

JP2018156803A NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

Data originating from sources other than the EPO may not be accurate, complete, or up to date.

The wording below is an initial machine translation of the original publication. To generate a version using the latest translation technology, go to the original language text and use Patent Translate.

Nonaqueous secondary battery

The present invention relates to a nonaqueous secondary battery.

A nonaqueous secondary battery including a lithium ion secondary battery has a great feature that it is lightweight, high energy and long life, and it is widely used as a power source for various portable electronic devices. In recent years, it has expanded also for industrial use typified by power tools such as electric tools and the like, as well as on-vehicle applications in electric vehicles, electric bicycles and the like. Furthermore, attention has also been drawn in the electric power storage field of residential electricity storage systems and the like.

The invention described in Patent Document 1 discloses an invention related to a nonaqueous electrolyte secondary battery including a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte containing a plurality of types of nonaqueous solvents.

Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2001-325988

Meanwhile, when an electrolyte based on acetonitrile is used, for example, in a battery configuration using LiFePO₄ for the positive electrode active material layer, there was a problem that degradation due to elution of Fe occurs severely at a particularly high temperature. Also, in the battery configuration using the Cu foil as the current collector of the negative electrode, there was a problem that a large amount of Cu eluted and deteriorated.

Patent Document 1 does not describe the constitution of an electrolytic solution suitable for the deterioration countermeasure for suppressing the elution of metals such as Fe and Cu in the acetonitrile electrolytic solution.

SUMMARY OF THE INVENTION It is therefore an object of the present invention to provide a nonaqueous secondary battery capable of suppressing degradation due to metal elution compared with the conventional case even with an acetonitrile electrolyte solution. It is aimed to do.

A nonaqueous secondary battery of the present invention comprises a positive electrode having a positive electrode active material layer containing Fe on one side or both sides of a current collector, a negative electrode having a negative electrode active material layer on one side or both sides of a current collector, A nonaqueous electrolytic solution containing LiPF₆, acetonitrile, and saturated cyclic carbonate.

In the present invention, it is preferable that the nonaqueous electrolytic solution contains a chain carbonate and the mixed volume ratio is acetonitrile / chain carbonate ≥ 1 and saturated cyclic carbonate / chain carbonate ≥ 0.5 .

In the present invention, it is preferable that the saturated cyclic carbonate includes ethylene carbonate.

In the present invention, it is preferable that the current collector of the negative electrode comprises Cu foil, and the amount of Cu eluted in the nonaqueous electrolytic solution is 20 ppm or less.

In the present invention, the negative electrode may contain lithium ions as the negative electrode active material at 0.4 V vs. It is preferable to contain a material which occludes at a potential lower than Li / Li⁺.

In the present invention, it is preferable that the positive electrode active material layer of the positive electrode contains LiFePO₄.

According to the present invention, even when an acetonitrile electrolytic solution is used as the nonaqueous electrolytic solution, it is possible to obtain a nonaqueous secondary battery capable of suppressing degradation due to metal elution compared with the conventional one.

FIG. 2 is a plan view schematically showing an example of a nonaqueous secondary battery of the present embodiment. FIG. 2 is a cross-sectional view of the nonaqueous secondary battery of FIG. 1 taken along line A-A.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS Hereinafter, a mode for carrying out the present invention (hereinafter simply referred to as "the present embodiment") will be described in detail.

First, the transition of the technology that the present inventor has developed to the present invention will be explained. For an electrolyte based on acetonitrile, for example, it was found that when using an acetonitrile electrolyte containing no saturated cyclic carbonate (ethylene carbonate (EC) etc.) in a LiFePO_4 (LFP) positive electrode cell, it deteriorates severely at high temperature. On the other hand, in the LiNiCoMnO_2 (NCM) cathode cell, no difference in deterioration due to the presence or absence of the saturated cyclic carbonate was observed. It is also known that a large amount of Cu is eluted from the negative electrode in a structure using a Cu foil as the current collector of the negative electrode. The reason for this phenomenon is presumed to be that compatibility with the LiFePO_4 positive electrode is extremely poor when the main diluting solvent of the acetonitrile electrolyte is, for example, a chain carbonate. Generally, from the viewpoint of crystal structure, LiFePO_4 is considered to be more electrochemically stable than other positive electrode active materials, and such specific deterioration phenomenon has not been reported so far. That is, it is a problem which occurs only in the electrolyte based on acetonitrile.

Therefore, the present inventors developed a nonaqueous secondary battery capable of suppressing deterioration due to metal elution by adding a saturated cyclic carbonate to an acetonitrile electrolytic solution, and appropriately adjusting the content of saturated cyclic carbonate. That is, this embodiment has the following characteristic parts.

First Embodiment A nonaqueous electrolytic solution of a first embodiment includes a positive electrode having a positive electrode active material layer containing Fe on one or both surfaces of a current collector and a negative electrode active material layer on one side or both sides of the current collector. A nonaqueous electrolytic solution containing a negative electrode having a material layer, LiPF_6 , acetonitrile, and a saturated cyclic carbonate.

As described above, the nonaqueous electrolytic solution of the first embodiment contains saturated cyclic carbonate in addition to LiPF_6 as a lithium salt and acetonitrile as a nonaqueous solvent. Thus, in a battery configuration using a positive electrode containing Fe in the positive electrode active material layer, it is possible to suppress degradation due to elution of Fe particularly at high temperatures even with an acetonitrile electrolytic solution.

Second Embodiment In the first embodiment, the content of the saturated cyclic carbonate is not particularly limited, but the nonaqueous electrolytic solution in the second embodiment defines the content of the saturated cyclic carbonate.

The nonaqueous electrolytic solution of the second embodiment contains a chain carbonate together with a saturated cyclic carbonate. Accordingly, the nonaqueous electrolytic solution of the second embodiment includes LiPF_6 , acetonitrile, saturated cyclic carbonate, and chain carbonate.

In the second embodiment, it is preferable that the mixing volume ratio is $\text{acetonitrile} / \text{chain carbonate} \geq 1$ and $\text{saturated cyclic carbonate} / \text{chain carbonate} \geq 0.5$. Thus, in the second embodiment, the chain carbonate is not the main component of the diluting solvent.

In the second embodiment, the content of acetonitrile, a saturated cyclic carbonate, and a chain carbonate, and a part of the content of a conventional chain carbonate are replaced by a saturated cyclic carbonate, and the mixture volume ratio is adjusted as described above. Metal elution such as Fe can be effectively suppressed, a high capacity retention rate can be obtained even when charging and discharging is repeated, and abnormal charging and discharging can be prevented.

(Third Embodiment) In the nonaqueous electrolyte solutions of the first embodiment and the second embodiment, the saturated cyclic carbonate component is not particularly limited, but the saturated cyclic carbonate preferably contains ethylene carbonate. Further, it may be a mixed component in which at least one type selected from saturated cyclic carbonates such as propylene carbonate and fluoroethylene carbonate is selected together with ethylene carbonate.

As a result, elution of Fe at a high temperature can be suppressed in LiFePO₄ (LFP) positive electrode cell even when an acetonitrile electrolytic solution is used, and deterioration at high temperature can be effectively suppressed. Further, even when an acetonitrile electrolytic solution is used for a battery configuration using a Cu foil as a current collector of a negative electrode, dissolution of Cu can be reduced as compared with the conventional case, and deterioration due to dissolution of Cu can be effectively suppressed be able to.

Fourth Embodiment In the first embodiment to the third embodiment, the material is not particularly limited only with respect to the negative electrode, provided that the negative electrode active material layer is provided on one side or both sides of the current collector. On the other hand, in the fourth embodiment, the current collector of the negative electrode is configured to have a Cu foil. In the fourth embodiment, the amount of Cu dissolved in the nonaqueous electrolytic solution can be 20 ppm or less.

As described above, in the fourth embodiment, Cu foil is used for the current collector of the negative electrode, and by having the structure of the nonaqueous electrolytic solution shown in the first embodiment to the third embodiment, the elution amount of Cu To a very small amount of 20 ppm or less. Further, in this embodiment, the elution amount of Cu is preferably 150 ppm or less.

(Fifth Embodiment) In the fifth embodiment, the negative electrode uses lithium ions as the negative electrode active material at 0.4 V vs. It is preferable to contain a material which occludes at a potential lower than Li / Li⁺. In this way, by using a metal lower than 0.4 V as the negative electrode active material, the battery voltage can be increased even when LiFePO₄ having a lower potential than other positive electrode active materials is used. Further, since Cu of the negative electrode current collector foil elutes due to an increase in the negative electrode potential, degradation due to dissolution of the components can be suppressed.

(Sixth Embodiment) In the first to fifth embodiments, the condition is that Fe is contained in the positive electrode active material layer of the positive electrode, but in the sixth embodiment, more specifically, the positive electrode The active material layer was configured to contain LiFePO₄.

Thus, in the battery configuration using the LiFePO₄ (LFP) positive electrode cell, by using the acetonitrile electrolyte shown in the first embodiment to the third embodiment, it is possible to effectively suppress the elution of Fe at high temperature It is possible.

(Application) Although the aqueous secondary battery of the present embodiment is not particularly limited, it is preferable to use a power tool such as a power tool that places emphasis on output and long-term durability performance over capacity, and charging of mobility (moving body) other than a passenger car It can be effectively applied to a battery. That is, in the present embodiment, it is possible to maintain a high capacity retention rate even when charging and discharging is repeated, and it is possible to maintain a predetermined battery output in the above-described power tool application and mobility application, and to obtain stable operation . "Other than passenger cars" is that the passenger car emphasizes the capacity per unit volume, so it is disadvantageous for a LiFePO₄ (LFP) positive electrode with low operating voltage, and a layered rock salt type positive electrode typified by a LiNiCoMnO₂ (NCM) positive electrode is preferable . As already described, in the LiNiCoMnO₂ (NCM) cathode cell, no difference in deterioration due to the presence or absence of the saturated cyclic carbonate was observed, so application of the present embodiment was not necessary, therefore, it was set to "other than passenger car".

(Overall Structure of Nonaqueous Secondary Battery) Hereinafter, the overall configuration of the nonaqueous secondary battery of the present embodiment will be described. However, no particular limitation is imposed on the separator and the battery exterior.

Although not restricted, as the nonaqueous secondary battery of this embodiment, a positive electrode containing a positive electrode material capable of inserting and extracting lithium ions as a positive electrode active material and a positive electrode containing lithium A negative electrode material capable of occluding and releasing ions, and one or more negative electrode materials selected from the group consisting of metallic lithium.

Specifically, the nonaqueous secondary battery of the present embodiment may be the nonaqueous secondary battery shown in FIGS. 1 and 2. Here, FIG. 1 is a plan view schematically showing a nonaqueous secondary battery, and FIG. 2 is a sectional view taken along line AA of FIG. 1.

The nonaqueous secondary battery 100 includes a laminated electrode body formed by stacking a positive electrode 150 and a negative electrode 160 via a separator 170 in a space 120 of a battery outer casing 110 composed of two aluminum laminate films and a non- And an electrolytic solution (not shown). The battery exterior casing 110 is sealed by thermal fusion bonding of upper and lower aluminum laminate films at its outer peripheral portion. The laminate in which the positive electrode 150, the separator 170, and the negative electrode 160 are laminated in this order is impregnated with a nonaqueous electrolytic solution.

The aluminum laminate film constituting the battery outer casing 110 is preferably one obtained by coating both surfaces of an aluminum foil with a polyolefin resin.

The positive electrode 150 is connected to the positive electrode lead body 130 in the nonaqueous secondary battery 100. Although not shown, the negative electrode 160 is also connected to the negative electrode lead body 140 within the nonaqueous secondary battery 100. One end side of each of the positive electrode lead body 130 and the negative electrode lead body 140 is drawn to the outside of the battery sheath 110 so that it can be connected to an external device and the like, It is thermally fused together with sides.

In the nonaqueous secondary battery 100 shown in FIGS. 1 and 2, each of the positive electrode 150 and the negative electrode 160 has one laminated electrode body, but the capacity number of the positive electrode 150 and the negative electrode 160 laminated is set to be It can be increased as appropriate. In the case of a laminated electrode body having a plurality of each of the positive electrode 150 and the negative electrode 160, tabs of the same pole may be joined together by welding or the like and joined to one lead body by welding or the like and taken out to the outside of the battery. As the tab of the same polarity, it is possible to adopt a mode including an exposed portion of the current collector, a mode in which a metal piece is welded to the exposed portion of the current collector, and the like.

The positive electrode 150 is composed of a positive electrode active material layer (including Fe) prepared from a positive electrode material mixture and a positive electrode current collector. The negative electrode 160 is composed of a negative electrode active material layer made from a negative electrode material mixture and a negative electrode current collector. The positive electrode 150 and the negative electrode 160 are disposed so that the positive electrode active material layer and the negative electrode active material layer are opposed to each other with the separator 170 interposed therebetween.

As each of these members, as long as it has the above-mentioned structure, it is possible to use a material provided in a conventional lithium ion secondary battery. Hereinafter, each member of the nonaqueous secondary battery will be described in detail.

(Nonaqueous Electrolytic Solution) As long as the nonaqueous electrolytic solution has the characteristic portion described above, the material used for the nonaqueous electrolytic solution of the conventional lithium ion secondary battery can be applied.

The nonaqueous electrolytic solution contains LiPF₆, acetonitrile, and saturated cyclic carbonate as essential components.

(Nonaqueous Solvent) The "nonaqueous solvent" referred to in the present embodiment refers to an element obtained by removing the below-described lithium salt and other optional additives from the electrolytic solution.

In this working particle form, acetonitrile is contained as an essential component, but it may contain another nonaqueous solvent in addition to acetonitrile. Examples of the nonaqueous solvent other than acetonitrile include alcohols such as methanol and ethanol; aprotic solvents and the like. Above all, an aprotic polar solvent is preferable.

Specific examples of the aprotic solvents among the above nonaqueous solvents include ethylene carbonate, propylene carbonate, 1,2-butylene carbonate, trans-2,3-butylene carbonate, cis-2,3-butylene carbonate, 1,2-pentylene carbonate, trans-2,3-pentylene carbonate, cis-2,3-pentylene carbonate, cyclic carbonate represented by

vinylene carbonate, 4,5-dimethylvinylene carbonate, and vinyl ethylene carbonate; 4,4-difluoro-1,3-dioxolan-2-one, cis-4,5-difluoro-4,5-difluoro-1,3-dioxolane-2-one, 4,4,5-trifluoro-1,3-dioxolan-2-one, 4,4,5,5-tetrafluoro-1,3-dioxolane-2-one and 4,4,5,5-methyl-1,3-dioxolan-2-one; fluorinated ethylene carbonate represented by γ -butyrolactone, γ -valerolactone, γ -caprolactone, δ -valerolactone, δ -caprolactone and ϵ -caprolactone Lactone to be formed; ethylene sulfite, propylene sulfite, butylene sulfite, pentene sulfite, sulfolane, 3-sulfolene, 3-methyl sulfolane, 1,3-propane sultone, 1,4-butane sultone, 1-propene 1,3-sultone, dimethyl sulfoxide, tetramethylene sulfoxide, and ethylene glycol Sulfur compounds typified by sulfuric acid; cyclic ethers typified by tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, 1,4-dioxane and 1,3-dioxane; ethyl methyl carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methyl propyl carbonate, methyl isopropyl Chain carbonates represented by carbonate, dipropyl carbonate, methyl butyl carbonate, dibutyl carbonate, ethyl propyl carbonate, and methyl trifluoroethyl carbonate; trifluoromethyl carbonate, trifluorodiethyl carbonate, and trifluoroethyl methyl carbonate Chain fluorinated carbonate; butyronitrile, valeronitrile, benzonitrile, and acrylonitrile Mononitrile represented by tolyl; alkoxy group-substituted nitrile represented by methoxyacetonitrile and 3-methoxypropionitrile; malononitrile, succinonitrile, glutaronitrile, adiponitrile, 1,4-dicyanoheptane, 1,5-dicyanopentane, 1,6-dicyanohexane, 1,7-dicyanoheptane, 2,6-dicyanoheptane, 1,8-dicyanooctane, 2,7-dicyanooctane, 1,9-dicyanononane, 2,8-dicyanononane, 1,10-dinitrile represented by 10-dicyanodecane, 1,6-dicyanodecane, and 2,4-dimethylglutaronitrile; cyclic nitriles such as benzonitrile; chain esters represented by methyl propionate; dimethoxyethane, Diethyl ether, 1,3-dioxane Chain ether represented by run, diglyme, triglyme and tetraglyme; fluorinated ether represented by Rf 4 - OR 5 (Rf 4 is a fluorine atom-containing alkyl group, R 5 is a fluorine atom-containing organic group) Ethers; ketones typified by acetone, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone; and halides represented by these fluorinated compounds. These may be used singly or in combination of two or more.

In the present embodiment, among these other nonaqueous solvents, at least one saturated cyclic carbonate is contained. It is also possible to contain at least one chain carbonate. For example, two or more of the above-exemplified saturated cyclic carbonates, or one or more of the above-mentioned saturated cyclic carbonates and one or more of the above-described chain carbonates may be used. Of these, ethylene carbonate, propylene carbonate or fluoroethylene carbonate is more preferable as the saturated cyclic carbonate, and ethyl methyl carbonate, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate is more preferable as the chain carbonate.

The content of the saturated cyclic carbonate and the chain carbonate is not particularly limited, but it is preferable that the mixing volume ratio is acetonitrile / chain carbonate ≥ 1 and saturated cyclic carbonate / chain carbonate ≥ 0.5 . Specifically, the content of the saturated cyclic carbonate is preferably 10 to 50 vol% with respect to the total amount of the nonaqueous solvent from the viewpoint of dissociating the ion and decreasing the viscosity. In addition, when the content of the saturated cyclic carbonate is 10% by volume or more based on the total amount of the nonaqueous solvent, dissolution of the lithium salt can be promoted. When the content of the saturated cyclic carbonate in the nonaqueous solvent is within the above range, the high temperature durability performance and other battery characteristics can be further improved while maintaining the excellent performance of the saturated cyclic carbonate. There is a tendency.

The content of the chain carbonate is not particularly limited as long as it satisfies the aforementioned mixing volume ratio, but it is preferably 5 to 30% by volume with respect to the total amount of the nonaqueous solvent.

Acetonitrile is easily reductively decomposed electrochemically. Therefore, it is preferable to perform at least one of mixing this with another solvent and adding an electrode protective additive for forming a protective film to the electrode.

In order to increase the degree of ionization of the lithium salt contributing to charging and discharging of the nonaqueous secondary battery, the nonaqueous solvent preferably contains one or more cyclic aprotic polar solvents, and preferably contains one or more cyclic carbonates. It is more preferable. Therefore, in this embodiment, acetonitrile and saturated cyclic carbonate are contained.

The content of acetonitrile is not particularly limited, but it is preferably 20 to 80% by volume based on the total amount of the nonaqueous solvent. The content of acetonitrile is more preferably 30% by volume or more, still more preferably 40% by volume or more, with respect to the total amount of the nonaqueous solvent. This value is more preferably 70% by volume or less, and still more preferably 60% by volume or less. When the content of acetonitrile is 20% by volume or more with respect to the total amount of the nonaqueous solvent, ionic conductivity tends to increase and high output characteristics tend to be exhibited, and furthermore, it is effective to promote dissolution of the lithium salt it can. When the content of acetonitrile in the nonaqueous

solvent is within the above range, it tends to be able to further improve high temperature durability performance and other battery characteristics while maintaining excellent performance of acetonitrile.

(Lithium Salt) The nonaqueous electrolytic solution of the present embodiment contains at least LiPF₆ as a lithium salt. Further, it may contain a fluorine-containing inorganic lithium salt other than LiPF₆, and examples thereof include LiBF₄, LiAsF₆, Li₂SiF₆, LiSbF₆, Li₂B₁₂F_bH_{12-b} [b is an integer of 0 to 3], LiN(SO₂F)₂, and the like. "Fluorine-containing inorganic lithium salt" means a lithium salt not containing a carbon atom as an anion and containing a fluorine atom as an anion. The fluorine-containing inorganic lithium salt is excellent in that it forms a passive film on the surface of the metal foil which is the positive electrode current collector and suppresses corrosion of the positive electrode current collector. These fluorine-containing inorganic lithium salts are used singly or in combination of two or more.

The content of the fluorine-containing inorganic lithium salt in the nonaqueous electrolytic solution of the present embodiment is not particularly limited, but it is preferably 0.2 mol or more, more preferably 0.5 mol or more, relative to 1 L of the nonaqueous solvent, and still more preferably 0.8 mol or more. When the content of the fluorine-containing inorganic lithium salt is within the above range, the ion conductivity tends to increase and a high output characteristic tends to be exhibited.

The nonaqueous electrolytic solution of the present embodiment may further contain an organic lithium salt. "Organic lithium salt" means a lithium salt containing a carbon atom as an anion.

As the organic lithium salt, an organic lithium salt having an oxalic acid group can be mentioned. Specific examples of the organic lithium salt having an oxalic acid group include organic lithium salts represented by LiB(C₂O₄)₂, LiBF₂(C₂O₄), LiPF₄(C₂O₄), and LiPF₂(C₂O₄)₂. Among these, at least one lithium salt selected from lithium salts represented by LiB(C₂O₄)₂ and LiBF₂(C₂O₄) is preferable. It is more preferable to use one kind or two or more kinds of them together with the fluorine-containing inorganic lithium salt.

From the viewpoint of more ensuring the effect of the use of the organic lithium salt having an oxalic acid group to the nonaqueous electrolytic solution, the amount of the organic lithium salt having an oxalic acid group to be added to the nonaqueous electrolyte is preferably in the range of 0: It is preferably at least 0.005 mol, more preferably at least 0.02 mol, even more preferably at least 0.05 mol. However, if the amount of the above-mentioned organolithium salt having an oxalic acid group in the nonaqueous electrolytic solution is too large, it may precipitate. Therefore, the amount of the organic lithium salt having an oxalic acid group to be added to the nonaqueous electrolytic solution is preferably less than 1.0 mol, more preferably less than 0 mol, per 1 L of the nonaqueous solvent of the nonaqueous electrolytic solution. More preferably less than 5 moles, and even more preferably less than 0.2 moles.

It is known that the above-mentioned organolithium salt having an oxalic acid group is sparingly soluble in an organic solvent having a low polarity, particularly a chain carbonate. The organolithium salt having an oxalic acid group sometimes contains a small amount of lithium oxalate, and also when it is mixed as a nonaqueous electrolytic solution, it reacts with a trace amount of moisture contained in other raw materials. A white precipitate of lithium oxalate may be newly generated. Therefore, the content of lithium oxalate in the nonaqueous electrolytic solution of the present embodiment is not particularly limited, but it is preferably 0 to 500 ppm.

As the lithium salt in this embodiment, in addition to the above, a lithium salt commonly used for a nonaqueous secondary battery may be supplementarily added. Specific examples of other lithium salts include inorganic lithium salts such as LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiB₁₀Cl₁₀, chloroborane Li and the like which do not contain fluorine atoms as anions; LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, Li₂C₂F₄(SO₃)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, LiCnF_{2n+1}SO₃ (n ≥ 2), lower aliphatic carboxylic acid Li, tetraphenyl borate Li and the like; LiN(SO₂CmF_{2m+1})₂ (m is an integer of 1 to 8) such as LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅) An organic lithium salt represented by LiPF_n(CpF_{2p+1})_{6-n} [n is an integer of 1 to 5, p is an integer of 1 to 8] such as LiPF₅(CF₃)₃ or the like LiBF_q(CsF₂) An organolithium salt represented by the following general formulas (1a) and (1b): 1) 4-q [q is an integer of 1 to 3, s is an integer of 1 to 8] (1c) wherein R₆, R₇, R₈, R₉ (1c), wherein R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ and R₁₂, which may be the same or different, each represents a perfluoroalkyl group having 1 to 8 carbon atoms. }, And one or more of these can be used together with LiPF₆.

(Other Optional Additives) In the present embodiment, for example, an anhydrous acid, a cyclic acid anhydride [maleic anhydride: succinic anhydride: phthalic anhydride and the like], a sulfonic acid ester, a diphenyl

disulfide, Ethyl cyclohexyl benzene, biphenyl, fluorobenzene, tert-butylbenzene, phosphoric acid ester [ethyl diethyl phosphonoacetate (EDPA): $(C_2H_5O)_2(P=O)-CH_2(C=O)OC_2H_5$, tris Fluoroethyl (TFEP): $(CF_3CH_2O)_3P=O$, triphenyl phosphate (TPP): $(C_6H_5O)_3P=O$; $(CH_2=CHCH_2O)_3P=O$, triallyl phosphate etc.] An arbitrary additive selected from a derivative and the like can be appropriately contained. In particular, the above-mentioned phosphate ester has an effect of suppressing a side reaction at the time of storage and is effective.

Furthermore, the nonaqueous electrolytic solution of the present embodiment may contain a nitrogen-containing cyclic compound having no steric hindrance around the unshared electron pair. Specific examples of nitrogen-containing cyclic compounds include, for example, compounds represented by the following formula (2):

The nitrogen-containing organic compound represented by the general formula (2) is particularly preferably $R_1 = CH_3$, $k = 0$.

The content of the nitrogen-containing cyclic compound in the electrolytic solution in this embodiment is not particularly limited, but it is preferably 0.01 to 10 mass%, more preferably 0.02 to 5 mass%, based on the total amount of the electrolyte solution. More preferably in the range of 0.03 to 3% by mass. In the present embodiment, the nitrogen-containing cyclic compound forms a strong SEI (Solid Electrolyte Interface) by using it together with an organic lithium salt having an oxalic acid group.

(Positive Electrode) The positive electrode 150 is composed of a positive electrode active material layer prepared from a positive electrode material mixture and a positive electrode current collector. The positive electrode active material layer contains a positive electrode active material, and optionally further contains a conductive aid and a binder.

The positive electrode active material layer preferably contains a material capable of inserting and extracting lithium ions as a positive electrode active material. The positive electrode active material layer preferably contains a conductive auxiliary and a binder as required together with the positive electrode active material. When such a material is used, a high voltage and a high energy density tend to be obtained, which is preferable.

Examples of the positive electrode active material include compounds represented by the following general formulas (3a) and (3b): Li_xMO_2 (3a) $Li_yM_2O_4$ (3b) {wherein M represents one or more metal elements containing at least one transition metal element X is a number from 0 to 1.1, and y is a number from 0 to 2.}, and other lithium-containing compounds.

Examples of the lithium-containing compound represented by each of the general formulas (3a) and (3b) include lithium cobalt oxide typified by $LiCoO_2$; lithium manganese oxide typified by $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, and $Li_2Mn_2O_4$; lithium manganese oxide represented by $LiNiO_2$. Representative lithium nickel oxide; Li_zMO_2 (M is at least one transition metal element selected from Ni, Mn, and Co and is selected from the group consisting of Ni, Mn, Co, Al, and Mg. z is a number of more than 0.9 and less than 1.2), and the like can be mentioned.

The lithium-containing compound other than the lithium-containing compound represented by each of the general formulas (3a) and (3b) is not particularly limited as long as it contains lithium. As such a lithium-containing compound, for example, a composite oxide containing lithium and a transition metal element, a metal chalcogenide having lithium, a metal phosphate compound containing lithium and a transition metal element, a lithium and a transition metal element (For example, Li_tMuSiO_4 , M has the same meaning as in the general formula (2a), t represents a number of 0 to 1, and u represents a number of 0 to 2). From the viewpoint of obtaining a higher voltage, as the lithium-containing compound, in particular, it is preferable to use lithium and at least one selected from the group consisting of cobalt (Co), nickel (Ni), manganese (Mn), iron (Fe), copper (Cu), zinc (Zn). And at least one transition metal element selected from the group consisting of chromium (Cr), vanadium (V), and titanium (Ti), and a metal phosphate compound are preferable.

More specifically, the lithium-containing compound is preferably a composite oxide containing lithium and a transition metal element, a metal chalcogenide including lithium and a transition metal element, and a metal phosphate compound having lithium, and more preferably, (4a) and (4b): Li_vMID_2 (4a) Li_wMIPO_4 (4b) wherein D represents oxygen or a chalcogen element, MI and MII each represent one or more transition metal elements, v and w are determined by the charge / discharge state of the battery, v is 0.05 to 1.10, and w is a number of 0.05 to 1.10. } Can be mentioned.

The lithium-containing compound represented by the general formula (4a) has a layered structure, and the compound represented by the above-described general formula (4b) has an olivine structure. For the purpose of stabilizing the structure or the like, these lithium-containing compounds are those in which a part of the transition metal element is substituted by Al, Mg, or another transition metal element, these metal elements are contained in the crystal grain boundary, Those in which part of the oxygen atoms are substituted with fluorine atoms or the like and those in which at least a part of the surface of the positive electrode active material is coated with another positive electrode active material.

As the positive electrode active material in this embodiment, only the lithium-containing compound as described above may be used, or other positive electrode active material may be used together with the lithium-containing compound.

Examples of such other positive electrode active materials include metal oxides or metal chalcogenides having a tunnel structure and a layered structure; sulfur; conductive polymers and the like. Examples of the metal oxide or the metal chalcogenide having a tunnel structure and a layered structure include oxides of metals other than lithium typified by MnO_2 , FeO , FeS , V_2O_5 , V_6O_{13} , TiO_2 , TiS_2 , MoS_2 , and NbSe_2 , Sulfides, selenides, and the like. Examples of the conductive polymer include conductive polymers typified by polyaniline, polythiophene, polyacetylene, and polypyrrole.

The above-mentioned other positive electrode active materials are used singly or in combination of two or more, and are not particularly limited. However, since it is possible to reversibly stably intercalate and deintercalate lithium ions and achieve a high energy density, the positive electrode active material layer contains at least one kind of transition metal selected from Ni, Mn and Co. It is preferable to contain an element.

When the lithium-containing compound and the other positive electrode active material are used as the positive electrode active material in combination, the ratio of the lithium-containing compound to the whole of the positive electrode active material is preferably 80 mass% or more, more preferably 85 mass% or more is more preferable.

Examples of the conductive aid include carbon black typified by graphite, acetylene black, and ketjen black, and carbon fibers. The content of the conductive auxiliary agent is preferably 10 parts by mass or less, and more preferably 1 to 5 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the positive electrode active material.

Examples of the binder include polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE), polyacrylic acid, styrene butadiene rubber, and fluororubber. The content of the binder is preferably 6 parts by mass or less, and more preferably 0.5 to 4 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the positive electrode active material.

The positive electrode active material layer is formed by applying a positive electrode mixture containing slurry in which a positive electrode mixture obtained by mixing a positive electrode active material and a conductive auxiliary agent and a binder as required is dispersed in a solvent to a positive electrode current collector and drying), And pressed as required. Such a solvent is not particularly limited and conventionally known solvents can be used. For example, N-methyl-2-pyrrolidone, dimethylformamide, dimethylacetamide, water and the like can be mentioned.

The positive electrode current collector is made of a metal foil such as an aluminum foil, a nickel foil, a stainless steel foil, or the like, for example. The surface of the positive electrode current collector may be coated with a carbon coating or may be processed into a mesh shape. The thickness of the positive electrode current collector is preferably from 5 to 40 μm , more preferably from 7 to 35 μm , still more preferably from 9 to 30 μm .

The above-described material can be applied on the condition that the positive electrode active material layer in this embodiment contains Fe. In the present embodiment, LiFePO_4 is preferably contained in the positive electrode active material layer.

(Negative Electrode) The negative electrode 160 is composed of a negative electrode active material layer formed from a negative electrode mixture and a negative electrode current collector. The negative electrode 160 is not particularly limited as long as it functions as a negative electrode of a nonaqueous secondary battery, and may be a known one.

From the viewpoint that the battery voltage can be increased, the negative electrode active material layer is formed by laminating lithium ions as a negative electrode active material at 0.4 V vs. It is preferable to contain a material capable of occlusion at a potential lower than Li / Li^+ . The negative electrode active material layer preferably contains, together with the negative electrode active material, a conductive aid and a binder, if necessary.

Examples of the negative electrode active material include amorphous carbon (hard carbon), artificial graphite, natural graphite, graphite, pyrolytic carbon, coke, glassy carbon, calcined body of organic polymer compound, mesocarbon microbeads, carbon fiber, activated carbon, Metal oxides, metal nitrides, lithium alloys, tin alloys, silicon alloys, intermetallic compounds, organic compounds, inorganic compounds, metal complexes other than carbon materials typified by graphite, carbon colloid and carbon black, Organic polymer compounds and the like.

The negative electrode active material may be used singly or in combination of two or more.

Examples of the conductive aid include carbon black typified by graphite, acetylene black, and ketjen black, and carbon fibers. The content of the conductive aid is preferably 20 parts by mass or less, and more preferably 0.1 to 10 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the negative electrode active material.

Examples of the binder include PVDF, PTFE, polyacrylic acid, styrene butadiene rubber, and fluororubber. The content ratio of the binder is preferably 10 parts by mass or less, and more preferably 0.5 to 6 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the negative electrode active material.

The negative electrode active material layer is formed by applying a negative electrode mixture containing slurry in which a negative electrode mixture obtained by mixing a negative electrode active material and a conductive auxiliary and a binder as required is dispersed in a solvent and coating the negative electrode current collector with a slurry and drying (removing the solvent) And then pressed as needed. Such a solvent is not particularly limited and conventionally known solvents can be used. For example, N-methyl-2-pyrrolidone, dimethylformamide, dimethylacetamide, water and the like can be mentioned.

The negative electrode current collector is constituted by a metal foil such as a copper foil, a nickel foil, a stainless steel foil, or the like. Further, the surface of the negative electrode current collector may be coated with a carbon coating or may be processed into a mesh shape. The thickness of the negative electrode current collector is preferably 5 to 40 μm , more preferably 6 to 35 μm , and further preferably 7 to 30 μm .

(Separator) In the nonaqueous secondary battery 100 of the present embodiment, it is preferable to provide a separator 170 between the positive electrode 150 and the negative electrode 160 from the viewpoint of preventing short circuit of the positive electrode 150 and the negative electrode 160, and providing safety such as shutdown. The separator 170 is not limited, but may be the same as that provided for a known nonaqueous secondary battery, and an insulating thin film having a large ion permeability and excellent mechanical strength is used as the separator 170 preferable. Examples of the separator 170 include a woven fabric, a nonwoven fabric, a microporous membrane made of a synthetic resin, and the like, among which a microporous film made of a synthetic resin is preferable.

As the synthetic resin microporous membrane, for example, a microporous membrane containing polyethylene or polypropylene as a main component, or a polyolefin microporous membrane such as a microporous membrane containing both of these polyolefins is suitably used. As the nonwoven fabric, for example, porous membranes made of heat-resistant resin such as glass, ceramic, polyolefin, polyester, polyamide, liquid crystal polyester, aramid and the like can be mentioned.

The separator 170 may have a structure in which one type of microporous membrane is laminated in a single layer or a plurality of layers, or a stack of two or more types of microporous membranes. The separator 170 may be a single layer or a plurality of layers laminated using a mixed resin material obtained by melting and kneading two or more kinds of resin materials.

(Battery Exterior) Although the configuration of the battery sheath 110 of the nonaqueous secondary battery 100 in the present embodiment is not particularly limited, for example, any one of the battery sheaths of the battery can and the laminate film outer casing can be used. As the battery can, for example, a metal can made of steel or aluminum can be used. As the laminate film sheathing body, for example, a laminate film having a three-layer structure of hot melt resin / metal film / resin can be used.

The laminate film sheathing body is bent so that the hot melt resin side faces inwardly or folded so that the hot molten resin side faces inward and the end is sealed by heat sealing. Can be used as an outer casing. In the case of using the laminate film outer package, the positive electrode lead body 130 (or the lead tab connected to the positive electrode terminal and the positive electrode terminal) is connected to the positive electrode current collector, the negative electrode lead body 140 (or the negative electrode terminal and the negative electrode terminal A lead tab to be connected) may be connected. In this case, in a state where the end portions of the positive electrode lead body 130 and the negative electrode lead body 140 (or the lead tabs connected to the positive electrode terminal and the negative electrode terminal respectively) are pulled out to the outside of the exterior body, the laminate film outer body is sealed. It is also good.

(Specific Composition of Present Embodiment) A nonaqueous secondary battery according to the present embodiment includes a positive electrode having a positive electrode active material layer on one side or both sides of a current collector, and a negative electrode active material layer on one side or both sides of the current collector, and a nonaqueous electrolytic solution.

The nonaqueous electrolytic solution may contain LiPF₆, acetonitrile, and ethylene carbonate (EC) as a saturated cyclic carbonate.

At this time, it is preferable that the positive electrode active material layer of the positive electrode contains LiFePO₄. Further, the negative electrode was prepared in the same manner as in Example 1 except that lithium ion was used as a negative electrode active material at 0.4 V vs. It is preferable to contain a material which occludes at a potential lower than Li / Li⁺.

Further, the separator and the battery sheath are not particularly limited.

With the above configuration, it is possible to suppress elution of metals such as Fe and Cu at high temperature by using LiFePO₄ (LFP) positive electrode cell using an acetonitrile electrolytic solution, and has remarkable effect of suppressing deterioration at high temperature.

(Method for Producing Nonaqueous Electrolyte) The nonaqueous electrolytic solution of the present embodiment can be produced by mixing LiPF₆, acetonitrile, and saturated cyclic carbonate by any means (non-aqueous electrolytic solution of non-aqueous electrolyte Method for producing aqueous electrolyte).

At this time, it is preferable that the nonaqueous electrolytic solution contains a chain carbonate and the mixing volume ratio is adjusted to be acetonitrile / chain carbonate ≥ 1 and saturated cyclic carbonate / chain carbonate ≥ 0.5 Method for Producing Nonaqueous Electrolyte According to Two Embodiments).

Also, it is preferable that at least one member selected from the group consisting of ethylene carbonate, propylene carbonate and fluoroethylene carbonate is selected as the saturated cyclic carbonate (the method for producing the nonaqueous electrolytic solution of the third embodiment).

(Method of Manufacturing Battery) The nonaqueous secondary battery 100 in the present embodiment includes the above nonaqueous electrolytic solution, a positive electrode 150 having a positive electrode active material layer on one side or both sides of a current collector, a positive electrode 150 on one side or both sides of a current collector A negative electrode 160 having a negative electrode active material layer, and a battery outer casing 110, and, if necessary, a separator 170, according to a known method.

First, a laminate comprising the positive electrode 150, the negative electrode 160, and, if necessary, the separator 170 is formed. For example, a mode in which the long positive electrode 150 and the negative electrode 160 are wound in a laminated state in which the long separator is interposed between the positive electrode 150 and the negative electrode 160 to form a laminated body having a wound structure; a mode in which the positive electrode 150 And a mode in which a laminate having a laminated structure in which a positive electrode sheet and a negative electrode sheet obtained by cutting an anode 160 into a plurality of sheets having a certain area and shape are laminated via a separator sheet is formed; A mode in which a laminate having a laminated structure in which a positive electrode sheet and a negative electrode sheet are alternately inserted between the zigzag folded separators is formed in a zigzag manner by a separator of a scale and the like, and the like.

Next, the above laminate is housed in the battery outer casing 110 (battery case), the electrolytic solution according to this embodiment is injected into the battery case, the laminate is immersed in the electrolytic solution and sealed, A nonaqueous secondary battery according to this embodiment can be manufactured.

Alternatively, an electrolyte membrane in a gel state is prepared in advance by impregnating a substrate made of a polymeric material with an electrolytic solution, and the sheet-shaped positive electrode 150, the negative electrode 160, the electrolyte membrane, and the separator 170, A nonaqueous secondary battery 100 can be produced by storing the laminate in the battery outer casing 110.

The shape of the nonaqueous secondary battery 100 in the present embodiment is not particularly limited, and for example, a cylindrical shape, an elliptical shape, a rectangular tube shape, a button shape, a coin shape, a flat shape, a laminate shape, or the like is suitably adopted.

Note that there is a portion where the electrode arrangement is such that there is a portion where the outer circumferential end of the negative electrode active material layer and the outer circumferential end of the positive electrode active material layer overlap or where the width is too small in the non-opposing portion of the negative electrode active material layer, There is a possibility that the charge / discharge cycle characteristics of the nonaqueous secondary battery deteriorate due to positional displacement of the electrode at the time of assembling the battery. Therefore, in the electrode body used for the nonaqueous secondary battery, it is preferable that the position of the electrode is fixed in advance with tapes such as polyimide tape, polyphenylene sulfide tape, PP tape, adhesive, or the like.

The nonaqueous secondary battery 100 according to the present embodiment can function as a battery by initial charging, but is stabilized by decomposition of a part of the electrolytic solution at the time of initial charge. There is no particular limitation on the method of initial charging, but the initial charge is preferably performed at 0.001 to 0.3 C, more preferably at 0.002 to 0.25 C, and more preferably 0.003 to 0.2 C It is further preferable to perform in It is also preferable that the initial charge is performed via a constant voltage charge in the middle. The constant current discharging the rated capacity in 1 hour is 1C. By setting the voltage range in which the lithium salt is involved in the electrochemical reaction to be long, SEI is formed on the electrode surface, and in addition to the effect of suppressing an increase in internal resistance including the positive electrode 150, Is firmly immobilized only to the negative electrode 160, and in some form, it also gives a good effect to members other than the negative electrode 160 such as the positive electrode 150, the separator 170 and the like. For this reason, it is very effective to carry out the initial charge in consideration of the electrochemical reaction of the lithium salt dissolved in the nonaqueous electrolytic solution.

The nonaqueous secondary battery 100 according to the present embodiment can also be used as a battery pack in which a plurality of nonaqueous secondary batteries 100 are connected in series or in parallel. From the viewpoint of managing the charge and discharge state of the battery pack, the voltage range to be used is preferably 2 to 5 V, more preferably 2.5 to 5 V, and more preferably 2.75 V to 5 V .

Although the embodiment for carrying out the present invention has been described above, the present invention is not limited to the above-described embodiment. The present invention can be variously modified without departing from the gist thereof.

Hereinafter, the present embodiment will be described more concretely with reference to examples and comparative examples. The present embodiment is not limited at all by the following examples.

[Preparation of Nonaqueous Secondary Battery] (1-1) Preparation of Positive Electrode (P1) The positive electrode was a positive electrode sheet manufactured by Hohsen Corporation, and the active material was lithium iron phosphate (HS-LIB-P-LFP -001) was used. The capacity per unit area is 1.5 mAh / cm². This positive electrode was cut so that the area of the positive electrode mixture layer was 14 mm × 20 mm and contained the exposed portion of the aluminum foil and an aluminum lead piece for taking out electric current was welded to the exposed portion of the aluminum foil, And a positive electrode with lead (P1) was obtained.

(1-2) Preparation of Negative Electrode (N1) Graphite carbon powder (trade name "MCMB 25-28", manufactured by Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.) having a number average particle size of 25 μm as a negative electrode active material and number average particle Acetylene black having a diameter of 48 nm and polyvinylidene fluoride (PVdF) as a binder were mixed at a mass ratio of 93.0: 2.0: 5.0. N-methyl-2-pyrrolidone was further mixed with the obtained mixture to prepare a slurry-like solution. This slurry-like solution was applied to a copper foil having a thickness of 18 μm and a width of 200 mm, the solvent was dried and removed,

rolled with a roll press, further vacuum dried at 150 ° C. for 10 hours, punched out into 15 mm × 21 mm, (N1) was obtained. For the mixed material after vacuum drying in the obtained electrode, the basis weight per side was 5.9 mg / cm² ± 3%, the thickness on one side was 41 μm ± 3%, the density was 1.42 g / cm³ ± 3 %, While adjusting the amount of solvent so that the coating width was 150 mm with respect to the width of the copper foil 200 mm, the slurry solution was prepared.

(1-3) Preparation of Single-Layer Laminated Nonaqueous Secondary Battery Two laminate films (no drawing, thickness 120 μm, 31 mm × 37 mm) in which an aluminum layer and a resin layer were laminated were set on the aluminum layer side outward , And the three sides were sealed to prepare a laminate cell exterior. Subsequently, a polyethylene microporous film (film thickness: 20 μm, 16 mm × 22 mm) was prepared as a separator, and a laminate in which the positive electrode (P 1) and the negative electrode (N 1) prepared as described above were superimposed on both sides of the separator Was placed in the outer casing of the laminate cell. Subsequently, an electrolytic solution was injected into the cell casing, and the laminate was immersed in the electrolytic solution. The injection of the electrolytic solution was carried out while repeating atmospheric pressure and reduced pressure of 100 mmHg until generation of bubbles ceased. A nonaqueous secondary battery (single-layer laminate type battery) was produced by sealing the remaining side of the laminate cell outer casing under a reduced pressure of 100 mmHg. This was held at 25 ° C. for 24 hours to allow the laminate to sufficiently conform the electrolytic solution, whereby a single-layer laminate type battery (SL 1) was obtained.

[Evaluation of Laminated Nonaqueous Secondary Battery] With respect to the evaluation battery obtained as described above, firstly, an initial charge treatment was performed according to the procedure of (2-1) below. Next, each battery was evaluated according to the procedure of (2-2). Charging and discharging was performed using charging / discharging device ACD-01 (trade name) manufactured by Asuka Electronics Co., Ltd. and constant temperature bath PLM-63S (trade name) manufactured by Futaba Science Co., Ltd.

Here, 1 C means a current value expected to be discharged in 1 hour after discharging a fully charged battery at a constant current. Means a current value expected to be discharged in 1 hour after discharging from a fully charged state of 3.8 V to 2.0 V with a constant current.

(2-1) Initial Charge and Discharge of Laminated Nonaqueous Secondary Battery After setting the ambient temperature of the battery to 25 ° C., charging with a constant current of 1 mA corresponding to 0.2 C, and reaching 3.8 V, And discharged to 2.0 V at a constant current corresponding to 0.2 C. The initial efficiency was calculated by dividing the discharge capacity at this time by the charge capacity.

(2-2) Charge / Discharge Cycle Test of Laminated Nonaqueous Secondary Battery After Storage at 85 ° C. With respect to the battery subjected to the initial charge and discharge treatment by the method described in (2-1) above, the ambient temperature of the battery was adjusted to 25 ° C. After setting and charging to a constant current of 1 mA corresponding to 0.2 C to reach 3.8 V, the ambient temperature of the battery was set at 85 ° C. and stored for 4 hours. Thereafter, the ambient temperature was set at 25 ° C., discharged to 2.0 V, then charged to 3.8 V at a constant current of 0.2 C, and discharged to 2.0 V was performed in a cycle test.

Example 1 As a nonaqueous solvent, a mixed solvent of 47 vol% of acetonitrile, 4 vol% of vinylene carbonate, 28 vol% of diethyl carbonate and 21 vol% of ethylene carbonate was used, and 1.3 mol of LiPF₆ was used per 1 L of the solvent, and succinic anhydride (SAH) was dissolved in 0.14 PHR to prepare an electrolytic solution. Using this electrolytic solution, a laminate type nonaqueous secondary battery was prepared by the method described in the above (1-3), after initial charge and discharge in the procedure described in (2-1) to (2-2) above , Stored at 85 ° C. for 4 hours, and subjected to a charge / discharge cycle test at 25 ° C. The residual capacity indicated by the ratio of the capacity after storage to the capacity before storage at 85 ° C. for 4 hours was 91.4%. After storage, the recovery capacity retention rate at the third cycle at 25 ° C. was 91.7%.

For the laminate type nonaqueous secondary battery of Experimental Example 1 which did not become abnormal state, further 0.2 C charge / discharge cycle test at 50 ° C. was performed for 150 cycles.

Comparative Example 1 Using a mixed solvent of 47 vol% of acetonitrile, 4 vol% of vinylene carbonate and 49 vol% of diethyl carbonate as a nonaqueous solvent, 1.3 mol of LiPF₆ per 1 L of the solvent, and succinic anhydride (SAH) of 0.14 PHR was dissolved to prepare an electrolytic solution. Using this electrolytic solution, a laminate type nonaqueous secondary battery was prepared by the method described in the above (1-3), after initial charge and discharge in the procedure described in (2-1) to (2-2) above , And stored at 85 ° C. for 4 hours, the voltage decreased to 0.5 V during storage, and the batteries were blistered.

Comparative Example 2 As a nonaqueous solvent, a mixed solvent of 47 vol% of acetonitrile, 4 vo% of vinylene carbonate and 49 vol% of diethyl carbonate was used, and 0.3 mol of LiPF₆ and 1.0 mol of LiN (SO₂ F)₂ (LiFSI), and 0.14 PHR of succinic anhydride (SAH) was dissolved to prepare an electrolytic solution. Using this electrolytic solution, a laminate type nonaqueous secondary battery was prepared by the method described in the above (1-3), after initial charge and discharge in the procedure described in (2-1) to (2-2) above, And stored at 85 ° C. for 4 hours, the voltage decreased to 0.5 V during storage, and the batteries were blistered.

[Measurement of Elution Amount] Electrolytes of each laminate-type nonaqueous secondary battery were collected in an argon box and the elution amounts of Fe, Al and Cu were measured by ICP-MS (ICP mass spectrometry). The experimental results are shown in Table 1 below.

As shown in Table 1, in Experimental Example 1, despite the addition of 150 cycles of 0.2 C charge-discharge cycle test at 50 ° C., it is possible that the elution amount of Cu can be reduced to 20 ppm or less, preferably 15 ppm or less all right. The concentrations of Fe and Al in the electrolytic solution were suppressed low, and the amount of Fe detected in the negative electrode was also within the allowable range.

[NMR Measurement] The electrolytic solution of the laminate-type nonaqueous secondary battery of Example 1 and Comparative Example 1 was sampled in an argon box and diluted with 1,2-dimethoxyethane (hereinafter referred to as DME) to obtain an NMR tube inner tube (3 mmφ). The sample was inserted into an outer tube containing a CDCl₃ solution to which C₆H₂F₄ was added outside the Argon Box and NMR measurement by a double tube method was carried out.

As a result of calculating the content of LiPF₆ from the NMR results, in Comparative Example 1, a decrease in LiPF₆ was observed to be 1/3 or less of that in Example 1. Therefore, in Example 1, it is presumed that the deterioration suppressing effect due to the inclusion of ethylene carbonate (EC) was exerted.

Based on the above experimental results, LiPF₆, acetonitrile, and saturated cyclic carbonate were contained in the nonaqueous electrolytic solution (the first embodiment). In the comparative example, it does not contain saturated cyclic carbonate.

Further, based on the above example, it was assumed that the mixed volume ratio was preferably acetonitrile / chain carbonate ≥ 1 and saturated cyclic carbonate / chain carbonate ≥ 0.5 (second embodiment).

Although the nonaqueous secondary battery of the present invention is not particularly limited, it can be effectively applied to power tools such as electric tools and rechargeable batteries of mobility (mobile) other than passenger cars.

100 Nonaqueous Secondary Battery 110 Battery Exterior 120 Space of Battery Exterior 130 Positive Electrode
140 Body of Negative Electrode 150 Positive Electrode 160 Negative Electrode 170 Separator

JP2018156803A NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

Data originating from sources other than the EPO may not be accurate, complete, or up to date.

The wording below is an initial machine translation of the original publication. To generate a version using the latest translation technology, go to the original language text and use Patent Translate.

A positive electrode having a positive electrode active material layer containing Fe on one side or both sides of a current collector, a negative electrode having a negative electrode active material layer on one side or both sides of a current collector, LiPF₆, acetonitrile, saturated cyclic carbonate, And a nonaqueous electrolytic solution containing a nonaqueous electrolytic solution.

The nonaqueous electrolyte solution according to claim 1, wherein the nonaqueous electrolytic solution contains a chain carbonate and the mixing volume ratio is acetonitrile / chain carbonate ≥ 1 and saturated cyclic carbonate / chain carbonate ≥ 0.5 By weight of the nonaqueous secondary battery.

The nonaqueous secondary battery according to claim 1 or 2, wherein the saturated cyclic carbonate includes ethylene carbonate.

4. The fuel cell according to claim 1, wherein the current collector of the negative electrode comprises Cu foil, and the amount of Cu eluted into the nonaqueous electrolytic solution is 20 ppm or less And a nonaqueous secondary battery as described.

In the negative electrode, lithium ions are used as the negative electrode active material at 0.4 V vs. The nonaqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 4, characterized in that it contains a material that occludes at a potential lower than Li / Li⁺.

6. The nonaqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 5, wherein the positive electrode active material layer of the positive electrode contains LiFePO₄.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-156803**(P2018-156803A)**

(43) 公開日 平成30年10月4日 (2018. 10. 4)

(51) Int. Cl.			F I		テーマコード (参考)	
HO 1 M	10/0569	(2010.01)	HO 1 M	10/0569	5HO17	
HO 1 M	10/0568	(2010.01)	HO 1 M	10/0568	5HO29	
HO 1 M	10/0525	(2010.01)	HO 1 M	10/0525	5HO50	
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/66	A	
HO 1 M	4/58	(2010.01)	HO 1 M	4/58		
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)						
(21) 出願番号 特願2017-52087 (P2017-52087)			(71) 出願人 000000033			
(22) 出願日 平成29年3月17日 (2017. 3. 17)			旭化成株式会社			
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地			
			(74) 代理人 100121083			
			弁理士 青木 宏義			
			(74) 代理人 100138391			
			弁理士 天田 昌行			
			(74) 代理人 100121049			
			弁理士 三輪 正義			
			(72) 発明者 松岡 直樹			
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内			
			Fターム (参考) 5H017 AA03 AS02 CC01 EE01			
			最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】特に、アセトニトリル電解液を用いても、従来に比べて、金属溶出による劣化を抑制することができる非水系二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の非水系二次電池は、集電体の片面又は両面に、F e を含有する正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、L i P F 6 と、アセトニトリルと、飽和環状カーボネートと、を含有する非水系電解液と、を具備することを特徴とする。本発明では、前記非水系電解液が、鎖状カーボネートを含有し、混合体積比が、アセトニトリル／鎖状カーボネート ≥ 1 、かつ、飽和環状カーボネート／鎖状カーボネート ≥ 0.5 であることが好ましい。

【選択図】なし

10

【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体の片面又は両面に、Feを含有する正極活物質層を有する正極と、
集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、
LiPF₆と、アセトニトリルと、飽和環状カーボネートと、を含有する非水系電解液
と、
を具備することを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】

前記非水系電解液が、鎖状カーボネートを含有し、
混合体積比が、アセトニトリル／鎖状カーボネート ≥ 1 、かつ、飽和環状カーボネート 10
／鎖状カーボネート ≥ 0.5 であることを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池。

【請求項3】

前記飽和環状カーボネートは、エチレンカーボネートを含むことを特徴とする請求項1
又は請求項2に記載の非水系二次電池。

【請求項4】

前記負極の集電体がCu箔を有して構成されており、前記非水系電解液に溶出するCu
量が、20ppm以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の
非水系二次電池。

【請求項5】

前記負極は、前記負極活物質として、リチウムイオンを、0.4V vs. Li/Li 20
⁺よりも卑な電位で吸蔵する材料を含有することを特徴とする請求項1から請求項4のい
ずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項6】

前記正極の正極活物質層は、LiFePO₄を含有して構成されることを特徴とする請
求項1から請求項5のいずれかに記載の非水系二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池をはじめとする非水系二次電池は、軽量、高エネルギー及び長
寿命であることが大きな特徴であり、各種携帯用電子機器電源として広範囲に用いられて
いる。近年では、電動工具等のパワーツールに代表される産業用；電気自動車、電動式自
転車等における車載用としても広がりを見せている。更には、住宅用蓄電システム等の電力
貯蔵分野においても注目されている。 40

【0003】

特許文献1に記載の発明には、正極と、負極と、複数種類の非水系溶媒を含む電解質と
を、備える非水電解質二次電池に関する発明が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2001-325988号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 5 】

ところで、アセトニトリルをベースとした電解液を、例えば、正極活物質層に、 LiFePO_4 を用いた電池構成に使用すると、 Fe の溶出による劣化が、特に高温で激しく起こる問題があった。また、負極の集電体として Cu 箔を用いた電池構成では、大量の Cu が溶出して劣化する問題があった。

【 0 0 0 6 】

特許文献1では、アセトニトリル電解液において、上記した Fe や Cu 等の金属溶出を抑制するための劣化対策に適した電解液の構成は記載されていない。

【 0 0 0 7 】

そこで本発明は、上記従来の課題を解決するためのものであり、特に、アセトニトリル電解液を用いても、従来に比べて、金属溶出による劣化を抑制することができる非水系二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の非水系二次電池は、集電体の片面又は両面に、 Fe を含有する正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、 LiPF_6 と、アセトニトリルと、飽和環状カーボネートと、を含有する非水系電解液と、を具備することを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明では、前記非水系電解液が、鎖状カーボネートを含有し、混合体積比が、アセトニトリル／鎖状カーボネート ≥ 1 、かつ、飽和環状カーボネート／鎖状カーボネート ≥ 0.5 であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明では、前記飽和環状カーボネートは、エチレンカーボネートを含むことが好ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明では、前記負極の集電体が Cu 箔を有して構成されており、前記非水系電解液に溶出する Cu 量が、 20 ppm 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明では、前記負極は、前記負極活物質として、リチウムイオンを、 $0.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ よりも卑な電位で吸蔵する材料を含有することが好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明では、前記正極の正極活物質層は、 LiFePO_4 を含有して構成されることが好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、非水系電解液としてアセトニトリル電解液を用いても、従来に比べて、金属溶出による劣化を抑制することができる非水系二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図1】本実施形態の非水系二次電池の一例を概略的に示す平面図である。

【図2】図1の非水系二次電池のA-A線断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

まずは、本発明者が、本発明を開発するに至った技術の推移について説明する。アセトニトリルをベースとした電解液では、例えば、 LiFePO_4 （ LFP ）正極セルで、飽和環状カーボネート（エチレンカーボネート（ EC ）等）を含有していないアセトニトリ

ル電解液を用いると、高温で激しく劣化することがわかった。一方、 LiNiCoMnO_2 (NCM) 正極セルでは、飽和環状カーボネートの有無による劣化の差異は見られなかった。また、負極の集電体にCu箔を用いた構成では、負極から大量のCuが溶出することもわかっている。このような現象が生じる理由として、アセトニトリル電解液の主たる希釈溶媒が、例えば、鎖状カーボネートである場合、 LiFePO_4 正極との相性が極めて悪いためと推測される。一般に、 LiFePO_4 は結晶構造の観点から他の正極活物質よりも電気化学的に安定であると考えられており、このような特異的な劣化現象はこれまで報告されてこなかった。すなわち、アセトニトリルをベースとした電解液でのみ生じる課題である。

【0018】

10

そこで本発明者は、アセトニトリル電解液に飽和環状カーボネートを添加し、更には、飽和環状カーボネートの含有量を適宜調節して、金属溶出による劣化を抑制することが可能な非水系二次電池を開発するに至った。すなわち、本実施形態は、以下の特徴的部分を備えている。

【0019】

<第1実施形態>

第1実施形態の非水系電解液は、集電体の片面又は両面に、Feを含有する正極活物質層を有する正極と、集電体の片面又は両面に、負極活物質層を有する負極と、 LiPF_6 と、アセトニトリルと、飽和環状カーボネートと、を含有する非水系電解液と、を具備することを特徴とする。

20

【0020】

このように、第1実施形態の非水系電解液には、リチウム塩としての LiPF_6 、及び非水系溶媒としてのアセトニトリルの他に、飽和環状カーボネートを含む。これにより、正極活物質層にFeを含む正極を用いた電池構成において、アセトニトリル電解液を用いても、特に、高温でのFeの溶出による劣化を抑制することが可能である。

【0021】

<第2実施形態>

上記の第1実施形態では、飽和環状カーボネートの含有量を特に限定するものではないが、第2実施形態における非水系電解液は、飽和環状カーボネートの含有量を規定する。

30

【0022】

第2実施形態の非水系電解液には、飽和環状カーボネートと共に、鎖状カーボネートを含有する。したがって、第2実施形態の非水系電解液は、 LiPF_6 、アセトニトリル、飽和環状カーボネート、及び鎖状カーボネートを含む。

【0023】

第2実施形態では、混合体積比が、アセトニトリル／鎖状カーボネート ≥ 1 、かつ、飽和環状カーボネート／鎖状カーボネート ≥ 0.5 であることが好ましい。このように、第2実施形態では、鎖状カーボネートが希釈溶媒の主たる成分ではない。

【0024】

第2実施形態では、アセトニトリル、飽和環状カーボネート、及び鎖状カーボネートを含むとともに、従来の鎖状カーボネートの含有量の一部を飽和環状カーボネートに代えて、上記した混合体積比となるよう調節することで、Fe等の金属溶出を効果的に抑制でき、充放電を繰り返しても高い容量維持率を得ることができ、異常充放電を防止することができる。

40

【0025】

<第3実施形態>

第1実施形態及び第2実施形態の非水系電解液では、飽和環状カーボネートの成分について、特に限定していないが、飽和環状カーボネートは、エチレンカーボネートを含むことが好ましい。また、エチレンカーボネートと共に、プロピレンカーボネート及びフルオロエチレンカーボネート等の飽和環状カーボネートから少なくとも1種が選択された混合成分であってもよい。

50

【 0 0 2 6 】

これにより、 LiFePO_4 (L F P) 正極セルで、アセトニトリル電解液を用いても、高温でのFeの溶出を抑制でき、高温での劣化を効果的に抑制することができる。また、負極の集電体としてCu箔を用いた電池構成に、アセトニトリル電解液を用いても、従来と比べてCuの溶出を減少させることができ、Cuの溶出による劣化を効果的に抑制することができる。

【 0 0 2 7 】

< 第4 実施形態 >

第1 実施形態から第3 実施形態では、負極に関して、集電体の片面又は両面に負極活物質層を有するとの条件のみで、特に材料を限定するものではない。これに対して、第4 実施形態では、負極の集電体がCu箔を有して構成される。第4 実施形態では、非水系電解液に溶出するCu量を、20ppm以下とすることができる。

10

【 0 0 2 8 】

このように、第4 実施形態では、負極の集電体にCu箔を用いていると共に、第1 実施形態から第3 実施形態に示す非水系電解液の構成を有することで、Cuの溶出量を20ppm以下のごく少量に抑えることが可能になる。また、本実施形態では、Cuの溶出量は、好ましくは、150ppm以下である。

【 0 0 2 9 】

< 第5 実施形態 >

第5 実施形態では、負極は、負極活物質として、リチウムイオンを、0.4V vs. Li / Li^+ よりも卑な電位で吸蔵する材料を含有することが好ましい。このように、負極活物質として0.4Vより卑な金属を用いることで、他の正極活物質より電位の低い LiFePO_4 を用いた場合であっても電池電圧を高めることができる。また、負極集電箔のCuは負極電位の上昇によって溶出するため、成分の溶出による劣化を抑制することができる。

20

【 0 0 3 0 】

< 第6 実施形態 >

第1 実施形態から第5 実施形態では、正極の正極活物質層に対して、Feを含有することを条件としているが、第6 実施形態では、更に具体的に、正極活物質層は、 LiFePO_4 を含有して構成されることとした。

30

【 0 0 3 1 】

このように、 LiFePO_4 (L F P) 正極セルを用いた電池構成において、第1 実施形態から第3 実施形態に示すアセトニトリル電解液を用いることで、高温でのFeの溶出を効果的に抑制することが可能である。

【 0 0 3 2 】

< 用途 >

本実施形態の水系二次電池は、特に限定されるものでないが、容量以上に出力や長期耐久性能を重視する電動工具等のパワーツールや、乗用車以外のモビリティ（移動体）の充電電池に効果的に適用することができる。すなわち、本実施形態では、充放電を繰り返しても高い容量維持率を維持することができ、上記したパワーツール用途やモビリティ用途にて所定の電池出力を持続でき、安定した動作を得ることが可能である。「乗用車以外」としたのは、乗用車は、単位体積当たりの容量を重視するため、作動電圧の低い LiFePO_4 (L F P) 正極では不利となり、 LiNiCoMnO_2 (N C M) 正極に代表される層状岩塩型正極が好適である。既に記載したように、 LiNiCoMnO_2 (N C M) 正極セルでは、飽和環状カーボネートの有無による劣化の差異は見られなかったため、本実施形態の適用の必要がなく、したがって、「乗用車以外」とした。

40

【 0 0 3 3 】

< 非水系二次電池の全体構成 >

以下、本実施形態の非水系二次電池の全体構成について説明する。ただし、セパレータ、及び電池外装に対し、特に制限を与えるものではない。

50

【 0 0 3 4 】

また、限定するものではないが、本実施形態の非水系二次電池としては、正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な正極材料を含有する正極と、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な負極材料、並びに金属リチウムからなる群より選ばれる１種以上の負極材料を含有する負極と、を備えるリチウムイオン二次電池が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

本実施形態の非水系二次電池としては、具体的には、図１及び２に図示される非水系二次電池であってもよい。ここで、図１は非水系二次電池を概略的に表す平面図であり、図２は図１のＡ－Ａ線断面図である。

10

【 0 0 3 6 】

非水系二次電池１００は、２枚のアルミニウムラミネートフィルムで構成した電池外装１１０の空間１２０内に、正極１５０と負極１６０とをセパレータ１７０を介して積層して構成した積層電極体と、非水系電解液（図示せず）とを収容している。電池外装１１０は、その外周部において、上下のアルミニウムラミネートフィルムを熱融着することにより封止されている。正極１５０、セパレータ１７０、及び負極１６０を順に積層した積層体には、非水系電解液が含浸されている。

【 0 0 3 7 】

電池外装１１０を構成しているアルミニウムラミネートフィルムは、アルミニウム箔の両面をポリオレフィン系の樹脂でコートしたものであることが好ましい。

20

【 0 0 3 8 】

正極１５０は、非水系二次電池１００内で正極リード体１３０と接続している。図示していないが、負極１６０も、非水系二次電池１００内で負極リード体１４０と接続している。そして、正極リード体１３０及び負極リード体１４０は、それぞれ、外部の機器等と接続可能なように、片端側が電池外装１１０の外側に引き出されており、それらのアイオノマー部分が、電池外装１１０の１辺と共に熱融着されている。

【 0 0 3 9 】

図１及び２に図示される非水系二次電池１００は、正極１５０及び負極１６０が、それぞれ１枚ずつの積層電極体を有しているが、容量設計により正極１５０及び負極１６０の積層枚数を適宜増やすことができる。正極１５０及び負極１６０をそれぞれ複数枚有する積層電極体の場合には、同一極のタブ同士を溶接等により接合したうえで１つのリード体に溶接等により接合して電池外部に取り出してもよい。上記同一極のタブとしては、集電体の露出部から構成される態様、集電体の露出部に金属片を溶接して構成される態様等が可能である。

30

【 0 0 4 0 】

正極１５０は、正極合剤から作製した正極活物質層（ただし、Ｆｅを含む）と、正極集電体とから構成される。負極１６０は、負極合剤から作製した負極活物質層と、負極集電体とから構成される。正極１５０及び負極１６０は、セパレータ１７０を介して正極活物質層と負極活物質層とが対向するように配置される。

【 0 0 4 1 】

これらの各部材としては、上記の構成を有していれば、従来のリチウムイオン二次電池に備えられる材料を用いることができる。以下、非水系二次電池の各部材について詳細に説明する。

40

【 0 0 4 2 】

<非水系電解液>

非水系電解液は上記した特徴的部分を具備していれば、従来のリチウムイオン二次電池の非水系電解液に用いられる材料を適用することができる。

【 0 0 4 3 】

非水系電解液は、ＬｉＰＦ₆と、アセトニトリルと、飽和環状カーボネートと、を必須成分として含む。

50

【 0 0 4 4 】

(非水系溶媒)

本実施形態でいう「非水系溶媒」とは、電解液中から後述するリチウム塩及びその他の任意的添加剤を除いた要素をいう。

【 0 0 4 5 】

本実施形態では、アセトニトリルを必須成分として含むが、アセトニトリル以外に別の非水系溶媒を含んでいてもよい。アセトニトリル以外の非水系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；非プロトン性溶媒等が挙げられる。中でも、非プロトン性極性溶媒が好ましい。

【 0 0 4 6 】

上記非水系溶媒のうち、非プロトン性溶媒の具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、トランス-2, 3-ブチレンカーボネート、シス-2, 3-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネート、トランス-2, 3-ペンチレンカーボネート、シス-2, 3-ペンチレンカーボネート、及びビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネートに代表される環状カーボネート；4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、シス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、トランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4, 5-トリフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4, 5, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、及び4, 4, 5-トリフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンに代表されるフルオロエチレンカーボネート；γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、δ-カプロラクトン、及びε-カプロラクトンに代表されるラクトン；エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイト、スルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホラン、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1-プロペン1, 3-スルトン、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、及びエチレングリコールサルファイトに代表される硫黄化合物；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、及び1, 3-ジオキサンに代表される環状エーテル；エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、及びメチルトリフルオロエチルカーボネートに代表される鎖状カーボネート；トリフルオロジメチルカーボネート、トリフルオロジエチルカーボネート、及びトリフルオロエチルメチルカーボネートに代表される鎖状フッ素化カーボネート；ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、及びアクリロニトリルに代表されるモノニトリル；メトキシアセトニトリル及び3-メトキシプロピオニトリルに代表されるアルコキシ基置換ニトリル；マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、1, 4-ジシアノヘプタン、1, 5-ジシアノペンタン、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 7-ジシアノヘプタン、2, 6-ジシアノヘプタン、1, 8-ジシアノオクタン、2, 7-ジシアノオクタン、1, 9-ジシアノノナン、2, 8-ジシアノノナン、1, 10-ジシアノデカン、1, 6-ジシアノデカン、及び2, 4-ジメチルグルタロニトリルに代表されるジニトリル；ベンゾニトリルに代表される環状ニトリル；プロピオン酸メチルに代表される鎖状エステル；ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1, 3-ジオキソラン、ジグリム、トリグリム、及びテトラグリムに代表される鎖状エーテル； Rf^4-OR^5 (Rf^4 はフッ素原子を含有するアルキル基、 R^5 はフッ素原子を含有してもよい有機基) に代表されるフッ素化エーテル；アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトンに代表されるケトン類等の他、これらのフッ素化合物に代表されるハロゲン化合物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50

本実施形態では、これらその他の非水系溶媒の中でも、飽和環状カーボネートを少なくとも1種含んでいる。また、鎖状カーボネートを少なくとも1種含むことも可能である。例えば、前記例示の飽和環状カーボネートのうちの2種以上、又は、前記例示の飽和環状カーボネートのうちの1種以上及び前記例示の鎖状カーボネートのうちの1種以上を使用してもよい。これらの中でも、飽和環状カーボネート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又はフルオロエチレンカーボネートがより好ましく、鎖状カーボネートとしてはエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、又はジエチルカーボネートがより好ましい。

【0048】

飽和環状カーボネート及び鎖状カーボネートの含有量については、特に制限はないが、混合体積比が、アセトニトリル／鎖状カーボネート ≥ 1 、かつ、飽和環状カーボネート／鎖状カーボネート ≥ 0.5 であることが好ましい。具体的には、飽和環状カーボネートの含有量は、イオンを解離させる観点及び粘度を下げる観点から、非水系溶媒の全体量に対して、10～50体積％であることが好ましい。また、このように、飽和環状カーボネートの含有量が非水系溶媒の全体量に対して10体積％以上である場合、リチウム塩の溶解を促進することができる。非水系溶媒中の飽和環状カーボネートの含有量が上述の範囲内にある場合、飽和環状カーボネートの優れた性能を維持しながら、高温耐久性能及びその他の電池特性を一層良好なものとすることができる傾向にある。

【0049】

鎖状カーボネートの含有量については、上記した混合体積比を満たせば、特に制限はないが、非水系溶媒の全体量に対して、5～30体積％であることが好ましい。

【0050】

アセトニトリルは電気化学的に還元分解され易い。そのため、これを、別の溶媒と混合すること、及び、電極への保護皮膜形成のための電極保護用添加剤を添加すること、のうちの少なくとも1つを行うことが好ましい。

【0051】

非水系二次電池の充放電に寄与するリチウム塩の電離度を高めるために、非水系溶媒は、環状の非プロトン性極性溶媒を1種以上含むことが好ましく、環状カーボネートを1種以上含むことがより好ましい。そこで、本実施形態では、アセトニトリルと、飽和環状カーボネートとを含有させている。

【0052】

アセトニトリルの含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒の全体量に対して、20～80体積％であることが好ましい。アセトニトリルの含有量は、非水系溶媒の全体量に対して、30体積％以上であることがより好ましく、40体積％以上であることが更に好ましい。この値は、70体積％以下であることがより好ましく、60体積％以下であることが更に好ましい。アセトニトリルの含有量が非水系溶媒の全体量に対して20体積％以上である場合、イオン伝導度が増大して高出力特性を発現できる傾向にあり、更に、リチウム塩の溶解を促進することができる。非水系溶媒中のアセトニトリルの含有量が上述の範囲内にある場合、アセトニトリルの優れた性能を維持しながら、高温耐久性能及びその他の電池特性を一層良好なものとすることができる傾向にある。

【0053】

<リチウム塩>

本実施形態の非水系電解液は、少なくとも、リチウム塩として LiPF_6 を含む。また、 LiPF_6 以外のフッ素含有無機リチウム塩を含んでもよく、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\text{H}_{12-b}$ 〔 b は0～3の整数〕、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 等が挙げられる。「フッ素含有無機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含まず、フッ素原子をアニオンに含むリチウム塩をいう。フッ素含有無機リチウム塩は、正極集電体である金属箔の表面に不働態皮膜を形成し、正極集電体の腐食を抑制する点で優れている。これらのフッ素含有無機リチウム塩は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【 0 0 5 4 】

本実施形態の非水系電解液におけるフッ素含有有機リチウム塩の含有量については、特に制限はないが、非水系溶媒1 L に対して0 . 2 m o l 以上であることが好ましく、0 . 5 m o l 以上であることがより好ましく、0 . 8 m o l 以上であることが更に好ましい。フッ素含有有機リチウム塩の含有量が上述の範囲内にある場合、イオン伝導度が増大し高出力特性を発現できる傾向にある。

【 0 0 5 5 】

本実施形態の非水系電解液は、更に、有機リチウム塩を含んでいてもよい。「有機リチウム塩」とは、炭素原子をアニオンに含むリチウム塩をいう。

【 0 0 5 6 】

有機リチウム塩としては、シュウ酸基を有する有機リチウム塩を挙げることができる。シュウ酸基を有する有機リチウム塩の具体例としては、例えば、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、及び $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、中でも $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 及び $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ で表されるリチウム塩から選ばれる少なくとも1 種のリチウム塩が好ましい。また、これらのうちの1 種又は2 種以上を、フッ素含有有機リチウム塩と共に使用することがより好ましい。

【 0 0 5 7 】

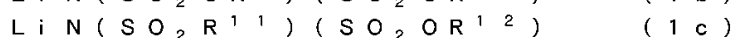
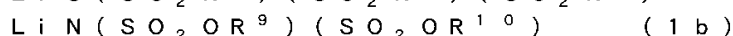
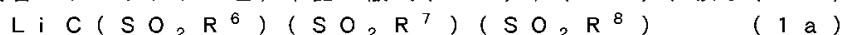
前記のシュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、その使用による効果をより良好に確保する観点から、非水系電解液の非水系溶媒1 L 当たりの量として、0 . 0 0 5 モル以上であることが好ましく、0 . 0 2 モル以上であることがより好ましく、0 . 0 5 モル以上であることが更に好ましい。ただし、前記のシュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液中の量が多すぎると析出する恐れがある。よって、前記のシュウ酸基を有する有機リチウム塩の非水系電解液への添加量は、非水系電解液の非水系溶媒1 L 当たりの量で、1 . 0 モル未満であることが好ましく、0 . 5 モル未満であることがより好ましく、0 . 2 モル未満であることが更に好ましい。

【 0 0 5 8 】

前記のシュウ酸基を有する有機リチウム塩は、極性の低い有機溶媒、特に鎖状カーボネートに対して難溶性であることが知られている。シュウ酸基を有する有機リチウム塩は、微量のシュウ酸リチウムを含有している場合があり、さらに、非水系電解液として混合する際にも、他の原料に含まれる微量の水分と反応して、シュウ酸リチウムの白色沈殿を新たに発生させる場合がある。したがって、本実施形態の非水系電解液におけるシュウ酸リチウムの含有量は、特に限定するものでないが、0 ~ 5 0 0 p p m であることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

本実施形態におけるリチウム塩として、上記以外に、一般に非水系二次電池用に用いられているリチウム塩を補助的に添加してもよい。その他のリチウム塩の具体例としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、クロロボランLi 等のフッ素原子をアニオンに含まない無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、低級脂肪族カルボン酸Li、四フェニルホウ酸Li 等の有機リチウム塩； $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 等の $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ [m は1 ~ 8 の整数] で表される有機リチウム塩； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ [n は1 ~ 5 の整数、 p は1 ~ 8 の整数] で表される有機リチウム塩； $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等の $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ [q は1 ~ 3 の整数、 s は1 ~ 8 の整数] で表される有機リチウム塩；多価アニオンと結合されたりチウム塩；下記一般式(1 a)、(1 b)、及び(1 c)；



{ 式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。}のそれぞれで表される有機リチウム塩等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を、 $LiPF_6$ と共に使用することができる。

[0060]

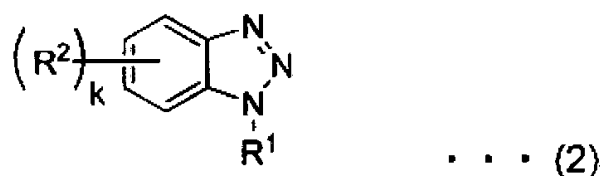
(その他の任意的添加剤)

本実施形態においては、非水系電解液に、例えば、無水酸、環状酸無水物〔無水マレイン酸：無水コハク酸：無水フタル酸等〕、スルホン酸エステル、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、リン酸エステル〔エチルジエチルホスホノアセテート(EDPA)：(C_2H_5O)₂($P=O$)— CH_2 ($C=O$) OC_2H_5 、リン酸トリス(トリフルオロエチル)(TFEP)：(CF_3CH_2O)₃ $P=O$ 、リン酸トリフェニル(TPP)：(C_6H_5O)₃ $P=O$ ：($CH_2=CHCH_2O$)₃ $P=O$ 、リン酸トリアリル等〕等、及びこれらの化合物の誘導体等から選択される任意的添加剤を、適宜含有させることもできる。特に前記のリン酸エステルは、貯蔵時の副反応を抑制する作用があり、効果的である。

[0061]

更に、本実施形態の非水系電解液には、非共有電子対周辺に立体障害のない窒素含有環状化合物が含まれていてもよい。窒素含有環状化合物の具体例としては、例えば、下記式(2)：

[化1]



{ 式(2)中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基、アリル基、プロパギル基、フェニル基、ベンジル基、ピリジル基、アミノ基、ピロリジルメチル基、トリメチルシリル基、ニトリル基、アセチル基、トリフルオロアセチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基、イソシアノメチル基、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、アジ化スルホニル基、ピリジルスルホニル基、2-(トリメチルシリル)エトキシカルボニロキシ基、ビス(N , N' -アルキル)アミノメチル基、又はビス(N , N' -アルキル)アミノエチル基であり、 R^2 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフッ素置換アルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のフッ素置換アルコキシ基、ニトリル基、ニトロ基、アミノ基、又はハロゲン原子であり、そして、 k は0～4の整数である。} で表される窒素含有環状化合物を含有してもよい。

[0062]

前記一般式(2)で表される窒素含有有機化合物は、 $R^1 = CH_3$ 、 $k = 0$ であることが特に好ましい。

[0063]

本実施形態における電解液中の窒素含有環状化合物の含有量については、特に制限はないが、電解液の全量を基準として、0.01～10質量%であることが好ましく、0.02～5質量%であることがより好ましく、0.03～3質量%であることが更に好ましい。本実施形態において、窒素含有環状化合物は、シュウ酸基を有する有機リチウム塩と共

に使用することによって強固なSEI (Solid Electrolyte Interface) を形成する。

[0 0 6 4]

< 正 極 >

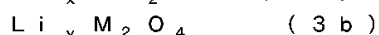
正 極 1 5 0 は、正 極 合 剤 から 作 製 し た 正 極 活 物 質 層 と、正 極 集 電 体 と から 構 成 さ れ る。正 極 活 物 質 層 は、正 極 活 物 質 を 含 有 し、場 合 に よ り 導 電 助 剤 及 び バ イ ン ダ ー を 更 に 含 有 す る。

[0 0 6 5]

正 極 活 物 質 層 は、正 極 活 物 質 と し て、リ チ ウ ム イ オ ン を 吸 蔵 及 び 放 出 す る こ と が 可 能 な 材 料 を 含 有 す る こ と が 好 ま し い。正 極 活 物 質 層 は、正 極 活 物 質 と と も に、必 要 に 応 じ て 導 電 助 剤 及 び バ イ ン ダ ー を 含 有 す る こ と が 好 ま し い。こ の よ う な 材 料 を 用 い る 場 合、高 電 圧 及 び 高 エ ネ ル ギ ー 密 度 を 得 る こ と が で き る 傾 向 に あ る の で 好 ま し い。

[0 0 6 6]

正 極 活 物 質 と し て は、例 え ば、下 記 の 一 般 式 (3 a) 及 び (3 b) :



{ 式 中、M は 少 な く と も 1 種 の 遷 移 金 属 元 素 を 含 む 1 種 以 上 の 金 属 元 素 を 示 し、x は 0 ~ 1 . 1 の 数、y は 0 ~ 2 の 数 を 示 す。} の そ れ ぞ れ で 表 さ れ る リ チ ウ ム 含 有 化 合 物、及 び そ の 他 の リ チ ウ ム 含 有 化 合 物 が 挙 げ ら れ る。

[0 0 6 7]

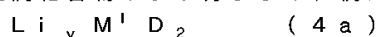
一 般 式 (3 a) 及 び (3 b) の そ れ ぞ れ で 表 さ れ る リ チ ウ ム 含 有 化 合 物 と し て は、例 え ば、 LiCoO_2 に 代 表 さ れ る リ チ ウ ム コ バ ル ト 酸 化 物; LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、及 び $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に 代 表 さ れ る リ チ ウ ム マ ン ガ ン 酸 化 物; LiNiO_2 に 代 表 さ れ る リ チ ウ ム ニ ッ ケ ル 酸 化 物; Li_zMO_2 (M は Ni、Mn、及 び Co から 選 ば れ る 少 な く と も 1 種 の 遷 移 金 属 元 素 を 含 み、且 つ、Ni、Mn、Co、Al、及 び Mg から な る 群 よ り 選 ば れ る 2 種 以 上 の 金 属 元 素 を 示 し、z は 0 . 9 超 1 . 2 未 満 の 数 を 示 す) で 表 さ れ る リ チ ウ ム 含 有 複 合 金 属 酸 化 物 等 が 挙 げ ら れ る。

[0 0 6 8]

一 般 式 (3 a) 及 び (3 b) の そ れ ぞ れ で 表 さ れ る リ チ ウ ム 含 有 化 合 物 以 外 の リ チ ウ ム 含 有 化 合 物 と し て は、リ チ ウ ム を 含 有 す る も の で あ れ ば 特 に 限 定 さ れ な い。こ の よ う な リ チ ウ ム 含 有 化 合 物 と し て は、例 え ば、リ チ ウ ム と 遷 移 金 属 元 素 と を 含 む 複 合 酸 化 物、リ チ ウ ム を 有 す る 金 属 カ ル コ ゲ ン 化 物、リ チ ウ ム と 遷 移 金 属 元 素 と を 含 む リ ン 酸 金 属 化 合 物、及 び リ チ ウ ム と 遷 移 金 属 元 素 と を 含 む ケ イ 酸 金 属 化 合 物 (例 え ば $\text{Li}_t\text{M}_u\text{SiO}_4$ 、M は 一 般 式 (2 a) と 同 義 で あ り、t は 0 ~ 1 の 数、u は 0 ~ 2 の 数 を 示 す。) が 挙 げ ら れ る。よ り 高 い 電 圧 を 得 る 観 点 か ら、リ チ ウ ム 含 有 化 合 物 と し て は、特 に、リ チ ウ ム と、コ バ ル ト (Co)、ニ ッ ケ ル (Ni)、マ ン ガ ン (Mn)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜 鉛 (Zn)、ク ロ ム (Cr)、バ ナ ジ ウ ム (V)、及 び チ タ ン (Ti) か ら な る 群 よ り 選 ば れ る 少 な く と も 1 種 の 遷 移 金 属 元 素 と、を 含 む 複 合 酸 化 物、及 び リ ン 酸 金 属 化 合 物 が 好 ま し い。

[0 0 6 9]

リ チ ウ ム 含 有 化 合 物 と し て よ り 具 体 的 に は、リ チ ウ ム と 遷 移 金 属 元 素 と を 含 む 複 合 酸 化 物 又 は リ チ ウ ム と 遷 移 金 属 元 素 と を 含 む 金 属 カ ル コ ゲ ン 化 物、及 び リ チ ウ ム を 有 す る リ ン 酸 金 属 化 合 物 が よ り 好 ま し く、例 え ば、そ れ ぞ れ 以 下 の 一 般 式 (4 a) 及 び (4 b) :



{ 式 中、D は 酸 素 又 は カ ル コ ゲ ン 元 素 を 示 し、 M^I 及 び M^{II} は そ れ ぞ れ 1 種 以 上 の 遷 移 金 属 元 素 を 示 し、v 及 び w の 値 は、電 池 の 充 放 電 状 態 に よ っ て 決 ま り、v は 0 . 0 5 ~ 1 . 1 0、w は 0 . 0 5 ~ 1 . 1 0 の 数 を 示 す。} の そ れ ぞ れ で 表 さ れ る 化 合 物 が 挙 げ ら れ る。

[0 0 7 0]

上述の一般式(4a)で表されるリチウム含有化合物は層状構造を有し、上述の一般式(4b)で表される化合物はオリビン構造を有する。これらのリチウム含有化合物は、構造を安定化させる等の目的から、Al、Mg、又はその他の遷移金属元素により遷移金属元素の一部を置換したもの、これらの金属元素を結晶粒界に含ませたもの、酸素原子の一部をフッ素原子等で置換したもの、正極活物質表面の少なくとも一部に他の正極活物質を被覆したもの等であってもよい。

[0071]

本実施形態における正極活物質としては、上記のようなりチウム含有化合物のみを用いてもよいし、該りチウム含有化合物とともにその他の正極活物質を併用してもよい。

[0072]

このようなその他の正極活物質としては、例えば、トンネル構造及び層状構造を有する金属酸化物又は金属カルコゲン化物；イオウ；導電性高分子等が挙げられる。トンネル構造及び層状構造を有する金属酸化物、又は金属カルコゲン化物としては、例えば、 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、及び $NbSe_2$ に代表されるリチウム以外の金属の酸化物、硫化物、セレン化物等が挙げられる。導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、及びポリピロールに代表される導電性高分子が挙げられる。

[0073]

上述のその他の正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられ、特に制限はない。しかしながら、リチウムイオンを可逆安定的に吸蔵及び放出することが可能であり、且つ、高エネルギー密度を達成できることから、前記正極活物質層がNi、Mn、及びCoから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有することが好ましい。

[0074]

正極活物質として、リチウム含有化合物とその他の正極活物質とを併用する場合、両者の使用割合としては、正極活物質の全部に対するリチウム含有化合物の使用割合として、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましい。

[0075]

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、正極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは1～5質量部である。

[0076]

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、及びフッ素ゴムが挙げられる。バインダーの含有割合は、正極活物質100質量部に対して、6質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～4質量部である。

[0077]

正極活物質層は、正極活物質と、必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した正極合剤を溶剤に分散した正極合剤含有スラリーを、正極集電体に塗布及び乾燥(溶媒除去)し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

[0078]

正極集電体は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔により構成される。正極集電体は、表面にカーボンコートが施されていてもよく、メッシュ状に加工されていてもよい。正極集電体の厚みは、5～40 μm であることが好ましく、7～35 μm であることがより好ましく、9～30 μm であることが更に好ましい。

[0079]

本実施形態における正極活物質層は、Feを含むことを条件に、上記の材料を適用することができる。本実施形態では、正極活物質層に $LiFePO_4$ を含むことが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

< 負 極 >

負極160は、負極合剤から作製した負極活物質層と、負極集電体とから構成される。負極160は、非水系二次電池の負極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。

【 0 0 8 1 】

負極活物質層は、電池電圧を高められるという観点から、負極活物質としてリチウムイオンを0.4V vs. Li/Li⁺よりも卑な電位で吸蔵することが可能な材料を含有することが好ましい。負極活物質層は、負極活物質とともに、必要に応じて導電助剤及びバインダーを含有することが好ましい。

10

【 0 0 8 2 】

負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン（ハードカーボン）、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、グラファイト、炭素コロイド、及びカーボンプラックに代表される炭素材料の他、金属リチウム、金属酸化物、金属窒化物、リチウム合金、スズ合金、シリコン合金、金属間化合物、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

負極活物質は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【 0 0 8 4 】

導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックに代表されるカーボンプラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有割合は、負極活物質100質量部に対して、20質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量部である。

20

【 0 0 8 5 】

バインダーとしては、例えば、PVDF、PTFE、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、及びフッ素ゴムが挙げられる。バインダーの含有割合は、負極活物質100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～6質量部である。

【 0 0 8 6 】

負極活物質層は、負極活物質と必要に応じて導電助剤及びバインダーとを混合した負極合剤を溶剤に分散した負極合剤含有スラリーを、負極集電体に塗布及び乾燥（溶媒除去）し、必要に応じてプレスすることにより形成される。このような溶剤としては、特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等が挙げられる。

30

【 0 0 8 7 】

負極集電体は、例えば、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔により構成される。また、負極集電体は、表面にカーボンコートが施されていてもよいし、メッシュ状に加工されていてもよい。負極集電体の厚みは、5～40μmであることが好ましく、6～35μmであることがより好ましく、7～30μmであることが更に好ましい。

40

【 0 0 8 8 】

< セパレータ >

本実施形態における非水系二次電池100は、正極150及び負極160の短絡防止、シャットダウン等の安全性付与の観点から、正極150と負極160との間にセパレータ170を備えることが好ましい。セパレータ170としては、限定されるものではないが、公知の非水系二次電池に備えられるものと同様のものを用いてもよく、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。セパレータ170としては、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられ、これらの中でも、合成樹脂製微多孔膜が好ましい。

【 0 0 8 9 】

50

合成樹脂製微多孔膜としては、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンを主成分として含有する微多孔膜、或いは、これらのポリオレフィンの双方を含有する微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が好適に用いられる。不織布としては、例えば、ガラス製、セラミック製、ポリオレフィン製、ポリエステル製、ポリアミド製、液晶ポリエステル製、アラミド製等の耐熱樹脂製の多孔膜が挙げられる。

【0090】

セパレータ170は、1種の微多孔膜を単層又は複数積層した構成であってもよく、2種以上の微多孔膜を積層したものであってもよい。セパレータ170は、2種以上の樹脂材料を溶融混練した混合樹脂材料を用いて単層又は複数層に積層した構成であってもよい。

10

【0091】

<電池外装>

本実施形態における非水系二次電池100の電池外装110の構成は特に限定されないが、例えば、電池缶及びラミネートフィルム外装体のいずれかの電池外装を用いることができる。電池缶としては、例えば、スチール又はアルミニウムからなる金属缶を用いることができる。ラミネートフィルム外装体としては、例えば、熱溶融樹脂／金属フィルム／樹脂の3層構成からなるラミネートフィルムを用いることができる。

【0092】

ラミネートフィルム外装体は、熱溶融樹脂側を内側に向けた状態で2枚重ねて、又は熱溶融樹脂側を内側に向けた状態となるように折り曲げて、端部をヒートシールにより封止した状態で外装体として用いることができる。ラミネートフィルム外装体を用いる場合、正極集電体に正極リード体130（又は正極端子及び正極端子と接続するリードタブ）を接続し、負極集電体に負極リード体140（又は負極端子及び負極端子と接続するリードタブ）を接続してもよい。この場合、正極リード体130及び負極リード体140（又は正極端子及び負極端子のそれぞれに接続されたリードタブ）の端部が外装体の外部に引き出された状態でラミネートフィルム外装体を封止してもよい。

20

【0093】

<本実施形態の具体的組成>

本実施形態における非水系二次電池は、集電体の片面または両面に正極活物質層を有する正極と、集電体の片面または両面に負極活物質層を有する負極と、非水系電解液と、を有して構成される。

30

【0094】

非水系電解液は、 LiPF_6 と、アセトニトリルと、飽和環状カーボネートとしてのエチレンカーボネート（EC）と、を含有する構成とすることができる。

【0095】

このとき、正極の正極活物質層は、 LiFePO_4 を含有して構成されることが好ましい。また、負極は、負極活物質として、リチウムイオンを、 0.4V vs. Li/Li^+ よりも卑な電位で吸蔵する材料を含有することが好ましい。

【0096】

また、セパレータ及び電池外装は、特に限定されるものではない。

40

【0097】

以上の構成により、 LiFePO_4 （LFP）正極セルで、アセトニトリル電解液を用いても、高温でのFeやCu等の金属溶出を抑制でき、高温での劣化を抑制可能な顕著な効果を有する。

【0098】

<非水系電解液の製造方法>

本実施形態の非水系電解液は、 LiPF_6 と、アセトニトリルと、飽和環状カーボネートとを、任意の手段で混合して製造することができる（第1実施形態の非水系電解液の製造方法）。

【0099】

50

このとき、非水系電解液は、鎖状カーボネートを含有し、混合体積比を、アセトニトリル／鎖状カーボネート ≥ 1 、かつ、飽和環状カーボネート／鎖状カーボネート ≥ 0.5 に調節することが好ましい（第2実施形態の非水系電解液の製造方法）。

【0100】

また、飽和環状カーボネートとして、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びフルオロエチレンカーボネートの群から少なくとも1種が選択されることが好ましい（第3実施形態の非水系電解液の製造方法）。

【0101】

<電池の製造方法>

本実施形態における非水系二次電池100は、上述の非水系電解液、集電体の片面又は両面に正極活物質層を有する正極150、集電体の片面又は両面に負極活物質層を有する負極160、及び電池外装110、並びに必要に応じてセパレータ170を用いて、公知の方法により作製される。

10

【0102】

まず、正極150及び負極160、並びに必要に応じてセパレータ170からなる積層体を形成する。例えば、長尺の正極150と負極160とを、正極150と負極160との間に該長尺のセパレータを介在させた積層状態で巻回して巻回構造の積層体を形成する態様；正極150及び負極160を一定の面積と形状とを有する複数枚のシートに切断して得た正極シートと負極シートとを、セパレータシートを介して交互に積層した積層構造の積層体を形成する態様；長尺のセパレータをつづら折りにして、該つづら折りになったセパレータ同士の間交互に正極体シートと負極体シートとを挿入した積層構造の積層体を形成する態様；等が可能である。

20

【0103】

次いで、電池外装110（電池ケース）内に上述の積層体を収容して、本実施形態に係る電解液を電池ケース内部に注液し、積層体を電解液に浸漬して封印することによって、本実施形態における非水系二次電池を作製することができる。

【0104】

或いは、電解液を高分子材料からなる基材に含浸させることによって、ゲル状態の電解質膜を予め作製しておき、シート状の正極150、負極160、及び電解質膜、並びに必要に応じてセパレータ170を用いて積層構造の積層体を形成した後、電池外装110内に収容して非水系二次電池100を作製することもできる。

30

【0105】

本実施形態における非水系二次電池100の形状は、特に限定されず、例えば、円筒形、楕円形、角筒型、ボタン形、コイン形、扁平形、ラミネート形等が好適に採用される。

【0106】

なお、電極の配置が、負極活物質層の外周端と正極活物質層の外周端とが重なる部分が存在するように、又は負極活物質層の非対向部分に幅が小さすぎる箇所が存在するように設計されている場合、電池組み立て時に電極の位置ずれが生じることにより、非水系二次電池における充放電サイクル特性が低下するおそれがある。よって、該非水系二次電池に使用する電極体は、電極の位置を予めポリイミドテープ、ポリフェニレンスルフィドテープ、PPテープ等のテープ類、接着剤等により、固定しておくことが好ましい。

40

【0107】

本実施形態における非水系二次電池100は、初回充電により電池として機能し得るが、初回充電の際に電解液の一部が分解することにより安定化する。初回充電の方法について特に制限はないが、初回充電は0.001～0.3Cで行われることが好ましく、0.002～0.25Cで行われることがより好ましく、0.003～0.2Cで行われることが更に好ましい。初回充電が、途中で定電圧充電を経由して行われることも好ましい結果を与える。定格容量を1時間で放電する定電流が1Cである。リチウム塩が電気化学的な反応に関与する電圧範囲を長く設定することによって、SEIが電極表面に形成され、正極150を含めた内部抵抗の増加を抑制する効果があること他、反応生成物が負極1

50

60 のみに強固に固定化されることなく、何らかの形で、正極150、セパレータ170等の、負極160以外の部材にも良好な効果を与える。このため、非水系電解液に溶解したりチウム塩の電気化学的な反応を考慮して初回充電を行うことは、非常に有効である。
【0108】

本実施形態における非水系二次電池100は、複数個の非水系二次電池100を直列又は並列に接続した電池パックとして使用することもできる。電池パックの充放電状態を管理する観点から、1個あたりの使用電圧範囲は2～5Vであることが好ましく、2.5～5Vであることがより好ましく、2.75V～5Vであることが特に好ましい。

【0109】

以上、本発明を実施するための形態について説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【実施例】

【0110】

以下、本実施形態を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本実施形態は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【0111】

〔非水系二次電池の作製〕

(1-1) 正極(P1)の作製

正極は、宝泉株式会社製の正極シートで、活物質がリン酸鉄リチウムのもので(HS-LIB-P-LFP-001)を使用した。単位面積あたりの容量は1.5mAh/cm²である。この正極を、正極合剤層の面積が14mm×20mmで、且つアルミニウム箔の露出部を含むように切断し、アルミニウム箔の露出部に電流を取り出すためのアルミニウム製のリード片を溶接することにより、リード付き正極(P1)を得た。

【0112】

(1-2) 負極(N1)の作製

負極活物質として数平均粒子径25μmのグラファイト炭素粉末(商品名「MCMB25-28」、大阪ガスケミカル(株)製)と、導電助剤として数平均粒子径48nmのアセチレンブラックと、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、93.0:2.0:5.0の質量比で混合した。得られた混合物にN-メチル-2-ピロリドンに更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ18μm、幅200mmの銅箔に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延し、更に150℃で10時間真空乾燥を行い、15mm×21mmに打ち抜いて負極(N1)を得た。なお、得られた電極における真空乾燥後の合材について、片面あたりの目付量が5.9mg/cm²±3%、片面での厚さが41μm±3%、密度が1.42g/cm³±3%、塗工幅が銅箔の幅200mmに対して150mmになるように溶剤量を調整しながら、上記スラリー状の溶液を調製した。

【0113】

(1-3) 単層ラミネート型非水系二次電池の作製

アルミニウム層と樹脂層とを積層したラミネートフィルム(絞り加工なし、厚さ120μm、31mm×37mm)2枚を、アルミニウム層側を外側にして重ねて、三辺をシールしてラミネートセル外装を作製した。続いて、セパレータとしてポリエチレン製微多孔膜(膜厚20μm、16mm×22mm)を用意し、上述のようにして作製した正極(P1)と負極(N1)とをセパレータの両側に重ね合わせた積層体を、ラミネートセル外装内に配置した。次いで、そのセル外装内に電解液を注入し、積層体を電解液に浸漬した。なお、電解液の注入は、大気圧と100mmHgの減圧とを気泡発生がなくなるまで繰り返しながら行った。100mmHgに減圧した環境下でラミネートセル外装の残りの一辺をシールして非水系二次電池(単層ラミネート型電池)を作製した。これを25℃で24時間保持し、積層体に電解液を十分馴染ませることにより、単層ラミネート型電池(SL1)を得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 4 】

〔 ラミネート型非水系二次電池の評価〕

上述のようにして得られた評価用電池について、まず、下記（ 2 - 1 ）の手順に従って初回充電処理を行った。次に（ 2 - 2 ）の手順に従ってそれぞれの電池を評価した。なお、充放電はアスカ電子（株）製の充放電装置 A C D - 0 1 （商品名）及び二葉科学社製の恒温槽 P L M - 6 3 S （商品名）を用いて行った。

【 0 1 1 5 】

ここで、1 C とは満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。3. 8 V の満充電状態から定電流で2. 0 V まで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

10

【 0 1 1 6 】

（ 2 - 1 ）ラミネート型非水系二次電池の初回充放電処理

電池の周囲温度を25℃に設定し、0. 2 C に相当する1 mA の定電流で充電して3. 8 V に到達した後、0. 2 C 相当の定電流で2. 0 V まで放電した。このときの放電容量を充電容量で割ることによって、初回効率を算出した。

【 0 1 1 7 】

（ 2 - 2 ）ラミネート型非水系二次電池の85℃保存後充放電サイクル試験

上記（ 2 - 1 ）に記載の方法で初回充放電処理を行った電池について、電池の周囲温度を25℃に設定し、0. 2 C に相当する1 mA の定電流で充電して3. 8 V に到達した後、電池の周囲温度を85℃に設定し、4時間保存した。その後、周囲温度を25℃に設定し、2. 0 V まで放電した後、0. 2 C の定電流で3. 8 V まで充電し、2. 0 V まで放電するサイクル試験を行った。

20

【 0 1 1 8 】

〔 実施例1 〕

非水系溶媒として、アセトニトリル47 vol %、ビニレンカーボネート4 vol %、ジエチルカーボネート28 vol %、エチレンカーボネート21 vol %の混合溶媒を用い、この溶媒1 L あたり1. 3 mol のLiPF₆を、また、無水コハク酸（SAH）を0. 14 PHR 溶解させて電解液を調製した。この電解液を用いて上記（ 1 - 3 ）に記載の方法でラミネート型非水系二次電池を作製し、上記（ 2 - 1 ）～（ 2 - 2 ）に記載の手順で初回充放電した後、85℃4時間保存し、25℃で充放電サイクル試験を行った。85℃4時間保存前の容量に対する保存後の容量の割合で示される残存容量は91. 4 %であった。また、保存後、25℃における3サイクル目の回復容量維持率は91. 7 %であった。

30

【 0 1 1 9 】

異常状態とならなかった実験例1のラミネート型非水系二次電池については、さらに50℃での0. 2 C 充放電サイクル試験を150サイクル行った。

【 0 1 2 0 】

〔 比較例1 〕

非水系溶媒として、アセトニトリル47 vol %、ビニレンカーボネート4 vol %、ジエチルカーボネート49 vol %の混合溶媒を用い、この溶媒1 L あたり1. 3 mol のLiPF₆を、また、無水コハク酸（SAH）を0. 14 PHR 溶解させて電解液を作成した。この電解液を用いて上記（ 1 - 3 ）に記載の方法でラミネート型非水系二次電池を作製し、上記（ 2 - 1 ）～（ 2 - 2 ）に記載の手順で初回充放電した後、85℃4時間保存したところ、保存中に電圧が0. 5 V にまで低下し、電池に膨れが生じた。

40

【 0 1 2 1 】

〔 比較例2 〕

非水系溶媒として、アセトニトリル47 vol %、ビニレンカーボネート4 vol %、ジエチルカーボネート49 vol %の混合溶媒を用い、この溶媒1 L あたり0. 3 mol のLiPF₆及び、1. 0 mol のLiN(SO₂F)₂（LiFSI）を、また、無水コハク酸（SAH）を0. 14 PHR 溶解させて電解液を作製した。この電解液を用いて上

50

記(1-3)に記載の方法でラミネート型非水系二次電池を作製し、上記(2-1)～(2-2)に記載の手順で初回充放電した後、85℃4時間保存したところ、保存中に電圧が0.5Vにまで低下し、電池に膨れが生じた。

[0122]

[溶出量の測定]

アルゴンボックス内で各ラミネート型非水系二次電池の電解液を採取し、Fe、Al及びCuの溶出量を、ICP-MS(ICP質量分析)にて測定した。その実験結果を以下の表1に示す。

[0123]

[表1]

10

負極の検出元素と相対元素濃度

電解液 (電解質、カーボネート種)	電解液濃度(ppm)			負極での検出量($\mu\text{g}/\text{負極板}$)
	Fe	Al	Cu	Fe
実施例1 (LiPF_6 、EC/DEC/VC)	4	4	14	12.4
比較例1 (LiPF_6 、DEC/VC)	36	18	5556	6.2
比較例2 ($\text{LiFSI}+\text{LiPF}_6$ 、DEC/VC)	59	90	3077	1.6

20

[0124]

表1に示すように、実験例1は、50℃での0.2C充放電サイクル試験を150サイクル追加したにもかかわらず、Cuの溶出量を20ppm以下にでき、好ましくは15ppm以下にできることがわかった。電解液中のFe及びAl濃度も低く抑えられており、負極でのFe検出量も許容範囲内であった。

[0125]

[NMR測定]

30

アルゴンボックス内で実施例1及び比較例1のラミネート型非水系二次電池の電解液を採取し、1,2-ジメトキシエタン(以下、DME)でそれぞれ希釈してNMRチューブ内管(3mm ϕ)に入れた。アルゴンボックス外で $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$ を添加した CDCl_3 溶液の入った外管に挿し込み、二重管法によるNMR測定を行った。

[0126]

NMR結果から LiPF_6 の含有量を算出した結果、比較例1では実施例1の1/3以下にまで LiPF_6 の減少が認められた。したがって、実施例1では、エチレンカーボネート(EC)の含有による劣化抑制効果が発揮されたと推測される。

[0127]

以上の実験結果により、非水系電解液には、 LiPF_6 と、アセトニトリルと、飽和環状カーボネートと、を含有することとした(第1実施形態)。比較例では、飽和環状カーボネートを含まない。

40

[0128]

また、上記の実施例に基づいて、混合体積比が、アセトニトリル/鎖状カーボネート ≥ 1 、かつ、飽和環状カーボネート/鎖状カーボネート ≥ 0.5 であることが好ましいとした(第2実施形態)。

[産業上の利用可能性]

[0129]

本発明の非水系二次電池は、特に限定するものではないが、電動工具等のパワーツールや、乗用車以外のモビリティ(移動体)の充電機に効果的に適用することができる。

50

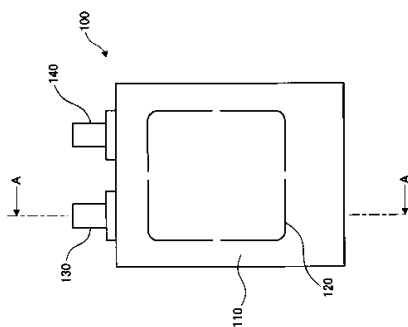
【 符号の説明 】

【 0 1 3 0 】

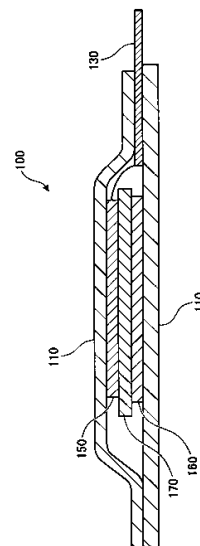
1 0 0	非水系二次電池
1 1 0	電池外装
1 2 0	電池外装の空間
1 3 0	正極リード体
1 4 0	負極リード体
1 5 0	正極
1 6 0	負極
1 7 0	セパレータ

10

【 図 1 】



【 図 2 】



フロント ページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL01 AL02 AL06
AL07 AL08 AL11 AL12 AL16 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ04 BJ12 DJ07 EJ01 HI01 HI07 HI12 HI18
5H050 AA07 AA09 BA16 BA17 CA01 CA02 CA05 CA08 CA09 CA11
CA20 CB01 CB02 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 CB20 DA03
DA07 HA01 HA07 HA12 HA18