

(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2017-168347

(P2017-168347A)

(43) 公開日 平成29年9月21日(2017.9.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5E078
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5H029
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 G 11/64 (2013.01)	HO 1 G 11/64	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-53468 (P2016-53468)
 (22) 出願日 平成28年3月17日 (2016.3.17)

(71) 出願人 000236953
 富山薬品工業株式会社
 東京都中央区日本橋本町一丁目2番6号
 (74) 代理人 100090918
 弁理士 泉名 謙治
 (74) 代理人 100082887
 弁理士 小川 利春
 (74) 代理人 100181331
 弁理士 金 鎮文
 (74) 代理人 100183597
 弁理士 比企野 健
 (72) 発明者 寧 太陸
 茨城県神栖市砂山14-2 富山薬品工業株式会社内

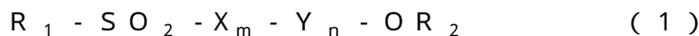
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス用非水電解液

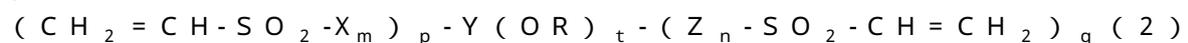
(57) 【要約】

【課題】電気抵抗を低下させ、かつサイクル特性に優れた蓄電デバイス用の非水電解液及び蓄電デバイスを提供する。

【解決手段】非水溶媒に電解質を溶解してなる蓄電デバイス用非水電解液であって、前記電解質が前記非水溶媒に溶解するリチウム塩であり、かつ下記式(1)及び式(2)で表される有機スルホン化合物からなる群から選ばれる1種以上を含有する蓄電デバイス用非水電解液。



(R₁ は炭素数が1~6のアルキル基等、R₂ は炭素数が1~6のアルキル基等、Xはフェニレン基等、Yはカルボニル基又はスルホニル基、m、nは0又は1~3、m+n=2)



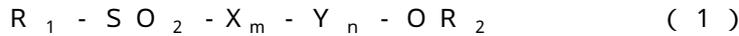
(X、Y、Zは、フェニレン基等、Rは水素原子等、m、n、p、q、tは0又は1~4、p+q=1、m+n=1)

【選択図】なし

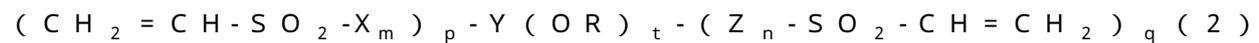
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水溶媒に電解質を溶解してなる蓄電デバイス用非水電解液であって、前記電解質が前記非水溶媒に溶解するリチウム塩であり、かつ下記式(1)で表される有機スルホン化合物及び式(2)で表される有機スルホン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする蓄電デバイス用非水電解液。



(R_1 は、炭素数が1~6のアルキル基若しくは炭素数が2~6のアルケニル基、フェニル基又はハロゲン原子である。 R_2 は、炭素数が1~6のアルキル基若しくは炭素数が2~6のアルケニル基、フェニル基又はシリル基である。 X は、フェニレン基、又は炭素数が1~6のアルキレン基である。 Y は、カルボニル基又はスルホニル基である。 m 、 n は、それぞれ独立に、0又は1~3の整数であり、 $m+n \geq 2$ である。)



(X 、 Y 、 Z は、それぞれ独立して、フェニレン基、又は炭素数が1~4のアルキレン基である。 R は、水素原子、フェニル基、又は炭素数が1~6のアルキル基である。 m 、 n 、 p 、 q 、 t は、それぞれ独立に、0又は1~4の整数であり、 $p+q \geq 1$ であり、 $m+n \geq 1$ である。)

【請求項 2】

式(1)の R_1 が、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基である請求項1に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 3】

式(1)の X が、フッ素原子で置換されたアルキレン基である請求項1又は2に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 4】

式(1)の R_2 がシリル基である請求項1~3のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 5】

式(2)において、 $p+q \geq 2$ である請求項1に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 6】

前記式(1)で表される有機スルホン化合物が、メタンスルホニル酢酸メチル、メタンスルホニル酢酸エチル、エタンスルホニル酢酸メチル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸メチル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸トリメチルシリル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸トリメチルシリルメチル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)スルホン酸トリメチルシリル、又はジフルオロ(フルオロスルホニル)スルホン酸トリメチルシリルメチルである請求項1~5のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 7】

前記式(2)で表される有機スルホン化合物が、1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン、テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン、1,2-ビス(ビニルスルホニル)プロパン-2-ジオール、又は1,2-ビス(ビニルスルホニルメチル)ベンゼンである請求項1~5のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 8】

前記有機スルホン化合物を0.0001~10質量%含有する請求項1~7のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 9】

前記非水溶媒が、鎖状炭酸エステル、飽和環状炭酸エステル、及び不飽和環状炭酸エステルを含有する請求項1~8のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項10】

鎖状炭酸エステル、飽和環状炭酸エステル、及び不飽和環状炭酸エステルの含有量が、それぞれ、30～80質量%、10～50質量%、及び0.01～5質量%である請求項9に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項11】

前記リチウム塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ からなる群より選ばれる少なくとも1種のリチウム塩である請求項1～10のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

10

【請求項12】

さらに、含硫黄化合物（前記式(1)又は式(2)で表される有機スルホン化合物を除く）、環状酸無水物、カルボン酸化合物、及び含ホウ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の添加物を含有する請求項1～11のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項13】

前記含硫黄化合物が、1,3-プロパンスルトン(PS)、プロペンスルトン、エチレンサルファイト、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンジスルホン酸ジメチル、メタンジスルホン酸ジエチル、メタンジスルホン酸ジプロピル、メタンジスルホン酸ビス(トリフルオロメチル)、メタンジスルホン酸ビス(トリメチルシリル)、メチレンメタンジスルホン酸、メタンジスルホン酸エチレン、メタンジスルホン酸プロピレン、エチレンジスルホン酸メチレン、エチレンジスルホン酸エチレン、エタンジスルホン酸ジメチル、エタンジスルホン酸ジエチル、エタンジスルホン酸ビス(トリフルオロメチル)、エタンジスルホン酸ビス(トリメチルシリル)、プロパンジスルホン酸ジメチル、プロパンジスルホン酸ジエチル、プロパンジスルホン酸メチレン、プロパンジスルホン酸エチレン、1,5-ナフタレンジスルホン酸ジメチル、ブタンジスルホン酸ジメチル、ブタンジスルホン酸ジエチル、5-ビニル-ヘキサヒドロ1,3,2-ベンゾジオキサチオール-2-オキシド、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート、1,3-ブタンジオールジメタンスルホネート、N,N-ジメチルメタンスルホンアミド、N,N-ジエチルメタンスルホンアミド、ジビニルスルホン、1,2-ビス(ビニルスルホニル)メタンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項12に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

20

30

【請求項14】

前記カルボン酸化合物が、シュウ酸リチウム、マロン酸リチウム、ジフルオロマロン酸リチウム、コハク酸リチウム、テトラフルオロコハク酸リチウム、アジピン酸リチウム、グルタル酸リチウム、アセトンジカルボン酸リチウム、2-オキシ酪酸リチウム、オキサリ酢酸リチウム、2-オキシグルタル酸リチウム、アセト酢酸リチウム、3-オキシシクロブタンカルボン酸、3-オキシシクロペンタンカルボン酸、2-オキシ吉草酸リチウム、ビルビン酸リチウム、グリオキシル酸リチウム、3,3-ジメチル-2-オキシ酪酸リチウム、2-ヒドロキシプロピオン酸リチウム、2-メチル乳酸リチウム、酒石酸リチウム、シアノ酢酸リチウム、2-メルカプトプロピオン酸リチウム、メチレンビス(チオグリコール酸)チオジこはく酸リチウム、3-(メチルチオ)プロピオン酸リチウム、3,3'-チオジプロピオン酸リチウム、ジチオジグリコール酸リチウム、2,2'-チオジグリコール酸リチウム、チアゾリジン-2,4-ジカルボン酸リチウム、及びアセチルチオ酢酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項12に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

40

【請求項15】

前記環状酸無水物が、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネ

50

ン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2 - フェニルグルタル酸無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、フルオロコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物等のカルボン酸無水物、1 , 2 - エタンジスルホン酸無水物、1 , 3 - プロパンジスルホン酸無水物、1 , 4 - ブタンジスルホン酸無水物、1 , 2 - ベンゼンジスルホン酸無水物、テトラフルオロ - 1 , 2 - エタンジスルホン酸無水物、ヘキサフルオロ - 1 , 3 - プロパンジスルホン酸無水物、オクタフルオロ - 1 , 4 - ブタンジスルホン酸無水物、3 - フルオロ - 1 , 2 - ベンゼンジスルホン酸無水物、4 - フルオロ - 1 , 2 - ベンゼンジスルホン酸無水物からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項12に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

10

【請求項16】

前記含ホウ素化合物が、 $LiBF_2(C_2O_4)$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 $LiBF_2(CO_2CH_2CO_2)$ 、 $LiB(CO_2CH_2CO_2)_2$ 、 $LiB(CO_2CF_2CO_2)_2$ 、 $LiBF_2(CO_2CF_2CO_2)$ 、 $LiBF_3(CO_2CH_3)$ 、 $LiBF_3(CO_2CF_3)$ 、 $LiBF_2(CO_2CH_3)_2$ 、 $LiBF_2(CO_2CF_3)_2$ 、 $LiBF(CO_2CH_3)_3$ 、 $LiBF(CO_2CF_3)_3$ 、 $LiB(CO_2CH_3)_4$ 、 $LiB(CO_2CF_3)_4$ 、 $Li_2B_2O_7$ 、及び $Li_2B_2O_4$ からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項12に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項17】

請求項1~16のいずれか1項に記載の非水電解液を使用する蓄電デバイス。

20

【請求項18】

蓄電デバイスがリチウム二次電池である請求項17に記載の蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池などの蓄電デバイス用非水電解液に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートパソコンなどに代表される携帯用電子端末等の種々の携帯電子機器の普及に伴い、それらの電源として二次電池は重要な役割を果たしている。これらの二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系電池、非水電解液電池が挙げられる。なかでも、リチウム等を吸蔵、放出できる正極及び負極と非水電解液とからなる非水電解液二次電池は、高電圧で高エネルギー密度を有し、安全性に優れ、環境問題などの点で、他の二次電池と比較して様々な利点を有している。

30

【0003】

現在、実用化されている非水電解液二次電池としては、例えば、正極活物質としてリチウムと遷移金属との複合酸化物を用い、負極活物質としてリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料を用いたリチウムイオン二次電池が挙げられる。リチウムイオン二次電池の負極活物質では、優れたサイクル特性を有する材料としては、炭素材料が挙げられる。炭素材料のなかでも、黒鉛材料は単位体積あたりのエネルギー密度を向上できる材料として期待されている。

40

【0004】

また、リチウムイオン二次電池の特性向上のため、負極/正極の特性のみならず、リチウムイオンの移送を担う非水電解液の特性の向上が求められている。かかる非水電解液としては、非プロトン性有機溶媒に、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ などのリチウム塩を混合した非水溶液が用いられている(非特許文献1)。非プロトン性有機溶媒の代表例として、カーボネート類が知られており、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの各種のカーボネート化合物の使用が提案されている(特許文献1、2)。

【0005】

50

一方、非水電解液の電解質としては、前記 LiBF_4 、 LiPF_6 などが溶解された非水電解液は、リチウムイオンの移送を表す導電率が高く、かつ LiBF_4 、 LiPF_6 などの酸化分解電圧が高いために、高電圧において安定であることが知られており、リチウムイオン二次電池の有する高電圧、高エネルギー密度という特性を引き出すことに寄与している。

【0006】

一方、リチウムイオン二次電池などの非水電解液二次電池を各電源として使用するに当たっては、非水電解液に対しては、その電気抵抗を低下させてリチウムイオンの伝導性を高め、また、充電、放電を繰り返した後も、電池容量の低下を抑制し、高容量を維持する、所謂サイクル特性を高める高寿命化が求められている。

10

【0007】

かかる目的を達成するため、非水電解液について、従来から、電解質であるリチウム塩の構造を特定化することや、特定の化合物を添加することが種々提案されている。

例えば、特許文献3には、非水電解液中に、特定構造を有するビニルスルホン誘導体を添加すること、特許文献4には、特定の構造を有する二官能酸リチウム塩以外のリチウム塩であって、ホウ素原子を有さないリチウム塩を添加することが知られている。

しかし、従来の非水電解液は、コストの点も含めて必ずしも十分に満足できものではなく、蓄電デバイス用の非水電解液には、そのためのさらなる技術が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0008】

【特許文献1】特開平4-184872号公報

【特許文献2】特開平10-27625号公報

【特許文献3】特開平11-329494号公報

【特許文献4】特開平2014-22334号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、非水電解液中における電解質の溶解性を高めて、非水電解液の電気抵抗を低下させるとともに、多数回の充電、放電を繰り返した後も、高容量を維持する、所謂サイクル特性を高めたリチウムイオン二次電池などの蓄電デバイス用の非水電解液、及び、該非水電解液を使用した蓄電デバイスの提供を目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

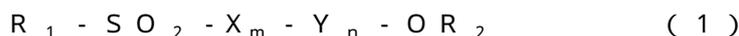
本発明者らは、種々研究を重ねたところ、下記式(1)で表される有機スルホン化合物又は式(2)で表される有機スルホン化合物を含有する非水電解液が、上記の目的を達成のために効果的であることを見出した。すなわち、かかる有機スルホン化合物は、非水電解液におけるリチウム電解質の溶解性を高めて、非水電解液の電気抵抗を低下させるだけでなく、充電、放電を繰り返した後も、高容量を維持し、所謂サイクル特性を高めることを見出した。

40

【0011】

本発明は、上記の新たな知見に基づくものであり、下記の要旨を有する。

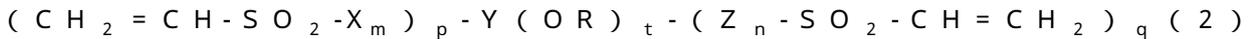
(1) 非水溶媒に電解質を溶解してなる蓄電デバイス用非水電解液であって、前記電解質が前記非水溶媒に溶解するリチウム塩であり、かつ下記式(1)で表される有機スルホン化合物及び式(2)で表される有機スルホン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする蓄電デバイス用非水電解液。



(R_1 は、炭素数が1~6のアルキル基若しくは炭素数が2~6のアルケニル基、フェニ

50

ル基又はハロゲン原子である。R₂は、炭素数が1～6のアルキル基若しくは炭素数が2～6のアルケニル基、フェニル基又はシリル基である。Xは、フェニレン基、又は炭素数が1～6のアルキレン基である。Yは、カルボニル基又はスルホニル基である。m、nは、それぞれ独立に、0又は1～3の整数であり、m+n=2である。)



(X、Y、Zは、それぞれ独立して、フェニレン基、又は炭素数が1～4のアルキレン基である。Rは、水素原子、フェニル基、又は炭素数が1～6のアルキル基である。m、n、p、q、tは、それぞれ独立に、0又は1～4の整数であり、p+q=1であり、m+n=1である。)

(2)式(1)のR₁が、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基である上記(1)に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

(3)式(1)のXが、フッ素原子で置換されたアルキレン基である上記(1)又は(2)に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

(4)式(1)のR₂が、シリル基である上記(1)～(3)のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

(5)式(2)において、p+q=2である上記(1)に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【0012】

(6)前記式(1)で表される有機スルホン化合物が、メタンスルホン酢酸メチル、メタンスルホン酢酸エチル、エタンスルホン酢酸メチル、ジフルオロ(フルオロスルホン)酢酸メチルジフルオロ(フルオロスルホン)酢酸トリメチルシリル、ジフルオロ(フルオロスルホン)酢酸トリメチルシリルメチル、ジフルオロ(フルオロスルホン)スルホン酸トリメチルシリル、又はジフルオロ(フルオロスルホン)スルホン酸トリメチルシリルメチルである上記(1)～(5)のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

(7)前記式(2)で表される有機スルホン化合物が、1,2-ビス(ビニルスルホン)アセトアミドエタン、テトラキス(ビニルスルホン)メタン、1,2-ビス(ビニルスルホン)プロパン-2-ジオール、又は1,2-ビス(ビニルスルホン)ベンゼンである上記(1)～(5)のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

(8)前記有機スルホン化合物を0.0001～10質量%含有する上記(1)～(7)のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

(9)前記非水溶媒が、鎖状炭酸エステル、飽和環状炭酸エステル、及び不飽和環状炭酸エステルを含有する上記(1)～(8)のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

(10)前記鎖状炭酸エステル、前記飽和環状炭酸エステル、及び前記不飽和環状炭酸エステルの含有量が、それぞれ、30～80質量%、10～50質量%、及び0.01～5質量%である上記(9)に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【0013】

(11)前記リチウム塩が、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₂F₅SO₂)、及びLiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)からなる群より選ばれる1種以上である上記(1)～(10)のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

(12)更に、含硫黄化合物(前記式(1)又は式(2)で表される有機スルホン化合物を除く)、環状酸無水物、カルボン酸化合物、及び含ホウ素化合物からなる群から選ばれる1種以上の添加物を含有する上記(1)～(11)のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

(13)上記(1)～(12)のいずれかに記載の非水電解液を使用する蓄電デバイス。

(14)蓄電デバイスがリチウムイオン二次電池である上記(13)に記載の蓄電デバイス。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0014】

本発明の非水電解液は、非水電解液におけるリチウム電解質の溶解性を高めて、非水電解液の電気抵抗を低下させるだけでなく、充電、放電を繰り返した後も、高容量を維持し、所謂サイクル特性を高める。このため、良好な初期特性、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池などの蓄電デバイス用の非水電解液が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0015】

<非水溶媒>

本発明の非水電解液で使用する非水溶媒は、種々のものを用いることができる。例えば、非プロトン性極性溶媒が好ましい。その具体例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネートなどの環状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどのラクトン；スルホランなどの環状スルホン；テトラヒドロフラン、ジオキサンの環状エーテル；エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；アセトニトリルなどのニトリル；ジメチルエーテルなどの鎖状エーテル；プロピオン酸メチルなどの鎖状カルボン酸エステル；ジメトキシエタンなどの鎖状グリコールエーテル；1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、エトキシ-2,2,2-トリフルオロエトキシ-エタン($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)等のフッ素置換エーテル；などが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0016】

非水溶媒としては、イオン伝導性の観点から、環状カーボネート、鎖状カーボネートなどのカーボネート系溶媒を用いることがより好ましい。カーボネート系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートを組合せて用いることがさらに好ましい。環状カーボネートとしては、上記のなかでも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート又はフルオロエチレンカーボネートが好ましい。鎖状カーボネートとしては、上記のなかでも、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートが好ましい。カーボネート系溶媒を用いる場合、電池物性改善の点から、必要に応じて、ニトリル系化合物、スルホン系化合物等の別の非水溶媒をさらに添加することができる。

【0017】

非水溶媒として、本発明では、特に、鎖状炭酸エステル、飽和環状炭酸エステル、及び不飽和環状炭酸エステルを含有するのが好ましい。かかる3種の炭酸エステルを含有する場合には、本発明の効果を発揮する以上特に好ましい。本発明で使用される非水溶媒は、非水電解液中で、鎖状炭酸エステル、飽和環状炭酸エステル、及び不飽和環状炭酸エステルが、それぞれ、30~80質量%、10~50質量%、及び0.01~5質量%含まれることが好ましく、なかでも、それぞれ、50~70質量%、20~30質量%、及び0.1~2質量%含まれることがより好ましい。

【0018】

鎖状炭酸エステルが30質量%よりも少ない場合には、電解液の粘度が上昇し、加えて、低温で凝固してしまうため、十分な特性が得られなくなる。逆に、80質量%よりも多い場合には、リチウム塩の解離度/溶解度が低下し、電解液のイオン電導度が低下してしまう。飽和環状炭酸エステルが10質量%よりも少ない場合には、リチウム塩の解離度/

10

20

30

40

50

溶解度が低下し、電解液のイオン電導度が低下する。逆に、50質量%よりも多い場合には、電解液の粘度が上昇し、さらに、低温で凝固してしまうため、十分な特性が得られなくなる。

また、不飽和環状炭酸エステルが0.01質量%よりも少ない場合には、負極表面に良好な被膜が形成されなくなるためサイクル特性が低下する。逆に、5質量%よりも多い場合には、例えば、高温保存時に電解液がガス発生しやすい状態となり、電池内の圧力が上昇するなど実用上好ましくない状態になる。

【0019】

本発明で使用される鎖状炭酸エステルとしては、例えば、総炭素数が3～9の鎖状カーボネートが挙げられる。具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジ-t-ブチルカーボネート、n-ブチルイソブチルカーボネート、n-ブチル-t-ブチルカーボネート、イソブチル-t-ブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、t-ブチルメチルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、t-ブチルエチルカーボネート、n-ブチル-n-プロピルカーボネート、イソブチル-n-プロピルカーボネート、t-ブチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルイソプロピルカーボネート、イソブチルイソプロピルカーボネート、t-ブチルイソプロピルカーボネート等を挙げることができる。これらのなかで、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はメチルエチルカーボネートが好ましいが、特に限定されるものではない。またこれら鎖状炭酸エステルは2種類以上混合してもよい。

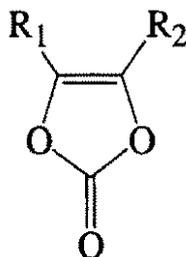
【0020】

本発明で使用される飽和環状炭酸エステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。このなかで、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート又はフルオロエチレンカーボネートがより好ましい。プロピレンカーボネートを使用することにより、幅広い温度範囲にて、安定した非水電解液を提供することができる。これら飽和環状炭酸エステルは2種類以上混合してもよい。

【0021】

また、本発明で使用される不飽和環状炭酸エステルとしては、下記の一般式(1)で表されるビニレンカーボネート誘導体が挙げられる。

【化1】



..... (I)

【0022】

上記一般式(1)において、R₁及びR₂は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～12のアルキル基である。なかでも、R₁及びR₂は、水素原子が好ましい(式(1)の化合物がビニレンカーボネートである)。

【0023】

上記ビニレンカーボネート誘導体の具体例として、ビニレンカーボネート、フルオロビ

10

20

30

40

50

ニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、フルオロメチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、プロピルビニレンカーボネート、ブチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ジプロピルビニレンカーボネートなどが挙げられるが、これらに限定されない。

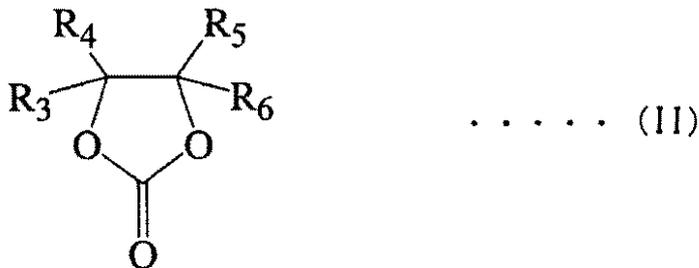
【0024】

これらの化合物のなかでも、ビニレンカーボネートが効果的であり、かつコスト的にも有利である。なお、上記ビニレンカーボネート誘導体は、1種単独でも、混合して用いることも可能である。

本発明で使用される別の不飽和環状炭酸エステルとしては、下記の一般式(II)で表されるアルケニルエチレンカーボネートが挙げられる。

【0025】

【化2】



【0026】

上記式(II)において、 $R_3 \sim R_6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子を含んでもよい炭素数1~12の炭化水素基、又は炭素数2~12のアルケニル基であり、その内少なくとも一つは炭素数2~12のアルケニル基である。なかでも、 $R_3 \sim R_6$ のうちの一つがビニル基であり、残りが水素原子であるアルケニルエチレンカーボネート(式(II)の化合物が4-ビニルエチレンカーボネート)が好ましい。

【0027】

上記アルケニルエチレンカーボネートの具体例としては、4-ビニルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-n-プロピルエチレンカーボネートなどが挙げられる。

【0028】

本発明で使用される非水溶媒には、上記の成分のほかに、他の各種溶媒が含まれていてもよい。これらの他の各種溶媒としては、例えば、環状カルボン酸エステル、総炭素数3~9の鎖状エステル、総炭素数3~6の鎖状エーテルなどが挙げられる。これらの他の各種溶媒は、非水電解液中、好ましくは0.2~10質量%、特に好ましくは0.5~5質量%含有される。

【0029】

環状カルボン酸エステルのうち、総炭素数3~9のラクトン化合物としては、例えば、
 - ブチロラクトン、
 - バレロラクトン、
 - カプロラクトン、
 - カプロラクトン等を挙げることができる。これらのなかで、
 - ブチロラクトン又は
 - バレロラクトンがより好ましいが、特に限定されるものではない。また、これら環状カルボン酸エステルは2種類以上混合してもよい。

【0030】

総炭素数3~9の鎖状エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-t-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-プロピル、プロピオン酸-イソプロピル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸-t-ブチルを挙げることができる。これらのなかで、酢酸エチル、プロピオン酸メチル又はプロピオン酸エチルが好ましい。

10

20

30

40

50

【0031】

総炭素数3～6の鎖状エーテルとしては、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシメトキシエタン等を挙げることができる。これらのなかで、ジメトキシエタン又はジエトキシエタンがより好ましいができる。

【0032】

さらに、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサソラン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼンなどを使用することができる。

10

【0033】

<リチウム塩>

本発明の非水電解液の溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩については、上記非水溶媒に溶解しうるものであれば特に限定はされない。その具体例としては、例えば、以下の通りである。

(A) 無機リチウム塩：

LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等の無機フッ化物塩、 LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 、等の過ハロゲン酸塩など。

(B) 有機リチウム塩：

LiCF_3SO_3 等の有機スルホン酸塩、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸イミド塩、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸メチド塩、 $\text{LiPF}(\text{CF}_3)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}(n\text{-C}_3\text{F}_7)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(n\text{-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(n\text{-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}(iso\text{-C}_3\text{F}_7)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(iso\text{-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(iso\text{-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiB}(n\text{-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiBF}(n\text{-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(n\text{-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(n\text{-C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiB}(iso\text{-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiBF}(iso\text{-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(iso\text{-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(iso\text{-C}_3\text{F}_7)$ 等の一部のフッ素原子をパーフルオロアルキル基で置換した無機フッ化物塩フルオロホスフェート、パーフルオロアルキルの含フッ素有機リチウム塩が挙げられる。

20

30

【0034】

本発明では、上記のなかでも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ がより好ましい。またこれらリチウム塩は2種類以上混合してもよい。

【0035】

本発明の非水電解液の溶質である、リチウム塩の濃度は、好ましくは0.5～3モル/リットル、特に、0.7～2モル/リットルが好適である。この濃度が低すぎると、絶対的な濃度不足により、非水電解液のイオン伝導率が不十分となる。濃度が濃すぎると、粘度上昇のためイオン伝導率が低下し、また、低温での析出が起こりやすくなるなどの問題も生じるため、非水電解液電池の性能が低下し、好ましくない。

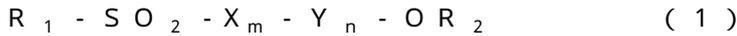
40

【0036】

<有機スルホン化合物>

本発明の非水電解液には、下記の式(1)で表される有機スルホン化合物及び式(2)で表される有機スルホン化合物を添加される。

50

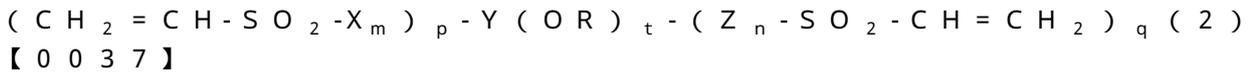


上記式(1)の R_1 、 R_2 、 X 、 Y 、 m 、及び n は、上記したとおりである。

なかでも、 R_1 は、炭素数が1~3のアルキル基又はフッ素原子が好ましい。 R_2 は、炭素数が1~3のアルキル基又はシリル基が好ましい。 X は、炭素数が1~3を有するアルキレン基が好ましい。 Y は、カルボニル基又はスルホニル基が好ましい。また、 m 、 n は、0又は1~3の整数であり、 $n \geq 1$ が好ましい。

なお、式(1)における、 R_1 、 R_2 、及び X が、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキレン基、フェニレン基又はシリル基である場合、これらの基の有する水素原子は、ハロゲン原子、アルキル基、フェニル基、水酸基、又はアルコキシ基で任意に置換されていてもよい。

10



上記式(2)における、 X 、 Y 、 Z 、 R 、 m 、 n 、 p 、 q 、及び t は、上記したとおりである。

なかでも、 X は、炭素数1~2のアルキレン基が好ましい。 Y は、炭素数1~2のアルキレン基が好ましい。 Z は、炭素数1~2のアルキレン基が好ましい。 R は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。また、 m 、 n は、1~2の整数が好ましい。 p 、 q は、0又は1~4の整数であり、 $p+q \geq 3$ が好ましい。 t は、0又は1~2の整数が好ましい。

20

なお、式(2)における、 X 、 Y 、及び R が、アルキル基、アルキレン基、フェニル基、フェニレン基である場合、これらの基の有する水素原子は、ハロゲン原子、アルキル基、フェニル基、水酸基、又はアルコキシ基で任意に置換されていてもよい。

【0038】

上記式(1)で表される有機スルホン化合物の具体例としては、メタンスルホニル酢酸メチル、メタンスルホニル酢酸エチル、エタンスルホニル酢酸メチル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸メチル、又はジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸トリメチルシリル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸トリメチルシリルメチル、メチルスルホニルメタンスルホン酸酸メチル、メチルスルホニルメタンスルホン酸酸エチル、ジフルオロメタン(フルオロスルホニル)スルホン酸メチル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)スルホン酸トリメチルシリル、又はジフルオロ(フルオロスルホニル)スルホン酸トリメチルシリルメチル等が挙げられる。

30

なかでも、メタンスルホニル酢酸メチル、メタンスルホニル酢酸エチル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸メチル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸トリメチルシリル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸トリメチルシリルメチル、メチルスルホニルメタンスルホン酸酸メチル、ジフルオロメタン(フルオロスルホニル)スルホン酸メチル、ジフルオロ(フルオロスルホニル)スルホン酸トリメチルシリル、又はジフルオロ(フルオロスルホニル)スルホン酸トリメチルシリルメチルが好ましい。

【0039】

また、上記式(2)で表される有機スルホン化合物の具体例としては、1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン、テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン、1,2-ビス(ビニルスルホニル)プロパン-2-ジオール、1,2-ビス(ビニルスルホニルメチル)ベンゼン等が挙げられる。なかでも、1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン又はテトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタンが好ましい。

40

【0040】

本発明の非水電解液における式(1)又は式(2)で表される有機スルホン化合物の含有量は、好ましくは0.0001~10質量%、さらに好ましくは0.001~2質量%、特に好ましくは0.01~1質量%である。含有量が0.0001質量%未満では、抵抗低減効果が少なくなってしまう。一方、10質量%を超えた場合は、被膜抵抗が高くな

50

り、寿命性能が悪くなり、好ましくない。

【0041】

<第2の添加物質>

本発明の非水電解液中には、蓄電デバイスの寿命性能や抵抗性能を改善する目的に、上記特定の有機スルホン化合物以外に第2の添加物質が含有されていてもよい。かかる第2の添加物質としては、含硫黄化合物（前記式（1）又は式（2）で表される有機スルホン化合物を除く）、環状酸無水物、カルボン酸化合物、及び含ホウ素化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物が使用できる。

上記含硫黄化合物としては、1,3-プロパンスルトン（PS）、プロペンスルトン、エチレンサルファイト、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタジスルホン酸ジメチル、メタジスルホン酸ジエチル、メタジスルホン酸ジプロピル、メタジスルホン酸ビス（トリフルオロメチル）、メタジスルホン酸ビス（トリメチルシリル）、メチレンメタジスルホン酸、メタジスルホン酸エチレン、メタジスルホン酸プロピレン、エチレンジスルホン酸メチレン、エチレンジスルホン酸エチレン、エタジスルホン酸ジメチル、エタジスルホン酸ジエチル、エタジスルホン酸ビス（トリフルオロメチル）、エタジスルホン酸ビス（トリメチルシリル）、プロパンジスルホン酸ジメチル、プロパンジスルホン酸ジエチル、プロパンジスルホン酸メチレン、プロパンジスルホン酸エチレン、1,5-ナフタレンジスルホン酸ジメチル、ブタジスルホン酸ジメチル、ブタジスルホン酸ジエチル、5-ビニル-ヘキサヒドロ1,3,2-ベンゾジオキサチオール-2-オキシド、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート、1,3-ブタンジオールジメタンスルホネート、N,N-ジメチルメタンスルホンアミド、N,N-ジエチルメタンスルホンアミド、ジビニルスルホン、1,2-ビス（ビニルスルホニル）メタン等が挙げられる。

【0042】

上記環状酸無水物としては、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2-フェニルグルタル酸無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、フルオロコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物等のカルボン酸無水物、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、1,2-エタジスルホン酸無水物、1,3-プロパンジスルホン酸無水物、1,4-ブタジスルホン酸無水物、1,2-ベンゼンジスルホン酸無水物、テトラフルオロ-1,2-エタジスルホン酸無水物、ヘキサフルオロ-1,3-プロパンジスルホン酸無水物、オクタフルオロ-1,4-ブタジスルホン酸無水物、3-フルオロ-1,2-ベンゼンジスルホン酸無水物、4-フルオロ-1,2-ベンゼンジスルホン酸無水物、3,4,5,6-テトラフルオロ-1,2-ベンゼンジスルホン酸無水物等が挙げられる。

【0043】

上記カルボン酸化合物としては、シュウ酸リチウム、マロン酸リチウム、ジフルオロマロン酸リチウム、コハク酸リチウム、テトラフルオロコハク酸リチウム、アジピン酸リチウム、グルタル酸リチウム、アセトンジカルボン酸リチウム、2-オキシ酪酸リチウム、オキサリ酢酸リチウム、2-オキシグルタル酸リチウム、アセト酢酸リチウム、3-オキシシクロブタンカルボン酸、3-オキシシクロペンタンカルボン酸、2-オキシ吉草酸リチウム、ピルビン酸リチウム、グリオキシル酸リチウム、3,3-ジメチル-2-オキシ酪酸リチウム、2-ヒドロキシプロピオン酸リチウム、2-メチル乳酸リチウム、酒石酸リチウム、シアノ酢酸リチウム、2-メルカプトプロピオン酸リチウム、メチレンビス（チオグリコール酸）チオジこはく酸リチウム、3-（メチルチオ）プロピオン酸リチウム、3,3'-チオジプロピオン酸リチウム、ジチオジグリコール酸リチウム、2,2'-チオジグリコール酸リチウム、チアゾリジン-2,4-ジカルボン酸リチウム、アセチルチオ酢酸リチウム等が挙げられる。

上記含ホウ素化合物としては、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiBF_2

($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$)、 $\text{LiB}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{CO}_2\text{CF}_2\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CO}_2\text{CF}_2\text{CO}_2)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 等が挙げられる。

上記の第2の添加物質は、それぞれの1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、水電解液に第2の添加物質を添加する場合、第2の添加物質によっても異なるが、非水電解液における第2の添加物質の含有量は、0.01～5質量%が好ましく、0.1～2質量%であることがより好ましい。

【0044】

<蓄電デバイス>

本発明の非水電解液は、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、正極又は負極の一方が電池で、他方が二重層であるハイブリッド型電池などの種々の蓄電デバイスにて使用できる。以下、その代表例のリチウムイオン二次電池について説明する。

負極を構成する負極活物質としては、リチウムイオンのド-ブ・脱ド-ブが可能な炭素材料、金属リチウム、リチウム含有合金、又はリチウムとの合金化が可能なシリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金、リチウムイオンのド-ブ・脱ド-ブが可能な酸化スズ、酸化シリコン、リチウムイオンのド-ブ・脱ド-ブが可能な遷移金属酸化物、リチウムイオンのド-ブ・脱ド-ブが可能な遷移金属窒素化合物、あるいはこれらの混合物のいずれも用いることができる。なお、負極は、銅製の箔やエキスパンドメタルなどの集電体上に、負極活物質が形成された構成が一般的である。

負極活物質の集電体への接着性を向上させるためには、例えば、ポリフッ化ビニリデン系バインダー、ラテックス系のバインダーなどを含有してもよく、導電助剤としてカーボンブラック、アモルファスウイスカーカーボンなどを加えて使用してもよい。

【0045】

負極活物質を構成する炭素材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。炭素材料は、黒鉛化したものでもよい。

炭素材料としては、特にX線回折法で測定した(002)面の面間隔(d002)が、0.340nm以下の炭素材料が好ましく、真密度が $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が望ましい。このような炭素材料を使用すると、非水電解液電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0046】

さらに、上記炭素材料中にホウ素を含有するものや、金、白金、銀、銅、Sn、Si等の金属で被覆したもの(例えば、ホウ酸含有炭素材等)、あるいは非晶質炭素で被覆したもの(例えば、マグネシウム塩被覆炭素材、カルシウム塩被覆炭素材など)等を使用することができる。これらの炭素材料は、1種類を使用してもよいし、2種類以上を適宜組み合わせ混合使用してもよい。

また、リチウムとの合金化が可能なシリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金、リチウムイオンのド-ブ・脱ド-ブが可能な酸化スズ、酸化シリコン、リチウムイオンのド-ブ・脱ド-ブが可能な遷移金属酸化物などを用いた場合は、いずれも上述の炭素材料よりも重量あたりの理論容量が高く、好適な材料である。

【0047】

一方、正極を構成する正極活物質は、充放電が可能な種々の材料から形成できる。例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、1種類以上の遷移金属を用いたリチウム含有遷移金属複合酸化物、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、金属酸化物、オリビン型金属リチウム塩等が挙げられる。例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などの Li_xMO_2 （ここで、Mは1種類以上の遷移金属であり、xは電池の充放電状態によって異なり、通常0.05 x 1.20である）で表される、リチウムと一種以上の

10

20

30

40

50

遷移金属との複合酸化物（リチウム遷移金属複合酸化物）、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Yb等の他の金属で置換した金属複合酸化物、 FeS_2 、 TiS_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MoS_2 などの遷移元素のカルコゲナイドあるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。なかでも、Liのドーブ及び脱ドーブが可能な、リチウム遷移金属複合酸化物若しくは遷移金属原子の一部が他の金属で置換された金属複合酸化物等の材料が好ましい。

【0048】

また、これら正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質が付着したものをを用いることもできる。表面の付着物質としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物；硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩；炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

10

【0049】

また、正極は、アルミニウム、チタン、若しくはステンレス製の箔、又はエキスパンドメタルなどの集電体上に、正極活物質が形成された構成が一般的である。正極活物質の集電体への接着性を向上させるために、例えば、ポリフッ化ビニリデン系バインダー、ラテックス系のバインダー等、正極内の電子伝導性を向上させるために、カーボンブラック、アモルファスウィスカー、グラファイトなどを含有してもよい。

20

【0050】

セパレ-タは、正極と負極とを電氣的に絶縁し、かつリチウムイオンが透過可能な膜が好ましく、例えば、微多孔性高分子フィルムなどの多孔性膜が使用される。微多孔性高分子フィルムとしては、特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には、多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、又は多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとの多層フィルムなどが好ましい。さらに、セパレ-タとしては、高分子電解質を使用することもできる。高分子電解質としては、例えば、リチウム塩を溶解した高分子物質、電解液で膨潤させた高分子物質なども使用できるが、これらに限定されるものではない。

30

【0051】

本発明の非水電解液は、該非水電解液により高分子物質を膨潤させて高分子電解質を得る目的で使用してもよく、また、多孔性ポリオレフィンフィルムと高分子電解質を併用した形のセパレ-タに非水電解液をしみこませてもよい。

本発明の非水電解液を使用したリチウムイオン二次電池の形状については特に限定されることはなく、円筒型、角型、アルミラミネート型、コイン型、ボタン型など種々の形状にすることができる。

【実施例】

【0052】

以下、実施例により、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内での変更が可能である。

40

【0053】

[Aシリーズ実施例]

<電解液1-1~1-9の調製>

基準電解液1-1として、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とフルオロエチレンカーボネート(FEC)の混合溶媒(質量比が35:62:3)に、リチウム塩としてLiPF₆を1mol/リットルの濃度になるように溶解させて調製した。

次に、この基準電解液1-1に、表1に示す化合物を総質量が100になるように所定量添加し、電解液1-2~1-9を調製した。表1中の添加量(%)は、基準電解液1-1と当該化合物の総質量(100質量%)に対する質量%である。

50

【 0 0 5 4 】

【表 1】

電解液 No.	有機スルホン化合物	添加量 (%)
1-1	—	—
1-2	メタンスルホン酢酸メチル	1.0
1-3	メタンスルホン酢酸エチル	1.0
1-4	エタンスルホン酢酸メチル	1.0
1-5	ジフルオロ(フルオロスルホン)酢酸メチル	1.0
1-6	ジフルオロ(フルオロスルホン)酢酸トリメチルシリル	0.2
1-7	ジフルオロ(フルオロスルホン)酢酸トリメチルシリル	0.5
1-8	ジフルオロ(フルオロスルホン)酢酸トリメチルシリル	1.0
1-9	ジフルオロ(フルオロスルホン)酢酸トリメチルシリル	3.0

10

【 0 0 5 5 】

< 電解液 2 - 1 ~ 2 - 5 の調製 >

基準電解液として、エチレンカーボネート (E C) とエチルメチルカーボネート (E M C) とフルオロエチレンカーボネート (F E C) の混合溶媒 (質量比が 3 5 : 6 2 : 3) に、リチウム塩として $LiPF_6$ を 1 mol / リットルの濃度になるように加えた後、ジフルオロ(フルオロスルホン)酢酸トリメチルシリルを、基準電解液 1 - 1 (9 9 . 2 5 質量 %) に対して 0 . 7 5 質量 % 加え、溶解させて調製した。

20

次に、上記基準電解液に、表 2 に示した化合物を総質量が 1 0 0 になるように所定量添加し、電解液 2 - 1 ~ 2 - 5 を調製した。表 2 中の第 2 の添加物の添加量 (%) は、基準電解液 1 - 1 と当該化合物の総質量 (1 0 0 質量 %) に対する質量 % である。

【 0 0 5 6 】

【表 2】

電解液 No.	第 2 の添加物	添加量 (%)
2-1	1,3-プロパンサルトン	1. 0
2-2	メチレンメタンジスルホン酸	1. 0
2-3	リチウムビスオキサレートボラート	0. 5
2-4	ジチオジグリコール酸リチウム	0. 5
2-5	$LiBF_2(C_2O_4)$	0. 5

30

【 0 0 5 7 】

< 電池の作製 >

アルミニウム集電体に正極合剤を塗布してなる正極と、銅集電体に負極合剤を塗布してなる負極とが、厚みが 2 3 μm のセパレータ (F 2 3 D H A 、 東レバッテリーセパレータフィルム燃化学社製) を介して巻回された扁平巻状電極群をケースに収納して、縦 3 0 mm × 横 3 0 mm × 厚さ 2 . 0 mm の直方体形状を有する電池セルを作製した。この電池セルを用いて、以下の手順で電池を作製した。

40

正極は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 5 質量 % と、導電剤であるアセチレンブラック 4 質量 % と、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルトの複合酸化物粉末である正極活物質 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ 9 1 質量 % と、を混合してなる正極合剤に、N - メチルピロリドンを加えてペースト状に調製し、これを厚さ 1 8 μm のアルミニウム箔集電体両面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延することによって作製した。

【 0 0 5 8 】

負極は、人造黒鉛化性炭素粉末 9 5 . 8 質量 % 、 バインダーであるスチレンブタジエン

50

ゴム（SBR）2.0質量%及びカルボキシメチルセルロース2.2質量%水溶液を混合し、分散媒に水を用いてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ12μmの銅箔の両面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延することによって作製した。セパレータには、ポリエチレン微多孔膜を用いた。

【0059】

上記で作製した電池セルを用いて、以下のような手順で電池を作製した。

a. 各種電解液を0.55g量り採り、電池セルの注液口に注液し、減圧した後、注液口を封口した。

b. 封口した電池セルを45 雰囲気下に保った状態で、4.2Vまで8mAで充電した後、3.0Vまで8mAで放電した。

c. 3.0Vまで放電した電池セルの内部ガスを減圧除去し、電池を作製した。

【0060】

<電池評価>

上記で作製した電池について、以下のように充放電特性を測定した。

a. 抵抗評価

25 にて、SOC (State of Charge) 50%まで充電し、其々の環境下にて、それぞれ0.2C、0.5C、1.0C、2.0Cで10秒間放電して、直流抵抗値を求めた。

b. 容量維持率

25 雰囲気中、1Cレートで4.2Vまで充電した後、同雰囲気下で、1Cレートで3.0Vまで放電し、その放電容量値を初期容量値とした。次いで、同条件で、300回を繰り返し、300回目の放電容量値をサイクル後の容量値とした。この初期容量値及びサイクル後の容量値より下記式を用いて容量維持率を求めた。

$$\text{容量維持率}(\%) = (\text{サイクル後の容量値} / \text{初期容量値}) \times 100 \quad (1)$$

【0061】

<実施例1~8>

表1に示した1-1~1-8の電解液を用いて、上記の電池作製手順を用いて、実施例1~8及び比較例1のラミネート電池を作製し、25、雰囲気下で初期抵抗値を求め、その結果を表3に示す。

次に、25 の雰囲気下で、1Cレートで4.2Vまでの充電と3.0Vまでの放電を300回繰り返し、初期容量値と300回のサイクル後の放電容量値から容量維持率を求めた後、同様の方法でサイクル後の直流抵抗値を求めた。その結果を表3に示す。

【0062】

【表3】

実施例 (比較例)	電解液 No.	初期抵抗値 (25℃) (Ω)	サイクル後の抵抗値 (25℃) (Ω)	容量維持率 (%)
1	1-2	0.34	0.43	91.5
2	1-3	0.35	0.42	91.1
3	1-4	0.36	0.44	91.2
4	1-5	0.32	0.40	92.5
5	1-6	0.38	0.5	90.2
6	1-7	0.34	0.45	91
7	1-8	0.31	0.41	92.6
8	1-9	0.35	0.45	92.7
(1)	1-1	0.40	0.56	88

表3に示すように、有機スルホン化合物を添加することで直流抵抗を大幅に減少させるとともに、サイクル後の直流抵抗も小さく抑制できる。また、同時にサイクル後の容量維持率の向上効果がある。

【 0 0 6 3 】

< 実施例 9 ~ 1 3 >

表 2 に示した 2 - 1 ~ 2 - 5 の電解液を用いて、上記の電池作製手順を用いて、実施例 9 ~ 1 3 のラミネート電池を作製し、実施例 1 と同様に初期抵抗値、サイクル後の抵抗上昇率及び容量維持率を求めた。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 4】

実施例 (比較例)	電解液 No.	初期抵抗値 (25°C) (Ω)	抵抗率 (%)	容量維持率 (%)
9	2-1	0.39	+3%	93.3
10	2-2	0.38	-25%	94.3
11	2-3	0.40	-4%	93.9
12	2-4	0.34	+4%	93.7
13	2-5	0.33	+0%	93.8

10

【 0 0 6 5 】

表 4 に示されるように、有機スルホン化合物と第 2 の添加剤を使用することによって、直流抵抗上昇率が大幅に抑制され、サイクル容量維持率も大幅に向上させる効果が得られる。

【 0 0 6 6 】

[B シリーズ実施例]

< 電解液 1 - 1 ~ 1 - 6 の調製 >

基準電解液 1 - 1 として、エチレンカーボネート (E C) とエチルメチルカーボネート (E M C) とフルオロエチレンカーボネート (F E C) の混合溶媒 (質量比が 3 5 : 6 2 : 3) に、リチウム塩として $LiPF_6$ を 1 mol / リットルの濃度になるように溶解させて調製した。

次に、この基準電解液 1 - 1 に、表 5 に示す化合物を総質量が 1 0 0 になるように所定量添加し、電解液 1 - 2 ~ 1 - 6 を調製した。表 5 の第 2 中の添加量 (%) は、基準電解液 1 - 1 と当該化合物の総質量 (1 0 0 質量 %) に対する質量 % である。

【 0 0 6 7 】

【表 5】

電解液 No.	有機スルホン化合物	添加量 (%)
1-1	—	—
1-2	1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン	1.5
1-3	テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン	0.5
1-4	テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン	1.0
1-5	テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン	2.0
1-6	テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン	3.0

30

40

【 0 0 6 8 】

< 電解液 2 - 1 ~ 2 - 7 の調製 >

基準電解液として、エチレンカーボネート (E C) とエチルメチルカーボネート (E M C) とフルオロエチレンカーボネート (F E C) の混合溶媒 (質量比が 3 5 : 6 2 : 3) に、リチウム塩として $LiPF_6$ を 1 mol / リットルの濃度になるように加えた後、テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタンを、基準電解液 1 - 1 (9 9 . 2 5 質量 %) に対して 0 . 7 5 質量 % 加え、溶解させて調製した。

次に、上記基準電解液 2 - 1 に、表 6 に示した化合物を総質量が 1 0 0 になるように所定量添加し、電解液 2 - 1 ~ 2 - 7 を調製した。表 6 中の添加量 (%) は、基準電解液 1 -

50

1 と当該化合物の総質量（100質量％）に対する質量％である。

【0069】

【表6】

電解液 No.	第2の添加物	添加量 (%)
2-1	1,3-プロパンサルトン	0.5
2-2	リチウムビス(フルオロスルホンイル)イミド	1.0
2-3	リチウムビスオキサレートボラート	0.5
2-4	オキサリ酢酸リチウム	0.5
2-5	ジチオジグリコール酸リチウム	0.5
2-6	メチレンメタンジスルホン酸	0.5
2-7	LiBF ₂ (C ₂ O ₄)	1.0

10

【0070】

<電池の作製>

上記した[Aシリーズ実施例]におけるのと同様にして作製した電池セルを用いて、同様の手順で電池を作製した。

<電池評価>

上記で作製した電池について、[Aシリーズ実施例]における場合と同様にして、抵抗評価、抵抗上昇率(%)及び容量維持率(%)を求めることにより充放電特性を評価した。

20

【0071】

<実施例1~12>

上記表5に示した1-1~1-6及び上記表6に示した2-1~2-7の電解液を用いて、上記[Aシリーズ実施例]における電池作製手順と同様にして、実施例1~12及び比較例1のラミネート電池を作製し、25℃、雰囲気下で初期抵抗値を求めた。

次に、45℃の雰囲気中、1Cレートで4.2Vまでの充電と3.0Vまでの放電を300回繰り返し、初期容量値と300回のサイクル後の放電容量値から容量維持率を求めた後、同様の方法でサイクル後の直流抵抗値を求めた。その結果を表7に示す。

【0072】

30

【表7】

実施例 (比較例)	電解液 No.	初期抵抗値 (25℃) (Ω)	サイクル後の抵抗値 (25℃) (Ω)	容量維持率 (%)
1	1-2	0.42	0.43	90.5
2	1-3	0.40	0.42	90.1
3	1-4	0.43	0.44	91.8
4	1-5	0.47	0.48	91.5
5	1-6	0.50	0.5	91.2
6	2-1	0.45	0.45	91
7	2-2	0.41	0.41	92.2
8	2-3	0.43	0.44	91.9
9	2-4	0.43	0.44	91.8
10	2-5	0.42	0.41	92.2
11	2-6	0.43	0.40	93.1
12	2-7	0.42	0.43	92.4
(1)	1-1	0.38	0.51	87

40

【0073】

表7に示すように、有機スルホン化合物を添加することで、直流抵抗の上昇を大幅に抑

50

制することが確認された。また、同時にサイクル容量維持率の向上効果がある。さらに別の添加剤との複合使用では、更なる容量維持率の改善及び直流抵抗の改善がある。

【0074】

<実施例13～17、及び比較例2>

上記表5に示した1-1～1-6の電解液を用いて、各種電解液を0.55g量り採り、電池セルの注液口に注液し、減圧した後、注液口を封口した。

封口した電池セルを45 雰囲気下に保った状態で、4.4Vまで8mAで充電した後、3.0Vまで8mAで放電した。3.0Vまで放電した電池セルの内部ガスを減圧して除去し、実施例13～17及び比較例2のラミネート電池を作製した。

作製したラミネート電池を45 雰囲気下で、1Cレートで4.35Vまでの充電と3.0Vまでの放電を300回繰り返し、初期容量値と300回のサイクル後の放電容量値から容量維持率を求めた。その結果を表8に示す。

【0075】

【表8】

実施例 (比較例)	電解液 No.	容量維持率 (%)
13	1-2	88.5
14	1-3	87
15	1-4	89
16	1-5	89.5
17	1-6	89
(2)	1-1	83

【0076】

表8に示すように、有機スルホン化合物を添加することで、4.35Vの高電圧充放電において、サイクル容量維持率が大幅に向上された。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明の蓄電デバイス用非水電解液は、携帯電話、ノートパソコンなどの各種民生用機器用電源、産業機器用電源、蓄電池、自動車用電源などの蓄電デバイス用に広く使用される。

。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 G 11/62 (2013.01)	H 0 1 G 11/62	
H 0 1 G 11/60 (2013.01)	H 0 1 G 11/60	
H 0 1 G 11/06 (2013.01)	H 0 1 G 11/06	

(72)発明者 佐藤 正昭
茨城県神栖市砂山 1 4 - 2 富山薬品工業株式会社内

(72)発明者 清水 和行
茨城県神栖市砂山 1 4 - 2 富山薬品工業株式会社内

(72)発明者 新田 宏大
茨城県神栖市砂山 1 4 - 2 富山薬品工業株式会社内

(72)発明者 加藤 孝太郎
茨城県神栖市砂山 1 4 - 2 富山薬品工業株式会社内

Fターム(参考) 5E078 AA03 AA05 AB02 DA04 DA06 DA14
5H029 AJ05 AJ06 AK01 AK03 AL01 AL02 AL06 AL11 AL12 AM01
AM02 AM03 AM04 AM06 AM07 HJ01 HJ02