

(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2009-70827
(P2009-70827A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 1 2	5HO29
HO 1M 4/52 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 1 3	5HO50
HO 1M 4/50 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 1 4	
	HO 1M 10/00 1 0 2	
	HO 1M 4/52 1 0 2	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-288970 (P2008-288970)	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成20年11月11日(2008.11.11)	(74) 代理人	100123788 弁理士 官崎 昭夫
(62) 分割の表示	特願2004-363498 (P2004-363498) の分割	(74) 代理人	100106138 弁理士 石橋 政幸
原出願日	平成16年12月15日(2004.12.15)	(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
(31) 優先権主張番号	特願2003-416516 (P2003-416516)	(72) 発明者	川島 麻子 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(32) 優先日	平成15年12月15日(2003.12.15)	(72) 発明者	沼田 達治 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-317278 (P2004-317278)		
(32) 優先日	平成16年10月29日(2004.10.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

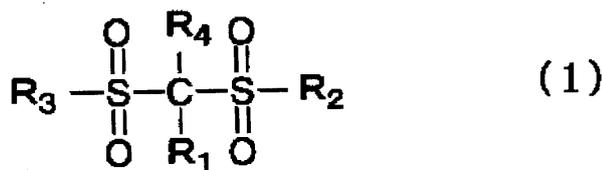
(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】優れたエネルギー密度、起電力等の特性を有するとともに、サイクル寿命、保存安定性に優れたリチウム二次電池を得ること。

【解決手段】正極と、負極と、少なくとも電解質が溶解された非プロトン性溶媒を含む電解液と、を備えた二次電池において、正極が、正極活物質として層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を含み、電解液が下記一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする二次電池。

【化1】



【選択図】なし

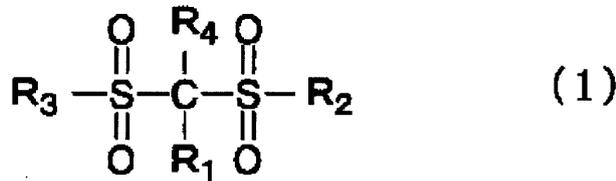
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、少なくとも電解質が溶解された非プロトン性溶媒を含む電解液と、を備えた二次電池において、

該正極が、正極活物質として層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を含み、前記電解液が下記一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする二次電池。

【化 1】



10

(但し、上記一般式(1)において、 R_1 および R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキル基、炭素数1~5のポリフルオロアルキル基、 $-\text{SO}_2\text{X}_1$ (X_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{SY}_1$ (Y_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{COZ}$ (Z は水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、及びハロゲン原子(F を除く)、から選ばれる原子または基を示す。 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキル基、炭素数1~5のポリフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルコキシ基、炭素数1~5のポリフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、 $-\text{NX}_2\text{X}_3$ (X_2 及び X_3 は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、及び $-\text{NY}_2\text{CONY}_3\text{Y}_4$ (Y_2 ~ Y_4 は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、から選ばれる原子または基を示す。)

20

【請求項 2】

前記層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物が、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (但し $0 < x < 0.5$, $0 < y < 1.20$ 、 M は Co , Al , Mn , Fe , Ti 及び B からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素よりなる)であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

30

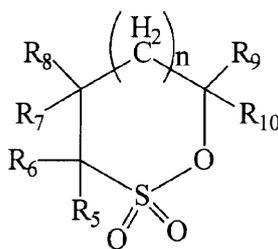
【請求項 3】

前記一般式(1)で示される化合物が、前記電解液中に該電解液全体の質量に対して0.1~5.0質量%含まれることを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記電解液が、さらに下記一般式(2)で示される環式モノスルホン酸エステルを含むことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の二次電池。

【化 2】



(2)

40

(但し、上記一般式(2)において、 n は0以上2以下の整数である。また、 R_5 ~ R_{10} は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~12のアルキル基、置

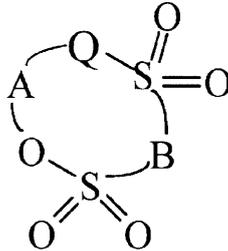
50

換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、及び炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキル基、から選ばれる原子または基を示す。)

【請求項 5】

前記電解液が、さらに下記一般式(3)で示されるスルホニル基を 2 個有する環式スルホン酸エステルを含むことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の二次電池。

【化 3】



(3)

(但し、上記一般式(3)において、Qは酸素原子、メチレン基または単結合、Aは、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、炭素数 1 ~ 5 のポリフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基における C - C 結合の少なくとも一箇所が C - O - C 結合となった基、炭素数 1 ~ 5 のポリフルオロアルキレン基における C - C 結合の少なくとも一箇所が C - O - C 結合となった基、及び置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のフルオロアルキレン基における C - C 結合の少なくとも一箇所が C - O - C 結合となった基、から選ばれる基を示す。Bは、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 5 のポリフルオロアルキレン基、及び置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のフルオロアルキレン基から選ばれる基を示す。)

【請求項 6】

前記電解液が、更にビニレンカーボネート及びその誘導体の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 7】

前記電解質が、リチウム塩を含むことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 8】

前記リチウム塩が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 及び $LiN(C_kF_{2k+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ (k, m はそれぞれ独立して 1 又は 2 である)からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のリチウム塩であることを特徴とする請求項 7 に記載の二次電池。

【請求項 9】

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、鎖状エーテル類及びこれらのフッ化誘導体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 10】

ラミネート外装体により覆われていることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池、特にラミネート型の二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

負極に炭素材料またはリチウム金属を用い、正極にリチウム含有複合酸化物を用いた非

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は、一般的に電極の表面には表面膜、保護膜、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電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。つまり負極材料として炭素材料を用いたとき、その不可逆容量の低減が必要であり、リチウム金属負極においては充放電効率の低下と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。

【0003】

これらの課題を解決する手法として様々な手法が提案されてきている。例えば、リチウム金属を負極材料として用いた場合、その表面に、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。

10

【0004】

特許文献1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場合があった。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ていた。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が困難な場合があった。

20

【0005】

特許文献2では、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な場合があった。この場合、十分なサイクル特性を有するリチウム二次電池を得ることが困難となる。

30

【0006】

特許文献3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 及び LiI からなる群より選ばれた少なくとも一種と、 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 及び LiI からなる群より選ばれた少なくとも一種と、 LiF との固溶体皮膜を形成するために、押圧処理(圧延)により作製した(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートを、(1)塩素分子もしくは塩素イオン、(2)臭素分子もしくは臭素イオン、(3)ヨウ素分子もしくはヨウ素イオンのうち、(1)~(3)からなる群から選択された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製している。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

40

50

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な場合があり、この場合、デンド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、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、容量および充放電効率の向上に係る技術が報告されている。

【0008】

特許文献4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場合があった。

10

【0009】

また、特許文献5では、炭素材料の表面に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場合があった。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場合があった。

【0010】

また、特許文献6では、負極がグラファイトを含む材料からなり、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、且つ前記電解液中に0.1質量%以上4質量%以下の環式モノスルホン酸エステルである1,3-プロパンスルトン及び/又は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働態皮膜形成に寄与し、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化した炭素材料を不働態皮膜で被覆し、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。環式モノスルホン酸エステルの他に特許文献7及び8では鎖状のジスルホン酸エステルを用いても同様な効果が得られると報告されている。しかしながら、特許文献6の環式モノスルホン酸エステル、または特許文献7及び特許文献8の鎖状のジスルホン酸エステルは負極上での皮膜形成が主に起こり、例えば正極上に皮膜を形成することが困難な場合があった。また、特許文献9及び10にはスルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステルの製造方法、非特許文献1~4には鎖状ジスルホン酸エステルの製造方法が開示されている。

20

30

【0011】

特許文献11では芳香族化合物を電解液溶媒に添加することによって、電解液溶媒の酸化を防ぐことで二次電池の長期にわたる充放電を繰り返した際の容量劣化を抑制している。これは、前記芳香族化合物を優先的に酸化分解させることにより、溶媒の分解を防ぐ技術である。しかしながら、この添加剤を用いた場合、正極表面が被覆されないためにサイクル特性の改善効果は十分とはいえない場合があった。

【0012】

特許文献12では電解液中に窒素含有不飽和環式化合物を添加することによって高電圧正極を用いた場合のサイクル特性を向上させる技術が記載されている。しかしながら窒素含有不飽和環式化合物は負極の充放電効率を向上させるものの、正極の充放電効率を向上させるものではなかった。

40

【0013】

一方、従来より用いられている $LiCoO_2$ に変わり、高放電容量及びサイクル特性が期待される正極材料として特許文献13~15にニッケル含有リチウム複合酸化物が開示されている。

【特許文献1】特開平7-302617号公報

【特許文献2】特開平8-250108号公報

50

- 【特許文献3】特開平11-288706号公報
- 【特許文献4】特開平5-234583号公報
- 【特許文献5】特開平5-275077号公報
- 【特許文献6】特開2000-3724号公報
- 【特許文献7】特開2000-133304号公報
- 【特許文献8】米国特許6436582号明細書
- 【特許文献9】特公平5-44946号公報
- 【特許文献10】米国特許第4950768号明細書
- 【特許文献11】特開2003-7334号公報
- 【特許文献12】特開2003-115324号公報 10
- 【特許文献13】特許第3030143号明細書
- 【特許文献14】特許第2547992号明細書
- 【特許文献15】特許第3244314号明細書
- 【非特許文献1】J. Am. Pham. Assoc., 第126巻, 第485-493頁、1937年
- 【非特許文献2】G. Schroeter, Lieb, Ann, Der Chemie, 第418巻, 第161-257頁、1919年
- 【非特許文献3】Biол. Aktiv. Soedin., pp64-69(1968).
- 【非特許文献4】Armyanski Khimicheskii Zhurnal, 21, pp393-396(1968). 20
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【0014】
- 上記従来技術は、次のような共通する課題を有していた。電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、上記従来技術は主に負極上に安定した皮膜を形成するものであり、負極と正極の両極に皮膜を形成する技術は開示されていなかった。
- 【0015】
- また、従来 of 正極に皮膜を形成する技術では、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かった。このため、初期使用時には dendrite 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場合があった。これは、リチウムを含有する正極活物質の層は、リチウムを吸蔵・放出することにより体積変化する一方、その表面上に形成された皮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表面膜の一部が破損し、 dendrite の抑制機能が低下するものと考えられる。この結果、電解液の分解が起こり、高放電容量及び優れたサイクル特性を保つことが困難であった。
- 【0016】
- 更に近年、高い放電容量やサイクル特性が期待される正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物が用いられている。しかしながら、これらの材料を正極活物質に用いた二次電池は、初期放電容量が従来のもので比較して高いものの充放電を繰り返すうちに結晶構造が変化してしまい、放電容量が低下してサイクル特性が悪化する場合があった。これは電極表面を介してリチウムニッケル複合酸化物が電解液の分解物や電解液成分などと相互作用したことによるものと考えられる。このため、正極表面上に安定的に皮膜を形成してリチウムニッケル複合酸化物の結晶構造の劣化を防止する技術が要望されていた。
- 【0017】
- 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、正極が層状構造のリチウムニッケル複合酸化物を含み、電解液中に鎖状のジスルホン酸化合物を添加することにより、負極と正極の両極表面に安定した皮膜を形成し、電解液の分解を抑制するとともに正極活物質であ 40 50

るリチウムニッケル複合酸化物の結晶構造の変化を抑制し、放電容量及びサイクル特性に優れた二次電池を得ることを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

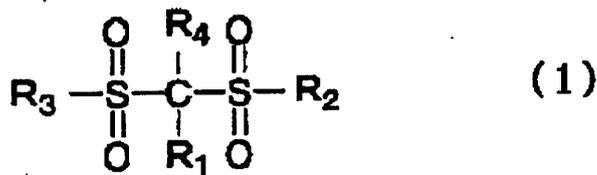
【0018】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、本発明は正極と、負極と、少なくとも電解質が溶解された非プロトン性溶媒を含む電解液と、を備えた二次電池において、

該正極が、正極活物質として層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を含み、前記電解液が下記一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする二次電池に関する。

【0019】

【化1】



【0020】

(但し、上記一般式(1)において、 R_1 および R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキル基、炭素数1~5のポリフルオロアルキル基、 $-\text{SO}_2\text{X}_1$ (X_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{SY}_1$ (Y_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{COZ}$ (Z は水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、及びハロゲン原子、から選ばれる原子または基を示す。 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキル基、炭素数1~5のポリフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルコキシ基、炭素数1~5のポリフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、 $-\text{NX}_2\text{X}_3$ (X_2 及び X_3 は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、及び $-\text{NY}_2\text{CONY}_3\text{Y}_4$ ($\text{Y}_2\sim\text{Y}_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、から選ばれる原子または基を示す。)

【0021】

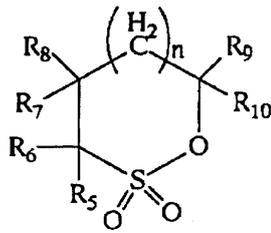
更に本発明は、前記層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物が、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (但し $0 < x < 0.5$, $0 < y < 1.20$ 、 M は Co , Al , Mn , Fe , Ti 及び B からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素よりなる)であることが好ましい。更に本発明は、前記一般式(1)で示される化合物が、前記電解液中に該電解液全体の質量に対して0.1~5.0質量%含まれることが好ましい。

【0022】

更に本発明は、前記電解液が、さらに下記一般式(2)で示される環式モノスルホン酸エステルを含むことが好ましい。

【0023】

【化2】



(2)

【0024】

10

(但し、上記一般式(2)において、 n は0以上2以下の整数である。また、 $R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~12のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~6のフルオロアルキル基、及び炭素数1~6のポリフルオロアルキル基、から選ばれる原子または基を示す。)

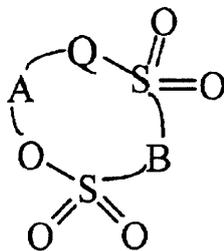
【0025】

更に本発明は、前記電解液が、さらに下記一般式(3)で示されるスルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステルを含むことが好ましい。

【0026】

【化3】

20



(3)

【0027】

30

(但し、上記一般式(3)において、 Q は酸素原子、メチレン基または単結合、 A は、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、及び置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、から選ばれる基を示す。 B は、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基、及び置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基から選ばれる基を示す。)

【0028】

40

更に本発明は、前記電解液が、更にビニレンカーボネート及びその誘導体の少なくとも1種を含むことが好ましい。

更に本発明は、前記電解質が、リチウム塩を含むことが好ましく、前記リチウム塩が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 及び $LiN(C_kF_{2k+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ (k, m はそれぞれ独立して1又は2である)からなる群より選ばれた少なくとも1種のリチウム塩であることが好ましい。

【0029】

更に本発明は、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、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類及びこれらのフッ化誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の有機溶媒であることが好ましい。

50

更に本発明は、前記二次電池が、ラミネート外装体により覆われている二次電池であることが好ましい。

【0030】

本明細書において、「ポリフルオロアルキレン基」、「ポリフルオロアルキル基」、「ポリフルオロアルコキシ基」はそれぞれ対応するアルキレン基、アルキル基、アルコキシ基の炭素原子に結合した水素原子が全てフッ素原子により置換されたものを表し、「フルオロアルキレン基」、「フルオロアルキル基」、「フルオロアルコキシ基」はそれぞれ対応するアルキレン基、アルキル基、アルコキシ基の炭素原子に結合した水素原子の一部がフッ素原子により置換されたものを表す。

【0031】

また、「置換フルオロアルキレン基」、「置換フルオロアルキル基」、「置換フルオロアルコキシ基」における「置換」とは炭素原子に結合した水素原子の少なくとも1つがフッ素以外の原子又は官能基に置換されていることを表す。そのフッ素以外の原子又は官能基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、水酸基、または炭素数1～5のアルコキシ基、もしくはこれをハロゲン原子もしくは水酸基等で置換した基、もしくはこれらの基中に $-SO_2-$ を導入した基（例えば、 $-OSO_2CH_2SO_2Cl$ ）などとすることができる。この官能基中に炭素原子が含まれる場合、この炭素原子は「置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基」等の記載における「炭素数1～5」の数には含まれないものとする。

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物を用い、非プロトン性溶媒に鎖状のジスルホン化合物が含まれる二次電池用電解液を用いることにより、電極表面上に皮膜を形成して電解液の分解を抑制するとともにリチウムニッケル複合酸化物の結晶構造の変化を防止し、充放電効率に優れ、サイクル特性が良好で、容量維持率が高く、保存における抵抗上昇の抑制が可能な優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

（本発明による電池構成の説明）

図1に本発明に係る電池の一例について概略構造を示す。正極集電体11と、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る正極活物質を含有する層12と、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を含有する層13と、負極集電体14と、電解液15、およびこれを含むセパレータ16から構成されている。

【0034】

（集電体）

正極集電体11としてはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金などを用いることができ、負極集電体14としては銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金を用いることができる。

【0035】

（セパレータ）

セパレータ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好ましく用いられる。

【0036】

（負極）

負極活物質はリチウム金属または炭素材料などのリチウムを吸蔵、放出できる材料により構成されている。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、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなど、あるいはこれらの複合物を用いることができる。負極活物質としてリチウム金属を用いる場合には融液冷却方式、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、などの適宜な方式によ

10

20

30

40

50

り負極となる層13を得ることができる。また、炭素材料の場合には、カーボンとポリビニリデンフルオライド(PVDF)等の結着剤を混合し、NMP等の溶剤中に分散混練し、これを銅箔等の基体上に塗布するなどの方法や、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの方法により負極となる層13を得ることができる。

【0037】

(正極)

正極活物質としては層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物、具体的には $Li_y Ni_{(1-x)} M_x O_2$ (但し、 $0 < x < 0.5$, $0 < y < 1.20$ 、MはCo, Al, Mn, Fe, Ti及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素よりなる)を用いることが好ましい。また、xは $0 < x < 0.3$ であることが好ましい。これらの材料を鎖状のジスルホン酸化合物と併用して用いることによって、正極表面上へより安定した皮膜を形成し、効果的に結晶構造の変化を防止することができる。この結果、皮膜形成効果によって従来の充放電回数に伴うサイクル特性の劣化を効果的に抑制することができる。

10

【0038】

より好ましくは、正極活物質として $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{1-x-y}Co_yAl_xO_2$ ($0 < x < 0.10$, $0 < y < 0.20$)、 $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 、 $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$ ($0 < x < 0.5$)及び $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$ ($0 < x < 0.5$)を用いるのが良い。これらの材料は充電電圧を高くしても高い結晶構造の安定性を有し、より高いサイクル特性や高エネルギー密度を達成できる。

20

【0039】

また、本発明のリチウムニッケル複合酸化物を、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物と組み合わせて正極材料として用いても良い。これらの材料を用いることにより低コストで安全性に優れ、高放電容量を有する二次電池を得ることができる。

【0040】

本明細書において用いられる材料(正極活物質)は、層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物の中で、4.3V以上に充放電領域を有さない材料と表現することが出来る。図2は本発明のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用い、負極に金属リチウム、電解液は電解質として1mol/LのLiPF₆を含むEC/DEC=30/70(体積比)、充電電流レート1/40Cで行った充放電試験の一例を示したものである。本発明で「4.3V以上に充放電領域を有さない」とは、このような充放電試験を行った場合に、図2に示されるように4.3V未満の充放電領域でしか安定的な充放電を行えないことを表す。

30

【0041】

本発明の正極活物質としては例えば、4.0V以上に充放電領域を有さないもの(4.0V未満にのみ充放電領域を有するもの)、3.7V以上に充放電領域を有さないもの(3.7V未満にのみ充放電領域を有するもの)などを用いることができる。これらの範囲内に充放電領域を有する正極活物質を用いて充放電を行うことにより、より膜の安定性を向上させ、サイクル特性に優れた二次電池とすることができる。

【0042】

選択された正極活物質を用い、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(NMP)等の溶剤中に分散混練し、これをアルミニウム箔等の基体上に塗布するなどの方法により正極となる層12を得ることができる。

40

【0043】

(電解液)

電解液15は電解質、非プロトン性溶媒と添加剤とを少なくとも有する。

【0044】

(電解質)

電解質は、リチウム二次電池の場合にはリチウム塩を用い、これを非プロトン性溶媒中

50

に溶解させる。リチウム塩としては、リチウムイミド塩、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 などがあげられる。この中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。リチウムイミド塩としては $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (k, m はそれぞれ独立して1又は2である)が挙げられる。これらは単独で、又は複数種を組み合わせて用いることができる。これらのリチウム塩を含むことで高エネルギー密度を達成することができる。

【0045】

(非プロトン性溶媒)

また、非プロトン性電解液としては、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それらのフッ化誘導体の有機溶媒から選ばれた少なくとも1種類の有機溶媒を用いる。より具体的には、

環状カーボネート類：プロピレンカーボネート(以下、PCと略記。)、エチレンカーボネート(以下、ECと略記。)、ブチレンカーボネート(BC)、およびこれらの誘導体
鎖状カーボネート類：ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(以下、DECと略記。)、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)、およびこれらの誘導体

脂肪族カルボン酸エステル類：ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、およびこれらの誘導体

β -ラクトン類： β -ブチロラクトン、およびこれらの誘導体

環状エーテル類：テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、およびこれらの誘導体

鎖状エーテル類：1,2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)、ジエチルエーテル、およびこれらの誘導体

その他：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、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、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、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、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステル

これらを一種又は二種以上を混合して使用することができる。

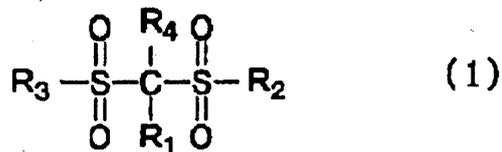
【0046】

(添加剤)

添加剤としては、一般式(1)で示した鎖状のジスルホン酸エステルを用いる。

【0047】

【化4】



【0048】

(但し、上記一般式(1)において、 R_1 および R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキル基、炭素数1~5のポリフルオロアルキル基、 $-\text{SO}_2\text{X}_1$ (X_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{SY}_1$ (Y_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{COZ}$ (Z は水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、及びハロゲン原子、から選ばれる原子または基を示す。 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフル

オロアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のポリフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のフルオロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 5 のポリフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、 $-NX_2X_3$ (X_2 及び X_3 は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基)、及び $-NY_2CONY_3Y_4$ ($Y_2 \sim Y_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基)、から選ばれる原子または基を示す。)。

【 0 0 4 9 】

一般式 (1) によって示される化合物は、非環式化合物であり合成時に環化反応を伴わず、例えば非特許文献 1 ~ 4 を用いて合成が可能である。また、特許文献 9 に示されるスルホニル基を 2 個有する環式スルホン酸エステルを含むの合成の副生成物として得ることもできる。このように、一般式 (1) で示される化合物は合成の工程が容易であるため、安価な電解液を提供できる利点がある。

10

【 0 0 5 0 】

前記一般式 (1) の R_1 および R_4 の好ましい分子構造としては、電極上で起こる反応性皮膜の形成の容易性、化合物の安定性、取り扱いの容易性、溶媒への溶解性、化合物の合成の容易性、価格などの観点から、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、ハロゲン原子、及び $-SO_2X_1$ (X_1 は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基) から選ばれる原子又は基が好ましく、それぞれ独立して水素原子又は無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。 R_1 および R_4 の特に好ましい形態としては、 R_1 および R_4 が水素原子の場合である。 R_1 と R_4 が水素原子であると、二つのスルホニル基で挟まれたメチレン部位が活性化し、電極上での反応皮膜を形成しやすくなるためである。

20

【 0 0 5 1 】

また、 R_2 および R_3 において、化合物の安定性、化合物の合成の容易性、溶媒への溶解性、価格などの観点から、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、水酸基、ハロゲン原子、及び $-NX_2X_3$ (X_2 及び X_3 は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基)、から選ばれる原子又は基が好ましく、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、あるいは置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基がより好ましく、さらに好ましくは R_2 と R_3 のどちらか一方または両方が置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基である。また、同様の理由から、上記置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としてはメチル基又はエチル基が良く、上記置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基としてはメトキシ基又はエトキシ基が良い。

30

【 0 0 5 2 】

一般式 (1) の化合物は、スルホニル基を二つ有しており LUMO が小さく、電解液中の溶媒分子、モノスルホン酸エステルよりも LUMO が小さい値を持つので還元され易い。例えば下記表 1 に示す化合物 No. 1 の LUMO は半経験的分子軌道計算によると -0.86 eV と小さい。そのため環状カーボネートや鎖状カーボネートからなる溶媒 (LUMO : 約 1.2 eV) より先に化合物 No. 1 の還元皮膜が負極に形成され溶媒分子の分解を抑制する役割を担うと考えられる。溶媒分子の分解を抑制するため高抵抗性の溶媒分子の分解皮膜が負極上に形成されにくくなるため抵抗上昇の抑制やサイクル特性の向上が期待できる。また、炭素原子に電子吸引性のスルホニル基が二つ結合した形になっており、炭素原子の活性化によって電極上で皮膜が形成され易いことも考えられる。更に、活性メチレンが脱プロトン化することで生じるカルボアニオンは Li を配位したり、正極上で反応し皮膜を形成したりすることが考えられる。

40

【 0 0 5 3 】

このように本発明では正極活物質として層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を用い、一般式 (1) で示される化合物を電解液中に添加することにより優れた放電容量及びサイクル特性が得られるのは、正極・負極表面に安定した皮膜を形成し、溶媒分解の

50

抑制、抵抗性物質の堆積を阻害して抵抗上昇を抑制するためと考えられる。また、上記皮膜により充放電に伴うリチウムニッケル複合酸化物の結晶構造の変化を抑制できるためであるとされる。

【 0 0 5 4 】

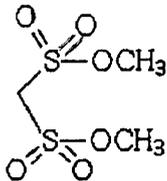
以下に一般式(1)の具体例を示すが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

【化5】

化合物No. 1

10

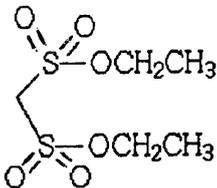


【 0 0 5 6 】

【化6】

化合物No. 2

20

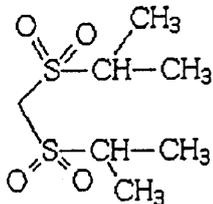


【 0 0 5 7 】

【化7】

化合物No. 3

30

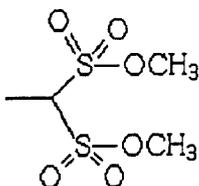


【 0 0 5 8 】

【化8】

化合物No. 4

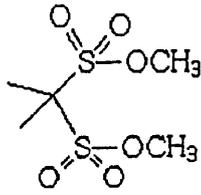
40



【 0 0 5 9 】

【化 9】

化合物No. 5

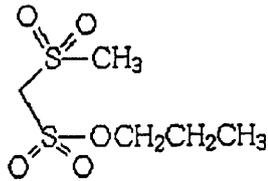


【0060】

10

【化 10】

化合物No. 6

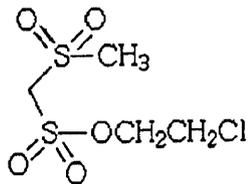


【0061】

20

【化 11】

化合物No. 7

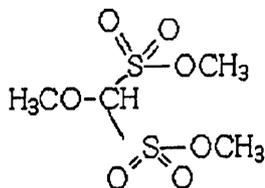


【0062】

30

【化 12】

化合物No. 8

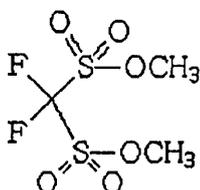


【0063】

40

【化 13】

化合物No. 9

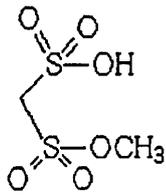


【0064】

50

【化 1 4】

化合物No. 10

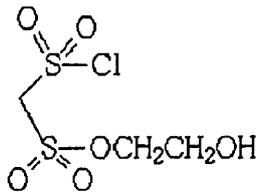


【 0 0 6 5】

10

【化 1 5】

化合物No. 11

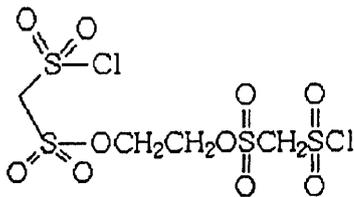


20

【 0 0 6 6】

【化 1 6】

化合物No. 12

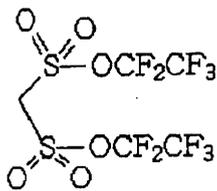


30

【 0 0 6 7】

【化 1 7】

化合物No. 13



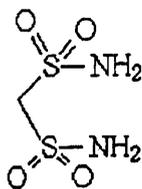
2

40

【 0 0 6 8】

【化 1 8】

化合物No. 14

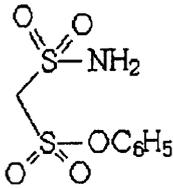


50

【 0 0 6 9 】

【 化 1 9 】

化合物No. 15

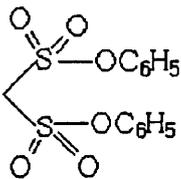


10

【 0 0 7 0 】

【 化 2 0 】

化合物No. 16

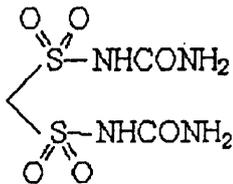


20

【 0 0 7 1 】

【 化 2 1 】

化合物No. 17

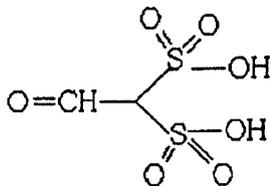


30

【 0 0 7 2 】

【 化 2 2 】

化合物No. 18

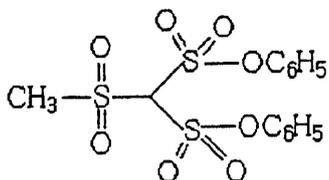


40

【 0 0 7 3 】

【 化 2 3 】

化合物No. 19

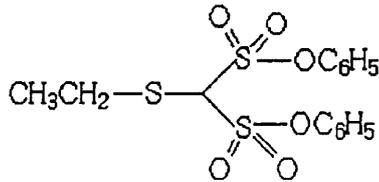


50

【 0 0 7 4 】

【 化 2 4 】

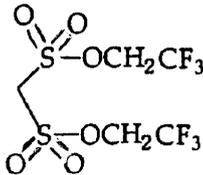
化合物No. 20



10

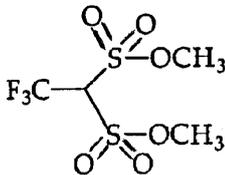
【 0 0 7 5 】

【 化 2 5 】



【 0 0 7 6 】

【 化 2 6 】



20

【 0 0 7 7 】

一般式(1)で表される化合物は、特に限定されないが電解液中に0.1質量%以上5.0質量%以下含まれることが好ましい。0.1質量%未満では電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されない場合がある。また、5.0質量%を越えると溶解しにくくなるだけでなく電解液の粘性を大きくしてしまう場合がある。本発明においてより好ましくは、0.5質量%~3.0質量%の範囲で添加するとより十分な皮膜効果が得られる。

30

【 0 0 7 8 】

一般式(1)に示す化合物は、単独或いは2種類以上を組み合わせ用いてもよい。2種類以上を組み合わせ用いる場合、特に限定されないが電極との皮膜形成の容易性の観点から少なくとも一つは活性メチレン基を有する化合物(すなわちR₁及びR₄が水素の化合物)が含まれることが有効である。具体的組み合わせとしては、前記化合物No.1(活性メチレン基を有する化合物)と化合物No.5の化合物である。

【 0 0 7 9 】

電解液に一般式(1)の化合物を2種類以上添加させる場合、電解液に占める割合は特に限定されないが前述と同様な理由により、2種類合わせて0.1質量%以上5.0質量%以下が好ましい。また、一般式(1)の化合物を2種類以上添加する場合、一般式(1)の化合物の全質量に対する各化合物の比率としては特に限定されるものではないが、最も少ない化合物の割合が5質量%、最も多い化合物の割合が95質量%とすることが好ましい。

40

【 0 0 8 0 】

更に、一般式(1)の化合物を含む電解液中に、環式モノスルホン酸エステル、スルホンニル基を2個有する環式スルホン酸エステル、アルカンスルホン酸無水物、スルホレン化合物の内、少なくとも一種が含まれる電解液を用いることも有効である。

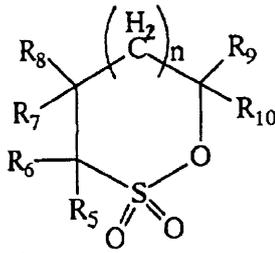
50

【 0 0 8 1 】

環式スルホン酸エステルとしては下記一般式(2)で示される化合物があげられる。

【 0 0 8 2 】

【 化 2 7 】



(2)

10

【 0 0 8 3 】

(但し、上記一般式(2)において、nは0以上2以下の整数である。また、R₅~R₁₀は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~12のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~6のフルオロアルキル基、及び炭素数1~6のポリフルオロアルキル基、から選ばれる原子または基を示す。)

【 0 0 8 4 】

上記一般式(2)で示される化合物において、化合物の安定性、化合物の合成の容易性、溶媒への溶解性、価格などの観点から、nは0または1が好ましく、R₅~R₁₀は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~12のアルキル基、及び炭素数1~5のポリフルオロアルキル基、から選ばれる原子又は基が好ましく、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1~5のポリフルオロアルキル基がより好ましい。さらに好ましくは、R₅~R₁₀の全てが水素原子、またはR₅~R₁₀の1つもしくは2つが炭素数1~5のポリフルオロアルキル基で他が水素原子である。上記の炭素数1~5のポリフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基が好ましい。

20

【 0 0 8 5 】

具体的には、1,3-プロパンスルトン(1,3-PS)、-トリフルオロメチル-スルトン、-トリフルオロメチル-スルトン、-トリフルオロメチル-スルトン、-メチル-スルトン、-ジ(トリフルオロメチル)-スルトン、-ジ(トリフルオロメチル)-スルトン、-ウンデカフルオロペンチル-スルトン、-ヘプタフルオロプロピル-スルトン、1,4-ブタンスルトン(1,4-BS)などがあげられる。

30

【 0 0 8 6 】

中でも1,3-プロパンスルトン(1,3-PS)はリチウムイオン二次電池の負極上での分解皮膜を形成すると考えられている。1,3-PSのLUMOは0.07 eVであり、本発明の化合物No.1のそれ(-0.86 eV)よりも大きい。例えば本発明の化合物No.1と1,3-PSとを電解液に添加し、充電した場合、先ず化合物No.1の物質が負極に皮膜を形成し、次に1,3-PSが皮膜を形成することが考えられる。充電初期には負極表面のある部分と化合物No.1が主に反応するが、化合物No.1と反応しなかった部分(溶媒分子と反応する可能性がある部分)での充電が進行して1,3-PSと反応し、結果として化合物No.1と1,3-PSとの複合皮膜が形成され、更なる抵抗上昇の抑制効果、電池の膨れ抑制などが期待できる。

40

【 0 0 8 7 】

一般式(2)の化合物を電解液に添加する場合、その電解液中の含量は特に限定されるものではないが、電解液中に0.5質量%以上10.0質量%以下含まれることが好ましい。0.5質量%未満では電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されない場合がある。10.0質量%を越えると電解液の粘性を大きくしてしまう場合がある。また、一般式(1)及び一般式(2)の化合物中の一般式(2)の比率としては、それぞれ一般式(1)の化合物と一般式(2)の化合物を合わせた全質量に対して10~9

50

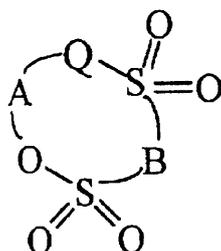
0 質量%が好ましい。

【0088】

スルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステルとしては下記一般式(3)で示される化合物があげられる。

【0089】

【化28】



(3)

10

【0090】

(但し、上記一般式(3)において、Qは酸素原子、メチレン基または単結合、Aは、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、及び置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、から選ばれる基を示す。Bは、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基、及び置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基から選ばれる基を示す。)

20

【0091】

上記一般式(3)で示される化合物において、化合物の安定性、化合物の合成の容易性、溶媒への溶解性、価格などの観点から、Aは、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、及び置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、から選ばれる基が好ましい。置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基、および置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基、から選ばれる基がより好ましく、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基、エチレン基又は2,2-プロパンジイル基が特に好ましい。上記の炭素数1~5のフルオロアルキレン基は、メチレン基とジフルオロメチレン基を含むことが好ましく、メチレン基とジフルオロメチレン基とで構成されていることがより好ましい。

30

40

【0092】

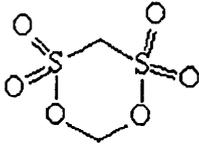
また、同様の理由から、Bは炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、メチレン基、1,1-エタンジイル基、または2,2-プロパンジイル基がより好ましい。

これらのスルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステル化合物は、特許文献10に開示されているものである。一般式(3)に示す具体的化合物を表2に列挙するがこれらに限定されるものではない。

【0093】

【化29】

化合物No. 21 (メチレンメタンジスルホン酸エステル: MMD S)

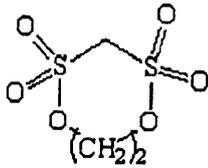


【0094】

10

【化30】

化合物No. 22

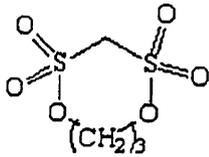


【0095】

20

【化31】

化合物No. 23

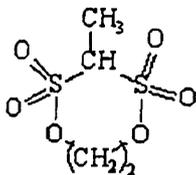


【0096】

30

【化32】

化合物No. 24

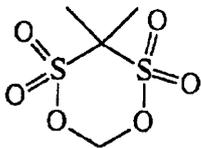


【0097】

40

【化33】

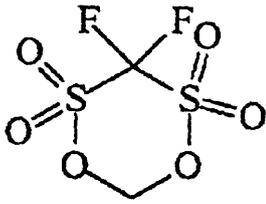
化合物No. 25



【0098】

【化 3 4】

化合物No. 26

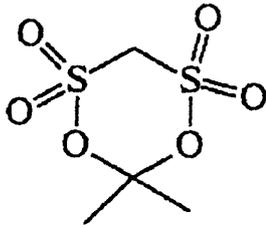


【0 0 9 9】

10

【化 3 5】

化合物No. 27

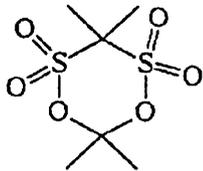


【0 1 0 0】

20

【化 3 6】

化合物No. 28

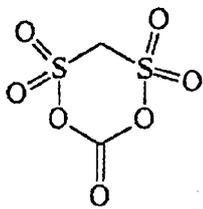


【0 1 0 1】

30

【化 3 7】

化合物No. 29

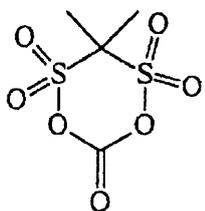


【0 1 0 2】

40

【化 3 8】

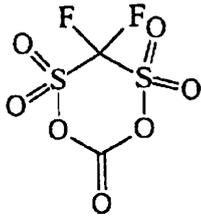
化合物No. 30



【0 1 0 3】

【化 3 9】

化合物No. 31

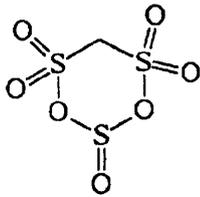


【 0 1 0 4】

10

【化 4 0】

化合物No. 32

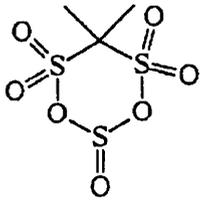


【 0 1 0 5】

20

【化 4 1】

化合物No. 33

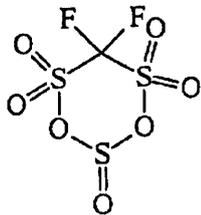


【 0 1 0 6】

30

【化 4 2】

化合物No. 34

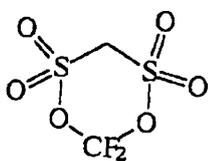


【 0 1 0 7】

40

【化 4 3】

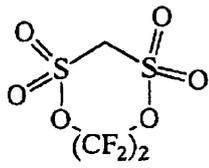
化合物No. 35



【 0 1 0 8】

【化 4 4】

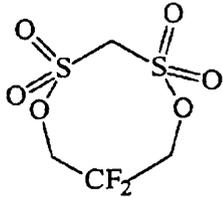
化合物No. 36



【0 1 0 9】

【化 4 5】

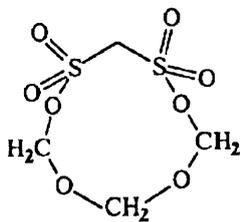
化合物No. 37



【0 1 1 0】

【化 4 6】

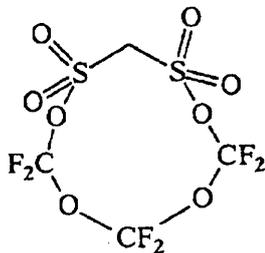
化合物No. 38



【0 1 1 1】

【化 4 7】

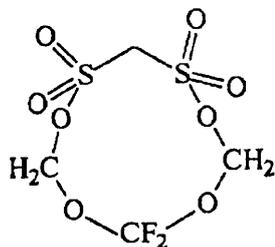
化合物No. 39



【0 1 1 2】

【化 4 8】

化合物No. 40



【0 1 1 3】

10

20

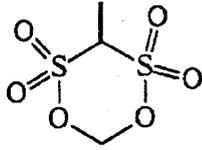
30

40

50

【化 4 9】

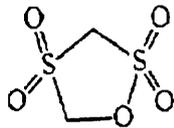
化合物No. 41



【0114】

【化 5 0】

化合物No. 42



【0115】

これらの化合物は本発明の一般式(1)の化合物と同準位のLUMOを有し、且つスルホニル基を二つ以上有するため、例えば化合物No. 1と化合物No. 21(MMDS)の物質とを電解液に添加すると、充電初期に高イオン伝導性の複合皮膜が形成され易い。MMDSは環状の化合物であり開環することで負極と反応し皮膜を形成しやすい化合物であると考えられる。

10

20

【0116】

MMDSが負極上でかなり選択的に皮膜形成に寄与するとすれば、化合物No. 1の物質は負極上での皮膜形成確率が減少し、正極上での反応確率が高くなり正極上での皮膜形成が達成される。その結果、正極上での溶媒分解抑制が期待できる。

【0117】

一般式(3)の化合物を電解液に添加する場合、一般式(3)の化合物の電解液中の含量は特に限定されるものではないが、電解液中に0.5質量%以上10.0質量%以下含まれることが好ましい。0.5質量%未満では電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されない場合がある。10.0質量%を越えると電解液の粘性を大きくしてしまう場合がある。一般式(1)と一般式(3)中の、一般式(3)の化合物の比率としては、一般式(1)及び一般式(3)の化合物の全質量の10~90質量%が好ましい。また、これに加えて一般式(2)の化合物を用いる場合には、一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)の化合物の全質量の10~90質量%が好ましい。

30

【0118】

本発明では、場合によっては前記電解液中にビニレンカーボネート(VC)及びその誘導体の少なくとも一種を添加することができる。VC及びその誘導体の少なくとも一種を添加することで更にサイクル特性の改善を図ることができる。VCのLUMOは0.09 eVであり一般式(1)の化合物よりも還元反応を受けにくい。初期の充放電で還元反応を受けて消費することなく長期に渡って電解液に存在すると考えられる。そのため、充放電サイクル時に徐々に消費されることでサイクル特性向上に寄与することができる。前記ビニレンカーボネート及びその誘導体の少なくとも一種を電解液の添加剤として使用する場合には、電解液中に0.05質量%~3.0質量%含ませることで効果が得られる。

40

【0119】

一般式(1)の化合物とVC、一般式(1)の化合物とそれ以外の添加剤と更にVCを電解液に添加する場合、VCの電解液全体に占める割合は特に限定されるものではないが0.5質量%~10.0質量%が好ましい。0.5質量%未満では電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されない場合がある。10.0質量%を越えると電

50

解液の粘性を大きくしてしまう場合がある。

【0120】

本発明の電解液は、一般式(1)で表される化合物を電解液にあらかじめ添加・溶解することによりもたらされる。この電解液に適宜その他の添加材料(環式モノスルホン酸エステル、スルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステル、スルホラン、アルカンスルホン酸無水物、スルホレン化合物あるいはビニレンカーボネート化合物)を加えることにより、所望の電解液を得ることができる。

【0121】

本発明に係る二次電池の形状としては、特に制限はないが、例えば、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型などがあげられる。この中でラミネート型とは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よりなる外装体によって封口された形状を有するものであり、円筒型、角型、コイン型等の電池缶よりなる外装体に封入したものと比して内圧の上昇による影響を受けやすく、従って電極と電解液との界面との化学反応の制御がより重要となる。本発明による一般式(1)で表される鎖状のジスルホン化合物を含有する二次電池であれば、ラミネート型の電池であっても抵抗上昇の抑制や電池の膨れ(ガス発生及び内圧の上昇)を抑制することが可能である。従って、自動車用途など大型のリチウムイオン二次電池においても、安全性や長期信頼性を確保することが可能となる。

10

【0122】

本発明に係るリチウム二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極13および正極12を、セパレータ16を介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、外装体に挿入し、一般式(1)で表される化合物を含む電解液を含浸させた後、電池外装体を封止することで得られる。封止前または封止後に、電池を充電することにより、前記電極上の皮膜を形成させることで本発明の効果を得ることが可能である。

20

【実施例】

【0123】

(電池の作製)

表1及び2記載の正極活物質および導電性付与剤を乾式混合し、バインダーであるPVDFを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に均一に分散させスラリーを作製した。導電性付与剤としてはカーボンブラックを用いた。そのスラリーを正極集電体となるアルミ金属箔(厚さ25 μ m)上に塗布後、NMPを蒸発させることにより正極シートとした。正極中の固形分比率は正極活物質：導電性付与剤：PVDF=80：10：10(質量%)とした。

30

【0124】

一方、負極活物質が炭素材料よりなる場合、カーボン：PVDF=90：10(質量%)の比率となるように混合しNMPに分散させ、負極集電体14となる銅箔(厚さ20 μ m)上に塗布して作製した。

【0125】

電解質溶液15は、表1及び2に記載の溶媒、電解質としての1mol/LのLiPF₆、添加剤を溶解したものをを用いた。

【0126】

その後、負極と正極とをポリエチレンからなるセパレータ16を介して積層し、アルミニウムラミネートフィルム型二次電池(実施例1~15、比較例1~4)を作製した。アルミニウムラミネートフィルム型二次電池の場合、用いたラミネートフィルムはポリプロピレン樹脂(封着層、厚み70 μ m)、ポリエチレンテレフタレート(20 μ m)、アルミニウム(50 μ m)、ポリエチレンテレフタレート(20 μ m)の順に積層した構造を有する。これを所定の大きさに2枚切り出し、その一部分に上記の積層電極体の大きさに合った底面部分と側面部分とを有する凹部を形成し、これらに対向させて上記の積層電極体を包み込み、周囲を熱融着させてフィルム外装電池を作製した。最後の1辺を熱融着封口する前に電解液を積層電極体に含浸させた。

40

【0127】

50

(充放電サイクル試験)

負極活物質として非晶質炭素を用い、正極活物質として層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を用いて、充電レート1C、放電レート1Cで、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vとした。容量維持率(%)は500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。

【0128】

(保存特性試験)

放電深度50%(45)での60日間保存後の抵抗上昇率(初期(保存開始時)の抵抗値を1とした場合の保存後の抵抗値の比:充放電条件は上記充放電サイクル試験と同様)によって、保存特性の測定を行った。

10

【0129】

(容量回復率及びセル体積変化量の測定)

室温(25)において、2Aの定電流定電圧で、終止電圧4.3Vまで5時間充電し、次に2Aの定電流下、終止電圧2.5Vまで放電した後、発生したガスを抜いてこのときの電池の体積を測定した。ガスを抜いた後、1週間放置した後、再び室温において充電及び放電を1回ずつ行った。このときの充電電流及び放電電流は一定(2A)であり、この際の放電容量を初回放電容量とした。尚、放電側のカットオフ電位は2.5V、充電側のカットオフ電位は4.3Vとした。その後、2Aの定電流定電圧で4.2Vまで2.5時間の充電後、放電深度50%まで放電した後、45で60日間放置した。放置後に室温において再度定電流で放電操作を行い、続いて同じく定電流で充電、放電をもう一度繰り返し、電池の体積を測定し、前記ガス抜き直後の体積との差をセル体積変化量とした。また、このときの放電容量を回復容量とした。ここで、(容量回復率)=(回復容量)/(初期放電容量)とした。

20

【0130】

(安定的に充放電を行える上限電圧の測定)

図2の方法で安定的に充放電を行える電圧の上限を測定した。その結果、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$: 4.26V、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$: 4.15V、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$: 4.20V、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$: 4.22V、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$: 4.12Vとなった。

【0131】

30

【表 1】

	正極活物質	負極活物質	電解液中の添加剤の種類及び組成(質量%)	溶媒(体積比)	セル形状
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 2	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 4	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 5	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
比較例 1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	なし	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型

10

20

【 0 1 3 2 】

【表 2】

	正極活物質	負極活物質	電解液中の添加剤の種類及び組成(質量%)	溶媒(体積比)	セル形状
実施例 6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.5) +1%1,3-PS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 7	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.5) +1%1,3-PS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
比較例 2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	1%1,3-PS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 8	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.5) +1%1,3-PS+1%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	1%1,3-PS +1%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 9	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.5) +0.5%MMDS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 10	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.05)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 11	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(0.1)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 12	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(1.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 13	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(3.0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 14	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(5.0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例 15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	非晶質炭素	No.1(7.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型

10

20

30

【0133】

表 1 及び 2 中の「電解液中の添加剤の種類及び組成」欄記載の「No.」は化合物 No. を表す。

40

【0134】

また、サイクル試験および保存特性試験で得られた結果を下記表 3 に示す。なお、保存特性における抵抗上昇率は、初期を 1 とした場合の相対値である。

【0135】

【表 3】

	容量維持率 (%)	保存特性		
	500サイクル	抵抗上昇率	容量回復率 (%)	セル体積変化量 $\times 10^{-6} (\text{m}^3)$
実施例 1	92.0	1.131	93.4	0.18
実施例 2	91.7	1.132	93.2	0.18
実施例 3	91.5	1.125	93.2	0.18
実施例 4	90.8	1.178	92.3	0.19
実施例 5	90.5	1.198	91.8	0.19
比較例 1	77.7	1.357	79.4	0.53
実施例 6	92.9	1.121	93.2	0.10
実施例 7	92.6	1.118	92.9	0.10
比較例 2	78.3	1.387	74.3	0.52
実施例 8	93.2	1.118	93.1	0.11
比較例 3	79.2	1.306	74.9	0.29
実施例 9	92.8	1.110	93.7	0.13
実施例 10	86.5	1.252	86.2	—
実施例 11	91.2	1.166	91.0	—
実施例 12	91.0	1.144	92.8	—
実施例 13	91.2	1.151	92.5	—
実施例 14	91.1	1.158	89.1	—
実施例 15	87.2	1.289	87.4	—

10

20

30

40

【0136】

：未測定

(一般式(1)の化合物添加による効果)

実施例 1 ~ 5 を比較例 1 と比較すると、実施例 1 ~ 5 においてはサイクル特性及び保存特性の大幅な改善が確認された。なお、本実施例 1 ~ 5 に示した電池について、サイクル後の負極表面及び正極表面を X 線光電子分光法 (XPS) とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて調べたところ、LiF, LiCO₃ などの存在が示された。また、XPS 分析で硫黄スペクトルのピーク分割を行った結果、正極及び負極の両方で 164 eV 付近にピークを有する物質が存在することを確認した。比較例 1 では正極、負極の両方に 164 eV 付近にピークを有する物質は存在しておらず、本発明の添加剤を添加したことに

50

よる特有の皮膜が形成されたものと考えられる。

【0137】

更に保存後のラミネート外装セルの体積変化量については、実施例1～5のセルの体積変化量は比較例1に対して小さくなっている。これは化合物(1)の分解被膜が電極上に形成され電解液の分解、及びそれに伴うガス発生が抑制できたためと考えられる。

【0138】

(環式モノスルホン酸エステル添加の効果)

実施例6および実施例7におけるサイクル試験後の容量維持率は、それぞれ実施例1及び実施例2に比較して上回っており、セル体積変化量は小さくなっている。また、比較例2と比較しても高い容量維持率と小さなセル体積変化量を有しており、電解液中に一般式(1)で表される化合物と環式モノスルホン酸エステルを含むことによって、サイクル特性及び保存特性に優れた二次電池が得られたことが分かる。これは、1,3-PSの添加により電極表面と電解質との界面に存在する皮膜の安定化と、その膜の高いイオン伝導性によって、不可逆反応が抑制されたためと考えられる。また、電解液の分解、及びそれに伴うガス発生が大きく抑制できたためと考えられる。

10

【0139】

(環式ジスルホン酸エステル(スルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステル)添加の効果)

実施例9における500サイクル後の容量維持率は、実施例1と比してもさらに改善されている。これらの結果は、本発明の一般式(1)に示す化合物とスルホニル基を2個有する環式ジスルホン酸エステルとを電解液中に添加させることで、無添加系や従来 of 添加系と比較してイオン導電性が高く、保存時の安定性の高い皮膜が形成されたためであると考えられる。また、実施例9のセル体積変化量は実施例1に対して小さくなっている。これは化合物No.1とMMDSとの複合効果により被膜が負極上に形成され電解液の分解、及びそれに伴うガス発生が大きく抑制できたためと考えられる。

20

【0140】

(VC添加による効果の検証)

実施例8に示した電池は、実施例6と比較して、サイクル試験後の容量維持率が更に向上していること、比較例3のように電解液中に環式モノスルホン酸エステルとVCのみを添加した二次電池ではサイクル特性等について十分な効果が得られないことから、一般式(1)で表される化合物と環式モノスルホン酸エステルとが含まれる電解液にVCを更に添加することでサイクル特性が改善していることが確認された。これは一般式(1)の化合物とVC添加によりイオン導電性が高く、保存時や充放電サイクルの安定性の高い皮膜が形成されたためであると考えられる。

30

【0141】

(一般式(1)の化合物の電解液中に占める濃度変化の効果)

実施例10～15においては、化合物No.1の添加剤の電解液中に占める濃度を変化させ、ラミネート型二次電池を作製し、評価を行った。500サイクル後の容量維持率は、0.1質量%未満および5.0質量%を越える濃度で低下した。また、保存60日後の抵抗上昇率は0.1質量%未満および5.0質量%を越える濃度で大きくなっていることが判明した。この結果より、一般式(1)の化合物の電解液中の濃度は0.1質量%以上5.0質量%以下が好ましく、特に好ましい濃度範囲は0.5質量%以上3.0質量%以下であることが確認された。

40

【図面の簡単な説明】

【0142】

【図1】本発明に係る二次電池の概略構成図である。

【図2】本発明の正極活物質を用いた二次電池の充放電曲線を表す図である。

【符号の説明】

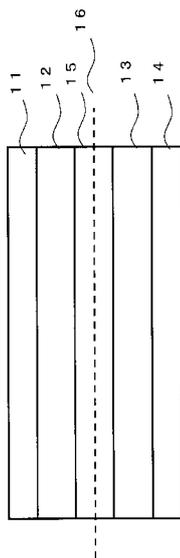
【0143】

11 正極集電体

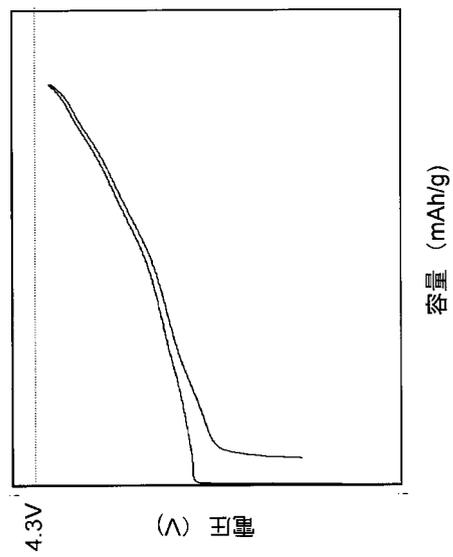
50

- 1 2 正極活物質を含有する層
- 1 3 負極活物質を含有する層
- 1 4 負極集電体
- 1 5 非水電解質溶液
- 1 6 多孔質セパレータ

【 図 1 】



【 図 2 】



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 M 4/50 1 0 2

(72)発明者 草地 雄樹
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 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

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ02 HJ01 HJ02
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 CB12 DA17
EA10 EA24 HA01 HA02