

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4265169号
(P4265169)

(45) 発行日 平成21年5月20日(2009.5.20)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int.Cl. F 1
HO 1 M 10/36 (2006.01)
 HO 1 M 10/00 1 1 2
 HO 1 M 10/00 1 0 3
 HO 1 M 10/00 1 1 4
 HO 1 M 10/00 1 1 3

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-237938 (P2002-237938)	(73) 特許権者	000004237
(22) 出願日	平成14年8月19日(2002.8.19)		日本電気株式会社
(65) 公開番号	特開2004-79335 (P2004-79335A)		東京都港区芝五丁目7番1号
(43) 公開日	平成16年3月11日(2004.3.11)	(74) 代理人	100110928
審査請求日	平成17年7月20日(2005.7.20)		弁理士 速水 進治
		(72) 発明者	宇津木 功二
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	長谷川 悦雄
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		審査官	結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

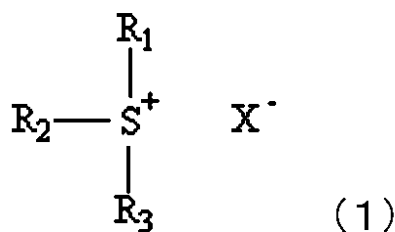
非プロトン性溶媒と、下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩と、ピニレンカーボネートまたは1,3-プロパンスルトンと、を含み、

前記スルホニウム塩の含有量が、二次電池用電解液全体の0.01質量%以上10質量%以下、

前記ピニレンカーボネートまたは前記1,3-プロパンスルトンの含有量が、二次電池用電解液全体の0.01質量%以上10質量%以下

である二次電池用電解液。

【化1】



(ただし、上記一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換の直鎖状乃至分岐状のアルキル基、置換もしくは未置

換のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び R_2 が互いに縮合した環構造であってもよい。 X^- は、陰イオンを示す。)

【請求項 2】

請求項 1 に記載の二次電池用電解液において、上記一般式 (1) 中の X^- として、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Br^- 、 I^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、イミドアニオン、アルキルスルホナートイオン、置換もしくは未置換のベンゼンスルホナートイオン、パーフルオロアルキルスルホナートイオン、またはカンファースルホナートイオンから選択される 1 種を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の二次電池用電解液において、さらに電解質としてリチウム塩を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

10

【請求項 4】

請求項 3 に記載の二次電池用電解液において、前記リチウム塩として、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、および $LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ (n 、 m は独立した 1 以上 6 以下の自然数)、からなる群から選択された 1 以上の物質を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の二次電池用電解液において、 $N(C_nF_{2n+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ (n 、 m は独立した 1 以上 6 以下の自然数) で示されるイミドアニオンを含むことを特徴とする二次電池用電解液。

20

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の二次電池用電解液において、前記非プロトン性溶媒が、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 β -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、および前記いずれかの化合物のフッ素誘導体、からなる群から選択された 1 以上の溶媒を含むことを特徴とする二次電池用電解液。

【請求項 7】

少なくとも正極と負極とを備えた二次電池であって、請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の二次電池用電解液を含むことを特徴とする二次電池。

30

【請求項 8】

請求項 7 に記載の二次電池において、正極活物質として、リチウム含有複合酸化物を含むことを特徴とする二次電池。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の二次電池において、負極活物質として、リチウムを吸蔵、放出できる材料、リチウム金属、リチウムと合金を形成しうる金属材料、および酸化物材料、からなる群から選択される 1 または 2 以上の物質を含むことを特徴とする二次電池。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の二次電池において、前記負極活物質が炭素材料を含むことを特徴とする二次電池。

40

【請求項 11】

請求項 10 に記載の二次電池において、前記炭素材料が黒鉛であることを特徴とする二次電池。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の二次電池において、前記炭素材料が非晶質炭素であることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池に関する。

50

【0002】

【従来の技術】

負極に炭素材料、酸化物、リチウム合金またはリチウム金属を用いた非水電解液リチウムイオンまたはリチウム二次電池は、高いエネルギー密度を実現できることから、携帯電話、ノートパソコン用などの電源として注目されている。この二次電池において、負極の表面には表面膜または保護膜またはSurface Electrolyte Interface (SEI)または皮膜と呼ばれる膜が生成することが知られている。この表面膜は、充放電効率、サイクル寿命、安全性に大きな影響を及ぼすことから負極の高性能化には表面膜の制御が不可欠であることが知られている。炭素材料、酸化物材料についてはその不可逆容量の低減が必要であり、リチウム金属、合金負極においてはデンドライト生成による安全性の問題を解決する必要がある。

10

【0003】

これらの課題を解決するための様々な手法が提案されている。たとえば、リチウム金属またはリチウム合金の表面に、化学反応を利用してフッ化リチウム等からなる皮膜層を設けることによってデンドライトの生成を抑制することが提案されている。

【0004】

たとえば、特開平7-302617号公報には、フッ化水素酸を含有する電解液にリチウム負極を曝し、負極をフッ化水素酸と反応させることによりその表面をフッ化リチウムの膜で覆う技術が開示されている。フッ化水素酸は、 LiPF_6 。および微量の水の反応により生成する。一方、リチウム負極表面には、空気中での自然酸化により水酸化リチウムや酸化リチウムの表面膜が形成されている。これらが反応することにより、負極表面にフッ化リチウムの表面膜が生成するのである。しかしながら、このフッ化リチウム膜は、電極界面と液との反応を利用して形成されるものであり、副反応成分が表面膜中に混入しやすく、均一な膜が得られにくい。また、水酸化リチウムや酸化リチウムの表面膜が均一に形成されていない場合や一部リチウムがむきだしになっている部分が存在する場合もあり、これらの場合には均一な薄膜の形成ができないばかりか、水やフッ化水素等とリチウムが反応することによる安全性の問題が生じる。また、反応が不十分であった場合には、フッ化物以外の不要な化合物成分が残り、イオン伝導性の低下を招く等の悪影響が考えられる。更に、このような界面での化学反応を利用してフッ化物層を形成する方法では、利用できるフッ化物や電解液の選択幅が限定され、安定な表面膜を歩留まり良く形成することは困難であった。

20

30

【0005】

また、特開平8-250108号公報には、アルゴンとフッ化水素の混合ガスとアルミニウム-リチウム合金とを反応させ、負極表面にフッ化リチウムの表面膜を得る技術が開示されている。しかしながら、リチウム金属表面にあらかじめ表面膜が存在する場合、特に複数種の化合物が存在する場合には反応が不均一になり易く、フッ化リチウムの膜を均一に形成することが困難である。このため、十分なサイクル特性のリチウム二次電池を得ることが困難となる。

【0006】

また、特開平11-288706号公報には、均一な結晶構造すなわち(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートの表面に、岩塩型結晶構造を持つ物質を主成分とする表面皮膜構造を形成する技術が開示されている。こうすることにより、均一な析出溶解反応すなわち電池の充放電を行うことができ、リチウム金属のデンドライト析出を抑え、電池のサイクル寿命が向上できるとされている。表面膜に用いる物質としては、リチウムのハロゲン化物を有していることが好ましく、 LiCl 、 LiBr 、 LiI より選ばれる少なくとも一種と、 LiF との固溶体を用いることが好ましいと述べられている。具体的には、 LiCl 、 LiBr 、 LiI の少なくとも一種と、 LiF との固溶体皮膜を形成するために、押圧処理(圧延)により作成した(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートを、塩素分子もしくは塩素イオン、臭素分子もしくは臭素イオン、ヨウ素分子もしくはヨウ素イオンのうち少なくとも一種とフッ素分子もしくはフッ素イオンを含

40

50

有している電解液に浸すことにより非水電解質電池用負極を作成している。この技術の場合、圧延のリチウム金属シートを用いており、リチウムシートが大気中に曝され易いため表面に水分などに由来する皮膜が形成され易く、活性点の存在が不均一となり、目的とした安定な表面膜を作ることが困難となり、デントライトの抑制効果は必ずしも十分に得られなかった。

【0007】

また、直井等は、第68回電気化学会（2000年9月、千葉工業大学、講演番号2A24）、第41回電池討論会（2000年11月、名古屋国際会議場、講演番号1E03）の学会発表で、ユーロピウム等のランタノイド系遷移金属とイミドアニオンの錯体のリチウム金属負極への効果について報告している。ここでは、プロピレンカーボネートまたはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒にリチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を溶解させた電解液に、さらに $\text{Eu}[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$ を添加し、電解液中に浸漬されたLi金属上に $\text{Eu}[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_3$ 錯体からなる表面膜を形成している。この方法は、サイクル寿命の改善にある程度の効果を奏するが、十分とはいえなかった。また、電解質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などの比較的高価なリチウムイミド塩を用いることが必須であり、これ以外のリチウム塩（たとえば、一般的に用いられる LiPF_6 ）では、遷移金属および CF_3SO_3^- イオンからなる錯体を添加しても、遷移金属およびイミドアニオンからなる錯体は生成されないため、サイクル特性は改善されない。さらに、リチウムイミド塩を電解質として用いる場合、 LiPF_6 などを用いる場合と比較して電解液の抵抗が高くなるため、電池の内部抵抗が上昇するという課題を有していた。

10

20

【0008】

一方、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る黒鉛やハードカーボン等の炭素材料を負極として用いた場合、負極に被膜層を形成して電池容量および充放電効率を向上させる技術として、以下の方法が提案されている。

【0009】

たとえば、特開平5-234583号公報では、アルミニウムで炭素材料を被覆した負極が提案されている。これにより、リチウムイオンと溶媒和した溶媒分子の炭素表面での還元分解が抑制され、サイクル寿命の劣化を抑えられるとされている。ただし、アルミニウムが微量の水と反応してしまうため、サイクルを繰り返すと急速に容量が低下するという課題を有している。

30

【0010】

また、特開平5-275077号公報では、炭素材料の表面をリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜を被覆した負極が提示されている。これにより、炭素材料を使用した際に生じる溶媒の分解を抑制し、特に炭酸プロピレンを使用できるリチウムイオン二次電池を提供できるとしている。しかしながら、リチウムイオンの挿入、脱離時の応力変化により固体電解質中に生じるクラックが特性劣化を導く。また、固体電解質の結晶欠陥等の不均一性により、負極表面において均一な反応が得られずサイクル寿命の劣化につながる。

【0011】

また、特開2000-3724号公報では、負極がグラファイトを含む材料からなり、非水電解液として環状カーボネート及び鎖状カーボネートを主成分とし、且つ非水電解液中に0.1wt%以上4wt%以下の1,3-プロパンスルトンおよび/または1,4-ブタンスルトンを含んだ二次電池が開示されている。ここで、1,3-プロパンスルトンや1,4-ブタンスルトンは、炭素材料表面での不動態皮膜形成に寄与し、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性を有し高結晶化した炭素材料を不動態皮膜で被覆し、電池の正常な反応を損なうことなく電解液の分解を抑制する効果を有するものと考えられている。しかしながら、この方法では十分な皮膜効果が得られず、溶媒分子またはアニオンの分解による電荷が不可逆容量成分として現れ、初回充放電効率の低下を導くという課題を有していた。

40

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、従来の技術では電池特性の向上に対する十分な効果が得られておらず、次

50

のような課題を有していた。

【 0 0 1 3 】

負極表面に生成する表面膜は、その性質によって充放電効率、サイクル寿命、安全性に深く関わっているが、その膜の制御を長期にわたって行える手法はまだ存在していない。たとえば、リチウムやその合金からなる層の上にリチウムハロゲン化物またはガラス状酸化物からなる表面膜を形成した場合、初期使用時にはデントライトの抑制効果が一定程度得られるものの、繰り返し使用していると、表面膜が劣化して保護膜としての機能が低下する。これは、リチウムやその合金からなる層は、リチウムを吸蔵・放出することにより体積変化する一方、その上部に位置するリチウムハロゲン化物等からなる被膜は体積変化がほとんどないため、これらの層およびこれらの界面に内部応力が発生することが原因と考えられる。このような内部応力が発生することにより、特にリチウムハロゲン化物等からなる表面膜の一部が破損し、デントライトの抑制機能が低下するものと考えられる。

10

【 0 0 1 4 】

また、黒鉛等の炭素材料に関しては、溶媒分子またはアニオンの分解による電荷が不可容量成分として現れ、初回充放電効率の低下を導く。また、このとき生じた膜の組成、結晶状態、安定性等がその後の効率、サイクル寿命に大きな影響を及ぼす。さらに、黒鉛や非晶質炭素負極に存在する微量の水分による電解液の溶媒の分解を促進しており、水分子を除去する必要があった。

【 0 0 1 5 】

このように、負極表面に生成する表面膜は、その性質によって充放電効率、サイクル寿命、安全性等に深く関わっているが、その膜の制御を長期にわたって行える手法はまだ存在しておらず、負極に安定で十分な充放電効率を導く皮膜を形成させる電解液の開発が望まれていた。

20

【 0 0 1 6 】

上記事情に鑑み、本発明は、二次電池のサイクル寿命を安定で優れたものとする二次電池用電解液を提供することを目的とする。また、本発明は、安定かつ優れたサイクル寿命と高い充放電効率を発揮する二次電池を提供することを目的とする。

【 0 0 1 7 】

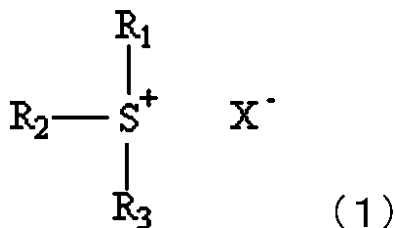
【課題を解決するための手段】

本発明によれば、非プロトン性溶媒と、下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩と、ビニレンカーボネートまたは1,3-プロパンスルトンと、を含み、前記スルホニウム塩の含有量が、二次電池用電解液全体の0.01質量%以上10質量%以下、前記ビニレンカーボネートまたは前記1,3-プロパンスルトンの含有量が、二次電池用電解液全体の0.01質量%以上10質量%以下である二次電池用電解液が提供される。

30

【 0 0 1 8 】

【化2】



40

【 0 0 1 9 】

(ただし、上記一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換の直鎖状乃至分岐状のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び R_2 が互いに縮合した環構造であってもよい。 X^- は、陰イオンを示す。)

【 0 0 2 0 】

50

本発明の二次電池用電解液は、非プロトン性溶媒を溶媒とし、これに上記式(1)で示されるスルホニウム塩が溶解または分散されている。よって、二次電池に用いた際にそのサイクル特性を向上させることができる。

【0021】

本発明によれば、少なくとも正極と負極とを備えた二次電池であって、前記二次電池用電解液を含むことを特徴とする二次電池が提供される。本発明の二次電池は、電解液として上記式(1)で示されるスルホニウム塩を含む二次電池用電解液を含むため、サイクル特性が改善向上されたものである。

【0022】

なお、本発明に係る二次電池用電解液は、溶媒に対し上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩を溶解させる工程と、リチウム塩を溶解させる工程と、を含む製造方法により、簡便で安定的に製造される。

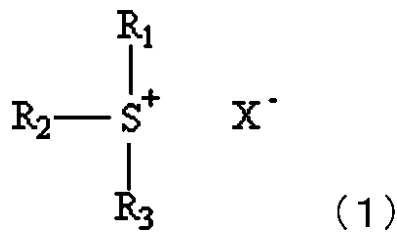
【0023】

【発明の実施の形態】

本発明に係る二次電池用電解液は、非プロトン性溶媒と、下記一般式(1)で示されるスルホニウム塩とを含む。

【0024】

【化3】



【0025】

(ただし、上記一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換の直鎖状乃至分岐状のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び R_2 が互いに縮合した環構造であってもよい。 X^- は、陰イオンを示す。)

【0026】

R_1 、 R_2 、または R_3 を置換フェニル基とする場合、置換基を、たとえば炭素数1以上6以下のアルキル基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、炭素数1以上3以下のパーフルオロアルキル基、炭素数1以上3以下のアルキルオキシ基などの中から選択することができる。

【0027】

また、 R_1 、 R_2 、または R_3 を置換アルキル基とする場合、置換基を、たとえばフッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、炭素数1以上3以下のアルキルオキシ基などの中から選択することができる。

【0028】

また、 R_1 、 R_2 、または R_3 をシクロアルキル基とする場合、たとえば炭素数5以上7以下とすることができる。置換シクロアルキル基とする場合、置換基を、たとえば炭素数1以上6以下のアルキル基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、炭素数1以上3以下のパーフルオロアルキル基、炭素数1以上3以下のアルキルオキシ基、炭素数1以上3以下のパーフルオロアルキルオキシ基などの中から選択することができる。

【0029】

また、 R_1 及び R_2 が互いに縮合した環構造である場合、たとえば下記一般式(2)で示される化合物を用いることができる。

【0030】

10

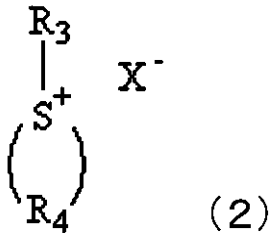
20

30

40

50

【化4】



【0031】

10

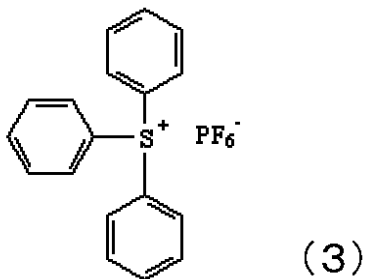
上記一般式(2)において、 R_4 は炭素数4以上7以下の、 α -アルキレン基とすることができる。また、 R_3 、 X^- は一般式(1)の場合と同様の構造の中から選択することができる。

【0032】

一般式(1)の化合物の代表例を、式(3)~式(10)に具体的に例示するが、本発明において用いることができるスルホニウム塩はこれらに限定されるものではない。

【0033】

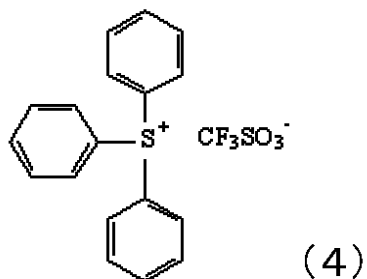
【化5】



20

【0034】

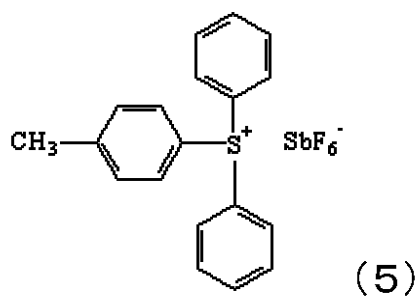
【化6】



30

【0035】

【化7】

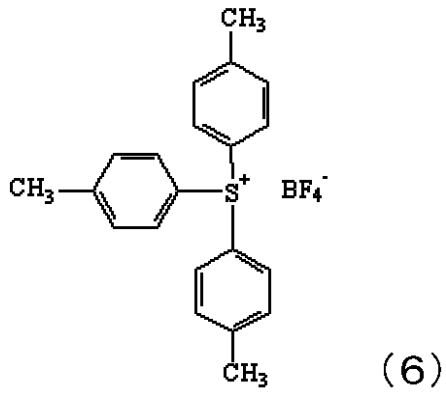


40

【0036】

50

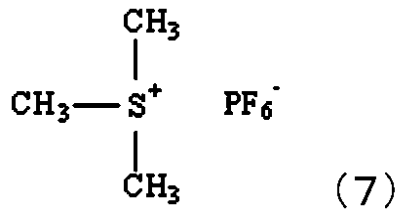
【化 8】



10

【0037】

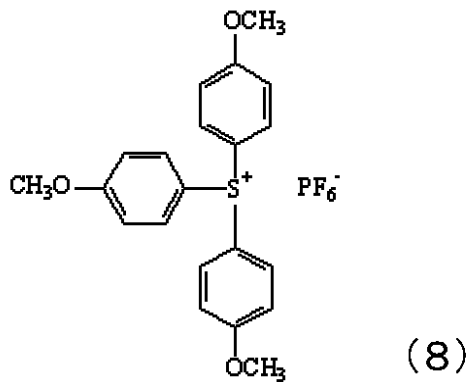
【化 9】



20

【0038】

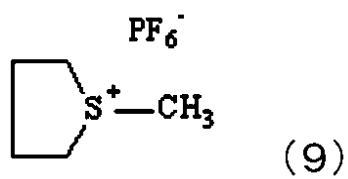
【化 10】



30

【0039】

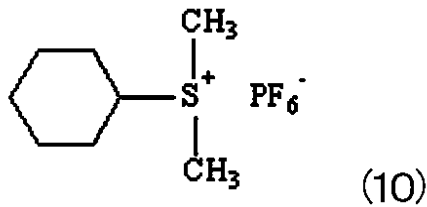
【化 11】



40

【0040】

【化 12】



【0041】

また、上記一般式(1)において、 X^- で表される陰イオンは、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 B^- 、 r^- 、 I^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、イミドアニオン、アルキルスルホナートイオン、置換あるいは未置換のベンゼンスルホナートイオン、パーフルオロアルキルスルホナートイオン、またはカンファースルホナートイオンを含むことができる。

10

【0042】

X^- をアルキルスルホナートイオンから選択する場合、たとえば炭素数を1以上6以下とすることができる。

【0043】

また、 X^- をパーフルオロアルキルスルホナートイオンから選択する場合、たとえば炭素数を1以上6以下とすることができる。

【0044】

また、 X^- をイミドアニオンから選択する場合、たとえば、 $^-N(C_nF_{2n+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ (n, m は独立した1以上6以下の自然数)で示される化合物とすることができる。こうすることにより、負極表面の皮膜は、良好なイオン伝導性を確保しつつ、物理的、化学的安定性を備えることが可能となる。

20

【0045】

さらに、 X^- をカンファースルホナートイオンから選択する場合、たとえば、 d -ショウノウ-10-スルホン酸イオンなどを用いることができる。

【0046】

一般式(1)で示されるスルホニウム塩は、たとえば、J. C. Crivelloら、Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 17, 977~999(1979)などに記載の方法で合成することができる。

30

【0047】

一般式(1)で示されるスルホニウム塩の電解液に占める割合は特に制限されないが、好ましくは、電解液全体の0.01質量%以上10質量%以下含む構成とすることができる。0.01質量%以上とすることにより、電池特性向上に対し十分に効果を発揮させることができる。より好ましくは0.1質量%以上添加することができ、こうすることにより、電池特性をさらに向上させることができる。また、10質量%以下とすることにより、電解液の抵抗値を小さくすることができる。より好ましくは5質量%以下添加することができ、こうすることにより、電池特性をさらに向上させることができる。

【0048】

本発明における二次電池用電解液は、非プロトン溶媒として、たとえば環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、またはこれらのフッ素誘導体を含む構成とすることができる。

40

【0049】

具体的には、たとえばプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキ

50

シエタン (EME) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステル、メチル-2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、メチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、モノフルオロメチルエチレンカーボネート、ジフルオロメチルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、モノフルオロエチレンカーボネートなどのうち、一種または二種以上を混合して使用することができる。

10

【0050】

本発明の二次電池用電解液において、さらに電解質としてリチウム塩を含む構成とすることができる。こうすることにより、リチウムイオンを移動物質とすることができるため、電池特性を向上させることができる。リチウム塩として、たとえばリチウムイミド塩、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (n, m は独立した1以上6以下の自然数)の中から選択された一以上物質を含む構成とすることができる。また、特に LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (n, m は独立した1以上6以下の自然数)を用いることが好ましい。これらを用いることにより、リチウム塩の電気伝導率を高めることができ、二次電池のサイクル特性をさらに向上させることができる。

20

【0051】

本発明の二次電池用電解液において、 $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (n, m は独立した1以上6以下の自然数)で示されるイミドアニオンを含む構成とすることができる。イミドアニオンは、たとえば上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩の陰イオンとして含むことができる。また、リチウム塩のカウンターイオンとして含まれてもよい。本発明に係る二次電池用電解液の溶媒である非プロトン性溶媒に溶解させることにより、イミドアニオンが生じる。こうすることにより、二次電池のサイクル特性をより一層向上させることができる。

30

【0052】

また、本発明に係る二次電池用電解液に、ビニレンカーボネート(以下VCと略す)またはその誘導体、1,3-プロパンスルトン(以下PSと略す)またはその誘導体を添加することにより、サイクル特性をさらに向上させることができる。

【0053】

VCまたはその誘導体は、たとえば特開平4-169075号公報、特開平7-122296号公報、特開平8-45545号公報、特開平5-82138号公報、特開平5-74486号公報、特開平6-52887号公報、特開平11-260401号公報、特開2000-208169号公報、特開2001-35530号公報、特開2000-138071号公報に示される化合物などを用いることができる。VCまたはその誘導体の添加量は、電解液全体の0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましい。0.01質量%以上とすることにより、サイクル特性向上効果を好適に発揮させることができ、また、10質量%以下とすることにより、電解液の抵抗値を低くすることができる。

40

【0054】

また、PSまたはその誘導体として、たとえば特開2000-3724号公報、特開2000-3725号公報に示された化合物などを用いることができる。PSまたはその誘導体を、たとえば電解液全体の0.01質量%以上10質量%以下含ませることができる。こうすることにより、サイクル特性向上効果が好適に発揮される。

【0055】

50

次に、本発明に係る二次電池用電解液を用いた二次電池について説明する。本発明に係る二次電池は、たとえば図1のような構造を有する。図1は、本発明に係る二次電池の負極集電体の厚さ方向の概略拡大断面図である。正極は、正極活物質を含有する層12が正極集電体11上に成膜して成る。負極は、負極活物質を含有する層13が負極集電体14上に成膜して成る。これらの正極と負極は、電解質水溶液の電解液15、及び前記電解液15の中の多孔質セパレーター16を介して対向配置してある。多孔質セパレーター16は、負極活物質を含有する層13に対して略平行に配置されている。

【0056】

電解液15には、スルホニウム塩を含む上述の二次電池用電解液を用いる。二次電池用電解液は、非プロトン性溶媒にスルホニウム塩、および必要に応じてリチウム塩や他の添加物を溶解または分散させることにより得られる。

10

【0057】

図1の二次電池において、負極集電体14としては、たとえばAl、Cuなどを主体とする金属薄膜を用いることができる。また、負極活物質を含有する層13に用いる負極活物質には、たとえばリチウム金属、リチウム合金、およびリチウムを吸蔵、放出できる材料、からなる群から選択される一または二以上の物質を用いることができる。リチウムイオンを吸蔵、放出する材料としては、炭素材料または酸化物を用いることができる。

【0058】

炭素材料としては、リチウムを吸蔵する黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブなど、あるいはこれらの複合物を用いることができる。このうち、特に黒鉛材料または非晶質炭素であることが好ましい。とくに黒鉛材料は、電子伝導性が高く、銅などの金属からなる集電体との接着性と電圧平坦性が優れており、高い処理温度によって形成されるため含有不純物が少なく、負極性能の向上に有利に働くため、好ましい。

20

【0059】

また、酸化物としては、酸化シリコン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、リン酸、ホウ酸のいずれか、あるいはこれらの複合物を用いてもよく、特に酸化シリコンを含むことが好ましい。構造としてはアモルファス状態であることが好ましい。これは、酸化シリコンが安定で他の化合物との反応を引き起こさないため、またアモルファス構造が結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化を導かないためである。成膜方法としては、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの方法を用いることができる。

30

【0060】

リチウム合金は、リチウムおよびリチウムと合金形成可能な金属により構成される。たとえばAl、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、Laなどの金属とリチウムとの2元または3元以上の合金により構成される。リチウム金属乃至リチウム合金としては、特にアモルファス状合金が好ましい。これは、アモルファス構造により結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくいからである。

【0061】

リチウム金属またはリチウム合金は、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、真空蒸着方式、スパッタリング方式、プラズマCVD方式、光CVD方式、熱CVD方式、ゾルーゲル方式、などの適宜な方式で形成することができる。

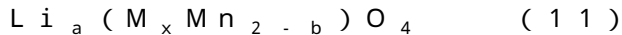
40

【0062】

図1の二次電池において、正極活物質を含有する層12に用いる正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る酸化物、 Li_xMO_2 （ただしMは、少なくとも1つの遷移金属を表す。 $0 < x < 1.2$ ）で示される複合酸化物、たとえば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 など、 $Li_xMn_2O_4$ 、 Li_xMnO_3 、 $Li_xNi_yC_{1-y}O_2$ （ $0 < x < 1.2$ 、 $0 < y < 1$ ）、または有機イオウ化合物、導電性高分子、安定化ラジカル化合物などのいずれかまたはこれらの混合物を用いることができる。また、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有するリチウム含有複合酸化物を用いることもできる。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、オリ

50

ピン型リチウム含有複合酸化物、逆スピネル型リチウム含有複合酸化物等が例示される。リチウム含有複合酸化物は、たとえば下記一般式(11)で表される化合物とすることができる。



(式中、 $0 < b < 2$ 、 $0 < a < 1.2$ である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。)

【0063】

図1の二次電池における正極は、これらの正極活物質を、カーボンブラック等の導電性物質、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)等の結着剤とともにN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す。)等の溶剤中に分散、混練し、これをアルミニウム箔等の正極集電体11上に塗布することにより得ることができる。

10

【0064】

図1の二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極および正極を、多孔質セパレーター16を介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶や、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可撓性フィルム等の外装体に収容し、スルホニウム塩を含む電解液を含浸させる。そして、外装体を封止することによって電池を製造することができる。電池外装体を封止または封止後に、二次電池の充電を行うことにより、負極上に皮膜を形成させることができる。なお、多孔質セパレーター16としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムが用いられる。

【0065】

20

本発明に係る二次電池の形状に特に制限はないが、たとえば、円筒型、角型、コイン型、ラミネート外装型などがあげられる。

【0066】

【実施例】

(参考例1)

(電池の作製)

本実施例および参考例の電池の作製について説明する。正極集電体に $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔、正極中の正極活物質に LiMn_2O_4 、負極中の負極活物質に、負極集電体の $10\mu\text{m}$ の銅箔上に蒸着した $20\mu\text{m}$ のリチウム金属、電解液は、溶媒としてECとDECの混合溶媒(体積比:30/70)を用い、電解質として 1mol L^{-1} の LiPF_6 を用いた。

30

【0067】

次に、添加剤として、上記式(3)で示されるスルホニウム塩を、電解液中に1質量%含まれるように加え、本実施例および参考例の電解液を作製した。そして、負極と正極とをポリエチレンからなるセパレーターを介して積層し、二次電池を作製した。

【0068】

(充放電サイクル試験)

温度 20°C において、充電レート 0.05C 、放電レート 0.1C 、充電終止電圧 4.2V 、放電終止電圧 3.0V 、リチウム金属負極の利用率(放電深度)は33%とした。容量維持率(%)は300サイクル後の放電容量(mAh)を、10サイクル目の放電容量(mAh)で割った値である。サイクル試験で得られた結果を下記表1に示す。

40

【0069】

【表1】

表1

	負極活物質	溶媒	スルホニウム塩	容量維持率 (%) 400サイクル
参考例 1	Li 金属	EC/DEC	式 (3)	87
参考例 2	Li 金属	EC/DEC	式 (4)	83
参考例 3	Li 金属	EC/DEC	式 (5)	84
参考例 4	Li 金属	EC/DEC	式 (6)	86
参考例 5	Li 金属	EC/DEC	式 (8)	90
比較例 1	Li 金属	EC/DEC	なし	52

10

【0070】

(参考例 2 ~ 5)

電解液に上記式(3)で示されるスルホニウム塩を加える代わりに、表2に示すスルホニウム化合物を加えた電解液を用い、参考例 1と同様にして電池を作製し評価した。サイクル特性の結果を表1に示す。

【0071】

(比較例 1)

電解液中にスルホニウム塩を添加せずに、参考例 1と同様の電池を作製し、参考例 1と同様にサイクル特性を調べた。結果を表1に示す。

20

【0072】

参考例 1 ~ 5 に示した電池は、比較例 1と比較して、サイクル試験後の容量維持率が大きく増加していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。容量維持率の向上は、負極表面に安定な被膜が形成され、かつ被膜が高いイオン伝導性を有しているためであると考えられる。

【0073】

(参考例 6)

本参考例においては、負極活物質として黒鉛を用い、電解質として 1 mol L^{-1} の $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を用いた。黒鉛からなる負極は、黒鉛粉末に結着材として N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材を混合しペースト状にしたものを銅箔に塗布し、乾燥させたものである。得られた負極を用いて、参考例 1と同様に二次電池を作製し、サイクル特性の評価を行った。サイクル試験で得られた結果を表2に示す。

30

【0074】

【表 2】

表2

	負極活物質	溶媒	スルホニウム塩	容量維持率 (%) 400サイクル
参考例 6	黒鉛	EC/DEC	式 (3)	89
参考例 7	黒鉛	EC/DEC	式 (7)	85
参考例 8	黒鉛	EC/DEC	式 (9)	83
参考例 9	黒鉛	EC/DEC	式 (10)	82
比較例 2	黒鉛	EC/DEC	なし	77

40

【0075】

(参考例 7 ~ 9)

表2に示すスルホニウム塩を用いて、参考例 6と同様に二次電池を作製し、サイクル特性の評価を行った。

【0076】

50

(比較例 2)

スルホニウム塩を添加せずに、参考例 6と同様の二次電池を作製し、サイクル特性の評価を行った。サイクル試験の結果を表 2 に示す。

【0077】

参考例 6～9に示した電池は、比較例 2と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。したがって、負極活物質を黒鉛とした場合においても、電解液にスルホニウム塩を添加することにより、サイクル特性が改善されることがわかる。

【0078】

(参考例 10)

負極活物質として非晶質炭素を用い、参考例 1と同様に二次電池を作製し、サイクル特性の評価を行った。本参考例においては、電解液の溶媒をPC(20)/EC(20)/DEC(60)(体積比)とした。サイクル試験の結果を表 3 に示す。

【0079】

【表 3】

表3

	負極活物質	溶媒	スルホニウム塩	容量維持率 (%) 400サイクル
参考例 10	非晶質炭素	PC/EC/DEC	式(3)	87
参考例 11	非晶質炭素	PC/EC/DEC	式(7)	83
比較例 3	非晶質炭素	PC/EC/DEC	なし	77

【0080】

(参考例 11)

参考例 10と同様に二次電池を作製し、サイクル特性の評価を行った。ただし、スルホニウム塩として、上記式(7)に示す化合物を用いた。サイクル試験の結果を表 3 に示す。

【0081】

(比較例 3)

スルホニウム塩を添加せずに、参考例 7と同様の二次電池を作製し、サイクル特性の評価を行った。サイクル試験の結果を表 3 に示す。

【0082】

参考例 10、11の電池は、比較例 3と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。

【0083】

(実施例 12)

(電池の作製)

電解液に加える添加剤として、上記式(3)で示されるスルホニウム塩および1,3-プロパンスルトン(PS)を用い、それぞれ電解液中に1質量%含まれるよう添加した。これを用い、参考例 1と同様にして電解液および二次電池を作製した。

【0084】

(充放電サイクル試験)

温度20℃において、充電レート0.05C、放電レート0.1C、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0V、リチウム金属負極の利用効率(放電深度)は33%とした。容量維持率(%)は300サイクル後の放電容量(mAh)を、10サイクル目の放電容量(mAh)で割った値である。サイクル試験の結果を表 4 に示す。

【0085】

【表 4】

10

20

30

40

表4

	負極活物質	溶媒	スルホニウム塩	左記以外の添加剤	容量維持率 (%) 400サイクル
実施例 1 2	Li 金属	EC/DEC	式 (3)	PS	91
参考例 1	Li 金属	EC/DEC	式 (3)	なし	87

【 0 0 8 6 】

実施例 1 2 に示した電池は、参考例 1 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上していること、すなわちサイクル特性が改善していることが確認された。これは、添加剤として使用したスルホニウム塩と PS との複合効果によるものである。

10

【 0 0 8 7 】

(実施例 1 3)

本実施例においては、スルホニウム塩に加え、ビニレンカーボネート (VC) を更に含有させた電解液を用いた二次電池を作製した。電解液の溶媒は PC (2 0) / EC (2 0) / DEC (6 0) (体積比) とし、電解質として 1 mol L^{-1} の LiPF_6 を用いた。次に添加剤として、上記式 (3) で示されるスルホニウム塩を電解液中に 1 質量% 加え、さらにビニレンカーボネート (VC) を 1 質量% となるよう加えた。そして、非晶質炭素からなる負極と LiMn_2O_4 からなる正極とをポリエチレンからなるセパレーターを介して積層し、二次電池を作製した。得られた二次電池のサイクル特性を表 5 に示す。

20

【 0 0 8 8 】

【 表 5 】

表5

	負極活物質	溶媒	スルホニウム塩	左記以外の添加剤	容量維持率 (%) 400サイクル
実施例 1 3	非晶質炭素	PC/EC/DEC	式 (3)	VC	91
参考例 1 0	非晶質炭素	PC/EC/DEC	式 (3)	なし	87
比較例 3	非晶質炭素	PC/EC/DEC	なし	なし	77

【 0 0 8 9 】

実施例 1 3 は比較例 3 及び参考例 7 と比較してサイクル特性が改善された。これは、添加剤として使用したスルホニウム塩と VC との複合効果によるものである。

30

【 0 0 9 0 】

(参考例 1 4 ~ 1 7)

参考例 1 0 の二次電池において、上記式 (3) で示されるスルホニウム塩の濃度を变化させ、サイクル特性を測定した。結果を表 6 に示す。

【 0 0 9 1 】

【 表 6 】

表6

	負極活物質	溶媒	スルホニウム塩の 濃度 (重量%)	容量維持率 (%) 400サイクル
参考例 1 4	非晶質炭素	PC/EC/DEC	0.01	78
参考例 1 5	非晶質炭素	PC/EC/DEC	0.1	82
参考例 1 0	非晶質炭素	PC/EC/DEC	1	87
参考例 1 6	非晶質炭素	PC/EC/DEC	5	82
参考例 1 7	非晶質炭素	PC/EC/DEC	10	80
比較例 3	非晶質炭素	PC/EC/DEC	0	77

40

【 0 0 9 2 】

表 6 よりスルホニウム塩濃度が 0.1 ~ 10 質量% でサイクル特性が改善されていることがわかる。したがって、本参考例においては、スルホニウム塩を 0.1 質量% 以上 10

50

質量%以下添加することにより、サイクル特性の改善効果が発揮され、特に1質量%以上5質量%以下添加することにより、より一層好ましい効果が発揮されることがわかった。

【0093】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、非プロトン性溶媒と、上記一般式(1)に示すスルホニウム塩とを含む電解液を用いることにより、二次電池のサイクル寿命を安定で優れたものとする二次電池用電解液が実現される。また、本発明によれば、安定かつ優れたサイクル寿命と高い充放電効率を発揮する二次電池が実現される。

【図面の簡単な説明】

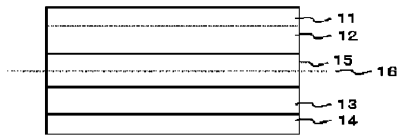
【図1】本発明に係る二次電池の一例を示す概略構成図である。

10

【符号の説明】

- 11 正極集電体
- 12 正極活物質を含有する層
- 13 負極活物質を含有する層
- 14 負極集電体
- 15 電解液
- 16 多孔質セパレーター

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-121269(JP,A)
特開2000-003724(JP,A)
特開平07-302617(JP,A)
特開2001-110450(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/40