

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月4日(04.09.2014)



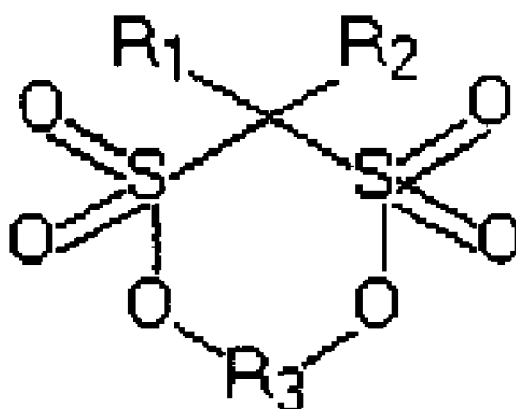
(10) 国際公開番号
WO 2014/133169 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055179
- (22) 国際出願日: 2014年2月28日(28.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-041320 2013年3月1日(01.03.2013) JP
- (71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 島貫 伊紀子(SHIMANUKI, Ikiko); 〒
1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電
気株式会社内 Tokyo (JP). 石川 仁志(ISHIKAWA,
Hitoshi); 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号
日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 川崎 大輔
(KAWASAKI, Daisuke); 〒1088001 東京都港区芝五
丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiko et al.); 〒
1030025 東京都中央区日本橋茅場町3丁目10
番9号 ティーエスビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池



(1)

(57) Abstract: Disclosed is an electrolyte solution for lithium secondary batteries, which contains a cyclic sulfonic acid ester that is represented by general formula (1). A battery using this electrolyte solution has excellent battery characteristics and excellent storage characteristics. (In general formula (1), each of R₁ and R₂ independently represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-5 carbon atoms, a halogen group or an amino group, provided that R₁ and R₂ are not hydrogen atoms at the same time; and R₃ represents a methylene group which may be substituted by a fluorine atom.)

(57) 要約: 一般式(1): (一般式(1)中、R₁およびR₂はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲンまたはアミノ基を表し、但し、R₁およびR₂の両方が水素原子を表すことはなく、R₃はフッ素で置換されていてもよいメチレンを表す。)で表される環状スルホン酸エステルを含むリチウム二次電池用電解液が開示される。この電解液を用いた電池は、電池特性および保存特性に優れる。



WO 2014/133169 A1

明 細 書

発明の名称：二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用電解液、およびこれを用いた二次電池、さらにはこの二次電池を含む自動車用電池ならびにこれを用いた自動車に関する。また、二次電池用電解液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車などの急速な市場拡大に伴い、高エネルギー密度の二次電池が求められている。負極に炭素材料、酸化物、リチウム合金またはリチウム金属を用いた非水電解液リチウムイオンまたはリチウム二次電池は、高いエネルギー密度を実現できることから注目されている。

[0003] この二次電池の充放電過程において、リチウムイオンの脱挿入反応が電極と電解液の界面で起こるが、それらの反応以外に電解液溶媒や支持塩が分解反応を起こすことにより抵抗の高い皮膜が電極表面に形成されることにより、本来起こるべきリチウムイオンの脱挿入反応が阻害される。その結果として、放電容量の不可逆的な低下などが促進され、電池の劣化へと繋がるため、それを抑制するために様々な工夫がなされている。

[0004] その1つとして電極表面に保護膜を形成することにより上記分解反応を抑制する方法が挙げられ、その手段として電解液に皮膜形成能を有する添加剤として環状ジスルホン酸エステルを添加することが提案されている。例えば特許文献1、2には、環状ジスルホン酸エステルを電解液の添加剤として用いると、環状モノスルホン酸エステルを添加剤として用いたものよりも、安定な皮膜が電極表面に形成され電池特性の改善が図れることが記載されている。また特許文献3には不飽和結合を有する環状または鎖状のジスルホン酸エステルを用いて電池特性の改善が図れることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2004-281368号公報
特許文献2：特開2005-222846号公報
特許文献3：特開2004-281325号公報

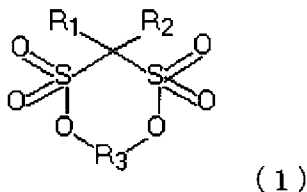
発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、無置換のジスルホン酸エステルを含む電解液を保管した場合、電解液の着色、電解液中への澱の発生、遊離酸濃度の増加などの劣化が起こり、これを用いた場合に保存特性等の電池特性への影響、特に自己放電に伴って残存容量が低下する問題があった。またこの無置換のジスルホン酸エステルを用いた場合に澱が発生することにより、電池製造時に注液ノズルが詰まり、製造歩留まりが低いという問題があった。
- [0007] 従って本発明は、保存特性に優れた、特に自己放電に伴う容量減少が抑制された二次電池用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

- [0008] 本発明は、一般式(1)で表される環状スルホン酸エステルを含むことを特徴とするリチウム二次電池用電解液に関する。
- [0009] [化1]



(一般式(1)中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲンまたはアミノ基を表し、但し、 R_1 、 R_2 の両方が水素原子を表すことはなく、 R_3 はフッ素で置換されていてもよいメチレンを表す。)

発明の効果

[0010] 本発明によれば、電池特性を向上させるとともに、保存特性に優れた二次電池用電解液を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の非水電解液二次電池のラミネート外装型構造の概略構成図である。

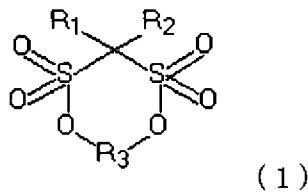
発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施形態のリチウム二次電池用電解液、およびそれを用いた二次電池の例について以下に説明する。

[0013] <非水電解液>

本実施形態におけるリチウム二次電池用電解液（以下、「非水電解液」または単に「電解液」と記載することもある。）は、添加剤として、一般式（1）で表される環状スルホン酸エステル化合物（以下、単に「一般式（1）の化合物」と記載することもある。）を含有する。

[0014] [化2]



[0015] 一般式（1）中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲンまたはアミノ基を表し、但し、 R_1 および R_2 の両方が水素原子を表すことはなく、 R_3 はフッ素で置換されていてもよいメチレンを表す。

[0016] 非水電解液に含まれる上記一般式（1）の環状スルホン酸エステル化合物は、充放電反応時の電気化学的酸化還元反応により分解して電極活物質表面に皮膜を形成し、電解液や支持塩の分解を抑制することができる。これにより、リチウムイオン二次電池の長寿命化に効果があると考えられる。本発明者らは、ジスルホン酸エステル化合物を含む非水電解液を備えたりチウムイ

オン二次電池についてより詳細に鋭意検討した結果、一般式（１）の化合物を含有する電解液では、保管安定性が向上し、劣化が抑制され、またこの電解液を用いた場合にリチウムイオン二次電池の容量維持、保存特性、特に自己放電に伴う残存容量の維持特性が格段に向上することを見出した。

[0017] この理由について、本発明者らは、ジスルホン酸エステルの特定の箇所に置換基を有すること、具体的には、上記一般式（１）において、 R_1 および R_2 の少なくとも１つが水素原子ではないことにより、支持塩の分解生成物と環状スルホン酸エステルとの反応性が低下し、電解液からの遊離酸の発生を抑制することができるかと推定している。後述する実施例で示されるとおり、 R_1 、 R_2 の両方が水素原子であるスルホン酸エステルに比べて、電解液の安定性が向上し、電池の高温保存特性が向上した。

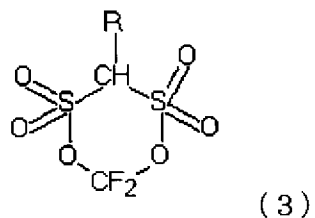
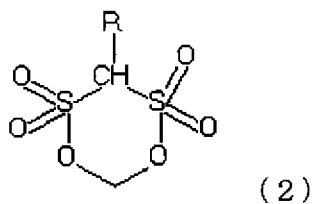
[0018] R_1 および R_2 は、少なくとも１つがアルキル基である化合物が好ましく、特に、１つがアルキル基で他方が水素原子であるか、２つともアルキル基である化合物が好ましく、１つがアルキル基で他方が水素原子である化合物が最も好ましい。 R_1 および R_2 の１つがアルキル基で他方が水素原子である化合物が最も好ましい理由として、 R_1 および R_2 の少なくとも一方が水素原子でないこと（即ち、水素原子でない基が含まれること）により、支持塩の分解生成物との反応性が低下する。しかしながら、 R^1 および R^2 の両方が同時に、水素原子以外の基である場合、電極活物質表面に形成される皮膜形成能が低下し、リチウムイオン二次電池の長寿命化の効果が低下してしまうためと考えられる。

[0019] アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルおよびペンチルが挙げられ、これらは、直鎖でも分岐でもよい。特に、メチル、エチルおよびプロピルが好ましい。 R_3 は、メチレン、モノフルオロメチレンおよびジフルオロメチレンから選ばれる。

[0020] 本発明の１実施形態において、一般式（１）の好ましい化合物は、一般式（２）および一般式（３）で示される。

[0021]

[化3]



[0022] 一般式(2)および(3)において、Rは、メチル、エチル、プロピル、ブチルまたはペンチルを表す。

[0023] 一般式(1)の化合物は、一種を単独で使用しても二種以上を併用してもよい。次に、表1に一般式(1)の化合物の代表例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものはない。

[0024] [表1]

表 1

化合物 No	化学構造	化合物 No	化学構造
1		3	
2		4	

- [0025] 一般式(1)の化合物は、例えば、米国特許第49050768号、特開昭61-501089号公報、特開平5-44946号公報、特開2005-336155号公報などに記載されている製造方法を用いて得ることができる。
- [0026] 一般式(1)の化合物の電解液に占める割合は特に限定されないが、電解液全体の0.005~10wt%で含まれることが好ましい。一般式(1)で示される化合物の濃度を0.005wt%以上とすることにより、十分な皮膜効果を得ることができる。より好ましくは0.01wt%以上添加され、こうすることにより、電池特性をさらに向上させることができる。また、10wt%以下とすることにより、電解液の粘性の上昇、およびそれに伴う抵抗の増加を抑制することができる。より好ましくは5wt%以下添加され、こうすることにより、電池特性をさらに向上させることができる。
- [0027] 本実施形態の電解液は、特に限定されないが、一般に、非水溶媒（非プロトン性溶媒）および支持塩に加えて、上記の一般式(1)の化合物を添加剤として含む。
- [0028] 支持塩としては、例えばリチウム塩を使用することができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、リチウムイミド塩、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 等が挙げられる。リチウムイミド塩としては、 $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 k および m は、それぞれ独立して自然数であり、好ましくは1または2である。）が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。
- [0029] 電解液中のリチウム塩の濃度としては、0.7mol/L以上、2.0mol/L以下であることが好ましい。リチウム塩の濃度を0.7mol/L以上とすることにより、十分なイオン導電性が得られる。また、リチウム塩の濃度を2.0mol/L以下とすることにより、粘度を低くすることができ、リチウムイオンの移動が妨げられない。
- [0030] 非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、脂肪族カルボ

ン酸エステル、 γ -ラクトン、環状エーテルおよび鎖状エーテルからなる群から選択される少なくとも1種を含む溶媒を用いることができる。環状カーボネートとしては、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（フッ素化物を含む）が挙げられる。鎖状カーボネートとしては、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）、ジプロピルカーボネート（DPC）、およびこれらの誘導体（フッ素化物を含む）が挙げられる。脂肪族カルボン酸エステルとしては、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（フッ素化物を含む）が挙げられる。 γ -ラクトンとしては、 γ -ブチロラクトンおよびその誘導体（フッ素化物を含む）が挙げられる。環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランおよびその誘導体（フッ素化物を含む）が挙げられる。鎖状エーテルとしては、1, 2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）、エチルエーテル、ジエチルエーテル、およびこれらの誘導体（フッ素化物を含む）が挙げられる。

[0031] 非水溶媒としては、これら以外にも、ジメチルスルホキシド、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（例えば1, 3-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、1, 3-プロパンスルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、およびこれらの誘導体（フッ素化物を含む）を用いることもできる。

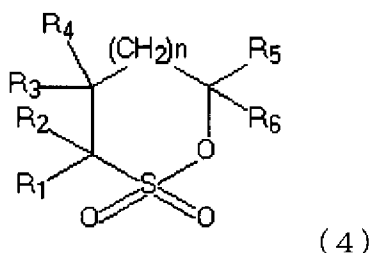
[0032] 非水溶媒は、特に好ましくは、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびこれらの化合物のフッ素誘導体からなる群より選択される少なくとも1種を含有する。また、非水溶媒は、一種のみを用いてもよく、二

種以上を併用してもよい。

[0033] 本実施形態の電解液は、少なくとも1個のスルホニル基を有する化合物をさらに含むことができる。ここで、少なくとも1個のスルホニル基を有する化合物（以下、スルホニル基含有化合物ともいう。）は、前記一般式（1）で表される環状スルホン酸エステルとは異なる化合物である。尚、スルホニル基含有化合物としては、上記の非水溶媒と重複する化合物もあるが、「スルホニル基含有化合物」は、通常、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化合物のフッ素誘導体からなる群より選択される少なくとも1種の非水溶媒とともに使用される。

[0034] 前記スルホニル基含有化合物として、下記一般式（4）で示されるスルトン化合物が好ましい。

[0035] [化4]



[0036] 一般式（4）中、 n は0～2の整数を表し、 $R_1 \sim R_6$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。

[0037] 一般式（4）で表される化合物としては、例えば1,3-プロパンスルトン（PS）、1,4-ブタンスルトン、1,3-プロパー-2-エンスルトン等の環状スルホン酸エステル類が挙げられる。

[0038] スルホニル基含有化合物は、電解液全体の0.005～10wt%で使用される。

[0039] また、本実施形態の電解液は、ビニレンカーボネートまたはその誘導体をさらに含むことができる。ビニレンカーボネートまたはその誘導体としては

、ビニレンカーボネート（VC）、4-メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、4-プロピルビニレンカーボネート、4,5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-フェニルビニレンカーボネートおよび4,5-ジフェニルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート類；並びにビニルエチレンカーボネート（VEC）、ジビニルエチレンカーボネート等のビニルアルキレンカーボネート類を挙げることができる。

[0040] ビニレンカーボネートまたはその誘導体は、電解液全体の0.005～10wt%で使用される。

[0041] また、本実施形態において、電解液には、必要に応じて、上記化合物以外のその他の添加剤も含めることができる。その他の添加剤としては、例えば、過充電防止剤、界面活性剤、が挙げられる。

[0042] <負極>

負極は、負極集電体上に、負極活物質と負極用結着剤を含む負極活物質層を形成することで作製することができる。図1の非水電解液二次電池において、負極活物質を含有する層2に用いる負極活物質には、たとえばリチウム金属、リチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出できる材料からなる群から選択される一または二以上の物質を用いることができる。リチウムイオンを吸蔵・放出する材料としては、炭素材料および酸化物等を挙げることができる。

[0043] 炭素材料としては、リチウムを吸蔵する黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、およびこれらの複合酸化物等を用いることができる。これらのうち、黒鉛材料または非晶質炭素が好ましい。特に、黒鉛材料は、電子伝導性が高く、銅などの金属からなる集電体との接着性と電圧平坦性が優れており、高い処理温度によって形成されるため含有不純物が少なく、負極性能の向上に有利であり、好ましい。

[0044] また、酸化物としては、酸化シリコン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化

亜鉛、酸化リチウム、酸化リン（リン酸）、酸化ホウ酸（ホウ酸）、およびこれらの複合物等が挙げられる。特に酸化シリコンを含むことが好ましい。構造としてはアモルファス状態であることが好ましい。これは、酸化シリコンが安定で他の化合物との反応を引き起こさないため、またアモルファス構造が結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化を導かないためである。成膜方法としては、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの方法を用いることができる。

[0045] リチウム合金は、リチウムおよびリチウムと合金形成可能な金属により構成される。リチウム合金は、例えば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、Laなどの金属とリチウムとの2元または3元以上の合金により構成される。リチウム金属やリチウム合金としては、特にアモルファス状のものが好ましい。これは、アモルファス構造により結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくいためである。リチウム金属またはリチウム合金は、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、真空蒸着方式、スパッタリング方式、プラズマCVD方式、光CVD方式、熱CVD方式、ゾルーゲル方式、などの適宜な方式で形成することができる。

[0046] 負極用結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。使用する負極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、負極活物質100質量部に対して、0.5～25質量部が好ましい。

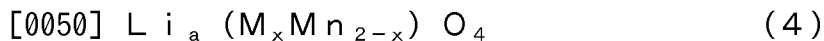
[0047] 負極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

[0048] 負極活物質層の形成方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法

、CVD法、スパッタリング法などが挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を形成して、負極集電体としてもよい。

[0049] <正極>

図1の二次電池において、正極活物質を含有する層1に用いる正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合酸化物があげられる。また、これらのリチウム含有複合酸化物の遷移金属部分を他元素で置き換えたものでもよい。また、金属リチウム対極電位で4.2V以上にプラトーを有するリチウム含有複合酸化物を用いることもできる。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、オリビン型リチウム含有複合酸化物、逆スピネル型リチウム含有複合酸化物等が例示される。リチウム含有複合酸化物は、例えば下記の式(4)で表される化合物を挙げることができる。



(ただし、式(4)において、 $0 < x < 2$ であり、また、 $0 < a < 1.2$ である。また、Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。)

[0051] 正極用結着剤としては、負極用結着剤と同様のものを用いることができる。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある結着力とエネルギー密度の観点から、正極活物質100質量部に対して2~10質量部が好ましい。

[0052] ポリフッ化ビニリデン(PVdF)以外の結着剤としては、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミドが挙げられる。

[0053] 正極用集電体としては、アルミニウム、ニッケル、銀、およびそれらの合

金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

[0054] 正極は、例えば活物質を、カーボンブラック等の導電性物質、ポリビニリデンフルオライド（PVDf）等の結着剤とともにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の溶剤中に分散混練し、これをアルミニウム箔等の正極集電体上に塗布することにより得ることができる。

[0055] <二次電池の構造および製造方法>

本実施形態の非水電解液を用いた二次電池は、たとえば図1のような構造を有する。正極は、正極活物質を含有する層1が正極集電体3上に成膜されたものであり、負極は、負極活物質を含有する層2が負極集電体4上に成膜されたものである。これらの正極と負極は、多孔質セパレータ5を介して対向配置されている。多孔質セパレータ5は、負極活物質を含有する層2に対して略平行に配置されている。二次電池は、これら正極および負極が対向配置された電極素子と、電解液とが外装体6および7に内包されている。正極集電体3には正極タブ9が接続られ、負極集電体4には負極タブ8が接続され、これらのタブは容器の外に引き出されている。本実施形態に係る非水電解液二次電池の形状としては、特に制限はないが、例えば、ラミネート外装型、円筒型、角型、コイン型などがあげられる。

[0056] 二次電池の製造方法の一例として、図1の二次電池の製造方法を説明する。乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極および正極を、多孔質セパレータ5を介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶や、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等の外装体に収容し、非水電解液を含浸させる。そして、外装体を封止前または封止後に、非水電解液二次電池の充電を行うことにより、負極上に良好な皮膜を形成させることができる。なお、多孔質セパレータ5としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムが用いられる。外装体としては、電解液に安定で、かつ十分な水蒸気バリア性を持つものであれば、適宜選択することができる。例えば、積層ラミネート型の二次電池の場合、外装体としては、アルミニウム、シリカをコーティングしたポ

リプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルムを用いることができる。特に、体積膨張を抑制する観点から、アルミニウムラミネートフィルムを用いることが好ましい。

実施例

[0057] 以下、本実施形態を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0058] <実施例 1 >

(電池の作製)

本実施例の電池の作製について説明する。正極集電体として厚み $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を用い、正極活物質として LiMn_2O_4 を用いた。また、負極集電体として厚み $10 \mu\text{m}$ の銅箔を用い、この銅箔上に負極活物質として黒鉛を用いた。そして、負極と正極とをポリエチレンからなるセパレータを介して積層し、二次電池を作製した。

[0059] (非水電解液の作製)

非水電解液の溶媒として EC と DEC の混合溶媒 (体積比: EC/DEC = 30/70) を用い、支持電解質として LiPF_6 を非水電解液中 1 M となるように溶解した。

[0060] 添加剤として、上記表 1 に記載の化合物 No. 1 を非水電解液中に 0.1 mol/L 含まれるように加えた。この非水電解液を用いて非水二次電池を作製し、電池の保管試験を行った。また、この非水電解液を用いて、電解液の保管試験を行った。

[0061] (電池保存試験)

まず室温において充電および放電を 1 回ずつ行った。この時の条件は CC CV 充電レート 1.0 C 、CC 放電レート 1.0 C 、充電終止電圧 4.2 V 、放電終止電圧 3.0 V とした。その後、各電池を CCCV 充電レート 1.0 C 、充電終止電圧 4.2 V まで 2.5 時間、充電し、 45°C の恒温槽中で 4 週間放置した。放置後に室温において CC 放電レート 1.0 C にて放電を行い残存容量とした。結果を表 3 に示す。

[0062] 電解液の保管試験は、電解液をテフロン製の瓶に入れ密栓後、テフロン瓶をラミネートに入れ封をし、45℃の恒温槽に4週間保管した。保存後の電解液中の遊離酸量は中和滴定により計測した。結果を表2に示す。保存後のハーゼン値を目視により測定した。結果を表2に示す。

[0063] <実施例2～4>

実施例1において化合物NO. 1の代わりに表2に示す化合物を用いた以外は実施例1と同様に二次電池を作製し、実施例1と同様に電池の特性および電解液の遊離酸量ハーゼン値および濁りの有無を調べた。結果を表2、表3に示す。

[0064] <比較例1>

実施例1において、化合物NO. 1の代わりにメチレンメタンジスルホン酸エステル（以下、「化合物A1」）を用いた以外は実施例1と同様に二次電池を作製し、実施例1と同様に電池の特性を測定した。また電解液の遊離酸、ハーゼン値および濁りの有無を調べた。結果を表2、3に示す。

[0065] <比較例2>

実施例1において、添加剤を加えない以外は実施例1と同様に二次電池を作製し、実施例1と同様に電池の特性を調べた。結果を表2に示す。

[0066] [表2]

	添加剤	保存前の遊離酸濃度	45℃4週間保存後のハーゼン	45℃4週間保存後の濁りの有無	45℃4週間保存後の遊離酸濃度 (PPM)
実施例1	化合物NO. 1	20	40	無	93
実施例2	化合物NO. 2	22	80	無	115
実施例3	化合物NO. 3	23	60	無	104
実施例4	化合物NO. 4	19	60	無	100
比較例1	化合物A1	33	>500	有	309
比較例2	—	10	10	無	40

各実施例および比較例において、溶媒はEC/DEC=3/7（体積比）、支持塩はLiPF₆（電解液中1Mの濃度）を用いた。

[0067] [表3]

	負極活物質	添加剤	容量残存率 (%) (保存後残存容量/保存前容量)
実施例 1	黒鉛	化合物No. 1	82.3
実施例 2	黒鉛	化合物No. 2	77.7
実施例 3	黒鉛	化合物No. 3	81.7
実施例 4	黒鉛	化合物No. 4	79.9
比較例 1	黒鉛	化合物A 1	50.9
比較例 2	黒鉛	—	20.0

各実施例および比較例において、負極活物質は黒鉛を用い、溶媒はEC/DEC=3/7 (体積比)、支持塩はLiPF₆ (電解液中1Mの濃度)を用いた。

[0068] 表2に示したように実施例1～4に示した電池は比較例1～2と比較して、保存試験後の容量残存率が向上していること、すなわち保存特性が改善していることが確認された。また、実施例1～4に示した電解液は、比較例1と比較して遊離酸の上昇が抑制されていることが確認された。さらに、実施例1～4に示した電解液は、澱の発生がないため、実際の製造においても注液ノズルを詰まらせる問題の発生がない点で優れている。

[0069] (実施例5)

実施例1において、黒鉛に代えて非晶質炭素を用い、電解液の主溶媒をPC/EC/DEC (体積比:20/20/60)とした以外は実施例1と同様にして二次電池を作製し、実施例1と同様に電池の特性および電解液の遊離酸量ハーゼン値および濁りの有無を調べた。結果を表4、表5に示す。

[0070] (実施例6～8)

実施例5において、化合物No.1に代えて表4に示す化合物を用いた以外は、実施例5と同様にして二次電池を作製し、実施例1と同様に電池の特性および電解液の遊離酸量ハーゼン値および濁りの有無を調べた。

[0071] <比較例3>

実施例5において、化合物No.1の代わりにメチレンメタンジスルホン

酸エステル（以下、「化合物A1」）を用いた以外は実施例5と同様に二次電池を作製し、実施例1と同様に電池の特性および電解液の遊離酸量ハーゼン値および濁りの有無を調べた。

[0072] <比較例4>

実施例5において、添加剤を加えない他は実施例5と同様に二次電池を作製した。以下、実施例1と同様に電池の特性を調べた。結果を表5に示す。

[0073] [表4]

	添加剤	保存前の遊離酸濃度	45℃4週間保存後のハーゼン	45℃4週間保存後の濁りの有無	45℃4週間保存後の遊離酸濃度 (ppm)
実施例5	化合物No. 1	22	60	無	100
実施例6	化合物No. 2	24	40	無	123
実施例7	化合物No. 3	26	60	無	107
実施例8	化合物No. 4	21	80	無	111
比較例3	化合物A1	36	>500	有	330
比較例4	—	10	10	無	38

各実施例および比較例において溶媒はPC/EC/DEC=2/2/4（体積比）、支持塩はLiPF₆（電解液中1Mの濃度）を用いた。

[0074] [表5]

	負極活物質	添加剤	容量残存率 (%) (保存後残存容量/保存前容量)
実施例5	非晶質炭素	化合物No. 1	84.0
実施例6	非晶質炭素	化合物No. 2	86.4
実施例7	非晶質炭素	化合物No. 3	82.1
実施例8	非晶質炭素	化合物No. 4	80.8
比較例3	非晶質炭素	化合物A1	63.9
比較例4	非晶質炭素	—	42

各実施例および比較例において、負極活物質は非晶質炭素を用い、溶媒はPC/EC/DEC=2/2/4（体積比）、支持塩はLiPF₆（電解液中1Mの濃度）を用いた。

[0075] 実施例 5～8 に示した電池は比較例 3～4 と比較して、保存試験後の容量残存率が向上していること、すなわち保存特性が改善していることが確認された。また実施例 5～8 に示した電解液は比較例 3～4 と比較して遊離酸の上昇が抑制されていることが確認された。さらに、実施例 5～8 に示した電解液は、澱の発生がないため、実際の製造においても注液ノズルを詰まらせる問題の発生がない点で優れている。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の活用例として、電気自動車やハイブリッド自動車、電動バイク、電動アシスト自転車などの駆動用機器、電動工具などの工具類、携帯端末やノートパソコンなどの電子機器、家庭用蓄電システムや太陽光発電システムなどの蓄電池などが挙げられる。

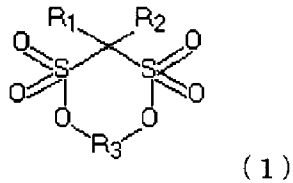
符号の説明

- [0077] 1 正極活物質層
2 負極活物質層
3 正極集電体
4 負極集電体
5 多孔質セパレータ
6 ラミネート外装体
7 ラミネート外装体
8 負極タブ
9 正極タブ

請求の範囲

[請求項1] 一般式(1)で表される環状スルホン酸エステルを含むことを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

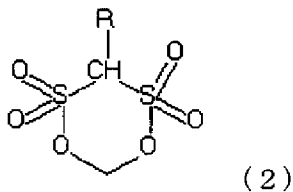
[化1]



(一般式(1)中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲンまたはアミノ基を表し、但し、 R_1 および R_2 の両方が水素原子を表すことはなく、 R_3 はフッ素で置換されていてもよいメチレンを表す。)

[請求項2] 前記一般式(1)で示される環状スルホン酸エステルが下記一般式(2)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の電解液。

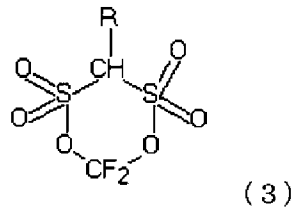
[化2]



(一般式(2)中、Rは、メチル、エチル、プロピル、ブチルまたはペンチルを表す。)

[請求項3] 前記一般式(1)で示される環状スルホン酸エステルが下記一般式(3)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の電解液。

[化3]

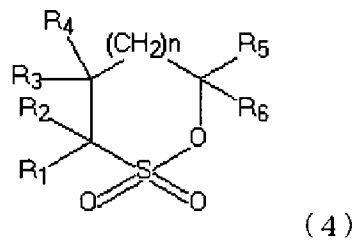


(一般式(3)中、Rはメチル、エチル、プロピル、ブチルまたはペンチルを表す。)

[請求項4] 少なくとも1個のスルホニル基を有する化合物であって、前記一般式(1)で表される環状スルホン酸エステルとは異なる化合物をさらに含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の電解液。

[請求項5] 前記の少なくとも1個のスルホニル基を有する化合物として、下記一般式(4)で示されるスルトン化合物を含むことを特徴とする請求項4に記載の電解液。

[化4]



(一般式(4)中、nは0～2の整数を表し、R₁～R₆は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。)

[請求項6] 前記一般式(1)で表される環状スルホン酸エステルが、電解液全体の0.005wt%～10wt%の割合で含まれることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の電解液。

[請求項7] ビニレンカーボネートまたはその誘導体をさらに含むことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の電解液。

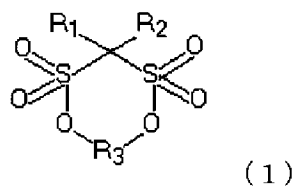
- [請求項8] 環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびこれらの化合物のフッ素誘導体からなる群より選択される少なくとも1種の非水溶媒を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の電解液。
- [請求項9] リチウム塩として、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、および $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$) (但し、 n 、 m は自然数) からなる群より選択される1種以上の物質を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の電解液。
- [請求項10] 正極、負極および請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液を含むことを特徴とする二次電池。
- [請求項11] 正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を含むことを特徴とする請求項10に記載の二次電池。
- [請求項12] 負極活物質として、リチウムを吸蔵・放出できる材料、リチウム金属、リチウムと合金を形成しうる金属材料および酸化物材料からなる群より選択される少なくとも1種の物質を含むことを特徴とする請求項10または11に記載の二次電池。
- [請求項13] 前記負極活物質として、炭素材料および酸化物から選ばれるリチウムを吸蔵・放出できる材料を含むことを特徴とする請求項12に記載の二次電池。
- [請求項14] 前記炭素材料が黒鉛であることを特徴とする請求項13に記載の二次電池。
- [請求項15] 前記炭素材料が非晶質炭素であることを特徴とする請求項13に記載の二次電池。
- [請求項16] フィルム外装体を有することを特徴とする請求項10～15のいずれか1項に記載の二次電池。
- [請求項17] 請求項10～16のいずれか1項に記載の二次電池を含むことを特

徴とする自動車用電池。

[請求項18] 請求項17に記載の自動車用電池を用いたことを特徴とする自動車。

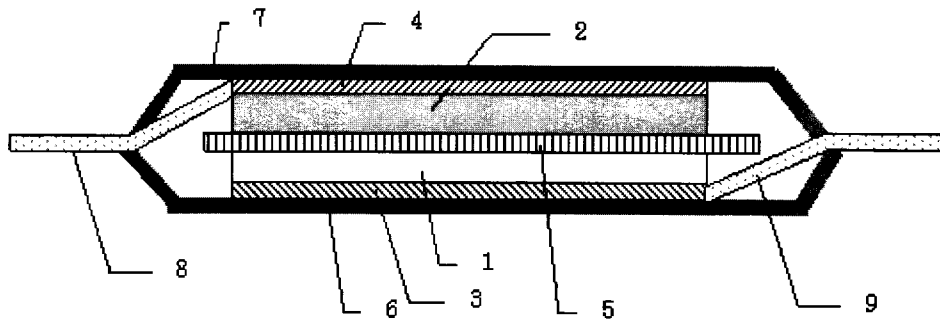
[請求項19] 非水溶媒中に、一般式(1)で表される環状スルホン酸エステルおよび支持塩を溶解させることを特徴とするリチウム二次電池用電解液の製造方法。

[化5]



(一般式(1)中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲンまたはアミノ基を表し、但し、 R_1 および R_2 の両方が水素原子を表すことはなく、 R_3 はフッ素で置換されていてもよいメチレンを表す。)

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/055179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i,
H01M10/0569(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-278106 A (NEC Corp.), 12 October 2006 (12.10.2006), paragraphs [0036] to [0132] (Family: none)	1-19
X	JP 2004-281368 A (NEC Corp.), 07 October 2004 (07.10.2004), paragraphs [0018] to [0089] & US 2004/0043300 A1 & EP 1394888 A1	1-19
A	JP 2004-185931 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 04 April, 2014 (04.04.14)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2014 (15.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-278106 A (日本電気株式会社) 2006. 10. 12, 段落【0036】-【0132】 (ファミリーなし)	1-19
X	JP 2004-281368 A (日本電気株式会社) 2004. 10. 07, 段落【0018】-【0089】 & US 2004/0043300 A1 & EP 1394888 A1	1-19
A	JP 2004-185931 A (日本電池株式会社) 2004. 07. 02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 04. 04. 2014	国際調査報告の発送日 15. 04. 2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 太田 一平 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X	3841
----	------