

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6861402号
(P6861402)

(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 4/525 (2010.01)
 HO 1 M 4/505 (2010.01)
 HO 1 M 10/0566 (2010.01)
 HO 1 M 10/0525 (2010.01)

HO 1 M 4/525
 HO 1 M 4/505
 HO 1 M 10/0566
 HO 1 M 10/0525

請求項の数 12 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2017-540478 (P2017-540478)
 (86) (22) 出願日 平成28年8月30日 (2016.8.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/003953
 (87) 国際公開番号 W02017/047020
 (87) 国際公開日 平成29年3月23日 (2017.3.23)
 審査請求日 令和1年7月31日 (2019.7.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-182641 (P2015-182641)
 (32) 優先日 平成27年9月16日 (2015.9.16)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 314012076
 パナソニック IP マネジメント株式会社
 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
 (74) 代理人 100101683
 弁理士 奥田 誠司
 (74) 代理人 100155000
 弁理士 喜多 修市
 (74) 代理人 100180529
 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 少なくとも一種であ 10
り、

かつ、下記の条件、

1.7 x 2.2、

0.8 y 1.3、

1 2.5、

0.5 2、

x + y = + = 3、

を満たし、

前記非水溶媒は、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒を含み、

前記非水溶媒における、前記フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒の体積比率は、2 20

0 % 以上である、
電池。

【請求項 2】

前記非水溶媒は、実質的に、前記フルオロ基を少なくとも 1 つ有する溶媒のみで構成される、

請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記非水溶媒は、フルオロ基を少なくとも 1 つ有する環状溶媒と、フルオロ基を少なくとも 1 つ有する鎖状溶媒と、を含む、

請求項 1 または 2 に記載の電池。

10

【請求項 4】

前記フルオロ基を少なくとも 1 つ有する溶媒は、カーボネート、カルボン酸エステル、スルホン、ニトリル、からなる群より選ばれる少なくとも一種である、

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電池。

【請求項 5】

前記フルオロ基を少なくとも 1 つ有する溶媒は、カーボネート、カルボン酸エステル、からなる群より選ばれる少なくとも一種である、

請求項 4 に記載の電池。

【請求項 6】

前記フルオロ基を少なくとも 1 つ有する溶媒は、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、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルアセテート、エチルプロピオネート、からなる群より選ばれる化合物の水素基の一部をフルオロ基で置換した化合物である、

請求項 5 に記載の電池。

20

【請求項 7】

前記フルオロ基を少なくとも 1 つ有する溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルアセテート、からなる群より選ばれる化合物の水素基の一部をフルオロ基で置換した化合物である、

請求項 6 に記載の電池。

30

【請求項 8】

前記フルオロ基を少なくとも 1 つ有する溶媒は、フルオロエチレンカーボネート、3, 3, 3 - トリフルオロプロピレンカーボネート、(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)メチルカーボネート、(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)エチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアセテート、メチル 3, 3, 3 - トリフルオロプロピオネート、メチルフルオロアセテート、からなる群より選ばれる少なくとも一種である、

請求項 7 に記載の電池。

【請求項 9】

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 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、リチウムビスオキサレートポレート、からなる群より選ばれる少なくとも一種である、

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電池。

40

【請求項 10】

前記 Me は、Mn と Co から選ばれる一種の元素であるか、または、Ni と Co と Mn とからなる固溶体である、

請求項 1 から 9 のいずれかに記載の電池。

【請求項 11】

前記化合物は、

50

$1.79 \leq x \leq 2.18$ 、を満たし、
 $0.82 \leq y \leq 1.21$ 、を満たし、
 $1.5 \leq z \leq 2.5$ 、を満たし、
 $0.5 \leq w \leq 1.5$ 、を満たす、

請求項 1 から 10 のいずれかに記載の電池。

【請求項 12】

前記化合物は、

$x = 2$ であり、

$y = 1$ であり、

$1.5 \leq z \leq 2$ 、を満たし、

$1 \leq w \leq 1.5$ 、を満たす、

10

請求項 11 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、空間群 $R\bar{3} - M$ に属する結晶構造を有し、式 $Li_w M_x O_y X_z$ (M は Co 又は Ni 又は Mn 又は V 又は Fe 又は Ti 、 X は少なくとも 1 種以上のハロゲン元素、 $0.2 \leq w \leq 2.5$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.25$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 1$) で表される正極活物質が、開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 7 - 037617 号公報

【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、高い信頼性を有する電池の実現が望まれる。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の一樣態における電池は、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 $FM\bar{3} - M$ 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み、 $Li_x Me_y O_z F_w$ ・・・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、 $1.7 \leq x \leq 2.2$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.3$ 、 $1 \leq z \leq 2.5$ 、 $0.5 \leq w \leq 2$ 、を満たし、前記非水溶媒は、フルオロ基を少なくとも 1 つ有する溶媒を含む。

40

【発明の効果】

【0006】

本開示によれば、高い信頼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 1000 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。

【図 3】図 3 は、実施例 1 における電池の概略構成を示す断面図である。

50

【図４】図４は、実施例１における電池の概略構成を示す斜視図である。

【図５】図５は、実施例１における正極板の概略構成と製造方法を示す図である。

【図６】図６は、実施例１における負極板の概略構成と製造方法を示す図である。

【図７】図７は、実施例１における電池の概略構成を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

以下、本開示の実施の形態が、説明される。

【０００９】

（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。

10

【００１０】

正極は、正極活物質を含む。

【００１１】

電解液は、非水溶媒を含む。

【００１２】

正極活物質は、空間群 $Fm\bar{3}m$ 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。

$Li_xMe_yO_zF_n$ ・・・式（１）

【００１３】

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）である。

20

【００１４】

かつ、下記の条件、

$1.7 < x < 2.2$ 、

$0.8 < y < 1.3$ 、

$1 < z < 1.5$ 、

$0.5 < n < 2$ 、

を満たす。

30

【００１５】

非水溶媒は、フルオロ基を少なくとも１つ有する溶媒を含む。

【００１６】

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、副反応の発生が抑制される。このため、電池の信頼性（例えば、放電効率）を高めることができる。

【００１７】

従来の電解液としては、環状カーボネート（エチレンカーボネート、プロピオンカーボネート、など）、および、鎖状カーボネート（ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、など）が提案されている。これらの非水溶媒は、充電時に Li を引き抜かれた正極との界面において、副反応が起こり易い。その結果、電池の信頼性は、不十分であった。

40

【００１８】

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、副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。

【００１９】

すなわち、実施の形態１における電解液の非水溶媒は、フルオロ基を少なくとも一つ有する。また、組成式（１）で表される正極活物質は、その構造中に、フッ素原子を有する。このため、フルオロ基を少なくとも一つ有する溶媒と接する界面において、正極活物質中のフッ素と溶媒中のフッ素基とが、電子的に反発する。これにより、正極活物質 - 溶媒

50

間の距離が大きくなる。このため、両者の間の副反応が抑制されると考えられる。

【0020】

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。

【0021】

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

【0022】

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。

10

【0023】

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。

【0024】

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。

20

【0025】

また、上述の化合物は、組成式(1)においてxが2.5よりも大きい場合(言い換えれば、y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。

【0026】

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Fm $\bar{3}$ -Mに属する結晶構造(岩塩型の結晶構造)を有する。

【0027】

組成式(1)において、LiとMeの比率は、{Li_x/Me_y}で示される。

【0028】

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

30

【0029】

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

【0030】

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LiMnO₂に比べて、大きい。

【0031】

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。

40

【0032】

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LiMnO₂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。

【0033】

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。

【0034】

空間群R $\bar{3}$ -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。

50

【 0 0 3 5 】

一方で、本開示の化合物のような空間群 $F M \bar{3} - M$ 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。

【 0 0 3 6 】

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。

【 0 0 3 7 】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【 0 0 3 8 】

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。

【 0 0 3 9 】

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。

【 0 0 4 0 】

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、 $x + y = \quad = 3$ 、を満たす化合物であってもよい。

【 0 0 4 1 】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【 0 0 4 2 】

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であってもよい。

【 0 0 4 3 】

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。

【 0 0 4 4 】

また、実施の形態 1 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。

【 0 0 4 5 】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【 0 0 4 6 】

また、実施の形態 1 においては、上述の化合物は、組成式 (1) において、 1.79×2.18 、を満たす化合物であってもよい。

【 0 0 4 7 】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【 0 0 4 8 】

また、実施の形態 1 においては、上述の化合物は、組成式 (1) において、 1.89×2 、を満たす化合物であってもよい。

【 0 0 4 9 】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【 0 0 5 0 】

また、実施の形態 1 においては、上述の化合物は、組成式 (1) において、 0.79×1 、を満たす化合物であってもよい。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0052】

また、実施の形態1においては、Meは、Mn、Co、Niからなる群より選択される少なくとも一種を含んでもよい。

【0053】

以上の構成によれば、より高容量かつ信頼性の高い電池を実現できる。

【0054】

また、実施の形態1においては、Meは、MnとCoから選ばれる一種の元素であるか、または、NiとCoとMnとからなる固溶体であってもよい。

【0055】

以上の構成によれば、より高容量かつ信頼性の高い電池を実現できる。

【0056】

また、実施の形態1においては、化合物は、組成式(1)において、 $1.79 \leq x \leq 2.18$ 、を満たし、 $0.82 \leq y \leq 1.21$ 、を満たし、 $1.5 \leq z \leq 2.5$ 、を満たし、 $0.5 \leq w \leq 1.5$ 、を満たしてもよい。

【0057】

以上の構成によれば、より高容量かつ信頼性の高い電池を実現できる。

【0058】

また、実施の形態1においては、化合物は、組成式(1)において、 $x = 2$ であり、 $y = 1$ であり、 $1.5 \leq z \leq 2$ 、を満たし、 $1 \leq w \leq 1.5$ 、を満たしてもよい。

【0059】

以上の構成によれば、より高容量かつ信頼性の高い電池を実現できる。

【0060】

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。

【0061】

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。

【0062】

図1は、実施の形態1における電池の一例である電池1000の概略構成を示す断面図である。

【0063】

図1に示されるように、電池1000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。

【0064】

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。

【0065】

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。

【0066】

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。

【0067】

電極群は、ケース11の中に収められている。

【0068】

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。

【0069】

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。

【0070】

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

10

20

30

40

50

、など)で作られている。

【0071】

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。

【0072】

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。

【0073】

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。

【0074】

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。

【0075】

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。

【0076】

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。

【0077】

負極活物質層17は、負極活物質を含んでいる。

【0078】

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。

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

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。

【0083】

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。

【0084】

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。

【0085】

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。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

また、リチウムを負極活物質層 1 7 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 1 7 に堆積させる方法、（ b ）リチウム金属箔と負極活物質層 1 7 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 1 7 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 1 7 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 2 2 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 2 2 にリチウムが吸蔵されるように、その電池を充電する。

【 0 0 8 7 】

正極 2 1 および負極 2 2 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。

【 0 0 8 8 】

正極 2 1 および負極 2 2 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。

【 0 0 8 9 】

セパレータ 1 4 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 1 4 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 1 4 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 1 4 の厚さは、例えば、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ （又は $10 \sim 40 \mu\text{m}$ ）の範囲にある。セパレータ 1 4 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 1 4 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 1 4 の空孔率は、例えば、 $30 \sim 70\%$ （又は $35 \sim 60\%$ ）の範囲にある。「空孔率」とは、セパレータ 1 4 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。

【 0 0 9 0 】

実施の形態 1 における電解液に含まれる非水溶媒は、フルオロ基を少なくとも 1 つ有する溶媒を含む。

【 0 0 9 1 】

なお、非水溶媒における、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒の体積比率は、20%以上であってもよい。

【0092】

以上の構成によれば、より高容量かつ信頼性の高い電池を実現できる。

【0093】

また、非水溶媒は、実質的に、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒のみで構成されてもよい。

【0094】

以上の構成によれば、より高容量かつ信頼性の高い電池を実現できる。

【0095】

なお、「非水溶媒は、実質的に、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒のみで構成される」とは、「非水溶媒は、意図的でなく混合されてしまう不純物などを除いて、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒のみを含む」という意味である。

【0096】

また、非水溶媒は、機能性の添加剤、など、を含んでもよい。

【0097】

この場合、「非水溶媒は、実質的に、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒のみで構成される」とは、「非水溶媒は、添加剤などを除いて、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒のみを含む」という意味である。

【0098】

これらの添加剤は、0.01wt%～10wt%程度、電解液に混合されてもよい。

【0099】

これらの添加剤としては、リチウム二次電池の信頼性向上等を目的として、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等の不飽和結合を有する有機化合物、1,3-プロパンスルホン等のスルホン化合物、アジポニトリル等のジニトリル化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、など、が用いられてもよい。また、添加剤としては、リチウム二次電池の安全性向上等を目的として、シクロヘキサベンゼン等のフェニル基を有する有機化合物、リン酸トリメチル等のリン酸エステル化合物、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン等のホスファゼン化合物、など、が用いられてもよい。

【0100】

フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、などの環状カーボネートが用いられうる。

【0101】

もしくは、フルオロ基を少なくとも1つ有する非水溶媒としては、フルオロメチルメチルカーボネート、(ジフルオロメチル)メチルカーボネート、(トリフルオロメチル)メチルカーボネート、1,2-ジフルオロメチルカーボネート、(1-フルオロエチル)メチルカーボネート、(2-フルオロエチル)メチルカーボネート、(1,1-ジフルオロエチル)メチルカーボネート、(2,2-ジフルオロエチル)メチルカーボネート、(2,2,2-トリフルオロエチル)メチルカーボネート、エチル(フルオロメチル)カーボネート、エチル(トリフルオロメチル)カーボネート、(1-フルオロエチル)エチルカーボネート、(2-フルオロエチル)エチルカーボネート、(1,1-ジフルオロエチル)エチルカーボネート、(2,2-ジフルオロエチル)エチルカーボネート、(2,2,2-トリフルオロエチル)エチルカーボネート、などの鎖状カーボネートが用いられうる。

【0102】

もしくは、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒としては、フルオロ- -ブチロラクトン、ジフルオロ- -ブチロラクトン、フルオロ- -バレロラクトン、などの環状

10

20

30

40

50

カルボン酸エステルが用いられうる。

【0103】

もしくは、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒としては、メチルフルオロアセテート、メチルジフルオロアセテート、フルオロメチルアセテート、ジフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチルアセテート、メチル3-フルオロプロピオネート、メチル3,3-ジフルオロプロピオネート、メチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート、メチル2,2-ジフルオロプロピオネート、フルオロメチルプロピオネート、ジフルオロメチルプロピオネート、トリフルオロメチルプロピオネート、フルオロメチル3-フルオロプロピオネート、2-フルオロエチルアセテート、2,2-ジフルオロエチルアセテート、2,2,2-トリフルオロエチルアセテート、1-フルオロエチルアセテート、1,1-ジフルオロエチルアセテート、エチルフルオロアセテート、エチルジフルオロアセテート、エチル2,2,2-トリフルオロアセテート、2-フルオロエチルプロピオネート、2,2-ジフルオロエチルプロピオネート、2,2,2-トリフルオロエチルプロピオネート、1-フルオロエチルプロピオネート、1,1-ジフルオロエチルプロピオネート、エチル3-フルオロプロピオネート、エチル3,3-ジフルオロプロピオネート、エチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート、などの鎖状カルボン酸エステルが用いられうる。

10

【0104】

もしくは、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒としては、フルオロアセトニトリル、ジフルオロプロピオニトリル、トリフルオロプロピオニトリル、トリフルオロブチロニトリル、などのニトリルが用いられうる。

20

【0105】

もしくは、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒としては、(トリフルオロメチル)メチルスルホン、(トリフルオロメチル)エチルチルスルホン、(トリフルオロメチル)ブチルスルホン、(2,2,2-トリフルオロエチル)メチルスルホン、(2,2,2-トリフルオロエチル)エチルスルホン、などのスルホンが用いられうる。

【0106】

これらは、単独で、電解液に含まれてもよい。

【0107】

もしくは、これらのうちの2種類以上が組み合わされて、電解液に含まれてもよい。

30

【0108】

なお、フルオロ基を少なくとも1つ有する溶媒として、カーボネートまたはカルボン酸エステルのフルオロ化体を用いれば、より高容量かつ信頼性の高い電池を実現できる。

【0109】

なお、非水溶媒は、フルオロ基を少なくとも1つ有する環状溶媒と、フルオロ基を少なくとも1つ有する鎖状溶媒と、を含んでもよい。

【0110】

以上の構成によれば、より高容量かつ信頼性の高い電池を実現できる。

【0111】

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。

40

【0112】

非水溶媒に溶解させるリチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、リチウムビスオキサレートボレート(LiBOB)、など、を用いることができる。リチウム塩は、これらからなる群より選ばれた少なくとも一種であってもよい。

【0113】

リチウム塩として、 LiPF_6 を用いることで、イオン伝導率または信頼性を向上させることができる。

【0114】

電解液中のリチウム塩のモル含有量は、特に制限はないが、 0.5 mol/L 以上、か

50

つ、 2.0 mol/L 以下であってもよい。

【0115】

なお、実施の形態1における電解液は、フルオロ基を有しない溶媒または添加剤などを、さらに含んでもよい。

【0116】

フルオロ基を有しない溶媒としては、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、など、一般に公知の非水溶媒が、用いられうる。

【0117】

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。

10

【0118】

<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。

【0119】

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。

【0120】

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、 Me(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、 Mn(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。

20

【0121】

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。

【0122】

これにより、組成式(1)における「x、y、」、および、「」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。

30

【0123】

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。

【0124】

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。

【0125】

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。

40

【0126】

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。

【0127】

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。

【0128】

50

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。

【 0 1 2 9 】

また、上述の工程 (a) は、 L i および F を含む原料と M e を含む原料とを、 M e に対して L i が 1 . 3 1 以上 2 . 3 3 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。

【 0 1 3 0 】

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。

10

【 0 1 3 1 】

また、上述の工程 (a) においては、 M e に対して L i 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。

【 0 1 3 2 】

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。

【 0 1 3 3 】

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、 L i F 、 L i ₂ O 、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。

20

【 0 1 3 4 】

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

【 0 1 3 5 】

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。

【 0 1 3 6 】

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 F M 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。

【実施例】

【 0 1 3 7 】

30

< 実施例 1 >

[正極活物質の合成]

L i F と L i M n O ₂ を L i F / L i M n O ₂ = 1 . 0 / 1 . 0 モル比でそれぞれ秤量した。

【 0 1 3 8 】

得られた原料を、適量の 3 m m のジルコニア製ボールと共に、 4 5 c c 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。

【 0 1 3 9 】

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、 6 0 0 r p m で 3 0 時間処理した。

40

【 0 1 4 0 】

得られた化合物に対して、粉末 X 線回折測定を実施した。

【 0 1 4 1 】

測定の結果が、図 2 に示される。

【 0 1 4 2 】

得られた化合物の空間群は、 F M 3 - M であった。

【 0 1 4 3 】

また、得られた化合物の組成を、 I C P 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。

【 0 1 4 4 】

50

その結果、得られた化合物の組成は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ であった。

【0145】

[正極板の作製]

次に、70質量部の上述の化合物と、20質量部のアセチレンブラックと、10質量部のポリフッ化ビニリデンと、適量のN-メチル-2-ピロリドンとを、混合した。これにより、正極合剤スラリーを得た。

【0146】

15 μm の厚さのアルミニウム箔で形成された正極集電体の片面に、正極合剤スラリーを塗布した後、105 真空中で乾燥した。この正極合剤スラリーを乾燥および圧延することによって、正極活物質層を備えた厚さ90 μm の正極板を得た。

10

【0147】

[非水電解液の調整]

環状溶媒であるフルオロエチレンカーボネート(FEC)(CAS番号:114435-02-8)と、鎖状溶媒であるメチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート(以下、FMPと称する)(CAS番号:18830-44-9)との混合溶媒(体積比20:80)に、1.0mol/Lの LiPF_6 (CAS番号:21324-40-3)を溶解し、非水電解液とした。

【0148】

[シート電池の作成]

図3は、実施例1における電池の概略構成を示す断面図である。

20

【0149】

図4は、実施例1における電池の概略構成を示す斜視図である。

【0150】

実施例1におけるシート電池においては、極板群は、外装4に収容されている。極板群は、正極21と負極22とセパレータ14とを有する。正極21は、正極集電体12および正極活物質層13(正極合剤層)によって構成されている。正極活物質層13は、正極集電体12の上に形成されている。正極21と負極22とがセパレータ14を介して対向している。これにより、極板群が形成されている。

【0151】

正極集電体12には正極タブリード1cが接続されている。負極22には負極タブリード2cが接続されている。正極タブリード1c及び負極タブリード2cは、それぞれ、外装4の外まで延びている。

30

【0152】

正極タブリード1cと外装4との間には、熱溶着樹脂が配置されている。負極タブリード2cと外装4との間には、熱溶着樹脂が配置されている。

【0153】

図5は、実施例1における正極板の概略構成と製造方法を示す図である。

【0154】

図6は、実施例1における負極板の概略構成と製造方法を示す図である。

【0155】

図7は、実施例1における電池の概略構成を示す斜視図である。

40

【0156】

正極板は、図5の通り加工した。図5の通り、電極合剤面積は4 cm^2 である。

【0157】

また、負極板は、図6の通り加工した。負極には、厚み300 μm のリチウム金属箔を用いた。

【0158】

正極と負極は、図6に示すようにセパレータ(ポリプロピレン製、厚み30 μm)を介して対向させた。次に、120×120mmの正方形に切り取ったアルミラミネート(厚み100 μm)を折りたたんで120mmの端面を230 で熱封止し、120×60m

50

mの筒状にした。60mmの端面から図7の通り対向させた電極群を入れ、図3のように、アルミラミネートの端面とタブリードの熱溶着樹脂の位置を合わせて230℃で熱封止した。次に、ラミネートの封止されていない側から非水電解液を露点-60℃のドライエア中で0.35cc注液した。注液後、0.06MPaの真空下で15分間静置し、電極合剤内部に電解液を含浸させた。最後に、注液した側のラミネートの端面を230℃で熱封止した。

【0159】

以上により、実施例1のリチウム二次電池を得た。

【0160】

<実施例2>

非水電解液として、環状溶媒である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(以下、FEMCと称する)(CAS番号:156783-95-8)との混合溶媒(体積比20:80)に、1.0mol/LのLiPF₆を溶解したものを用いた。

【0161】

これ以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0162】

<実施例3>

非水電解液として、環状溶媒であるFECと鎖状溶媒である2,2,2-トリフルオロエチルアセテート(以下、FEAと称する)(CAS番号:406-95-1)との混合溶媒(体積比20:80)に、1.0mol/LのLiPF₆を溶解したものを用いた。

【0163】

これ以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0164】

<実施例4>

非水電解液として、環状溶媒であるFECと鎖状溶媒であるFEMCと鎖状溶媒であるFMPとの混合溶媒(体積比20:60:20)に、1.0mol/LのLiPF₆を溶解したものを用いた。

【0165】

これ以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0166】

<実施例5>

非水電解液として、環状溶媒であるFECと鎖状溶媒であるFEMCと鎖状溶媒である(2,2,2-トリフルオロエチル)エチルカーボネート(以下、FDECと称する)(CAS番号:156783-96-9)との混合溶媒(体積比20:60:20)に、1.0mol/LのLiPF₆を溶解したものを用いた。

【0167】

これ以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0168】

<実施例6>

非水電解液として、環状溶媒であるFECと鎖状溶媒であるFEMCと鎖状溶媒であるメチルフルオロアセテート(以下、FMAと称する)(CAS番号:453-18-9)との混合溶媒(体積比20:60:20)に、1.0mol/LのLiPF₆を溶解したものを用いた。

【0169】

これ以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0170】

<実施例7>

非水電解液として、環状溶媒であるFECと環状溶媒である3,3,3-トリフルオロ

10

20

30

40

50

プロピレンカーボネート（以下、FPCと称する）（CAS番号：167951-80-6）と鎖状溶媒であるFECとの混合溶媒（体積比20：10：70）に、1.0 mol/LのLiPF₆を溶解したものをを用いた。

【0171】

これ以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0172】

<実施例8>

非水電解液として、環状溶媒であるFECと鎖状溶媒であるエチルメチルカーボネート（以下、EMCと称する）（CAS番号：623-53-0）との混合溶媒（体積比20：80）に、1.0 mol/LのLiPF₆を溶解したものをを用いた。

10

【0173】

これ以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0174】

<実施例9>

正極活物質として、Li₂MnO₂Fの代わりに、空間群FM3-Mに属する結晶構造を有するLi₂Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂Fを用いた。

【0175】

これ以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0176】

なお、正極活物質Li₂Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂Fは、原料として、LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂を用いた。これ以外は、Li₂MnO₂Fの合成と同様の手順で合成した。

20

【0177】

<実施例10>

非水電解液として、環状溶媒であるFECと鎖状溶媒であるEMCとの混合溶媒（体積比20：80）に、1.0 mol/LのLiPF₆を溶解したものをを用いた。

【0178】

これ以外は、実施例8と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0179】

<実施例11>

正極活物質として、Li₂MnO₂Fの代わりに、空間群FM3-Mに属する結晶構造を有するLi₂CoO₂Fを用いた。

30

【0180】

これ以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0181】

なお、正極活物質Li₂CoO₂Fは、原料として、LiCoO₂を用いた。これ以外は、Li₂MnO₂Fの合成と同様の手順で合成した。

【0182】

<実施例12>

非水電解液として、環状溶媒であるFECと鎖状溶媒であるEMCとの混合溶媒（体積比20：80）に、1.0 mol/LのLiPF₆を溶解したものをを用いた。

40

【0183】

これ以外は、実施例11と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0184】

<実施例13>

正極活物質として、Li₂MnO₂Fの代わりに、空間群FM3-Mに属する結晶構造を有するLi₂MnO_{1.5}F_{1.5}を用いた。

【0185】

これ以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0186】

50

なお、正極活物質 $\text{Li}_2\text{MnO}_{1.5}\text{F}_{1.5}$ は、原料として、 Li_2O と LiF と MnO と Mn_2O_3 とを、 $\text{Li}_2\text{O} / \text{LiF} / \text{MnO} / \text{Mn}_2\text{O}_3 = 1 / 6 / 2 / 1$ のモル比で用いた。これ以外は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ の合成と同様の手順で合成した。

【0187】

< 実施例 14 >

非水電解液として、環状溶媒である FEC と鎖状溶媒である EMC との混合溶媒（体積比 20 : 80）に、 1.0 mol/L の LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

【0188】

これ以外は、実施例 13 と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0189】

< 比較例 1 >

非水電解液として、環状溶媒であるエチレンカーボネート（以下、EC と称する）（CAS 番号：96 - 49 - 1）と鎖状溶媒である EMC との混合溶媒（体積比 20 : 80）に、 1.0 mol/L の LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

【0190】

これ以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0191】

< 比較例 2 >

非水電解液として、環状溶媒である EC と鎖状溶媒である EMC との混合溶媒（体積比 20 : 80）に、 1.0 mol/L の LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

【0192】

これ以外は、実施例 9 と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0193】

< 比較例 3 >

非水電解液として、環状溶媒である EC と鎖状溶媒である EMC との混合溶媒（体積比 20 : 80）に、 1.0 mol/L の LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

【0194】

これ以外は、実施例 11 と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0195】

< 比較例 4 >

非水電解液として、環状溶媒である EC と鎖状溶媒である EMC との混合溶媒（体積比 20 : 80）に、 1.0 mol/L の LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

【0196】

これ以外は、実施例 13 と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0197】

< 比較例 5 >

正極活物質として、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ の代わりに、空間群 $R\bar{3} - M$ に属する結晶構造を有する LiCoO_2 を用いた。正極活物質 LiCoO_2 は、公知の手法を用いて合成した。

【0198】

これ以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を得た。

【0199】

[電池の評価]

上記に従って作製した電池は、評価の際、 $80 \times 80 \text{ cm}$ のステンレス板（厚み 2 mm ）でラミネートの上から電極板を挟み、コの字型のクランプで 0.2 MPa 加圧した。また、評価はすべて 25°C の恒温槽中で行った。

【0200】

まず、正極に電解液を完全に含浸させる目的で、 0.1 mA の一定電流で充電・放電を 2 サイクル繰り返した。充電は電池電圧 5.2 V で、放電は電池電圧 1.5 V で、それぞれ終止し、充電と放電の間は 20 分間開回路にて静置した。

10

20

30

40

50

【 0 2 0 1 】

次に、同様の条件で、もう 1 サイクル充電・放電を行い、この 3 サイクル目の放電効率（放電容量を充電容量で除した値）を信頼性の指標とした。

【 0 2 0 2 】

これらの結果は、正極活物質重量当りの放電容量の結果と合わせて、表 1 に示される。

【 0 2 0 3 】

【表 1】

	正極活物質	非水溶媒	放電容量 (mA h/g)	放電効率
実施例 1	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	FEC+FMP	340	90%
実施例 2	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	FEC+FEMC	337	90%
実施例 3	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	FEC+FEA	336	90%
実施例 4	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	FEC+FEMC+FMP	337	91%
実施例 5	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	FEC+FEMC+FDEC	335	91%
実施例 6	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	FEC+FEMC+FMA	332	89%
実施例 7	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	FEC+FPC+FEMC	332	89%
実施例 8	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	FEC+EMC	332	81%
実施例 9	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2\text{F}$	FEC+FMP	280	91%
実施例 10	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2\text{F}$	FEC+EMC	275	80%
実施例 11	$\text{Li}_2\text{CoO}_2\text{F}$	FEC+FMP	232	89%
実施例 12	$\text{Li}_2\text{CoO}_2\text{F}$	FEC+EMC	230	80%
実施例 13	$\text{Li}_2\text{MnO}_{1.5}\text{F}_{1.5}$	FEC+FMP	265	89%
実施例 14	$\text{Li}_2\text{MnO}_{1.5}\text{F}_{1.5}$	FEC+EMC	265	89%
比較例 1	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	EC+EMC	335	78%
比較例 2	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2\text{F}$	EC+EMC	274	77%
比較例 3	$\text{Li}_2\text{CoO}_2\text{F}$	EC+EMC	232	76%
比較例 4	$\text{Li}_2\text{MnO}_{1.5}\text{F}_{1.5}$	EC+EMC	261	78%
比較例 5	LiCoO_2	FEC+FMP	180	85%

【 0 2 0 4 】

表 1 に示されるように、実施例 1 ～ 8 の電池の放電効率は、比較例 1 の電池の放電効率と比較して高い。

【 0 2 0 5 】

この理由としては、実施例 1 ～ 8 の電池では、比較例 1 の電池と比較して、副反応が起こりにくい正極活物質 / 非水溶媒界面が形成されていることが考えられる。

【 0 2 0 6 】

同様に、実施例 9 ～ 10、実施例 11 ～ 12、実施例 13 ～ 14 の電池では、それぞれ、比較例 2、比較例 3、比較例 4 の電池と比較して放電効率が高い。

【 0 2 0 7 】

また、実施例 1 ～ 14 の電池の放電容量は、比較例 5 の放電容量と比較して大きい。

【 0 2 0 8 】

以上の結果から、本開示によるリチウム二次電池は、高い容量と高い放電効率（信頼性）とを有することがわかった。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 0 9 】

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。

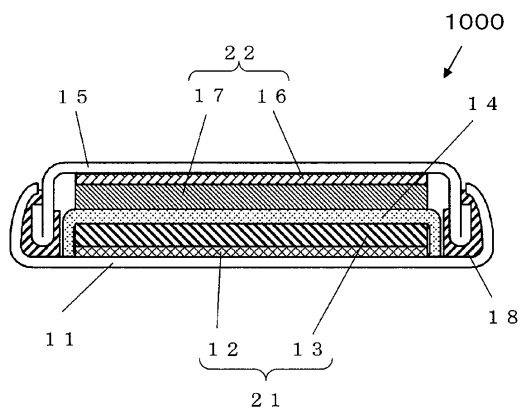
【符号の説明】

【0210】

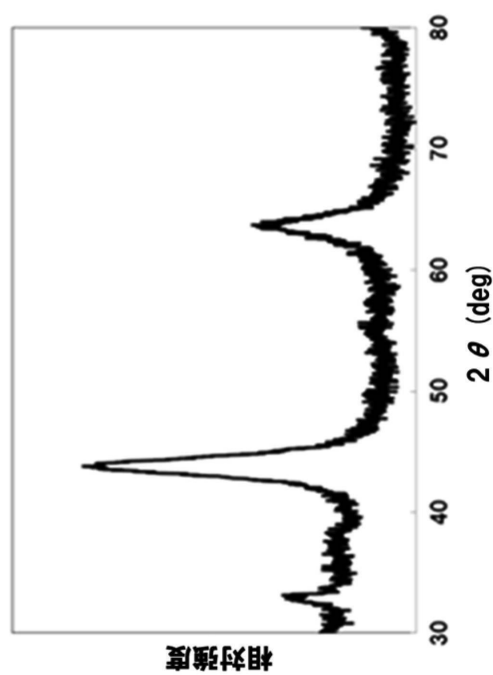
- 1000 電池
11 ケース
12 正極集電体
13 正極活物質層
14 セパレータ
15 封口板
16 負極集電体
17 負極活物質層
18 ガスケット
21 正極
22 負極

10

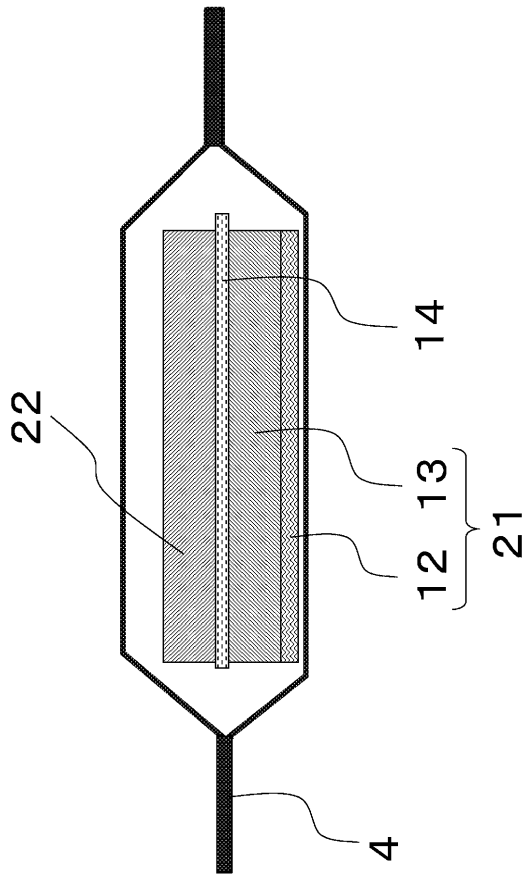
【図1】



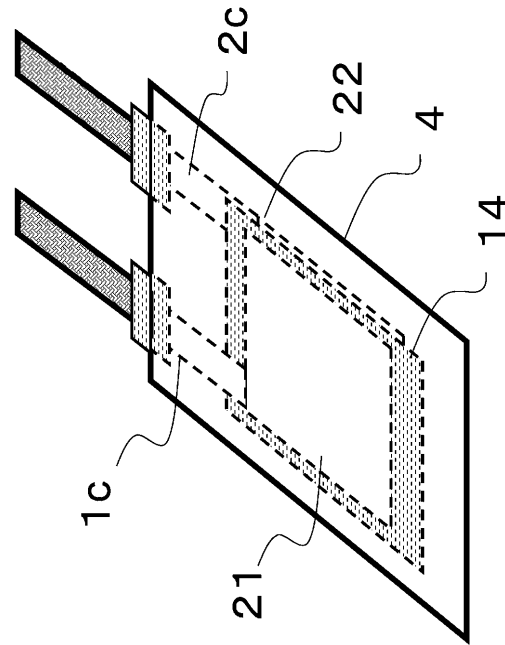
【図2】



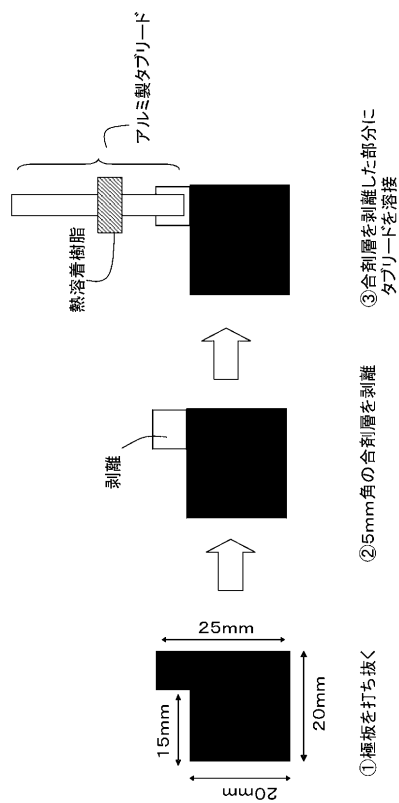
【図3】



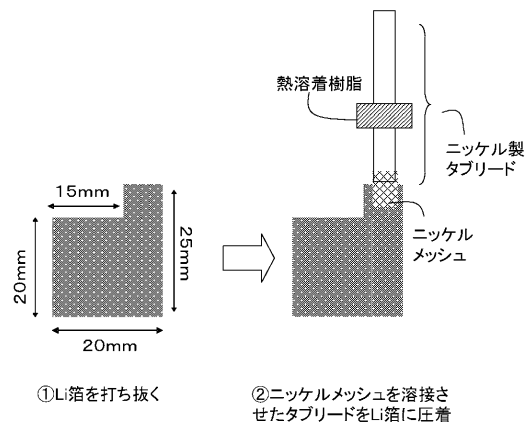
【図4】



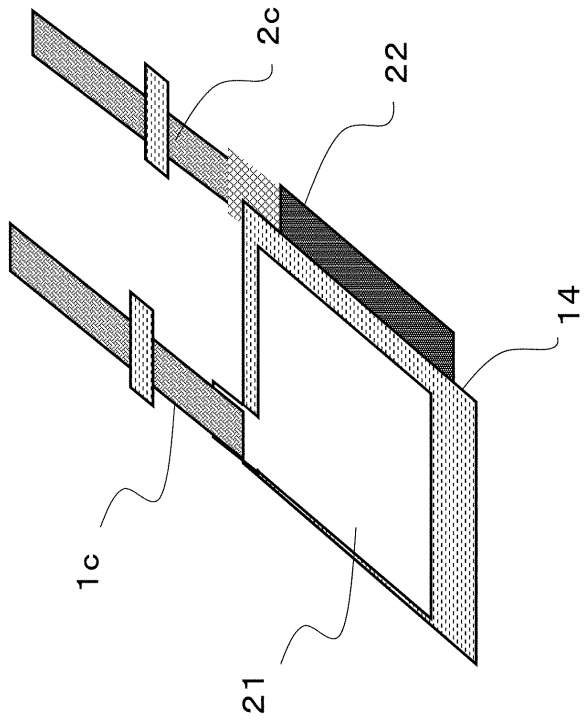
【図5】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

- (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 中堤 貴之
大阪府門真市大字門真１００６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１００６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１００６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２０１５－１２８０２３（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０１２０３１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０１４８５１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２２２６１２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１５／０２２８９７０（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１５／０２１４５５０（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 5 0 5
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)