

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4899341号
(P4899341)

(45) 発行日 平成24年3月21日(2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日(2012.1.13)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 3
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 4
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3
請求項の数 18 (全 43 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2005-148126 (P2005-148126)	(73) 特許権者	000004237
(22) 出願日	平成17年5月20日(2005.5.20)		日本電気株式会社
(65) 公開番号	特開2006-324194 (P2006-324194A)		東京都港区芝五丁目7番1号
(43) 公開日	平成18年11月30日(2006.11.30)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成20年4月14日(2008.4.14)		弁理士 官崎 昭夫
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	坂内 裕
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	太田 智行
			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

(57) 【特許請求の範囲】

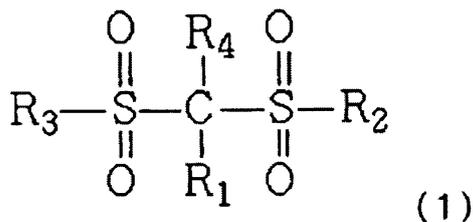
【請求項1】

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

前記負極は、充放電時にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な非晶質炭素と、導電性の黒鉛質粒子および導電性炭素繊維の少なくとも一方とを含む活物質層を備え、

前記電解液が下記一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする二次電池。

【化1】



(但し、上記一般式(1)において、R₁およびR₄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、-SO₂X₁(X₁は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、-SY₁(Y₁は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、-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)、および八口

ゲン原子、から選ばれる原子または基を示す。R₂およびR₃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、-NX₂X₃(X₂およびX₃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)、および-NY₂CONY₃Y₄(Y₂～Y₄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。)

【請求項2】

10

前記負極の活物質層中の前記導電性の黒鉛質粒子及び導電性炭素繊維の総含量が5質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記導電性の黒鉛質粒子は、(A) BET比表面積が70 m²/g以下、かつ(B)平均粒子径が10 μm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池。

【請求項4】

前記導電性の黒鉛質粒子が、導電性カーボンブラック又は人造黒鉛を含むことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項5】

前記導電性炭素繊維は、(C)平均繊維径が0.05 μm以上、かつ(D)平均繊維長が25 μm以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の二次電池。

20

【請求項6】

前記導電性炭素繊維が、気相成長炭素繊維であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項7】

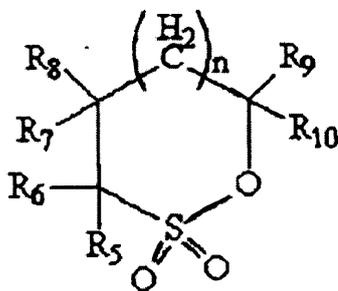
前記一般式(1)で示される化合物の前記電解液中の含量が0.1～5.0質量%であることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項8】

前記電解液が、さらに下記一般式(2)で示される環状モノスルホン酸エステルを含むことを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の二次電池。

30

【化2】



(2)

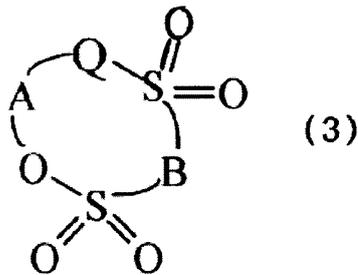
40

(但し、上記一般式(2)において、nは0以上2以下の整数である。また、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、および炭素数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9】

前記電解液が、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を特徴とする請求項1から8のいずれか1項に記載の二次電池。

【化 3】



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

10

【請求項10】

20

前記電解液が、さらにビニレンカーボネートおよ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9のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項11】

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10のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項12】

前記リチウム塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、および $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (k, m はそれぞれ独立して1又は2である)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11に記載の二次電池。

30

【請求項13】

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、鎖状エーテル類およ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12のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項14】

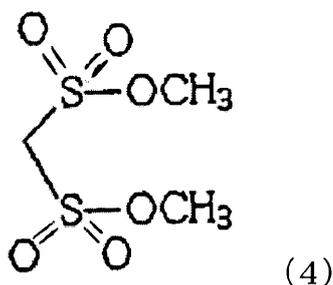
フィルム外装体中に封入されていることを特徴とする請求項1から13のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項15】

前記一般式(1)で示される化合物は、下記式(4)で示される化合物であることを特徴とする請求項1から14のいずれか1項に記載の二次電池。

40

【化 4】



50

【請求項 16】

前記導電性の黒鉛質粒子の平均粒子径が 10 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 15 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 17】

前記導電性炭素繊維の平均繊維径が 0.05 μm 以上であることを特徴とする請求項 1 から 16 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 18】

前記導電性炭素繊維の平均繊維長が 25 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 17 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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。

【0003】

この二次電池においては、負極活物質として従来から炭素材料、特に黒鉛が用いられている。これら黒鉛を用いた負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。これらの表面膜は、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。

20

【0004】

特許文献 1～3 にはリチウムイオンを吸蔵、放出し得る黒鉛などの炭素材料を負極活物質として用いた場合に、負極表面への皮膜形成を抑制して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。

【0005】

特許文献 1 には、アルミニウム等の金属薄膜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。

30

【0006】

また、特許文献 2 には、主に高結晶性の黒鉛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。

【0007】

また、特許文献 3 には、主に負極活物質が天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶性の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およ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% 以下の環状スルホン酸エステルである 1,3-プロパンスルトンおよび/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動態皮膜形成に寄与し、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。

40

【0008】

また、特許文献 4 及び 5 には電解液中にビニレンカーボネート化合物を添加することによって、電池の安全性を向上させる技術が開示されている。

【0009】

特許文献 4 には、面間隔が 3.37 未満の黒鉛系炭素質物と 3.37 以上の炭素質物とを含む負極と、リン酸エステルを含有する電解液にビニレンカーボネート化合物、お

50

よび/またはビニルエチレンカーボネート化合物を含ませてなる二次電池が提示されている。特許文献5には、面間隔が3.37未満の黒鉛系炭素質物と3.37以上の炭素質物とを含む負極と、リン酸エステルを含有する電解液にビニルエチレンカーボネート化合物、および/またはビニルエチレンカーボネート化合物、並びに窒素含有環状化合物を含ませてなる二次電池が各々提示されている。これらにより、電池が不燃性であり、高い安全性を有するとされている。

【0010】

これらの環状スルホン酸エステルやビニルエチレンカーボネート化合物の他に特許文献6および7には、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。

10

【0011】

また、特許文献8および9にはスルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステルの製造方法、非特許文献1~4には鎖状ジスルホン酸エステルの製造方法が開示されている。

【0012】

しかしながら、これらの負極上に皮膜を形成する技術によっては、電池を高放電容量および優れたサイクル特性を保つことが困難な場合があった。これは以下の理由によるものと考えられる。黒鉛等の高結晶性材料を負極活物質として用いた場合、この材料はリチウムイオンをカーボンの層間に取り込むため、リチウムイオンを吸蔵・放出することにより大きく体積変化する一方、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。このため、これらの層及び界面に内部応力が発生して表面膜の一部が破損し、デンドライトの抑制機能が低下してしまう。この結果、電解液の分解が起こり高放電容量およびサイクル特性が低下するものである。また、黒鉛を負極活物質として用いた場合には、溶媒分子の分解が起こり易く、それに伴って発生する電荷が不可逆容量成分として作用するために、初期の充放電効率の低下を招き、高い放電容量を得ることが困難になるという問題があった。

20

【0013】

そこで、これらの問題を解決する方法として非晶質炭素を負極活物質に用いる方法が考えられる。この非晶質炭素は内部に多数の空隙部分を含むため、リチウムイオンがこの空隙部分へ格納され、黒鉛などの高結晶性物質に比べてリチウムイオンの吸蔵・放出に伴う体積変化が小さい。このため、負極の体積変化に伴う負極表面に形成された表面膜の破損を少なくできる。また、リチウムイオンは非晶質炭素内に等方的に挿入されるため、非晶質炭素内部へのリチウムイオンの移動が速い。このため、大電流での放電時モリチウムイオンの移動が阻害され難く、高出力が可能な二次電池とすることができる。

30

【0014】

特許文献10~13には、非晶質炭素を負極活物質として用いた場合でも負極や電解液中に添加剤を添加することによって、導電性などの電池特性を向上させる技術が開示されている。

【0015】

特許文献10には、非晶質炭素と微細カーボン粒子及び/または微細繊維状黒鉛とを混合してなる負極が提示されている。これにより、充放電容量の損失を低減し、かつ充放電サイクル特性が向上するとされている。

40

【0016】

特許文献11には、非晶質炭素と、非晶質炭素よりも導電性の高い導電剤を2-6質量%の含量で混合してなる負極が提示されている。これらにより、電池内部抵抗の増大を抑制し、かつ出力特性に優れるとされている。

【0017】

また、特許文献12には、面間隔3.70以上、真密度1.70g/cm³未満、かつ示峻熱分析で700以上に発熱ピークを有しない炭素質材料と炭素繊維、および結着剤よりなる負極合材が塗布されてなる負極が提示されている。特許文献13には、面間隔が0.335-0.410nmである炭素質材料と気相成長炭素繊維を5-30%とを混合

50

してなる負極が各々提示されている。これらにより、電極反応が円滑化され、充放電サイクル特性などが向上するとされている。

【特許文献1】特開平5-234583号公報

【特許文献2】特開平5-275077号公報

【特許文献3】特開2000-3724号公報

【特許文献4】特開2003-187865号公報

【特許文献5】特開2003-187866号公報

【特許文献6】特開2000-133304号公報

【特許文献7】米国特許6436582号明細書

【特許文献8】特公平5-44946号公報

10

【特許文献9】米国特許4950768号明細書

【特許文献10】特許第3239302号公報

【特許文献11】特開2002-231316号公報

【特許文献12】特開平7-134984号公報

【特許文献13】特開2002-334693号公報

【非特許文献1】J. Am. Pham. Assoc., 第126巻, 第485-493頁, 1937年

【非特許文献2】G. Schroeter, Lieb, Ann, Der Chemie, 第418巻, 第161-257頁, 1919年

【非特許文献3】Biol. Aktiv. Soedin., pp64-69(1968).

20

【非特許文献4】Armyanski Khimicheski Zhurnal, 21, pp393-396(1968).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

しかしながら、負極活物質として非晶質炭素を用いると、真密度が低いため導電性が悪くなってしまうという問題があった。特許文献10~13の技術ではある程度の導電性を向上させることが可能であるが、実用上、不十分な場合があった。また、これらの技術では不十分ながらも負極の導電性を向上させることで電解液成分の分解等を促進し、電極上にこれに起因する不安定な皮膜が形成されていた。この結果、サイクル特性の低下といった問題が起こっていた。

30

【0019】

そこで、本発明者は負極の導電性向上と安定的な皮膜形成によるサイクル特性の向上といった両特性を向上させる電池構成について検討したところ、負極中に非晶質炭素と、導電性の黒鉛質粒子および導電性炭素繊維の少なくとも一方を添加し、電解液中へ一般式(1)の化合物(鎖状のジスルホン酸)を添加すれば良いことを発見した。

【0020】

すなわち、本発明は正極と、負極と、電解質が溶解された非プロトン性溶媒を含む電解液とを備えた二次電池において、前記負極は、充放電時にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な非晶質炭素材料と、導電性の黒鉛質粒子および導電性炭素繊維の少なくとも一方を含む活物質層を備え、前記電解液が下記一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする二次電池を提供することを目的とするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0021】

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

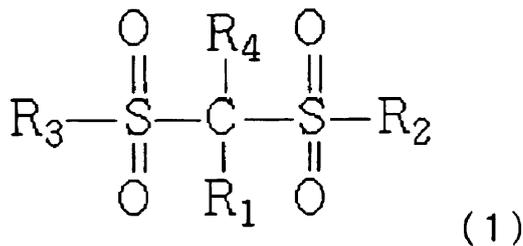
前記負極は、充放電時にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な非晶質炭素と、導電性の黒鉛質粒子および導電性炭素繊維の少なくとも一方を含む活物質層を備え、

50

前記電解液が下記一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする二次電池に関する。

【0022】

【化1】



10

【0023】

(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)、およびハロゲン原子、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 および 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)、および $-\text{NY}_2\text{CONY}_3\text{Y}_4$ ($\text{Y}_2\sim\text{Y}_4$ 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

【0024】

本発明は更に、前記負極活物質層中の前記導電性の黒鉛質粒子及び導電性炭素繊維の総含量が5質量%以下であることが好ましい。

本発明は更に、前記導電性の黒鉛質粒子は、(A)BET比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ(B)平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

本発明は更に、前記導電性の黒鉛質粒子が、導電性カーボンブラック又は人造黒鉛を含むことが好ましい。

30

【0025】

本発明は更に、前記導電性炭素繊維は、(C)平均繊維径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、かつ(D)平均繊維長が $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

本発明は更に、前記導電性炭素繊維が、気相成長炭素繊維であることが好ましい。

本発明は更に、前記一般式(1)で示される化合物の前記電解液中の含量が0.1~5.0質量%であることが好ましい。

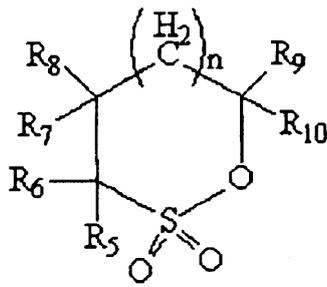
40

【0026】

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

【0027】

【化2】



(2)

10

【0028】

(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、および炭素数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。)

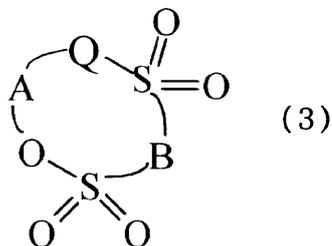
【0029】

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

【0030】

【化3】

20



(3)

【0031】

(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、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、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を示す。)

30

【0032】

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

本発明は更に、前記電解質が、リチウム塩を含むことが好ましい。

本発明は更に、前記リチウム塩が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、および $LiN(C_kF_{2k+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ (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。

40

【0033】

本発明は更に、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、鎖状エーテル類および

50

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。

本発明は更に、前記二次電池はフィルム外装体中に封入されていることが好ましい。

【0034】

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。

10

【0035】

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、ヨウ素原子などのハロゲン原子、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などで置換した基、もしくはこれらの基中に $-SO_2-$ を導入した基(例えば、 $-OSO_2CH_2SO_2Cl$)などとすることができる。この官能基中に炭素原子が含まれる場合、この炭素原子は「置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基」などの記載における「炭素数1~5」の数には含まれないものとする。

20

【発明の効果】

【0036】

本発明によれば、二次電池の負極中にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な非晶質炭素材料と、導電性の黒鉛質粒子および導電性炭素繊維の少なくとも一方とを含む活物質層を備え、電解液中に一般式(1)で示される化合物(鎖状のジスルホン酸化合物)を含ませることにより、負極の導電性及び充放電効率に優れ、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とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

(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、充放電時にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な非晶質炭素と、導電性の黒鉛質粒子および導電性炭素繊維の少なくとも一方とを含む層(活物質層)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。

30

【0038】

(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。

40

【0039】

(セパレータ)

セパレータ16としては、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂などの多孔性フィルムが好ましく用いられる。

【0040】

(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)、 $LiMn_2O_4$ など汎用の材料を用いることができる。選択された

50

正極活物質を用い、導電性カーボンブラックなどの導電性物質、ポリビニリデンフルオライド（P V D F）などの結着剤とともにN - メチル - 2 - ピロリドン（N M P）などの溶剤中に分散混練し、これをアルミニウム箔など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。

【0041】

（負極）

充放電時にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な非晶質炭素と、導電性の黒鉛質粒子及び導電性炭素繊維の少なくとも一方とを用い、これらをポリビニリデンフルオライド（P V D F）などの結着剤とともにN - メチル - 2 - ピロリドン（N M P）などの溶剤中に分散混練し、これを銅箔（集電体）などの基体上に塗布するなどの方法により負極となる層13を得ることができる。

10

【0042】

本発明の二次電池では、このようにリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料として非晶質炭素を用いることによりリチウムイオンの吸蔵による体積変化を少なくすることができる。また、鎖状のジスルホン酸化合物による皮膜を負極上に安定的に形成することができる。また、導電性の黒鉛質粒子及び導電性炭素繊維は負極の導電性を向上させると共に、ジスルホン酸化合物との相乗作用により負極表面へより安定した皮膜を形成することを可能とする。更に、導電性の黒鉛質粒子及び導電性炭素繊維は非晶質炭素材料と同程度の比重であるため、これらの材料（非晶質炭素材料、導電性の黒鉛質粒子、導電性炭素繊維）を活物質層中に均一に分散させることができる。この結果、負極表面の電界を均一にして安定した皮膜形成を可能にするものと考えられる。

20

【0043】

ここで非晶質炭素とは、（例えば3000以上の）高温で熱処理を行っても黒鉛化し難い炭素材料、または充放電に伴うリチウムイオンの吸蔵・放出によって結晶構造が段階的なステージ構造変化を示さない炭素材料を示す。この炭素材料が非晶質炭素材料か結晶性炭素材料かはX線回折スペクトルを測定することによって確認することができる。結晶性炭素材料の場合、結晶構造を有するためX線回折スペクトル中に明確な（鋭い）ピークが表れる。また、リチウムイオンの吸蔵を行うとカーボンの層間にリチウムが挿入されるため、この層間が広がり（格子面間隔が広がり）、これに伴うステージ構造変化を示すために、ピーク位置の移動、およびピーク形状の変化として検出できる。一方、負極活物質が非晶質炭素材料からなる場合、X線回折スペクトルは幅広く、かつ、リチウムイオンの吸蔵を行っても明確なピーク形状の変化を示さない。従って、このスペクトル中のピークの変化の有無によってこの炭素材料が非晶質炭素材料か結晶性炭素材料かを判断できる。

30

【0044】

負極中の導電性の黒鉛質粒子及び導電性炭素繊維の総含量の割合は、特に限定されないが、負極の活物質層中で5質量%以下であることが好ましい。一般的に負極の導電性が向上すると電解液の分解が促進される。このため、5質量%以下では実用上問題ないが、5質量%を超えると電解液溶媒の分解を抑制するためにより多くの添加剤が必要となるばかりでなく、負極容量の低下も招くために好ましくない。

【0045】

本発明の効果を十分に発揮するためのより好ましい含量の割合は、0.1質量%以上、3質量%以下である。

40

【0046】

さらに、本発明では、前記の条件を満足する導電性の黒鉛質粒子を二種以上混合したもの、又は導電性炭素繊維を二種以上混合したものを使用することができ、さらには、導電性の黒鉛質粒子と導電性炭素繊維とを各々一種以上混合して使用することも可能である。導電性の黒鉛質粒子と導電性炭素繊維を用いることによって負極の導電性をより効果的に高めることができると共に、負極上により安定した鎖状ジスルホン酸の皮膜を形成することができる。

【0047】

50

黒鉛質粒子は以下の方法によって製造することができる。まず、黒鉛質粒子の原料としては黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と、黒鉛化可能なバインダを用いる。また、必要に応じて黒鉛化触媒を添加しても良い。黒鉛化可能な骨材としては、フルードコークス、ニードルコークス等の各種コークス類、黒鉛としては天然黒鉛や人造黒鉛などを用いることができる。黒鉛化可能なバインダとしては、石炭系、石油系、人造等の各種ピッチ、タールの他、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が使用可能である。黒鉛化触媒としては、鉄、ニッケル、チタン、ホウ素等、これらの炭化物、酸化物、窒化物等が使用可能である。

【0048】

次に、上記原料を混合して得られた混合物を焼成する。焼成は原料酸化し難い雰囲気で行うことが好ましく、黒鉛化の温度は2000以上が好ましく、2500以上であることがより好ましく、2800以上であることがさらに好ましい。この後、このように黒鉛化された黒鉛化物を粉砕する。黒鉛化物の粉砕方法については特に制限を設けないが、ジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法を用いることができる。

10

【0049】

また、導電性の黒鉛質粒子の物性は特に限定されないが、負極活物質層内の導電性を確保しつつ、後述の添加剤による負極上への皮膜形成効果により、充放電効率、並びに充放電サイクルの劣化を効果的に抑制するために、

(A) BET比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ

(B) 平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下

を満足するものであることが好ましい。

20

【0050】

(i) BET比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、黒鉛質粒子が電解液と接触する面積が大きくなるため、電解液等の分解が生じやすくなり、分解を抑制するためにより多くの添加剤が必要となるために好ましくない。

【0051】

(ii) 平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、負極活物質層内の空孔が大きくなり、非晶質炭素間の接触が保ち難くなり、導電性の確保が難しくなるために好ましくない。

【0052】

なお、上記(A)や(B)の特性を満たす黒鉛質粒子とするためには、黒鉛質粒子を製造する際に原料の種類、原料混合物の配合組成、焼成温度、粉砕方法を適宜、調整すれば良い。

30

【0053】

本発明の効果を十分に発揮するため導電性の黒鉛質粒子は、BET比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。また、平均粒子径は $0.035\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。このようなBET比表面積、平均粒子径とすることによって、負極の導電性をより効果的に高めることができる。

【0054】

なお、導電性の黒鉛質粒子は充放電時に体積変化をしないか、体積変化をしても導電性の黒鉛質粒子が活物質層中に含まれる量が微量であるため負極全体の体積変化はほとんど無視できる。

40

【0055】

更に導電性の黒鉛質粒子としては導電性カーボンブラック又は人造黒鉛を含むものを用いることが好ましい。導電性カーボンブラックとしては、例えばケッチェンブラック、ファーネスブラックもしくはアセチレンブラック等を用いることができる。導電性カーボンブラック、人造黒鉛は優れた導電性を有するため、これらの導電性付与剤を添加することによって、サイクル特性や充放電効率等の特性をより向上させることができる。

【0056】

50

また、導電性炭素繊維は、特に限定されないが、負極活物質層内の導電性を確保しつつ、鎖状ジスルホン酸化合物による負極上への皮膜形成効果により、充放電効率、並びに充放電サイクルの劣化を効果的に抑制するために、

(C) 平均繊維径が $0.05 \mu\text{m}$ 以上、かつ

(D) 平均繊維長が $25 \mu\text{m}$ 以下

を満足するものであることが好ましい。

【0057】

(i) 平均繊維径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満では、活物質である非晶質炭素間の接触が保ち難くなるために好ましくない。

【0058】

(ii) 平均繊維長が $25 \mu\text{m}$ を超えると、負極活物質層内の空孔が大きくなり、非晶質炭素間の接触が保ち難くなり、導電性の確保が難しくなるために好ましくない。

【0059】

本発明の効果を十分に発揮するための導電性炭素繊維は、平均繊維径が $0.05 \mu\text{m}$ 以上、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $0.15 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。また、平均繊維長が $5 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上、 $15 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。このような平均繊維径、平均繊維長とすることによって、導電性炭素繊維間及び非晶質炭素と導電性炭素繊維間の接触面積を高め、負極の導電性をより効果的に高めることができる。

【0060】

導電性炭素繊維としては気相成長炭素繊維を用いることが好ましい。気相成長炭素繊維は、ベンゼン等の有機化合物を原料として、フェロセン等の有機遷移金属化合物を金属系触媒として用い、これらをキャリアガスとともに高温の反応炉内に導入し微細な炭素繊維を、基板上に生成させたり、浮遊状態で生成させたり、あるいは反応炉壁に成長させることによって、製造された炭素繊維のことである。この炭素繊維製造時に原料ガスの供給量、基板温度等を適宜、調整することにより、上記(C)や(D)の特性を有する炭素繊維とすることができる。その他、炭素繊維としては単層カーボンナノチューブ、複層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、カーボンナノコイルなどを用いることもできる。

【0061】

(電解液)

電解液15は電解質、非プロトン性溶媒と添加剤(一般式(1)で示される化合物等)とを少なくとも有する。

【0062】

(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 $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$)(k 、 m はそれぞれ独立して1又は2である)が挙げられる。これらは単独で、又は複数種を組み合わせる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。

【0063】

(非プロトン性溶媒)

また非プロトン性電解液としては、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 β -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびそれらのフッ化誘導体の有機溶媒から選ばれた少なくとも1種類の有機溶媒を用いる。より具体的には、

環状カーボネート類：プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、およびこれらの誘導体

10

20

30

40

50

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（DEC）、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

- ラクトン類： - 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

鎖状エーテル類：1、2 - 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 - ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、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、ジオキソラン誘導体、スルホラン、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、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1、3 - プロパンスルトン、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

10

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。

【0064】

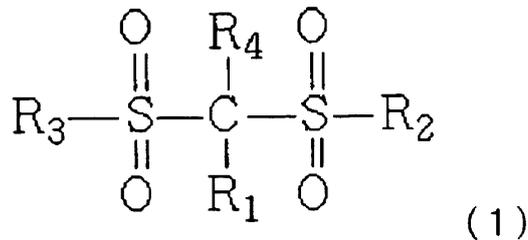
（添加剤）

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。

20

【0065】

【化4】



30

【0066】

（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）、およびハロゲン原子、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 および 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）、および $-\text{NY}_2\text{CONY}_3\text{Y}_4$ （ $\text{Y}_2 \sim \text{Y}_4$ 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。）。

40

【0067】

一般式（1）によって示される化合物は、非環式化合物であり合成時に環化反応を伴わず、例えば非特許文献1～4を用いて合成が可能である。また、特許文献9に示されるス

50

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。

【0068】

前記一般式(1)の R_1 および R_4 の好ましい分子構造としては、電極上で起こる反応性皮膜の形成の容易性、化合物の安定性、取り扱いの容易性、溶媒への溶解性、化合物の合成の容易性、価格などの観点から、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子、および SO_2X_1 (X_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)から選ばれる原子又は基が好ましく、それぞれ独立して水素原子又は無置換の炭素数1~5のアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

10

【0069】

R_1 および R_4 の特に好ましい形態としては、 R_1 および R_4 が水素原子の場合である。 R_1 と R_4 が水素原子であると、二つのスルホニル基で挟まれたメチレン部位が活性化し、電極上での反応皮膜を形成しやすくなるためである。

【0070】

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、および NX_2X_3 (X_2 および 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。

20

【0071】

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のスルホニル基が二つ結合した形になっており、炭素原子の活性化によって電極上で皮膜が形成され易いことも考えられる。

30

【0072】

特に前述の構成の負極に対して、一般式(1)で示される化合物は、負極表面に皮膜を効果的に形成すると同時に正極表面にも効果的な皮膜形成が行われることにより、電解液溶媒の分解を抑制し、抵抗性物質の堆積を阻害するために抵抗上昇抑制効果があると考えられる。また、上記皮膜は、放電末期の電池内部インピーダンスの上昇を抑制するために、充放電効率、並びに充放電サイクルの改善に効果的であると考えられる。

40

【0073】

また、本発明の二次電池では、充放電時にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料として非晶質炭素を用いているため、リチウムイオンの吸蔵・放出に伴う負極の体積変化が小さく、負極上に一般式(1)の化合物の安定した皮膜を形成することができる。更に、負極活物質層中に導電性の黒鉛質粒子および導電性炭素繊維の少なくとも一方を含むことによって、負極の導電性を向上させると共に一般式(1)の化合物との相乗作用により、負極上に形成された皮膜の安定化を図ることができる。

【0074】

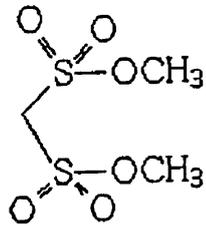
50

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。

【0075】

【化5】

化合物No. 1

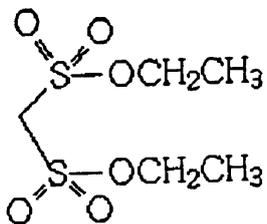


10

【0076】

【化6】

化合物No. 2

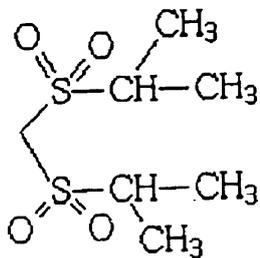


20

【0077】

【化7】

化合物No. 3

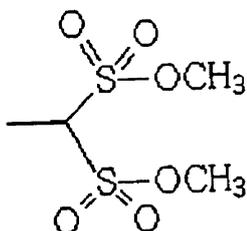


30

【0078】

【化8】

化合物No. 4



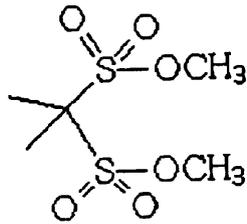
40

50

【 0 0 7 9 】

【 化 9 】

化合物No. 5

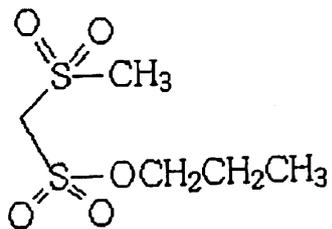


10

【 0 0 8 0 】

【 化 1 0 】

化合物No. 6

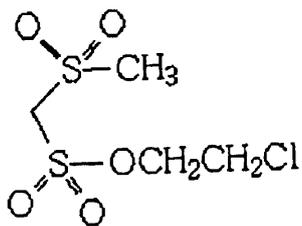


20

【 0 0 8 1 】

【 化 1 1 】

化合物No. 7

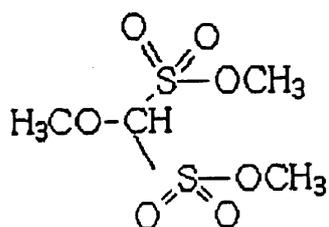


30

【 0 0 8 2 】

【 化 1 2 】

化合物No. 8

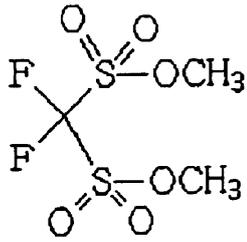


40

【 0 0 8 3 】

【化13】

化合物No. 9

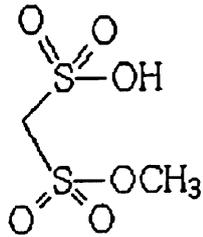


10

【0084】

【化14】

化合物No. 10

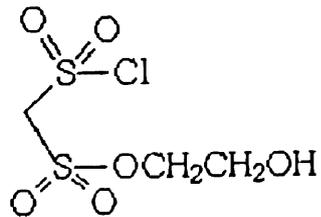


20

【0085】

【化15】

化合物No. 11

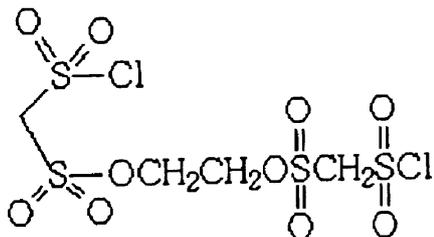


30

【0086】

【化16】

化合物No. 12

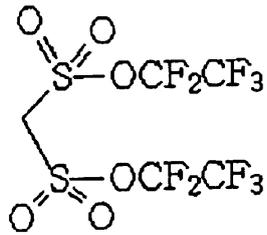


40

【0087】

【化17】

化合物No. 13

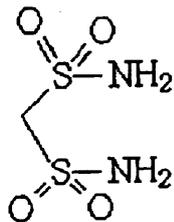


10

【0088】

【化18】

化合物No. 14

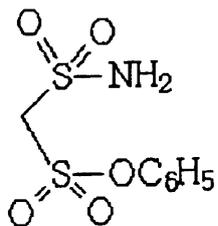


20

【0089】

【化19】

化合物No. 15

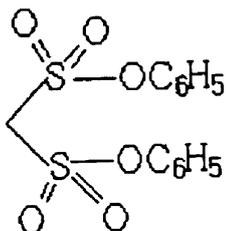


30

【0090】

【化20】

化合物No. 16

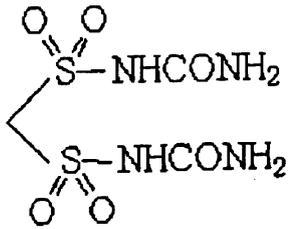


40

【0091】

【化21】

化合物No. 17

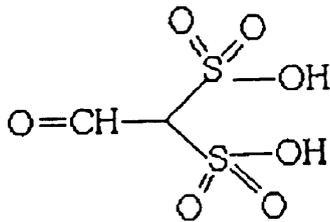


10

【0092】

【化22】

化合物No. 18

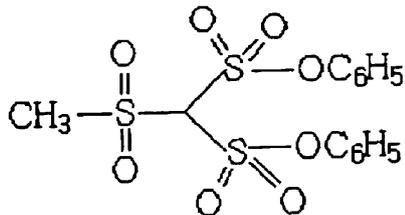


20

【0093】

【化23】

化合物No. 19

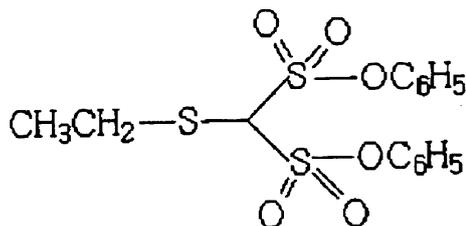


30

【0094】

【化24】

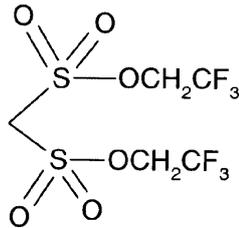
化合物No. 20



40

【0095】

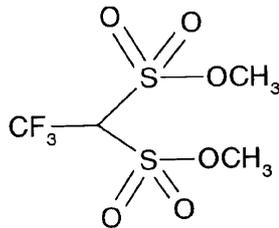
【化25】



【0096】

10

【化26】



【0097】

20

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。

【0098】

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る用いてもよい。2種類以上を組み合わせる用いる場合、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およびR₄が水素の化合物)が含まれることが有効である。具体的組み合わせとしては、前記化合物No.1(活性メチレン基を有する化合物)と化合物No.5の化合物である。

30

【0099】

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。

【0100】

40

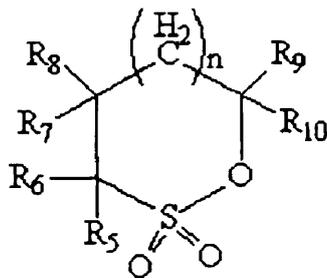
さらに、一般式(1)の化合物を含む電解液中に、環式モノスルホン酸エステル、スルホニル基を2個有する環式スルホン酸エステル、アルカンスルホン酸無水物、スルホレン化合物の内、少なくとも一種が含まれる電解液を用いることも有効である。

【0101】

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。

【0102】

【化27】



(2)

10

【0103】

(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、および炭素数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、 $R_5 \sim R_{10}$ 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、および炭素数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、 $R_5 \sim R_{10}$ の全てが水素原子、または $R_5 \sim R_{10}$ の1つもしくは2つが炭素数1~5のポリフルオロアルキル基で他が水素原子である。上記の炭素数1~5のポリフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基が好ましい。

20

【0104】

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

30

【0105】

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

40

【0106】

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)および一般式(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。

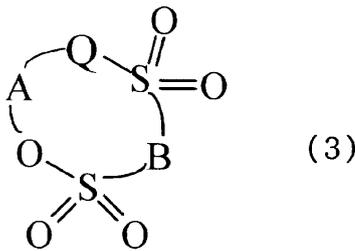
【0107】

50

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。

【0108】

【化28】



10

【0109】

(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、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、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を示す。)

20

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、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におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、から選ばれる基が好ましい。置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基、および置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基、から選ばれる基がより好ましく、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基、エチレン基又は2、2-プロパンジイル基が特に好ましい。上記の炭素数1~5のフルオロアルキレン基は、メチレン基とジフルオロメチレン基を含むことが好ましく、メチレン基とジフルオロメチレン基とで構成されていることがより好ましい。

30

【0110】

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。

40

【0111】

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、特許文献10に開示されているものである。

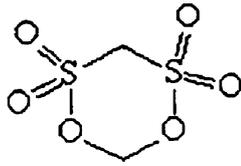
【0112】

以下に一般式(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。

【0113】

【化29】

化合物No. 21 (メチレンメタンジスルホン酸エステル:MMDS)

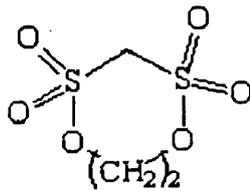


【0114】

10

【化30】

化合物No. 22

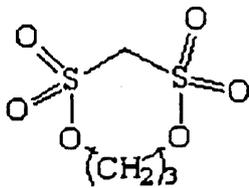


【0115】

20

【化31】

化合物No. 23

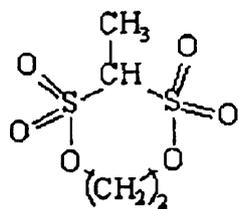


【0116】

30

【化32】

化合物No. 24

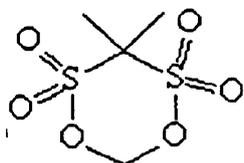


【0117】

40

【化33】

化合物No. 25

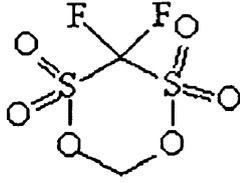


50

【 0 1 1 8 】

【 化 3 4 】

化合物No. 26

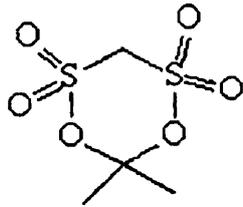


10

【 0 1 1 9 】

【 化 3 5 】

化合物No. 27

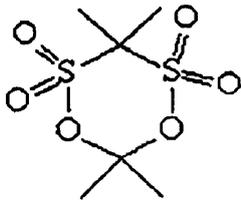


20

【 0 1 2 0 】

【 化 3 6 】

化合物No. 28

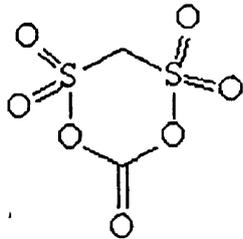


30

【 0 1 2 1 】

【 化 3 7 】

化合物No. 29

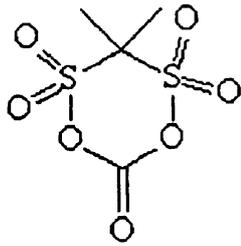


40

【 0 1 2 2 】

【化38】

化合物No. 30

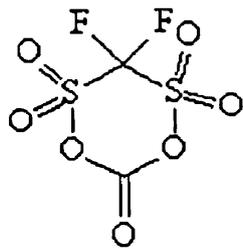


10

【0123】

【化39】

化合物No. 31

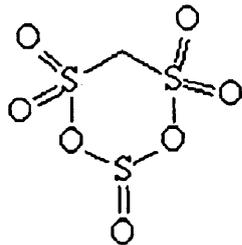


20

【0124】

【化40】

化合物No. 32

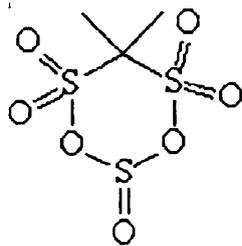


30

【0125】

【化41】

化合物No. 33

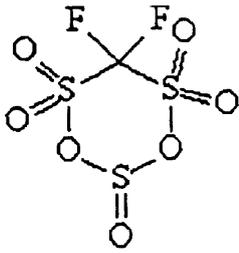


40

【0126】

【化42】

化合物No. 34

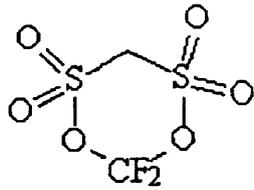


10

【0127】

【化43】

化合物No. 35

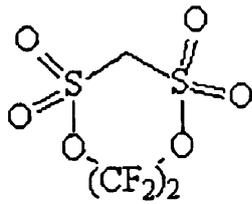


20

【0128】

【化44】

化合物No. 36

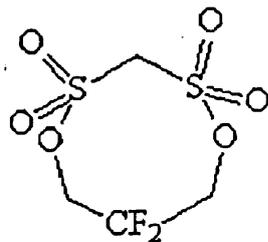


30

【0129】

【化45】

化合物No. 37

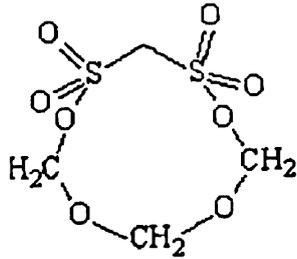


40

【0130】

【化46】

化合物No. 38

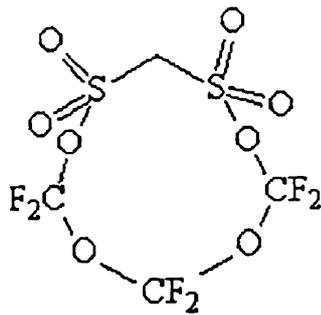


10

【0131】

【化47】

化合物No. 39

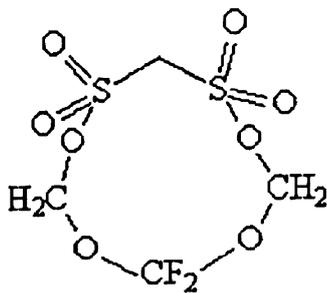


20

【0132】

【化48】

化合物No. 40

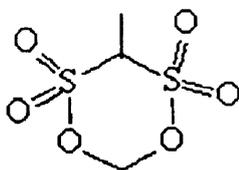


30

【0133】

【化49】

化合物No. 41

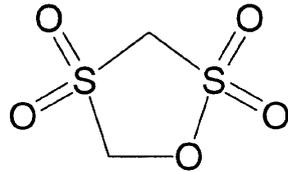


【0134】

50

【化50】

化合物No. 42



【0135】

10

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。

【0136】

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。

【0137】

20

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)および一般式(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)および一般式(3)の化合物の全質量の10~90質量%が好ましい。

【0138】

30

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)およ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およびその誘導体の少なくとも一種を添加することでさら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およびその誘導体の少なくとも一種を電解液の添加剤として使用する場合には、電解液中に0.05質量%~3.0質量%含ませることで効果が得られる。

【0139】

40

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さらに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。

【0140】

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。

50

【0141】

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など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、コイン型など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(ガス発生および内圧の上昇)を抑制することが可能である。従って、自動車用途など大型のリチウムイオン二次電池においても、安全性や長期信頼性を確保することが可能となる。

10

【0142】

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。

【実施例】

【0143】

(電池の作製)

(正極)

表1~3に記載の正極活物質と、導電性付与剤とを乾式混合し、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導電性カーボンブラックを用いた。そのスラリーを正極集電体11となる厚み25 μmのアルミ金属箔上に塗布後、N M P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。

20

【0144】

(負極)

実施例1~36及び比較例1~6、9、10については充放電時にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な非晶質炭素と、表4~6記載の導電性物質(導電性の黒鉛質粒子、導電性炭素繊維)と、バインダーであるP V D Fとを導電性物質が表4~6記載の比率(質量%)となるように混合し、N M Pに分散させスラリーを作成した。そのスラリーを負極集電体14となる厚み20 μmの銅箔上に塗布後、N M Pを蒸発させることにより負極シートとした。なお、活物質層中のP V D Fの割合は10質量%とした。

30

【0145】

比較例7及び8については、非晶質炭素の代わりに黒鉛を用いた以外は上記と同様の方法によって、負極を作成した。

【0146】

(電解液)

電解質溶液15は、表1~3記載の溶媒に、電解質としての1 mol / LのLi P F₆、表1~3記載の添加剤を溶解したものをを用いた。

40

【0147】

(電池組立)

正極と負極とをポリエチレンからなるセパレータ16を介して積層し、アルミニウムラミネートフィルム型二次電池(実施例1~36、比較例1~10)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 μm)、ポリエチレンテレフタレート(20 μm)、アルミニウム(50 μm)、ポリエチレンテレフタレート(20 μm)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

50

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。

【0148】

(充放電サイクル試験)

充電レート1C - 充電終止電圧4.2Vで定電流充電を行い、次いで放電レート1C - 終止電圧2.5Vで定電流放電を行った。これを1サイクルとして充放電サイクル試験を行った。容量維持率(%)は600サイクル後の放電容量(mAh)を、10サイクル目の放電容量(mAh)で割った値である。

【0149】

(保存特性試験)

室温(25)において、電流値2Aの定電流および定電圧にて終止電圧4.3Vまで5時間充電し、次に電流値2Aの定電流下、終止電圧2.5Vまで放電した後、発生したガスを除去し、このときの電池の体積(初期体積)を測定した。ガス除去後、1週間放置した後、再び室温において電流値2Aにて4.3Vまで充電後、電流値2Aにて2.5Vまで放電し、このときの放電容量を初期放電容量とした。その後、電流値2Aの定電流および定電圧にて終止電圧4.2Vまで2.5時間の充電後、放電深度50%まで放電した後、50で70日間保存し、保存特性試験を行った。保存後室温にて定電流放電を行い、続いて定電流充電、定電流放電の順に行い、このときの放電容量を回復容量とし、(容量回復率) = (回復容量) / (初期放電容量)として算出した。回復容量測定後、電池の体積を測定し、このときの体積と初期体積との差を体積変化量として算出した。また、保存後の抵抗値を保存開始時の抵抗値にて割った値を抵抗上昇率として算出した。

【0150】

(非晶質炭素の確認)

実施例1~36及び比較例1~6、9、10では、上記充放電サイクル試験を行い充電時と放電時のX線回折スペクトルを測定し、炭素結晶に起因するピークの変化がないことを確認した非晶質炭素を用いた。

【0151】

(BET比表面積)

柴田理化学社製比表面積測定装置(SA-1000)を用いて、窒素吸着BET1点法により測定した。

【0152】

(平均粒径)

堀場製レーザー回折散乱式粒度分布測定装置(LA-920)を用いて、体積基準での50%積算平均粒径(D₅₀)を測定した。尚、測定には純水150mlに黒鉛質粒子1.0gを加えた後、これを分散させたスラリーを測定試料として用いた。

【0153】

(平均繊維径及び平均繊維長)

平均繊維径の場合は炭素繊維を切断した断面、平均繊維長の場合は炭素繊維についてそれぞれ光学顕微鏡を用いて拡大した像を100個無作為にサンプリングした。この後、この画像情報をインターフェイスを介してニコレ社製画像解析装置(LUZEX AP)に導入して解析を行い、平均繊維径及び平均繊維長を測定した。なお、平均繊維径は繊維断面中の最も長さが長い部分の径を測定した。

【0154】

10

20

30

40

【表 1】

	正極活物質	電解液中の添加剤の種類及び組成 (質量%)	溶媒 (体積比)
実施例 1	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 2	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 3	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 4	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 5	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 6	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 7	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 8	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 9	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (1.0)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 10	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (3.0)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 11	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (5.0)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 12	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5) 1, 3-PS (1.0)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 13	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5) MMDS (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 14	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5) 1, 3-PS (1.0) VC (1.0)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 15	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 16	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 17	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 18	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
実施例 19	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)

10

20

30

40

【表 2】

	正極活物質	電解液中の添加剤の種類及び組成 (質量%)	溶媒 (体積比)	
実施例 20	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 21	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 22	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	10
実施例 23	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 24	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 25	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 26	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	20
実施例 27	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (1.0)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 28	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (3.0)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 29	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.095)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 30	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (5.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 31	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5) MMDS (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	30
実施例 32	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5) 1, 3-PS (1.0) VC (1.0)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 33	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 34	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	
実施例 35	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	40
実施例 36	LiMn ₂ O ₄	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)	

【 0 1 5 6 】

【表 3】

	正極活物質	電解液中の添加剤の種類及び組成 (質量%)	溶媒 (体積比)
比較例 1	LiMn_2O_4	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
比較例 2	LiMn_2O_4	なし	EC/PC/DEC (20/20/60)
比較例 3	LiMn_2O_4	なし	EC/PC/DEC (20/20/60)
比較例 4	LiMn_2O_4	1, 3-PS (1.0)	EC/PC/DEC (20/20/60)
比較例 5	LiMn_2O_4	MMDs (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
比較例 6	LiMn_2O_4	1, 3-PS (1.0) VC (1.0)	EC/PC/DEC (20/20/60)
比較例 7	LiMn_2O_4	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
比較例 8	LiMn_2O_4	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
比較例 9	LiMn_2O_4	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)
比較例 10	LiMn_2O_4	No. 1 (0.5)	EC/PC/DEC (20/20/60)

10

20

30

【 0 1 5 7 】

【表 4】

	導電性物質					
	種類	BET比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	平均繊維径 (μm)	平均繊維長 (μm)	活物質層 内の含量 (質量%)
実施例 1	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
実施例 2	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	0.1
実施例 3	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	3.0
実施例 4	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	5.0
実施例 5	導電性の黒鉛質粒子	70	0.035	—	—	1.0
実施例 6	導電性の黒鉛質粒子	20	6	—	—	1.0
実施例 7	導電性の黒鉛質粒子	13	10	—	—	1.0
実施例 8	導電性の黒鉛質粒子	34	0.058	—	—	1.0
実施例 9	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
実施例 10	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
実施例 11	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
実施例 12	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
実施例 13	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
実施例 14	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
実施例 15	導電性炭素繊維	—	—	0.15	10	1.0
実施例 16	導電性炭素繊維	—	—	0.05	7	1.0
実施例 17	導電性炭素繊維	—	—	0.20	20	1.0
実施例 18	導電性炭素繊維	—	—	0.15	25	1.0
実施例 19	導電性炭素繊維	—	—	0.15	5	1.0

10

20

30

【 0 1 5 8 】

【表 5】

	導電性物質					
	種類	BET比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	平均繊維径 (μm)	平均繊維長 (μm)	活物質層 内の含量 (質量%)
実施例 2 0	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	5.5
実施例 2 1	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	7.0
実施例 2 2	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	8.0
実施例 2 3	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	10.0
実施例 2 4	導電性の黒鉛質粒子	71	0.040	—	—	1.0
実施例 2 5	導電性の黒鉛質粒子	80	0.038	—	—	1.0
実施例 2 6	導電性の黒鉛質粒子	94	0.035	—	—	1.0
実施例 2 7	導電性の黒鉛質粒子	9	11	—	—	1.0
実施例 2 8	導電性の黒鉛質粒子	5	44	—	—	1.0
実施例 2 9	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
実施例 3 0	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
実施例 3 1	導電性炭素繊維	—	—	0.01	4	1.0
実施例 3 2	導電性炭素繊維	—	—	0.02	4	1.0
実施例 3 3	導電性炭素繊維	—	—	0.04	4	1.0
実施例 3 4	導電性炭素繊維	—	—	0.08	26	1.0
実施例 3 5	導電性炭素繊維	—	—	0.08	30	1.0
実施例 3 6	導電性炭素繊維	—	—	0.09	40	1.0

10

20

30

【 0 1 5 9 】

【表 6】

	導電性物質					
	種類	BET比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	平均繊維径 (μm)	平均繊維長 (μm)	活物質層 内の含量 (質量%)
比較例 1	—	—	—	—	—	なし
比較例 2	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
比較例 3	—	—	—	—	—	なし
比較例 4	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
比較例 5	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
比較例 6	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
比較例 7	導電性の黒鉛質粒子	62	0.040	—	—	1.0
比較例 8	導電性炭素繊維	—	—	0.15	10	1.0
比較例 9	アルミニウム粒子	—	32	—	—	1.0
比較例 10	酸化チタン	—	47	—	—	1.0

10

20

【0160】

表 1 ~ 3 中の「電解液中の添加剤の種類および組成」欄記載の「No.」は、化合物 No. を表す。

【0161】

【表 7】

	容量維持率 (%) 600サイクル	保存特性		
		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 1	92.3	1.119	93.6	0.16
実施例 2	91.1	1.122	93.6	0.16
実施例 3	91.8	1.121	93.2	0.16
実施例 4	90.9	1.133	92.9	0.16
実施例 5	90.6	1.141	92.6	0.17
実施例 6	91.3	1.136	93.1	0.16
実施例 7	90.7	1.144	92.2	0.16
実施例 8	90.9	1.137	92.8	0.16
実施例 9	90.5	1.140	90.7	0.17
実施例 10	92.0	1.133	92.0	0.16
実施例 11	91.0	1.185	91.8	0.16
実施例 12	93.4	1.108	94.1	0.13
実施例 13	93.0	1.109	94.3	0.14
実施例 14	93.7	1.107	94.5	0.15
実施例 15	92.0	1.121	93.3	0.16
実施例 16	91.1	1.135	92.5	0.16
実施例 17	91.1	1.138	92.1	0.16
実施例 18	90.7	1.142	92.8	0.17
実施例 19	91.3	1.140	92.6	0.17

10

20

30

【 0 1 6 2 】

【表 8】

	容量維持率 (%) 600サイクル	保存特性		
		抵抗上昇率	容量回復率 (%)	セル体積変化量 $\times 10^{-6} (\text{m}^3)$
実施例 20	88.7	1.153	91.2	0.16
実施例 21	87.2	1.167	90.6	0.16
実施例 22	87.1	1.192	89.9	0.16
実施例 23	83.3	1.212	89.5	0.23
実施例 24	89.0	1.183	91.3	0.18
実施例 25	87.1	1.212	89.8	0.20
実施例 26	84.0	1.235	90.0	0.24
実施例 27	86.9	1.168	90.4	0.19
実施例 28	85.5	1.220	88.6	0.19
実施例 29	85.3	1.255	88.8	0.20
実施例 30	87.9	1.196	89.0	0.33
実施例 31	84.1	1.222	88.8	0.28
実施例 32	85.2	1.216	89.8	0.25
実施例 33	86.3	1.188	91.5	0.18
実施例 34	88.1	1.192	91.7	0.18
実施例 35	86.8	1.218	89.5	0.20
実施例 36	84.7	1.237	88.0	0.22

10

20

30

【 0 1 6 3 】

【表 9】

	容量維持率 (%) 600サイクル	保存特性		
		抵抗上昇率	容量回復率 (%)	セル体積変化量 $\times 10^{-6} (m^3)$
比較例 1	78.2	1.413	73.6	0.42
比較例 2	70.8	1.403	76.1	0.52
比較例 3	65.8	1.623	70.1	0.58
比較例 4	78.6	1.336	77.9	0.23
比較例 5	80.6	1.388	78.5	0.28
比較例 6	80.5	1.372	78.1	0.28
比較例 7	81.2	1.307	80.6	0.24
比較例 8	81.8	1.312	81.1	0.23
比較例 9	81.2	1.327	83.4	0.22
比較例 10	82.3	1.302	84.8	0.20

10

20

【0164】

表 4 ~ 6 中の「 - 」は、本発明の非該当項目を表す。

【0165】

また、充放電サイクル試験および保存特性試験で得られた結果を下記表 7 ~ 9 に示す。保存特性における抵抗上昇率は、保存開始時の抵抗値を 1 とした場合の相対値である。

【0166】

(導電性付与剤の比率の効果)

実施例 1、並びに比較例 1 の二次電池の充放電曲線 (図 2) を比較すると、充放電容量、並びに充放電効率共に改善が確認され、導電性物質が必要であることが確認できた。また、実施例 1 と比較例 1 の結果を比較すると、容量維持率、抵抗上昇率、容量回復率、およびセル体積変化量が全て向上しており、導電性物質の添加により負極上に形成された皮膜が安定化され、充放電サイクル特性、並びに保存特性が改善することが確認できた。

30

【0167】

実施例 1 ~ 4 における容量維持率、抵抗上昇率、容量回復率、およびセル体積変化量を実施例 20 ~ 23 と比較すると、充放電サイクル特性、並びに保存特性が共に改善し、本発明における負極活物質層内の導電性物質の比率は、5 質量% 以下が好ましく、さらに好ましくは 3 質量% 以下であることを確認した。

40

【0168】

更に、実施例 1、15 ~ 19 と比較例 9 及び 10 を比較すると容量維持率、抵抗上昇率、容量回復率、およびセル体積変化量が全て向上しており、負極中に導電性物質として黒鉛質粒子および炭素繊維の少なくとも一方を添加することにより充放電サイクル特性、並びに保存特性が改善することが確認できた。

【0169】

(黒鉛質粒子の BET 比表面積、並びに平均粒子径の効果)

実施例 1 及び 5 ~ 8 における容量維持率、抵抗上昇率、容量回復率、およびセル体積変化量を実施例 24 ~ 26 と比較すると、充放電サイクル特性、並びに保存特性の改善が確認できた。これらの結果から、本発明における黒鉛質粒子では、

50

- (A) BET比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下
 - (B) 平均粒子径が $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以下
- が好ましいことを確認できた。

【0170】

(炭素繊維の平均繊維径、並びに平均繊維長の効果)

実施例15～19における容量維持率、抵抗上昇率、容量回復率、およびセル体積変化量を実施例31～36と比較すると、充放電サイクル特性、並びに保存特性の改善が確認できた。これらの結果から本発明における炭素繊維では、

- (C) 平均繊維径が $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ 以上
- (D) 平均繊維長が $25 \text{ }\mu\text{m}$ 以下

が好ましいことを確認できた。

10

【0171】

(一般式(1)の化合物添加による効果)

実施例1における容量維持率、抵抗上昇率、容量回復率、およびセル体積変化量を比較例2、3の結果と比較すると、充放電サイクル特性、並びに保存特性の改善が確認された。特に実施例1のセル体積変化量は、比較例2、3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、およびそれに伴うガス発生が抑制できたためと考えられる。

【0172】

なお、本実施例1に示した電池のサイクル試験後の負極表面および正極表面を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、 LiCO_3 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、正極および負極の両方で 164 eV 付近にピークを有する物質が存在することを確認した。比較例2、3では、正極、負極の両方に 164 eV 付近にピークを有する物質は存在しておらず、本発明の添加剤を添加したことによる特有の皮膜が形成されたものと考えられる。

20

【0173】

(一般式(1)の化合物の電解液中に占める濃度変化の効果)

実施例1及び9～11における容量維持率、抵抗上昇率、容量回復率、およびセル体積変化量を実施例29、30と比較すると、添加剤No.1の電解液中に占める濃度が0.1質量%未満、および5.0質量%を越える濃度では、充放電サイクル特性、並びに保存特性共に低下することが確認され、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、さら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できた。

30

【0174】

(負極に非晶質炭素を用いたことによる効果)

実施例1及び15における容量維持率、抵抗上昇率、容量回復率、およびセル体積変化量を比較例7及び8と比較するとサイクル特性、並びに保存特性共に改善が確認され、これらの特性を良好に保つためには、非晶質炭素が適した材料であることが確認できた。

【0175】

(環式モノスルホン酸エステル添加の効果)

実施例12を実施例1と比較すると、充放電サイクル特性、並びに保存特性の改善が確認された。特にセル体積変化量の改善は、1、3-PSの添加により電極表面と電解質との界面に存在する皮膜の安定化と、その膜の高いイオン伝導性によって、不可逆反応が抑制されたため、かつ、電解液の分解、およびそれに伴うガス発生が大きく抑制できたためと考えられる。また、実施例12と比較例4とを比較すると1、3-PSのみでは、効果がなく、本発明の一般式(1)に示す化合物との混合により、より高い効果が発現することが確認できた。

40

【0176】

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

50

加の効果)

実施例 13 を実施例 1 と比較すると、抵抗上昇率、並びにセル体積変化量に改善が確認された。抵抗上昇率の改善は、本発明の一般式(1)に示す化合物とスルホン基を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。また、セル体積変化量の改善は、化合物No. 1 とMMDS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、およびそれに伴うガス発生が大きく抑制できたためと考えられる。また、実施例 13 と比較例 5 とを比較するとMMDSのみでは、効果がなく、本発明の一般式(1)に示す化合物との混合により、より高い効果が発現することを確認した。

10

【0177】

(VC添加による効果の検証)

実施例 14 を実施例 12 と比較すると、充放電サイクル特性、並びに保存特性の改善が確認された。一般式(1)で表される化合物と環式モノスルホン酸エステルとが含まれる電解液にVCをさらに添加することで、よりイオン導電性が高く、保存時や充放電サイクルの安定性の高い皮膜が形成されたためであると考えられる。また、実施例 14 と比較例 6 とを比較すると1,3-PSとVCのみでは効果がなく、本発明の一般式(1)に示す化合物との混合により、より高い効果が発現することを確認した。

【図面の簡単な説明】

【0178】

20

【図1】本発明に係る二次電池の概略構成図である。

【図2】本発明の実施例1、並びに比較例1の二次電池の充放電曲線を表す図である。

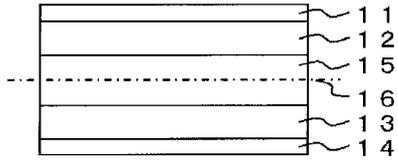
【符号の説明】

【0179】

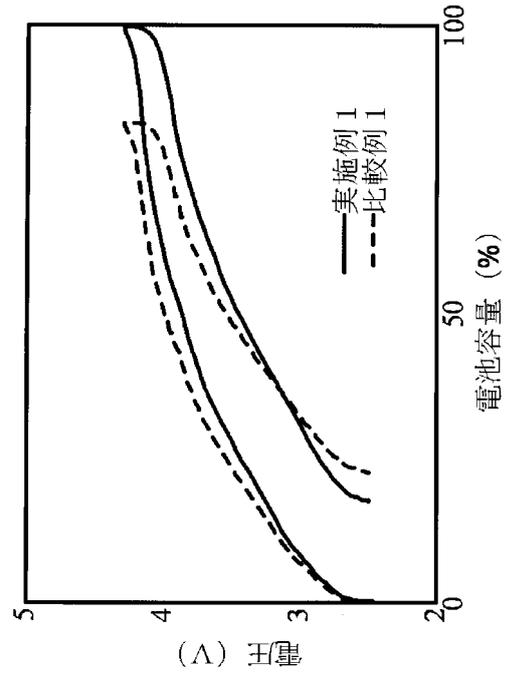
- 11 正極集電体
- 12 正極活物質を含有する層
- 13 負極活物質を含有する層
- 14 負極集電体
- 15 非水電解質溶液
- 16 多孔質セパレータ

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0569 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 1 4
H 0 1 M 2/02 (2006.01) H 0 1 M 2/02 K

(72)発明者 鈴木 貴顕
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(72)発明者 宇津木 功二
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 佐武 紀子

(56)参考文献 特開2004-327445(JP,A)
特開平11-045705(JP,A)
特開平11-312525(JP,A)
特開2003-045434(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7
H 0 1 M 4 / 1 3 - 1 3 9 9