



(10) **DE 11 2015 001 082 T5** 2016.12.08

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2015/133097**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2015 001 082.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2015/000998**
(86) PCT-Anmeldetag: **26.02.2015**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **11.09.2015**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **08.12.2016**

(51) Int Cl.: **H01M 10/0567 (2010.01)**

(30) Unionspriorität:
2014-040745 **03.03.2014** **JP**

(71) Anmelder:
GS Yuasa International Ltd., Kyoto-shi, JP

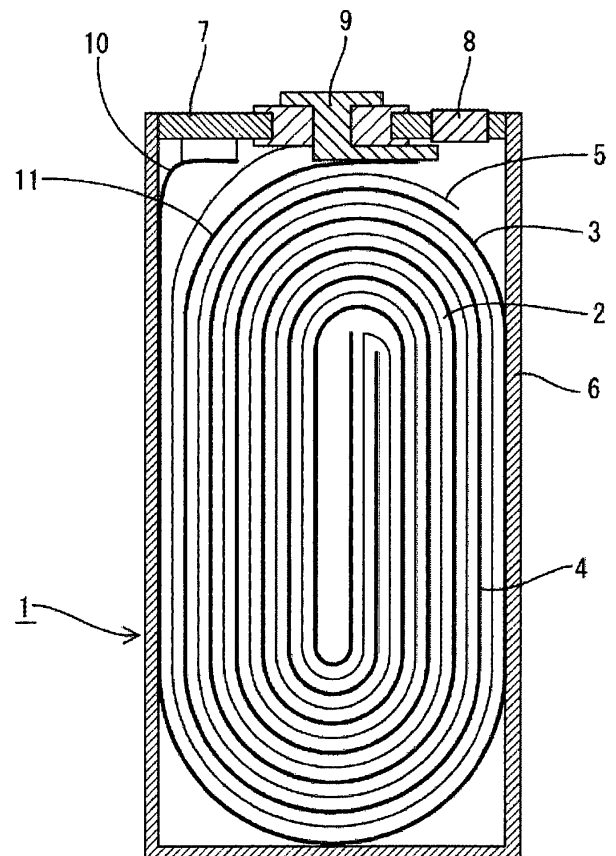
(74) Vertreter:
**isarpatent - Patentanwälte- und Rechtsanwälte
Behnisch Barth Charles Hassa Peckmann &
Partner mbB, 80801 München, DE**

(72) Erfinder:
**Nishie, Katsushi, Kyoto-shi, JP; Hachida, Takeshi,
Kyoto-shi, JP; Kawasoe, Yudai, Kyoto-shi, JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyten**

(57) Zusammenfassung: Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die einen Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt mit einer verbesserten Überladungsverhinderungswirkung enthält. Wenn in einem Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt eine spezielle Fluorphosphatverbindung enthalten ist, kann die Überladungsverhinderungswirkung des Monofluortoluols verbessert werden. Infolgedessen kann im überladenen Zustand einer Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die den Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt enthält, eine Erhöhung in der Batterie-Oberflächentemperatur unterdrückt werden.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die einen nicht wässrigen Elektrolyt verwendet, der ein Monofluortoluol enthält.

STAND DER TECHNIK

[0002] Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt, verkörpert durch Lithiumionen-Sekundärbatterien, haben hohe Energiedichten und werden häufig als Energieversorgungen für Mobiltelefone, Laptop-Computer und dergleichen verwendet. In den letzten Jahren wurde auch eine Verwendung als Automobil-Energieversorgungen für Elektrofahrzeuge usw. in Betracht gezogen.

[0003] Im Allgemeinen ist eine Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt wie folgt gestaltet: eine positive Elektrodenplatte, die durch Bilden einer positiven Verbundstoffschicht, die ein positives aktives Material enthält, auf der Oberfläche eines positiven Stromabnehmers gebildet wird, und eine negative Elektrodenplatte, die durch Bilden einer negativen Verbundstoffschicht, die ein negatives aktives Material enthält, auf der Oberfläche eines negativen Stromabnehmers gebildet wird, werden über einen elektrisch isolierenden Separator einander zugewandt angeordnet, so dass Ionen zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode durch einen nicht wässrigen Elektrolyt übertragen werden können, der ein Trägersalz aufgelöst in einem nicht-wässrigen Lösemittel hat, wodurch eine Ladungsentladung durchgeführt wird.

[0004] Überdies wird eine Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt im Allgemein so gesteuert, dass die Spannung nicht über einen vorbestimmten Bereich hinausgeht. Wenn jedoch aus irgendeinem Grund ein Strom zwangsweise der Batterie zugeführt wird, kann die Batterie in einen überladenen Zustand gehen, das heißt, kann eine Spannung über der Energiespeicherkapazität der Batterie haben. In einem solchen überladenen Zustand kann das nicht-wässrige Lösemittel eine Oxidationszersetzungsreaktion auf der Oberfläche der positiven Elektrode erfahren oder Lithiummetall kann in Form von Dendriten auf der negativen Elektrode abgeschieden werden, wodurch ein Kurzschluss verursacht wird. Dessen Unterdrückung ist ein wichtiges Thema in Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt.

[0005] Herkömmlicherweise wird als Maßnahme gegen den überladenen Zustand einer Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt ein Überladungsinhibitor dem nicht wässrigen Elektrolyt hinzugefügt. Als Überladungsinhibitoren sind Verbindungen, die eine Oxidationspolymerisation in einem überladenen Zustand erfahren, um eine Filmform hoher Beständigkeit auf der Oberfläche eines aktiven Materials zu bilden, Verbindungen, die eine Oxidationsreduktionsreaktion erfahren, um eine Selbstentladung oder einen internen Kurzschluss zu verursachen, Verbindungen, die eine Gaserzeugung verursachen, um ein internes druckbetriebenes Elektrizitätssperrentil zu betreiben, und dergleichen bekannt. Zum Beispiel offenbart Patentdokument 1, dass aromatische Verbindungen wie Toluol, Ethylbenzol, Cyclohexylbenzol, 4-t-Butyltoluol und Biphenyl als Überladungsinhibitoren nützlich sind.

DOKUMENTE DES STANDES DER TECHNIK

PATENTDOKUMENTE

[0006]

Patentdokument 1: JP-A-2001-015158

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

DURCH DIE ERFINDUNG ZU LÖSENDE PROBLEME

[0007] Es ist bekannt, dass ein Monofluortoluol als Überladungsinhibitor funktioniert. Wenn dann eine Monofluortoluol-haltige Batterie in einen überladenen Zustand geht, ist erwünscht, dass sich die überladungsverhindernde Wirkung des Monofluortoluols rascher entfaltet.

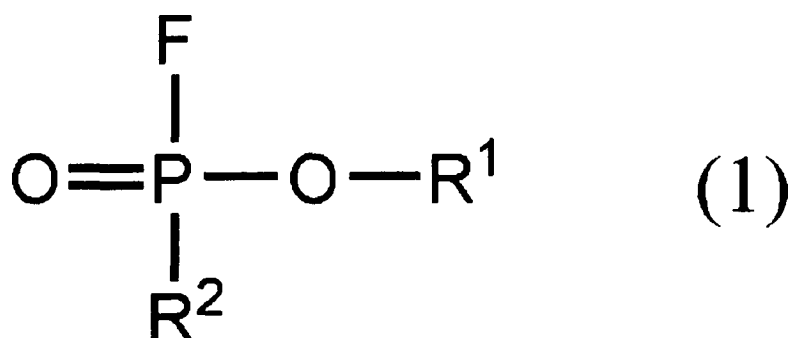
[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist eine Bereitstellung einer Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die einen Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt mit einer verbesserten Überladungsverhinderungswirkung enthält.

MITTEL ZUR LÖSUNG DER PROBLEME

[0009] Die gegenwärtigen Erfinder haben umfassende Forschungsarbeit zur Lösung der oben genannten Probleme durchgeführt. Als Ergebnis haben sie festgestellt, dass, wenn in einem Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt eine spezielle Fluorphosphatverbindung enthalten ist, die Überladungsverhinderungswirkung des Monofluortoluols verbessert werden kann.

[0010] Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die einen nicht wässrigen Elektrolyt enthält. Der nicht-wässrige Elektrolyt enthält ein Monofluortoluol und eine Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1). Der Gehalt des Monofluortoluols ist 10 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt und der Gehalt der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), ist 6 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt.

[Chemische Formel 1]



[In der allgemeinen Formel (1) stellt R¹ ein Alkalimetallement oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen dar und R² stellt Fluor, eine -O-A Gruppe (A stellt ein Alkalimetallement dar) oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen dar.]

[0011] Wenn ein sowohl Monofluortoluol als auch eine spezielle Fluorphosphatverbindung in einem nicht wässrigen Elektrolyt vorhanden sind, kann somit die Überladungsverhinderungswirkung des Monofluortoluols verbessert werden.

VORTEILE DER ERFINDUNG

[0012] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die einen Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt mit einer verbesserten Überladungsverhinderungswirkung enthält, bereitgestellt werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0013] Fig. 1 ist eine schematische Querschnittsansicht einer Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung.

[0014] Fig. 2 ist eine schematische Darstellung, die eine Energiespeichervorrichtung zeigt, welche die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung enthält.

[0015] Fig. 3 ist eine schematische Darstellung, die ein Automobil zeigt, das eine Energiespeichervorrichtung enthält, welche die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung enthält.

MODUS ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0016] Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß dem ersten Aspekt die Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), zumindest eine von Lithiumdifluorphosphat und Lithiummonofluorphosphat. Durch Verwendung einer solchen Fluorphosphatverbindung kann die Überladungsverhinderungswirkung effektiver verbessert werden.

[0017] Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß dem ersten Aspekt die Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine For-

mel (1), Lithiumdifluorphosphat. Durch Verwendung einer solchen Fluorphosphatverbindung kann die Überladungsverhinderungswirkung effektiver verbessert werden.

[0018] Gemäß einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß einem vom ersten bis dritten Aspekt das Monofluortoluol 2-Fluortoluol.

[0019] Gemäß einem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß einem vom ersten bis vierten Aspekt der Gehalt der Monofluortoluols 8 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt.

[0020] Gemäß einem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß einem vom ersten bis fünften Aspekt der Gehalt der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), 4 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt.

[0021] Gemäß einem siebenten Aspekt der vorliegenden Erfindung enthält in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß einem vom ersten bis sechsten Aspekt die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt eine positive Elektrode, eine negative Elektrode, einen Separator und eine Isolierschicht und der Separator und die Isolierschicht sind zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordnet.

[0022] Gemäß einem achten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß dem siebenten Aspekt die Isolierschicht eine poröse Schicht, die ein anorganisches Oxid enthält.

[0023] Gemäß einem neunten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß dem siebenten oder achten Aspekt die Isolierschicht auf einer Oberfläche des Separators gebildet, die der positiven Elektrode zugewandt ist.

[0024] Ein zehnter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine zusammengefügte Batterie, die mehrere der Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß einem vom ersten bis neunten Aspekt enthält.

[0025] Ein elfter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Energiespeichervorrichtung, welche die zusammengefügte Batterie gemäß dem zehnten Aspekt enthält.

[0026] Ein zwölfter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Automobil, das die Energiespeichervorrichtung gemäß dem elften Aspekt enthält.

[0027] Ein dreizehnter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeug, das die Energiespeichervorrichtung gemäß dem elften Aspekt enthält.

[0028] Ein vierzehnter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Erzeugen einer Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die einen nicht wässrigen Elektrolyt enthält, wobei das Verfahren ein Verwenden eines nicht wässrigen Elektrolyt enthält, der ein Monofluortoluol und eine Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1), enthält. Der Gehalt des Monofluortoluols ist 10 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt und der Gehalt der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), ist 6 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt. Ein solches Produktionsverfahren ermöglicht die Produktion einer Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die einen Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt mit verbesserter Überladungsverhinderungswirkung enthält.

[0029] Die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung ist eine Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die einen nicht wässrigen Elektrolyt spezieller Zusammensetzung enthält. Die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung kann auch, zusätzlich zu dem nicht wässrigen Elektrolyt eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und einen Separator enthalten, der zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordnet ist. In der Folge werden Komponenten der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung ausführlich beschrieben.

[Nicht-wässriger Elektrolyt]

[0030] Der nicht-wässrige Elektrolyt, der in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung verwendet wird, enthält ein Monofluortoluol und eine spezielle Fluorphosphatverbindung. Wenn daher sowohl ein Monofluortoluol als auch eine spezielle Fluorphosphatverbindung in dem nicht wässrigen

Elektrolyt vorhanden sind, kann die Überladungsverhinderungswirkung des Monofluortoluols verbessert werden. Der Grund dafür ist, wird als folgender angesehen: infolge der Bildung eines Films, der von der Fluorphosphatverbindung abgeleitet ist, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt ist, auf der Grenzfläche zwischen positiver Elektrode- und nicht wässrigem Elektrolyt, erfährt das Monofluortoluol in einem überladenen Zustand der Batterie eine selektive Oxidationsreaktion auf der Grenzfläche zwischen positiver Elektrode- und nicht wässrigem Elektrolyt, wodurch die Oxidationszersetzungsreaktion des nicht-wässrigen Lösemittels unterdrückt wird.

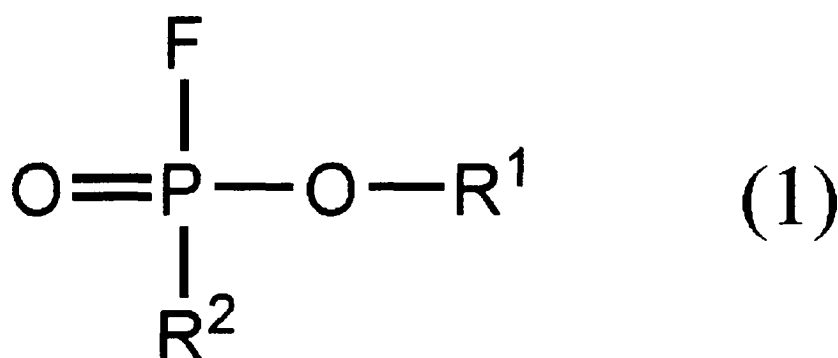
[0031] Wenn ein Monofluortoluol in einem nicht wässrigen Elektrolyt enthalten ist senkt das Monofluortoluol zusätzlich die Viskosität des nicht wässrigen Elektrolyt zur Verstärkung der Permeabilität. Somit wird erwartet, dass für den Fall, dass die Batterie nicht in einem überladenen Zustand ist, eine Beeinträchtigung der Batterieleistung, wie Zykluseigenschaften, verhindert wird.

[0032] Die Bindungsstelle des Fluoratoms im Monofluortoluol ist nicht besonders eingeschränkt und kann jede von der Orthoposition, Metaposition und Paraposition sein. Zusätzlich ist auch ein Gemisch daraus möglich. Von diesen hat ein Monofluortoluol, bei dem die Bindungsstelle des Fluoratoms die Metaposition oder Orthoposition (Metafluortoluol oder Orthofluortoluol) ist, ein hohes Reaktionsstartpotential und ist somit bevorzugt. Überdies hat ein Monofluortoluol, bei dem die Bindungsstelle des Fluoratoms die Paraposition ist (Parafluortoluol), eine hohe Reaktionsrate, aber das Reaktionsstartpotential ist niedriger. Daher kann Parafluortoluol in einem normal verwendeten Spannungsbereich reagieren, bei dem die Batterie nicht in einem überladenen Zustand ist, wodurch die Batterieeigenschaften beeinträchtigt werden.

[0033] Der nicht-wässrige Elektrolyt der vorliegenden Erfindung enthält 10 Masse% oder weniger des Monofluortoluols pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt. Der Gehalt des Monofluortoluols ist nicht besonders eingeschränkt, solange er 10 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt ist, ist aber vorzugsweise 8 Masse% oder weniger. Zusätzlich ist der Gehalt des Monofluortoluols vorzugsweise 0,5 Masse% oder mehr, bevorzugter 2 Masse% oder mehr und noch bevorzugter 4 Masse% oder mehr, pro nicht wässrigem Elektrolyt. Wenn ein solcher Gehalt erfüllt ist, kann sich die Überladungsverhinderungswirkung effektiv entfalten. Wenn der Gehalt des Monofluortoluols 0,5 Masse% oder mehr pro nicht wässrigem Elektrolyt ist, kann sich die Überladungsverhinderungswirkung ausreichend entfalten; daher ist dieser bevorzugt. Wenn der Gehalt des Monofluortoluols mehr als 10 Masse% pro nicht wässrigem Elektrolyt ist, nimmt die Ionenleitfähigkeit des nicht wässrigen Elektrolyt ab und die Eingangs-Ausgangseigenschaften der Batterie werden schlechter, daher ist dieser nicht bevorzugt.

[0034] Die Fluorphosphatverbindung, die in der Erfindung verwendet wird, ist eine Verbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1).

[Chemische Formel 2]



[0035] In der allgemeinen Formel (1) stellt R¹ ein Alkalimetallelement oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen dar. R¹ ist vorzugsweise ein Lithiumatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, bevorzugter Lithium oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und noch bevorzugter Lithium.

[0036] Zusätzlich stellt R² Fluor, eine -O-A Gruppe (A stellt ein Alkalimetall dar) oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. R² ist vorzugsweise Fluor, eine -O-Li Gruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, bevorzugter Fluor, eine -O-Li Gruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und noch bevorzugter Fluor oder eine -O-Li Gruppe.

[0037] Spezielle Beispiele für Fluorphosphatverbindungen, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), enthalten Lithiumdifluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ Lithium und R² ist Fluor], Lithiummonofluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ Lithium, R² ist eine -O-Li Gruppe], Methylidifluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ eine Methylgruppe und R² ist Fluor], Ethyldifluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ eine Ethylgruppe und R² ist Fluor], Propyldifluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ eine Propylgruppe und R² ist Fluor], Dimethylmonofluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ eine Methylgruppe und R² ist eine Methoxygruppe], Diethylmonofluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ eine Ethylgruppe und R² ist eine Ethoxygruppe], Ethylmethylmonofluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ eine Methylgruppe und R² ist eine Ethoxygruppe], Methyl-Lithiummonofluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ Lithium und R² ist eine Methoxygruppe], Natriumdifluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ Natrium und R² ist Fluor] und Lithiummonofluorphosphat [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ Natrium und R² ist eine -O-Na Gruppe]. Von diesen Fluorphosphatverbindungen sind im Sinne einer weiteren Erhöhung der Überladungsverhinderungswirkung Lithiumdifluorphosphat und Lithiummonofluorphosphat bevorzugt und Lithiumdifluorphosphat ist noch bevorzugter.

[0038] Diese Fluorphosphatverbindungen, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), können alleine verwendet werden und es ist auch möglich, zwei oder mehr Arten in Kombination zu verwenden.

[0039] Der nicht-wässrige Elektrolyt der vorliegenden Erfindung enthält 6 Masse% oder weniger der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt. Der Gehalt der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), ist nicht besonders eingeschränkt, solange er 6 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt ist, ist aber vorzugsweise 4 Masse% oder weniger, bevorzugter 2 Masse% oder weniger und noch bevorzugter 2 Masse% oder weniger. Zusätzlich ist der Gehalt der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), vorzugsweise 0,05 Masse% oder mehr, bevorzugter 0,1 Masse% oder mehr und noch bevorzugter 0,5 Masse% oder mehr, pro nicht wässrigem Elektrolyt. Wenn ein solcher Gehalt erfüllt ist, kann die Überladungsverhinderungswirkung verbessert werden. Zusätzlich, wenn der Gehalt der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), 4 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt ist, tritt eine Färbung des nicht wässrigen Elektrolyt mit geringerer Wahrscheinlichkeit auf; daher ist dieser bevorzugt.

[0040] Der nicht-wässrige Elektrolyt enthält ein Trägersalz. Trägersalze zur Verwendung in dem nicht wässrigen Elektrolyt sind nicht besonders eingeschränkt und Lithiumsalze, die im Allgemeinen in Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt verwendet werden und in einem weiten Potentialbereich stabil sind, können verwendet werden. Beispiele für solche Trägersalze enthalten LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂), LiC(CF₃SO₂)₃, LiB(C₂O₄)₂ und LiC(C₂F₅SO₂)₃. Diese Trägersalze können alleine verwendet werden und es ist auch möglich, ein Gemisch von zwei oder mehr Arten zu verwenden. Der Gehalt des Trägersalzes im nicht wässrigen Elektrolyt ist nicht besonders eingeschränkt und kann zweckdienlich gemäß der Art von verwendetem Trägersalz, der Art von nicht-wässrigem Lösemittel und dergleichen eingestellt werden, ist aber vorzugsweise 5,0 mol/L oder weniger und bevorzugter 2,0 mol/L oder weniger. Zusätzlich ist der Gehalt des Trägersalzes im nicht wässrigen Elektrolyt vorzugsweise 0,1 mol/L oder mehr und bevorzugter 0,8 mol/L oder mehr.

[0041] Der nicht-wässrige Elektrolyt enthält ein nicht-wässriges Lösemittel zum Auflösen der oben beschriebenen Komponenten. Nichtwässrige Lösemittel zur Verwendung im nicht wässrigen Elektrolyt sind nicht besonders eingeschränkt und es können organische Lösemittel verwendet werden, die allgemein als solche nicht-wässrige Lösemittel im nicht wässrigem Elektrolyt verwendet werden. Beispiele für solche nicht-wässrigen Lösemittel enthalten Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat. Diese nicht-wässrigen Lösemittel können alleine verwendet werden und es ist auch möglich, ein Gemisch aus zwei oder mehr Arten zu verwenden.

[0042] Ferner kann der nicht-wässrige Elektrolyt zusätzlich zu Monofluortoluol, Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), Trägersalz und nicht-wässrigem Lösemittel nach Bedarf auch Zusatzstoffe, wie Filmbildner für die negative Elektrode und Schutzmittel für die positive Elektrode enthalten. Spezielle Beispiele für Filmbildner für die negative Elektrode enthalten Vinylencarbonat und Vinylethylencarbonat. Zusätzlich enthalten spezielle Beispiele für Schutzmittel für die positive Elektrode Propansulton. Diese Zusatzstoffe können alleine verwendet werden und es ist auch möglich, ein Gemisch aus zwei oder mehr Arten zu verwenden. Zusätzlich ist der Gehalt dieser Zusatzstoffe im nicht wässrigen Elektrolyt nicht besonders eingeschränkt und kann zweckdienlich gemäß den Arten von Zusatzstoffen und dergleichen eingestellt werden, ist aber vorzugsweise 5 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt. Zusätzlich ist der Gehalt der Zusatzstoffe vorzugsweise 0,01 Masse% oder mehr, bevorzugter 0,2 Masse%, pro nicht wässrigem Elektrolyt.

[Positive Elektrode]

[0043] Als die positive Elektrode der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung wird eine positive Elektrodenplatte verwendet, die zur Bildung einer positiven Verbundstoffschicht auf einem positiven Stromabnehmer verwendet wird.

[0044] Die positive Verbundstoffschicht enthält ein positives aktives Material. Das positive aktive Material ist nicht besonders eingeschränkt, solange es imstande ist, Lithiumionen reversibel zu speichern und freizusetzen, und kann eine anorganische Verbindung oder eine organische Verbindung sein. Spezielle Beispiele für anorganische Verbindungen zur Verwendung als das positive aktive Material enthalten Lithium-Nickelverbundoxide (z. B. Li_xNiO_2 , usw.), Lithium-Kobaltverbundoxide (z. B. Li_xCoO_2 , usw.), Lithium-Nickel-Kobaltverbundoxide (z. B. $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, usw.), Lithium-Nickel-Kobalt-Manganverbundoxide (z. B. $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, usw.), spinellartige Lithium-Manganverbundoxide ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, usw.) und Lithiumphosphoroxide mit einer Olivinstruktur (z. B. Li_xFePO_4 , $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$, usw.). Zusätzlich enthalten spezielle Beispiele von organischen Verbindungen zur Verwendung als das positive aktive Material elektrisch leitende Polymermaterialien wie Polyanilin und Polypyrrol, auf Disulfid basierende Polymermaterialien und fluorierten Kohlenstoff. Diese positiven aktiven Materialien können alleine verwendet werden und es ist auch möglich, zwei oder mehr Arten in Kombination zu verwenden.

[0045] Zusätzlich kann die positive Verbundstoffschicht zusätzlich zu den oben beschriebenen, positiven aktiven Materialien nach Bedarf auch Zusatzstoffe wie elektrische Leiter, Bindemittel und Füllmittel enthalten.

[0046] Beispiele für elektrische Leiter enthalten elektrisch leitende Materialien, wie Kohleschwarz, Acetylschwarz, Ketjenblack, Kohlenstoffwhisker, Kohlenstofffaser, Metall-(Kupfer, Nickel, Aluminium, Silber, Gold, usw.)Pulver, Metallfaser und elektrisch leitende keramische Materialien. Die elektrischen Leiter können alleine verwendet werden und es ist auch möglich, zwei oder mehr Arten in Kombination zu verwenden.

[0047] Beispiele für Bindemittel enthalten Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Polyacrylonitril und Fluorkautschuk. Diese Bindemittel können alleine verwendet werden und es ist auch möglich, zwei oder mehr Arten in Kombination zu verwenden. Zusätzlich ist für den Fall, dass Styrol-Butadien-Kautschuk als Bindemittel verwendet wird, bevorzugt, dass Carboxymethylcellulose (CMC) als Verdickungsmittel zugegeben wird.

[0048] Positive Stromabnehmer zur Verwendung in der positiven Elektrode sind nicht besonders eingeschränkt und Beispiele dafür enthalten Metallmaterialien wie Aluminium, Tantal, Niob, Titan, Hafnium, Zirkonium, Zink, Wolfram, Wismuth und Legierungen, die diese Metalle enthalten; und kohlenstoffhaltige Materialien wie Kohlenstofftuch und Kohlepapier. Von diesen ist Aluminium bevorzugt.

[0049] Die positive Elektrode, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird durch Aufbringen eines positiven Verbundstoffs auf einen positiven Stromabnehmer zur Bildung einer vorbestimmten Form und dann Einstellen der Dichte und Dicke der positiven Verbundstoffschicht durch Trocknung, Walzenpressen oder dergleichen hergestellt. Als Bedingungen für den Auftrag, die Trocknung und dergleichen können bekannte Bedingungen verwendet werden.

[Negative Elektrode]

[0050] Als die negative Elektrode der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung wird eine negative Elektrodenplatte verwendet, die durch Bilden einer negativen Verbundstoffschicht auf einem negativen Stromabnehmer hergestellt wird.

[0051] Die negative Verbundstoffschicht enthält ein negatives aktives Material. Das negative aktive Material ist nicht besonders eingeschränkt, solange es imstande ist, Lithiumionen reversibel zu speichern und freizusetzen. Spezielle Beispiele für negative aktive Materialien enthalten amorphen Kohlenstoff wie nicht-graphitierbaren Kohlenstoff (harten Kohlenstoff) und graphitierbaren Kohlenstoff (weichen Kohlenstoff); Graphit; Legierungen aus Lithium mit einem Metall wie Al, Si, Pb, Sn, Zn oder Cd; Wolframoxid; Molybdänoxid; Eisensulfid; Titansulfid; und Lithiumtitanat. Diese negativen aktiven Materialien können alleine verwendet werden und es ist auch möglich, zwei oder mehr Arten in Kombination zu verwenden.

[0052] Zusätzlich kann die negative Verbundstoffschicht zusätzlich zu den oben beschriebenen, negativen aktiven Materialien nach Bedarf auch Zusatzstoffe wie elektrische Leiter, Bindemittel und Füllmittel enthalten.

Diese Arten dieser Zusatzstoffe sind dieselben wie jene, die in die positive Verbundstoffschicht eingefügt werden.

[0053] Negative Stromabnehmer zur Verwendung in der negativen Elektrode sind nicht besonders eingeschränkt und Beispiele dafür enthalten Metallmaterialien wie Kupfer, Nickel, Edelstahl, nickelplattierten Stahl und chromplattierten Stahl. Von diesen ist im Sinne der einfachen Verarbeitung und Kosten Kupfer bevorzugt.

[0054] Die negative Elektrode, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird durch Auftragen eines negativen Verbundstoffs auf einen negativen Stromabnehmer zur Bildung einer vorbestimmten Form und dann Einstellen der Dichte und Dicke der negativen Verbundstoffschicht durch Trocknung, Walzenpressen oder dergleichen hergestellt. Als Bedingungen für den Auftrag, die Trocknung und dergleichen können bekannte Bedingungen verwendet werden.

[Separator]

[0055] Der Separator, der in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht besonders eingeschränkt, solange er isolierende Eigenschaften hat, und es wird eine mikroporöse Membran, ein Vliesstoff oder dergleichen verwendet. Beispiele für Materialien zur Bildung eines Separators enthalten Polyolefinharze wie Polyethylen und Polypropylen. Diese Materialien können alleine verwendet werden und es ist auch möglich, zwei oder mehr Arten in Kombination zu verwenden. Der Separator kann zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordnet sein.

[0056] In der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung kann neben dem Separator eine Isolierschicht zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordnet sein. Wenn neben dem Separator eine Isolierschicht zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordnet ist, verbleibt die Isolierschicht selbst für den Fall, dass der Gebrauchsmodus der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt außerhalb des üblicherweise erwarteten Gebrauchsmodus ist, wobei die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt eine abnormale Wärmeerzeugung erfährt, um eine thermische Kontraktion des Separators zu verursachen, wodurch es möglich wird, den elektrischen Kontakt zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode zu unterdrücken.

[0057] Die Isolierschicht kann eine isolierende poröse Schicht sein. Zum Beispiel ist es möglich, eine poröse Schicht, die ein anorganisches Oxid enthält, eine poröse Schicht, die Harzkügelchen enthält, eine poröse Schicht, die ein wärmebeständiges Harz wie Aramidharz enthält, oder dergleichen zu verwenden. In der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung ist bevorzugt, dass die Isolierschicht eine poröse Schicht ist, die ein anorganisches Oxid enthält. Die poröse Schicht, die ein anorganisches Oxid enthält, um als Isolierschicht zu dienen, kann nach Bedarf ein Bindematerial und ein Verdickungsmittel enthalten.

[0058] Bindemittel und Verdickungsmittel, die in der porösen Schicht enthalten sein sollen, sind nicht besonders eingeschränkt. Zum Beispiel können dieselben verwendet werden wie jene, die für eine Verbundstoffschicht (positive Verbundstoffschicht oder negative Verbundstoffschicht) verwendet werden.

[0059] Als anorganische Oxide können bekannte verwendet werden. Anorganische Oxide, die ausgezeichnete chemische Stabilität haben, sind jedoch bevorzugt. Beispiele für solche anorganischen Oxide enthalten Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Magnesiumoxid, Siliziumdioxid und Böhmit. Es ist bevorzugt, ein anorganisches Oxid in Pulverform zu verwenden. Die durchschnittliche Teilchengröße des anorganischen Oxids ist nicht besonders eingeschränkt, aber vorzugsweise 10 µm oder weniger, bevorzugter 8 µm oder weniger, noch bevorzugter 5 µm oder weniger und noch bevorzugter 3 µm oder weniger. Zusätzlich ist die durchschnittliche Teilchengröße des anorganischen Oxids nicht besonders eingeschränkt, aber vorzugsweise 0,01 µm oder mehr, bevorzugter 0,05 µm oder mehr und noch bevorzugter 0,1 µm oder mehr. Anorganisches Oxid kann alleine verwendet werden und es ist auch möglich, zwei oder mehr Arten in Kombination zu verwenden.

[0060] Die Isolierschicht kann an zumindest einer der folgenden Positionen gebildet werden: an einer Oberfläche des Separators, beiden Oberflächen des Separators, der Oberfläche der positiven Verbundstoffschicht und der Oberfläche der negativen Verbundstoffschicht. Zusätzlich ist es im Fall, wo die Isolierschicht auf der Oberfläche einer Verbundstoffschicht gebildet ist, möglich, dass zumindest ein Teil der Verbundstoffschicht mit der Isolierschicht bedeckt ist, und es ist auch möglich, dass die gesamte Oberfläche der Verbundstoffschicht mit der Isolierschicht bedeckt ist.

[0061] Als ein Verfahren zur Bildung einer Isolierschicht kann ein bekanntes Verfahren verwendet werden. Zum Beispiel kann die Isolierschicht durch Auftragen eines Verbundstoffs zur Bildung einer Isolierschicht, die ein anorganisches Oxid und ein Bindemittel enthält, auf zumindest eine der folgenden Positionen, gefolgt von einer Trocknung gebildet werden: auf eine Oberfläche des Separators, beide Oberflächen des Separators, die Oberfläche der positiven Verbundstoffschicht und die Oberfläche der negativen Verbundstoffschicht.

[0062] Für den Fall, dass ein anorganisches Oxid und ein Bindemittel im Verbundstoff zur Isolierschichtbildung enthalten sind, ist der Gehalt des Bindemittels nicht besonders eingeschränkt, aber vorzugsweise 20 Masse% oder weniger, bevorzugter 10 Masse% oder weniger, pro Gesamtmenge des anorganischen Oxids und des Bindemittels. Zusätzlich ist der Gehalt des Bindemittels vorzugsweise 1 Masse% oder mehr, bevorzugter 2 Masse% oder mehr, pro Gesamtmenge des anorganischen Oxids und des Bindemittels. Wenn ein solcher Bereich erfüllt ist, können sowohl die mechanische Festigkeit als auch Lithiumionenleitfähigkeit der Isolierschicht ausgewogen erzielt werden.

[0063] Die Dicke der Isolierschicht ist nicht besonders eingeschränkt, aber vorzugsweise 20 µm oder weniger und bevorzugter 15 µm oder weniger. Zusätzlich ist die Dicke der Isolierschicht vorzugsweise 2 µm oder mehr und bevorzugter 4 µm oder mehr.

[0064] Verglichen mit dem Fall, wo die Isolierschicht auf der Oberfläche einer Verbundstoffschicht (positiver Verbundstoffschicht oder negativer Verbundstoffschicht) gebildet ist, wird für den Fall, dass die Isolierschicht auf der (den) Oberfläche(n) des Separators (auf einer Oberfläche oder beiden Oberflächen) gebildet ist, der elektrische Leitungspfad in der Verbundstoffschicht gut aufrechterhalten, da keine Schicht, in der eine Verbundstoffschicht und die Isolierschicht gemischt sind, an der Verbundstoffschicht-Isolierschicht-Grenzfläche gebildet wird; daher ist dies bevorzugt.

[0065] Verglichen mit dem Fall, wo die Isolierschicht auf der Oberfläche des Separators gebildet ist, die der negativen Elektrode zugewandt ist, ist für den Fall, dass die Isolierschicht auf der Oberfläche des Separators gebildet ist, die der positiven Elektrode zugewandt ist, da die Isolierschicht, die eine poröse Schicht ist und somit den Elektrolyten gut aufrechterhalten kann, nahe der positiven Elektrodenoberfläche vorhanden ist, somit die Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), reichlich auf der Grenzfläche zwischen positiver Elektrode- und nicht wässrigem Elektrolyt vorhanden, wodurch die Bildung eines widerstandsarmen Films gefördert wird, der von der Fluorphosphatverbindung abgeleitet ist, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt ist; daher ist dies bevorzugt.

[Andere Komponenten]

[0066] Zusätzlich enthalten andere Komponenten der Batterie Anschlüsse, eine Isolierplatte, ein Batteriegehäuse und dergleichen. Für diese Bestandteile können herkömmlich verwendete als solche in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[Konfiguration der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt]

[0067] Die Konfiguration der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders eingeschränkt und kann zum Beispiel eine zylindrische Batterie mit einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode und einem gerollten Separator, eine prismatische Batterie, eine flache Batterie oder dergleichen sein.

[Herstellungsverfahren]

[0068] Die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung wird unter Verwendung eines nicht wässrigen Elektrolyt hergestellt, der ein Monofluortoluol und eine Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die obenstehende allgemeine Formel (1), enthält. Im Speziellen wird die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung durch Zusammenfügen einer Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt unter Verwendung eines nicht wässrigen Elektrolyt, einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode und eines Separators hergestellt.

[Energiespeichervorrichtung]

[0069] Unter Verwendung einer zusammengefügt Batterie, die aus einer Kombination mehrerer der Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung gebildet ist, kann eine Energiespeicher-

vorrichtung gebildet werden. **Fig. 2** zeigt eine Ausführungsform einer solchen Energiespeichervorrichtung. Eine Energiespeichervorrichtung **30** enthält mehrere Energiespeichereinheiten **20**. Jede Energiespeichereinheit **20** besteht aus einer zusammengefügt Batterie, die mehrere Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt **1** enthält. Die Energiespeichervorrichtung **30** kann als Automobilenergieversorgung für Elektrofahrzeuge (EV), Hybrid-Elektrofahrzeuge (HEV), Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge (PHEV) und dergleichen montiert werden.

[Automobil]

[0070] Die Energiespeichervorrichtung **30**, welche die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung verwendet, kann an einem Automobil **100** als Automobilenergieversorgung für Elektrofahrzeuge (EV), Hybrid-Elektrofahrzeuge (HEV), Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge (PHEV) und dergleichen montiert werden. **Fig. 3** zeigt eine Ausführungsform eines solchen Automobils. Verglichen mit einer Batterie, die als Energieversorgung eines Elektrofahrzeugs (EV) oder eines Hybrid-Elektrofahrzeugs (HEV) montiert ist, neigt eine Batterie, die als Energieversorgung eines Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeugs (PHEV) montiert ist, dazu, während der Verwendung der Batterie leichter in einen überladenen Zustand zu gehen. Die Anwendung der vorliegenden Erfindung bietet signifikante Nützlichkeit. Das heißt, für den Fall, dass die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt der vorliegenden Erfindung als Energieversorgung eines Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeugs (PHEV) verwendet wird, können die Vorteile der vorliegenden Erfindung nützlicher genutzt werden; daher ist dies bevorzugt.

[0071] Der Lademodus einer Energieversorgung, die für Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge (PHEV) verwendet wird, ist eine Kombination des Lademodus einer Energieversorgung, die für Elektrofahrzeuge (EV) verwendet wird (Modus, in dem die Energieversorgung an einem Steckplatz aufgeladen wird) und dem Lademodus einer Energieversorgung, die für Hybrid-Elektrofahrzeuge (HEV) verwendet wird (Modus, in dem die Energieversorgung mit Regenerationsenergie aufgeladen wird). Verglichen mit der Energieversorgung eines Elektrofahrzeugs (EV) oder eines Hybrid-Elektrofahrzeugs (HEV) geht daher die Energieversorgung eines Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeugs (PHEV) leichter in einen überladenen Zustand. Verglichen mit einer Batterie, die als Energieversorgung eines Hybrid-Elektrofahrzeugs (HEV) montiert ist, neigt zusätzlich eine Batterie, die als Energieversorgung eines Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeugs (PHEV) montiert ist, zu einem weiteren Bereich eines SOC (State Of Charge, Ladezustand) und geht somit leichter in einen überladenen Zustand.

BEISPIELE

[0072] In der Folge wird die Erfindung ausführlich anhand von Beispielen beschrieben. Die vorliegende Erfindung sollte jedoch nicht als auf diese Beispiele eingeschränkt ausgelegt werden.

[0073] **Fig. 1** zeigt eine schematische Querschnittsansicht einer Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt dieses Beispiels.

[0074] Die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt **1** enthält ein Energieerzeugungselement **2** (bestehend aus einer positiven Elektrode **3**, die durch Auftragen eines positiven Verbundstoffs auf einen Aluminiumstromabnehmer gebildet wird, und einer negativen Elektrode **4**, die durch Auftragen eines negativen Verbundstoffs auf einen Kupferstromabnehmer gebildet wird, gewickelt über einen Separator **5**) und einen nicht wässrigen Elektrolyt, die in einem Batteriegehäuse **6** untergebracht sind. Die Dimension der Batterie ist 34 mm Breite × 48 mm Höhe × 5,0 mm Dicke.

[0075] An dem Batteriegehäuse **6** ist eine Batterieabdeckung **7**, die mit einem Sicherheitsventil **8** versehen ist, durch Laserschweißen befestigt. Ein negativer Elektrodenanschluss **9** ist mit der negativen Elektrode **4** durch ein negatives Elektrodenkabel **11** verbunden und die positive Elektrode **3** ist mit der Batterieabdeckung durch ein positives Elektrodenkabel **10** verbunden.

[0076] Die Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die in **Fig. 1** dargestellt ist, wurde wie folgt hergestellt.

1. Produktion der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt von Beispiel 1

(1) Produktion der positiven Elektrodenplatte

[0077] Unter Verwendung von $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ als positives aktives Material, Acetylschwarz als elektrisch leitenden Hilfsstoff und Polyvinylidenfluorid als Bindemittel wurde ein Gemisch aus dem positiven aktiven

Material, dem elektrisch leitenden Hilfsstoff und dem Bindemittel in Anteilen von 90 Masse%, 5 Masse% bzw. 5 Masse% hergestellt. Eine geeignete Menge NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) wurde dem Gemisch zum Einstellen der Viskosität zugegeben, wodurch ein positiver Verbundstoff in Pastenform hergestellt wurde. Der positive Verbundstoff wurde auf beide Seiten einer Aluminiumfolie mit einer Dicke von 20 µm aufgetragen, gefolgt von einer Trocknung, wodurch eine positive Elektrodenplatte hergestellt wurde. Die positive Elektrodenplatte wurde mit einer Region ohne Auftrag von positivem Verbundstoff versehen, wo die Aluminiumfolie freilag. Die Region mit freiliegender Aluminiumfolie und das positive Elektrodenkabel wurden verbunden.

(2) Produktion einer negativen Elektrodenplatte

[0078] Unter Verwendung von Graphit als negatives aktives Material, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) als Bindemittel und Carboxymethylcellulose (CMC) als Verdickungsmittel wurde ein Gemisch aus dem negativen aktiven Material, dem Bindemittel und dem Verdickungsmittel in Anteilen von 95 Masse%, 3 Masse% bzw. 2 Masse%, hergestellt. Eine geeignete Menge Wasser wurde dem Gemisch zum Einstellen der Viskosität zugegeben, wodurch ein negativer Verbundstoff in Pastenform hergestellt wurde. Der negative Verbundstoff wurde auf beiden Seiten einer Kupferfolie mit einer Dicke von 10 µm aufgetragen, gefolgt von einer Trocknung, wodurch eine negative Elektrodenplatte hergestellt wurde. Die negative Elektrodenplatte wurde mit einer Region ohne Auftrag von negativem Verbundstoff versehen, wo die Kupferfolie freilag. Die Region mit freiliegender Kupferfolie und das negative Elektrodenplattenkabel wurden verbunden.

(3) Produktion einer Sekundärbatterie, die nicht mit Elektrolytlösung gefüllt ist

[0079] Ein Separator, der aus einer mikroporösen Polyethylenmembran gebildet war, wurde zwischen der positiven Elektrodenplatte und der negativen Elektrodenplatte eingesetzt und die positive Elektrodenplatte und die negative Elektrodenplatte wurden gewickelt, um ein Energieerzeugungselement zu erzeugen. Das Energieerzeugungselement wurde von der Öffnung des Batteriegehäuses in einem Batteriegehäuse aufgenommen und das positive Elektrodenplattenkabel wurde mit der Batterieabdeckung verbunden, während das negative Elektrodenplattenkabel mit dem negativen Elektrodenanschluss verbunden wurde. Anschließend wurde die Batterieabdeckung in die Öffnung des Batteriegehäuses eingesetzt und das Batteriegehäuse und die Batterieabdeckung wurden durch Laserschweißen verbunden, wodurch eine sekundäre Batterie hergestellt wurde, die nicht mit einer Elektrolytlösung gefüllt war, wobei kein nicht-wässriger Elektrolyt in das Batteriegehäuse eingespritzt wurde.

(4) Herstellung und Einspritzung eines nicht wässrigen Elektrolyt

[0080] In einem gemischten Lösemittel aus Ethylencarbonat (EC):Ethylmethylcarbonat (EMC) = 30:70 (Volumenverhältnis) wurde LiPF_6 bei einer Konzentration von 1 mol/L aufgelöst und 2-Fluortoluol (Orthofluortoluol) und Lithiumdifluorophosphat wurden in Anteilen von 5,0 Masse% bzw. 1,0 Masse% pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt zugegeben, wodurch ein nicht-wässriger Elektrolyt hergestellt wurde. Der nicht-wässrige Elektrolyt wurde aus der Einspritzöffnung, die in der Seitenfläche des Batteriegehäuses vorgesehen war, in das Batteriegehäuse eingespritzt. Anschließend wurde die Einspritzöffnung mit einem Stopfen verschlossen, wodurch eine Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt von Beispiel 1 mit einer Nennkapazität von 800 mAh (in der Folge manchmal einfach als "Batterie" bezeichnet) hergestellt wurde.

2. Produktion von Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt von Beispielen 2 bis 4 und Beispiel 17

[0081] Eine Batterie von Beispiel 2 wurde auf dieselbe Weise wie die Batterie von Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Lithiumdifluorophosphat in Beispiel 1 durch Lithiummonofluorophosphat ersetzt wurde und der Gehalt von Lithiummonofluorophosphat pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt 1,0 Masse% war.

[0082] Eine Batterie von Beispiel 3 wurde auf dieselbe Weise wie die Batterie von Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Lithiumdifluorophosphat in Beispiel 1 durch Methylidifluorophosphat ersetzt wurde und der Gehalt von Methylidifluorophosphat pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt 1,0 Masse% war.

[0083] Eine Batterie von Beispiel 4 wurde auf dieselbe Weise wie die Batterie von Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Lithiumdifluorophosphat in Beispiel 1 durch Ethyldifluorophosphat ersetzt wurde und der Gehalt von Ethyldifluorophosphat pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt 1,0 Masse% war.

[0084] Eine Batterie von Beispiel 17 wurde auf dieselbe Weise wie die Batterie von Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Lithiumdifluorphosphat in Beispiel 1 durch Natriumdifluorphosphat ersetzt wurde und der Gehalt von Natriumdifluorphosphat pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt 1,0 Masse% war.

3. Produktion von Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt von Beispielen 5 bis 10 und Vergleichsbeispiel 1

[0085] Batterien von Beispielen 5 bis 10 und Vergleichsbeispiel 1 wurden auf dieselbe Weise wie die Batterie von Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass der Gehalt von Lithiumdifluorphosphat pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt 0,05 Masse%, 0,5 Masse%, 1,5 Masse%, 2,0 Masse%, 4,0 Masse%, 6,0 Masse% bzw. 0,00 Masse% (kein Lithiumdifluorphosphat enthalten) war.

4. Produktion von Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt von Beispielen 11 bis 14 und Vergleichsbeispiel 2

[0086] Batterien von Beispielen 11 bis 14 und Vergleichsbeispiel 2 wurden auf dieselbe Weise wie die Batterie von Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass der Gehalt von 2-Fluortoluol pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt 2,0 Masse%, 4,0 Masse%, 8,0 Masse%, 10,0 Masse% bzw. 0,00 Masse% (kein 2-Fluortoluol enthalten) war.

5. Produktion von Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt von Beispielen 15 bis 16 und Vergleichsbeispielen 3 bis 4

[0087] Eine Batterie von Beispiel 15 wurde auf dieselbe Weise wie die Batterie von Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2-Fluortoluol in Beispiel 1 durch 3-Fluortoluol (Metafluortoluol) ersetzt wurde und der Gehalt von 3-Fluortoluol pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt 5,0 Masse% war.

[0088] Eine Batterie von Beispiel 16 wurde auf dieselbe Weise wie die Batterie von Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2-Fluortoluol in Beispiel 1 durch 4-Fluortoluol (Parafluortoluol) ersetzt wurde und der Gehalt von 4-Fluortoluol pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt 5,0 Masse% war.

[0089] Eine Batterie von Vergleichsbeispiel 3 wurde auf dieselbe Weise wie die Batterie von Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2-Fluortoluol in Beispiel 1 durch Fluorbenzol ersetzt wurde, der Gehalt von Fluorbenzol pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt 5,0 Masse% war und kein Lithiumdifluorphosphat enthalten war.

[0090] Eine Batterie von Vergleichsbeispiel 4 wurde auf dieselbe Weise wie die Batterie von Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2-Fluortoluol in Beispiel 1 durch Fluorbenzol ersetzt wurde und der Gehalt von Fluorbenzol pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt 5,0 Masse% war.

6. Evaluierungstest

(1) Überladungstest

[0091] Unter Verwendung der Batterien von Beispielen 1 bis 17 und Vergleichsbeispielen 1 bis 4 wurde ein Test zur Prüfung der anfänglichen Entladungskapazität durch das folgende Verfahren durchgeführt. Jede Batterie wurde bei 25°C und einem konstanten Strom von 800 mA und ferner bei einer konstanten Spannung von 4,2 V insgesamt 3 Stunden auf 4,2 V geladen und dann bei einem konstanten Strom von 800 mA auf die Endspannung von 2,5 V entladen, wodurch die anfängliche Entladungskapazität gemessen wurde.

[0092] Jede Batterie wurde nach Messung der anfänglichen Entladungskapazität einem Überladungstest bei 25°C durch das folgende Verfahren unterzogen. Jede Batterie wurde nach Messung der anfänglichen Entladungskapazität bei 25°C und einem konstanten Strom von 800 mA und ferner bei einer konstanten Spannung von 4,2 V insgesamt 3 Stunden auf 4,2 V geladen, wodurch die Batterie in einen vollständig geladenen Zustand gebracht wurde. Anschließend wurde die Batterie bei 25°C und einem konstanten Strom von 800 mA 1 Stunde geladen (überladen) und dann wurde die Oberflächentemperatur des seitlichen Teils des Batteriegehäuses der Batterie gemessen.

[0093] In der vorliegenden Erfindung wurde die Oberflächentemperatur des seitlichen Teils des Batteriegehäuses einer Batterie (Batterie-Oberflächentemperatur) zur Evaluierung gemessen, ob die Überladungsver-

hinderungswirkung des Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt verbessert war. Für den Fall, dass die Batterie-Oberflächentemperatur gering ist, wird angenommen, dass das Monofluortoluol im überladenen Zustand der Batterie eine selektive Oxidationsreaktion auf der Grenzfläche zwischen positiver Elektrode- und nicht wässrigem Elektrolyt erfahren hat und die Oxidationszersetzungsreaktion des nicht-wässrigen Lösemitels unterdrückt war, wodurch die Menge an Wärmeerzeugung in der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt abnahm. Das heißt, wenn die Batterie-Oberflächentemperatur gering ist, kann festgestellt werden, dass die Überladungsverhinderungswirkung des Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt verbessert ist.

[0094] Die Ergebnisse des Überladungstests der Batterien (Beispiele 1 bis 17 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4), wie oben gemessen, sind in Tabelle 1 dargestellt.

[Tabelle 1]

	Monofluortoluol		Fluorphosphatverbindung		Batterie- Oberflächentemperatur nach Überladungstest/°C
	Name	Zugabemenge/Masse%	Name	Zugabemenge/Masse%	
Beispiel 1	2-Fluortoluol	5,0	Lithiumdifluorphosphat	1,0	59,9
Beispiel 2	2-Fluortoluol	5,0	Lithiummonofluorphosphat	1,0	64,9
Beispiel 3	2-Fluortoluol	5,0	Methyldifluorphosphat	1,0	60,6
Beispiel 4	2-Fluortoluol	5,0	Ethyldifluorphosphat	1,0	60,4
Vergleichsbeispiel 1	2-Fluortoluol	5,0	Keines	-	72,5
Beispiel 17	2-Fluortoluol	5,0	Natriumdifluorphosphat	1,0	71,7
Beispiel 5	2-Fluortoluol	5,0	Lithiumdifluorphosphat	0,05	68,5
Beispiel 6	2-Fluortoluol	5,0	Lithiumdifluorphosphat	0,5	64,8
Beispiel 7	2-Fluortoluol	5,0	Lithiumdifluorphosphat	1,5	57,8
Beispiel 8	2-Fluortoluol	5,0	Lithiumdifluorphosphat	2,0	60,4
Beispiel 9	2-Fluortoluol	5,0	Lithiumdifluorphosphat	4,0	60,8
Beispiel 10	2-Fluortoluol	5,0	Lithiumdifluorphosphat	6,0	62,7
Vergleichsbeispiel 2	Keines	-	Lithiumdifluorphosphat	1,0	84,0
Beispiel 11	2-Fluortoluol	2,0	Lithiumdifluorphosphat	1,0	68,3
Beispiel 12	2-Fluortoluol	4,0	Lithiumdifluorphosphat	1,0	60,8
Beispiel 13	2-Fluortoluol	8,0	Lithiumdifluorphosphat	1,0	62,7
Beispiel 14	2-Fluortoluol	10,0	Lithiumdifluorphosphat	1,0	69,6
Beispiel 15	3-Fluortoluol	5,0	Lithiumdifluorphosphat	1,0	67,6
Beispiel 16	4-Fluortoluol	5,0	Lithiumdifluorphosphat	1,0	64,9
Vergleichsbeispiel 3	Fluorbenzol	5,0	Keines	-	83,1
Vergleichsbeispiel 4	Fluorbenzol	5,0	Lithiumdifluorphosphat	1,0	82,9

7. Diskussion

[0095] In Batterien, die 10,0 Masse% oder weniger eines Monofluortoluols und 6,0 Masse% oder weniger einer Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), pro nicht wässrigem Elektrolyt (Bei-

spiele 1 bis 17) enthalten, war die Batterie-Oberflächentemperatur 70°C oder weniger. Überdies war in einer Batterie, die 10,0 Masse% oder weniger eines Monofluortoluols und keine Fluorphosphatverbindung enthält, dargestellt durch die allgemeine Formel (1) (Vergleichsbeispiel 1), die Batterie-Oberflächentemperatur höher als 71,7°C. Der Grund dafür wird als folgender angesehen in den Batterien von Beispielen 1 bis 17 wurde ein widerstandsarmer Film, abgeleitet von der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), auf der Grenzfläche zwischen positiver Elektrode- und nicht wässrigem Elektrolyt gebildet. Infolgedessen erfuhr das Monofluortoluol in einem überladenen Zustand der Batterie eine selektive Oxidationsreaktion auf der Grenzfläche zwischen positiver Elektrode- und nicht wässrigem Elektrolyt, wodurch die Oxidationszersetzungreaktion des nicht-wässrigen Lösemittels auf der Grenzfläche zwischen positiver Elektrode- und nicht wässrigem Elektrolyt unterdrückt wurde, was zu einer Unterdrückung der Wärmeerzeugung führte, die die Oxidationsreaktion des nicht-wässrigen Lösemittels begleitet. Das heißt, zum Beispiel verglichen mit einer Batterie, die 5,0 Masse% 2-Fluortoluol (Vergleichsbeispiel 1) enthält, hat eine Batterie, die 5,0 Masse% 2-Fluortoluol und 1,0 Masse% Lithiumdifluorphosphat pro Gesamtmasse des nicht wässrigen Elektrolyt (Beispiel 1) enthält, eine geringere Batterie-Oberflächentemperatur. Dies zeigte, dass die Oxidationszersetzungreaktion des nicht-wässrigen Lösemittels in einem überladenen Zustand der Batterie unterdrückt war und die Überladungsverhinderungswirkung des Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt verbessert war.

[0096] Von den Fluorphosphatverbindungen, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), hatten Batterien, die eine Fluorphosphatverbindung enthielten, wobei R¹ Lithium oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist und R² Fluor, eine -O-Li Gruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, eine Batterie-Oberflächentemperatur von 70°C oder weniger (Beispiele 1 bis 16). Überdies hatte von den Fluorphosphatverbindungen, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), eine Batterie, die eine Verbindung enthielt, wobei R¹ Natrium ist und R² Fluor (Natriumdifluorphosphat) ist, eine Batterie-Oberflächentemperatur von 71,7°C (Beispiel 17). Das heißt, wenn die Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), eine Fluorphosphatverbindung ist, wobei R¹ Lithium oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist und R² Fluor, eine -O-Li Gruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, kann die Überladungsverhinderungswirkung des Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt weiter verbessert werden; daher ist diese bevorzugt.

[0097] Zusätzlich zeigt sich bei den Batterien von Beispiel 1, Beispiel 3 und Beispiel 4 auch, dass von Lithiumdifluorphosphat, Methylidifluorphosphat und Ethyldifluorphosphat (Difluorphosphatverbindungen), die Fluorphosphatverbindungen, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), sind, die Oberflächentemperatur der Batterie von Beispiel 1, die Lithiumdifluorphosphat verwendet, die niedrigste ist. Das heißt, es zeigte sich, dass zur Verbesserung der Überladungsverhinderungswirkung des Monofluortoluol-haltigen nicht wässrigen Elektrolyt bevorzugt ist, Lithiumdifluorphosphat zu verwenden. Ebenso wird von den Monofluorphosphatverbindungen, die Fluorphosphatverbindungen, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), sind, Lithiummonofluorphosphat, das Lithium in der Verbindung enthält, [in der allgemeinen Formel (1) ist R¹ Lithium und R² ist eine -O-Li Gruppe], wie Lithiumdifluorphosphat, als bevorzugt angesehen.

[0098] Zusätzlich zeigte sich als Ergebnis des Vergleichs der Batterie-Oberflächentemperatur zwischen den Batterien von Vergleichsbeispiel 3 und Vergleichsbeispiel 4, dass für den Fall, dass Fluorbenzol als Überladungsinhibitor verwendet wird, selbst wenn eine Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), gemeinsam vorhanden ist, die Überladungsverhinderungswirkung keine Tendenz zu einer Verbesserung zeigt.

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0099] In der Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt gemäß der vorliegenden Erfindung hat der Monofluortoluol-haltige nicht wässrige Elektrolyt eine verbesserte Überladungsverhinderungswirkung, wodurch der Temperaturanstieg in einem überladenen Zustand der Batterie unterdrückt wird und die Einflüsse auf benachbarte Vorrichtungen verringert werden können. Daher kann eine solche Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt effektiv als Automobilenergieversorgung für Elektrofahrzeuge (EV), Hybrid-Elektrofahrzeuge (HEV), Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge (PHEV) und dergleichen, Energieversorgung für elektronische Vorrichtungen, Energieversorgung für Energiespeicher, usw. verwendet werden

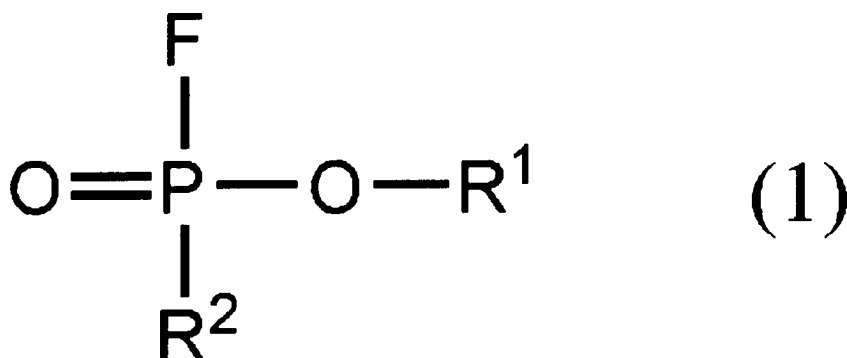
Bezugszeichenliste

1	Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt
2	Energieerzeugungselement
3	Positive Elektrodenplatte (positive Elektrode)
4	Negative Elektrodenplatte (negative Elektrode)
5	Separator
6	Batteriegehäuse
7	Batterieabdeckung
8	Sicherheitsventil
9	Negativer Anschluss
10	Positives Elektrodenkabel
11	Negatives Elektrodenkabel
20	Energiespeichereinheit
30	Energiespeichervorrichtung
40	Autohauptkarosserie
100	Automobil

Patentansprüche

1. Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, umfassend einen nicht wässrigen Elektrolyt, wobei der nicht wässrige Elektrolyt ein Monofluortoluol und eine Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1), enthält, der Gehalt des Monofluortoluols 10 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt ist und der Gehalt der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), 6 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt ist:

[Chemische Formel 1]



wobei R¹ ein Alkalimetallement oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt und R² Fluor, eine -O-A Gruppe (A stellt ein Alkalimetallement dar) oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt.

2. Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei die Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), zumindest eine von Lithiumdifluorphosphat und Lithiummonofluorphosphat ist.

3. Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei die Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), Lithiumdifluorphosphat ist.

4. Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Monofluortoluol 2-Fluortoluol ist.

5. Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Gehalt des Monofluortoluols 8 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt ist.

6. Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Gehalt der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), 4 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt ist.

7. Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt nach Ansprüchen 1 bis 6, umfassend eine positive Elektrode, eine negative Elektrode, einen Separator und eine Isolierschicht, wobei der Separator und die Isolierschicht zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode angeordnet sind.

8. Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 7, wobei die Isolierschicht eine poröse Schicht ist, die ein anorganisches Oxid enthält.

9. Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Isolierschicht auf einer Oberfläche des Separators gebildet ist, die der positiven Elektrode zugewandt ist.

10. Zusammengefügte Batterie, umfassend mehrere der Sekundärbatterien mit nicht wässrigem Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Energiespeichervorrichtung, umfassend die zusammengefügte Batterie nach Anspruch 10.

12. Automobil, umfassend die Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 11.

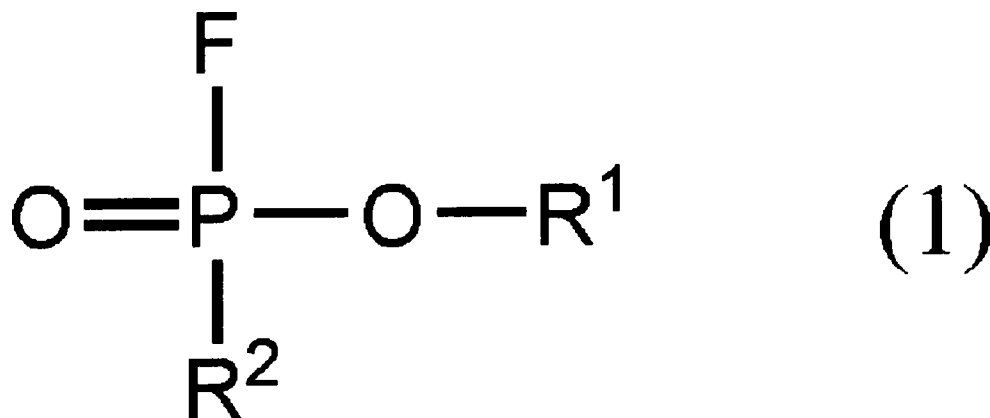
13. Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeug, umfassend die Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 11.

14. Verfahren zum Herstellen einer Sekundärbatterie mit nicht wässrigem Elektrolyt, die einen nicht wässrigen Elektrolyt enthält, umfassend:

Verwenden eines nicht wässrigen Elektrolyt, der ein Monofluortoluol und eine Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1), enthält,

wobei der Gehalt des Monofluortoluols 10 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt ist und der Gehalt der Fluorphosphatverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), 6 Masse% oder weniger pro nicht wässrigem Elektrolyt ist:

[Chemische Formel 2]



wobei R¹ ein Alkalimetallelement oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt und R² Fluor, eine -O-A Gruppe (A stellt ein Alkalimetallelement dar) oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

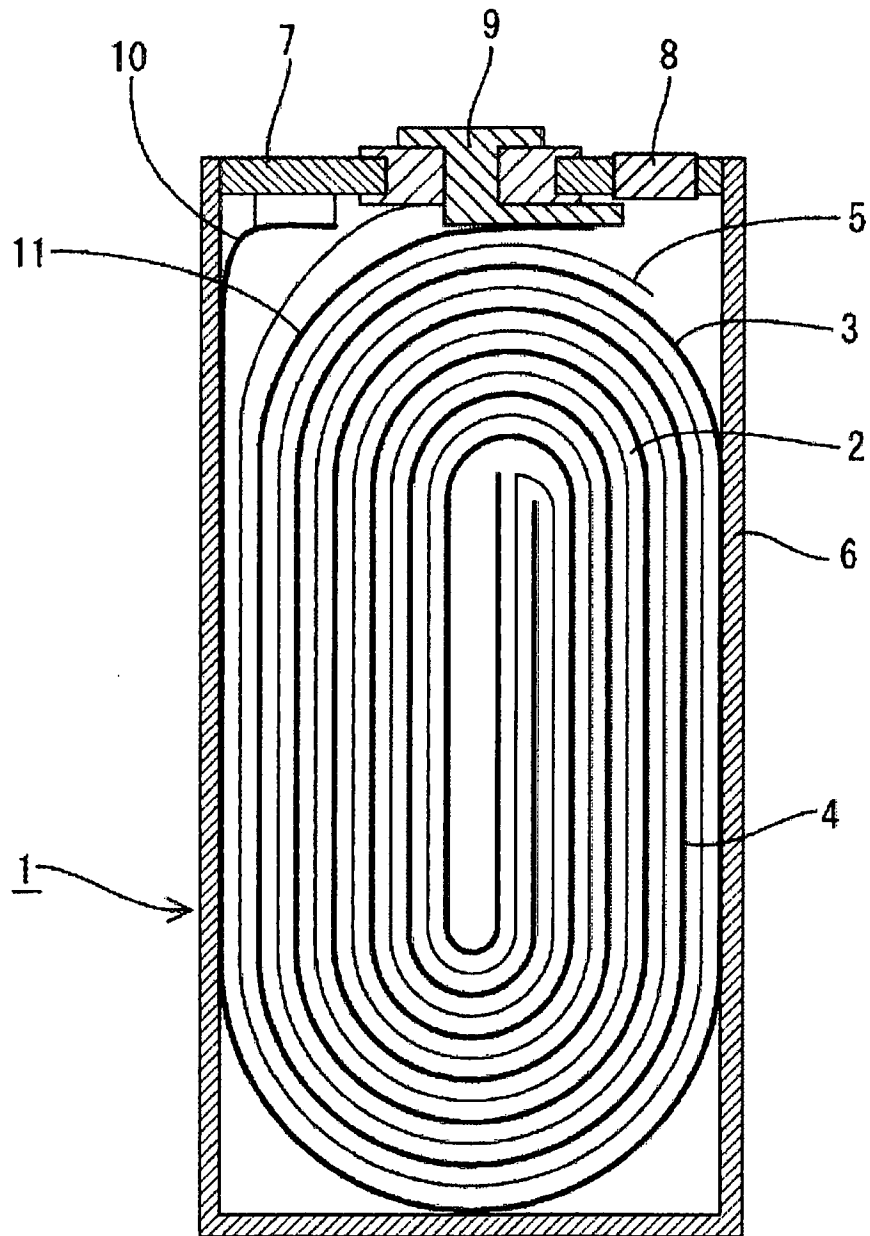


Fig. 2

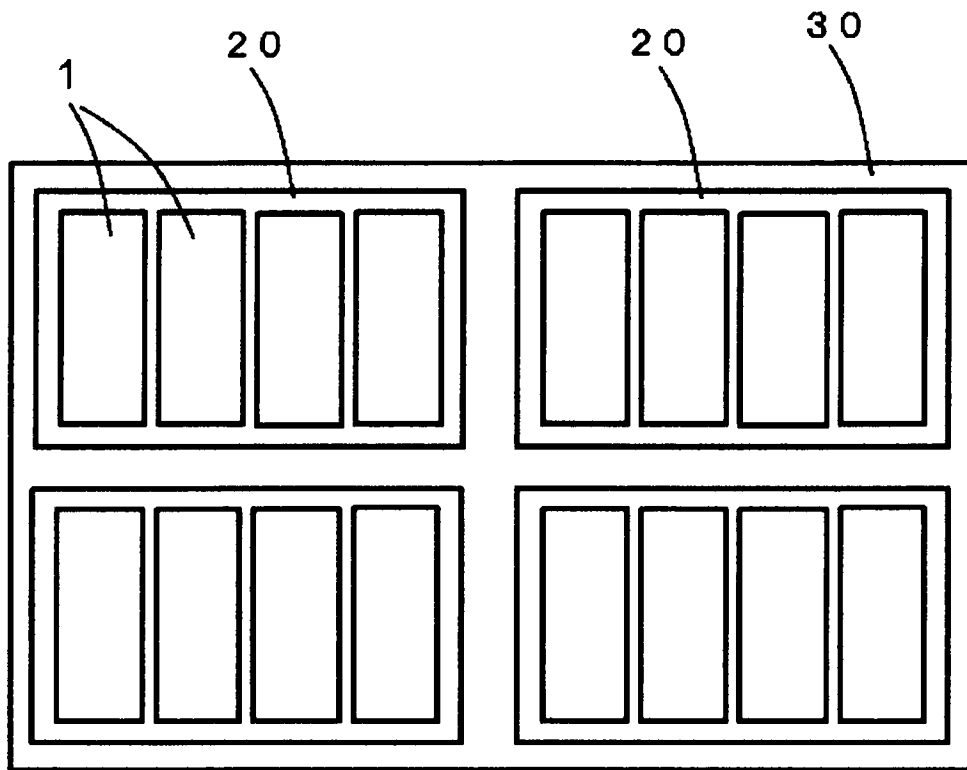


Fig. 3

