

(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2016-6759

(P2016-6759A)

(43) 公開日 平成28年1月14日 (2016.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/0567	5 H O 2 9
H O 1 M 10/0525 (2010.01)	H O 1 M 10/0525	5 H O 5 0
H O 1 M 4/587 (2010.01)	H O 1 M 4/587	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-199368 (P2014-199368)	(71) 出願人	390014856
(22) 出願日	平成26年9月29日 (2014. 9. 29)		日本乳化剤株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-113420 (P2014-113420)		東京都中央区日本橋小舟町 4 番 1 号
(32) 優先日	平成26年5月30日 (2014. 5. 30)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

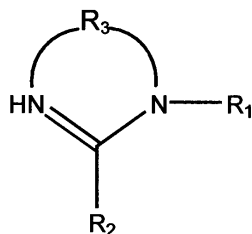
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用有機電解液及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 充放電特性を高めたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオン二次電池に用いる有機電解液に下記式で示される添加剤を含むリチウムイオン二次電池用有機電解液。



(R_1 は H 又は置換 / 未置換の C 1 ~ 7 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基 ; R_2 は置換 / 未置換の C 1 ~ 20 の直鎖状のアルキル基若しくは置換 / 未置換のアリール基 ; 又は R_1 と結合して 5 ~ 7 員の含窒素複素環を形成してもよい ; R_3 は置換 / 未置換の C 2 ~ 3 のアルキレン基又はアルケニレン基)

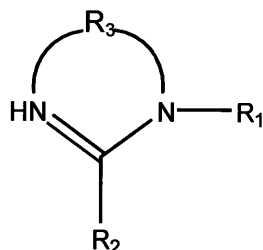
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、黒鉛を含む負極とを備えたリチウムイオン二次電池に用いる有機電解液であって、下記一般式で示される添加剤を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【化 1】



10

上式中、

R_1 は、水素または、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 7 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基を表し、

R_2 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状のアルキル基もしくは置換基を有してもよいアリール基を表すか、または R_1 と結合して 5 ~ 7 員の含窒素複素環を形成してもよく、そして

20

R_3 は、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基またはアルケニレン基を表す。

【請求項 2】

R_1 がアリールアルキル基を、 R_2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を、そして R_3 がアルケニレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 3】

R_1 がアルキル基を、 R_2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を、そして R_3 がアルケニレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 4】

R_1 が水素を、 R_2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を、そして R_3 が置換基を有するビニレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

30

【請求項 5】

R_1 が R_2 と結合して 5 ~ 7 員の含窒素複素環を形成し、そして R_3 がアルキレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 6】

該添加剤が、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 5 - メチルイミダゾールおよび 1, 8 - ジアザビスクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセンからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

40

【請求項 7】

前記添加剤の添加量が前記有機電解液に対して 0.1 ~ 10 質量%の範囲内である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

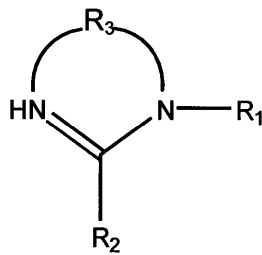
【請求項 8】

正極と、黒鉛を含む負極と、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液とを含む、リチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

下記一般式で示される、リチウムイオン二次電池用有機電解液のための添加剤。

【化 2】



10

上式中、

R_1 は、水素または、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 7 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基を表し、

R_2 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状のアルキル基もしくは置換基を有してもよいアリール基を表すか、または R_1 と結合して 5 ~ 7 員の含窒素複素環を形成してもよく、そして

R_3 は、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基またはアルケニレン基を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明はリチウムイオン二次電池用有機電解液及びそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、ノート型パソコン、ヘッドフォンステレオ、ミニディスクプレイヤー等の携帯用電子機器の電源として、小型のリチウムイオン二次電池が使用されている。さらに、将来的には、電動自転車、自動二輪車、電気自動車および産業車両等の電源、ならびに余剰電力の貯蔵ができる大容量リチウムイオン二次電池やキャパシタ等の電気化学デバイスへの応用が期待され、既に実用化されつつある。

30

【0003】

リチウムイオン二次電池の負極には、金属リチウムに代えてリチウムイオンの挿入・脱離が可能な炭素材料を使用することができ、中でも高容量化を目的として結晶性の高い黒鉛が負極として採用されている。一方、負極に黒鉛を採用した際の課題として、電解液にエチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）を用いた場合に、充電時に負極の黒鉛表面でこれらの電解液が還元分解することによる電池性能の早期劣化が指摘されている（特許文献 1）。特許文献 1 の教示によると、このような充電時の黒鉛表面における電解液の分解を抑制する添加剤が知られており、特に、黒鉛負極においてリチウムよりも 0.8 V より高くかつ 1 V より低い電位で還元可能な添加剤を電解液中に使用することで、リチウムイオン二次電池のサイクル特性等の電池性能を向上させることができる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2000 - 106211 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 は、リチウム二次電池のサイクル特性を向上させる特定の添加剤を開示する

50

ものであるが、例えば、初回の充放電効率（放電容量／充電容量）は76％程度（実施例1、7）であり、一層改善の余地がある。また、50サイクル放電容量維持率が90％を超える例も見られるが、十分な特性とは言えず、より大電流が要求される用途に適合し得るかどうかは不明である。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、負極に黒鉛を使用するリチウムイオン二次電池の有機電解液に用いる添加剤として、電池容量のベースを規定する初回の充放電効率を高め、また高い放電容量維持率を保持できるような添加剤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】

10

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定の含窒素複素環化合物が、負極に黒鉛を使用するリチウムイオン二次電池の電池性能を高めることを見出し、上記知見に基づいて本発明を完成した。

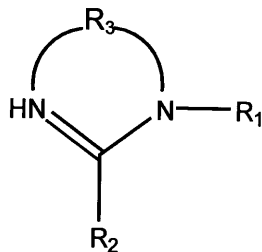
【0008】

すなわち、本発明は、正極と、黒鉛を含む負極とを備えたリチウムイオン二次電池に用いる有機電解液であって、下記一般式で示される添加剤を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用有機電解液を提供する。

【0009】

【化1】

20



【0010】

30

上式中、

R₁は、水素または、置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基を表し、

R₂は、置換基を有してもよい炭素数1～20の直鎖状のアルキル基もしくは置換基を有してもよいアリール基を表すか、またはR₁と結合して5～7員の含窒素複素環を形成してもよく、そして

R₃は、置換基を有してもよい炭素数2～3のアルキレン基またはアルケニレン基を表す。

【発明の効果】

【0011】

40

本発明による添加剤は、負極に黒鉛を使用するリチウムイオン二次電池の有機電解液に用いることで、初回の充放電効率を高めることができ、電池の高容量化に寄与する。また、本発明による添加剤は、大電流条件下においても高い放電容量維持率を保持し続けることが期待でき、充放電サイクル特性が向上する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

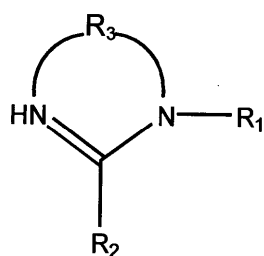
以下、好ましい実施形態を説明するが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下の実施形態に制限されるものではない。

【0013】

本発明による添加剤は、下記一般式で示される。

50

【化 2】



10

【 0 0 1 4 】

上式中、

R_1 は、水素または、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 7 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基を表し、

R_2 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状のアルキル基もしくは置換基を有してもよいアリール基を表すか、または R_1 と結合して 5 ~ 7 員の含窒素複素環を形成してもよく、そして

R_3 は、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基またはアルケニレン基を表す。

【 0 0 1 5 】

好適な実施態様では、上記一般式において、 R_1 がアリールアルキル基（例、ベンジル基）を、 R_2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基（例、メチル基、エチル基）を、そして R_3 がアルケニレン基（例、ビニレン基）をそれぞれ表す。

別の好適な実施態様では、上記一般式において、 R_1 がアルキル基（例、イソブチル基）を、 R_2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基（例、メチル基、エチル基）を、そして R_3 がアルケニレン基（例、ビニレン基）をそれぞれ表す。

さらに別の好適な実施態様では、上記一般式において、 R_1 が水素を、 R_2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基（例、メチル基、エチル基）を、そして R_3 が置換基を有するビニレン基をそれぞれ表す。

また別の好適な実施態様では、上記一般式において、 R_1 が R_2 と結合して 5 ~ 7 員の含窒素複素環を形成し、そして R_3 がアルキレン基（例、n - プロピレン基）をそれぞれ表す。

特に好適な添加剤の具体例として、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 5 - メチルイミダゾールおよび 1, 8 - ジアザビスクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセンが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

上記添加剤の添加量は、後述の有機電解液に対して、一般に 0.1 ~ 10 質量%、好ましくは 0.2 ~ 7 質量%、より好ましくは 0.3 ~ 5 質量%の範囲内とすればよい。添加量が 0.1 質量%より少ないと電池特性を十分に向上させることができず、反対に 10 質量%より過剰に添加しても電池特性の更なる向上には寄与しない。また、本発明の性能を損なわない範囲において、更に他の添加剤を併用することもできる。

【 0 0 1 7 】

リチウムイオン二次電池を構成する上記添加剤以外の構成部材については特に制限はなく、従来使用されている一般的な構成部材を使用することができる。

例えば、有機電解液としては、リチウムイオン二次電池に一般的に用いられる電解液、すなわち高誘電率溶媒と低粘度溶媒の混合溶媒にリチウム塩を溶解した電解液を使用することができる。高誘電率溶媒の例として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）等の環状カーボネート類が挙げられる。低粘度溶媒の例としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等の鎖状カーボネート類が挙げられる。

50

。高誘電率溶媒と低粘度溶媒は、それぞれ複数種を任意に組み合わせ使用することができ、またその組合せ比率としては、体積比として、一般に1：9～4：1、好ましくは1：4～7：3の範囲内とすればよい。

【0018】

上記混合溶媒に溶解するリチウム塩としては、リチウムイオン二次電池に一般的に用いられる従来公知のものを制限なく用いることができる。そのようなリチウム塩の具体例として、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 LiSbF_6 等が挙げられる。これらのリチウム塩のうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、なかでも $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ および LiPF_6 は高いリチウムイオン伝導性を付与できるので特に好ましい。これらのリチウム塩は、複数種を任意に組み合わせ使用することができ、またその含有量としては、上記混合溶媒に対して、一般に0.1～3M、好ましくは0.5M～1.5Mの濃度範囲内とすればよい。

10

【0019】

リチウムイオン二次電池は、正極と、黒鉛を含む負極とを備える。これらの正極および負極は、活物質を含む活物質層を集電体表面に形成させてなる。活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入および脱離することによって電気エネルギーを生み出す役割を果たす。

20

【0020】

正極活物質は、無機系活物質と有機系活物質とに大別される。無機系活物質である正極活物質としては、例えば、リチウム複合酸化物、リチウム複合硫化物、オリビン型リン酸鉄リチウム等のリチウム含有化合物； TiS_2 、 MoS_2 、 FeS 、 NbS_3 等の金属硫化物；ならびに TiO_2 、 MnO 、 V_6O_{13} 、および V_2O_5 等の金属酸化物等が挙げられる。このうち、エネルギー密度を高くするためには、リチウム複合酸化物を含むことが好ましい。このようなリチウム複合酸化物の例として、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ （ただし、 y および z は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0 < y < 1$ 、 $0.7 < z < 1$ である。） $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 等が挙げられる。有機系活物質である正極活物質としては、例えば、ポリアニリン、ポリ-*o*-トルイジン、ポリ-*m*-トルイジン、ポリ-*o*-アニシジン、ポリ-*m*-アニシジン、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、*N*-フルオロピリジニウム塩等が挙げられる。これらの正極活物質のうち、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ （ただし、 y および z は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0 < y < 1$ 、 $0.7 < z < 1$ である。）等のリチウム複合酸化物またはオリビン型リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）を用いることが好ましく、エネルギー密度を高くするためには、リチウム複合酸化物を含むことがより好ましい。一方で、熱安定性および安全性を高くするためには、オリビン型リン酸鉄リチウムを用いることがより好ましい。オリビン型リン酸鉄リチウムは酸素の解離温度が高いために、熱安定性および安全性の観点から優れている。また、コバルトやニッケルなどの希少金属を含まないために比較的安価で、また環境規制の問題も少ない。さらに、比較的低い上限電圧（4V以下）で充放電可能なことから、電解液の分解を抑制することができる。なお、上記の正極活物質は、1種を単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。特に、オリビン型リン酸鉄リチウムを正極活物質として用いる場合には、導電性向上のために、活物質表面を導電性炭素等でコーティングすることが好ましい。

30

40

【0021】

負極活物質については、特に黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用した場合に、本発明の効果が顕著となる。これは、電解液にエチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）等の環状カーボネート類を用いた場合に、これらの電解液が充電時に負極の黒鉛表面で還元分解するという課題が解決されるためである。黒鉛型結晶構造を有

50

する炭素材料の特徴としては、格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.34 nm以下、特に0.335~0.337 nmの範囲内にあることが挙げられる。黒鉛には人造黒鉛と天然黒鉛があり、性能を求めるのであれば電気抵抗の小さい人造黒鉛が有利である。一方、天然黒鉛は産出量が多く安価である点で経済的である。

【0022】

正極および負極の集電体は、活物質と外部とを電氣的に接合する役割を果たす。このような集電体は、化学変化が起こりにくい電子伝導体であれば特に制限なく用いることができる。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、およびチタン等の金属材料を1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。このうち、アルミニウムまたはアルミニウムを含む合金であることが好ましい。なお、2種以上の材料を組み合わせた集電体の形態は特に制限はないが、一例を挙げると、金属材料に表面処理を施した形態が挙げられる。具体的には、アルミニウムまたはステンレス鋼の表面に、メッキまたはコーティング等により、カーボン、ニッケル、チタン、または銀等の被膜を形成した集電体が好適に用いられうる。負極の集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、およびチタン等の1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。このうち、銅または銅を含む合金であることが好ましい。集電体の形状は、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、および繊維群の成形体等も用いることができる。

10

【0023】

正極および負極は、必要に応じて導電材をさらに含む。導電材は、活物質と集電体との間の電導性を向上するために配合される添加物をいう。導電材は、化学変化を起こしにくい電子伝導性材料であれば特に制限なく用いることができる。例えば、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、炭素繊維、各種金属粉(銅、ニッケル、アルミニウム、銀等)、金属繊維、およびポリフェニレン誘導体等の導電性材料を挙げることができ、これらのうち1種を単独であるいは2種以上を組み合わせる使用できる。

20

【0024】

一般に粉体である活物質の物理的一体性を保持するための結着剤としては、フッ素ゴム、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレン等のアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン等の不飽和系ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリ-N-ビニルピロリドン等の環を有するポリマー、スチレンブタジエンゴム等が挙げられ、これらのうち1種を単独であるいは2種以上を組み合わせる使用できる。

30

【0025】

リチウムイオン二次電池の構造に特に制限はなく、正極、負極および層状のセパレータを有するコイン型電池の他、ラミネート型、扁平型、角型、円筒型等の種々の形態とすることができる。セパレータとしては、公知のポリオレフィン微多孔質膜、織布、不織布等を使用することができる。

【0026】

本発明のリチウムイオン二次電池は、幅広い分野の電気駆動製品に適用することができる。好適な用途としては、例えば、電子機器に搭載する場合、携帯電話、ノートパソコン、モバイルパソコン、携帯情報端末、電子ブックプレイヤー、コードレスフォンの子機、携帯型ファックス、携帯型コピー、携帯型プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービーレコーダー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、コンパクトディスクプレイヤー、ミニディスクプレイヤー、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯型テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、カメラ、ゲーム機器、医療機器(ペースメーカー、補聴器等)、照明器具、玩具、時計等の家庭用もしくは医療用電子機器、あるいは車両等の駆動に用いられる移動体用電源、定置型の無停電電源等が挙げられる。

40

【実施例】

50

【 0 0 2 7 】

本発明の作用効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

【 0 0 2 8 】

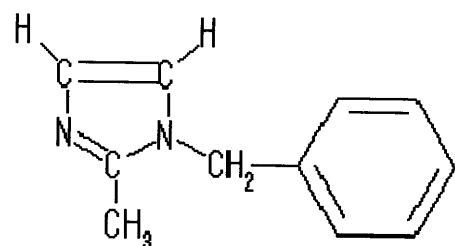
(非水電解液の調製)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを 3 : 7 (体積比) で混合した混合溶媒に、リチウム塩 (LiPF_6) を 1 . 0 M の濃度となるように溶解した。さらにこの混合液に対し、所定の添加剤を 1 . 0 質量 % 添加し、これを溶解させて非水電解液を調製した。用いた添加剤は下記のとおりである。

【 0 0 2 9 】

実施例 1 : 1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール (日本乳化剤製 : テクスノール B E M - 1 2 を減圧蒸留して得られた留分 (1 7 5 / 1 0 mm H g) を 1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾールとして使用)

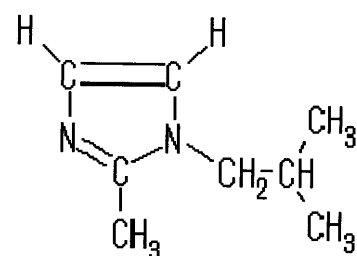
【 化 3 】



【 0 0 3 0 】

実施例 2 : 1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール (日本乳化剤製 : テクスノール I B M - 1 2)

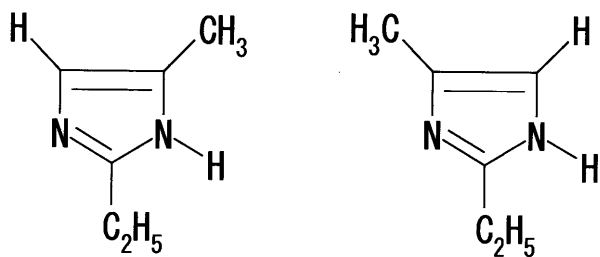
【 化 4 】



【 0 0 3 1 】

実施例 3 : 2 - エチル - 5 - メチルイミダゾール / 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール互変異性体 (日本乳化剤製 : テクスノール E M - 2 4)

【化 5】

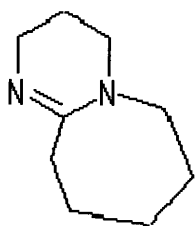


10

【 0 0 3 2 】

実施例 4 : 1 , 8 - ジアザビスクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン (日本乳化剤製 : O H P A)

【化 6】

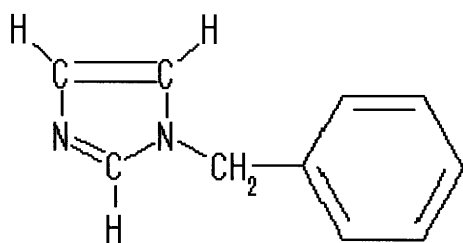


20

【 0 0 3 3 】

比較例 2 : 1 - ベンジルイミダゾール (東京化成工業株式会社製 : 試薬等級)

【化 7】



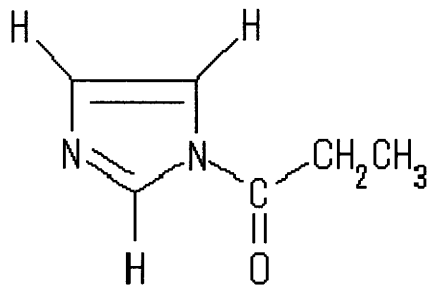
30

【 0 0 3 4 】

比較例 3 : 1 - プロピオニルイミダゾール (東京化成工業株式会社製 : 試薬等級)

40

【化 8】



10

【0035】

実施例 1、実施例 3 および比較例 2 の添加剤について還元分解電位を測定した。人造黒鉛を作用極にして、対極と参照極に Li メタルを使用した三極式セルにおいて、添加剤化合物の還元電位を測定した。電解質として LiPF₆ を使用して、これを 1 M の濃度になるように非水溶媒に溶解させて電解液を調製した。添加剤をエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比 3 : 7 混合溶媒電解液に溶解させて還元電位を 30 で測定した。

その結果、実施例 1 の 1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾールは 0 . 8 0 V、実施例 3 の 2 - エチル - 5 - メチルイミダゾール / 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール互変異性体は 0 . 7 8 V、そして比較例 2 の 1 - ベンジルイミダゾールは 0 . 8 8 V であった。

20

【0036】

(ハーフセルの作製)

負極活物質として人造黒鉛 (日本黒鉛工業株式会社製、PAG - 5) を 85 質量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 15 質量%の割合で混合した。さらにこの混合物に対し、粘度調整溶媒として 1 - メチル - 2 - ピロリドン を 187 質量%添加して混合したものを、集電体としての銅箔上に塗布し、次いで加圧成型後、乾燥して負極を調製した。対極には金属リチウム (本城金属株式会社製) を使用した。厚さ 20 μm のポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、実施例 1、2 の添加剤を含む非水電解液と、比較例 1 として添加剤を含まない非水電解液とをそれぞれ注入して、コイン電池 (直径 20 mm、厚さ 3 . 2 mm) を作製した。これらのコイン電池について、充放電試験装置 (北斗電工株式会社製 HJD1010 mSM8) を用い、30 下、0 . 1 C の定電流で、終止電圧 0 V まで充電し、次に 0 . 1 C の定電流下、終止電圧 2 . 0 V まで放電した。放電時の容量を比較し、添加剤による黒鉛電極の改善効果を確認した。便宜上、黒鉛に対するリチウムイオンの挿入および脱離を、それぞれ充電および放電とみなした。結果を表 1 に示す。

30

【0037】

【表 1】

40

	黒鉛電極の改善効果 放電容量 (mAh/g)
実施例 1	322.0
実施例 2	327.6
比較例 1	288.6

【0038】

(リチウムイオン二次電池の作製)

50

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ （戸田工業株式会社製、NME-1100）を91質量%、導電材としてアセチレンブラックを5質量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを4質量%の割合で混合した。さらにこの混合物に対し、粘度調整溶媒として1-メチル-2-ピロリドン（125質量%添加して混合したものを、集電体としてのアルミ箔上に塗布し、次いで加圧成型後、乾燥して正極を調製した。負極は、上記ハーフセルで作製した物を使用した。厚さ $20\mu\text{m}$ のポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、実施例1～4および比較例2の添加剤を含む非水電解液と、比較例1として添加剤を含まない非水電解液とをそれぞれ注入して、コイン電池（直径 20mm 、厚さ 3.2mm ）を作製した。これらのコイン電池について、充放電試験装置（北斗電工株式会社製HJD1010MSM8）を用い、 30°C 下、 0.1C の定電流及び定電圧で、終止電圧 4.2V まで充電し、次に 0.1C の定電流下、終止電圧 2.7V まで放電した。2サイクル目以降は電流密度のみを 1.0C に変更し、この充放電を繰り返した。

10

【0039】

実施例1、2および比較例1について、初回の充放電効率を表2に示す。黒鉛負極が元来有する初回の充放電効率に対して、添加剤が悪影響を及ぼさないことが確認された。

【表2】

	初回充放電効率 放電/充電容量(%)
実施例1	85.4
実施例2	86.8
比較例1	85.6

20

【0040】

実施例1～4および比較例1～3について、300サイクル時の容量維持率を表3に示す。添加剤を含まない比較例1の容量維持率（約78%）と比べ、実施例1～4は85%以上という有意に高い容量維持率を示した。特に、添加物として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを使用した実施例4は、約95%という顕著に高い容量維持率を示した。なお、実施例1の添加剤における2位のメチル置換基を外しただけの比較例2（対応部分が水素である）の場合、300サイクル時の容量維持率が12%以上も低下したことから、当該イミダゾール核の2位におけるアルキル置換は本質的部分の一つであると考えられる。また、当該イミダゾール核の1位にプロピオニル基を有する比較例3の場合も、添加効果がまったく認められず、当該イミダゾール核の1位が無置換（水素）であるか、又はアルキル基であることも、本質的部分であると考えられる。

30

【0041】

【表 3】

	添加量 (wt%)	添加した化合物	300サイクル時 容量維持率(%)
比較例 1	0	添加なし	77.67
比較例 2	1.0	1-ベンゾルイミダゾール	74.02
比較例 3		1-プロピオニルイミダゾール	76.68
実施例 1		1-ベンゾル-2-メチルイミダゾール	86.52
実施例 2		1-イソブチル-2-メチルイミダゾール	87.22
実施例 3		2-エチル-4-メチルイミダゾール	85.00
実施例 4		1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン	94.86

10

【0042】

実施例 5、6

1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンの添加量を1.0質量%からそれぞれ0.5質量%と3.0質量%に変化させたことを除き、実施例4と同様にリチウムイオン二次電池を作製してサイクル特性を測定した。測定結果を表4に示す。0.5～3.0質量%の添加量範囲にわたり顕著に高い容量維持率を示したことから、本添加剤は

20

【0043】

【表 4】

	添加量 (wt%)	添加した化合物	100サイクル時 容量維持率(%)	300サイクル時 容量維持率(%)
比較例 1	0	添加なし	85.90	77.67
実施例 4	1	1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン	96.46	94.86
実施例 5	0.5	1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン	93.72	80.78
実施例 6	3	1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン	93.45	—

30

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明による添加剤は、負極に黒鉛を使用するリチウムイオン二次電池において、電池容量のベースを規定する初回の充放電効率を高めるため、電池の高容量化に寄与する。また、1.0Cという電流条件下においても高い放電容量維持率を保持し続けるため、充放電サイクル特性が向上する。したがって、本発明による添加剤は、1.0C以上の電流条件下で高いサイクル特性が求められるリチウムイオン二次電池に特に適合する。

40

【手続補正書】

【提出日】平成27年2月10日(2015.2.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

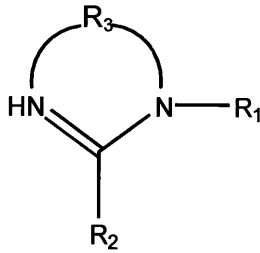
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、黒鉛を含む負極とを備えたリチウムイオン二次電池に用いる有機電解液であっ

て、下記一般式で示される添加剤を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【化 1】



上式中、

R_1 は、水素または、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 7 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基を表し、

R_2 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 20 の直鎖状のアルキル基もしくは置換基を有してもよいアリール基を表すか、または R_1 と結合して 5 ～ 7 員の含窒素複素環を形成してもよく、そして

R_3 は、置換基としてメチル基を有してもよい炭素数 2 ～ 3 のアルキレン基またはアルケニレン基を表す。

【請求項 2】

R_1 がアリールアルキル基を、 R_2 が炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を、そして R_3 がアルケニレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 3】

R_1 がアルキル基を、 R_2 が炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を、そして R_3 がアルケニレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 4】

R_1 が水素を、 R_2 が炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を、そして R_3 が置換基としてメチル基を有するピニレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 5】

R_1 が R_2 と結合して 5 ～ 7 員の含窒素複素環を形成し、そして R_3 がアルキレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 6】

該添加剤が、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 5 - メチルイミダゾールおよび 1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセンからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 7】

前記添加剤の添加量が前記有機電解液に対して 0.1 ～ 10 質量% の範囲内である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

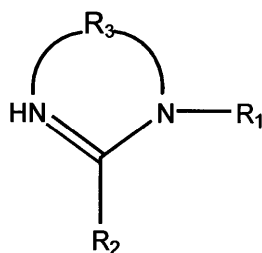
【請求項 8】

正極と、黒鉛を含む負極と、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液とを含む、リチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

下記一般式で示される、リチウムイオン二次電池用有機電解液のための添加剤。

【化 2】



上式中、

R_1 は、水素または、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 7 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基を表し、

R_2 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状のアルキル基もしくは置換基を有してもよいアリール基を表すか、または R_1 と結合して 5 ~ 7 員の含窒素複素環を形成してもよく、そして

R_3 は、置換基としてメチル基を有してもよい炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基またはアルケニレン基を表す。

【手続補正書】

【提出日】平成27年4月16日(2015.4.16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

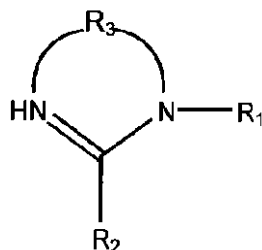
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、黒鉛を含む負極とを備えたりチウムイオン二次電池に用いる有機電解液であって、下記一般式で示される添加剤を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【化 1】



上式中、

R_1 は、水素または、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 7 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基を表し、

R_2 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状のアルキル基を表すか、または R_1 と結合して 5 ~ 7 員の含窒素複素環を形成してもよく、そして

R_3 は、置換基としてメチル基を有してもよい炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基またはアルケニレン基を表す。

【請求項 2】

R_1 がアリールアルキル基を、 R_2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を、そして R_3 がアルケニレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 3】

R_1 がアルキル基を、 R_2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を、そして R_3 がアルケニレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 4】

R_1 が水素を、 R_2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を、そして R_3 が置換基としてメチル基を有するビニレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 5】

R_1 が R_2 と結合して 5 ~ 7 員の含窒素複素環を形成し、そして R_3 がアルキレン基をそれぞれ表す、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 6】

該添加剤が、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 5 - メチルイミダゾールおよび 1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセンからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

【請求項 7】

前記添加剤の添加量が前記有機電解液に対して 0 . 1 ~ 10 質量 % の範囲内である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液。

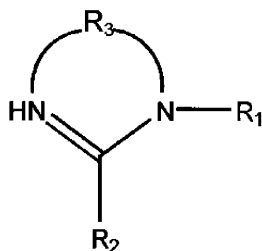
【請求項 8】

正極と、黒鉛を含む負極と、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用有機電解液とを含む、リチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

下記一般式で示される、リチウムイオン二次電池用有機電解液のための添加剤。

【化 2】



上式中、

R_1 は、水素または、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 7 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基を表し、

R_2 は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖状のアルキル基を表すか、または R_1 と結合して 5 ~ 7 員の含窒素複素環を形成してもよく、そして

R_3 は、置換基としてメチル基を有してもよい炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基またはアルケニレン基を表す。

フロントページの続き

(72)発明者 蛭田 人志

神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 - 1 日本乳化剤株式会社内

(72)発明者 青▲柳▼ 博樹

神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 - 1 日本乳化剤株式会社内

(72)発明者 村山 駿

神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 - 1 日本乳化剤株式会社内

(72)発明者 村田 卓

神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 - 1 日本乳化剤株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL07 AM01
AM02 AM03 AM06 AM07 HJ01 HJ02
5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11
CB08 DA13 HA01 HA02