

(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2015-62158
(P2015-62158A)

(43) 公開日 平成27年4月2日(2015.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5E078
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5H029
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5H050
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 G 11/06 (2013.01)	HO 1 G 11/06	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-16296 (P2014-16296)
 (22) 出願日 平成26年1月31日 (2014.1.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-170110 (P2013-170110)
 (32) 優先日 平成25年8月20日 (2013.8.20)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 00002288
 三洋化成工業株式会社
 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
 (72) 発明者 高田 順子
 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
 Fターム(参考) 5E078 AA05 AA09 BA60 DA14 LA03
 5H029 AJ04 AJ05 AK02 AK03 AK05
 AK16 AL06 AL07 AL11 AL12
 AL16 AM02 AM03 AM04 AM05
 AM07 CJ16 DJ08 DJ17 EJ11
 HJ02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極保護膜形成剤

(57) 【要約】

【課題】充放電サイクル性能および高温貯蔵特性に優れたリチウム二次電池用およびリチウムイオンキャパシタ用の電極および電解液を提供することを目的とする。

【解決手段】ウレタン結合(Y1)、ウレア結合(Y2)、アロファネート結合(Y3)およびピウレット結合(Y4)からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合(Y)を有するスルホン化合物(M1)および/または(Y)を有するスルトン化合物(M2)を含有する電極保護膜形成剤(B)。スルホン化合物(M1)はさらに重合性不飽和結合(X)を有することが好ましく、スルトン化合物(M2)はさらに重合性不飽和結合(X)を有することが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ウレタン結合 (Y 1)、ウレア結合 (Y 2)、アロファネート結合 (Y 3) およびビウレット結合 (Y 4) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの結合 (Y) を有するスルホン化合物 (M 1) および / または (Y) を有するスルトン化合物 (M 2) を含有する電極保護膜形成剤 (B)。

【請求項 2】

スルホン化合物 (M 1) がさらに重合性不飽和結合 (X) を有する請求項 1 に記載の電極保護膜形成剤 (B)。

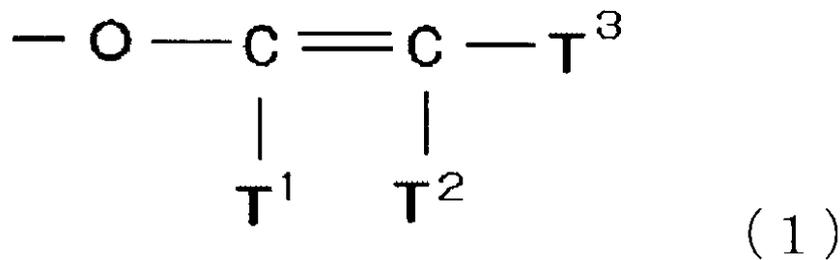
【請求項 3】

スルトン化合物 (M 2) がさらに重合性不飽和結合 (X) を有する請求項 1 または 2 に記載の電極保護膜形成剤 (B)。

【請求項 4】

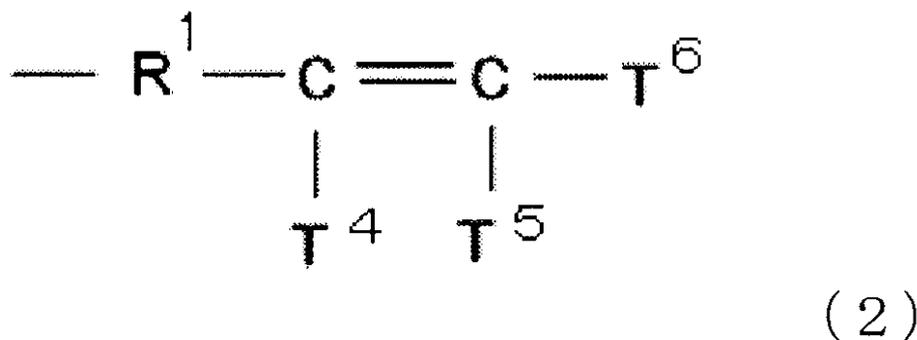
重合性不飽和結合 (X) が、下記一般式 (1) で表されるアルケニルエーテル基 (c 1)、下記一般式 (2) で表されるアルケニル基 (c 2)、下記一般式 (3) で表されるアルケニル基 (c 3)、および (メタ) アクリロイロキシ基 (c 4) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの基 (c) として化合物 (M 1) または (M 2) 中に含有される請求項 2 または 3 に記載の電極保護膜形成剤 (B)。

【化 1】



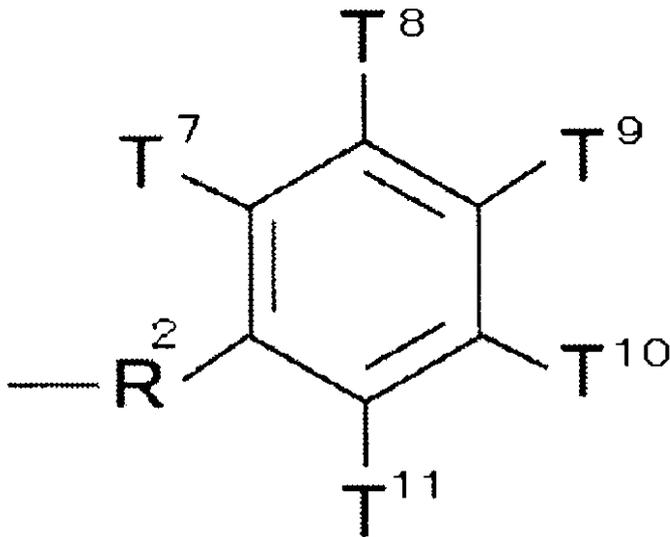
[式 (1) 中、 T ¹ ~ T ³ はそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。]

【化 2】



[式 (2) 中、 R ¹ は炭素数 1 ~ 12 の 2 価の炭化水素基である。 T ⁴ ~ T ⁶ は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基及び炭素数 6 ~ 12 の芳香族基からなる群より選ばれた 1 種であり、互いに環を形成していてもよい。]

【化 3】



10

(3)

〔式(3)中、 R^2 は炭素数1~3の2価の炭化水素基である。 $T^7 \sim T^{11}$ は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、ハロゲン原子及びフルオロアルキル基からなる群より選ばれた1種であり、少なくとも1つは炭素数2~6のアルケニル基である。〕

20

【請求項5】

アルケニルエーテル基(c1)がビニルオキシ基又は1-プロペニルオキシ基である請求項4に記載の電極保護膜形成剤(B)。

【請求項6】

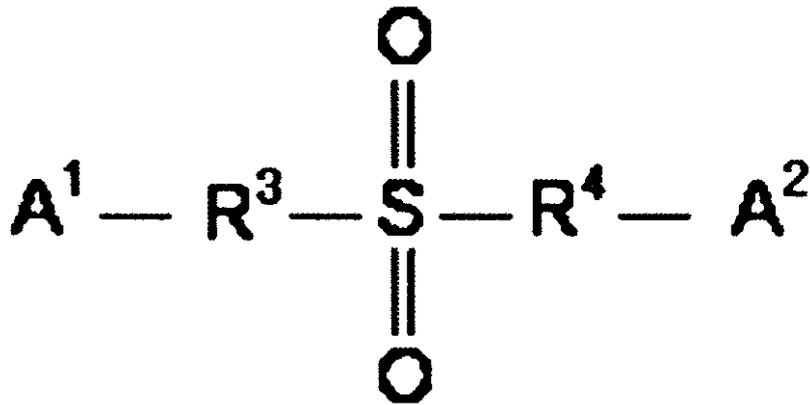
アルケニル基(c2)を $-R^1-Q$ で表したとき、Qが1,2-ジメチルビニル基、2,2-ジメチルビニル基、1,2,3-トリメチルビニル基、2-フェニルビニル基、または一般式(2)において T^6 がメチル基であり T^4 と T^5 が環を形成している基である請求項4に記載の電極保護膜形成剤(B)。

30

【請求項7】

スルホン化合物(M1)が、一般式(4)で表される化合物である請求項1~6のいずれか1項に記載の電極保護膜形成剤(B)。

【化 4】



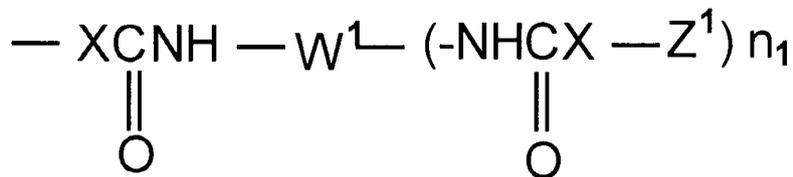
10

(4)

【式(4)中、 R^3 および R^4 は炭素数1~12の2価の炭化水素基であり、 A^1 および A^2 は水素原子、または一般式(5)で表されるウレタン結合(Y)を有する基であり、 A^1 および A^2 のうち少なくとも1つは一般式(5)で表される基である。】

20

【化 5】



(5)

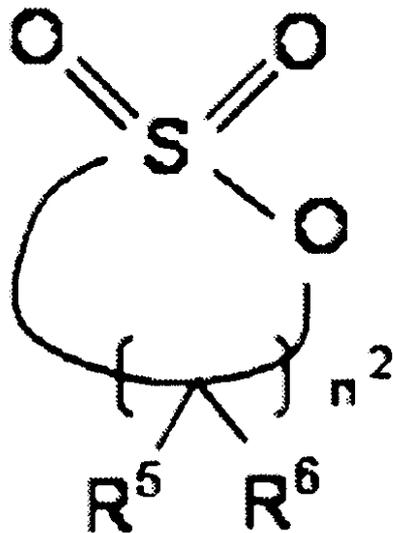
【式(5)中、 W^1 は炭素数2~42の($n^1 + 1$)価の炭化水素基、またはジイソシアネート3量体から3個のイソシアネート基を除いた炭素数9~42の3価の基である。 Z^1 は重合性不飽和結合(X)を含有する重合性基(c)または炭素数1~12の炭化水素基である。 n^1 は0~5の整数であり、 n^1 が2以上の場合、複数個ある Z^1 はそれぞれ同一でも異なってもよい。Xは酸素原子またはNH基である。】

30

【請求項 8】

スルトン化合物(M2)が、一般式(6)で表される化合物である請求項1~7のいずれか1項に記載の電極保護膜形成剤(B)。

【化 6】



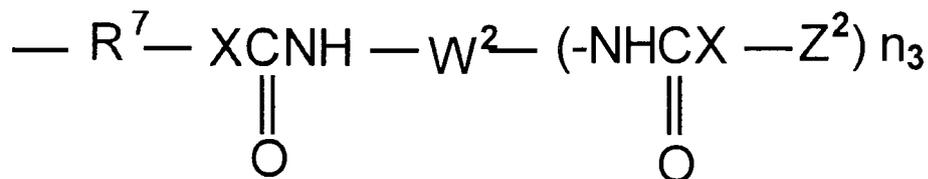
(6)

10

20

[式(6)中、 R^5 および R^6 は水素原子、炭素数1~12の1価の炭化水素基、または一般式(7)で表されるウレタン結合(Y)を有する基である。 n^2 は2~5の整数であり、複数個ある R^5 および R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよい。ただし、 R^5 および R^6 のうち少なくとも1つは一般式(7)で表される基である。]

【化 7】



(7)

30

40

[式(7)中、 R^7 は炭素数1~12の2価の炭化水素基であり、 W^2 は炭素数2~4の(n^3+1)価の炭化水素基、またはジイソシアネート3量体から3個のイソシアネート基を除いた、炭素数9~42の3価の基である。 Z^2 は重合性不飽和結合(X)を含有する重合性基(c)または炭素数1~12の炭化水素基である。 n^3 は0~5の整数であり、 n^3 が2以上の場合、複数個ある Z^2 はそれぞれ同一でも異なってもよい。Xは酸素原子またはNH基である。]

【請求項 9】

請求項1~8のいずれか1項に記載の電極保護膜形成剤(B)、活物質(D)、および結着剤(K)を含有する電極。

【請求項 10】

請求項1~8のいずれか1項に記載の電極保護膜形成剤(B)、電解質(E)および非水溶媒(F)を含有する電解液。

【請求項 11】

電極および/または電解液に請求項1~8のいずれか1項に記載の電極保護膜形成剤(B)を含有するリチウム二次電池。

50

【請求項 1 2】

電極および/または電解液に請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電極保護膜形成剤 (B) を含有するリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電極保護膜形成剤 (B) により形成された膜で被覆された電極活物質を有するリチウム二次電池。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電極保護膜形成剤 (B) により形成された膜で被覆された電極活物質を有するリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電極保護膜形成剤 (B) を電極および/または電解液に含有させた後、電圧を印加する工程を含む電極保護膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池またはリチウムイオンキャパシタに有用な電極保護膜形成剤、それを用いた電極及び電解液に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池等の非水電解液二次電池は、高電圧、高エネルギー密度という特徴を持つことから、携帯情報機器分野等において広く利用され、その需要が急速に拡大しており、現在、携帯電話、ノート型パソコンを始めとするモバイル情報化機器用の標準電池としてのポジションが確立されている。当然ながら、携帯機器等の高性能化と多機能化に伴い、その電源としての非水電解液二次電池に対しても更なる高性能化(例えば、高容量化と高エネルギー密度化)が求められている。この要求に応えるために種々の方法、例えば、電極の充填率の向上による高密度化、現行の活物質(特に負極)の利用深度の向上、新規高容量の活物質の開発等が行われている。そして、現実には非水電解液二次電池がこれらの方法によって確実に高容量化されている。

【0003】

また、非水電解液二次電池の更なる高容量化を図るために、正極活物質の利用率の向上や高電圧材料の開発が求められている。この中で、特に充電電圧の上昇による正極活物質の利用深度の向上が注目されている。例えば、作動電圧が 4.2 V 級の非水電解液二次電池の活物質であるコバルト複合酸化物 ($LiCoO_2$) は、現在の Li 基準で 4.3 V まで充電すると充電容量が約 155 mAh/g であるのに対し、4.50 V まで充電すると約 190 mAh/g 以上である。このように充電電圧の向上で正極活物質の利用率が大きくなる。

【0004】

しかし、電池の高電圧化に伴って、電池の容量やエネルギー密度が向上する一方で、充放電サイクル特性の低下や、高温貯蔵時における膨れ等の問題が発生する。

【0005】

従来、電池の充放電サイクルの低下や電池の膨れ等の問題を解決する技術は種々提案されている。具体的に、特許文献 1 には、メチルフェニルスルフィド、ジフェニルスルフィド等の芳香族スルフィドを添加することで、正極表面上で芳香族スルフィドが電解液より優先して酸化され、酸化生成物が負極に拡散及び還元されて、元のスルフィド体に戻るといった反応を繰り返すことにより、溶媒の酸化分解が抑制され、保存特性、充放電サイクル特性等を改善することが開示されている。

【0006】

特許文献 2 には、電解液に不飽和スルトン添加することで、不飽和結合が負極上で反応し安定的な皮膜を形成するとともに、負極上での皮膜の形成に関与しなかった不飽和スルトンが分解して生成した硫黄化合物が、正極上にも皮膜を生成することにより、高温保存

10

20

30

40

50

特性やサイクル特性を改善し、電解液の分解に伴うガスの発生も抑制することが開示されている。

【0007】

特許文献3には、電解液にケイ素を含むジスルホン酸エステルを添加することで、電極表面に皮膜を形成することにより、サイクル特性を向上することができ、且つ抵抗上昇を抑制できることも開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平7-320779号公報

10

【特許文献2】特開2010-044883号公報

【特許文献3】特開2010-103052号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1のようなスルフィド化合物は、それ自体がラジカルに分解してしまい、電解液や電極との反応によってサイクル特性を低下させてしまうという課題があった。また特許文献2、3のような化合物を用いても、充放電サイクル特性の低下や、高温貯蔵時における膨れ等を十分に抑制することは困難である。

本発明は、充放電サイクル性能および高温貯蔵特性に優れたリチウム二次電池用およびリチウムイオンキャパシタ用の電極および電解液を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、ウレタン結合(Y1)、ウレア結合(Y2)、アロファネート結合(Y3)およびビウレット結合(Y4)からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合(Y)を有するスルホン化合物(M1)、および/または、(Y)を有するスルトン化合物(M2)を含有する電極保護膜形成剤(B)；前記電極保護膜形成剤(B)を含有する電極および電解液；前記電極および/または電解液を有するリチウム二次電池およびリチウムイオンキャパシタ；電極保護膜形成剤(B)を電極および/または電解液に含有させた後、電圧を印加する工程を含む電極保護膜の製造方法である。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明の電極保護膜形成剤(B)を含有する電極または電解液を使用することで、リチウム二次電池またはリチウムイオンキャパシタの充放電サイクル性能および高温貯蔵特性を向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

<電極保護膜形成剤(B)>

本発明の電極保護膜形成剤(B)は充放電サイクル性能及び高温貯蔵特性を向上させることができる。

40

【0013】

本発明の電極保護膜形成剤(B)はウレタン結合(Y1)、ウレア結合(Y2)、アロファネート結合(Y3)およびビウレット結合(Y4)からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合(Y)を有するスルホン化合物(M1)、および/または(Y)を有するスルトン化合物(M2)を含有することを特徴とする。

(M1)および(M2)はさらに重合性不飽和結合(X)を含有していることが好ましい。

【0014】

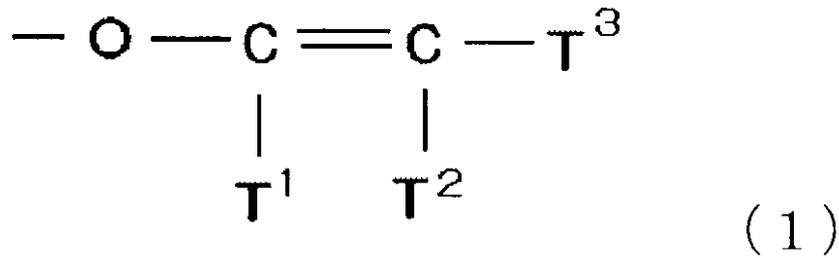
重合性不飽和結合(X)としては、下記一般式(1)で表されるアルケニルエーテル基(

50

c 1)、下記一般式(2)で表されるアルケニル基(c 2)、下記一般式(3)で表されるアルケニル基(c 3)、および(メタ)アクリロイロキシ基(c 4)が挙げられる。なお、本明細書において、「(メタ)アクリロイロキシ基」とは「アクリロイロキシ基およびメタクリロイロキシ基」を意味する。

【0015】

【化1】

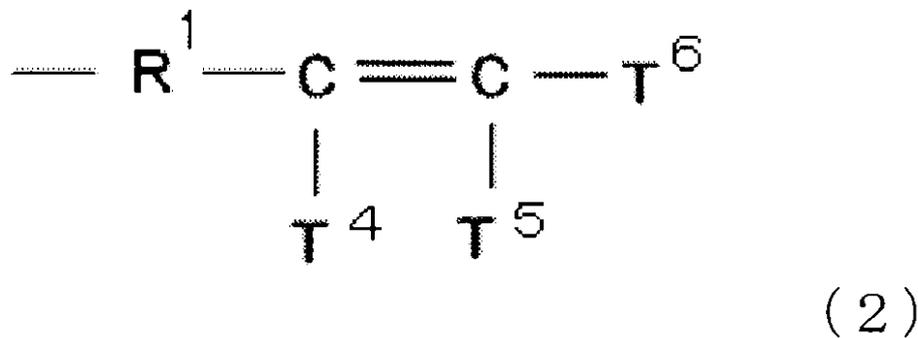


10

[式(1)中、T¹ ~ T³はそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1 ~ 4のアルキル基である。]

【0016】

【化2】



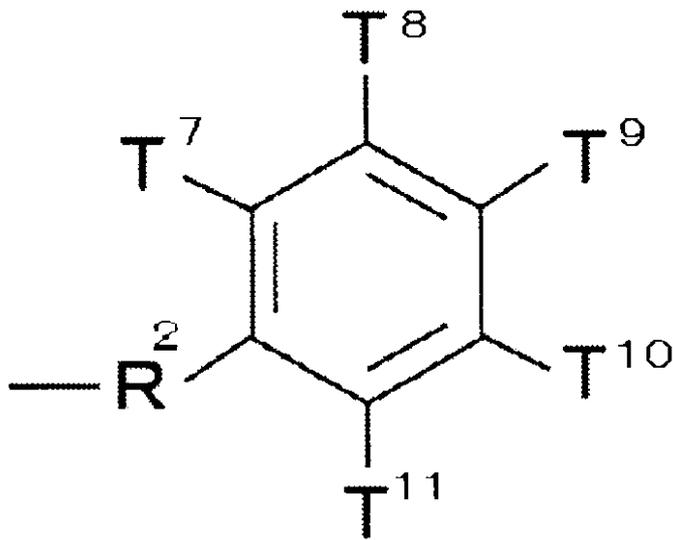
20

30

[式(2)中、R¹は炭素数1 ~ 12の2価の炭化水素基である。T⁴ ~ T⁶は水素原子、炭素数1 ~ 4のアルキル基及び炭素数6 ~ 12の芳香族基からなる群より選ばれた1種であり、互いに環を形成していてもよい。]

【0017】

【化 3】



(3)

10

[式(3)中、R²は炭素数1~3の2価の炭化水素基である。T⁷~T¹¹は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、ハロゲン原子及びフルオロアルキル基からなる群より選ばれた1種であり、少なくとも1つは炭素数2~6のアルケニル基である。]

20

【0018】

これらの中で好ましいものは一般式(2)で表されるアルケニル基(c2)である。

【0019】

一般式(1)における炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基およびt-ブチル基が挙げられる。

【0020】

一般式(1)で表されるアルケニルエーテル基(c1)としては、ビニルオキシ基、1-メチルビニルオキシ基、1,2-ジメチルビニルオキシ基、2,2-ジメチルビニルオキシ基、1,2,3-トリメチルビニルオキシ基および1-プロペニルオキシ基が挙げられる。

30

これらの中で好ましいものは1-プロペニルオキシ基である。

【0021】

一般式(2)における炭素数1~12の2価の炭化水素基としては、炭素数1~12の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基(メチレン、エチレン、トリメチレン、エチリデン、テトラメチレン、1-メチルトリメチレン、2-メチルトリメチレン、1-エチルエチレン、1,1-ジメチルエチレン、エチルメチルメチレン、プロピルメチレン、ペンタメチレン、1-メチルテトラメチレン、2-メチルテトラメチレン、1,1-ジメチルトリメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、1,2-ジメチルトリメチレン、1,3-ジメチルトリメチレン、1-エチルトリメチレン、1,1,2-トリメチルエチレン、ジエチルメチレン、1-プロピルエチレン、ブチルメチレン、ヘキサメチレン、1-メチルペンタメチレン、1,1-ジメチルテトラメチレン、2,2-ジメチルテトラメチレン、1,1,3-トリメチルトリメチレン、1,1,2-トリメチルトリメチレン、1,1,2,2-テトラメチルエチレン、1,1-ジメチル-2-エチルエチレン、1,1-ジエチルエチレン、1-プロピルトリメチレン、2-プロピルトリメチレン、1-ブチルエチレン、1-メチル-1-プロピルエチレン、1-メチル-2-プロピルエチレン、ペンチルメチレン、ブチルメチルメチレン、エチルプロピルメチレン、1-メチル-1-ビニル-1,3

40

50

- プロパンジイル、3-メチル-ペンタン-1,5-ジイル、3,7-ジメチルノナ-2,4,6,8-テトラエン-1,9-ジイル)、炭素数5~12の脂環式炭化水素基(1,2-シクロペンチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキサジメタノールから2個の水酸基を除いた残基、1,4-シクロヘキサジメタノールから2個の水酸基を除いた残基、1-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルシクロヘキサンから2個の水酸基を除いた残基、1-ヒドロキシ-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサンから2個の水酸基を除いた残基、1,4-シクロヘキサジエタノールから2個の水酸基を除いた残基及び1,4-シクロヘキサジプロパノールから2個の水酸基を除いた残基)が挙げられる。

【0022】

10

一般式(2)における炭素数1~4のアルキル基としては、一般式(1)と同様の基が挙げられる。

炭素数6~12の芳香族基としてはフェニル基、メチルフェニル基等が挙げられる。

【0023】

一般式(2)で表されるアルケニル基(c2)を-R¹-Qで表したとき、Qとしては、1,2-ジメチルビニル基、2,2-ジメチルビニル基、1,2,3-トリメチルビニル基、2-フェニルビニル基、および一般式(2)においてT⁶がメチル基でありT⁴とT⁵が環を形成している基(1-メチル-1-シクロヘキセン-2-イル基および2,6,6-トリメチルシクロヘキセン-1-イル基等)が挙げられる。

これらの中で好ましいものは2,2-ジメチルビニル基である。

20

【0024】

一般式(3)における炭素数1~3の2価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基が挙げられる。

【0025】

一般式(3)における炭素数1~4のアルキル基としては、一般式(1)と同様の基が挙げられる。

【0026】

一般式(3)における炭素数2~6のアルケニル基としては、ビニル基、1,2-ジメチルビニル基、2,2-ジメチルビニル基、1,2,3-トリメチルビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、イソブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、イソペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基およびイソヘキセニル基等が挙げられる。

30

【0027】

一般式(3)におけるフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基および2,2,2-トリフルオロエチル基が挙げられる。

一般式(3)におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0028】

これらのうち、R²およびT⁷~T¹¹の好ましい組合せとしては以下の(1)~(4)が挙げられる。

40

(1) R² = メチレン基、T⁷ = 水素原子、T⁸ = 水素原子、T⁹ = 2,2-ジメチルビニル基、T¹⁰ = 水素原子、T¹¹ = 水素原子

(2) R² = メチレン基、T⁷ = 水素原子、T⁸ = 水素原子、T⁹ = 1-プロペニル基、T¹⁰ = 水素原子、T¹¹ = 水素原子

(3) R² = メチレン基、T⁷ = フッ素原子、T⁸ = フッ素原子、T⁹ = 2,2-ジメチルビニル基、T¹⁰ = フッ素原子、T¹¹ = フッ素原子

(4) R² = メチレン基、T⁷ = メチル基、T⁸ = メチル基、T⁹ = 2,2-ジメチルビニル基、T¹⁰ = メチル基、T¹¹ = メチル基

これらのうち、好ましいのは(1)の組合せである。

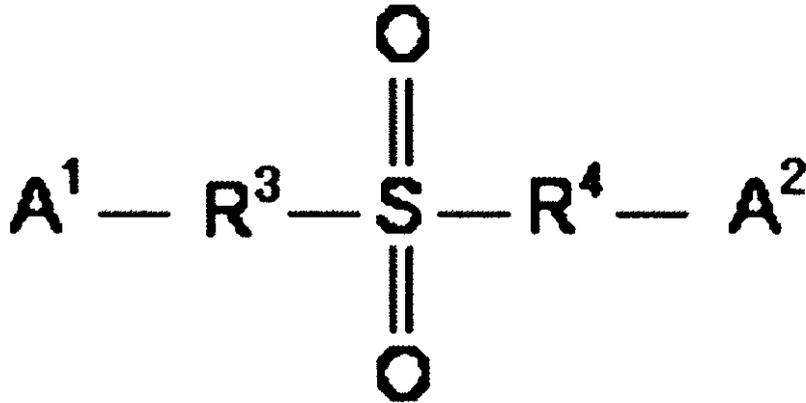
50

【 0 0 2 9 】

スルホン化合物 (M 1) としては、一般式 (4) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

【 化 4 】



(4)

10

20

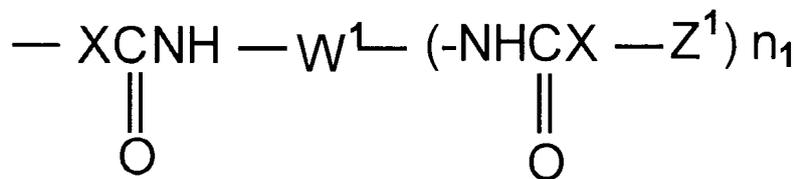
[式 (4) 中、 R ³ および R ⁴ は炭素数 1 ~ 1 2 の 2 価の炭化水素基であり、 A ¹ および A ² は水素原子、または一般式 (5) で表されるウレタン結合 (Y) を有する基であり、 A ¹ および A ² のうち少なくとも 1 つは一般式 (5) で表される基である。]

【 0 0 3 1 】

一般式 (4) における炭素数 1 ~ 1 2 の 2 価の炭化水素基としては、一般式 (2) と同様の基が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

【 化 5 】



(5)

30

40

[式 (5) 中、 W ¹ は炭素数 2 ~ 4 2 の (n ¹ + 1) 価の炭化水素基、またはジイソシアネート 3 量体から 3 個のイソシアネート基を除いた炭素数 9 ~ 4 2 の 3 価の基である。 Z ¹ は重合性不飽和結合 (X) を含有する重合性基 (c) または炭素数 1 ~ 1 2 の 1 価の炭化水素基である。 n ¹ は 0 ~ 5 の整数であり、 n ¹ が 2 以上の場合、複数個ある Z ¹ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 X は酸素原子または NH 基である。]

【 0 0 3 3 】

一般式 (5) における炭素数 2 ~ 4 2 の (n ¹ + 1) 価の炭化水素基としては、 1 価の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基 (メチル、エチル、 n - プロピル、イソプロピル、 n - ブチル、 1 - メチルプロピル、イソブチル、 t - ブチル、 n - ペンチル、イソペンチル、 1 - メチルブチル、 2 - メチルブチル、 1 , 1 - ジメチルプロピル、 2 , 2 - ジメチルプロピル、 1 , 2 - ジメチルプロピル、 1 - エチルプロピル、 n - ヘキシル、イソヘキシル、 3 - メチルペンチル、 2 - メチルペンチル、 1 - メチルペンチル、 1 , 1 - ジメチルブチル、 2 , 2 - ジメチルブチル、 1 , 1 , 2 - トリメチルプロピル、 1 - エチル - 1 - メチルプロピル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、 2 - エチルヘキシル、ノニル、デシル

50

、ウンデシル、ドデシル)、2価の脂肪族炭化水素基(メチレン、エチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、1-メチルテトラメチレン、2-メチルテトラメチレン)、2価の脂環式炭化水素基(1,5,5-トリメチル-シクロヘキサン-1,3-ジイル、メチレンジシクロヘキシル-4,4'-ジイル、シクロヘキサン-1,4-ジイル、1,4-ジメチレン-シクロヘキサン(1,4-シクロヘキサンジメタノールから2個の水酸基を除いた残基))、2価の芳香族炭化水素基(トルエン-2,4-ジイル、トルエン-2,6-ジイル、メチレンジフェニル-4,4'-ジイル、キシリレン、テトラメチルキシリレン、フェニレン、1,5-ナフチレン)が挙げられる。

【0034】

ジイソシアネート3量体から3個のイソシアネート基を除いた、炭素数9~42の3価の基としては、エチレンジイソシアネートの3量体から3個のイソシアネート基を除いた残基、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体から3個のイソシアネート基を除いた残基、イソホロンジイソシアネートの3量体から3個のイソシアネート基を除いた残基等が挙げられる。

これらの中で好ましいものは2価の脂肪族炭化水素基および2価の脂環式炭化水素基である。

【0035】

一般式(5)における炭素数1~12の1価の炭化水素基としては炭素数1~12の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基(メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、1-メチルプロピル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、イソヘキシル、3-メチルペンチル、2-メチルペンチル、1-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル)、炭素数5~12の脂環式炭化水素基(シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル)が挙げられる。

【0036】

スルトン化合物(M2)としては、一般式(6)で表される化合物が挙げられる。

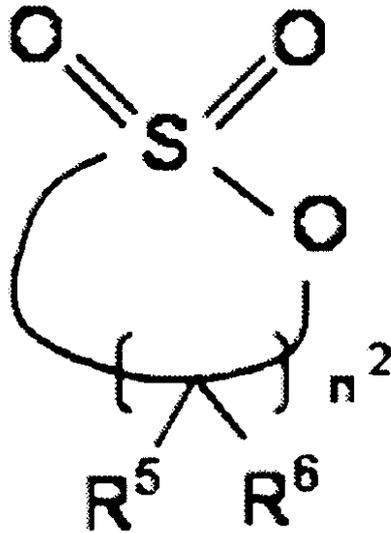
【0037】

10

20

30

【化6】



(6)

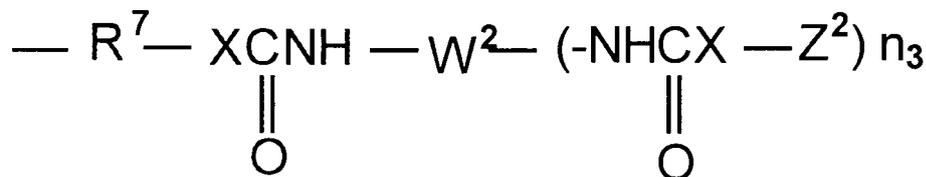
10

20

【式(6)中、 R^5 および R^6 は水素原子、炭素数1~12の1価の炭化水素基、または一般式(7)で表されるウレタン結合(Y)を有する基である。 n^2 は2~5の整数であり、複数個ある R^5 および R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよい。ただし、 R^5 および R^6 のうち少なくとも1つは一般式(7)で表される基である。】

【0038】

【化7】



(7)

30

40

【式(7)中、 R^7 は炭素数1~12の2価の炭化水素基であり、 W^2 は炭素数2~42の($n^3 + 1$)価の炭化水素基、またはジイソシアネート3量体から3個のイソシアネート基を除いた、炭素数9~42の3価の基である。 Z^2 は重合性不飽和結合(X)を含有する重合性基(c)または炭素数1~20の炭化水素基である。 n^3 は0~5の整数であり、 n^3 が2以上の場合、複数個ある Z^2 はそれぞれ同一でも異なってもよい。Xは酸素原子またはNH基である。】

【0039】

一般式(6)における炭素数1~12の1価の炭化水素基としては、一般式(5)と同様の基が挙げられる。

【0040】

一般式(7)における炭素数1~12の2価の炭化水素基としては、一般式(2)と同様の基が挙げられる。

【0041】

一般式(7)における炭素数2~42の($n^3 + 1$)価の炭化水素基、およびジイソシア

50

ネート 3 量体から 3 個のイソシアネート基を除いた、炭素数 9 ~ 42 の 3 価の基としては、一般式 (5) と同様の基が挙げられる。

一般式 (7) における炭素数 1 ~ 12 の 1 価の炭化水素基としては、一般式 (5) と同様の基が挙げられる。

【0042】

化合物 (M1) はウレタン化触媒存在下、構造 W を有するイソシアネート化合物 (G1) と、活性水素基を有するスルホン化合物 (I) を反応させて合成することができる。アロファネート結合を有するイソシアネート化合物 (G2) またはビウレット結合を有するイソシアネート化合物と (I) を反応させることでアロファネート結合またはビウレット結合を有する (M1) を合成することができる。

10

【0043】

化合物 (M2) はウレタン化触媒存在下、構造 W を有するイソシアネート化合物 (G) と、活性水素化合物 (H)、および活性水素基を有するスルホン化合物 (J) を反応させて合成することができる。アロファネート結合を有するイソシアネート化合物 (G2) またはビウレット結合を有するイソシアネート化合物と (J) を反応させることでアロファネート結合またはビウレット結合を有する (M2) を合成することができる。

【0044】

イソシアネート化合物 (G1) としては、エチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン 4, 4' - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネートの 3 量体、ヘキサメチレンジイソシアネートの 3 量体、イソホロンジイソシアネートの 3 量体等が挙げられる。

20

これらの中で好ましいものはイソホロンジイソシアネートである。

アロファネート結合を有するイソシアネート化合物としてはアロファネート変性させたヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

ビウレット結合を有するイソシアネート化合物としてはビウレット変性させたヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

【0045】

活性水素化合物 (H) としては、炭素数 1 ~ 20 のアルコール (メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、デカノール、2 - エチルヘキサノール) および炭素数 1 ~ 20 のアミン (メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン) などが挙げられる。

30

(H) は重合性不飽和結合 (X) を有していても良い。(X) を有する (H) としては 3 - メチル - 2 - ブテン - 1 - オール、リナロール、シトロネロール、ゲラニオール、レチノール、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、桂皮アルコール、(E) - 2 - メチル - 3 - フェニル - 2 - プロペン - 1 - オール、(4 - エテニルフェニル)メタノール、1 - ヒドロキシメチル 4 - (1 - プロペノキシメチル)シクロヘキサン、1 - ヒドロキシメチル 4 - (1 - ブテノキシメチル)シクロヘキサン、4 - (1 - プロペノキシ)ブタン - 1 - オール、6 - (1 - プロペノキシ)ヘキサン - 1 - オール、6 - (2 - メチル - 1 - プロペノキシ)ヘキサン - 1 - オール等が挙げられる。

40

これらの中で好ましいものは 3 - メチル - 2 - ブテン - 1 - オール、リナロール、シトロネロールである。

【0046】

活性水素基を有するスルホン化合物 (I) としては、2 - (メチルスルホニル)エタノール、2 - (エチルスルホニル)エタノール、3 - (メチルスルホニル)プロパノール、フェニルスルホニルメタノール、2 - (フェニルスルホニル)エタノール等が挙げられる。これらの中で好ましいものは 2 - (メチルスルホニル)エタノールである。

【0047】

50

活性水素基を有するスルトン化合物（J）としては、3-ヒドロキシメチル-1,2-オキサチオラン2,2-ジオキシド、5-ヒドロキシメチル-1,2-オキサチオラン2,2-ジオキシド、3-ヒドロキシエチル-1,2-オキサチオラン2,2-ジオキシド、3-ヒドロキシメチル-1,2-オキサチアン2,2-ジオキシド、5-ヒドロキシメチル-1,2-オキサチアン2,2-ジオキシド、3-ヒドロキシエチル-1,2-オキサチアン2,2-ジオキシド等が挙げられる。

これらの中で好ましいものは3-ヒドロキシメチル-1,2-オキサチオラン2,2-ジオキシドである。

【0048】

化合物（M1）と化合物（M2）を合わせて化合物（M）と記す。

電極保護膜形成剤（B）は化合物（M）以外の成分を含有していてもよいが、（M）以外の成分を含有しない方が好ましい。化合物（M）以外の成分としてはビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト及び -プロモ- -ブチロラクトン等が挙げられる。

電極保護膜形成剤（B）における化合物（M）の含有量は、（B）の重量を基準として、10～100重量%であることが好ましく、更に好ましくは50～100重量%である。

【0049】

<電極>

本発明の電極は、充放電して使用する前は電極保護膜形成剤（B）、活物質（D）、および結着剤（K）を含有する。充放電を開始すると共に、電極保護膜形成剤（B）の一部は重合反応して（D）の表面上に重合物の膜を形成する。この時点で本発明の電極は、未反応の電極保護膜形成剤、表面上に電極保護膜形成剤の重合物よりなる電極保護膜が形成された活物質（D）、および結着剤（K）を含有する。さらに充放電が続くと電極保護膜形成剤（B）はすべて重合物の膜となると考えられる。

【0050】

活物質（D）としては負極活物質（D1）を用いることによりリチウム二次電池用の負極が得られ、（D1）にリチウムをドーピングすることによりリチウムイオンキャパシタ用負極が得られる。また、リチウム二次電池用正極活物質（D2）及びリチウムイオンキャパシタ用正極活物質（D3）が挙げられる。

負極活物質（D1）としては、黒鉛、アモルファス炭素、高分子化合物焼成体（例えばフェノール樹脂及びフラン樹脂等を焼成し炭素化したもの）、コークス類（例えばピッチコークス、ニードルコークス及び石油コークス）、炭素繊維、導電性高分子（例えばポリアセチレン及びポリピロール）、スズ、シリコン、及び金属合金（例えばリチウム-スズ合金、リチウム-シリコン合金、リチウム-アルミニウム合金及びリチウム-アルミニウム-マンガン合金等）等が挙げられる。

リチウム二次電池用正極活物質（D2）としてはリチウムと遷移金属との複合酸化物（例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 及び LiMn_2O_4 ）、遷移金属酸化物（例えば MnO_2 及び V_2O_5 ）、遷移金属硫化物（例えば MoS_2 及び TiS_2 ）、及び導電性高分子（例えばポリアニリン、ポリフッ化ビニリデン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン及びポリカルバゾール）等が挙げられる。

リチウムイオンキャパシタ用正極活物質（D3）としては活性炭、炭素繊維及び導電性高分子（例えばポリアセチレン及びポリピロール）等が挙げられる。

【0051】

結着剤（K）としてはデンブun、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン及びポリプロピレン等の高分子化合物が挙げられる。

【0052】

本発明の電極は更に導電助剤（L）を含有することができる。

導電助剤（L）としては黒鉛（例えば天然黒鉛及び人工黒鉛）（活物質（D）として黒鉛を用いる場合を除く）、カーボンブラック類（例えばカーボンブラック、アセチレンブ

10

20

30

40

50

ラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック及びサーマルブラック)及び金属粉末(例えばアルミニウム粉及びニッケル粉)、導電性金属酸化物(例えば酸化亜鉛及び酸化チタン)等が挙げられる。

【0053】

本発明の電極における、電極保護膜形成剤(B)、活物質(D)及び結着剤(K)の合計重量に基づく電極保護膜形成剤(B)、活物質(D)、結着剤(K)、及び導電助剤(L)のそれぞれの好ましい含有量は以下の通りである。

電極保護膜形成剤(B)の含有量は、充放電サイクル特性の観点から、好ましくは0.05~5重量%であり、更に好ましくは0.1~2重量%である。

活物質(D)の含有量は、電池容量の観点から、好ましくは70~98重量%であり、更に好ましくは90~98重量%である。

結着剤(K)の含有量は、電池容量の観点から、好ましくは0.5~29重量%であり、更に好ましくは1~10重量%である。

導電助剤(L)の含有量は、電池出力の観点から、好ましくは0~29重量%であり、更に好ましくは1~10重量%である。

【0054】

本発明の電極は、例えば電極保護膜形成剤(B)、活物質(D)、結着剤(K)、および必要により導電助剤(L)を、水又は溶媒に20~60重量%の濃度で分散してスラリー化したものを、集電体にパーコーター等の塗工装置で塗布後、乾燥して溶媒を除去して、必要によりプレス機でプレスすることにより得られる。

【0055】

溶媒としては、ラクタム化合物、ケトン化合物、アミド化合物、アミン化合物、環状エーテル化合物等を用いることができる。

例えば1-メチル-2-ピロリドン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。

集電体としては、銅、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子及び導電性ガラス等が挙げられる。

【0056】

本発明の電解液は、電極保護膜形成剤(B)、電解質(E)及び非水溶媒(F)を含有し、好ましくはリチウム二次電池用及びリチウムイオンキャパシタ用の電解液として有用である。

本発明の電解液は、充放電して使用する前は電極保護膜形成剤(B)、電解質(E)及び非水溶媒(F)を含有する。充放電を開始すると共に、電極保護膜形成剤(B)の一部は重合反応して電極を構成する活物質(D)の表面上に重合物の膜を形成する。重合反応の進行と共に本発明の電解液中の(B)は減少する。

【0057】

電解質(E)としては、通常の電解液に用いられているもの等が使用でき、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 及び $LiClO_4$ 等の無機酸のリチウム塩、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 及び $LiC(CF_3SO_2)_3$ 等の有機酸のリチウム塩が挙げられる。これらの内、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から好ましいのは $LiPF_6$ である。

【0058】

非水溶媒(F)としては、通常の電解液に用いられているもの等が使用でき、例えば、ラクトン化合物、環状又は鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状又は鎖状エーテル、リン酸エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン、スルホラン等及びこれらの混合物を用いることができる。

【0059】

非水溶媒(F)の内、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から好ましいのは環状又は鎖状炭酸エステルである。

10

20

30

40

50

環状炭酸エステル具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びブチレンカーボネート等が挙げられる。

鎖状炭酸エステル具体例としては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート及びジ-n-プロピルカーボネート等が挙げられる。

【0060】

本発明の電解液における電極保護膜形成剤(B)、電解質(E)および非水溶媒(F)の合計重量に基づく電極保護膜形成剤(B)、電解質(E)および非水溶媒(F)のそれぞれ好ましい含有量は以下の通りである。

【0061】

電極保護膜形成剤(B)の含有量は、充放電サイクル特性、電池容量及び高温貯蔵特性の観点から、好ましくは0.01~10重量%、更に好ましくは0.05~1重量%である。

電解液中の電解質(E)の含有量は、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から好ましくは0.1~30重量%であり、更に好ましくは0.5~20重量%である。

非水溶媒(F)の含有量は、電池出力及び充放電サイクル特性の観点から好ましくは60~99重量%であり、更に好ましくは85~95重量%である。

【0062】

本発明の電解液は、更に過充電防止剤、脱水剤及び容量安定化剤等の添加剤を含有してもよい。以下の添加剤各成分の含有量は、電極保護膜形成剤(B)、電解質(E)および非水溶媒(F)の合計重量に基づくものである。

過充電防止剤としては、ピフェニル、アルキルピフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン及びt-アミルベンゼン等の芳香族化合物等が挙げられる。過充電防止剤の使用量は、通常0~5重量%、好ましくは0.5~3重量%である。

【0063】

脱水剤としては、ゼオライト、シリカゲル及び酸化カルシウム等が挙げられる。脱水剤の使用量は、電解液の全重量に基づいて、通常0~5重量%、好ましくは0.5~3重量%である。

【0064】

容量安定化剤としては、フルオロエチレンカーボネート、無水コハク酸、1-メチル-2-ピペリドン、ヘプタン及びフルオロベンゼン等が挙げられる。容量安定化剤の使用量は、電解液の全重量に基づいて、通常0~5重量%、好ましくは0.5~3重量%である。

【0065】

本発明のリチウム二次電池は、正極、負極及びセパレータを収納した電池缶内に電解液を注入して電池缶を密封する際に、正極又は負極として本発明の電極を用いるか、電解液に本発明の電解液を用いるか、又はこれらの併用により得られる。

【0066】

リチウム二次電池におけるセパレータとしては、ポリエチレン又はポリプロピレン製フィルム、微多孔膜、多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルム、ポリエステル繊維、アラミド繊維及びガラス繊維等からなる不織布並びにこれらの表面にシリカ、アルミナ及びチタニア等のセラミック微粒子を付着させたものが挙げられる。

【0067】

リチウム二次電池における電池缶としては、ステンレススチール、鉄、アルミニウム及びニッケルメッキスチール等の金属材料を用いることができるが、電池用途に応じてプラスチック材料を用いることもできる。また電池缶は、用途に応じて円筒型、コイン型、角型又はその他任意の形状にすることができる。

【0068】

本発明のリチウムイオンキャパシタは、本発明のリチウム二次電池の基本構成において

10

20

30

40

50

、正極をリチウムイオンキャパシタ用の正極に代え、電池缶をキャパシタ缶に代えることにより得られる。キャパシタ缶の材質及び形状としては、電池缶で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0069】

本発明の電極保護膜の製造方法としては、正極又は負極として本発明の電極を用いるか、電解液に本発明の電解液を用いるか、またはこれらを併用したものに電圧を印加することで形成させる方法がある。

【実施例】

【0070】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、%は重量%、部は重量部を示す。

10

【0071】

<実施例1>

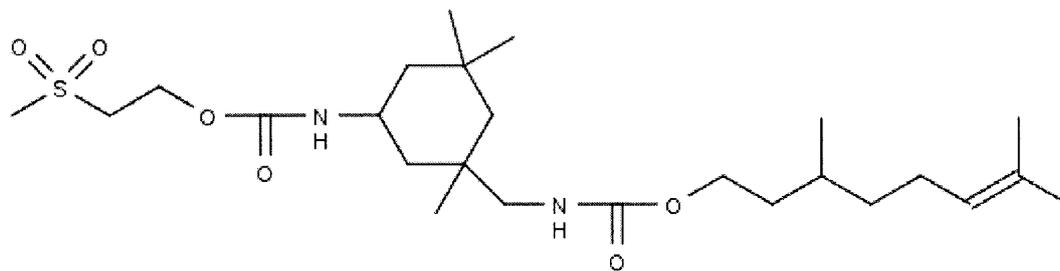
電極保護膜形成剤用化合物(M1-1)の合成

攪拌機、温度計及び冷却管を取り付けたフラスコに、シトロネロール[和光純薬工業(株)製]10.0部、イソホロンジジイソシアネート[和光純薬工業(株)製]13.0部、1-メチル-2-ピロリドン[東京化成工業(株)製]100部およびジラウリン酸ジブチルスズ[東京化成工業(株)製]0.07部仕込み80で3時間加熱した。続いて2-(メチルスルホニル)エタノール[シグマアルドリッチ社製]8.0部仕込み80で3時間加熱した。室温まで放冷した後、ヘキサン中に懸濁させて濾過により反応物を精製し、下記式で示される化合物(M1-1)14.1部を得た[収率48%、Mn:502.7(化学式からの計算値)]。化合物(M1-1)を電極保護膜形成剤(B-1)とする。

20

【0072】

【化8】



30

(M1-1)

【0073】

<実施例2>

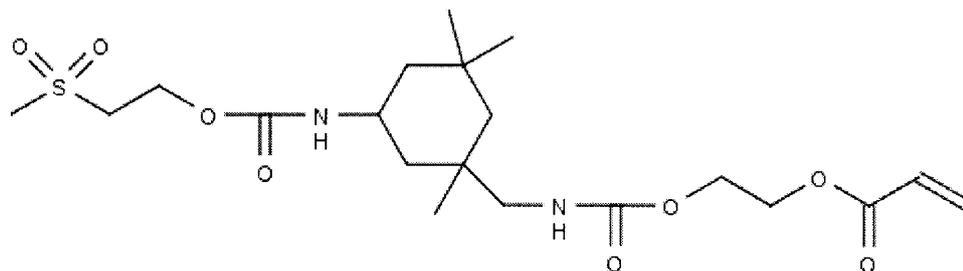
電極保護膜形成剤用化合物(M1-2)の合成

シトロネロール10.0部の代わりに、2-ヒドロキシエチルアクリレート[和光純薬工業(株)製]7.5部を用いた以外は実施例1と同様にして行い下記式で示される化合物(M1-2)12.1部を得た[収率45%、Mn:462.5(化学式からの計算値)]。化合物(M1-2)を電極保護膜形成剤(B-2)とする。

40

【0074】

【化 9】



(M1-2)

10

【0075】

< 実施例 3 >

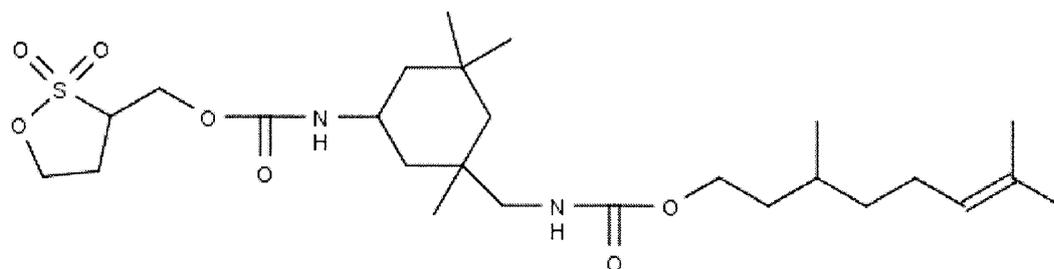
電極保護膜形成剤用化合物 (M2-1) の合成

2 - (メチルスルホニル) エタノール 8.0 部の代わりに、3 - ヒドロキシメチル - 1, 2 - オキサチオラン 2, 2 - ジオキソド [東京化成工業 (株) 製] 9.8 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして行い下記式で示される化合物 (M2-1) 11.2 部を得た [収率 36%、Mn : 530.7 (化学式からの計算値)]。化合物 (M2-1) を電極保護膜形成剤 (B-3) とする。

20

【0076】

【化 10】



(M2-1)

30

【0077】

< 実施例 4 >

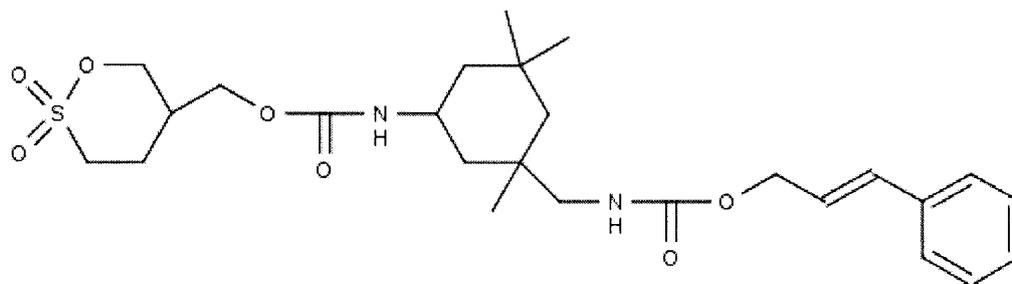
電極保護膜形成剤用化合物 (M2-2) の合成

2 - (メチルスルホニル) エタノール 8.0 部の代わりに、5 - ヒドロキシメチル - 1, 2 - オキサチアノ 2, 2 - ジオキソド [東京化成工業 (株) 製] 10.7 部、シトロネロール 10.0 部の代わりに、桂皮アルコール [和光純薬工業 (株) 製] 8.6 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして行い下記式で示される化合物 (M2-2) 10.1 部を得た [収率 33%、Mn : 522.6 (化学式からの計算値)]。化合物 (M2-2) を電極保護膜形成剤 (B-4) とする。

40

【0078】

【化 1 1】



10

(M2-2)

【0079】

< 実施例 5 >

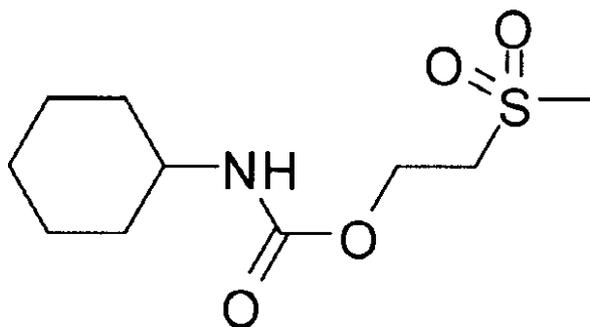
電極保護膜形成剤用化合物 (M1-3) の合成

攪拌機、温度計及び冷却管を取り付けたフラスコに、2-(メチルスルホニル)エタノール [シグマアルドリッチ社製] 7.2部、シクロヘキシルイソシアネート 7.3部、トルエン 200部およびトリス(2-エチルヘキサン酸)ピスマス 0.1部仕込み 80 で 8時間加熱した。トルエンを減圧(1.3 kPa)下に除去し、下記式で示される化合物 (M1-3) 14.1部をえた [収率 97%、Mn: 249 (化学式からの計算値)]。化合物 (M1-3) を電極保護膜形成剤 (B-5) とする。

20

【0080】

【化 1 2】



(M1-3)

30

【0081】

< 実施例 6 >

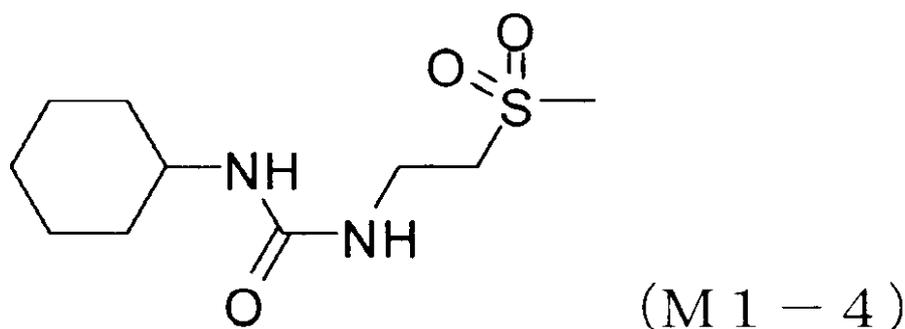
電極保護膜形成剤用化合物 (M1-4) の合成

攪拌機、温度計及び冷却管を取り付けたフラスコに、2-(メチルスルホニル)アミノエタン [シグマアルドリッチ社製] 7.2部、シクロヘキシルイソシアネート 7.3部、トルエン 200部およびトリス(2-エチルヘキサン酸)ピスマス 0.1部仕込み 80 で 8時間加熱した。トルエンを減圧(1.3 kPa)下に除去し、下記式で示される化合物 (M1-4) 14.1部をえた [収率 96%、Mn: 250 (化学式からの計算値)]。化合物 (M1-4) を電極保護膜形成剤 (B-6) とする。

40

【0082】

【化 1 3】



10

【 0 0 8 3】

< 実施例 7 >

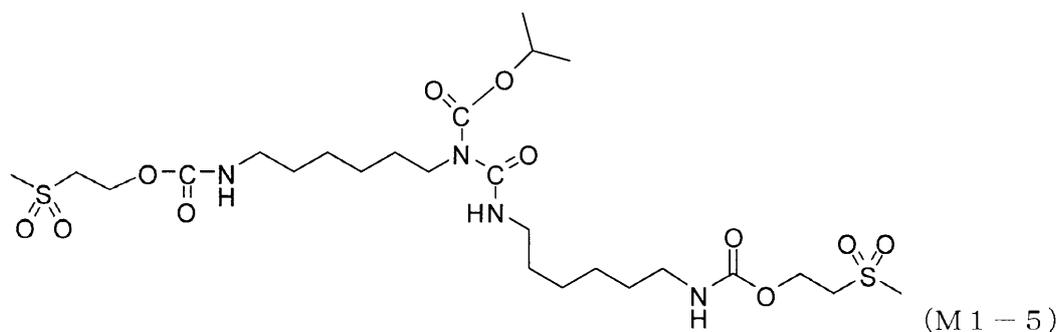
電極保護膜形成剤用化合物 (M 1 - 5) の合成

シクロヘキシルイソシアネート 7 . 3 部の代わりにデュラネート A 2 0 1 H (アロファネート変性ヘキサメチレンジイソシアネート) [旭化成(株)製] 1 1 . 5 部用いた以外は実施例 5 と同様に行い下記式で示される化合物 (M 1 - 5) 1 6 . 0 部をえた [収率 8 5 %、Mn : 7 6 7 (化学式からの計算値)]。化合物 (M 1 - 5) を電極保護膜形成剤 (B - 7) とする。

20

【 0 0 8 4】

【化 1 4】



30

【 0 0 8 5】

< 実施例 8 >

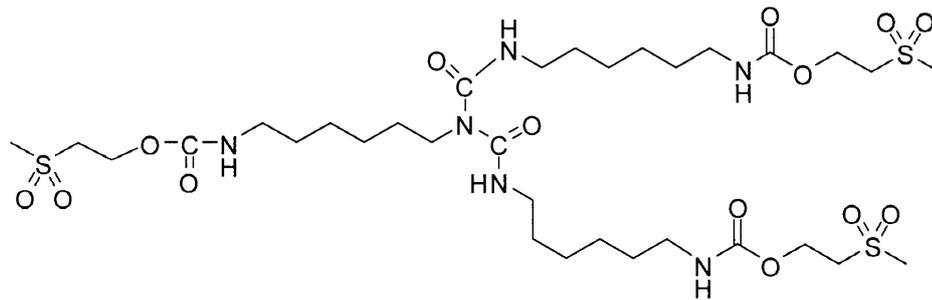
電極保護膜形成剤用化合物 (M 1 - 6) の合成

シクロヘキシルイソシアネート 7 . 3 部の代わりにデュラネート 2 4 A - 1 0 0 (ピュレット変性ヘキサメチレンジイソシアネート) [旭化成(株)製] 9 . 7 部用いた以外は実施例 5 と同様に行い下記式で示される化合物 (M 1 - 6) 1 3 . 2 部をえた [収率 8 8 %、Mn : 8 7 6 (化学式からの計算値)]。化合物 (M 1 - 6) を電極保護膜形成剤 (B - 8) とする。

40

【 0 0 8 6】

【化 1 5】



(M1-6)

10

【0087】

表 1 に電極保護膜形成剤 (B) をまとめた。

【0088】

【表 1】

実施例	比較例	電極保護膜形成剤(B)			
		電極保護膜形成剤(B)	化合物(M)	結合(Y)	重合性不飽和結合(X)の有無
1	-	B-1	M1-1	ウレタン結合(Y1)	有
2	-	B-2	M1-2	ウレタン結合(Y1)	有
3	-	B-3	M2-1	ウレタン結合(Y1)	有
4	-	B-4	M2-2	ウレタン結合(Y1)	有
5	-	B-5	M1-3	ウレタン結合(Y1)	無
6	-	B-6	M1-4	アミド結合(Y2)	無
7	-	B-7	M1-5	アロファネート結合(Y3)	無
8	-	B-8	M1-6	ビウレット結合(Y4)	無

20

30

【0089】

< 実施例 9 ~ 22、比較例 1 ~ 3 >

リチウム二次電池、電極の評価

上記電極保護膜形成剤 (B) または比較電極保護膜形成剤 (B ') を表 2 に示した配合部数で含有するリチウム二次電池用電極を下記の方法で作製し、該電極を使用して下記の方法でリチウム二次電池を作製した。

以下の方法で高電圧充放電サイクル特性及び高温保存特性を評価した。結果を表 2 に示した。

【0090】

【表 2】

実施例	比較例	電極保護膜形成剤(B)	正極(部)	負極(部)	電解液(部)	高電圧充放電サイクル特性(%)	高温保存特性(%)
9	—	B-1	0.5	—	—	95.0	94.4
10	—	B-2	0.5	—	—	93.7	92.0
11	—	B-3	0.5	—	—	95.7	96.2
12	—	B-4	0.5	—	—	91.5	93.5
13	—	B-1	—	0.5	—	91.0	96.1
14	—	B-2	—	0.5	—	94.8	92.8
15	—	B-3	—	0.5	—	92.0	98.0
16	—	B-4	—	0.5	—	92.4	95.4
17	—	B-1	—	0.5	—	93.8	95.0
		B-3	0.5	—	—	93.3	95.9
18	—	B-2	—	0.5	—	97.3	96.7
		B-4	0.5	—	—	96.5	94.2
19	—	B-5	0.5	—	—	90.3	91.5
20	—	B-6	0.5	—	—	91.2	90.1
21	—	B-7	0.5	—	—	91.1	90.8
22	—	B-8	0.5	—	—	90.6	91.3
—	1	—	—	—	—	72.5	60.7
—	2	B'-1	0.5	—	—	84.3	67.2
—	3	B'-2	0.5	—	—	85.6	71.0
23	—	B-1	—	—	0.5	96.7	96.4
24	—	B-2	—	—	0.5	94.0	97.0
25	—	B-3	—	—	0.5	96.2	91.8
26	—	B-4	—	—	0.5	96.9	93.2
27	—	B-5	—	—	0.5	91.2	90.1
28	—	B-6	—	—	0.5	91.5	92.5
29	—	B-7	—	—	0.5	92.0	91.1
30	—	B-8	—	—	0.5	90.3	90.5
—	4	—	—	—	—	73.5	62.0
—	5	B'-1	—	—	0.5	76.3	72.1
—	6	B'-2	—	—	0.5	82.5	75.9

10

20

30

【0091】

[リチウム二次電池用正極の作製]

LiCoO₂ 粉末 90.0 部、ケチエンブラック [シグマアルドリッチ社製] 5 部、ポリフッ化ビニリデン [シグマアルドリッチ社製] 5 部及び表 2 に示した部数の (B) を乳鉢で十分に混合した後、1-メチル-2-ピロリドン [東京化成工業(株)製] 70.0 部を添加し、更に乳鉢で十分に混合してスラリーを得た。得られたスラリーを、大気中でワイヤーバーを用いて厚さ 20 μm のアルミニウム電解箔上の片面に塗布し、80 °C で 1 時間乾燥させた後、更に減圧下 (1.3 kPa)、80 °C で 2 時間乾燥して、15.95 mm に打ち抜き、実施例 9 ~ 22 のリチウム二次電池用正極を作製した。

40

【0092】

[リチウム二次電池用負極の作製]

平均粒子径約 8 ~ 12 μm の黒鉛粉末 92.5 部、ポリフッ化ビニリデン 7.5 部、1-メチル-2-ピロリドン [東京化成工業(株)製] 200 部及び表 2 に示した部数の (B) を乳鉢で十分に混合しスラリーを得た。得られたスラリーを、大気中でワイヤーバーを用いて厚さ 20 μm の銅箔の片面に塗布し、80 °C で 1 時間乾燥させた後、更に減圧下 (1.3 kPa)、80 °C で 2 時間乾燥して、16.15 mm に打ち抜き、プレス機で厚さ 30 μm にして実施例 9 ~ 22 のリチウム二次電池用負極を作製した。

50

【 0 0 9 3 】

< 比較例 1 >

電極保護膜形成剤 (B) を添加しないこと以外は実施例 9 と同様の方法で比較例 1 のリチウム二次電池用負極、及び正極を作製した。

【 0 0 9 4 】

< 比較例 2 >

電極保護膜形成剤 (B) の代わりに比較添加剤としてメチルフェニルスルフィド (B ' - 1) 0 . 5 部を添加すること以外は実施例 9 と同様の方法で比較例 2 のリチウム二次電池用負極及び正極を作製した。

【 0 0 9 5 】

< 比較例 3 >

電極保護膜形成剤 (B) の代わりに比較添加剤として 1 , 3 - プロパンスルトン (B ' - 2) 0 . 5 部を添加すること以外は実施例 9 と同様の方法で比較例 3 のリチウム二次電池用負極及び正極を作製した。

【 0 0 9 6 】

[リチウム二次電池の作製]

2 0 3 2 型コインセル内の両端に、実施例 9 ~ 2 2 、比較例 1 ~ 3 の正極及び負極をそれぞれの塗布面が向き合うように配置して、電極間にセパレータ (ポリプロピレン製不織布) を挿入し、二次電池用セルを作製した。エチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) の混合溶媒 (体積比率 1 : 1) に、L i P F ₆ を 1 2 重量 % の割合で溶解させた電解液を作製したセルに注液密封し、以下の方法で高電圧充放電サイクル特性及び高温保存特性を評価した結果を表 2 に示した。

【 0 0 9 7 】

< 高電圧充放電サイクル特性の評価 >

充放電測定装置「バッテリーアナライザー 1 4 7 0 型」 [東陽テクニカ (株) 製] を用いて、0 . 1 C の電流で電圧 4 . 5 V まで充電し、1 0 分間の休止後、0 . 1 C の電流で電池電圧を 3 . 5 V まで放電し、この充放電を繰り返した。この時の初回充電時の電池容量と 5 0 サイクル目充電時の電池容量を測定し、下記式から充放電サイクル特性を算出した。数値が大きい程、充放電サイクル特性が良好であることを示す。

高電圧充放電サイクル特性 (%) = (5 0 サイクル目充電時の電池容量 / 初回充電時の電池容量) × 1 0 0

【 0 0 9 8 】

< 高温保存特性の評価 >

充放電測定装置「バッテリーアナライザー 1 4 7 0 型」 [東陽テクニカ (株) 製] を用いて、0 . 1 C の電流で電圧 4 . 5 V まで充電し、1 0 分間の休止後、0 . 1 C の電流で電圧 3 . 5 V まで放電し容量を測定した (初回電池容量) 。更に 0 . 1 C の電流で電圧 4 . 5 V まで充電し、8 5 ° C で 7 日間保存後、0 . 1 C の電流で 3 . 5 V まで放電を行い、電池容量を測定した (高温保存後電池容量) 。下記式から高温保存特性を算出する。数値が大きいほど、高温保存特性が良好であることを示す。

高温保存特性 (%) = (高温保存後電池容量 / 初回電池容量) × 1 0 0

【 0 0 9 9 】

< 実施例 2 3 ~ 3 0 、比較例 4 ~ 6 >

リチウム二次電池、電解液の評価

上記電極保護膜形成剤 (B) または比較電極保護膜形成剤 (B ') を表 2 に示した配合部数で含有するリチウム二次電池用電解液を使用したリチウム二次電池を下記の方法で作製した。

電極の場合と同様に、上記の方法で高電圧充放電サイクル特性及び高温保存特性を評価し、結果を表 2 に示した。

【 0 1 0 0 】

[電解液の作製]

10

20

30

40

50

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比率 1 : 1）87.5 部に、表 2 に示した部数で電極保護膜形成剤（B）を配合し、そこに 12 重量%となるように電解質（E）としての LiPF_6 を溶解させ、実施例 23 ~ 30 の電解液を調製した。

【0101】

< 比較例 4 >

電極保護膜形成剤（B）を添加しないこと以外は実施例 23 と同様の方法で比較例 4 の電解液を調製した。

【0102】

< 比較例 5 >

電極保護膜形成剤（B）の代わりに比較添加剤としてメチルフェニルスルフィド（B' - 1）0.5 部を添加すること以外は実施例 23 と同様の方法で比較例 5 の電解液を調製した。

10

【0103】

< 比較例 6 >

電極保護膜形成剤（B）の代わりに比較添加剤として 1, 3 - プロパンスルトン（B' - 2）0.5 部を添加すること以外は実施例 23 と同様の方法で比較例 6 の電解液を調製した。

【0104】

[リチウム二次電池用正極の作製]

LiCoO_2 粉末 90.0 部、ケチエンブラック [シグマアルドリッチ社製] 5 部、ポリフッ化ビニリデン [シグマアルドリッチ社製] 5 部を乳鉢で十分に混合した後、1 - メチル - 2 - ピロリドン [東京化成工業（株）製] 70.0 部を添加し、更に乳鉢で十分に混合してスラリーを得た。得られたスラリーを、大気中でワイヤーバーを用いて厚さ 20 μm のアルミニウム電解箔上の片面に塗布し、80 で 1 時間乾燥させた後、更に減圧下（1.3 kPa）、80 で 2 時間乾燥して、15.95 mm に打ち抜き、リチウム二次電池用正極を作製した。

20

【0105】

[リチウム二次電池用負極の作製]

平均粒子径約 8 ~ 12 μm の黒鉛粉末 92.5 部、ポリフッ化ビニリデン 7.5 部、1 - メチル - 2 - ピロリドン 200 部を乳鉢で十分に混合しスラリーを得た。得られたスラリーを、大気中でワイヤーバーを用いて厚さ 20 μm の銅箔の片面に塗布し、80 で 1 時間乾燥させた後、更に減圧下（1.3 kPa）、80 で 2 時間乾燥して、16.15 mm に打ち抜き、プレス機で厚さ 30 μm にしてリチウム二次電池用黒鉛系負極を作製した。

30

【0106】

[二次電池の作製]

2032 型コインセル内の両端に、上記正極及び負極を、それぞれの塗布面が向き合うように配置して、電極間にセパレータ（ポリプロピレン製不織布）を挿入し、二次電池用セルを作製した。

実施例 23 ~ 30 および比較例 4 ~ 6 の電解液を、作成した二次電池用セルに注液後密封し二次電池を作製した。

40

【0107】

< 実施例 31 ~ 44、比較例 7 ~ 9 >

リチウムイオンキャパシタ、電極の評価

上記電極保護膜形成剤（B）または比較電極保護膜形成剤（B'）を表 3 に示した配合部数で含有するリチウムイオンキャパシタ用電極を下記の方法で作製し、該電極を使用して下記の方法でリチウムイオンキャパシタを作製した。

以下の方法で高電圧充放電サイクル特性及び高温保存特性を評価した結果を表 3 に示した。

【0108】

50

【表 3】

実施例	比較例	電極保護膜形成剤(B)	正極(部)	負極(部)	電解液(部)	高電圧充放電サイクル特性(%)	高温保存特性(%)
31	—	B-1	0.5	—	—	98.9	92.7
32	—	B-2	0.5	—	—	94.1	93.3
33	—	B-3	0.5	—	—	97.9	97.3
34	—	B-4	0.5	—	—	94.2	97.4
35	—	B-1	—	0.5	—	92.1	95.8
36	—	B-2	—	0.5	—	96.7	95.9
37	—	B-3	—	0.5	—	94.9	95.2
38	—	B-4	—	0.5	—	92.3	97.6
39	—	B-1	—	0.5	—	93.6	95.7
		B-3	0.5	—	—	95.7	93.0
40	—	B-2	—	0.5	—	93.0	97.3
		B-4	0.5	—	—	96.4	95.9
41	—	B-5	0.5	—	—	90.1	91.9
42	—	B-6	0.5	—	—	91.0	90.5
43	—	B-7	0.5	—	—	90.9	90.5
44	—	B-8	0.5	—	—	90.3	90.5
—	7	—	—	—	—	76.2	54.0
—	8	B'-1	0.5	—	—	80.3	67.7
—	9	B'-2	0.5	—	—	83.2	74.2
45	—	B-1	—	—	0.5	96.9	94.7
46	—	B-2	—	—	0.5	95.6	95.4
47	—	B-3	—	—	0.5	91.7	95.5
48	—	B-4	—	—	0.5	93.5	96.6
49	—	B-5	—	—	0.5	90.5	90.2
50	—	B-6	—	—	0.5	91.3	91.3
51	—	B-7	—	—	0.5	92.1	92.5
52	—	B-8	—	—	0.5	90.6	91.3
—	10	—	—	—	—	75.4	55.6
—	11	B'-1	—	—	0.5	82.1	60.0
—	12	B'-2	—	—	0.5	85.5	76.2

【0109】

【リチウムイオンキャパシタ用正極の作製】

活性炭粉末 90.0 部、ケチエンブラック [シグマアルドリッチ社製] 5.0 部、ポリフッ化ビニリデン [シグマアルドリッチ社製] 5.0 部及び表 3 に示した部数の (B) を乳鉢で十分に混合した後、1-メチル-2-ピロリドン [東京化成工業(株)製] 70.0 部を添加し、更に乳鉢で十分に混合してスラリーを得た。得られたスラリーを、大気中でワイヤーバーを用いて厚さ 20 μm のアルミニウム電解箔上の片面に塗布し、80 °C で 1 時間乾燥させた後、更に減圧下 (1.3 kPa)、80 °C で 2 時間乾燥して、15.95 mm に打ち抜き、リチウムイオンキャパシタ用正極を作製した。

【0110】

【リチウムイオンキャパシタ用負極の作製】

平均粒子径約 8 ~ 12 μm の黒鉛粉末 92.5 部、ポリフッ化ビニリデン 7.5 部、1-メチル-2-ピロリドン [東京化成工業(株)製] 200 部及び表 3 に示した部数の (B) を乳鉢で十分に混合しスラリーを得た。得られたスラリーを、厚さ 20 μm の銅箔の片面に塗布し、80 °C で 1 時間乾燥させた後、更に減圧下 (1.3 kPa)、80 °C で 2 時間乾燥して、16.15 mm に打ち抜き、プレス機で厚さ 30 μm にした。得られた電極と、リチウム金属箔を、セパレータ (ポリプロピレン製不織布) で挟んでピーカーセ

ルにセットし、負極理論容量の約75%のリチウムイオンを約10時間かけて負極に吸蔵させ、リチウムイオンキャパシタ用負極を作製した。

【0111】

<比較例7>

電極保護膜形成剤(B)を添加しないこと以外は実施例31と同様の方法で比較例7のリチウムイオンキャパシタ用負極、及び正極を作製した。

【0112】

<比較例8>

電極保護膜形成剤(B)の代わりに比較添加剤としてメチルフェニルスルフィド(B'-1)0.5部を添加すること以外は実施例31と同様の方法で比較例8のリチウムイオンキャパシタ用負極及び正極を作製した。

10

【0113】

<比較例9>

電極保護膜形成剤(B)の代わりに比較添加剤として1,3-プロパンスルトン(B'-2)0.5部を添加すること以外は実施例31と同様の方法で比較例9のリチウムイオンキャパシタ用負極及び正極を作製した。

【0114】

[リチウムイオンキャパシタの作製]

ポリプロピレンのアルミラミネートフィルムからなる収納ケースに、実施例31~44、比較例7~9の正極及び負極を、それぞれの塗布面が向き合うように配置して、電極間にセパレータ(ポリプロピレン製不織布)を挿入し、キャパシタ用セルを作製した。プロピレンカーボネート(PC)に、LiPF₆を12重量%の割合で溶解させた電解液を作製したセルに注液密封した。

20

【0115】

<高電圧充放電サイクル特性の評価>

充放電測定装置「バッテリーアナライザー1470型」[東陽テクニカ(株)製]を用いて、1Cの電流で電圧3.8Vまで充電し、10分間の休止後、1Cの電流で電圧2.0Vまで放電し、この充放電を繰り返した。この時の初回充電時の電池容量と50サイクル目充電時の電池容量を測定し、下記式から充放電サイクル特性を算出した。数値が大きい程、充放電サイクル特性が良好であることを示す。

30

高電圧充放電サイクル特性(%) = (50サイクル目充電時の電池容量 / 初回充電時の電池容量) × 100

【0116】

<高温保存特性の評価>

充放電測定装置「バッテリーアナライザー1470型」[東陽テクニカ(株)製]を用いて、1Cの電流で電圧3.8Vまで充電し、10分間の休止後、1Cの電流で電圧2.0Vまで放電し容量を測定した(初回電池容量)。更に1Cの電流で電圧3.8Vまで充電し、85℃で7日間保存後、1Cの電流で電圧2.0Vまで放電を行い、電池容量を測定した(高温保存後電池容量)。下記式から高温保存特性を算出する。数値が大きいほど、高温保存特性が良好であることを示す。

40

高温保存特性(%) = (高温保存後電池容量 / 初回電池容量) × 100

【0117】

<実施例45~52、比較例10~12>

リチウムイオンキャパシタ、電解液の評価

上記電極保護膜形成剤(B)または比較電極保護膜形成剤(B')を表3に示した配合部数で含有するリチウムイオンキャパシタ用電解液を使用したリチウムイオンキャパシタを下記の方法で作製した。

電極の場合と同様に、上記の方法で高電圧充放電サイクル特性及び高温保存特性を評価した結果を表3に示した。

【0118】

50

【電解液の作製】

プロピレンカーボネート 87.5 部からなる非水溶媒 (F) に、表 3 に示した部数で電極保護膜形成剤 (B) を配合し、そこに 12 重量% となるように電解質 (E) としての LiPF₆ を溶解させ、実施例 45 ~ 52 の電解液を調製した。

【0119】

< 比較例 10 >

電極保護膜形成剤 (B) を添加しないこと以外は実施例 45 と同様の方法で比較例 10 の電解液を調製した。

【0120】

< 比較例 11 >

電極保護膜形成剤 (B) の代わりに比較添加剤としてメチルフェニルスルフィド (B' - 1) 0.5 部を添加すること以外は実施例 45 と同様の方法で比較例 11 の電解液を調製した。

【0121】

< 比較例 12 >

電極保護膜形成剤 (B) の代わりに比較添加剤として 1, 3 - プロパンスルトン (B' - 2) 0.5 部を添加すること以外は実施例 45 と同様の方法で比較例 12 の電解液を調製した。

【0122】

[正極の作製]

正極活物質として、アルカリ賦活法によって得られた比表面積が約 2200 m² / g である活性炭を用いた。活性炭粉末、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンを、それぞれ重量比 80 : 10 : 10 の割合となるように混合し、この混合物を、溶媒である 1 - メチル - 2 - ピロリドン中に添加し、攪拌混合してスラリーを得た。このスラリーを、厚さ 30 μm のアルミニウム箔の上にドクターブレード法で塗布し、仮乾燥した後、電極サイズが 20 mm × 30 mm となるように切り取った。電極の厚みは約 50 μm であった。セルの組み立て前には、真空中で 120、10 時間乾燥しリチウムイオンキャパシタ用の正極を作製した。

【0123】

[負極の作製]

平均粒子径約 8 ~ 12 μm の黒鉛粉末 80 部、アセチレンブラック 10 部、及びポリフッ化ビニリデン 10 部を混合し、この混合物を溶媒である 1 - メチル - 2 - ピロリドンに添加して攪拌混合し、スラリーを得た。このスラリーを、厚さ 18 μm の銅箔の上にドクターブレード法で塗布し、仮乾燥した後、電極サイズが 20 mm × 30 mm となるように切り取った。電極の厚みは、約 50 μm であった。さらに真空中で 120、5 時間乾燥した。得られた電極と、リチウム金属箔を、セパレータ (ポリプロピレン製不織布) で挟んでピーカーセルにセットし、負極理論容量の約 75 % のリチウムイオンを約 10 時間かけて負極に吸蔵させ、リチウムイオンキャパシタ用負極を作製した。

【0124】

[キャパシタセルの組み立て]

上記正極と負極の間に、セパレータ (ポリプロピレン製不織布) を挿入し、これに実施例 45 ~ 52 および比較例 10 ~ 12 の電解液を含浸させ、ポリプロピレンのアルミラミネートフィルムからなる収納ケースに入れて密封しリチウムイオンキャパシタセルを作製した。

【0125】

本発明の電極保護膜形成剤を用いて作製したリチウム二次電池及びリチウムイオンキャパシタは、充放電サイクル性能及び高温貯蔵特性に優れている。スルトンのみの場合に比べてウレタン結合などの結合 (Y) を有する化合物が優れた特性を示した理由としては、極性の高い結合 (Y) が活物質表面に吸着して、スルトンなどが活物質表面での電解液の酸化分解反応を抑制したためと考える。またさらに重合性不飽和結合 (X) を有する場合

10

20

30

40

50

、さらに充放電特性などが好ましかったがこれは上記官能基の効果に加え（X）が重合膜を活物質表面に形成したためと考える。

【産業上の利用可能性】

【0126】

本発明の電極保護膜形成剤（B）を使用した電極及び電解液は高電圧下での充放電サイクル性能及び高温貯蔵特性に優れているため、リチウム二次電池用又はリチウムイオンキャパシタ用の電極及び電解液として有用であり、特に電気自動車用として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/32</i>	<i>(2013.01)</i>	H 0 1 G 11/32
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/64</i>	<i>(2013.01)</i>	H 0 1 G 11/64
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/86</i>	<i>(2013.01)</i>	H 0 1 G 11/86
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/139</i>	<i>(2010.01)</i>	H 0 1 M 4/139
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/46</i>	<i>(2013.01)</i>	H 0 1 G 11/46

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA10 BA16 BA17 CA02 CA08 CA09 CA11 CA20 CB07
CB08 CB11 CB12 CB20 DA09 EA22 FA18 GA18 HA02