

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7415947号

(P7415947)

(45)発行日 令和6年1月17日(2024.1.17)

(24)登録日 令和6年1月9日(2024.1.9)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567	
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M	4/38(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	4/36(2006.01)	H 0 1 M	4/36	E
H 0 1 M	4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587	

請求項の数 14 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-560023(P2020-560023)
 (86)(22)出願日 令和1年12月5日(2019.12.5)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2019/047695
 (87)国際公開番号 WO2020/116582
 (87)国際公開日 令和2年6月11日(2020.6.11)
 審査請求日 令和4年10月14日(2022.10.14)
 (31)優先権主張番号 特願2018-228481(P2018-228481)
 (32)優先日 平成30年12月5日(2018.12.5)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000004455
 株式会社レゾナック
 東京都港区東新橋一丁目9番1号
 (74)代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74)代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74)代理人 100169454
 弁理士 平野 裕之
 (74)代理人 100185591
 弁理士 中塚 岳
 (72)発明者 今野 馨
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 昭和電工マテリアルズ株式会社内
 (72)発明者 山田 薫平

最終頁に続く

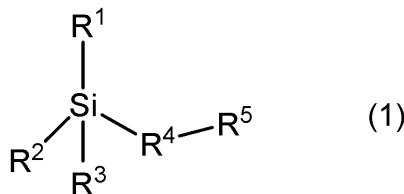
(54)【発明の名称】 電解液及び電気化学デバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される化合物と、
 硫黄原子を含む環を有する環状化合物と、を含有する電解液。

【化1】



10

[式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素原子を示し、 R^4 はアルキレン基を示し、 R^5 は、窒素原子を含む有機基を示す。]

【請求項2】

前記 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも1つはフッ素原子である、請求項1に記載の電解液。

【請求項3】

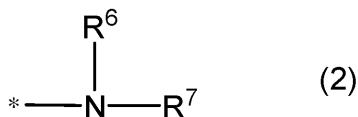
前記式(1)で表される化合物1分子中のケイ素原子の数は1個である、請求項1又は2に記載の電解液。

【請求項4】

前記 R^5 は下記式(2)で表される基である、請求項3に記載の電解液。

20

【化 2】



[式 (2) 中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を示し、* は結合手を示す。]

【請求項 5】

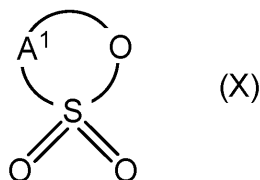
前記環状化合物は、環状スルホン酸エステル化合物を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電解液。

10

【請求項 6】

前記環状スルホン酸エステル化合物は、下記式 (X) で表される化合物を含む、請求項 5 に記載の電解液。

【化 3】



20

[式 (X) 中、 A^1 は、炭素数 3 ~ 5 のアルキレン基又は炭素数 3 ~ 5 のアルケニレン基を含む基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はフルオロ基で置換されていてもよい。]

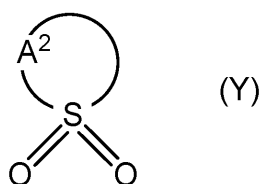
【請求項 7】

前記式 (X) で表される化合物は、1, 3 - プロパンスルトン及び 1 - プロペン - 1, 3 - スルトンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 6 に記載の電解液。

【請求項 8】

前記環状化合物は、式 (Y) で表される化合物及び式 (Z) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電解液。

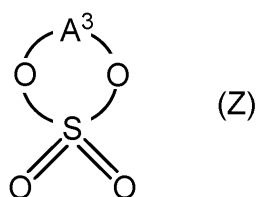
【化 4】



30

[式 (Y) 中、 A^2 は、炭素数 3 ~ 5 のアルキレン基又は炭素数 3 ~ 5 のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。]

【化 5】



40

[式 (Z) 中、 A^3 は、炭素数 3 ~ 5 のアルキレン基又は炭素数 3 ~ 5 のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。]

【請求項 9】

50

前記式(1)で表される化合物の含有量及び前記環状化合物の含有量の合計は、前記電解液全量を基準として10質量%以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載の電解液。

【請求項10】

正極と、負極と、請求項1～9のいずれか一項に記載の電解液と、を備える電気化学デバイス。

【請求項11】

前記負極は炭素材料を含有する、請求項10に記載の電気化学デバイス。

【請求項12】

前記炭素材料は黒鉛を含有する、請求項11に記載の電気化学デバイス。

10

【請求項13】

前記負極は、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む材料を更に含有する、請求項11又は12に記載の電気化学デバイス。

【請求項14】

前記電気化学デバイスは、非水電解液二次電池又はキャパシタである、請求項10～13のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解液及び電気化学デバイスに関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、携帯型電子機器、電気自動車等の普及により、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池、キャパシタ等の高性能な電気化学デバイスが必要とされている。電気化学デバイスの性能を向上させる手段としては、例えば、電解液に所定の添加剤を添加する方法が検討されている。特許文献1には、サイクル特性及び内部抵抗特性を改善するために、特定のシロキサン化合物を含有させた非水電解液電池用電解液が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0003】

【文献】特開2015-005329号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、電気化学デバイスの性能を向上させることが可能な電解液を提供することを目的とする。

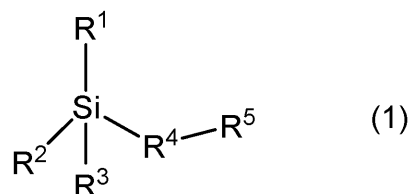
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一側面は、下記式(1)で表される化合物と、硫黄原子を含む環を有する環状化合物と、を含有する電解液である。

40

【化1】



式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素原子を示し、 R^4 はアルキレン基を示し、 R^5 は、窒素原子を含む有機基を示す。

50

【 0 0 0 6 】

この電解液によれば、一側面において、電気化学デバイスの性能として、電気化学デバイスを高温下で保管した後の電圧降下を抑制することができる。また、この電解液によれば、他の一側面において、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の体積増加を抑制できる。また、この電解液によれば、他の一側面において、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の容量維持率を向上させることができる。また、この電解液によれば、他の一側面において、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の容量回復率を向上させることができる。

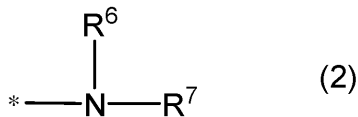
【 0 0 0 7 】

$R^1 \sim R^3$ の少なくとも1つは、フッ素原子であってよい。式(1)で表される化合物1分子中のケイ素原子の数は、1個であってよい。

【 0 0 0 8 】

R^5 は、下記式(2)で表される基であってよい。

【化2】

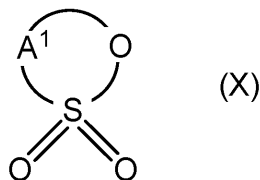


式(2)中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を示し、*は結合手を示す。

【 0 0 0 9 】

環状化合物は、環状スルホン酸エステル化合物を含んでよい。環状スルホン酸エステル化合物は、下記式(X)で表される化合物を含んでよい。

【化3】



式(X)中、 A^1 は、炭素数3~5のアルキレン基又は炭素数3~5のアルケニレン基を含む基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はフルオロ基で置換されていてもよい。

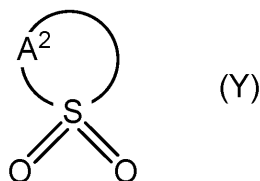
【 0 0 1 0 】

式(X)で表される化合物は、1,3-プロパンスルトン及び1-プロペン-1,3-スルトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでよい。

【 0 0 1 1 】

環状化合物は、式(Y)で表される化合物及び式(Z)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでよい。

【化4】



式(Y)中、 A^2 は、炭素数3~5のアルキレン基又は炭素数3~5のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。

10

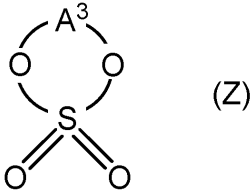
20

30

40

50

【化 5】



式 (Z) 中、 A^3 は、炭素数 3 ~ 5 のアルキレン基又は炭素数 3 ~ 5 のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。

10

【 0 0 1 2】

式 (1) で表される化合物の含有量及び環状スルホン酸エステル化合物の含有量の合計は、電解液全量を基準として 1 0 質量 % 以下であってよい。

【 0 0 1 3】

本発明の他の一側面は、正極と、負極と、上記電解液と、を備える電気化学デバイスである。

【 0 0 1 4】

負極は、炭素材料を含有してよい。炭素材料は黒鉛を含有してよい。負極は、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む材料を更に含有してよい。

【 0 0 1 5】

電気化学デバイスは、非水電解液二次電池又はキャパシタであってよい。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 6】

本発明によれば、電気化学デバイスの性能を向上させることが可能な電解液を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7】

【図 1】一実施形態に係る電気化学デバイスとしての非水電解液二次電池を示す斜視図である。

【図 2】図 1 に示した二次電池の電極群を示す分解斜視図である。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8】

以下、図面を適宜参照しながら、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 1 9】

図 1 は、一実施形態に係る電気化学デバイスを示す斜視図である。本実施形態において、電気化学デバイスは非水電解液二次電池である。図 1 に示すように、非水電解液二次電池 1 は、正極、負極及びセパレータから構成される電極群 2 と、電極群 2 を収容する袋状の電池外装体 3 とを備えている。正極及び負極には、それぞれ正極集電タブ 4 及び負極集電タブ 5 が設けられている。正極集電タブ 4 及び負極集電タブ 5 は、それぞれ正極及び負極が非水電解液二次電池 1 の外部と電氣的に接続可能なように、電池外装体 3 の内部から外部へ突き出している。電池外装体 3 内には、電解液 (図示せず) が充填されている。非水電解液二次電池 1 は、上述したようないわゆる「ラミネート型」以外の形状の電池 (コイン型、円筒型、積層型等) であってよい。

40

【 0 0 2 0】

電池外装体 3 は、例えばラミネートフィルムで形成された容器であってよい。ラミネートフィルムは、例えば、ポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム等の樹脂フィルムと、アルミニウム、銅、ステンレス鋼等の金属箔と、ポリプロピレン等のシーラント層とがこの順で積層された積層フィルムであってよい。

【 0 0 2 1】

50

図2は、図1に示した非水電解液二次電池1における電極群2の一実施形態を示す分解斜視図である。図2に示すように、電極群2は、正極6と、セパレータ7と、負極8とをこの順に備えている。正極6及び負極8は、正極合剤層10側及び負極合剤層12側の面がそれぞれセパレータ7と対向するように配置されている。

【0022】

正極6は、正極集電体9と、正極集電体9上に設けられた正極合剤層10とを備えている。正極集電体9には、正極集電タブ4が設けられている。

【0023】

正極集電体9は、例えば、アルミニウム、チタン、ステンレス、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等で形成されている。正極集電体9は、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウム、銅等の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で処理が施されたものであってもよい。正極集電体9の厚さは、電極強度及びエネルギー密度の点から、例えば1~50 μm である。

10

【0024】

正極合剤層10は、一実施形態において、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含有する。正極合剤層10の厚さは、例えば20~200 μm である。

【0025】

正極活物質は、例えばリチウム酸化物であってよい。リチウム酸化物としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （各式中、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す（ただし、Mは、各式中の他の元素と異なる元素である）。 $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$ である。）が挙げられる。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ で表されるリチウム酸化物は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y_1+y_2)}\text{Co}_{y_1}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_z$ （ただし、 x 及び z は上述したものと同様であり、 $y_1=0\sim 0.9$ 、 $y_2=0\sim 0.9$ であり、かつ、 $y_1+y_2=0\sim 0.9$ である。）であってよく、例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ であってよい。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ で表されるリチウム酸化物は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y_3+y_4)}\text{Co}_{y_3}\text{Al}_{y_4}\text{O}_z$ （ただし、 x 及び z は上述したものと同様であり、 $y_3=0\sim 0.9$ 、 $y_4=0\sim 0.9$ であり、かつ、 $y_3+y_4=0\sim 0.9$ である。）であってよく、例えば $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ であってよい。

20

30

【0026】

正極活物質は、例えばリチウムのリン酸塩であってよい。リチウムのリン酸塩としては、例えば、リン酸マンガンリチウム（ LiMnPO_4 ）、リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）、リン酸コバルトリチウム（ LiCoPO_4 ）及びリン酸バナジウムリチウム（ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ）が挙げられる。

【0027】

正極活物質の含有量は、正極合剤層全量を基準として、80質量%以上、又は85質量%以上であってよく、99質量%以下であってよい。

40

【0028】

導電剤は、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、グラフェン、カーボンナノチューブなどの炭素材料であってよい。導電剤の含有量は、正極合剤層全量を基準として、例えば、0.01質量%以上、0.1質量%以上、又は1質量%以上であってよく、50質量%以下、30質量%以下、又は15質量%以下であってよい。

【0029】

結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロー

50

ス等の樹脂；SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム等のゴム；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー；シンジオタクチック-1、2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ - オレフィン共重合体等の軟質樹脂；ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体等のフッ素含有樹脂；ニトリル基含有モノマーをモノマー単位として有する樹脂；アルカリ金属イオン（例えばリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物などが挙げられる。

10

【0030】

結着剤の含有量は、正極合剤層全量を基準として、例えば、0.1質量%以上、1質量%以上、又は1.5質量%以上であってよく、30質量%以下、20質量%以下、又は10質量%以下であってよい。

【0031】

セパレータ7は、正極6及び負極8間を電子的には絶縁する一方でイオンを透過させ、かつ、正極6側における酸化性及び負極8側における還元性に対する耐性を備えるものであれば、特に制限されない。このようなセパレータ7の材料（材質）としては、樹脂、無機物等が挙げられる。

20

【0032】

樹脂としては、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン等が挙げられる。セパレータ7は、電解液に対して安定で、保液性に優れる観点から、好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンで形成された多孔質シート又は不織布である。

【0033】

無機物としては、アルミナ、二酸化珪素等の酸化物、窒化アルミニウム、窒化珪素等の窒化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩が挙げられる。セパレータ7は、例えば、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜状基材に、繊維状又は粒子状の無機物を付着させたセパレータであってよい。

30

【0034】

負極8は、負極集電体11と、負極集電体11上に設けられた負極合剤層12とを備えている。負極集電体11には、負極集電タブ5が設けられている。

【0035】

負極集電体11は、銅、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、アルミニウム-カドミウム合金等で形成されている。負極集電体11は、接着性、導電性、耐還元性向上の目的で、銅、アルミニウム等の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で処理が施されたものであってもよい。負極集電体11の厚さは、電極強度及びエネルギー密度の点から、例えば1~50μmである。

40

【0036】

負極合剤層12は、例えば、負極活物質と、結着剤とを含有する。

【0037】

負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な物質であれば特に制限されない。負極活物質としては、例えば、炭素材料、金属複合酸化物、錫、ゲルマニウム、ケイ素等の第四族元素の酸化物又は窒化物、リチウムの単体、リチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、Sn、Si等のリチウムと合金を形成可能な金属などが挙げられる。負極活物質は、安全性の観点からは、好ましくは炭素材料及び金属複合酸化物からなる群より選択される少なくとも1種である。負極活物質はこれらの1種単独又は2種以上の混合物であってよい。負極活物質の形状は、例えば、粒子状であってよい。

50

【 0 0 3 8 】

炭素材料としては、非晶質炭素材料、天然黒鉛、天然黒鉛に非晶質炭素材料の被膜を形成した複合炭素材料、人造黒鉛（エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の樹脂原料、又は、石油、石炭等から得られるピッチ系原料を焼成して得られるもの）などが挙げられる。金属複合酸化物は、高電流密度充放電特性の観点からは、好ましくはチタン及びリチウムのいずれか一方又は両方を含有し、より好ましくはリチウムを含有する。

【 0 0 3 9 】

負極活物質の中でも炭素材料は、導電性が高く、低温特性及びサイクル安定性に特に優れている。炭素材料の中でも高容量化の観点からは、黒鉛が好ましい。黒鉛においては、好ましくはX線広角回折法における炭素網面層間（ d_{002} ）が 0.34 nm 未満であり、より好ましくは 0.3354 nm 以上 0.337 nm 以下である。このような条件を満たす炭素材料を、擬似異方性炭素と称する場合がある。

10

【 0 0 4 0 】

負極活物質には、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む材料が更に含まれていてもよい。ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む材料は、ケイ素又はスズの単体、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物であってよい。当該化合物は、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む合金であってよく、例えば、ケイ素及びスズの他に、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む合金である。ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物は、酸化物、窒化物、又は炭化物であってよく、具体的には、例えば、 SiO 、 SiO_2 、 LiSiO 等のケイ素酸化物、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 等のケイ素窒化物、 SiC 等のケイ素炭化物、 SnO 、 SnO_2 、 LiSnO 等のスズ酸化物などであってよい。

20

【 0 0 4 1 】

負極8は、低温入力特性等の電気化学デバイスの性能を更に向上させる観点から、負極活物質として、好ましくは炭素材料を含み、より好ましくは黒鉛を含み、更に好ましくは、炭素材料と、ケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む材料との混合物を含み、特に好ましくは、黒鉛とケイ素酸化物との混合物を含む。当該混合物におけるケイ素及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む材料（ケイ素酸化物）に対する炭素材料（黒鉛）の含有量は、当該混合物全量を基準として、1質量%以上、又は3質量%以上であってよく、30質量%以下であってよい。

30

【 0 0 4 2 】

負極活物質の含有量は、負極合剤層全量を基準として、80質量%以上、又は85質量%以上であってよく、99質量%以下であってよい。

【 0 0 4 3 】

結着剤及びその含有量は、上述した正極合剤層における結着剤及びその含有量と同様であってよい。

【 0 0 4 4 】

負極合剤層12は、粘度を調節するために増粘剤を含有してもよい。増粘剤は、特に制限されないが、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン、これらの塩等であってよい。増粘剤は、これらの1種単独又は2種以上の混合物であってよい。

40

【 0 0 4 5 】

負極合剤層12が増粘剤を含む場合、その含有量は特に制限されない。増粘剤の含有量は、負極合剤層の塗布性の観点からは、負極合剤層全量を基準として、0.1質量%以上であってよく、好ましくは0.2質量%以上であり、より好ましくは0.5質量%以上である。増粘剤の含有量は、電池容量の低下又は負極活物質間の抵抗の上昇を抑制する観点からは、負極合剤層全量を基準として、5質量%以下であってよく、好ましくは3質量%

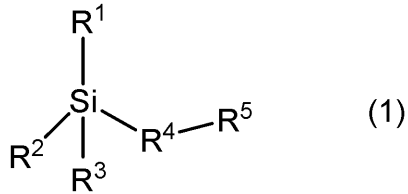
50

以下であり、より好ましくは2質量%以下である。

【0046】

電解液は、一実施形態において、下記式(1)で表される化合物と、硫黄原子を含む環を有する環状化合物(以下、単に「環状化合物」ともいう)と、電解質塩と、非水溶媒とを含有する。

【化6】



10

式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、アルキル基又はフッ素原子を示し、 R^4 はアルキレン基を示し、 R^5 は、窒素原子を含む有機基を示す。

【0047】

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で表されるアルキル基の炭素数は、1以上であってよく、3以下であってよい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、メチル基、エチル基、又はプロピル基であってよく、直鎖状でも分岐状でもよい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の少なくとも1つは、好ましくはフッ素原子である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のいずれか1つがフッ素原子であってよく、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のいずれか2つがフッ素原子であってよく、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のすべてがフッ素原子であってよい。

20

【0048】

R^4 で表されるアルキレン基の炭素数は、1以上又は2以上であってよく、5以下又は4以下であってよい。 R^4 で表されるアルキレン基は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、又はペンチレン基であってよく、直鎖状でも分岐状でもよい。

【0049】

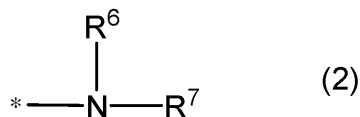
一実施形態において、式(1)で表される化合物1分子中のケイ素原子の数は、1個である。すなわち、一実施形態において、 R^5 で表される有機基は、ケイ素原子を含まない。

【0050】

R^5 は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、好ましくは、下記式(2)で表される基である。

30

【化7】



式(2)中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を示す。 R^6 又は R^7 で表されるアルキル基は、上述した $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で表されるアルキル基と同様であってよい。 $*$ は結合手を示す。

【0051】

式(1)で表される化合物の含有量は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、電解液全量を基準として、好ましくは、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、又は0.1質量%以上であり、8質量%以下、5質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、又は1質量%以下である。

40

【0052】

環状化合物は、硫黄原子を含む環(複素環)を有する化合物である。なお、環状化合物は、上記式(1)で表される化合物以外の化合物である。言い換えれば、環状化合物は、ケイ素原子を有さない化合物である。

【0053】

環状化合物は、例えば、環状スルホン酸エステル化合物(スルトン化合物とも呼ばれる

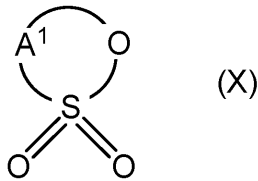
50

)の少なくとも1種を含んでいてよい。環状スルホン酸エステル化合物は、 $-OSO_2-$ 基を含む環を有する化合物である。環状スルホン酸エステル化合物は、 $-OSO_2-$ 基を1つ又は2つ含む環を有している。

【0054】

$-OSO_2-$ 基を1つ含む環を有する環状スルホン酸エステル化合物は、例えば下記式(X)で表される化合物であってよい。

【化8】



10

式(X)中、 A^1 は、炭素数3~5のアルキレン基又は炭素数3~5のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はフルオロ基で置換されていてもよい。

【0055】

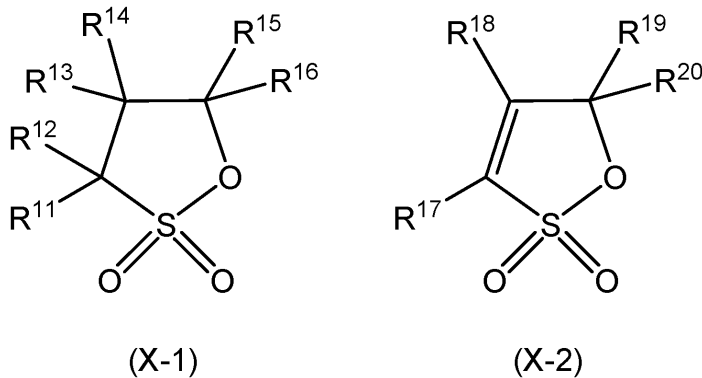
上記アルキル基の炭素数は、例えば1~12であってよい。上記シクロアルキル基の炭素数は、例えば3~6であってよい。上記アリール基の炭素数は、例えば6~12であってよい。

20

【0056】

A^1 は、好ましくは、炭素数3のアルキレン基又は炭素数3のアルケニレン基である。すなわち、環状スルホン酸エステル化合物は、好ましくは、下記式(X-1)又は式(X-2)で表される化合物である。

【化9】



30

【0057】

式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はフルオロ基を表す。 $R^{11} \sim R^{20}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の炭素数は、式(X)について説明したアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の炭素数とそれぞれ同様である。 $R^{11} \sim R^{20}$ は、好ましくは水素原子である。

40

【0058】

式(X)で表される環状スルホン酸エステル化合物としては、例えば、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、2,4-ブタンスルトン、1,3-プロペンスルトン、1,4-ブテンスルトン、1-メチル-1,3-プロパンスルトン、3-メチル-1,3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1,3-プロパンスルトン等のモノスルホン酸エステルなどが挙げられる。これらのうち、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、1,3-プロパンスルトン(式(X-1)において、 $R^{11} \sim R^{16}$ のすべてが水素原子である化合物)又は1

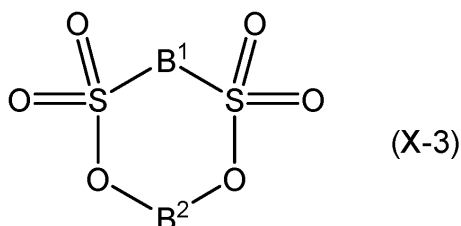
50

- プロペン - 1, 3 - スルトン (式 (X - 2) において、 $R^{17} \sim R^{20}$ のすべてが水素原子である化合物) が好ましい。

【0059】

- OSO_2 - 基を 2 つ含む環を有する環状スルホン酸エステル化合物は、例えば下記式 (X - 3) で表される化合物であってよい。

【化10】



10

式中、 B^1 及び B^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基又は炭素数 1 ~ 5 のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はフルオロ基で置換されていてもよい。

【0060】

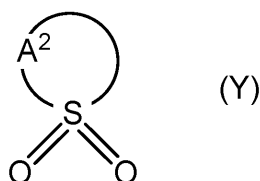
B^1 及び B^2 は、好ましくは、炭素数 1 又は 2 の無置換のアルキレン基である。このような環状スルホン酸エステル化合物は、メチレンメタンジスルホン酸エステル、エチレンメタンジスルホン酸エステル等のジスルホン酸エステルであってよい。

20

【0061】

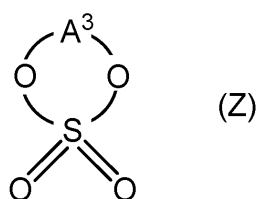
環状化合物は、例えば、式 (Y) で表される化合物及び式 (Z) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含んでいてもよい。

【化11】



30

【化12】



式 (Y), (Z) 中、 A^2 及び A^3 は、それぞれ独立に、炭素数 3 ~ 5 のアルキレン基又は炭素数 3 ~ 5 のアルケニレン基を表し、該アルキレン基及び該アルケニレン基における水素原子は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。

40

【0062】

A^2 及び A^3 におけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の炭素数は、式 (X) について説明したアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の炭素数とそれぞれ同様である。

【0063】

式 (Y) で表される化合物としては、例えば、スルホラン、2 - メチルスルホラン、3 - メチルスルホラン、2 - エチルスルホラン、3 - エチルスルホラン、2, 4 - ジメチルスルホラン、2 - フェニルスルホラン、3 - フェニルスルホラン、スルホレン、3 - メチルスルホレン等が挙げられる。式 (Y) で表される化合物は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、好ましくはスルホランである。

50

【0064】

式(Z)で表される化合物としては、例えば、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ビニレンサルファイト、フェニルエチレンサルファイト等が挙げられる。式(Z)で表される化合物は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、好ましくはエチレンサルファイトである。

【0065】

環状化合物は、環状スルホン酸エステル化合物、式(Y)で表される化合物及び式(Z)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよく、式(X)で表される化合物、式(Y)で表される化合物及び式(Z)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよく、式(X)で表される化合物及び式(Z)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

10

【0066】

環状化合物の含有量は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、電解液全量を基準として、好ましくは、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、又は0.1質量%以上であり、5質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、又は1質量%以下である。

【0067】

式(1)で表される化合物の含有量及び環状化合物の含有量の合計は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、電解液全量を基準として、好ましくは、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.1質量%以上、又は0.5質量%以上であり、好ましくは、10質量%以下、7質量%以下、5質量%以下、3質量%以下、又は2質量%以下である。

20

【0068】

環状化合物の含有量に対する式(1)で表される化合物の含有量の質量比(式(1)で表される化合物の含有量 / 環状化合物の含有量)は、電気化学デバイスの性能を更に向上させることができる観点から、好ましくは、0.01以上、0.05以上、0.1以上、0.2以上、又は0.25以上であり、また、好ましくは、500以下、100以下、50以下、20以下、10以下、5以下、又は4以下である。

【0069】

電解質塩は、例えばリチウム塩であってよい。リチウム塩は、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{Li}[\text{FSI}])$ 、リチウムビスフルオロスルホニルイミド)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{Li}[\text{TFSI}])$ 、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド)、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。リチウム塩は、溶媒に対する溶解性、二次電池の充放電特性、出力特性、サイクル特性等に更に優れる観点から、好ましくは LiPF_6 を含む。

30

【0070】

電解質塩の濃度は、充放電特性に優れる観点から、非水溶媒全量を基準として、好ましくは0.5 mol/L以上、より好ましくは0.7 mol/L以上、更に好ましくは0.8 mol/L以上であり、また、好ましくは1.5 mol/L以下、より好ましくは1.3 mol/L以下、更に好ましくは1.2 mol/L以下である。

40

【0071】

非水溶媒は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、ジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、酢酸メチル等であってよい。非水溶媒は、これらの1種単独又は2種以上の混合物であってよく、好ましくは2種以上の混合物である。

【0072】

電解液は、式(1)で表される化合物、環状化合物、電解質塩及び非水溶媒以外のその他の材料を更に含有してもよい。その他の材料は、例えば、フッ素含有環状カーボネート

50

、炭素 - 炭素二重結合を有する環状カーボネート等の環状カーボネート、式(1)で表される化合物以外の窒素原子を有する化合物、環状化合物以外の硫黄原子を有する化合物、環状カルボン酸エステル等であってよい。

【0073】

フッ素含有環状カーボネートは、例えば、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン(フルオロエチレンカーボネート; FEC)、1, 2 - ジフルオロエチレンカーボネート、1, 1 - ジフルオロエチレンカーボネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチレンカーボネート等であってよく、好ましくは、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン(フルオロエチレンカーボネート; FEC)である。炭素 - 炭素二重結合を有する環状カーボネートは、例えばビニレンカーボネートであってよい。式(1)で表される化合物以外の窒素原子を含有する化合物は、例えばスクシノニトリル等のニトリル化合物であってよい。

10

【0074】

本発明者らは、様々な構造及び官能基を有する化合物を検討した結果、上述した式(1)で表される化合物及び環状化合物を電解液に適用することによって、電気化学デバイスの性能を向上させることができることを明らかにした。本発明者らは、式(1)で表される化合物及び環状化合物を電解液に用いることによる作用効果を以下のように推察している。すなわち、式(1)で表される化合物及び環状化合物が、それぞれリチウムイオン二次電池内において最も効果を発現しやすい場所に作用して、例えば、正極又は負極の安定な被膜形成、又は電解液の安定化に寄与すると考えられる。その結果、非水電解液二次電池1のような電気化学デバイスの性能が向上する。

20

【0075】

具体的には、一実施形態の電解液によれば、電気化学デバイスの性能として、電気化学デバイスを高温下で保管した後の電圧降下を抑制することができる。また、一実施形態の電解液によれば、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の体積増加を抑制できる。また、一実施形態の電解液によれば、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の容量維持率を向上させることができる。また、一実施形態の電解液によれば、電気化学デバイスの電気化学デバイスを高温下で保管した後の容量回復率を向上させることができる。

【0076】

続いて、非水電解液二次電池1の製造方法を説明する。非水電解液二次電池1の製造方法は、正極6を得る第1の工程と、負極8を得る第2の工程と、電極群2を電池外装体3に収容する第3の工程と、電解液を電池外装体3に注液する第4の工程と、を備える。

30

【0077】

第1の工程では、正極合剤層10に用いる材料を混練機、分散機等を用いて分散媒に分散させてスラリー状の正極合剤を得た後、この正極合剤をドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等により正極集電体9上に塗布し、その後分散媒を揮発させることにより正極6を得る。分散媒を揮発させた後、必要に応じて、ロールプレスによる圧縮成型工程が設けられてもよい。正極合剤層10は、上述した正極合剤の塗布から分散媒の揮発までの工程を複数回行うことにより、多層構造の正極合剤層として形成されてもよい。分散媒は、水、1 - メチル - 2 - ピロリドン(以下、NMPともいう。)等であってよい。

40

【0078】

第2の工程は、上述した第1の工程と同様であってよく、負極集電体11に負極合剤層12を形成する方法は、上述した第1の工程と同様の方法であってよい。

【0079】

第3の工程では、作製した正極6及び負極8の間にセパレータ7を挟み、電極群2を形成する。次いで、この電極群2を電池外装体3に収容する。

【0080】

第4の工程では、電解液を電池外装体3に注入する。電解液は、例えば、電解質塩をはじめに溶媒に溶解させてから、その他の材料を溶解させることにより調製することができ

50

る。

【 0 0 8 1 】

他の実施形態として、電気化学デバイスはキャパシタであってもよい。キャパシタは、上述した非水電解液二次電池 1 と同様に、正極、負極及びセパレータから構成される電極群と、電極群を収容する袋状の電池外装体とを備えていてよい。キャパシタにおける各構成要素の詳細は、非水電解液二次電池 1 と同様であってよい。

【実施例】

【 0 0 8 2 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 8 3 】

(実施例 1)

[正極の作製]

正極活物質としてのコバルト酸リチウム (9 5 質量%) に、導電剤として繊維状の黒鉛 (1 質量%) 及びアセチレンブラック (A B) (1 質量%) と、結着剤 (3 質量%) とを順次添加し、混合した。得られた混合物に対し、分散媒としての N M P を添加し、混練することによりスラリー状の正極合剤を調製した。この正極合剤を正極集電体としての厚さ 2 0 μ m のアルミニウム箔に均等且つ均質に所定量塗布した。その後、分散媒を揮発させてから、プレスすることにより密度 3 . 6 g / c m ³ まで圧密化して、正極を得た。

【 0 0 8 4 】

[負極の作製]

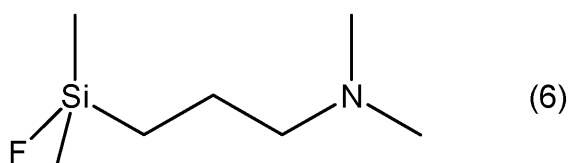
負極活物質としての黒鉛に、結着剤と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースとを添加した。これらの質量比については、負極活物質 : 結着剤 : 増粘剤 = 9 8 : 1 : 1 とした。得られた混合物に対し、分散媒としての水を添加し、混練することによりスラリー状の負極合剤を調製した。この負極合剤を負極集電体としての厚さ 1 0 μ m の圧延銅箔に均等かつ均質に所定量塗布した。その後、分散媒を揮発させてから、プレスすることにより密度 1 . 6 g / c m ³ まで圧密化して、負極を得た。

【 0 0 8 5 】

[リチウムイオン二次電池の作製]

1 3 . 5 c m ² の四角形に切断した正極電極を、セパレータであるポリエチレン製多孔質シート (商品名 : ハイポア (登録商標) 、旭化成株式会社製、厚さ 3 0 μ m) で挟み、更に 1 4 . 3 c m ² の四角形に切断した負極を重ね合わせて電極群を作製した。この電極群を、アルミニウム製のラミネートフィルム (商品名 : アルミラミネートフィルム、大日本印刷株式会社製) で形成された容器 (電池外装体) に収容した。次いで、容器の中に電解液を 1 m L 添加し、容器を熱溶着させ、評価用のリチウムイオン二次電池を作製した。電解液としては、1 m o l / L の L i P F ₆ を含むエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートの混合溶液に、混合溶液全量に対して、ビニレンカーボネート (V C) 1 質量%、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン (フルオロエチレンカーボネート ; F E C) 0 . 5 質量%、下記式 (6) で表される化合物 A 0 . 5 質量%、及び 1 , 3 - プロパンスルトン 0 . 5 質量% (電解液全量基準) を添加したものを使用した。

【化 1 3】



【 0 0 8 6 】

(実施例 2)

実施例 1 において、1 , 3 - プロパンスルトンの代わりに 1 , 3 - プロペンスルトンを

10

20

30

40

50

使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 8 7 】

(実施例 3)

実施例 1 において、1, 3 - プロパンスルトンの代わりにメチレンメタンジスルホン酸エステル (M M D S) を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 8 8 】

(実施例 4)

実施例 1 において、1, 3 - プロパンスルトンの代わりにエチレンサルファイトを使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

10

【 0 0 8 9 】

(比較例 1)

実施例 1 において、化合物 A 及び 1, 3 - プロパンスルトンを使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 9 0 】

(比較例 2)

実施例 1 において、化合物 A を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 9 1 】

[高温保管特性の評価]

20

(初回充放電)

作製した各二次電池について、以下に示す方法で初回充放電を実施した。まず、25 の環境下において 0.1 C の電流値で定電流充電を上限電圧 4.45 V まで行い、続いて 4.45 V で定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値 0.01 C とした。その後、0.1 C の電流値で終止電圧 2.5 V の定電流放電を行った。この充放電サイクルを 3 回繰り返した。3 サイクル目の放電容量を二次電池の容量 Q1 とした。なお、電流値の単位として用いた「C」とは、「電流値 (A) / 電池容量 (A h)」を意味する (以下同様)。

【 0 0 9 2 】

(高温保管)

作製した各二次電池を、25 の環境下において 0.1 C の電流値で定電流充電を上限電圧 4.45 V まで行い、続いて 4.45 V で定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値 0.01 C とした。その後、それらの二次電池を 80 の恒温槽中で 4 時間保管した。

30

【 0 0 9 3 】

(高温保管後の電圧の測定)

高温保管後の各二次電池を 25 の環境下に 30 分間静置した後、各二次電池の電圧を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

(体積変化率の測定)

高温保管前の各二次電池の体積 (V1)、及び、高温保管後に 25 の環境下に 30 分間静置した各二次電池の体積 (V2) を、アルキメデス法に基づく比重計 (電子比重計 M D S - 300、アルファミラージュ社製) により測定した。測定された V1 及び V2 を用いて、体積変化率 (%) = $V2 / V1 \times 100$ を算出した。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 9 5 】

(サイクル試験)

高温保管後の各二次電池を 25 の環境下に 30 分間静置した後、0.1 C の電流値で終止電圧 2.5 V の定電流放電を行った。このときの放電容量を Q2 とした。次に、0.1 C の電流値で定電流充電を上限電圧 4.45 V まで行い、続いて 4.45 V で定電圧充電を行った。充電終止条件は、電流値 0.01 C とした。その後、0.1 C の電流値で終止電圧 2.5 V の定電流放電を行った。このときの放電容量を Q3 とした。上記 Q1、Q2 及び Q3 を用いて、以下の式により容量維持率及び容量回復率を算出した。結果を表 1

50

に示す。

$$\text{容量維持率 (\%)} = Q 2 / Q 1 \times 1 0 0$$

$$\text{容量回復率 (\%)} = Q 3 / Q 1 \times 1 0 0$$

【 0 0 9 6 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
電圧(V)	4.382	4.382	4.384	4.380	4.363	4.364
体積 変化率(%)	102.0	102.3	102.2	102.2	105.8	105.2
容量 維持率(%)	94.5	94.6	94.7	94.5	92.5	92.7
容量 回復率(%)	98.4	98.2	98.4	98.5	96.6	96.9

10

20

【 0 0 9 7 】

表 1 から分かるとおり、式 (1) で表される化合物及び環状化合物を含有する実施例 1 ~ 4 の電解液を適用したリチウムイオン二次電池は、式 (1) で表される化合物及び環状化合物の一方又は両方を含有しない電解液を適用した比較例 1 ~ 2 のリチウムイオン二次電池と比較して、高温保存特性に優れる (高温保存後の電圧降下及び体積変化率が小さく、高温保管後の容量維持率及び容量回復率が高い) 。これは、環状化合物が正極又は負極にて安定な被膜を形成したことに加えて、式 (1) で表される化合物が、電解液の安定化に寄与したためと考えられる。

30

【符号の説明】

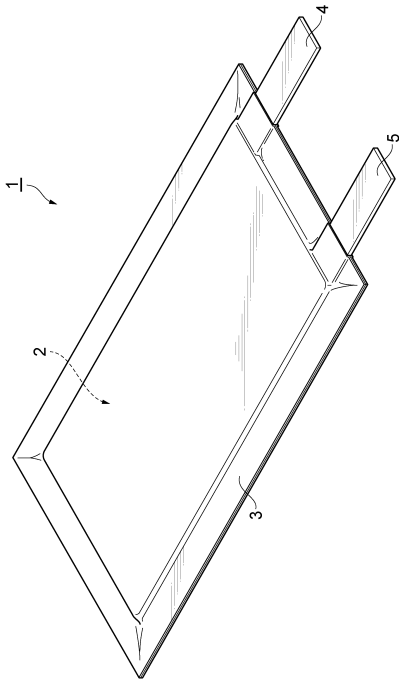
【 0 0 9 8 】

1 ... 非水電解液二次電池 (電気化学デバイス) 、 6 ... 正極、 7 ... セパレータ、 8 ... 負極。

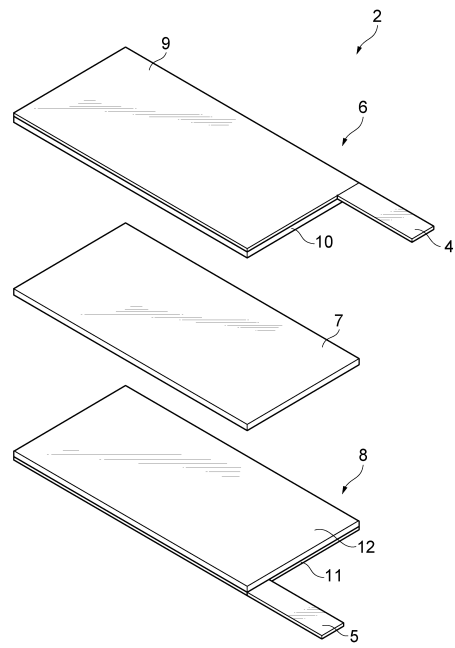
40

50

【図面】
【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I		
H 0 1 G 11/64 (2013.01)	H 0 1 G	11/64	
H 0 1 G 11/32 (2013.01)	H 0 1 G	11/32	
H 0 1 G 11/30 (2013.01)	H 0 1 G	11/30	

東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内

審査官 山本 佳

(56)参考文献

- 国際公開第2018/139573(WO, A1)
- 国際公開第2016/054621(WO, A1)
- 特開2015-213016(JP, A)
- 国際公開第2020/116574(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

- H 0 1 M 10/052 - 10/0569
- H 0 1 M 4/38
- H 0 1 M 4/587
- H 0 1 G 11/64
- C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)