルキルフェニル基のフルオロアルキル基としては、たとえば CF₃、C₂F₅、HC(CF₃)₂ などがあげられ、相溶性が良好な点、粘性が低くできる点から CF₃、C₂F₅ が好ましい。

[0030] R¹ および R² は同じかまたは異なり、いずれも炭素数 1～8 のアルキル基である。具体的には、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉ などが例示でき、なかでも粘性が低い点から CH₃、C₂H₅ が好ましい。

[0031] フルオロアミド (B) として特に好ましい化合物は、つぎの化合物である。

[0032]

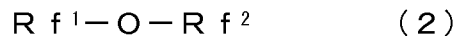


[0033] フルオロアミド (B) は本発明の非水電解液中に 10 体積%以下含ませる。フルオロアミド (B) の含有量が 10 体積%を超えると、粘度が高くなりイオン伝導性が低くなる。好ましくは粘度を下げて高温高電圧での安定性が良好な点から 6 体積%以下、さらに好ましくは高温高電圧での安定性が特に良好な点から 3 体積%以下である。下限は、高温高電圧での安定性の点から 0.01 体積%、さらに好ましくは 0.05 体積%である。

[0034] (C) フルオロエーテル

フルオロエーテル (C) は任意の成分であるが、含有させることにより、高温高電圧での安定性、安全性が向上する。

[0035] フルオロエーテル (C) としては、たとえば式 (2) :



(式中、 Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数 1~10 のアルキル基または炭素数 1~10 のフルオロアルキル基；ただし、少なくとも一方はフルオロアルキル基) で示される化合物が例示できる。

[0036] 式 (2) において、 Rf^1 および Rf^2 の具体例としては、たとえば $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $C_6F_{13}OCH_3$ 、 $C_6F_{13}OC_2H_5$ 、 $C_8F_{19}OCH_3$ 、 $C_8F_{19}OC_2H_5$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ 、 $HCF_2CF_2OCH(C_2H_5)_2$ 、 $HCF_2CF_2OC_4H_9$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH(C_2H_5)_2$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH(CH_3)_2$ などがあげられ、特に、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ が、相溶性が高く、電解液に用いた場合の抵抗が小さい点から好ましい。

[0037] また、本発明で用いるフルオロエーテル (C) のフッ素含有率は 50 質量%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 質量%である。フッ素含有率は構造式から算出したものである。

[0038] フルオロエーテル (C) を配合する場合は、本発明の非水電解液中に 60

体積%以下含ませる。フルオロエーテル（C）の含有量が60体積%を超えると、相溶性が低くなるほか、レート特性が悪くなる傾向にある。好ましくは相溶性、レート特性が良好な点から45体積%以下、さらに好ましくは40体積%以下である。下限は、耐酸化性、安全性が良好な点から5体積%、さらに好ましくは10体積%である。

[0039] （D）その他の添加剤

必要に応じて有機溶媒として、過充電防止作用を有するヘキサフルオロベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、シクロヘキシルベンゼンなども使用できるが、その場合、炭化水素系カーボネート（A）およびフルオロアミド（B）、さらにはフルオロエーテル（C）といった各成分によってもたらされる利点および改善を排除しない量であることが好ましい。その量は電解液全体に対して0.5～10体積%の範囲で使用できる。

[0040] また、サイクル特性向上作用を有するモノフルオロエチレンカーボネートなどのフッ素系カーボネートを本発明の効果を阻害しない量、たとえば電解液全体に対して0.1～10体積%の範囲で使用してもよいし、難燃性向上作用を有するリン酸エステル類を本発明の効果を阻害しない量、たとえば電解液全体に対して0.1～10体積%の範囲で使用してもよい。

[0041] さらにまた、電池の高容量化を図るために、界面活性剤を配合してもよい。界面活性剤の含有量は、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、電解液の2体積%以下であり、さらには1体積%以下、特に0.01～0.5体積%が好ましい。

[0042] 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。

[0043] 好ましい界面活性剤としては、たとえば $C_5F_{11}COONH_4$ 、 $C_5F_{11}COOLi$ などが例示できる。

[0044] （II）電解質塩

本発明の非水系電解液に使用する電解質塩（II）としては、たとえばLi

BF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 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あげられ、 LiPF_6 のときに特に本発明の効果が顕著に奏される。

[0045] すなわち、 LiPF_6 では電解液中で $\text{LiPF}_6 \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{PF}_5$ という平衡反応が生じており、 PF_5 がルイス酸として作用してエチレンカーボネートなどの炭化水素系カーボネートを重合させ、炭酸ガスを発生させる原因となっている。同様の作用は、大なり小なり LiPF_6 以外の Li 系電解質塩にも生じている。本発明ではフルオロアミド（B）を配合することにより、発生したルイス酸（ PF_5 ）をフルオロアミド（B）が捕獲するので、上記の副反応を抑制できるものと考えられる。

[0046] 電解質塩（II）の濃度は、要求される電池特性を達成するためには、0.8モル／リットル以上、さらには1.0モル／リットル以上が必要である。上限は電解質塩溶解用有機溶媒（I）にもよるが、通常1.5モル／リットルである。

[0047] 本発明の電解液はリチウム二次電池用として好適であり、本発明はまた、正極、負極、と本発明の電解液、要すればセパレータを備えるリチウム二次電池に関する。

[0048] 正極としては、使用する正極活物質は特に制限はないが、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、バナジウム系複合酸化物であることがエネルギー密度の高く、高出力な二次電池となることから好ましい。

[0049] 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、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）や $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ $0 < x < 2$ ）、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ ）で表される CoNi 、 CoMn 、 NiMn 、 NiCoMn の複合酸化物でも良い。これらのリチウム含有複合酸化物は、 Co 、 N

i、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。

[0050] 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。

[0051] 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。特に小型リチウム二次電池では、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。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 $40\mu\text{m}$ 以下で平均一次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を0.5～7.0体積%含有することが好ましい。

[0052] 平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 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。

[0053] 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、スズやケイ素を含む金属化合物、例えば酸化スズ、酸化ケイ素等があげられ金属窒化物としては、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 等が挙げられる。

[0054] 正極活物質と負極活物質との組合せとしては、正極活物質がコバルト酸リチウムで負極活物質が黒鉛の組合せ、正極活物質がニッケル系複合酸化物で負極活物質が黒鉛の組合せが容量が増大する点から好ましい。

[0055] セパレータには特に制限はなく、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。

実施例

[0056] つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

[0057] 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。

[0058] 成分（A）

- （A 1 a）：エチレンカーボネート
- （A 1 b）：プロピレンカーボネート
- （A 1 c）：モノフルオロエチレンカーボネート
- （A 1 d）：ビニレンカーボネート
- （A 2 a）：ジメチルカーボネート
- （A 2 b）：ジエチルカーボネート
- （A 2 c）：エチルメチルカーボネート

成分（B）

- （B 1）： $\text{CF}_3\text{—CON}(\text{CH}_3)_2$
- （B 2）： $\text{C}_2\text{F}_5\text{—CON}(\text{CH}_3)_2$
- （B 3）： $\text{CF}_3\text{—CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- （B 4）： $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{—CON}(\text{CH}_3)_2$
- （B 5）： $\text{p h—CON}(\text{CH}_3)_2$ （p hはフェニル基）

成分（C）

- （C 1）： $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- （C 2）： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$

成分（D）

- （D 1）：ジメチルアセトアミド（DMA C）

[0059] 実施例 1

成分（A）としてエチレンカーボネート（A 1 a）とジメチルカーボネート（A 2 a）を、成分（B）として $\text{CF}_3\text{—CON}(\text{CH}_3)_2$ （B 1）を、成分

(C) として $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (C1) を { (A1a) + (A2a) } / (B) / (C) が (20+58) / 2 / 20 体積%比となるように混合し、この電解質塩溶解用有機溶媒にさらに電解質塩として LiPF_6 を 1.0 モル/リットルの濃度となるように加え、25℃にて十分に攪拌し、本発明の電解液を調製した。

[0060] 実施例 2 ～ 15

成分 (A)、成分 (B) および成分 (C) が表 2 に示す組成である電解質塩溶解用有機溶媒および表 1 に示す電解質塩を用い、実施例 1 と同様にして本発明の電解液を調製した。

[0061] 比較例 1 ～ 4

成分 (A)、成分 (B)、成分 (C) および成分 (D) が表 2 に示す組成である電解質塩溶解用有機溶媒を用い、実施例 1 と同様にして比較用の電解液を調製した。

[0062] 試験例 1

実施例 1 ～ 15 および比較例 1 ～ 4 でそれぞれ得られた電解液を用いて、つぎの要領でラミネートセルを作製し、レート特性とサイクル特性を調べた。結果を実施例 1 ～ 15 については表 1 に、比較例 1 ～ 4 については表 2 に示す。

[0063] (ラミネートセルの作製)

活物質として日本化学工業の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (商品名セルシード) 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-1120) を 92 / 3 / 5 (質量%比) で混合した正極活物質を N-メチルー 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 $15\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0064] 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 $10\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0065] 図1の概略組立て斜視図に示すように、前記帯状の正極1を $40\text{ mm} \times 72\text{ mm}$ （ $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の正極端子4付）に切り取り、また前記帯状の負極2を $42\text{ mm} \times 74\text{ mm}$ （ $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の負極端子5付）に切り取り、各端子にリード体を溶接した。また、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムを $78\text{ mm} \times 46\text{ mm}$ の大きさに切ってセパレータ3とし、セパレータ3を挟むように正極と負極をセットし、これらを図2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中に電解液を 2 ml ずつ入れて密封して容量 72 mAh のラミネートセルを作製した。

[0066] （レート特性）

このラミネートセルに対して、 0.5 C で 4.6 V にて充電電流が $1/10\text{ C}$ になるまで充電し 0.2 C 相当の電流で 3.0 V まで放電し、放電容量を求める。引き続き、 0.5 C で 4.6 V にて充電電流が $1/10\text{ C}$ になるまで充電し、 2 C 相当の電流で 3.0 V になるまで放電し、放電容量を求める。この 2 C での放電容量と、上記の 0.2 C での放電容量との比から、レート特性を評価した。レート特性は下記の計算式で求められた値をレート特性として記載する。

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

[0067] （サイクル特性）

サイクル特性については、充放電条件（ 0.5 C で 4.6 V にて充電電流が $1/10\text{ C}$ になるまで充電し 1 C 相当の電流で 3.0 V 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。

サイクル維持率 (%) = 100サイクル放電容量 (mAh) / 1サイクル
放電容量 (mAh) × 100

[0068] [表1]

表 1

		実施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
電解液																
溶媒組成																
成分(A)																
種類																
割合(体積%)	Al1a+A2a	Al1a+A2b	Al1a+A2c	Al1a+Alb +A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a	Al1a+A2a
	20+58	20+58	20+58	15+5+58	20+58	20+58	20+58	20+58	20+59.99	20+59.9	20+45	20+50	20+58	20+58	20+58	20+58
成分(B)																
種類	B1	B1	B1	B1	B2	B3	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B4	B5
割合(体積%)	2	2	2	2	2	2	2	0.01	0.1	5	10	2	2	2	2	2
成分(C)																
種類	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C2	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1
割合(体積%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
電解質塩 (モル/リットル)																
LiN(O ₂ SCF ₃) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
LiN(O ₂ SCF ₃) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
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	-	-	1.0	1.0
レート特性(%)	95.8	94.2	92.1	94.3	94.5	93.8	93.5	91.5	94.3	92.5	91.0	91.0	91.2	90.5	90.3	88.6
サイクル特性(%)	96.3	95.9	96.1	95.4	95.3	94.6	94.1	91.1	94.2	95.3	92.3	92.3	93.3	94.2	89.2	87.2

[0069] [表2]

表 2

	比較例			
	1	2	3	4
電解液 溶媒組成				
成分(A) 種類 割合(体積%)	A1a+A2a 20+58	A1a+A2a 20+60	A1a+A2a 20+59.995	A1a+A2a 20+45
成分(B) 種類 割合(体積%)	— —	— —	B1 0.005	B1 15
成分(C) 種類 割合(体積%)	C1 20	C1 20	C1 20	C1 20
成分(D) 種類 割合(体積%)	D1 2	— —	— —	— —
電解質塩(モル／リットル) LiPF ₆	1.0	1.0	1.0	1.0
レート特性(%)	85.5	89.8	88.5	80.2
サイクル特性(%)	78.5	86.5	86.8	76.3

[0070] 試験例 2

実施例 1 および 5 と比較例 1 および 2 について、つぎの要領で総発熱量および発熱開始温度を測定した。結果を表 3 に示す。

[0071] (熱量測定)

充電放電は、0.5C 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、引き続き、0.5C で 4.2V にて充電電流が 1/10C になるまで充電するサイクルで行う。充放電後、電極および電解液を熱量測定用のセルの中に入れて熱量計測定セルとし、この熱量測定用セルを Setaram 社製熱量計 C80 にセットし、100～300℃まで 0.5℃/分で昇温して発熱量を測定する。

[0072]

[表3]

表 3

	実施例		比較例	
	1	5	1	2
電解液 溶媒組成				
成分(A) 種類 割合(体積%)	A1a+A2a 20+58	A1a+A2a 20+58	A1a+A2a 20+58	A1a+A2a 20+60
成分(B) 種類 割合(体積%)	B1 2	B2 2	— —	— —
成分(C) 種類 割合(体積%)	C1 20	C1 20	C1 20	C1 20
成分(D) 種類 割合(体積%)	— —	— —	D1 2	— —
電解質塩(モル/リットル) LiPF ₆	1.0	1.0	1.0	1.0
総発熱量(J)	74.7	76.8	115.3	130.1
発熱開始温度(℃)	172.3	170.2	163.1	152.2

[0073] 表3の結果より、実施例1および5と比較例1および2の電解液を比較した場合、実施例1および5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。

[0074] 実施例16～25

成分(A)、成分(B)および成分(C)が表4に示す組成である電解質塩溶解用有機溶媒を用い、実施例1と同様にして本発明の電解液を調製した。

[0075] 比較例5

成分(A)、成分(B)および成分(C)が表4に示す組成である電解質塩溶解用有機溶媒を用い、実施例1と同様にして比較用の電解液を調製した。

[0076] 試験例3

実施例16～25および比較例5でそれぞれ得られた電解液を用いて、つぎの要領でラミネートセルを作製し、サイクル特性を調べた。結果を表4に示す。

[0077] (ラミネートセルの作製)

活物質としてスピネルマンガン LiMn_2O_4 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-1120）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ものを正極集電体（厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ 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。負極は前述と同様のものを用い、前述同様にラミネートセルを作成した。

[0078] (高温サイクル特性)

サイクル特性については、 60°C で充放電条件（0.5Cで4.3V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。

サイクル維持率（%）＝100サイクル放電容量（mAh）/1サイクル放電容量（mAh）×100

[0079]

[表4]

表 4

	比較例	実施例												
		5	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25		
電解液 溶媒組成														
成分(A) 種類 割合(体積%)	A1a+A2a 30+70	A1a+A2a 30+68	A1c+A2a 30+68	A1c+A2a 30+38	A1c+A2a+A1d 28+68+2	A1c+A2a 30+38	A1c+A2a 30+38	A1c+A2a 30+38	A1a+A2a+A1d 28+68+2	A1a+A2a+A1c 20+68+10	A1a+A2a+A1c 20+58+10	A1a+A2a+A1c 20+58+10		
成分(B) 種類 割合(体積%)	- -	B1 2	B1 2	B1 2	B1 2	B1 2	B1 2	B1 2	B1 2	B1 2	B1 2	B1 2	B1 2	
成分(C) 種類 割合(体積%)	- -	- -	- -	C1 30	- -	- -	C1 30	C1 30	- -	- -	C1 10	C1 10	C1 10	
電解質塩 (モル/リットル)														
LiBF ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2
LiPF ₆	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8
サイクル特性(%)	51.0	62.1	71.1	87.1	73.5	80.1	84.1	84.1	68.1	68.0	77.3	79.1		

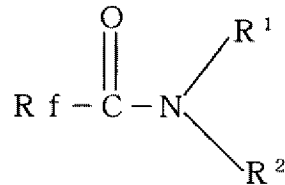
符号の説明

- [0080]
- 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

請求の範囲

[請求項1] (I) (A) カーボネート化合物、および (B) 式 (1) :

[化1]



(式中、 R^f は CF_3 、 CF_3CF_2 、フルオロフェニル基またはフルオロアルキルフェニル基； R^1 および R^2 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～8のアルキル基)で示されるフルオロアミドを含む電解質塩溶解用溶媒であって、フルオロアミド(B)が電解質塩溶解用溶媒中に0.01～10体積%含まれている電解質塩溶解用溶媒と、

(II) 電解質塩

とを含むリチウム二次電池用非水電解液。

[請求項2] フルオロアミド(B)が0.05～5体積%含まれている請求項1記載の電解液。

[請求項3] (C) 式(2) :

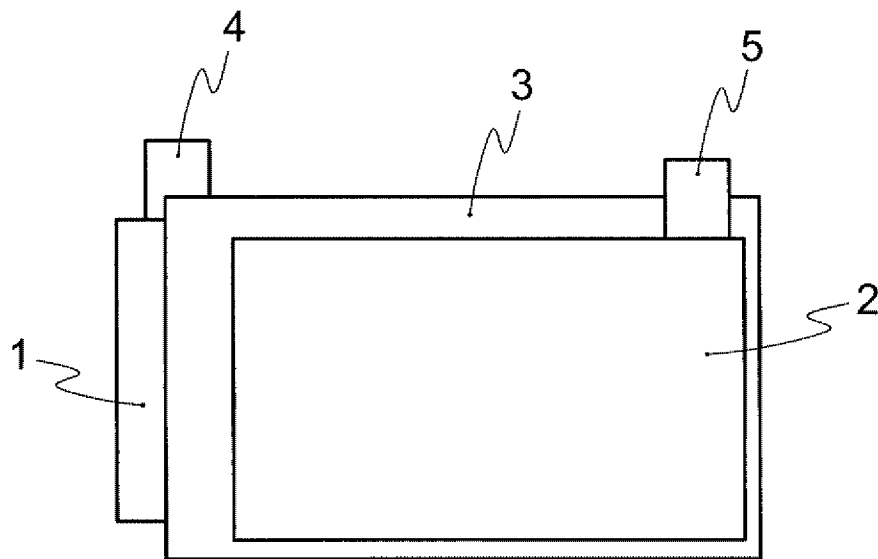


(式中、 $\text{R}^f{}^1$ および $\text{R}^f{}^2$ は同じかまたは異なり、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のフルオロアルキル基；ただし、少なくとも一方はフルオロアルキル基)で示されるフルオロエーテルが含まれている請求項1または2記載の電解液。

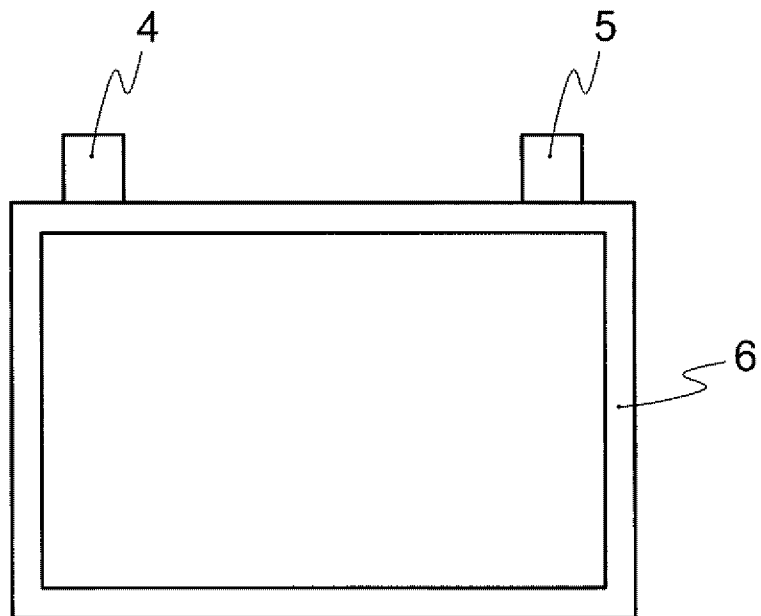
[請求項4] 電解質塩(II)が、 LiPF_6 である請求項1～3のいずれかに記載の電解液。

[請求項5] 正極、負極および請求項1～4のいずれかに記載の電解液を備えたりチウム二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i,
H01M10/0569(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01M10/0525, H01M10/0568, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-346899 A (Yuasa Corp.), 05 December 2003 (05.12.2003), abstract; claims 7 to 9; paragraphs [0042] to [0043]; example 5 (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
X	JP 2006-59797 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 March 2006 (02.03.2006), comparative examples 2, 4 & US 2007/0224514 A1 & EP 1744394 A1 & WO 2005/114773 A1	1, 2, 4, 5
Y	JP 8-37024 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 February 1996 (06.02.1996), abstract; claims; paragraph [0010] (Family: none)	3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 June, 2010 (09.06.10)

Date of mailing of the international search report

22 June, 2010 (22.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055033

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-26015 A (Daikin Industries, Ltd.), 29 January 1999 (29.01.1999), abstract; claims; paragraphs [0023] to [0024] (Family: none)	3
A	JP 2002-533875 A (Solvay Fluor und Derivate GmbH), 08 October 2002 (08.10.2002), claims; examples & US 2002/0042003 A1 & EP 1153450 A & WO 2000/038259 A1 & DE 59903129 D & DE 19858925 A1 & AU 1864200 A & TW 445660 B & AT 226361 T & DK 1153450 T	1-5
A	JP 2003-31260 A (Daikin Industries, Ltd.), 31 January 2003 (31.01.2003), abstract; claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2004-296104 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 October 2004 (21.10.2004), claims; paragraph [0037] & US 2006/0035155 A1 & WO 2004/086551 A1 & KR 10-2005-0118216 A & CN 1762065 A & KR 10-2007-0122591 A	1-5
A	JP 2004-296116 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 October 2004 (21.10.2004), claims; paragraph [0033] (Family: none)	1-5
A	JP 2007-19012 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), abstract; claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567, H01M10/0525, H01M10/0568, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2003-346899 A（株式会社ユアサコーポレーション）2003.12.05, 要約, 請求項 7-9, [0042]-[0043], 実施例 5（ファミリーなし）	1, 2, 4, 5 3
X	JP 2006-59797 A（三菱化学株式会社）2006.03.02, 比較例 2, 4 & US 2007/0224514 A1 & EP 1744394 A1 & WO 2005/114773 A1	1, 2, 4, 5
Y	JP 8-37024 A（旭化成工業株式会社）1996.02.06, 要約, 特許請求の範囲, [0010]（ファミリーなし）	3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

土橋 敬介

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 8 3 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-26015 A (ダイキン工業株式会社) 1999.01.29, 要約, 特許請求の範囲, [0023]-[0024] (ファミリーなし)	3
A	JP 2002-533875 A (ゾルファイ フルーオル ウント デリヴァー テ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2002.10.08, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2002/0042003 A1 & EP 1153450 A & WO 2000/038259 A1 & DE 59903129 D & DE 19858925 A1 & AU 1864200 A & TW 445660 B & AT 226361 T & DK 1153450 T	1-5
A	JP 2003-31260 A (ダイキン工業株式会社) 2003.01.31, 要約, 特許 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-296104 A (三洋電機株式会社) 2004.10.21, 特許請求の範 囲, [0037] & US 2006/0035155 A1 & WO 2004/086551 A1 & KR 10-2005-0118216 A & CN 1762065 A & KR 10-2007-0122591 A	1-5
A	JP 2004-296116 A (三菱化学株式会社) 2004.10.21, 特許請求の範 囲, [0033] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-19012 A (三菱化学株式会社) 2007.01.25, 要約, 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	1-5