

(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2020-17362

(P2020-17362A)

(43) 公開日 令和2年1月30日(2020.1.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	4 H 0 0 6
CO 7 C 43/12 (2006.01)	CO 7 C 43/12	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)		

(21) 出願番号 特願2018-138019 (P2018-138019)
 (22) 出願日 平成30年7月23日 (2018.7.23)

(71) 出願人 513244753
 カーリットホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋一丁目17番10号
 (72) 発明者 高田 照久
 群馬県渋川市半田2470番地 カーリッ
 トホールディングス株式会社 R&Dセン
 ター内
 (72) 発明者 梁田 風人
 群馬県渋川市半田2470番地 カーリッ
 トホールディングス株式会社 R&Dセン
 ター 環境エネルギー研究所内
 Fターム(参考) 4H006 AA03 AB78 BP10 GP01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及び電解液

(57) 【要約】

【課題】高容量で、かつサイクル安定性及び耐熱性が得られる電池およびその電解液の提供。

【解決手段】硫黄を含む正極とリチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、前記非水電解液が、式 $R_1 - O - CR_2R_3R_4$ (式中、 R_1 は式 $-CF_2CHFCF_3$ の基を表し、 R_2 は炭素数1~2のフッ化アルキル基又はアルキル基を表し、 R_3 は1~6のフッ化アルキル基を表し、 R_4 は水素原子又はフッ素原子又はメチル基を表す。) で表される、沸点が100以上のハイドロフルオロエーテルを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

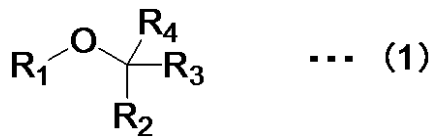
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄を含む正極とリチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と非水電解液を備えたリチウム二次電池であって、前記非水電解液が下記一般式(1)

【化 1】



(式中、 R_1 は式- CF_2CHFCF_3 の基を表し、 R_2 は炭素数 1 ~ 2 のフッ化アルキル基又はアルキル基を表し、 R_3 は 1 ~ 6 のフッ化アルキル基を表し、 R_4 は水素原子又はフッ素原子又はメチル基を表す。)で表される、沸点が 100 以上のハイドロフルオロエーテルを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

10

【請求項 2】

前記ハイドロフルオロエーテルが 1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 4 - (1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロポキシ)ペンタンであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

前記正極が、充電 / 放電により硫化リチウムと可逆的に変化する、単体硫黄又はポリスルフィドを正極活物質として含有する正極であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 4】

前記非水電解液の有機溶媒が、スルホラン、エチルイソプロピルスルホン及び 3 - メチルスルホランからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記非水電解液の電解質がリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド及び / 又はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

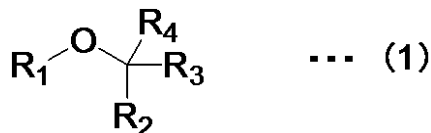
前記非水電解液のハイドロフルオロエーテル / 有機溶媒(モル比)が 25 / 75 ~ 75 / 25 であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

30

【請求項 7】

下記一般式(1)

【化 1】



(式中、 R_1 は式- CF_2CHFCF_3 の基を表し、 R_2 は炭素数 1 ~ 2 のフッ化アルキル基又はアルキル基を表し、 R_3 は 1 ~ 6 のフッ化アルキル基を表し、 R_4 は水素原子又はフッ素原子又はメチル基を表す。)で表される、沸点が 100 以上のハイドロフルオロエーテルを含むことを特徴とするリチウム - 硫黄系活物質電池用非水電解液。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄を含む正極を備える電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池に比べて蓄電性能の大幅な向上が期待される二次電池として、正極

50

活物質として硫黄を用いたリチウム硫黄電池が注目されている。一般的なりチウム硫黄電池においては、正極に硫黄、負極にリチウム金属、電解液にリチウムイオン (Li^+) を含む非水電解液が用いられている。

【0003】

特許文献1には、グライムとアルカリ金属塩とが錯体を形成している電解液及びハイドロフルオロエーテルを用いることで、ポリスルフィド (Li_2S_x) の溶出を抑制したりチウム硫黄電池が提案されている。特許文献2には、電解液にスルホン類を用いたリチウム硫黄電池が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0004】

【特許文献1】特開2018-67501号公報

【特許文献2】特開2014-67717号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記電解液を用いると、正極に含まれる硫黄と電解液中のリチウムイオンとの反応性が低下し、容量が低下し、サイクル特性が安定しなくなることがある。また、上記ハイドロフルオロエーテルの多くは、グライム類やスルホン類を含有する電解液に溶解せずに分離するか、ポリスルフィドの溶解を抑制できずに電池性能を向上させる効果が無い。しかも、グライム類やスルホン類を含有する電解液に、分離せずに混合する限られたハイドロフルオロエーテルは、沸点が低く、車載用電池等の高温条件下での動作が想定される電池には用いることができず、ハイドロフルオロエーテルを電解液に用いない場合には電池性能が不十分である。

20

【0006】

したがって、本技術の目的は、高容量で、かつサイクル安定性及び耐熱性が得られる電池およびその電解液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

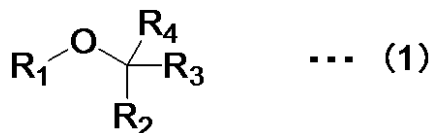
【0007】

本発明者らが鋭意検討した結果、以下の内容の本発明を完成した。

30

[1] 硫黄を含む正極とリチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と非水電解液を備えたりチウム二次電池であって、前記非水電解液が下記一般式(1)

【化1】



(式中、 R_1 は式 $-\text{CF}_2\text{CHF CF}_3$ の基を表し、 R_2 は炭素数1~2のフッ化アルキル基又はアルキル基を表し、 R_3 は1~6のフッ化アルキル基を表し、 R_4 は水素原子又はフッ素原子又はメチル基を表す。)で表される、沸点が100以上のハイドロフルオロエーテルを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

40

[2] 前記ハイドロフルオロエーテルが1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロ-4-(1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロポキシ)ペンタンであることを特徴とする[1]に記載のリチウム二次電池。

[3] 前記正極が、充電/放電により硫化リチウムと可逆的に変化する、単体硫黄又はポリスルフィドを正極活物質として含有する正極であることを特徴とする[1]又は[2]に記載のリチウム二次電池。

50

[4] 前記非水電解液の有機溶媒が、スルホラン、エチルイソプロピルスルホン及び 3 - メチルスルホランからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上の化合物を含むことを特徴とする [1] ~ [3] に記載のリチウム二次電池。

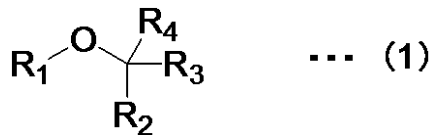
[5] 前記非水電解液の電解質がリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド及び/又はリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドを含むことを特徴とする [1] ~ [4] に記載のリチウム二次電池。

[6] 前記非水電解液のハイドロフルオロエーテル/有機溶媒(モル比)が 2 5 / 7 5 ~ 7 5 / 2 5 であることを特徴とする [1] ~ [5] に記載のリチウム二次電池。

10

[7] 下記一般式(1)

【化 1】



(式中、 R_1 は式- $\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3$ の基を表し、 R_2 は炭素数 1 ~ 2 のフッ化アルキル基又はアルキル基を表し、 R_3 は 1 ~ 6 のフッ化アルキル基を表し、 R_4 は水素原子又はフッ素原子又はメチル基を表す。) で表される、沸点が 1 0 0 以上のハイドロフルオロエーテルを含むことを特徴とするリチウム-硫黄系活物質電池用非水電解液

20

【発明の効果】

【0 0 0 8】

本発明によれば、高容量でサイクル特性及び出力特性に優れ、高温でも使用が可能なりチウム二次電池及びその電解液を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0 0 0 9】

【図 1】実施例のコイン型電池の構成を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 0】

30

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0 0 1 1】

< 硫黄系電極活物質を有する正極 >

正極は、硫黄系活物質を有する。硫黄系活物質は、単体硫黄、ポリスルフィド、金属硫化物、金属多硫化物、及び有機硫黄化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含んでいればよい。金属硫化物としては、リチウム多硫化物; $\text{Li}_2\text{Sn}(1 \sim n \sim 8)$ が挙げられ、金属多硫化物としては、 TSn ($\text{T} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Ti}, \text{Nb}, 1 \sim n \sim 4$) が挙げられる。有機硫黄化合物としては、有機ジスルフィド化合物、カーボンスルフィド化合物が挙げられる。又、硫黄や硫化リチウムなどの硫黄化合物と、炭素系導電助剤などとを複合したものをを用いることができる。炭素系導電助剤としてはカーボンプラック、アセチレンブラック、活性炭、カーボンファイバー、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ(CNT)といったものが挙げられる。正極活物質と導電助剤とはPVdF、PTFEなどのバインダーと混練したものでも良いし、活物質と導電助剤や樹脂とを熱処理などで予め複合化したものにバインダーを加えたものであっても良い。

40

【0 0 1 2】

なお、硫黄系活物質として製造時に単体硫黄(S)を含む正極は、放電中は多硫化リチウムを含み、放電終了時には硫化リチウム(Li_2S)を含むように変化する。単体硫黄、硫化リチウムおよび多硫化リチウム等は、粒径 1 ~ 1 0 0 μm 程度の粒子である。

50

【 0 0 1 3 】

導電助剤としては、例えば、炭素繊維、カーボンブラック、カーボンナノチューブなどの炭素材料が挙げられ、それらを1種または2種以上混合して用いることができる。炭素繊維としては、例えば、気相成長炭素繊維(Vapor Growth Carbon Fiber: VGCF)などを用いることができる。カーボンブラックとしては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどを用いることができる。カーボンナノチューブとしては、例えば、シングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)、ダブルウォールカーボンナノチューブ(DWCNT)などのマルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)などを用いることができる。また、導電性が良好な材料であれば、炭素材料以外の材料を用いることもでき、例えば、Ni粉末のような金属材料、または導電性高分子材料などを用いてもよい。

10

【 0 0 1 4 】

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などのフッ素系樹脂、ポリビニルアルコール(PVA)系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)系樹脂などの高分子樹脂、カルボキシメチルセルロース(CMC)やポリアクリル酸などの水溶性樹脂を用いることができる。また、バインダーとして導電性高分子を用いてもよい。導電性高分子としては、例えば、置換または無置換のポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、およびこれらから選ばれる1種または2種からなる(共)重合体などを用いることができる。

20

【 0 0 1 5 】

そして、これら電極材料を含有させたスラリー(ペースト)を、導電性の担体(集電体)に塗布して乾燥することにより、電極材料を担体に担持させて正極を製造することができる。集電体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス鋼などの導電性の金属を、箔、メッシュ、エキスパンドグリッド(エキスパンドメタル)、パンチドメタルなどに形成したものが挙げられる。また、導電性を有する樹脂又は導電性フィラーを含有させた樹脂を集電体として使用してもよい。集電体の厚さは、例えば5~30 μm であるが、この範囲に限定されない。

【 0 0 1 6 】

上記した電極材料(硫黄系活物質とバインダーと他の成分との合計量、集電体を除く)のうち、硫黄系電極活物質の含有量は、好ましくは50~98質量%であり、より好ましくは70~98質量%である。活物質の含有量が前記範囲であれば、エネルギー密度を高くすることができるため好適である。電極材料の厚さ(塗布層の片面の厚さ)は、好ましくは、10~300 μm である。

30

【 0 0 1 7 】

< 負極 >

負極としては、リチウム、リチウム合金、リチウムを吸蔵脱離可能な炭素もしくは金属、リチウム/不活性硫黄の複合物、ナトリウム合金からなる群から選択される1又は2以上の負極活物質を含んでいればよい。負極に含まれる負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵脱離するよう作用する。負極活物質としては、チタン酸リチウム、リチウム金属、ナトリウム金属、リチウムアルミ合金、リチウムスズ合金、リチウムケイ素合金、ナトリウムケイ素合金、リチウムアンチモン合金等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボンなどの結晶性炭素材や非結晶性炭素材等の炭素材料といった従来公知の負極材料を用いることができる。このうち、容量、入出力特性に優れた電池を構成できることから、炭素材料、リチウム、または、リチウム遷移金属複合酸化物を用いるのが望ましい。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。負極も、上記した活物質とバインダーと導電剤とを含んでもよい。そして、これら電極材料を、導電性の担体(集電体)に担持して負極を製造することができる。集電体としては上記と同様のものを使用できる。

40

【 0 0 1 8 】

50

< セパレータ >

セパレータとしては、例えば、後述する電解液を吸収保持するガラス製セパレータ、ポリマーからなる多孔性シートおよび不織布を挙げることができる。多孔性シートは、例えば、微多孔質のポリマーで構成される。このような多孔性シートを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン；PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミド、アラミドが挙げられる。特にポリオレフィン系微多孔質セパレータは、有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質があり、電解液との反応性を低く抑えることができることから好ましい。また、上記セパレータにはアルミナ等の金属酸化物粒子がコートされていても構わない。

【0019】

10

< 電解液 >

電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiNO_3 、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、リチウムビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミド、リチウムトリストリフルオロメタンスルホニルメチドなどのリチウム塩などが挙げられる。

【0020】

このような電解質は、単独で使用してもよく、あるいは、併用することもできる。

【0021】

また、このような電解質のなかでは、好ましくは、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドとリチウムビス（フルオロスルホニル）イミドが挙げられる。

20

【0022】

有機溶媒としては、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン誘導体などのエーテル類、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸などの無水カルボン酸、例えばジメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン、エチルイソプロピルスルホン、3-メチルスルホランなどのスルホン類が挙げられる。

【0023】

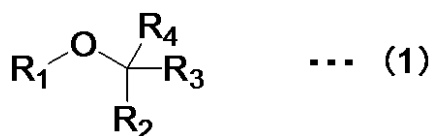
また、このような有機溶媒のなかでは、好ましくは、スルホラン、エチルイソプロピルスルホン、3-メチルスルホランが挙げられる。このような有機溶媒は、単独で使用してもよく、あるいは、併用することもできる。

30

【0024】

本発明では、電池のサイクル特性を向上させる溶媒として以下の下記一般式（1）に示すハイドロフルオロエーテルを電解液に含有する。

【化1】



40

式中、 R_1 は式- $\text{CF}_2\text{CHF CF}_3$ の基を表し、 R_2 は炭素数1～2のフッ化アルキル基又はアルキル基を表し、 R_3 は1～6のフッ化アルキル基を表し、 R_4 は水素原子又はフッ素原子又はメチル基を表す。

【0025】

上記 R_2 としては、炭素数1～2のフッ化アルキル基又はアルキル基が好ましく、炭素数1のフッ化アルキル基又はメチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0026】

上記 R_3 としては、炭素数2～5のフッ化アルキル基が好ましく、炭素数3～4のフッ化アルキル基がより好ましく、炭素数3のフッ化アルキル基がより好ましく、式- $\text{CF}_2\text{CHF CF}_3$ の基が特に好ましい。

50

【0027】

上記 R_4 としては、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0028】

上記フッ化アルキル基は、1個以上の水素原子がフッ素原子に置換されたアルキル基をさし、有機溶媒と分離しない限り、全ての水素原子がフッ素原子に置換されていても良い。

【0029】

上記ハイドロフルオロエーテルは、高温環境下で電池を動作させる場合においても、電解液用の溶媒として使用することができる。また、上記ハイドロフルオロエーテルを電解液の溶媒として使用することで、電池のサイクル特性や出力特性を向上させることができる。

10

【0030】

上記ハイドロフルオロエーテルの沸点は100 以上であり、130 以上であることがより好ましい。

【0031】

ハイドロフルオロエーテルとしては、電池のサイクル特性を向上させる溶媒として以下の(式2)に示すハイドロフルオロエーテルである1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-4-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロポキシ)ペンタン(以下、HFE-1とも表記する)を電解液に混合することが好ましい。

【0032】

$F_3CHFCF_2C-O-CH(CH_3)CF_2CHFCF_3$ (式2)

20

【0033】

1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-4-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロポキシ)ペンタンは、沸点が133 であり、90 以上の環境下で電池を動作させる場合においても、電解液用の溶媒として使用することができる。

【0034】

電解液溶媒中のハイドロフルオロエーテルに対する前記有機溶媒の比率は、ハイドロフルオロエーテル/有機溶媒(モル比)が25/75~75/25であることが好ましく、33/67~67/33であることがより好ましい。上記範囲にすることで、電池のサイクル特性及び出力特性を向上させることができる。

30

【0035】

また、電解液における電解塩の濃度は、例えば、0.5~5mol/L、好ましくは、0.8~2mol/L、より好ましくは1.0~1.5mol/Lである。

【0036】

リチウム-硫黄系活物質電池とは、前記正極及び前記負極を有するリチウム二次電池である。

【実施例】

【0037】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

40

【0038】

実施例で用いる化合物について以下の記載では次の略語を用いる。

LiFSI：リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド

LiTFSI：リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド

SL：スルホラン

EiPS：エチルイソプロピルスルホン

MSL：3-メチルスルホラン

G4：テトラエチレングリコールジメチルエーテル

DMS：ジメチルスルホン

EMS：エチルメチルスルホン

50

【 0 0 3 9 】

実験には、以下に示すハイドロフルオロエーテル（以下、HFEとも表記する）を用いた。

HFE - 1 式： $F_3CHFCF_2C-O-CH(CH_3)CF_2CHFCF_3$
沸点：133

HFE - 2 式： $HF_2CF_2CH_2C-O-CF_2CF_2H$
沸点：92

HFE - 3 式： $F_3CH_2C-O-CF_2CF_2H$
沸点：56

HFE - 4 式： $C_3F_7OCH_3$
沸点：34

HFE - 5 式： $C_4F_9OCH_3$
沸点：61

HFE - 6 式： $C_4F_9OC_2H_5$
沸点：76

HFE - 7 式： $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$
沸点：98

HFE - 8 式： $(CF_3)_2CFCF(OC_2H_5)C_3F_7$
沸点：130

10

20

【 0 0 4 0 】

HFE - 1はNOVEC 7600（住友スリーエム株式会社製）、HFE - 4はNOVEC 7000（住友スリーエム株式会社製）、HFE - 5はNOVEC 7100（住友スリーエム株式会社製）、HFE - 6はNOVEC 7200（住友スリーエム株式会社製）、HFE - 7はNOVEC 7300（住友スリーエム株式会社製）、HFE - 8はNOVEC 7500（住友スリーエム株式会社製）、HFE - 2はダイキン工業株式会社製、HFE - 3は旭硝子株式会社製のものを使用した。

【 0 0 4 1 】

<ハイドロフルオロエーテルの混和性評価>

前記ハイドロフルオロエーテルと電解液との混和性を評価した。

30

【 0 0 4 2 】

ハイドロフルオロエーテルと電解液との混和性の評価を目的に、L i F S IをS Lに溶かして1.0mol/Lに調製した電解液（電解液1）と、L i F S IをG 4に溶かして1.0mol/Lに調製した電解液（電解液2）を調整した。

【 0 0 4 3 】

30mLの電解液1と、前記ハイドロフルオロエーテル5mLを常温常圧下で混合し、常温にて60分間静置した後、前記ハイドロフルオロエーテルと電解液1との混和性を目視で確認した。混和性は、ハイドロフルオロエーテルが電解液1と混和し、濁りや分離が全く認識できない場合はA、それ以外をBとして、ハイドロフルオロエーテルと電解液との混和性を評価した。

40

【 0 0 4 4 】

30mLの電解液2と、前記ハイドロフルオロエーテル5mLを常温常圧下で混合し、常温にて60分間静置した後、前記ハイドロフルオロエーテルと電解液2との混和性を目視で確認した。混和性は、ハイドロフルオロエーテルが電解液2と混和し、濁りや分離が全く認識できない場合はA、それ以外をBとして、ハイドロフルオロエーテルと電解液との混和性を評価した。

【 0 0 4 5 】

L i F S I 0.1gと、前記ハイドロフルオロエーテル30mLを常温常圧下で混合し、常温にて60分間静置した後、前記L i F S Iとハイドロフルオロエーテルとの混和性を目視で確認した。混和性は、ハイドロフルオロエーテルがL i F S Iと混和し、濁りや分離が全く認識できない場合はA、それ以外をBとして、ハイドロフルオロエーテルと

50

LiFSIとの混和性を評価した。

【0046】

LiTFSI 0.1 gと、前記ハイドロフルオロエーテル30 mLを常温常圧下で混合し、常温にて60分間静置した後、前記LiTFSIとハイドロフルオロエーテルとの混和性を目視で確認した。混和性は、ハイドロフルオロエーテルがLiTFSIと混和し、濁りや分離が全く認識できない場合はA、それ以外をBとして、ハイドロフルオロエーテルとLiTFSIとの混和性を評価した。

【0047】

ハイドロフルオロエーテルと電解液、電解質塩との混和性評価の結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

	電解液1 との混和性	電解液2 との混和性	LiFSI との混和性	LiTFSI との混和性
HFE-1	A	A	B	B
HFE-2	A	A	B	B
HFE-3	A	A	B	B
HFE-4	B	B	B	B
HFE-5	B	B	B	B
HFE-6	B	B	B	B
HFE-7	B	B	B	B
HFE-8	B	B	B	B

【0049】

HFE-4、HFE-5、HFE-6、HFE-7、HFE-8は電解液とも電解質とも混和しなかったため、リチウム二次電池用電解液用の溶媒として使用することができない。

【0050】

(実施例1)

<正極及び負極>

単体硫黄75重量%と、導電材としてカーボンブラック15重量%と、バインダーとしてポリビニルピロリドン10重量%をジメチルホルムアミド溶媒で混合してスラリーを製造した。このスラリーをA1集電体にコーティングし、60の真空オーブンで12時間以上乾燥して正極を製造した。負極には厚さ0.8 mmの金属リチウムを用いた。

【0051】

<非水電解液>

ハイドロフルオロエーテル(HFE-1)とスルホラン(SL)をモル比(HFE-1/SL)=50/50で混合し、そこにLiFSIを1.0 M(mol/L)となるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0052】

<コイン型電池>

2032規格ステンレス製コインセルにて評価を行った。作製したコイン型電池10の断面図を図1に示す。正極1には、露点-40以下に管理されたドライルーム内にて作成した正極を14に打ち抜いた。次に作成した負極2を16に打ち抜いた。正極1には正極集電体1aをもち、負極2には負極集電体2aをもつ。同様にポリエチレン系セパレータ7を19に打ち抜き、負極2、セパレータ7、ガスケット6、正極1、ステンレススペーサ(1 mm)板パネの順で組み合わせた。そこに電解液3を0.1 mL注液した。これらの発電要素をステンレス製のケース(正極ケース4と負極ケース5から構成されている)中に収納した。正極ケース4と負極ケース5とは正極端子と負極端子とを兼ねている。正極ケース4と負極ケース5との間にはポリプロピレン製のガスケット6を介装す

10

20

30

40

50

ることで密閉性と正極ケース４と負極ケース５との間の絶縁性を担保している。その後かしめ機にてセルを封止し、評価用二次電池セルとした。

【００５３】

（実施例２）

実施例１において使用した、非水電解液のスルホランを、エチルイソプロピルスルホンに変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

【００５４】

（実施例３）

実施例１において使用した、非水電解液のスルホランを、３－メチルスルホランに変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

10

【００５５】

（実施例４）

実施例１において使用した、非水電解液のスルホランを、テトラエチレングリコールジメチルエーテルに変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

【００５６】

（実施例５）

実施例１において使用した、非水電解液のスルホランを、ジメチルスルホンに変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

【００５７】

（実施例６）

実施例１において使用した、非水電解液のスルホランを、エチルメチルスルホンに変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

20

【００５８】

（実施例７）

実施例１において使用した、 LiFSI を LiTFSI に変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

【００５９】

（実施例８）

実施例１において使用した、ハイドロフルオロエーテル（ $\text{HFE}-1$ ）とスルホラン（ SL ）のモル比を $(\text{HFE}-1/\text{SL}) = 66:34$ に変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

30

【００６０】

（実施例９）

実施例１において使用した、ハイドロフルオロエーテル（ $\text{HFE}-1$ ）とスルホラン（ SL ）のモル比を $(\text{HFE}-1/\text{SL}) = 75:25$ に変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

【００６１】

（実施例１０）

実施例１において使用した、ハイドロフルオロエーテル（ $\text{HFE}-1$ ）とスルホラン（ SL ）のモル比を $(\text{HFE}-1/\text{SL}) = 34:66$ に変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

40

【００６２】

（実施例１１）

実施例１において使用した、ハイドロフルオロエーテル（ $\text{HFE}-1$ ）とスルホラン（ SL ）のモル比を $(\text{HFE}-1/\text{SL}) = 25:75$ に変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

【００６３】

（実施例１２）

実施例１において使用した、非水電解液を、 LiFSI と G4 と $\text{HFE}-1$ とを $34:34:67$ のモル比で混合した電解液に変更した以外は、実施例１と同じ方法でリチウム

50

二次電池を作製した。

【0064】

(比較例1)

実施例1において使用した、ハイドロフルオロエーテル(HFE-1)を、ハイドロフルオロエーテル(HFE-2)に変更した以外は、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

【0065】

(比較例2)

実施例1において使用した、ハイドロフルオロエーテル(HFE-1)を、ハイドロフルオロエーテル(HFE-3)に変更した以外は、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

10

【0066】

(比較例3)

実施例1において使用した、非水電解液を、LiFSIを1.0M(mol/L)となるようにSLに溶解させた電解液に変更した以外は、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

【0067】

(比較例4)

実施例1において使用した、非水電解液を、LiFSIを2.2M(mol/L)となるようにSLに溶解させた電解液に変更した以外は、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

20

【0068】

(比較例5)

実施例1において使用した、非水電解液を、LiFSIとG4とHFE-2とを34:34:66のモル比で混合した電解液に変更した以外は、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

【0069】

(比較例6)

実施例1において使用した、非水電解液を、LiFSIとG4とHFE-3とを34:34:66のモル比で混合した電解液に変更した以外は、実施例1と同じ方法でリチウム二次電池を作製した。

30

【0070】

電解液の原料のSL、EiPS、MSL、G4、DMS、LiFSI、LiTFSI、ハイドロフルオロエーテルは市販品を用いた。

【0071】

(充放電サイクル試験)

充放電試験装置を用いて、上限電圧を4.0V、下限電圧を1.5Vに規定し、初回充電を0.1C時間率、初回放電を0.1C時間率で実施した後、0.2C充電と0.2C放電による充放電サイクルを90環境下において100サイクル繰り返した。初回の0.2C放電容量と比較し、100サイクル目の容量維持率を求めた。また、100サイクル目の充電容量と放電容量からクーロン効率を求めた。充電及び放電の定電流値は、硫黄の理論容量である1672mAh/gを1Cとして、電池正極内の正極活物質質量から求めた。

40

【0072】

表2は電解液組成とリチウム二次電池の100サイクル後の容量維持率及びクーロン効率を表す。

【0073】

【表 2】

	濃度 (mol/ L)	電解質 塩	非水系有機溶媒 (モル比)	容量 維持率 (%)	クーロン 効率 (%)
実施例 1	1.0	LiFSI	HFE-1/SL (50/50)	90	99
実施例 2	1.0	LiFSI	HFE-1/EiPs (50/50)	89	98
実施例 3	1.0	LiFSI	HFE-1/MSL (50/50)	90	99
実施例 4	1.0	LiFSI	HFE-1/G4 (50/50)	80	95
実施例 5	1.0	LiFSI	HFE-1/DMS (50/50)	80	95
実施例 6	1.0	LiFSI	HFE-1/EMS (50/50)	82	96
実施例 7	1.0	LiTFSI	HFE-1/SL (50/50)	88	98
実施例 8	1.0	LiFSI	HFE-1/SL (66/34)	89	99
実施例 9	1.0	LiFSI	HFE-1/SL (75/25)	82	98
実施例 10	1.0	LiFSI	HFE-1/SL (34/66)	89	99
実施例 11	1.0	LiFSI	HFE-1/SL (25/75)	82	98
実施例 12	※	LiFSI	HFE-1/G4 (66/34)	87	98
比較例 1	1.0	LiFSI	HFE-2/SL (50/50)	23	65
比較例 2	1.0	LiFSI	HFE-3/SL (50/50)	8	66
比較例 3	1.0	LiFSI	SL	52	52
比較例 4	2.2	LiFSI	SL	68	81
比較例 5	※	LiFSI	HFE-2/G4 (66/34)	21	72
比較例 6	※	LiFSI	HFE-3/G4 (66/34)	5	65

※ 電解質塩と G 4 を 1 : 1 のモル比で混合

【0074】

本発明の電解液を用いたリチウム二次電池は、90 の電池駆動温度において、良好なサイクル容量保持率を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明のリチウム二次電池は、モバイル機器用や電動自動車用として搭載される二次電池として有用である。

【符号の説明】

【0076】

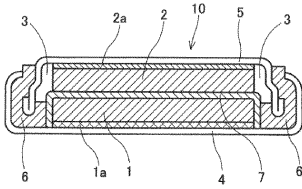
- | | |
|-----------|-------------|
| 1 : 正極 | 1 a : 正極集電体 |
| 2 : 負極 | 2 a : 負極集電体 |
| 3 : 電解液 | 4 : 正極ケース |
| 5 : 負極ケース | 6 : ガスケット |
| 7 : セパレータ | 10 : コイン型電池 |

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK05 AL03 AL06 AL07 AL08 AL12 AL13 AL18
AM02 AM04 AM05 AM07 BJ03 HJ02
5H050 AA07 AA08 BA17 CA11 CB03 CB07 CB08 CB09 CB12 CB29
EA10 EA23 HA02