

(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2020-21656

(P2020-21656A)

(43) 公開日 令和2年2月6日(2020.2.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	4H006
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5H029
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
CO 7 C 251/20 (2006.01)	CO 7 C 251/20 C S P	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

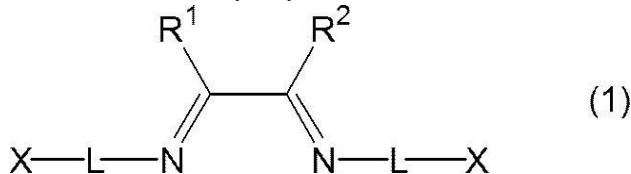
(21) 出願番号	特願2018-145316 (P2018-145316)	(71) 出願人	304024430 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学 石川県能美市旭台一丁目1番地
(22) 出願日	平成30年8月1日(2018.8.1)	(74) 代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
		(72) 発明者	松見 紀佳 石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学 法人北陸先端科学技術大学院大学内
		(72) 発明者	サイ ゴウラング パトナイク 石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学 法人北陸先端科学技術大学院大学内
		Fターム(参考)	4H006 AA01 AA03 AB91 5H029 AJ02 AJ03 AK01 AK03 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 HJ01 HJ02

(54) 【発明の名称】 電解液、リチウムイオン2次電池、化合物

(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン2次電池（特に、高電位で作動する正極を含むリチウムイオン2次電池）に適用した際に、充放電時の放電容量に優れ、かつ、正極活物質の構造安定性に優れる、電解液を提供する。

【解決手段】式(1)で表される化合物、溶媒、および、リチウム塩を含む、電解液。



R¹ および R² は、それぞれ独立に、置換基を表す。R¹ および R² は、互いに結合して環を形成していてもよい。L は、それぞれ独立に、2 価の連結基を表す。X は、それぞれ独立に、所定の基を表す。

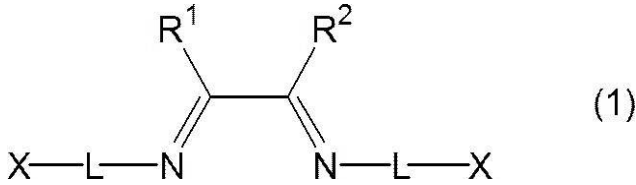
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で表される化合物、溶媒、および、リチウム塩を含む、電解液。

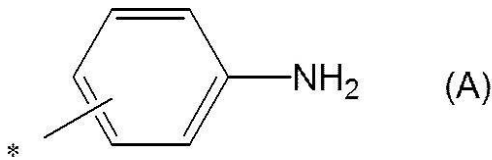
【化 1】



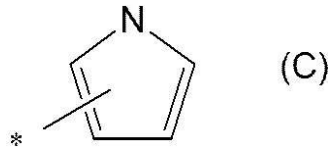
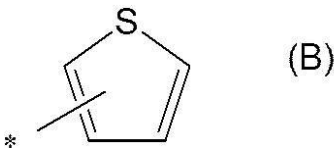
R¹ および R² は、それぞれ独立に、置換基を表す。R¹ および R² は、互いに結合して環を形成していてもよい。L は、それぞれ独立に、2 価の連結基を表す。X は、それぞれ独立に、式(A)で表される基、式(B)で表される基、および、式(C)で表される基からなる群から選択される基を表す。式(A)~式(C)中、* は結合位置を表す。

10

【化 2】



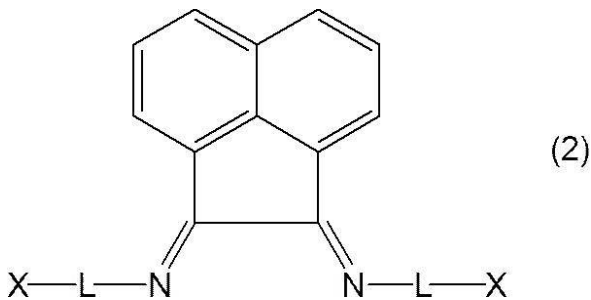
20



【請求項 2】

式(1)で表される化合物が、式(2)で表される化合物である、請求項 1 に記載の電解液。

【化 3】



30

L は、それぞれ独立に、2 価の連結基を表す。X は、それぞれ独立に、前記式(A)で表される基、前記式(B)で表される基、および、前記式(C)で表される基からなる群から選択される基を表す。

【請求項 3】

X が、前記式(A)で表される基を表す、請求項 1 または 2 に記載の電解液。

40

【請求項 4】

L が、2 価の共役系連結基を表す、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電解液。

【請求項 5】

式(1)で表される化合物の含有量が、電解液全質量に対して、0.01 ~ 10 質量%である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電解液。

【請求項 6】

前記溶媒が、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、および、非プロトン性溶媒からなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電解液。

50

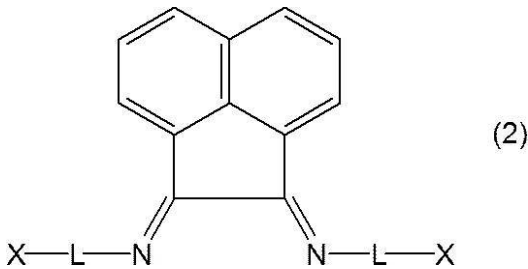
【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電解液を含むリチウムイオン 2 次電池。

【請求項 8】

式 (2) で表される化合物。

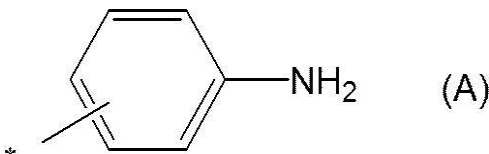
【化 4】



10

L は、それぞれ独立に、2 価の共役系連結基を表す。X は、それぞれ独立に、式 (A) で表される基を表す。

【化 5】



【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解液、リチウムイオン 2 次電池、および、化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話に代表される小型携帯機器用の電源、深夜電力貯蔵システム、太陽光発電に基づく家庭用分散型蓄電システム、および、電気自動車のための蓄電システムなどに関連して、各種の電池の開発が行われている。

このような電池として、リチウムイオン 2 次電池が注目されている（特許文献 1）。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 7 - 006786 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

リチウムイオン 2 次電池においては、電池の高電圧化が検討されている。電池の高電圧化を達成するための手段の一つとして、高電位で作動する正極を用いる手段がある。

一方で、高電位で作動する正極を含むリチウムイオン 2 次電池においては、電解液に含まれるカーボネート系溶媒に代表される溶媒が正極表面にて酸化分解してしまい、リチウムイオン 2 次電池の充放電評価において放電容量が十分でないことが確認された。

40

また、リチウムイオン 2 次電池においては、正極に含まれる正極活物質の構造安定性に優れることも求められる。なお、上記構造安定性に優れるとは、正極と電解液とを接触させた際に、正極中に含まれる正極活物質の形状の変化が少ないことを意図する。

【0005】

本発明は、上記実情に鑑みて、リチウムイオン 2 次電池（特に、高電位で作動する正極を含むリチウムイオン 2 次電池）に適用した際に、充放電時の放電容量に優れ、かつ、正極活物質の構造安定性に優れる、電解液を提供することを課題とする。

本発明は、リチウムイオン 2 次電池、および、化合物を提供することも課題とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0006】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の化合物を含む電解液を使用すると、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、以下に示す手段により上記課題を解決し得る。

【0007】

(1) 後述する式(1)で表される化合物、溶媒、および、リチウム塩を含む、電解液。

(2) 式(1)で表される化合物が、後述する式(2)で表される化合物である、(1)に記載の電解液。

(3) Xが、式(A)で表される基を表す、(1)または(2)に記載の電解液。

(4) Lが、2価の共役系連結基を表す、(1)~(3)のいずれかに記載の電解液。

(5) 式(1)で表される化合物の含有量が、電解液全質量に対して、0.01~10質量%である、(1)~(4)のいずれかに記載の電解液。

(6) 溶媒が、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、および、非プロトン性溶媒からなる群から選択される、(1)~(5)のいずれかに記載の電解液。

(7) (1)~(6)のいずれかに記載の電解液を含むリチウムイオン2次電池。

(8) 後述する式(2)で表される化合物。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、リチウムイオン2次電池(特に、高電位で作動する正極を含むリチウムイオン2次電池)に適用した際に、充放電時の放電容量に優れ、かつ、正極活物質の構造安定性に優れる、電解液を提供できる。

本発明によれば、リチウムイオン2次電池、および、化合物を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】化合物1の¹H NMRスペクトルである。

【図2】化合物1の¹³C NMRスペクトルである。

【図3】化合物1の赤外吸収(IR)スペクトルである。

【図4】(A)は化合物1を含む混合液を用いたサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示す図(サイクリックボルタモグラム)であり、(B)は化合物1を含まない混合液を用いたサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示す図である。

【図5】(A)は、サイクリックボルタンメトリー測定を行う前の正極のXPS測定結果である。(B)は、化合物1を含まない混合液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行って得られた正極のXPS測定結果である。(C)は、化合物1を含む混合液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行って得られた正極のXPS測定結果である。

【図6】(A)は、化合物1を含まない混合液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行って得られた正極のXPS測定結果である。(B)は、化合物1を含む混合液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行って得られた正極のXPS測定結果である。

【図7】化合物1を含む混合液を含むセル、および、化合物1を含まない混合液を含むセルをサイクルによる充電容量の変化を表す図である。

【図8】(A)は、混合液に浸漬前のLiMn_xNi_yCo_zO₂電極のSEM(走査型電子顕微鏡)観察図である。(B)は、化合物1を含む混合液に浸漬させた後のLiMn_xNi_yCo_zO₂電極のSEM観察図である。(C)は、化合物1を含まない混合液に浸漬させた後のLiMn_xNi_yCo_zO₂電極のSEM観察図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下に、本発明について詳述する。

本明細書において「~」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

10

20

30

40

50

【0011】

本発明の特徴点としては、後述する式(1)で表される化合物(以下、単に「化合物(1)」ともいう。)を用いる点が挙げられる。式(1)中のXは、電解重合し得る基である。そのため、化合物(1)を含む電解液を用いたリチウムイオン2次電池の充放電を行うと、X部分を介して化合物(1)の重合が進行し、正極上に被膜を形成し得る。この被膜が形成されることにより、溶媒(例えば、カーボネート系溶媒)の酸化分解が抑制され、結果として、充放電時の放電容量が優れる。

また、化合物(1)は窒素原子を含む Schiff 塩基 (Schiff Base) であり、この窒素原子を介して正極活物質に配位し得る。化合物(1)が正極活物質に配位することにより、驚くべきことに、正極活物質の構造安定性の向上が達成される。

10

さらに、化合物(1)中の窒素原子は、リチウム塩由来のフッ酸をトラップする機能を有することが期待でき、結果として電極の腐食もより一層低減される。

【0012】

以下では、まず、化合物(1)について詳述し、その後、電解液に含まれる他の成分について詳述する。

【0013】

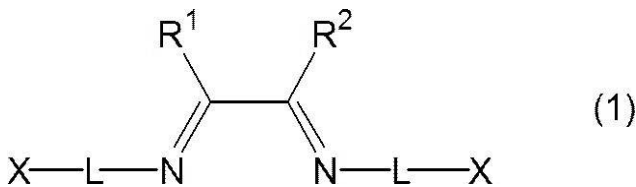
<化合物(1)>

電解液は、化合物(1)を含む。

【0014】

【化1】

20



【0015】

R¹ および R² は、それぞれ独立に、置換基を表す。R¹ および R² は、互いに結合して環を形成していてもよい。

置換基の種類は特に制限されず、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、芳香族基(例えば、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シリロキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよび複素環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、並びに、これらの組み合わせた基が挙げられる。

30

40

また、上記置換基には、さらに別の置換基が置換していてもよい。

【0016】

R¹ および R² は、互いに結合して環を形成していてもよい。

R¹ および R² が互いに結合して形成される環の種類は特に制限されず、脂肪族環であっても、芳香族環であってもよい。

また、R¹ および R² が互いに結合して形成される環は、単環であっても、縮合環であってもよく、充放電時の放電容量がより優れる点、および、正極活物質の構造安定性がより優れる点の少なくとも一方の効果が得られる点(以後、単に「本発明の効果が優れる点

50

」ともいう)で、縮合環が好ましい。

縮合環に含まれる環の数は特に制限されず、2~5が好ましく、3~4がより好ましく、3がさらに好ましい。

R¹およびR²が互いに結合して形成される環に含まれる炭素数は特に制限されないが、6~20が好ましく、10~15がより好ましい。

R¹およびR²が互いに結合して形成される環としては、例えば、アセナフテンが挙げられる。

【0017】

Lは、それぞれ独立に、2価の連結基を表す。

2価の連結基の種類は特に制限されず、例えば、-O-、-C(=O)-、-NH-、
-C(=O)NH-、-C(=O)O-、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン
基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、および、これらのうち2種以上を組み合わせた
基が挙げられる。

なかでも、2価の連結基としては、2価の共役系連結基が好ましい。Lが2価の共役系
連結基である場合、化合物(1)によって形成される被膜の導電性がより優れ、結果とし
て、充放電時の放電容量がより優れる。

2価の共役系連結基とは、一方の結合位置から他方の結合位置まで共役系が繋がる2価
の連結基を意図する。

2価の共役系連結基としては、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、-CR³=CR³
-、-C=C-、-N=N-、-アリーレン基-Y-、-ヘテロアリーレン基-Y-、お
よび、これらのうち2種以上を組み合わせた基が挙げられる。

R³は、水素原子または置換基を表す。置換基の定義は、上述したR¹およびR²で表
される置換基と同義である。

Yは、-O-、-S-、または、-NH-を表す。

【0018】

アリーレン基の炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、6~3
0が好ましく、6~20がより好ましく、6~10がさらに好ましい。

アリーレン基を構成する環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセ
ン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ピレン環、ナフタセン環、
ピフェニル環(2個のフェニル基は任意の連結様式で連結してもよい)、および、ターフ
ェニル基(3個のフェニル基は任意の連結様式で連結してもよい)が挙げられる。

【0019】

ヘテロアリーレン基は、単環構造であっても、縮合環構造であってもよい。なお、縮合
環構造である場合、複数の芳香族複素環から構成される構造であってもよいし、芳香族炭
化水素環と芳香族複素環とを組み合わせる構成であってもよい。

ヘテロアリーレン基に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、および、窒
素原子が挙げられる。

ヘテロアリーレン基に含まれる芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン
環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、オキサジアゾール環、チアゾ
ール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリア
ゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラ
ジン環、トリアジン環、テトラジン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチ
オフェン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、
ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリ
ン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環
、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナ
ントロリン環、フェナジン環、ナフチリジン環、プリン環、および、プテリジン環が挙げ
られる。

【0020】

Xは、それぞれ独立に、式(A)で表される基、式(B)で表される基、および、式(

10

20

30

40

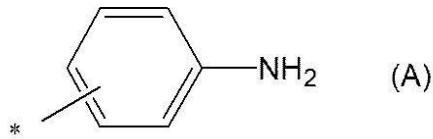
50

C) で表される基からなる群から選択される基を表す。なかでも、化合物(1)の合成がしやすい点で、式(A)で表される基が好ましい。式(A)~式(C)中の*は、結合位置を表す。より具体的には、*は、式(1)中のLとの結合位置を表す。

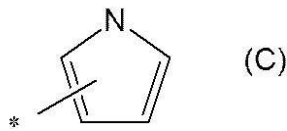
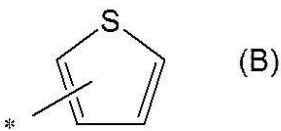
これらの基は、電解重合可能な基であり、上述したように、リチウムイオン2次電池の充放電の際に、重合し得る。

【0021】

【化2】



10



【0022】

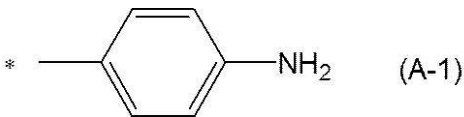
式(A)で表される基としては式(A-1)で表される基が好ましく、式(B)で表される基としては式(B-1)で表される基が好ましく、式(C)で表される基としては式(C-1)で表される基が好ましい。

20

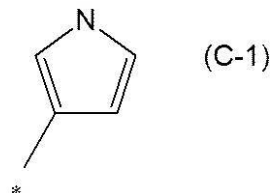
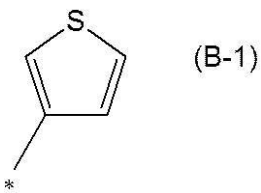
式(B-1)で表される基の場合、チオフェン環の2位および5位の位置で重合が進行し、ポリチオフェンが形成される。また、式(C-1)で表される基の場合、ピロール環の2位および5位の位置で重合が進行し、ポリピロールが形成される。

【0023】

【化3】



30



【0024】

式(1)で表される化合物において、Xが式(X)で表される基の場合、Lは2価の共役系連結基を表すことが好ましく、Xが式(B)または式(C)で表される基を表す場合は、Lは2価の連結基を表すことが好ましい。

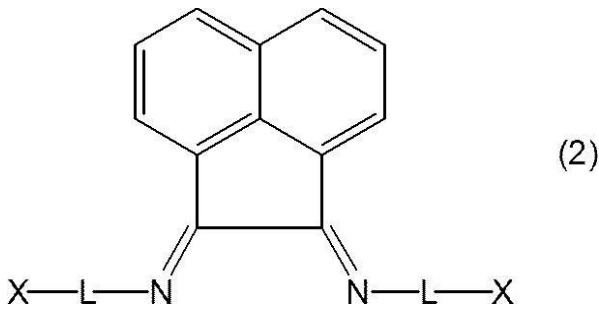
【0025】

式(1)で表される化合物としては、本発明の効果がより優れる点で、式(2)で表される化合物が好ましい。

40

【0026】

【化4】



【0027】

式(2)中、LおよびXの定義は、上述した通りである。

【0028】

なかでも、充放電時の放電容量がより優れる点で、化合物(1)の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー準位が、後述する溶媒の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー準位よりも高いことが好ましい。言い換えれば、化合物(1)の最高被占軌道のエネルギー準位の値が、後述する溶媒の最高被占軌道のエネルギー準位の値よりも大きいことが好ましい。

化合物(1)および溶媒の最高被占軌道のエネルギー準位の関係が上記のような関係であれば、化合物(1)のほうに先に酸化され易く、結果として、正極上に化合物(1)由来の被膜が形成されやすい。

化合物(1)の最高被占軌道のエネルギー準位は、 -6.0 eV 以上が好ましく、 -5.0 eV 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、 -3.0 eV 以下の場合が多い。

化合物(1)の最高被占軌道のエネルギー準位の算出は、密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)に基づく量子化学計算プログラム、Gaussian 09を使用する。なお、混合汎関数法にはB3LYPを、基底関数には6-31G(d,p)を用いる。

【0029】

化合物(1)の合成方法は特に制限されず、公知の方法を組み合わせることで合成できる。

【0030】

電解液中における化合物(1)の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、電解液全質量に対して、 $0.01\sim 10$ 質量%が好ましく、 $0.05\sim 5$ 質量%がより好ましく、 $0.10\sim 1$ 質量%がさらに好ましい。

【0031】

< 溶媒 >

本発明の電解液は、溶媒を含む。

溶媒の種類は特に制限されず、非水系溶媒が挙げられ、例えば、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、および、非プロトン性溶媒が挙げられる。

カーボネート系溶媒としては、環状カーボネート系溶媒および鎖状カーボネート系溶媒が挙げられ、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、および、ブチレンカーボネートが挙げられる。

エステル系溶媒としては、例えば、メチルアセテート、エチルアセテート、n-プロピルアセテート、1,1-ジメチルエチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、デカノリド、パレオラクトン、メバロノラクトン、および、カプロラクトンが挙げられる。

エーテル系溶媒としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラグリム、トリグリム、ジグリム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、および、テトラヒドロフラ

10

20

30

40

50

ンが挙げられる。

ケトン系溶媒としては、例えば、シクロヘキサノンが挙げられる。

アルコール系溶媒としては、例えば、エチルアルコール、および、イソプロピルアルコールが挙げられる。

非プロトン性溶媒としては、ニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキサランなどのジオキサラン類、および、スルホラン類が挙げられる。

【0032】

電解液中における溶媒の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、電解液全質量に対して、50～99質量%が好ましく、85～98質量%がより好ましい。

10

【0033】

<リチウム塩>

本発明の電解液は、リチウム塩を含む。

リチウム塩の種類は特に制限されず、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ [kは1～8の整数]、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ [kは1～8の整数]、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{6-n}$ [nは1～5の整数、kは1～8の整数]、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_2)$ 、および、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_2)_2$ が挙げられる。

【0034】

電解液中におけるリチウム塩の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、0.2～3.0モル/Lが好ましく、0.4～2.0モル/Lがより好ましい。

20

【0035】

本発明の電解液は、上述した化合物(1)、溶媒、および、リチウム塩以外の他の成分を含んでいてもよい。

【0036】

本発明の電解液の調製方法は特に制限されず、上述した化合物(1)、溶媒、および、リチウム塩、並びに、必要に応じて添加する任意成分を混合し、各成分を均一に溶解または分散できる方法であればよい。

【0037】

本発明の電解液は、リチウムイオン2次電池用の電解液として好適に用いられる。

30

本発明の電解液を含むリチウムイオン2次電池の構成は特に制限されず、従来公知のリチウムイオン2次電池の構成と同様の構成が挙げられる。通常、本発明の電解液を含むリチウムイオン2次電池は、負極および正極を含み、必要に応じて、セパレーターおよび/または外装体を含む。

リチウムイオン2次電池の形状は特に制限されず、例えば、円筒型、角形、ラミネート型、および、コイン型が挙げられる。

以下、リチウムイオン2次電池に含まれる代表的な部材について詳述する。

【0038】

<正極>

正極は、集電体と、集電体上に形成される正極活物質層とを含むことが好ましい。

40

集電体としては、例えば、アルミニウム基板が挙げられる。

正極活物質層は、正極活物質、および、バインダーを含むことが好ましい。正極活物質層には、導電助剤が含まれていてもよい。

正極活物質としては、リチウムイオンの可逆的な挿入および脱離が可能な化合物が好ましい。

なかでも、電池の高容量化の点から、リチウムイオン2次電池の満充電時におけるリチウム基準の正極電位は、4.4V ($v_{\text{S Li/Li}^+}$)以上が好ましく、4.5V ($v_{\text{S Li/Li}^+}$)以上がより好ましい。つまり、正極活物質としては、満充電時における正極のリチウム基準の電位を4.4V以上とできる材料が好ましい。

【0039】

50

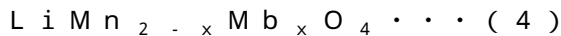
正極活物質としては、正極活物質の構造安定性の点から、

下記式(3)で表される層状酸化物；



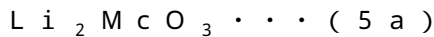
(式中、Maは、MnおよびAlからなる群より選ばれる1種以上を示し、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ であり、 $x + y < 1$ である。)

下記式(4)で表されるスピネル型酸化物；



(式中、Mbは、遷移金属からなる群より選ばれる1種以上を示し、 $0 < 2 - x < 0.7$ である。)

下記式(5a)で表される酸化物と、



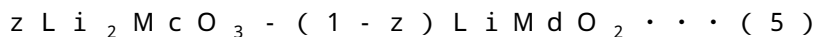
(式中、Mcは、それぞれ独立に、遷移金属からなる群より選ばれる1種以上を示す。)

下記式(5b)で表される酸化物と



(式中、Mdは、それぞれ独立に、遷移金属からなる群より選ばれる1種以上を示す。)

の複合酸化物であって、下記式(5)で表されるLi過剰層状酸化物；



(式中、Mcは、それぞれ独立に、遷移金属からなる群より選ばれる1種以上を示し、Mdは、それぞれ独立に、遷移金属からなる群より選ばれる1種以上を示し、 $0 < 0.5 - z < 0.95$ である。)

下記式(6)で表されるオリビン型酸化物；



(式中、Meは、MnおよびCoからなる群より選ばれる1種以上を示し、 $0 < x < 1$ である。)

下記式(7)で表される酸化物；



(式中、Mfは、遷移金属からなる群より選ばれる1種以上を示す。)

からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。

【0040】

バインダーは、正極活物質を互いに付着させやすくする役割、または、正極活物質を集電体に付着させやすくする役割を果たし、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロライド、カルボキシル化されたポリビニルクロライド、ポリビニルフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレート-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、および、ポリイミドアミドが挙げられる。

【0041】

<負極>

負極は、集電体と、集電体上に形成される負極活物質層とを含むことが好ましい。

集電体としては、例えば、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔、チタン箔、ニッケル発泡体、銅発泡体、伝導性金属がコーティングされたポリマー基材、および、これらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離可能な物質、金属リチウム、金属リチウムの合金、リチウムをドーブおよび脱ドーブ可能な物質、並びに、遷移金属酸化物が挙げられる。

【0042】

リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離可能な物質としては、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素、および、これらの組み合わせが挙げられる。結晶質炭素としては、例えば、無定

10

20

30

40

50

形の黒鉛、板状の黒鉛、鱗片状の黒鉛、球状の黒鉛、および、繊維状の黒鉛が挙げられる。非晶質炭素としては、例えば、ソフトカーボン、ハードカーボン、メソフェーズピッチ炭化物、および、焼成されたコークスが挙げられる。

金属リチウムの合金としては、例えば、リチウムと、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、AlまたはSnの金属との合金が使用できる。

リチウムをドーブおよび脱ドーブ可能な物質としては、例えば、Si、SiO_x (0 < x < 2)、Si-C複合体、Si-Q合金 (Qは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族ないし16族元素、遷移金属、希土類元素またはこれらの組み合わせであり、Siではない)、Sn、SnO₂、Sn-C複合体、Sn-R (Rは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族ないし16族元素、遷移金属、希土類元素またはこれらの組み合わせであり、Snではない)が挙げられる。

10

【0043】

負極活物質層は、バインダーを含んでいてもよい。バインダーとしては、上述した正極活物質層に含まれるバインダーで例示したものが挙げられる。

【0044】

<セパレーター>

セパレーターとしては、従来のリチウムイオン2次電池において通常使用されるものであればすべて使用可能である。セパレーターを構成する材料としては、例えば、ガラス繊維、ポリエステル、テフロン(登録商標)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、および、ポリイミドが挙げられる。

20

【実施例】

【0045】

以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】

<合成例1>

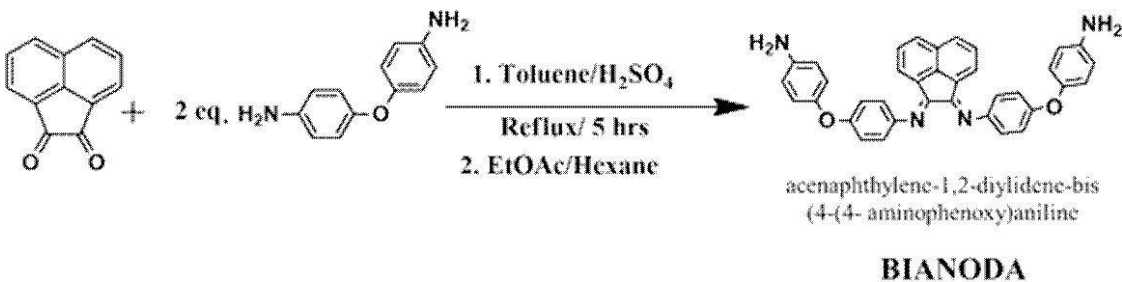
窒素雰囲気下にて、アセトナフテンキノン(1.49g)および4,4'-オキシジアニリン(6.30g)をトルエン(120mL)に溶解させた。得られた溶液に硫酸(0.03mL)を滴下して、窒素雰囲気下にて、得られた混合液を5時間還流させた。その後、得られた混合液を室温に戻し、オレンジ色の沈殿物を得た。沈殿物をろ過により回収して、回収した沈殿物をエチルアセート(200mL)に溶解させて、さらにヘキサン(400mL)を加えて、得られた混合液を30分間攪拌した。得られた混合液を-15

30

で一夜静置した。混合液中に得られた沈殿物をろ過により回収して、ヘキサンで洗浄した後、乾燥して、以下の化合物1(BIANODA)を合成した。

【0047】

【化5】



40

【0048】

また、上記化合物1の重合性を評価するために、化合物1(10mg)およびLiClO₄(1M)を含むアセトニトリル溶液(100mL)を準備して、サイクリックボルタ

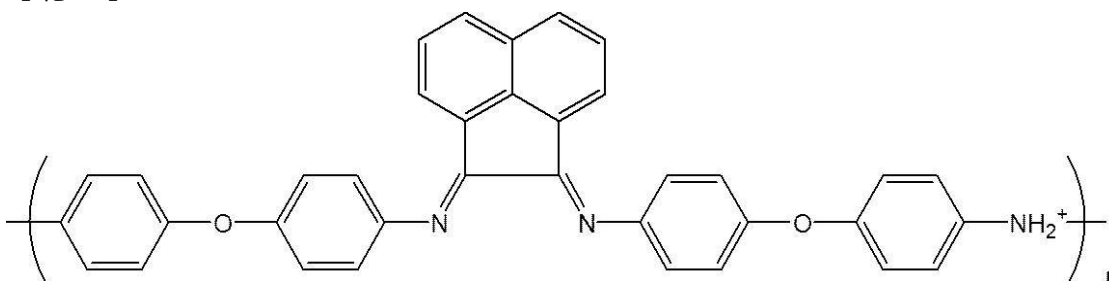
50

ンメトリー測定を実施した。サイクリックボルタンメトリー測定においては、参照電極として銀塩化銀電極 (A g / A g C l) を用い、対極として白金 (P t) 電極を用い、作用電極として白金板を用いた。

50 サイクルまで測定を実施したところ、サイクルを重ねるにつれて、黒色の沈殿物の生成が確認された。得られた沈殿物の ^1H NMR 測定、および、IR 測定を行ったところ、それぞれのスペクトルにおいて化合物 1 と類似のピークが確認された。これらの結果より、化合物 1 が重合して、以下のような重合体得られていると推測された。なお、以下の式中、 n は繰り返し単位数を表し、2 以上であった。

【0049】

【化6】



10

【0050】

得られた化合物 1 の H O M O のエネルギー準位を上述した方法により算出したところ、
- 4 . 7 1 e V であった。

20

なお、後段で使用される溶媒であるエチレンカーボネート (E C) およびジエチルカーボネート (D E C) の H O M O のエネルギー準位は、それぞれ - 1 2 . 9 0 e V および - 8 . 2 e V であった。

この計算結果より、化合物 1 のほうが先に酸化されやすいことが確認された。

次に、化合物 1 を用いたサイクリックボルタンメトリー測定を行った。具体的には、1 モルの L i P F ₆ が含まれる E C と D E C との混合液 (E C : D E C (質量比) = 1 : 1 、 S i g m a A l d r i c h 社製) に化合物 1 (2 m g / m L) を添加した溶液を用いて、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。なお、比較として、化合物 1 を添加していない溶液を用いて、同様の手順に従って、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。なお、電極としては、ニッケル、マンガン、および、コバルトを含む正極活物質層が集電体上に配置された電極を用いた。具体的には、L i M n _x N i _y C o _z O ₂ (x = y = z = 1 / 3) 電極 (P i o t r e k 社製) を用いた。なお、上記電極は、アルミニウム集電体と、アルミニウム集電体上に配置された L i M n _x N i _y C o _z O ₂ を含む正極活物質層とを含んでいた。また、上記サイクリックボルタンメトリー測定においては、対極および作用極として金属リチウム電極 (本城金属社製) を用いた。

30

図 4 (A) に示すように、化合物 1 を用いた場合、矢印で示すように 2 回目以降のサイクルにおいて酸化の電流値が大きく減少しているのに対して、図 4 (B) に示すように、化合物 1 を用いていない場合、2 回目以降のサイクルにおいて酸化の電流値が大きかった。これらの結果より、化合物 1 を用いた場合、1 回目のサイクルの際に、化合物 1 が先に酸化されて、電極上に被膜を形成し、結果として、溶媒の分解を抑制していると考えられる。

40

【0051】

さらに、化合物 1 を用いてサイクリックボルタンメトリー測定を行って得られた電極の表面の X P S 測定を行った。また、化合物 1 を用いずに、サイクリックボルタンメトリー測定を行って得られた電極の表面の X P S 測定も合わせて行った。

なお、X P S 測定を行う際のサンプルは、サイクルを 1 0 0 回実施した後のサンプルに該当する。

図 5 (A) では、サイクリックボルタンメトリー測定を行う前の電極の X P S 測定結果である。それに対して、図 5 (B) では化合物 1 を用いずにサイクリックボルタンメトリー

50

ー測定を行って得られた電極のXPS測定結果である。両者を比較すると、図5(B)においては、正極活物質層由来の酸素原子がほとんど見えず、電極上に厚い被膜が形成されていると考えられる。

それに対して、図5(C)では化合物1を用いたサイクリックボルタンメトリー測定を行って得られた電極のXPS測定結果である。図5(C)においては、正極活物質層由来の酸素原子のピークは小さくなってはいるがある程度確認できる。これは、比較的薄い被膜が電極上に形成されていることを示唆している。

さらに、図6(A)は、化合物1を用いずにサイクリックボルタンメトリー測定を行って得られた電極のXPS測定結果である。この図に示すように、被膜中にはP-O/P=Oなどの結合が確認される。これはリチウム塩と溶媒との間で何らかの反応が進行し、リチウム塩由来のリン原子と溶媒由来の酸素原子とを含む被膜が形成されたと予想される。

それに対して、図6(B)は、化合物1を用いたサイクリックボルタンメトリー測定を行って得られた電極のXPS測定結果である。この図に示すように、被膜中にはP-F由来のピークが確認され、これはリチウム塩由来と考えられる。この結果より、化合物1を用いた場合には、リチウム塩の分解が抑制されており、これは電極上に被膜が形成されているためと考えられる。

【0052】

<充放電サイクル評価>

1モルの LiPF_6 が含まれるECとDECとの混合液(EC:DEC(質量比)=1:1、Sigma Aldrich社製)に化合物1(2mg/mL)を添加した溶液Aを準備した。

次に、上記溶液Aを用いて、コイン型のセル(ハーフセル)を作製した。なお、セル中の正極としては、上述した、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x=y=z=1/3$)電極(Piotrek社製)を用いた。また、負極としては、金属リチウム電極(本城金属社製)を用いた。また、セパレーターとしては、ポリプロピレン製のセパレーター(25mm、Celgard社製)を用いた。

得られたセルの充放電テストを、Battery Cycler(HJ-SD8、北斗電子社製)を用いて室温(25℃)にて実施した。なお、印加した電圧は、3.0~4.5Vの範囲であった。

なお、上記溶液Aの代わりに、化合物1を含まない、1モルの LiPF_6 が含まれるECとDECとの混合液(EC:DEC(質量比)=1:1、Sigma Aldrich社製)を用いて、上記と同様の手順に従って、セルを作製して、上記と同様の充放電テストを行った。両者の結果を図7に示す。

図7に示すように、化合物1を含む電解液を用いた場合(2mg/mL additive(%))、化合物1を用いない電解液の場合(Control(%))と比較して、高い放電容量が確認された。

【0053】

<構造安定性評価>

上記<充放電サイクル評価>で用いた、溶液A、および、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x=y=z=1/3$)電極(Piotrek社製)を準備した。

次に、溶液Aに上記 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 電極を1週間浸漬して、浸漬前後の正極活物質層の構造をSEMにより観察した。浸漬前の $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 電極のSEM観察図を図8(A)に、浸漬後の $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 電極のSEM観察図を図8(B)に示す。

なお、比較例として、化合物1を含まない、1モルの LiPF_6 が含まれるECとDECとの混合液(EC:DEC(質量比)=1:1、Sigma Aldrich社製)に、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 電極を1週間浸漬した。浸漬後の $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 電極のSEM観察図を図8(C)に示す。

図8(A)に示すように、浸漬前の $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 電極のSEM観察においては、所定の大きさの粒状物が観察された。化合物1を含む溶液Aに LiMn_xNi_y

10

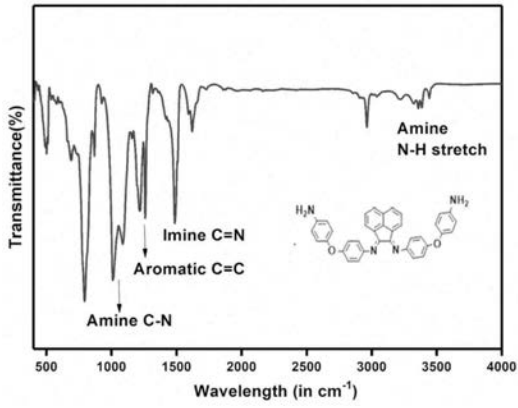
20

30

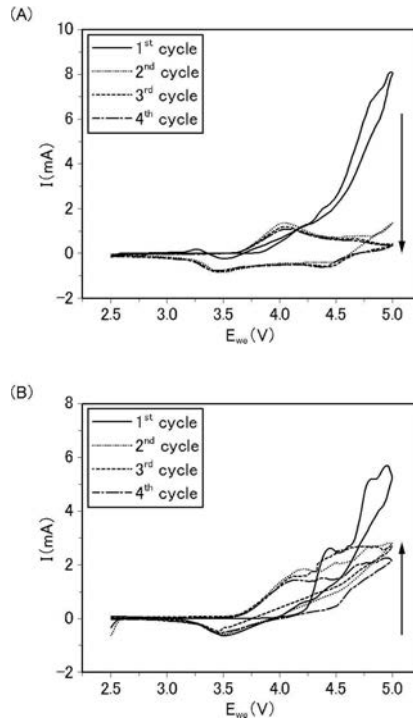
40

50

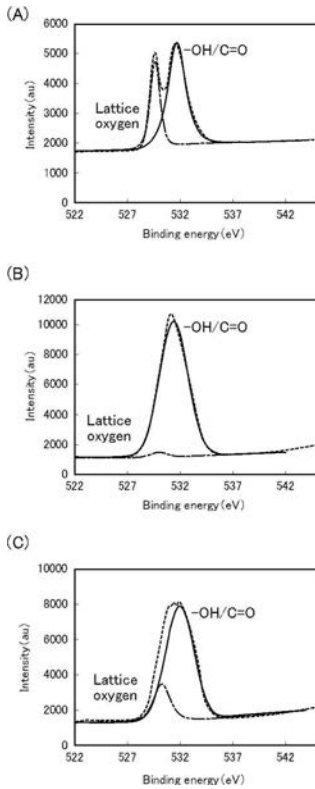
【 図 3 】



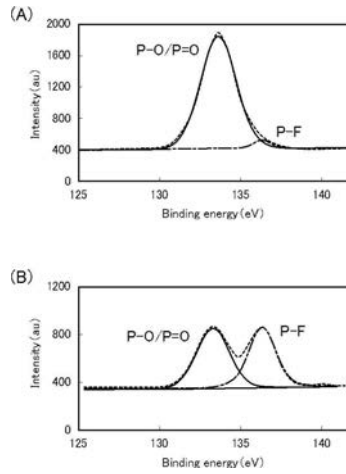
【 図 4 】



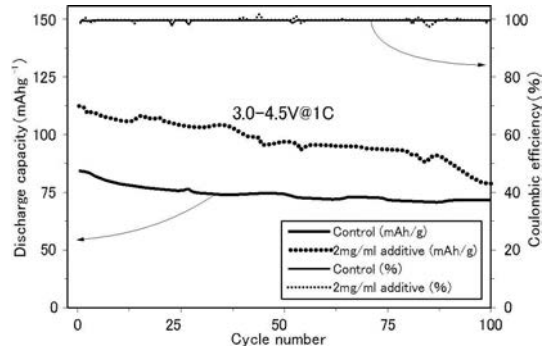
【 図 5 】



【 図 6 】

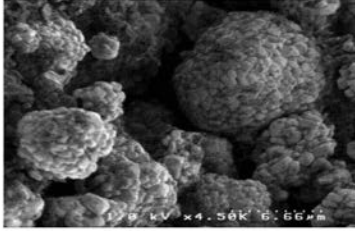


【 図 7 】

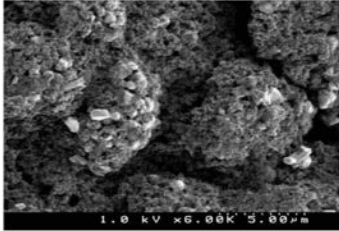


【 図 8 】

(A)



(B)



(C)

