

(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2013-145732

(P2013-145732A)

(43) 公開日 平成25年7月25日(2013.7.25)

(51) Int.Cl.

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

F 1

H01M 10/00 102

H01M 10/00 114

H01M 10/00 113

テーマコード(参考)

5H029

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2012-26896 (P2012-26896)
 (22) 出願日 平成24年2月10日 (2012.2.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-276315 (P2011-276315)
 (32) 優先日 平成23年12月16日 (2011.12.16)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 100075409
 弁理士 植木 久一
 (74) 代理人 100129757
 弁理士 植木 久彦
 (74) 代理人 100115082
 弁理士 菅河 忠志
 (74) 代理人 100125243
 弁理士 伊藤 浩彰
 (74) 代理人 100149021
 弁理士 柴田 有佳理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】高温下のサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたりチウム二次電池であって、前記非水電解液が

電解質(1)、一般式(2)； $(X\text{S}\text{O}_2)(X'\text{S}\text{O}_2)\text{N}^+\text{L}^i\text{i}^+$ (X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物、及び溶媒を含み、正極又は負極の表面10nm以下の範囲の、XPS測定による全原子の存在比を100%としたときのS原子の存在比が0.5%以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、

上記非水電解液は、一般式(1)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^-Li^+$ (X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物、及び溶媒を含み、

正極又は負極の表面において、XPS測定による全原子の存在比を100%としたときのS原子の存在比が0.5%以上であることを特徴とするリチウム二次電池。 10

【請求項 2】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、

上記非水電解液は、一般式(1)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^-Li^+$ (X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物、及び溶媒を含み、

正極または負極表面において、TOF-SIMSで測定した正二次イオンのS原子を含むフラグメントの規格化値の合計が 2.0×10^{-4} 以上であることを特徴とするリチウム二次電池。 20

【請求項 3】

上記非水電解液に、さらに電解質(2)を含む請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

上記電解質(2)がLiPF₆である請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

上記一般式(1)で表される化合物が、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドである請求項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池。 30

【請求項 6】

上記溶媒にカーボネート系溶媒を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池は、高エネルギー密度を有するため、移動体通信機器用電源、携帯用情報端末用電源などとして利用され、端末の普及と共にその市場が急速に伸びており、安全性の確保、サイクル特性やエネルギー密度の向上、高温保存特性等の改良を目的として、さまざまな研究がなされている。 40

【0003】

上記リチウム二次電池の中でも、非水電解液を用いたリチウムイオン電池の分野においては、ビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートなどの不飽和結合を有する環状カーボネートを非水電解液に添加することにより、正極/負極上に被膜を形成し、非水電解質中に含まれる電解質などの分解を抑制することによりサイクル特性を改善することが知られている(特許文献1、2)。しかしながら、このような不飽和結合を有する環状

10

20

30

40

50

カーボネットが負極上に被膜を形成すると電池の内部抵抗（全抵抗のうち、抵抗器として意図的に回路に付加したものや回路中の目に見える配線に由来するものを除いた成分）が上がり、放電初期の電圧降下を引き起こす問題（IRドロップ）があり、改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2004-165151号公報

【特許文献2】特開平11-185806公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、高温下でのサイクル特性に優れたりチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、非水電解液中に特定の化合物を用いることにより、正極／負極に適度な被膜が形成できることを見出して、上記課題を達成するリチウム二次電池が提供できることに到達し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のリチウム二次電池は、

20

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、

上記非水電解液は、一般式(1)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^-Li^+$ (X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物、及び溶媒を含み、

正極又は負極の表面の、XPS測定による全原子の存在比を100%としたときのS原子の存在比が0.5%以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

30

【0007】

本発明のリチウム二次電池は、高温下でのサイクル特性の向上を達成したものである。本発明のリチウム二次電池により、自動車搭載用(LEV、PHEV、HEV)や定置電源用電池などの高温下で使用される分野においても劣化が少なく高い性能を発揮するものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実験例1のXPSのS2pスペクトルを示す。

【図2】実験例2のXPSのS2pスペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

40

【0009】

前記課題を解決した本発明のリチウム二次電池とは、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、上記非水電解液は、一般式(1)； $(XSO_2)(X'SO_2)N^-Li^+$ (X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物、及び溶媒を含み、

正極又は負極の表面の、XPS測定による全原子の存在比を100%としたときのS原子の存在比が0.5%以上であることを特徴とするリチウム二次電池

50

であるか、又は、

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極活物質を含有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有する負極、非水電解液を備えたりチウム二次電池であって、上記非水電解液は、一般式(1)； $(X\text{SO}_2)(X'\text{SO}_2)\text{N}^-\text{Li}^+$ (X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。)で表される化合物、及び溶媒を含み、

正極または負極の表面の、TOF-SIMS測定による正二次イオンのS原子含有フラグメントの規格化値が、 2.0×10^{-4} 以上であることを特徴とするリチウム二次電池であるところに特徴を有する。

10

【0010】

本発明者らは、より高性能なリチウム二次電池を開発すべく検討を重ねていたところ、その非水電解液に、一般式(1)で表される化合物を使用することにより、電極表面に被膜を形成できることを見出し、これにより高温下でのサイクル特性を維持できることを見出し、本発明を完成した。以下、本発明について説明する。

【0011】

<電極表面のS濃度>

本発明のリチウム二次電池は、正極又は負極の表面の、XPS測定による全原子の存在比を100%としたときのS原子の存在比が0.5%以上である。このS原子の存在は、正極又は負極の表面上に後述する一般式(1)で表される化合物による被膜が形成されていることによるものである。好ましくは0.7%以上、より好ましくは1.0%以上である。XPS測定による全原子の存在比を100%としたときのS原子の存在比が0.5%以下であれば、一般式(1)で表わされる化合物によって形成される皮膜が薄く、十分な効果を発揮することができない。

20

また、S原子のうちS2pに帰属される原子のうち、165eV～174eVにピーコップを持つ原子の面積をS1、160eV～165eVにピーコップを持つ原子の面積をS2とした時に、存在する全S原子を100%とした場合にS2の存在割合が5%以上であることがより好ましい。より好ましくは7%以上、さらに好ましくは10%以上である。S2の存在割合が5%以下であれば、一般式(1)で表わされる化合物によって形成される皮膜が薄く、十分な効果を発揮することができない。正極又は負極表面のS原子の存在比は、例えば、下記のように測定することができる。測定までの表面の化学状態変化を抑制するために、セルの解体、電極の洗浄、サンプリング、装置への試料搬送はアルゴンなどの不活性雰囲気内で行うことが好ましい。

30

【0012】

XPS測定によるS原子の存在比の測定は、例えば、下記のように行うことができる。励起X線にはAlK線(1486.6eV)を用いた。X線径は200μmであり、光電子脱出角度は45°を用いる。Binding Energyの補正として、C1sピークにおける283eV～285eVにピーコップを持つピーク(C-C、CHx成分に帰属される)の頂点を284.6eVとした。9 points smoothingを行い、ピーク分割を行う。

40

【0013】

本発明のリチウム二次電池は、正極又は負極の表面5nm以下の範囲の、TOF-SIMS測定による正二次イオンのS原子を含有するフラグメントの規格化値の合計が 2.0×10^{-4} 以上である。規格化値とは、TOF-SIMSで帰属しうる全イオン種(フラグメント)のピーク強度(counts)の合計値に対する割合である。S原子を含有するフラグメントとしては、検出された全イオン種のうち、 CH_2S^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ などが挙げられ、Sを含有するイオン種全ての合計値が上記の範囲であればよい。このS原子を含有するフラグメントは、正極又は負極の表面上に後述する一般式(1)で表される化合物による被膜が形成されていることによるものである。正極又は負極表面のS原子を含有するフラグメントは、下記のように測定することができる。

50

【0014】

1次イオンとして Bi_3^{++} を照射して、試料表面から放出された2次イオンは、正2次イオンおよび負二次イオンを検出する。

【0015】

<リチウム二次電池>

本発明に係るリチウム二次電池は、正極と負極とが、本発明に係る電解液が含浸されているセパレーターを介して、ケースに収納された構造を有している。本発明に係るリチウム二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。また、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに搭載するための数10V～数100Vを必要とする高電圧電源として、個々の電池を直列に接続して構成する電池モジュールとしてもよい。

10

【0016】

<正極>

正極は、正極活物質、導電助剤、結着剤および分散用溶媒などを含む正極活物質組成物が正極集電体に担持されているものであり、通常シート状である。

【0017】

正極の製造方法は、例えば、正極集電体に正極活物質組成物をドクターブレード法などで塗工したり、浸漬した後に、乾燥する方法；正極活物質組成物を混練成形し乾燥して得たシートを正極集電体に導電性接着剤を介して接合し、プレス、乾燥する方法；液状潤滑剤を添加した正極活物質組成物を正極集電体上に成形した後、液状潤滑剤を除去し、次いで一軸または多軸方向に延伸する方法などが挙げられる。

20

【0018】

正極集電体の材料としては特に限定されず、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、チタンなどの導電性金属を用いることができる。中でも、薄膜に加工しやすく、安価であるという観点から、アルミニウムが好ましい。

【0019】

導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、金属粉末材料、単相カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、気相法炭素繊維などが挙げられる。

30

【0020】

結着剤としては、ポリビニリデンフロライド、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂；スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴムなどの合成ゴム；ポリアミドイミドなどのポリアミド系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリ(メタ)アクリル系樹脂；ポリアクリル酸；カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系樹脂などが挙げられる。これらの結着剤は単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。また、これらの結着剤は溶媒に溶けた状態であっても、溶媒に分散した状態であっても構わない。

【0021】

導電助剤または結着剤の配合量は、電池の使用目的(出力重視、エネルギー重視など)、イオン伝導性などを考慮して適宜調整することができる。

40

【0022】

正極を製造する際にして、正極活物質組成物に用いられる溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、アセトン、エタノール、酢酸エチル、水などが挙げられる。

【0023】

<正極活物質>

本発明のリチウム二次電池においては、正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能であれば良く、従来公知のリチウム二次電池で使用される正極活物質を用いることができる。

【0024】

50

具体的には、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ や $\text{Li}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) で表される三元系酸化物などの遷移金属酸化物、 LiAlPO_4 ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) などのオリビン構造を有する化合物、遷移金属を複数取り入れた固溶材料（電気化学的に不活性な層状の Li_2MnO_3 と、電気化学的に活性な層状の LiMO ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ などの遷移金属) との固溶体) などを用いることができる。これらを単独で使用してもよく、複数組み合わせて使用してもよい。

【0025】

<負極>

負極は、負極活物質、分散用溶媒、結着剤および必要に応じて導電助剤などを含む負極活物質組成物が負極集電体に担持されているものであり、通常シート状である。

10

【0026】

負極集電体の材料としては、銅、鉄、ニッケル、銀、ステンレス鋼SUS (SUSステンレス鋼) などの導電性金属を用いることができるが、薄膜に加工しやすいという観点から、銅が好ましい。

【0027】

負極活物質としては、従来公知のリチウム二次電池で使用される負極活物質を用いることができ、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであればよい。具体的には、人造黒鉛、天然黒鉛などの黒鉛材料、石炭・石油ピッチから作られるメソフェーズ焼成体、難黒鉛化炭素などの炭素材料、Si、Si合金、SiO等などのシリコンSi系負極材料、Sn合金等などのSn系負極材料、リチウム金属、リチウム・アルミニウム合金などのリチウム合金を用いることができる。

20

【0028】

なお、負極の製造方法は正極の製造方法と同様の方法を採用することができる。負極に使用し得る導電助剤、結着剤、材料分散用の溶媒は、正極で用いられるものと同様のものを用いることができる。

30

<セパレータ>

セパレータは正負極を隔てるよう配置されるものである。セパレータとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを用いることができる。例えば、非水電解液を吸収・保持するポリマーからなる多孔性シート（例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータやセルロース系セパレータなど）、不織布セパレータ、多孔質金属体などが挙げられる。中でも、有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質を持つポリオレフィン系微多孔質セパレータが好適である。

【0029】

上記多孔性シートの材質は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造を有する積層体などが挙げられる。

30

【0030】

上記不織布セパレータの材質は、例えば、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、アラミド、ガラスなどが挙げられ、非水電解液層に要求される機械強度などに応じて単独または混合して用いる。

40

【0031】

<非水電解液>

[一般式(1)で表される化合物]

本発明の非水電解液は、一般式(1)； $(\text{XSO}_2)(\text{X}'\text{SO}_2)\text{N}^-\text{Li}^+$ で表される化合物(1)を含むことを特徴とする。上記一般式(1)で表される化合物(1)を電解質中に含むことにより、電極上に被膜を形成し、内部抵抗の上昇を抑制し、放電電圧を高い値に維持させうることを見出した。

【0032】

上記一般式(1)中、X、X'は、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を表し、X、X'の少なくとも一方はフッ素原子である。炭

50

素数1～6アルキル基としては、直鎖状のアルキル基であるのが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。炭素数1～6のフルオロアルキル基としては、上記アルキル基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。上記アルキル基又はフルオロアルキル基の中でも、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が好ましい。好ましい化合物(1)としては、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(メチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(ペントフルオロエチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(エチルスルホニル)イミドが挙げられ、より好ましくはリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、リチウム(フルオロスルホニル)(ペントフルオロエチルスルホニル)イミドである。

10

【0033】

本発明の非水電解液中の化合物(1)の濃度は、0.01mol/L～2.0mol/Lの範囲であることが好ましく、より好ましくは0.05mol/L～1.0mol/L、さらに好ましくは0.1mol/L～0.5mol/Lである。化合物(1)の濃度が0.01mol/L以下である場合は、電極上の被膜への作用が充分でなく、所望の電池性能が得られない恐れがある。化合物(1)の濃度が2.0mol/L以上である場合は非水電解液の粘度が高くなり伝導度が低下し電池性能が充分に発揮できない恐れがある。

20

【0034】

本発明のリチウム二次電池の非水電解液においては、化合物(1)は主たる電解質としても良いし、他の電解質を主たる電解質としてもよいが、他の電解質(後述する電解質(2))を主たる電解質とする形態が好ましい。

【0035】

化合物(1)は、市販品を使用してもよく、また、従来公知の方法により合成したもの用いてもよい。

30

【0036】

[電解質(2)]

本発明のリチウム二次電池においては、非水電解液中に化合物(1)に加えて他の電解質(電解質(2))を含有することが好ましい。電解質(2)については特に限定されず、各種蓄電デバイスの電解液において電解質として用いられる従来公知の電解質はいずれも使用することができる。電解質(2)としては、電解液中の解離定数が大きく、また、後述する溶媒と溶媒和し難いアニオンを生成するものが好ましい。具体的には、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCl及びLiIよりなる群から選択される1種以上の化合物等が本発明に係る電解質(2)として用いられる。これらの中でも、LiPF₆、LiBF₄が好ましく、より好ましくはLiPF₆である。上記電解質(2)は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0037】

また、非水電解液中の電解質(2)の濃度は0.1mol/L以上、飽和濃度以下である事が好ましい。より好ましくは0.1mol/L～2.5mol/Lであり、さらに好ましくは0.3mol/L～2mol/L、さらに好ましくは0.4mol/L～1.5mol/L、であり、最も好ましくは0.5mol/L～1.2mol/Lである。電解質(2)の濃度が高すぎると非水電解液の粘度が高くなり伝導度が低下し電池性能が充分に発揮できない恐れがある。

【0038】

また、非水電解液中の化合物(1)と電解質(2)の濃度は、化合物(1)と電解質(

50

2) の濃度の和が、0.8 mol/L ~ 2.5 mol/L であることが好ましく、さらに好ましくは1.0 mol/L ~ 2.0 mol/L、さらに好ましくは1.2 mol/L ~ 1.5 mol/L である。

【0039】

電解質(2)の非水電解液中に占める電解質の割合としては、本発明の非水電解液に含まれる電解質の総量中30 mol%以上であるのが好ましい。より好ましくは50 mol%以上である。また上限としては99 mol%以下であればよい。

【0040】

本発明の非水電解液中における化合物(1)の配合量は、上記電解質(1)と化合物(2)の合計を100 mol%としたときに化合物(2)が50 mol%以下、0.1 mol%以上であることが好ましい。より好ましくは0.5 mol%以上、30 mol%以下であり、さらに好ましくは1 mol%以上、20 mol%以下である。化合物(2)の配合量が少なすぎると、電極上の被膜への作用が充分でなく、所望の電池性能が得られない恐れがある。

【0041】

[溶媒]

本発明の非水電解液において、上記電解質類を溶解させる溶媒としては、従来、非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,1-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類；-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-メチル-ブチロラクトンなどのラクトン類；プロピオン酸メチルや酪酸メチルなどの鎖状カルボン酸エステル類などを使用することができる。これらの非水溶媒の中でも環状カーボネート類、鎖状カーボネート類等のカーボネート系溶媒は、電圧印加時に分解しにくく安定であるため好ましく使用できる。なお、上記非水溶媒は単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0042】

[添加剤]

本発明のリチウム二次電池の非水電解液にはサイクル特性の改善や安全性の向上のため、化合物(1)、電解質(2)、溶媒以外に添加剤を含んでいても良い。添加剤としては、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、メチルビニレンカーボネート(MVC)、エチルビニレンカーボネート(EVC)等の不飽和結合を有する環状カーボネート；フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,3-ブロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタシスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、テトラメチルチウラムモノスルフィド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ペペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩などのリン酸塩；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物などがあげられる。非水電解液にこれらの添加剤を用いる場合、その濃度としては0.1重量% ~ 5重量%であることが好ましい。

【0043】

本発明の非水電解液における上記不飽和結合を有する環状カーボネートの濃度は0.01質量% ~ 5質量%であるのが好ましい。より好ましくは0.05質量% ~ 4質量%であ

10

20

30

40

50

る。さらに好ましくは0.1質量%～3質量%である。

【実施例】

【0044】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0045】

[電解液の調製]

電解液調整例1

10

電解質(1)としてヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆、キシダ化学株式会社製、LBGグレード)1.52g(10mmol)、化合物(2)としてリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)0.38g(2mmol)を10mLのメスフラスコに測り取り、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)(いずれも、キシダ化学株式会社製、LBGグレード)の体積比が3/7(EC/EMC)である混合溶媒でメスアップして電解液を調製し、これを電解液1とした。

【0046】

電解液調整例2

電解質(1)としてヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆、キシダ化学株式会社製、LBGグレード)1.82g(12mmol)を用いた事以外は電解液調整例1と同様にして電解液を調整し、これを電解液2とした。

20

【0047】

[ラミネートセルの作製と試験前の充放電]

正極活物質層の面積が12cm²(3×4cm)の市販の正極シート(活物質:コバルト酸リチウム、3mAh/cm²)1枚と、負極活物質層の面積が13.44cm²(3.2×4.2cm)の市販の負極シート(活物質:グラファイト、3.2mAh/cm²)1枚とを対向するように積層し、その間に1枚のポリオレフィン系セパレータを挟んだ。2枚のアルミニウムラミネートフィルムで正、負極のシートを挟み込み、アルミニウムラミネートフィルム内を電解液1、2で満たし、真空状態で密閉した。

30

【0048】

充放電試験装置(ACD-01、アスカ電子株式会社製)を使用して、30で充放電速度0.2C(定電流モード)、3.5V～4.2Vで1度充放電を行った後、ラミネートセルを開封してから、再度真空状態で密閉した。同条件で充放電を5回繰り返してラミネート型リチウム電池を完成させた。

【0049】

それぞれ得られた電池について、高温保存試験した後と、高温保存試験をせずに25で保管した電池に関して、セルの解体、電極の洗浄、サンプリング、装置への試料搬送をアルゴン雰囲気で行い、XPS、TOF-SIMSの測定を行った。電解液と実験条件を表1に示す。

【0050】

40

【表1】

	電解液	電解液組成		高温保存試験
		LiPF6	LiFSI	
実験例1	電解液1	1mol/L	0.2mol/L	なし
実験例2	電解液1	1mol/L	0.2mol/L	あり
実験例3	電解液2	1.2mol/L	-	なし
実験例4	電解液2	1.2mol/L	-	あり

10

【0051】

[高温保存試験]

得られたラミネート型リチウム電池を、30℃で充放電速度0.2C（定電流モード）で充放電を行った。このときの放電容量を初期放電容量（A）とする。ラミネート型リチウム電池を、30℃で充放電速度0.2C（定電流モード）で4.2Vまで充電を行い、80℃で1週間保管を行った。その後、30℃にて0.2Cで放電を行った。このときの放電容量を高温保管後の放電容量（B）とする。高温保管前後での容量維持率を以下の式により算出した。表2に、結果をまとめた。

容量維持率 = 高温保管後の放電容量（B）/ 初期放電容量（A）×100

20

【0052】

【表2】

	電解液	初期放電容量 (A) (mAh)	高温保管後の 放電容量(B) (mAh)	容量維持率(%)
実験例2	電解液1	33.1	18.4	55.6
実験例4	電解液2	32.1	15.4	48.0

【0053】

[XPS測定条件]

30

装置：Quanta 600 FEG XPS (PHI社製)

励起X線：Monochromatic Al K α 線 (1486.6 eV)

X線径：200 μm

光電子脱出角度：45°（試料表面に対する検出器の傾き）

測定元素：リチウム、炭素、酸素、フッ素、窒素、リン、コバルト

データ処理条件

スムージング：9 points smoothing

横軸補正：C 1s ピークにおける283 eV ~ 285 eV にピークトップを持つピーク（C-C, CH_x成分に帰属される）の頂点を284.6 eVとした。

40

【0054】

[TOF-SIMS測定条件]

装置：TOF-SIMS 5 (ION-TOF社製)

1次イオン：Bi³⁺

2次イオン極性：正

[XPS測定結果]

それぞれの電池の負極表面の分析結果を表3に示す。表中、存在割合は存在する全S原子に対するS1、S2の存在割合を示し、S原子の存在比は測定により得られた全原子を100%として算出したS原子の存在比を示す。また、測定結果を、データ処理条件により解析したXPSスペクトルを図1、図2に示した。

50

【0055】

【表3】

	存在割合(%)		S原子の存在比 %		
	Sox	S-S,	Sox	S-S,	合計
	(S1)	(S2)	(S1)	(S2)	
実験例1	100	—	0.9	—	0.9
実験例2	72	28	1.6	0.6	2.2
実験例3	—	—	—	—	
実験例4	—	—	—	—	

10

【0056】

LiFSIを電解液中に含まない実験例3、4では、S由来のピークが観察されなかつた。これに対し、実験例1、2ではS(硫黄)由来のピークを観察することができた。このS由来のピークは、LiFSIに含まれる硫黄に由来するものと考えられる。この結果から、電解液中に含まれるLiFSIが負極表面に被膜を形成していることが判明した。

【0057】

[TOF-SIMS測定結果]

各電池の負極のTOF-SIMSの正二次イオンの測定結果を表4、同様に正極の測定結果を表5に示した。なお、表中の値は、帰属可能な総2次イオン強度に対して規格化した数値を表わす。Sを含有するフラグメントとしては、CH₂S⁺、C₂H₅S⁺が検出されたので、その2種の検出値の和をS含有フラグメントとした。

20

【0058】

【表4】

	CH2S+			C2H5S+			S含有フラグメント
	n=1	n=2	平均	n=1	n=2	平均	
実験例1	1.60E-04	1.49E-04	1.55E-04	7.63E-05	7.14E-05	7.39E-05	2.28E-04
実験例2	3.85E-04	3.80E-04	3.83E-04	2.20E-04	2.17E-04	2.19E-04	6.01E-04
実験例3	3.34E-05	3.68E-05	3.51E-05	3.85E-05	4.65E-05	4.25E-05	7.76E-05
実験例4	1.09E-04	1.10E-04	1.10E-04	4.80E-05	4.53E-05	4.67E-05	1.56E-04

30

【0059】

【表5】

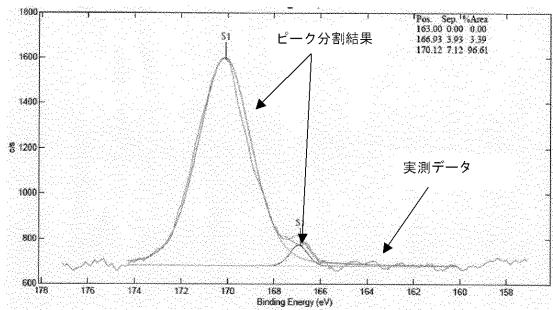
	CH2S+			C2H5S+			S含有フラグメント
	n=1	n=2	平均	n=1	n=2	平均	
実験例1	1.29E-04	1.49E-04	1.39E-04	1.29E-04	1.35E-04	1.32E-04	2.71E-04
実験例2	8.43E-04	8.27E-04	8.35E-04	9.38E-04	9.18E-04	9.28E-04	1.76E-03
実験例3	6.64E-05	6.02E-05	6.33E-05	5.38E-05	6.44E-05	5.91E-05	1.22E-04
実験例4	7.95E-05	8.98E-05	8.46E-05	9.95E-05	8.94E-05	9.44E-05	1.79E-04

40

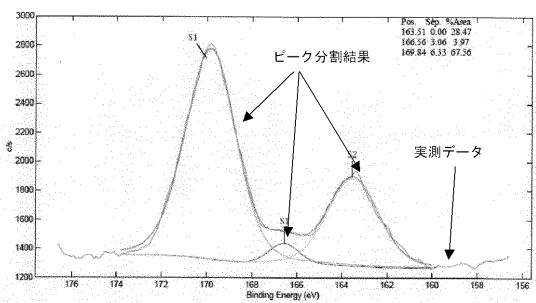
【0060】

表4、表5の結果から、実験例3、4と比較して実験例1、2はS含有フラグメントが強く観察されていることがわかる。電解液中にLiFSIを含む実験例1、2では、LiFSI中に含まれる硫黄原子が観測されており、電極上にLiFSIによる被膜が形成されていることが判明した。また、LiFSIの有無によるS由来のフラグメントの強度の差は、負極よりも正極側で顕著に現れており、さらに、満充電状態で高温保存した後の電池で差がさらに大きくなる結果となった。電池内で充放電を行うことにより、LiFSIが電極上に被膜形成することが明らかとなった。また、表2の結果から、電解液2を用いた場合より電解液1を用いた電池が高温保存後の容量維持率が高いことがわかった。このことから、LiFSIが電解液中に含まれることにより、正極、負極表面に被膜が形成され、電池性能が向上していることがわかる。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 平田 和久
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 柴田 慎弥
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 川瀬 健夫
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 富永 美和子
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL01 AL07 AL08 AL12 AM02 AM07 HJ00