

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6326255号
(P6326255)

(45) 発行日 平成30年5月16日(2018.5.16)

(24) 登録日 平成30年4月20日(2018.4.20)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/62 (2006.01)	HO 1 M	4/62 Z
HO 1 M	10/0567 (2010.01)	HO 1 M	10/0567
HO 1 M	10/052 (2010.01)	HO 1 M	10/052
HO 1 G	11/30 (2013.01)	HO 1 G	11/30
HO 1 G	11/64 (2013.01)	HO 1 G	11/64

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-56029 (P2014-56029)
(22) 出願日	平成26年3月19日 (2014.3.19)
(65) 公開番号	特開2015-179588 (P2015-179588A)
(43) 公開日	平成27年10月8日 (2015.10.8)
審査請求日	平成29年2月15日 (2017.2.15)

(73) 特許権者	000002288 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	田邊 史行 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
(72) 発明者	吉田 文平 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

審査官 式部 玲

最終頁に続く

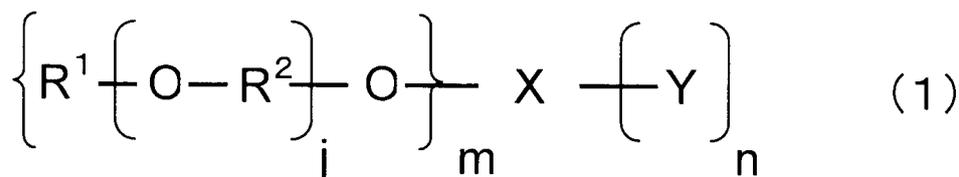
(54) 【発明の名称】 電池用添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物(A)を含有する電池用添加剤であって、前記電池が、非水溶媒(H)を含有する電解液を有する電池である電池用添加剤(B)。

【化1】



[式中 R¹ は分岐鎖を有する炭素数 6 ~ 40 の脂肪族炭化水素基であり同一であっても異なってもよい。R² は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり同一であっても異なってもよい。j は 2 ~ 40 の整数である。X は (m + n) 価の有機基、珪素原子、リン原子、アルカリ金属原子および P = O 基からなる群より選ばれる 1 種であり、Y は炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基および水素原子からなる群より選ばれる 1 種である。X が有機基の場合 m は 1 ~ 4 の整数であり、n は 0 ~ 3 の整数であり、m + n は 1 ~ 4 の整数である。X が珪素原子の場合 m は 1 ~ 4 の整数であり、n は 0 ~ 3 の整数であり、m + n は 4 である。X がリン原子および P = O 基の場合 m は 1 ~ 3 の

整数であり、 n は0～2の整数であり、 $m+n$ は3である。 X がアルカリ金属の場合 m は1、 n は0である。]

【請求項2】

一般式(1)において、 R^1 が、炭素が2級または3級である炭素数6～40の1価の脂肪族炭化水素基である請求項1に記載の電池用添加剤(B)。

【請求項3】

一般式(1)において X がカルボニル基である請求項1または2に記載の電池用添加剤(B)。

【請求項4】

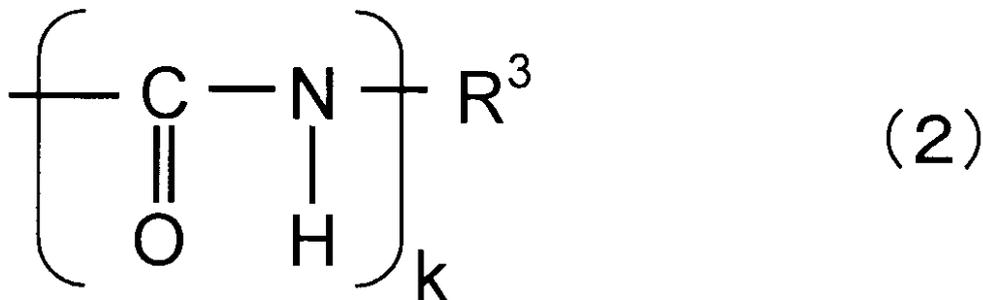
一般式(1)において m が1、 n が1、 X が炭素数1～20の脂肪族炭化水素基である2価の炭化水素基である請求項1または2に記載の電池用添加剤(B)。

10

【請求項5】

一般式(1)において X が下記一般式(2)で表される請求項1または2に記載の電池用添加剤(B)。

【化2】



20

[式中、 R^3 はポリイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた残基である。 k は1～4の整数である。]

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の電池用添加剤(B)を含有する電極。

30

【請求項7】

請求項1～5のいずれか1項に記載の電池用添加剤(B)および非水溶媒(H)を含有する電解液。

【請求項8】

非水溶媒(H)を含有する電解液と、請求項6に記載の電極とを有するリチウムイオン電池。

【請求項9】

請求項7に記載の電解液を有するリチウムイオン電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電池用添加剤、該電池用添加剤を含有する電極および電解液ならびに該電極および電解液のうち少なくともいずれか一方を有するリチウムイオン電池に関する。

【0002】

リチウムイオン電池など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、携帯情報機器分野などにおいて広く利用され、携帯電話、ノート型パソコンを始めとする携帯端末用標準電池としての地位が確立されている。その用途は拡大する一方で、従来用途に加えてハイブリット自動車や電気自動車などへの適用も検討され

50

ており一部では既に実用化されている。これらの更なる普及のためにも二次電池の高容量化、高出力化が求められており様々な技術の適用が試みられている。

【0003】

二次電池の容量を向上させる一つの手法として電極密度の向上がある。活物質を密に充填することでより多くの容量を得ることができる。しかし、電極の密度を上げると電解液が電極中に浸透しにくくなり、理論値よりも少ない容量しか取り出せなくなったり出力特性が悪化するという問題点があった。

【0004】

このような課題を解決するために特許文献1では電極表面に溝を設けることで電解液浸透性を改良できるという技術が開示されている。また特許文献2では活物質の粒径や形状を工夫することで電解液の浸透性を向上させる技術が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-27633号公報

【特許文献2】特開2012-151088号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし特許文献1の手法では溝を設けるために凹凸のついたローラーでプレスするという工程があり新たな設備を導入する必要があるという問題点があった。また特許文献2の手法では浸透性に一定の改善がみられるもののその効果は十分ではなかった。

20

本発明はこれらの問題点を鑑みてなされたものであり、電極への電解液浸透性を向上させることを目的とする。

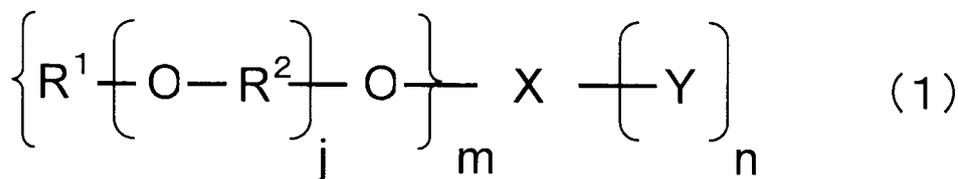
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される化合物(A)を含有する電池用添加剤であって、前記電池が、非水溶媒(H)を含有する電解液を有する電池である電池用添加剤(B)

【化1】

30



[式中R¹は分岐鎖を有する炭素数6~40の脂肪族炭化水素基であり同一であっても異なってもよい。R²は炭素数2~4のアルキレン基であり同一であっても異なってもよい。jは2~40の整数である。Xは(m+n)価の有機基、珪素原子、リン原子、アルカリ金属原子およびP=O基からなる群より選ばれる1種であり、Yは炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基および水素原子からなる群より選ばれる1種である。Xが有機基の場合mは1~4の整数であり、nは0~3の整数であり、m+nは1~4の整数である。Xが珪素原子の場合mは1~4の整数であり、nは0~3の整数であり、m+nは4である。Xがリン原子およびP=O基の場合mは1~3の整数であり、nは0~2の整数であり、m+nは3である。Xがアルカリ金属の場合mは1、nは0である。nが0の場合はYが存在しないことを意味する。]; 該電池用添加剤(B)を含有する電極; 該電池用添加剤(B)および非水溶媒(H)を含有する電解液; 非水溶媒(H)を含有する電解液と、該電極とを有するリチウムイオン電池; 該電池用添加剤(B)および非水溶媒(H)を含有する電解液を有するリチウムイオン電池である。

40

50

【発明の効果】

【0008】

本発明の電池用添加剤を有する電極または電解液を備えるリチウムイオン電池は電解液の電極への浸透性に優れ、サイクル特性と出力特性において優れた効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明の電池用添加剤(B)は上記一般式(1)で表される化合物(A)を含有する。

【0010】

式(1)中、 R^1 は分岐鎖を有する炭素数6~40の脂肪族炭化水素基である。分岐鎖を有する炭化水素基の具体例としては、炭素数1~3のアルキル基を分岐鎖として有する脂肪族炭化水素基および炭素が2級または3級である1価の脂肪族炭化水素基があげられる。

炭素数1~3のアルキル基を分岐鎖として有する脂肪族炭化水素基の具体例としては炭素数1~3のアルキル基を分岐鎖として1~6本有する炭素数7~10の分岐脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは、4,6-ジメチル-1-オクチル基、3,5,5-トリメチル-1-ヘキシル基である。

炭素が2級または3級である1価の脂肪族炭化水素基として好ましいものは炭素数6~40のものであり、より好ましくは炭素数8~30であり、もっとも好ましくは炭素数10~20のものである。

【0011】

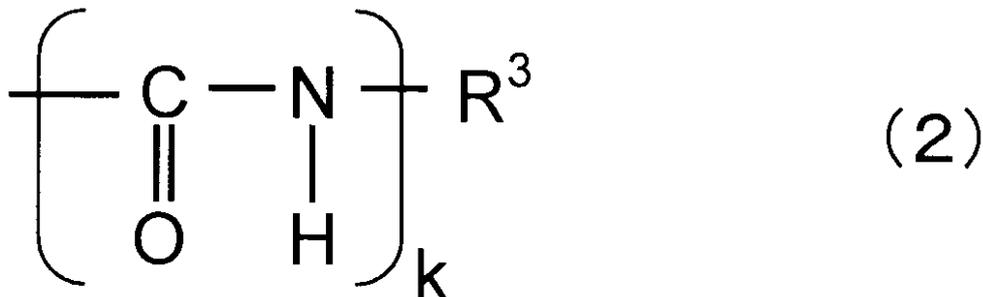
式(1)中、 R^2 は炭素数2~4のアルキレン基である。その具体例としてはエチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,2-、2,3-、及び1,3-ブチレン基、テトラメチレン基があげられる。これらのうち R^2 として特に好ましいものはエチレン基および1,2-プロピレン基である。jは2~40の整数であり、より好ましくは3~30である。

【0012】

式(1)中、Xは(m+n)価の有機基、珪素原子、リン原子、アルカリ金属原子およびP=O基からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、m+nは1~4の整数ある。

(m+n)価の有機基の具体例としては脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、カルボニル基および下記一般式(2)で表される基などがあげられる。

【化2】



[式中、 R^3 はポリイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた残基である。kは1~4の整数である。]

【0013】

式(2)中、 R^3 はポリイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いたk価の残基であり、kは1~4の整数である。ポリイソシアネート化合物の具体例としては炭素数

10

20

30

40

50

2 ~ 20 のモノイソシアネート化合物（例えばエチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ドデシルイソシアネートなど）、炭素数 2 ~ 20 のジイソシアネート化合物（例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタ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、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなど）、炭素数 6 ~ 20 のトリイソシアネート化合物（例えばヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット変性物、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性物など）があげられる。

【0014】

これらのうち X としては電池性能の観点からカルボニル基、一般式 (2) で表される基、珪素原子および P = O 基が好ましく用いられる。

10

【0015】

式 (1) 中、Y は炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基または水素原子である。炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基およびオクタデシル基などがあげられる。炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基の具体例としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ドデシルオキシ基およびオクタデシルオキシ基などがあげられる。これらのうちメチル基、エチル基、メトキシ基およびエトキシ基が電池特性の観点から好ましく用いられる。

【0016】

化合物 (A) は対応するアルコールから既知の手法で容易に合成することが出来る。例えば式 (1) 中の X がカルボニル基である場合、対応するアルコールとエステル化合物とのエステル交換反応などにより合成することが出来る。X が珪素原子、リン原子、P = O 基である場合、これらのハロゲン化物との反応させることにより合成することができる。X が式 (2) で表される基である場合、対応するアルコールとポリイソシアネート化合物との反応により合成することが出来る。

20

【0017】

本発明の電池用添加剤 (B) は化合物 (A) を必須成分として含有し、他の化合物を含有することができるが、他の化合物は含有しないほうが好ましい。(B) が含有していてもよい化合物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、プロパンスルトンおよび - プロモ - - ブチロラクトンなどがあげられる。

30

(B) 中における (A) 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。

【0018】

本発明において、電池とはリチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタ、鉛蓄電池、ニッケル - カドミウム電池およびニッケル水素電池などの電気化学デバイスを含むものとする。

【0019】

本発明の電極は電池用添加剤 (B)、活物質 (D)、結着剤 (E) を含有する。必要に応じて導電助剤 (F) を含有していても良い。

40

本発明の電極は (B)、(D)、(E) および (F) を溶媒に分散させてスラリーを得、該スラリーを集電体上に塗工して溶媒を乾燥させることで与えることができる。

【0020】

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イオン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、正極用の (D) としてはリチウムイオン電池用正極活物質 (D2) およ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。

(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およ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、ニードルコークスおよび石油コークス）、炭素繊維、導電性高分子（例えばポリアセチ

50

レンおよびポリピロール)、スズ、シリコン、および金属合金(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-アルミニウム合金およびリチウム-アルミニウム-マンガン合金等)等が挙げられる。

(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 および LiMn_2O_4)、遷移金属酸化物(例えば MnO_2 および V_2O_5)、遷移金属硫化物(例えば MoS_2 および TiS_2)、および導電性高分子(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-フェニレンおよびポリカルバゾール)等が挙げられる。

(D3)としては活性炭、炭素繊維および導電性高分子(例えばポリアセチレンおよびポリピロール)等が挙げられる。

10

【0021】

結着剤(E)としてはデンプン、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、ポリエチレンおよびポリプロピレン等の高分子化合物が挙げられる。

【0022】

本発明の電極が任意成分として含有する導電助剤(F)としてはカーボンブラック類(例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック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。

20

【0023】

本発明の電極を調製する際に用いる溶媒としては水、N-メチルピロリドン、アセトンおよびトルエンなどがあげられる。

【0024】

本発明の電極における活物質(D)、結着剤(E)、電池用添加剤(B)の合計重量に基づく(D)、(E)、(B)、(F)のそれぞれの好ましい含有量は以下の通りである。

【0025】

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(E)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。

30

(B)の含有量は、電解液の電極への浸透性、電池容量、サイクル特性および出力特性の観点から、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。

導電助剤(F)の含有量は、出力特性の観点から、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。

【0026】

本発明の電解液は電池用添加剤(B)、電解質(G)及び非水溶媒(H)を含有する。本発明の電解液は(B)および(G)を(H)に溶解させることによりえることができる。

40

【0027】

電解質(G)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、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 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。

【0028】

非水溶媒(H)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

50

これらの混合物を用いることができる。

【0029】

非水溶媒(H)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。

環状炭酸エステルの具体例としては、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。

鎖状炭酸エステルの具体例としては、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。

【0030】

本発明の電解液における電池用添加剤(B)、電解質(G)および非水溶媒(H)の合計重量に基づく電池用添加剤(B)、電解質(G)および非水溶媒(H)のそれぞれ好ましい含有量は以下の通りである。

【0031】

(B)の含有量は、電解液の電極への浸透性、電池容量、サイクル特性および出力特性の観点から、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(G)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(H)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。

【0032】

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、電池用添加剤(B)、電解質(G)および非水溶媒(H)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。

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

本発明のリチウムイオン電池は、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、正極また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。

【0036】

リチウムイオン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の微多孔膜、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。

【0037】

リチウムイオン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

10

20

30

40

50

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。

【0038】

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

【実施例】

【0039】

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。

【0040】

<製造例1>

温度計、加熱冷却装置、攪拌機及び滴下ポンペを備えた耐圧反応容器に、4-デカノール158部および水酸化カリウム1.3部を投入し、窒素置換後密閉し100に昇温したあと3mmHgまで減圧し1時間攪拌した。ついで150まで昇温し、圧力が0.5MPaG以下になるように調整しながらエチレンオキサイド440部を5時間かけて滴下後同温度で3時間熟成し、4-デカノールのエチレンオキサイド10モル付加物(a1)をえた。

【0041】

<製造例2>

エチレンオキサイドを880部に変更した以外は製造例1と同様にして行い、4-デカノールのエチレンオキサイド20モル付加物(a2)をえた。

【0042】

<製造例3>

4-デカノール158部を3,5,5-トリメチルヘキサノール144部に変更した以外は製造例1と同様にして行い3,5,5-トリメチルヘキサノールのエチレンオキサイド10モル付加物(a3)をえた。

【0043】

<製造例4>

4-デカノール158部を2-ヘキシルデカノール242部に変更した以外は製造例1と同様にして行い2-ヘキシルデカノールのエチレンオキサイド10モル付加物(a4)をえた。

【0044】

<製造例5>

エチレンオキサイド440部をエチレンオキサイド220部およびプロピレンオキサイド295部に変更した以外は製造例1と同様にして行い、4-デカノールのエチレンオキサイド5モルおよびプロピレンオキサイド5モル付加物(a5)をえた。

【0045】

<比較製造例1>

4-デカノール158部を1-デカノール158部に変更した以外は製造例1と同様にして行い1-デカノールのエチレンオキサイド10モル付加物(a'1)をえた。

【0046】

<実施例1>

化合物(A-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上記製造例1でえた(a1)6.0部とナトリウムメトキシドの1Mメタノール溶液10mlを加え、100に加熱し減圧下メタノールを留去した。室温に戻した後、フラスコに1.5gのヨウ化メチルを加え60で1時間反応させた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成することで化合物(A-1)をえた。(式(1)においてXがメチル基、R¹が4-デシル基、R²がエチ

10

20

30

40

50

レン基、j が 1 0、m が 1、n が 0 である化合物。)

(A - 1) を電池用添加剤 (B - 1) とした

【0047】

<実施例 2>

化合物 (A - 2) 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上記製造例 1 でえた (a 1) 6 . 0 部、無水酢酸 1 . 0 部およびピリジン 0 . 8 部を加え 8 0 で 3 時間反応させた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成することで化合物 (A - 2) をえた。(式 (1) において X がカルボニル基、Y がメチル基、R¹ が 4 - デシル基、R² がエチレン基、j が 1 0、m が 1、n が 1 である化合物。)

10

(A - 2) を電池用添加剤 (B - 2) とした。

【0048】

<実施例 3>

化合物 (A - 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上記製造例 1 でえた (a 1) 6 . 0 部、ジエチルカーボネート 0 . 6 部およびカリウム t - ブトキシド 0 . 1 部を加え 1 2 0 で 1 時間反応させた。その後 1 4 0 まで昇温し、減圧下さらに 2 時間反応させた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成することで化合物 (A - 3) をえた。(式 (1) において X がカルボニル基、R¹ が 4 - デシル基、R² がエチレン基、j が 1 0、m が 2、n が 0 である化合物。)

20

(A - 3) を電池用添加剤 (B - 3) とした。

【0049】

<実施例 4>

化合物 (A - 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上記製造例 1 でえた (a 1) 6 . 0 部、クロロトリエトキシシラン 2 . 0 部およびトリエチルアミン 1 . 4 部を加え 5 0 で 2 時間攪拌した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物 (A - 4) をえた。(式 (1) において X が珪素原子、Y がエチル基、R¹ が 4 - デシル基、R² がエチレン基、j が 1 0、m が 1、n が 3 である化合物。)

30

(A - 4) を電池用添加剤 (B - 4) とした。

【0050】

<実施例 5>

化合物 (A - 5) の合成

クロロトリエトキシシラン 2 . 0 部をオキシ塩化リン 0 . 5 部に変更した以外は実施例 5 と同様にして行い化合物 (A - 5) をえた。(式 (1) において X が P = O 基、R¹ が 4 - デシル基、R² がエチレン基、j が 1 0、m が 3、n が 0 である化合物。)

(A - 5) を電池用添加剤 (B - 5) とした。

【0051】

<実施例 6>

化合物 (A - 6) 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上記製造例 1 でえた (a 1) 6 . 0 部と水素化ナトリウム 6 0 % パラフィン分散体 0 . 4 部を仕込み室温で 1 時間攪拌した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物 (A - 6) をえた。(式 (1) において X がナトリウム原子、R¹ が 4 - デシル基、R² がエチレン基、j が 1 0、m が 1、n が 0 である化合物。)

40

(A - 6) を電池用添加剤 (B - 6) とした。

【0052】

<実施例 7>

化合物 (A - 7) 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上記製造例 1 でえた (a 1) 6 . 0

50

部とヘキサメチレンジイソシアネート 0.8 部を 130 で 4 時間攪拌した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物 (A - 7) をえた。(式 (1) において X が一般式 (2) で表される基、 R^1 が 4 - デシル基、 R^2 がエチレン基、j が 10、m が 2、n が 0 である化合物。)

(A - 7) を電池用添加剤 (B - 7) とした。

【0053】

<実施例 8>

化合物 (A - 8) の合成

(a1) 6.0 部を (a2) 10.4 部に変更した以外は実施例 3 と同様にして行い化合物 (A - 8) をえた。(式 (1) において X がカルボニル基、 R^1 が 4 - デシル基、 R^2 がエチレン基、j が 20、m が 2、n が 0 である化合物。)

(A - 8) を (B - 8) とした。

【0054】

<実施例 9>

化合物 (A - 9) の合成

(a1) 6.0 部を (a3) 5.8 部に変更した以外は実施例 3 と同様にして行い化合物 (A - 9) をえた。(式 (1) において X がカルボニル基、 R^1 が 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル基、 R^2 がエチレン基、j が 10、m が 2、n が 0 である化合物。)

(A - 9) を電池用添加剤 (B - 9) とした。

【0055】

<実施例 10>

化合物 (A - 10) の合成

(a1) 6.0 部を (a4) 6.8 部に変更した以外は実施例 3 と同様にして行い化合物 (A - 10) をえた。(式 (1) において X がカルボニル基、 R^1 が 2 - ヘキシルデシル基、 R^2 がエチレン基、j が 10、m が 2、n が 0 である化合物。)

(A - 10) を電池用添加剤 (B - 10) とした。

【0056】

<実施例 11>

化合物 (A - 11) の合成

(a1) 6.0 部を (a4) 6.7 部に変更した以外は実施例 3 と同様にして行い化合物 (A - 11) をえた。(式 (1) において X がカルボニル基、 R^1 が 4 - デシル基、 R^2 がエチレン基およびプロピレン基、j が 10、m が 2、n が 0 である化合物。)

(A - 11) を電池用添加剤 (B - 11) とした。

【0057】

<比較例 1>

比較用化合物 (A' - 1) の合成

(a1) 6.0 部を (a'1) 6.0 部に変更した以外は実施例 3 と同様にして行い比較用化合物 (A' - 1) をえた。(式 (1) において X がカルボニル基、 R^1 が 1 - デシル基、 R^2 がエチレン基およびプロピレン基、j が 10、m が 2、n が 0 である化合物。)

(A' - 1) を比較用添加剤 (B' - 1) とした。

【0058】

<比較例 2>

製造例 1 で製造した (a1) を比較用化合物 (A' - 2) とした。(式 (1) において X がカルボニル基、 R^1 が 4 - デシル基、 R^2 がエチレン基およびプロピレン基、j が 10、m が 2、n が 0 である化合物。)

(A' - 1) を比較用添加剤 (B' - 1) とした。

【0059】

実施例の電池用添加剤 (B) および比較例の比較用添加剤 (B') を表 1 にまとめる。

【0060】

10

20

30

40

50

【 表 1 】

実施例	比較例	電池用添加剤(B)									
		電池用 添加剤(B)	化合物 (A)	X	Y	R ¹	R ²	m	n	j	k
1	-	B-1	A-1	メチル基	-	4-デシル基	エチレン基	1	0	10	
2	-	B-2	A-2	カルボニル基	メチル基	4-デシル基	エチレン基	1	1	10	
3	-	B-3	A-3	カルボニル基	-	4-デシル基	エチレン基	2	0	10	
4	-	B-4	A-4	珪素原子	エトキシ基	4-デシル基	エチレン基	1	3	10	
5	-	B-5	A-5	P=O基	-	4-デシル基	エチレン基	3	0	10	
6	-	B-6	A-6	ナトリウム原子	-	4-デシル基	エチレン基	1	0	10	
7	-	B-7	A-7	一般式(2)で表される基	-	4-デシル基	エチレン基	2	0	10	2
8	-	B-8	A-8	カルボニル基	-	4-デシル基	エチレン基	2	0	20	
9	-	B-9	A-9	カルボニル基	-	3, 5, 5-トリメチルヘキシル基	エチレン基	2	0	10	
10	-	B-10	A-10	カルボニル基	-	2-ヘキシルデシル基	エチレン基	2	0	10	
11	-	B-11	A-11	カルボニル基	-	4-デシル基	エチレン基 プロピレン基	2	0	10	
-	1	B'-1	A'-1	カルボニル基	-	1-デシル基	エチレン基	2	0	10	
-	2	B'-2	A'-2	水素原子	-	4-デシル基	エチレン基	2	0	10	

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

<実施例 11 ~ 34、比較例 3 ~ 7 >

リチウムイオン電池、電極、電解液の評価

上記二次電池用添加剤 (B) または比較用添加剤 (B') を表 2 に示した配合部数で含有するリチウムイオン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イオン電池を作製した。

以下の方法で充放電サイクル特性および出力特性を評価した結果を表 2 に示した。

【 0 0 6 2 】

【表 2】

実施例	比較例	電池用添加剤(B)	正極(部)	負極(部)	電解液(部)	充放電サイクル特性(%)	出力特性(%)
11	—	B-1	0.2	—	—	91.5	95.2
12	—	B-2	0.2	—	—	92.1	95.5
13	—	B-3	0.2	—	—	90.1	95.8
14	—	B-3	—	0.2	—	93.3	95.4
15	—	B-3	0.2	0.2	0.2	94.5	97.5
16	—	B-4	0.2	—	—	92.1	93.4
17	—	B-5	0.2	—	—	93.1	93.5
18	—	B-6	0.2	—	—	91.4	95.0
19	—	B-7	0.2	—	—	92.8	93.5
20	—	B-8	0.2	—	—	90.8	94.6
21	—	B-9	0.2	—	—	93.1	96.6
22	—	B-10	0.2	—	—	90.0	92.3
23	—	B-11	0.2	—	—	91.8	93.2
24	—	B-1	—	—	0.2	92.6	97.2
25	—	B-2	—	—	0.2	92.1	94.7
26	—	B-3	—	—	0.2	92.3	95.6
27	—	B-4	—	—	0.2	90.7	95.3
28	—	B-5	—	—	0.2	93.0	94.0
29	—	B-6	—	—	0.2	91.4	92.4
30	—	B-7	—	—	0.2	90.1	95.3
31	—	B-8	—	—	0.2	90.5	91.3
32	—	B-9	—	—	0.2	94.1	97.0
33	—	B-10	—	—	0.2	90.2	92.3
34	—	B-11	—	—	0.2	91.0	93.9
—	3	—	—	—	—	73.2	65.8
—	4	B'-1	0.2	—	—	82.1	80.5
—	5	B'-2	0.2	—	—	65.1	75.8
—	6	B'-1	—	—	0.2	80.9	75.9
—	7	B'-2	—	—	0.2	59.2	65.1

【 0 0 6 3 】

[リチウムイオン電池用正極の作製]

LiCoO₂ 粉末 90.0 部、ケチエンブラック [シグマアルドリッチ (株) 製] 5 部、ポリフッ化ビニリデン [シグマアルドリッチ (株) 製] 5 部および表 2 に示した部数の (B) または (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℃で1時間乾燥させた後、更に減圧下(1.3kPa)、80℃で2時間乾燥して、15.95mmに打ち抜き、実施例11~34および比較例3~7のリチウムイオン電池用正極を作製した。

【0064】

[リチウムイオン電池用負極の作製]

平均粒子径約8~12μm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部および表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20μm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(1.3kPa)、80℃で2時間乾燥して、16.15mmに打ち抜き、プレス機で厚さ30μmにして実施例11~34および比較例3~7のリチウムイオン電池用負極を作製した。

10

【0065】

[リチウムイオン電池用電解液の調製]

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(B)または(B')を配合し、そこに12重量%となるように電解質としてのLiPF₆を溶解させ、実施例11~34および比較例3~7の電解液を調製した。

【0066】

[リチウムイオン電池の作製]

2032型コインセル内の両端に、実施例11~34、比較例3~7の正極およ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、リチウムイオン電池用セルを作製した。エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(体積比率1:1)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。以下の方法で高電圧充放電サイクル特性を評価した結果を表2に示した。

20

【0067】

<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、0.1Cの電流で電圧4.3Vまで充電し、10分間の休止後、0.1Cの電流で電池電圧を3.5V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

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

【0068】

<出力特性の評価>

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、0.1Cの電流で電圧4.3Vまで充電し、10分間の休止後、0.1Cの電流で電圧を3.0Vまで放電し、放電容量(以下0.1C放電容量と記載)を測定した。次に0.1Cの電流で電圧4.3Vまで充電し、10分間の休止後、1Cの電流で電圧を3.0Vまで放電し容量(以下1C放電容量と記載)を測定し、下記式から1C放電時の容量維持率を算出する。数値が大きい程、出力特性が良好であることを示す。

40

1C放電時の容量維持率(%) = (1C放電容量 / 0.1C放電容量) × 100

【0069】

<実施例35~47、比較例9~11>

電解液の電極への浸透性評価

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3に示した部数で(B)または(B')を配合し、そこに12重量%となるように電解質としてのLiPF₆を溶解させ、実施例35~47および比較例9~11の電解

50

液を調製した。

上記比較例 3 において調製した正極および負極上にこれらの電解液を 50 μ l たらし、液が電極にしみこむまでの時間を測定した。結果を表 3 に示す。しみこむまでの時間が短いほど浸透性に優れていることを示す。

: 15 分以内

: 30 分以内

: 1 時間以内

× : 1 時間以上

【 0 0 7 0 】

【表 3】

10

実施例	比較例	電池用添加剤(B)	添加量	正極浸透性	負極浸透性
35	—	B-1	0.2	○	○
36	—	B-2	0.2	○	○
37	—	B-3	0.1	○	○
38	—	B-3	0.2	○	◎
39	—	B-3	1	◎	◎
40	—	B-4	0.2	○	○
41	—	B-5	0.2	◎	○
42	—	B-6	0.2	○	○
43	—	B-7	0.2	◎	○
44	—	B-8	0.2	○	○
45	—	B-9	0.2	◎	◎
46	—	B-10	0.2	○	○
47	—	B-11	0.2	◎	○
—	8	—	—	×	×
—	9	B'-1	0.2	△	△
—	10	B'-2	0.2	○	△

20

30

【 0 0 7 1 】

上記実施例 11 ~ 34 および比較例 3 ~ 7 より本発明の電池用添加剤 (B) を含有する電極および / または電解液を備えるリチウムイオン電池は充放電サイクル特性および出力特性に優れていることが判った。充放電サイクル性能が向上する原因としては、電解液の電極への浸透性が改善されることによりリチウムイオンが移動しやすくなり電池抵抗が低下したためと考える。電池抵抗が低下すると過電圧がかかりにくくなり電解液の酸化分解を抑制できる。また出力特性が改善された理由としては電池抵抗が低下したためと考える。これらの結果は実施例 35 ~ 47 および比較例 9 ~ 11 に示す浸透性の評価結果とおおむね一致していることが分かる。

40

比較用添加剤 (B' - 1) の電池特性が本発明の添加剤 (B) に劣る理由としては電解液の浸透性向上能が低いためと考える。また比較例 5 および 7 の (B' - 2) において浸透性に一定の効果があるにも関わらず電池特性が悪化しているのは末端に残った水酸基が電極上で酸化あるいは還元分解されたためと考える。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 2 】

本発明の電池用添加剤 (B) を使用した電極および電解液は、リチウムイオン電池および

50

チウムイオンキャパシタなどの電気化学デバイス用に有用であり、特に電気自動車用リチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタに好適である。また、本発明において開示した以外の電気化学デバイス（電気二重層キャパシタ、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、空気電池、アルカリ電池等）についても適用可能である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-039569(JP,A)
国際公開第01/078171(WO,A1)
特開2011-040311(JP,A)
特開2002-324578(JP,A)
特開2007-221111(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62
H01M 10/00 - 10/34
H01G 11/00 - 11/86