

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/057714

発行日 平成19年12月13日 (2007.12.13)

(43) 国際公開日 平成17年6月23日 (2005.6.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 A	5HO11
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	5HO29
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	5HO50
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 K	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

出願番号 特願2005-516239 (P2005-516239)	(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
(21) 国際出願番号 PCT/JP2004/018698	
(22) 国際出願日 平成16年12月15日 (2004.12.15)	
(31) 優先権主張番号 特願2003-416516 (P2003-416516)	(74) 代理人 100123788 弁理士 宮崎 昭夫
(32) 優先日 平成15年12月15日 (2003.12.15)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100106138 弁理士 石橋 政幸
(31) 優先権主張番号 特願2004-317301 (P2004-317301)	(74) 代理人 100127454 弁理士 緒方 雅昭
(32) 優先日 平成16年10月29日 (2004.10.29)	(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
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(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

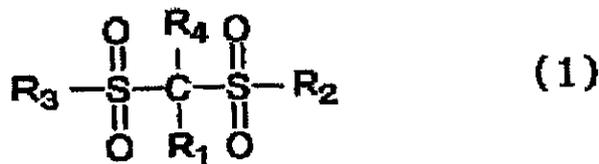
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

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。

少なくとも電解質が溶解された非プロトン性溶媒と、一般式(1)で示される化合物とを含む二次電池用電解液。

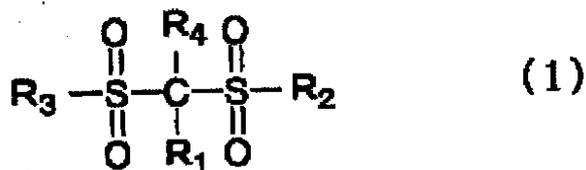


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも電解質が溶解された非プロトン性溶媒と、下記一般式(1)で示される化合物とを含む二次電池用電解液。

[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、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。)

20

【請求項 2】

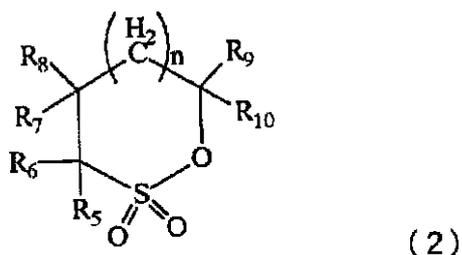
前記一般式(1)で示される化合物が、前記二次電池用電解液中に該二次電池用電解液全体の質量に対して 0.1 ~ 5.0 質量% 含まれることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用電解液。

30

【請求項 3】

前記二次電池用電解液が、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 又は 2 に記載の二次電池用電解液。

[化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、 $R_5 \sim R_{10}$ 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。)

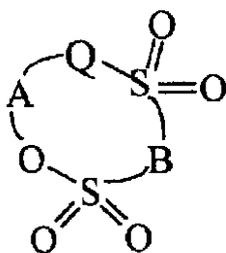
【請求項 4】

前記二次電池用電解液が、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

50

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 3 の何れか 1 項に記載の二次電池用電解液。

[化3]



(3)

10

(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

【請求項5】

前記二次電池用電解液が、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4の何れか1項に記載の二次電池用電解液。

【請求項6】

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5の何れか1項に記載の二次電池用電解液。

【請求項7】

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6に記載の二次電池用電解液。

30

【請求項8】

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を特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。

【請求項9】

正極と、負極と、二次電池用電解液とを備えた二次電池において、該二次電池用電解液が請求項1から8のいずれか1項に記載の二次電池用電解液であることを特徴とする二次電池。

40

【請求項10】

前記負極が、負極活物質としてリチウム金属もしくは炭素を有することを特徴とする請求項9に記載の二次電池。

【請求項11】

前記負極が、前記炭素として黒鉛もしくは非晶質炭素を有することを特徴とする請求項10に記載の二次電池。

【請求項12】

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9~11の何れか1項に記

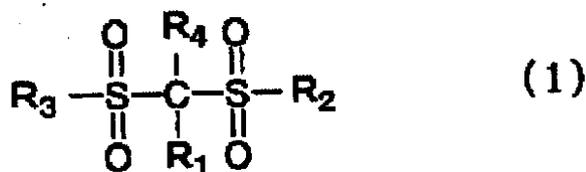
50

載の二次電池。

【請求項 13】

下記一般式(1)で示される化合物よりなる電気化学デバイス電解液用添加剤。

[化4]



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、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。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学デバイスの電解液用に用いられる添加物、二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池に関するものである。

30

【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。

40

【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。

【0004】

特開平7-302617号公報には、フッ化水素酸を含有する電解液にリチウム負極を曝し、負極をフッ化水素酸と反応させることによりその表面をフッ化リチウムの膜で覆う技術が開示されている。フッ化水素酸は、 LiPF_6 および微量の水の反応により生成す

50

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。

10

【0005】

特開平8-250108号公報では、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。

【0006】

特開平11-288706号公報には、均一な結晶構造すなわち(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートの表面に、岩塩型結晶構造を持つ物質を主成分とする表面皮膜構造を形成する技術が開示されている。こうすることにより、均一な析出溶解反応すなわち電池の充放電を行うことができ、リチウム金属のデンドライト析出を抑え、電池のサイクル寿命が向上できるとされている。表面膜に用いる物質としては、リチウムのハロゲン化合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)により作成した(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートを、(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成している。この技術の場合、圧延のリチウム金属シートを用いており、リチウムシートが大気中に曝され易いため表面に水分などに由来する皮膜が形成され易く、活性点の存在が不均一となり、目的とした安定な表面膜を作ることが困難な場合があり、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。

20

30

【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。

40

【0008】

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

【0009】

また、特開平5-275077号公報では、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

50

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、特開2000-3724号公報では、負極がグラファイトを含む材料からなり、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開2000-133304号公報及び米国特許第6436582号明細書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、特開2000-3724号公報の環式モノスルホン酸エステル、または特開2000-133304号公報及び米国特許第6436582号明細書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、特公平5-44946号公報及び米国特許第4950768号明細書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、J. Am. Pham. Assoc. 第126巻, 第485-493頁(1937年)、G. Schroeter, Lieb, Ann, Der Chemie, 第418巻, 第161-257頁(1919年)、Biol. Aktiv. Soedin., pp64-69(1968)、Armyanskii Khimicheskii Zhurnal, 21, pp393-396(1968)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。

10

20

【0011】

特開2003-7334号公報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。

30

特開2003-115324号公報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。

【発明の開示】

【0012】

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安定的に皮膜を形成する技術は開示されていなかった。

40

【0013】

また、従来から用いられていた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、初期使用時にはデントライトの抑制効果が一定程度得られるものの、繰り返し使用していると、表面膜が劣化して保護膜としての機能が低下する場合があった。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、デントライト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。

50

【0014】

また、上記従来技術を用いた場合であっても黒鉛等の炭素材料を負極に用いた場合、溶媒分子またはアニオンの分解による電荷が不可逆容量成分として現れ、初回充放電効率の低下をまねく場合があった。このとき生じた膜の組成、結晶状態、安定性等がその後の効率、サイクル寿命に大きな悪影響を及ぼす場合があった。

【0015】

このように、二次電池用電極に皮膜を形成して、充放電効率、サイクル寿命の改善などを図った研究が行われているが、電極（正極・負極）上に安定的に皮膜を形成することができず、一般的には未だ十分な電池特性が得られていない。

【0016】

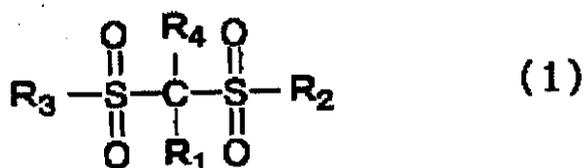
本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、二次電池用電解液中に鎖状のジスルホン酸エステルを添加することによって電極（正極・負極）表面に安定した皮膜を形成し電解液成分の分解を防止するものである。また、その結果、サイクル特性や充放電効率に優れた二次電池を得ることを目的とするものである。

【0017】

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、本発明は少なくとも電解質が溶解された非プロトン性溶媒と、下記一般式（1）で示される化合物とを含む二次電池用電解液に関する。

【0018】

[化1]



（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。）

更に本発明は、前記一般式（1）で示される化合物が、前記二次電池用電解液中に該二次電池用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。

更に本発明は、前記二次電池用電解液が、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。

【0019】

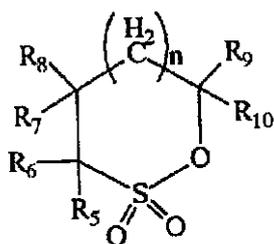
10

20

30

40

[化2]



(2)

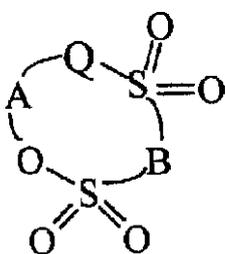
10

(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。)

更に本発明は、前記二次電池用電解液が、さらに下記一般式(3)で示されるスルホン基を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。

【0020】

[化3]



(3)

20

(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。)

30

【0021】

更に本発明は、前記二次電池用電解液が、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。

40

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。

【0022】

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

【0023】

更に本発明は、正極と、負極と、二次電池用電解液とを備えた二次電池において、該二次電池用電解液が前記二次電池用電解液であることが好ましい。

更に本発明は、前記負極が、負極活物質としてリチウム金属もしくは炭素を有することが好ましい。

更に本発明は、前記負極が、前記炭素として黒鉛もしくは非晶質炭素を有することが好ましい。

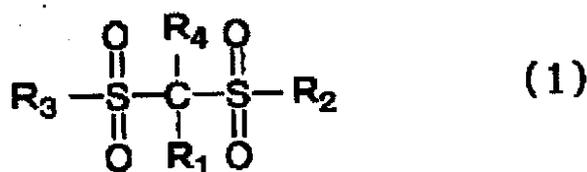
更に本発明は、ラミネート外装体により覆われていることを特徴とするが好ましい。

【0024】

また、本発明は、下記一般式(1)で示される化合物よりなる電気化学デバイス電解液用添加剤に関する。

【0025】

[化4]



(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。)

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。

【0026】

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 $-\text{SO}_2-$ を導入した基(例えば、 $-\text{OSO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$)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~

10

20

30

40

50

5」の数には含まれないものとする。

【0027】

本発明によれば、非プロトン性溶媒に本発明による鎖状のジスルホン酸エステルが含まれる二次電池用電解液を用いることにより、得られた二次電池は充放電効率に優れ、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。

【図面の簡単な説明】

【0028】

[図1] 本発明に係る二次電池の概略構成図である。

【符号の説明】

【0029】

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

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

(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。ここで、一般式(1)で表される鎖状のジスルホン酸化合物(鎖状のジスルホン酸エステル)は電解液15に含まれる。

【0031】

(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。

【0032】

(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。

【0033】

(正極)

正極活物質としては通常用いられるリチウム含有複合酸化物が用いられ、具体的には $LiMO_2$ (MはMn, Fe, Coより選ばれ、一部をMg, Al, Tiなどその他カチオンで置換してもよい)、 $LiMn_2O_4$ などの材料を用いることができる。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。

【0034】

(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

10

20

30

40

50

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。

【0035】

(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。

【0036】

(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 $LiN(C_kF_{2k+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ (k, m はそれぞれ独立して1又は2である)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。

【0037】

(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、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびこ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

γ -ラクトン類： γ -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。

【0038】

(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。

【0039】

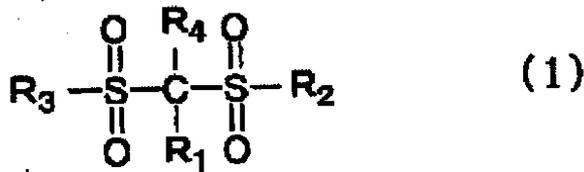
10

20

30

40

[化5]



(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。)

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 J. Am. Pharm. Assoc., 第126巻, 第485-493頁(1937年)、G. Schroeter, Lieb, Ann, Der Chemie, 第418巻, 第161-257頁(1919年)、Biol. Aktiv. Soedin., pp 64-69(1968)、Armyanski Khimicheskii Zhurnal, 21, pp 393-396(1968)を用いて合成が可能である。また、特公平5-44946号公報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。

【0040】

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、電極上でおこる反応性皮膚の形成の容易性、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 $-\text{SO}_2\text{X}_1$ (X_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)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、電極上での反応皮膚を形成しやすくなるためである。

【0041】

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 $-\text{NX}_2\text{X}_3$ (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)、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。

【0042】

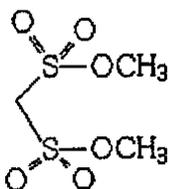
一般式(1)の化合物は、スルホニル基を二つ有しておりLUMOが小さく、電解液中の溶媒分子、モノスルホン酸エステルよりもLUMOが小さい値を持つので還元され易い。例えば下記表1に示す化合物No.1のLUMOは半経験的分子軌道計算によると-0.86eVと小さい。そのため環状カーボネートや鎖状カーボネートからなる溶媒(LUMO:約1.2eV)より先に化合物No.1の還元皮膜が負極に形成され溶媒分子の分解を抑制する役割を担うと考えられる。溶媒分子の分解を抑制するため高抵抗性の溶媒分子の分解皮膜が負極上に形成されにくくなるため抵抗上昇の抑制やサイクル特性の向上が期待できる。また、炭素原子に電子吸引性スル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。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。

10

【0043】

[化6]

化合物No. 1

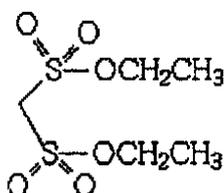


20

【0044】

[化7]

化合物No. 2



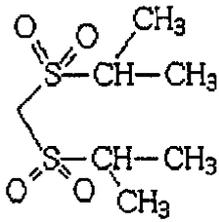
30

【0045】

40

[化8]

化合物No. 3

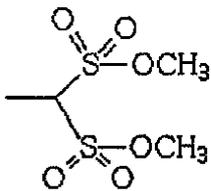


10

【0046】

[化9]

化合物No. 4

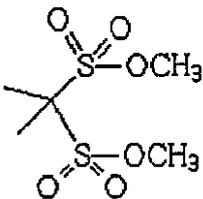


20

【0047】

[化10]

化合物No. 5

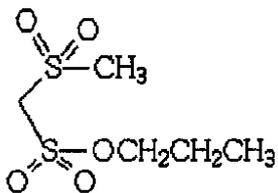


30

【0048】

[化11]

化合物No. 6

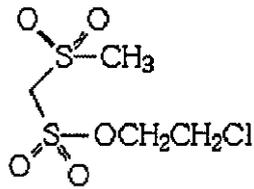


40

【0049】

[化12]

化合物No. 7

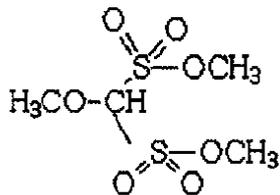


10

【0050】

[化13]

化合物No. 8

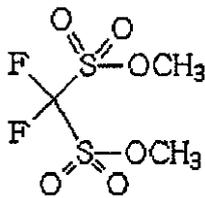


20

【0051】

[化14]

化合物No. 9

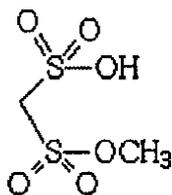


30

【0052】

[化15]

化合物No. 10

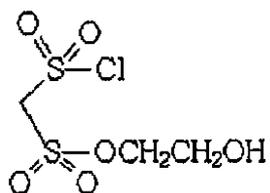


40

【0053】

[化16]

化合物No. 11

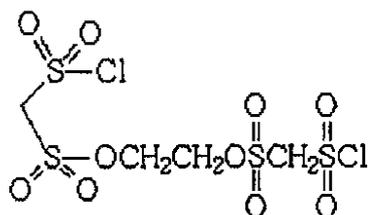


10

【0054】

[化17]

化合物No. 12

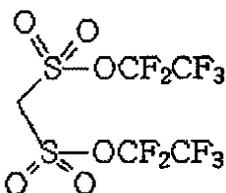


20

【0055】

[化18]

化合物No. 13

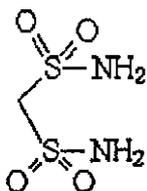


30

【0056】

[化19]

化合物No. 14

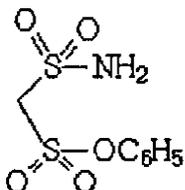


40

【0057】

[化20]

化合物No. 15

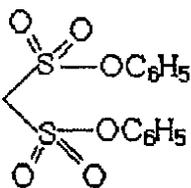


10

【 0 0 5 8 】

[化21]

化合物No. 16

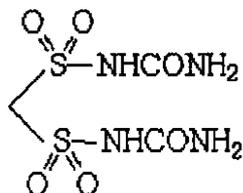


20

【 0 0 5 9 】

[化22]

化合物No. 17

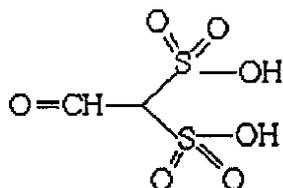


30

【 0 0 6 0 】

[化23]

化合物No. 18

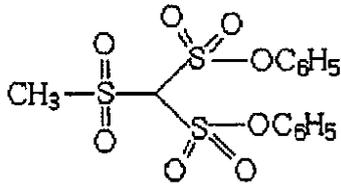


40

【 0 0 6 1 】

[化24]

化合物No. 19

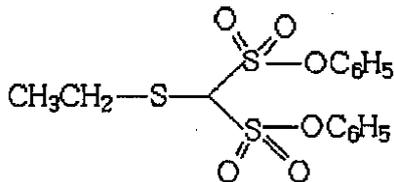


10

【0062】

[化25]

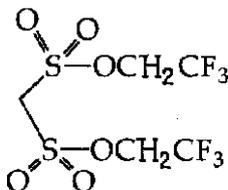
化合物No. 20



20

【0063】

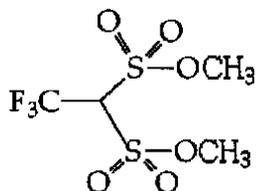
[化26]



30

【0064】

[化27]



40

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。

【0065】

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

50

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。

【0066】

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。

【0067】

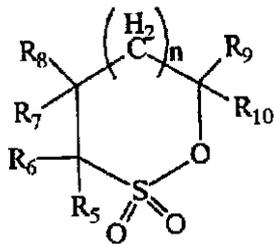
更に、一般式(1)の化合物を含む電解液中に、環式モノスルホン酸エステル、スルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステル、アルカンスルホン酸無水物、スルホレン化合物の内、少なくとも一種が含まれる電解液を用いることも有効である。

【0068】

環式モノ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。

【0069】

[化28]



(2)

(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。)

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。

【0070】

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-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)-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。

【0071】

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0.07eVであり、本発明の化合物No. 1のそれ(-0.86eV)よりも大きい。例えば本発明の化

10

20

30

40

50

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。

【0072】

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 ~ 90 質量% が好ましい。

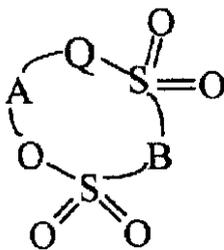
10

【0073】

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。

【0074】

[化29]



(3)

20

(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。)

30

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

40

50

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。

【0075】

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。

【0076】

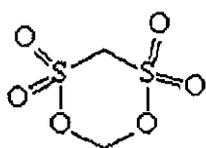
これらのスルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステルは、米国特許第4950768号明細書に開示されているものである。一般式(3)に示す具体的化合物を下記に列挙するがこれらに限定されるものではない。

【0077】

[化30]

10

化合物No. 21 (メチレンメタンジスルホン酸エステル:MMDS)

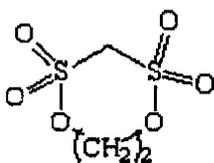


【0078】

[化31]

20

化合物No. 22

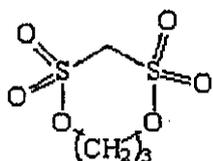


【0079】

[化32]

30

化合物No. 23

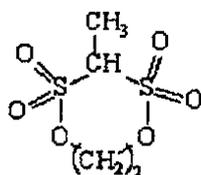


【0080】

[化33]

40

化合物No. 24

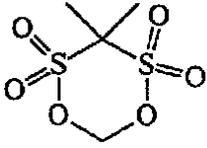


50

【 0 0 8 1 】

[化34]

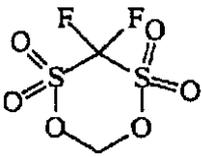
化合物No. 25



【 0 0 8 2 】

[化35]

化合物No. 26

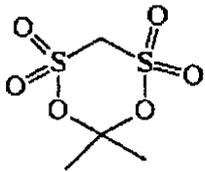


10

【 0 0 8 3 】

[化36]

化合物No. 27

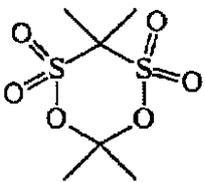


20

【 0 0 8 4 】

[化37]

化合物No. 28

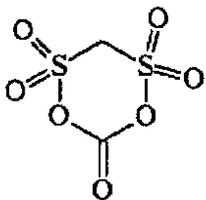


30

【 0 0 8 5 】

[化38]

化合物No. 29

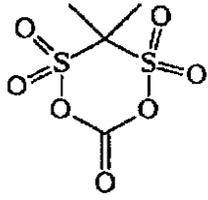


40

【 0 0 8 6 】

[化39]

化合物No. 30

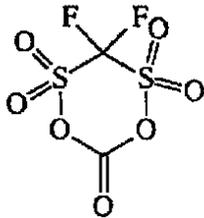


【0087】

10

[化40]

化合物No. 31

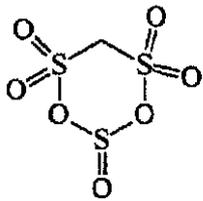


20

【0088】

[化41]

化合物No. 32

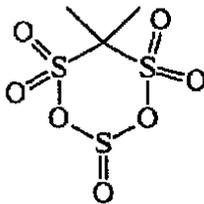


30

【0089】

[化42]

化合物No. 33

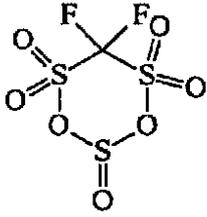


40

【0090】

[化43]

化合物No. 34

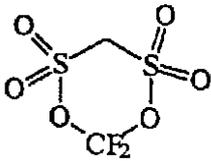


10

【0091】

[化44]

化合物No. 35

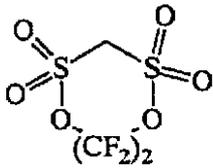


20

【0092】

[化45]

化合物No. 36

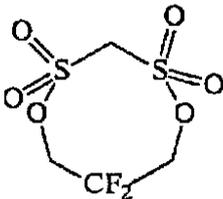


30

【0093】

[化46]

化合物No. 37

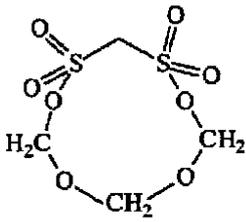


40

【0094】

[化47]

化合物No. 38

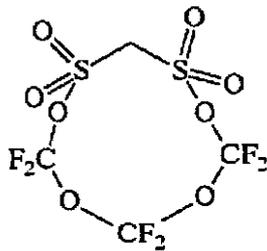


10

【0095】

[化48]

化合物No. 39

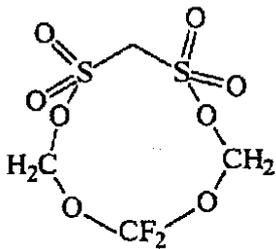


20

【0096】

[化49]

化合物No. 40

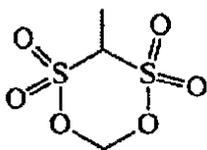


30

【0097】

[化50]

化合物No. 41

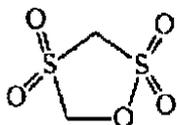


40

【0098】

[化51]

化合物No. 42



50

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。

【0099】

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。

【0100】

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。

【0101】

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0.09eV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、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。

【0102】

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%を越えると電解液の粘性を大きくしてしまう場合がある。

【0103】

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。

【0104】

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。

【0105】

10

20

30

40

50

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。

【0106】

また、本発明の一般式 (1) で示される鎖状ジスルホン酸エステルはリチウム二次電池に限らず、他の電気化学デバイス用電解液の添加剤としても使用することもできる。他の電気化学デバイスとしては、例えば有機ラジカル電池、キャパシタ、色素増感型湿式太陽電池が挙げられる。

10

【実施例】

【0107】

(電池の作製)

表 1 ~ 5 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 P V D F を溶解させた N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 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 (円筒型の場合には 20 μ m、ラミネート型の場合には 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 : P V D F = 80 : 10 : 10 (質量%) とした。

【0108】

20

一方、負極活物質が炭素材料よりなる場合、カーボン : P V D F = 90 : 10 (質量%) の比率となるように混合し N M P に分散させ、負極集電体 14 となる銅箔 (コイン型、円筒型の場合には 10 μ m、ラミネート型の場合には 20 μ m) 上に塗布して作製した。

【0109】

電解質溶液 15 は、表 1 ~ 5 に記載の溶媒、電解質として 1 m o l / L の L i P F ₆、表 1 ~ 5 に記載の添加剤を溶解したものをを用いた。

【0110】

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、円筒型二次電池 (実施例 1 ~ 23、比較例 1、2)、アルミニウムラミネートフィルム型二次電池 (実施例 24 ~ 53、比較例 3 ~ 11) 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。

30

(充放電サイクル試験)

充電レート 1 C、放電レート 1 C で、充電終止電圧 4 . 2 V、放電終止電圧 2 . 5 V とした。容量維持率 (%) は 500 サイクル後の放電容量 (m A h) を、10 サイクル目の放電容量 (m A h) で割った値である。

40

【0111】

(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。

【0112】

[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	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 2	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 2 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 3	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 3 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 4	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 4 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 5	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 6 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 6	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 9 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 7	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 10 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 8	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 15 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 9	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 19 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 10	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 16 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
比較例 1	LiMn_2O_4	非晶質炭素	なし	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
比較例 2	LiMn_2O_4	非晶質炭素	1%1, 3-PS	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型

10

20

30

【 0 1 1 3 】

[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 1 1	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (0. 01)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 1 2	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (0. 05)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 1 3	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (0. 075)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 1 4	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (0. 1)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 1 5	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (0. 75)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 1 6	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (1. 0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 1 7	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (2. 0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 1 8	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (3. 0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 1 9	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (5. 0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 2 0	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (6. 0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 2 1	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (7. 5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 2 2	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (10. 0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型
実施例 2 3	LiMn_2O_4	非晶質炭素	No. 1 (12. 5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	円筒型

10

20

30

【 0 1 1 4 】

[表3]

	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24	LiMn_2O_4	黒鉛	No. 1 (1.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例25	LiMn_2O_4	黒鉛	No. 1 (1.5) +0.5%1,3-PS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例26	LiMn_2O_4	黒鉛	No. 1 (1.5) +0.5%1,4-BS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例27	LiMn_2O_4	黒鉛	No. 1 (1.5) +0.5%1,3-PS +0.5%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例28	LiMn_2O_4	黒鉛	No. 1 (1.5) +0.5%MMDS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例29	LiMn_2O_4	黒鉛	No. 1 (1.5) +0.5%MMDS +0.5%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
比較例3	LiMn_2O_4	黒鉛	なし	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
比較例4	LiMn_2O_4	黒鉛	0.5%1,3-PS +1.5%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型

10

20

30

【0115】

[表4]

	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30	LiMnO 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31	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 2 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例32	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 3 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例33	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 4 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例34	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 6 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例35	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 9 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例36	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 10 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例37	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 15 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例38	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 19 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例39	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 16 (0.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例40	LiMnO 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41	LiMnO 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42	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 1 (1.0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例43	LiMnO 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44	LiMnO 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45	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 1 (6.0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例46	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 1 (7.5)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型
実施例47	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 1 (10.0)	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネート型

10

20

30

40

【0116】

[表5]

	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 48	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 1 (0.5) +0.5%1, 3-PS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 49	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 1 (0.5) +0.5%1, 4-BS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 50	LiMnO 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 51	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 1 (0.5) +0.5%MMDS+0.5%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 52	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 1 (0.5) +0.5%1, 3-PS+0.5%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
実施例 53	LiMnO ₂	非晶質炭素	No. 1 (0.5) +0.5%1, 4-BS+0.5%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例 5	LiMnO ₂	非晶質炭素	なし	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例 6	LiMnO ₂	非晶質炭素	0.5%1, 3-PS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例 7	LiMnO ₂	非晶質炭素	0.5%1, 4-BS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例 8	LiMnO ₂	非晶質炭素	0.5%MMDS	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例 9	LiMnO ₂	非晶質炭素	0.5%1, 3-PS +0.5%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例 10	LiMnO ₂	非晶質炭素	0.5%1, 4-BS +0.5%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型
比較例 11	LiMnO ₂	非晶質炭素	0.5%MMDS +0.5%VC	PC/EC/DEC (20/20/60)	ラミネー ト型

10

20

30

40

表 1 ~ 5 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。

【0117】

また、サイクル試験および保存試験で得られた結果を下記表 6 ~ 表 10 に示す。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。

【0118】

[表6]

	容量維持率 (%) - 500サイクル	保存特性 (抵抗上昇率)
実施例1	90.1	1.055
実施例2	89.8	1.082
実施例3	90.4	1.078
実施例4	90.5	1.077
実施例5	90.1	1.061
実施例6	89.3	1.089
実施例7	88.4	1.095
実施例8	86.6	1.068
実施例9	86.4	1.066
実施例10	85.9	1.078
比較例1	76.4	1.512
比較例2	80.9	1.384

10

20

【 0 1 1 9 】

[表7]

	容量維持率 (%)	保存特性 (抵抗上昇率)
	-500サイクル	
実施例11	80.1	1.213
実施例12	81.5	1.209
実施例13	82.6	1.193
実施例14	87.8	1.098
実施例15	90.8	1.069
実施例16	90.7	1.055
実施例17	90.6	1.089
実施例18	90.3	1.078
実施例19	90.0	1.081
実施例20	85.5	1.123
実施例21	82.6	1.135
実施例22	81.9	1.165
実施例23	81.5	1.198

10

20

【0120】

[表8]

	容量維持率 (%)	保存特性 (抵抗上昇率)		
		抵抗上昇率	容量回復率 (%)	セル体積変化量 $\times 10^{-6}$ (m ³)
実施例24	89.2	1.089	90.6	0.22
実施例25	91.2	1.068	89.1	0.12
実施例26	91.0	1.082	88.7	0.14
実施例27	92.9	1.053	88.4	0.18
実施例28	91.1	1.102	91.1	0.16
実施例29	92.8	1.068	90.1	0.20
比較例3	77.4	1.526	79.4	0.63
比較例4	81.3	1.298	82.1	0.34

30

40

【0121】

[表9]

	容量維持率 (%) -500サイクル	保存特性 (抵抗上昇率)
実施例30	87.5	1.109
実施例31	86.2	1.125
実施例32	88.1	1.106
実施例33	87.6	1.138
実施例34	87.9	1.126
実施例35	86.5	1.165
実施例36	86.0	1.155
実施例37	85.2	1.135
実施例38	85.1	1.144
実施例39	85.6	1.138
実施例40	80.3	1.256
実施例41	84.7	1.187
実施例42	87.1	1.138
実施例43	86.8	1.135
実施例44	87.5	1.142
実施例45	82.3	1.186
実施例46	81.6	1.203
実施例47	80.9	1.239

10

20

30

【0122】

[表10]

	容量維持率 (%) -500サイクル	保存特性 (抵抗上昇率)
実施例48	89.2	1.083
実施例49	88.9	1.088
実施例50	89.1	1.091
実施例51	91.1	1.056
実施例52	90.9	1.053
実施例53	90.7	1.059
比較例5	76.3	1.516
比較例6	80.6	1.346
比較例7	80.2	1.389
比較例8	79.5	1.378
比較例9	81.9	1.298
比較例10	81.3	1.268
比較例11	81.6	1.274

10

20

(一般式(1)の化合物の添加による効果)

実施例1~10及び実施例30~39における容量維持率をそれぞれ、比較例1、2、5~11と比較すると、実施例1~10及び実施例30~39においてはサイクル特性の大幅な改善、保存特性の大幅な抑制が確認された。なお、本実施例1~10及び実施例30~39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164eV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、比較例2の添加剤を用いた系では正極において164eV付近にピークを有する物質は存在しておらず、本発明の鎖状ジスルホン酸特有の皮膜が形成されたものと考えられる。

30

【0123】

(電解液中の一般式(1)の化合物の濃度の影響)

実施例11~23及び実施例40~47においては、化合物No.1の電解液中に占める濃度を变化させ、二次電池を作成し、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、60日保存後の抵抗上昇率は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

【0124】

(ラミネートフィルム型電池の特性評価)

実施例24~29及び比較例3、4のラミネート型電池を用い、室温(25)において、2Aの定電流及び定電圧で、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

50

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期容量とした。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、55で84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、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) / (初期容量)とした。同時に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。

【0125】

また、実施例24~47、比較例3~11のラミネート型電池については抵抗上昇率と500サイクル後の容量維持率を測定した。

【0126】

(ラミネートフィルム型電池での一般式(1)の化合物添加による効果)

実施例24における保存後の容量回復率及び500サイクル後の容量維持率並びに実施例30~47における500サイクル後の容量維持率は、一般式(1)の化合物が無添加の比較例3及び比較例5と比べ大きく改善されている。また、保存後の抵抗上昇率は、無添加の比較例3及び比較例5と比べ大きく抑制されている。これらの結果は、本発明の一般式(1)に示す化合物を電解液中に添加させることで、無添加系や従来の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。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、本実施例24のセルの体積変化量は比較例3及び比較例4に対して小さくなっている。これは化合物(1)の分解皮膜が電極上に形成され電解液の分解によるガス発生が抑制できたためと考えられる。

【0127】

(ラミネートフィルム型電池における環式モノスルホン酸エステル添加の効果)

実施例25及び実施例26におけるセル体積変化量は、比較例3、比較例4及び実施例24に対して小さくなっている。これは化合物(1)と1,3-PSもしくは1,4-B Sとの複合効果により皮膜が負極上に形成され電解液の分解によるガス発生が大きく抑制できたためと考えられる。

【0128】

(ラミネートフィルム型電池におけるスルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステル添加の効果)

実施例28における容量回復率及び500サイクル後の容量維持率は、実施例24と比してもさらに改善されている。また、実施例50における500サイクル後の容量維持率は、実施例30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、無添加系や従来の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。実施例28におけるセルの体積変化量は比較例3、比較例4及び実施例24に対して小さくなっている。これは化合物No.1とMMSとの複合効果により皮膜が負極上に形成され電解液の分解によるガス発生が大きく抑制できたためと考えられる。

【0129】

(ラミネートフィルム型電池におけVC添加の効果)

実施例27、52、53におけるセルは、実施例25、48、49と比較してサイクル特性がさらに向上している。これらの結果は、本発明の一般式(1)に示す化合物と環式モノスルホン酸エステルとビニレンカーボネートとを電解液中に添加させることで、無添加系や従来の添加系と比較して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。また、実施例29、51におけるセルは、実施例28、50と比較してサイクル特性が向上している。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個有する環式スルホン酸エステルとビニレンカーボネートとを電解液中に添加させることで、無添加系や従来の添加系と比較して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

10

20

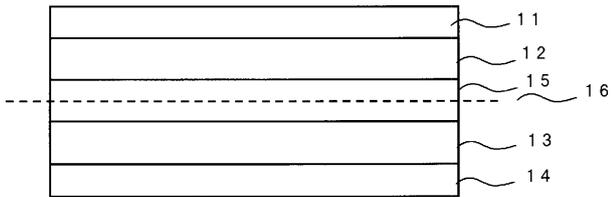
30

40

50

と考えられる。

【図1】
[図1]



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ H01M10/40, 4/02, 4/38, 4/58, H01G9/038//H01L31/04, H01M14/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ H01M10/40, 4/02-04, 4/36-62, 6/16, H01G9/038		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-217654 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 July, 2003 (31.07.03), (Family: none)	1-13
A	JP 2002-170564 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 June, 2002 (14.06.02), (Family: none)	1-13
A	JP 2001-313071 A (Ube Industries, Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), (Family: none)	1-13
A	JP 2000-133304 A (Ube Industries, Ltd.), 12 May, 2000 (12.05.00), & US 6436582 B1 & CN 1320981 A	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 28 March, 2005 (28.03.05)		Date of mailing of the international search report 19 April, 2005 (19.04.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018698

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-263378 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 13 October, 1995 (13.10.95), (Family: none)	1-13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2004/018698									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H01M10/40, 4/02, 4/38, 4/58, H01G9/038 // H01L31/04, H01M14/00											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H01M10/40, 4/02-04, 4/36-62, 6/16, H01G9/038											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
A	JP 2003-217654 A (三菱化学株式会社), 2003. 07.31 (ファミリーなし)	1-13									
A	JP 2002-170564 A (三菱化学株式会社), 2002. 06.14 (ファミリーなし)	1-13									
A	JP 2001-313071 A (宇部興産株式会社), 2001. 11.09 (ファミリーなし)	1-13									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献									
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 28.03.2005	国際調査報告の発送日 19.4.2005										
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 斉	4X	9151								
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477										

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/018698

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-133304 A (宇部興産株式会社), 2000. 05.12 & US 6436582 B1 & CN 13209 81 A	1-13
A	JP 07-263378 A (三菱重工業株式会社), 1995.1 0.13 (ファミリーなし)	1-13

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 加藤 剛

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) 5H011 AA03 BB04 CC10

5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL08 AL12 AM03 AM04

AM05 AM07 DJ02 DJ18 HJ01 HJ02

5H050 AA07 AA08 AA09 BA16 BA17 CA07 CA09 CB07 CB08 CB09

CB12 HA01 HA02

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。