

(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2017-111927

(P2017-111927A)

(43) 公開日 平成29年6月22日 (2017.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/0567	5 H O 2 9
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38	5 H O 5 0
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2015-244555 (P2015-244555)	(71) 出願人	000231464
(22) 出願日	平成27年12月15日 (2015.12.15)		株式会社アルバック
			神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
		(71) 出願人	390019839
			三星電子株式会社
			Samsung Electronics
			Co., Ltd.
			大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
			129, Samsung-ro, Yeon
			gtong-gu, Suwon-si, G
			yeonggi-do, Republic
			of Korea
		(74) 代理人	110001427
			特許業務法人前田特許事務所

最終頁に続く

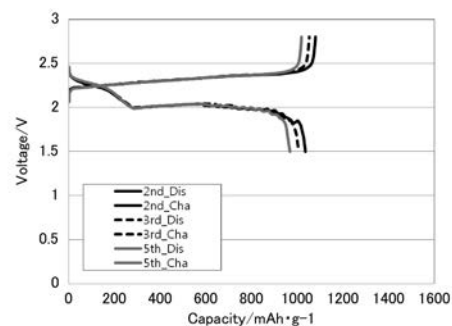
(54) 【発明の名称】 二次電池用電解液及びリチウム硫黄二次電池。

(57) 【要約】

【課題】充放電の繰り返しによる充放電効率の低下を抑制する二次電池用電解液を提供する。

【解決手段】本発明の二次電池用電解液は、有機溶媒と、Liイオンを含む電解質と、少なくとも1種類の芳香族モノカルボン酸とを含む。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機溶媒と、Liイオンを含む電解質と、少なくとも1種類の芳香族モノカルボン酸とを含む、二次電池用電解液。

【請求項 2】

前記芳香族モノカルボン酸は電子供与性基を有している、請求項 1 に記載されている二次電池用電解液。

【請求項 3】

前記電子供与性基は、カルボキシル基に対してパラ位に存している、請求項 2 に記載されている二次電池用電解液。

【請求項 4】

前記電子供与性基は第一級アミノ基である、請求項 3 に記載されている二次電池用電解液。

【請求項 5】

前記芳香族モノカルボン酸は4-アミノ安息香酸である、請求項 4 に記載されている二次電池用電解液。

【請求項 6】

前記芳香族モノカルボン酸が0.1質量%以上20質量%以下含まれている、請求項 1 から5のいずれか一つに記載されている二次電池用電解液。

【請求項 7】

リチウムイオンを吸蔵及び放出する材料を含む負極と、硫黄を正極活物質とする正極と、請求項 1 から6のいずれか一つに記載されている二次電池用電解液と、前記負極と前記正極とを隔てるセパレータとを備えているリチウム硫黄二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用電解液及びリチウム硫黄二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

次世代の高容量二次電池の1つとして金属硫黄二次電池が注目されている。一般的なりチウムイオン二次電池の正極活物質の理論容量が180mAh/g程度であるのに対し、硫黄の理論容量は1675mAh/gと極めて大きい為、金属硫黄二次電池が次世代の高容量二次電池の1つとして注目されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国2011/0052998公開公報

【特許文献2】米国2013/0330619公開公報

【特許文献3】米国2013/0209880公開公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Yan Diao, et al. J. Electrochem. Soc., 159 (11) A1816-A1821 (2012)

【非特許文献2】Jan Bruckner et al. J. Power Sources 268 82-87 (2014)

【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、金属硫黄二次電池では、放電生成物のレドックスシャトル現象に起因する充放電効率の低下が生じてしまい、それによるサイクル特性の劣化等が問題となっている。

【0006】

10

20

30

40

50

このような問題点を解決する手段として、セパレータのコーティングによるレドックスシャトル現象の抑制や、電解液への添加剤により充放電効率を改善する試みが色々となされているが十分な特性が得られるまでには至っていない。基本的に、リチウム硫黄電池の添加剤は充放電と共に電池中で様々な物質へと変換され減少していくので、十分な量の添加剤を電解液中に導入する必要があるが、電解液に微溶なものも多く不十分な場合がある。

【 0 0 0 7 】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、充放電の繰り返しによる充放電効率の低下を抑制する二次電池用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】

10

【 0 0 0 8 】

本発明の二次電池用電解液は、有機溶媒と、 Li^+ イオンを含む電解質と、少なくとも1種類の芳香族モノカルボン酸とを含む構成を有している。

【 0 0 0 9 】

前記芳香族モノカルボン酸は電子供与性基を有していることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

前記電子供与性基は、カルボキシル基に対してパラ位に存していることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

前記電子供与性基は第一級アミノ基であることが好ましい。

20

【 0 0 1 2 】

前記芳香族モノカルボン酸は4 - アミノ安息香酸であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

前記芳香族モノカルボン酸が0.1質量%以上20質量%以下含まれていることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明のリチウム硫黄二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出する材料を含む負極と、硫黄を正極活物質とする正極と、上記の二次電池用電解液と、前記負極と前記正極とを隔てるセパレータとを備えている。

【発明の効果】

30

【 0 0 1 5 】

本発明の二次電池用電解液は芳香族モノカルボン酸を含んでいるので、二次電池においてこの芳香族モノカルボン酸が単独もしくは電解液中の有機溶媒、電解質又は放電生成物等と共に、リチウム金属表面に効果的な皮膜を形成し、それにより充放電に伴う充放電効率の低下が抑制され、良好なサイクル特性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図1】実施例1に係るコイン電池の充放電プロファイルである。

【図2】比較例1に係るコイン電池の充放電プロファイルである。

【図3】実施例1に係るコイン電池のサイクル特性を示す図である。

40

【図4】実施例1に係るコイン電池のサイクル特性（縦軸は充放電効率）を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

【 0 0 1 8 】

既に述べたように、金属硫黄二次電池では、放電生成物のレドックスシャトル現象に起因する充放電効率の低下が生じてしまうため、様々な対策が検討されている。レドックスシャトル現象とは、金属硫黄二次電池の正極において、硫黄と金属とが多段階で反応する

50

途中でポリサルファイドが生成し、電解液中に陰イオンとして溶出していき、その溶出したポリサルファイドが負極の金属と反応するため、充電反応が促進されないという現象である。

【0019】

様々な検討のうち、電解液へ添加剤を加えることにより充放電効率を改善する試みは、この添加剤が充放電と共に電池中で様々な物質へと変換され減少していくため、充放電を繰り返すと充放電効率が結局低下していくことになる。

【0020】

上記の問題点を解決するために、本願発明者らは様々な添加剤を検討した。その中で電解液の中に高濃度で添加することが可能な有機物質を検討したところ、充放電効率を改善できる物質となる添加剤を見出すことができ、本願発明に想到するに至った。

10

【0021】

(実施形態)

本実施形態の二次電池用電解液は、有機溶媒と、 Li イオンを含む電解質と、少なくとも1種類の芳香族モノカルボン酸とを含んでいる。本実施形態の芳香族モノカルボン酸は電解液に用いられる有機溶媒に溶解する。このような芳香族モノカルボン酸としては、電子供与性基を有しているものが好ましく、中でも第一級アミノ基を有しているものが好ましい。本実施形態の二次電池用電解液を用いたリチウム硫黄二次電池では、本実施形態の芳香族モノカルボン酸を含む分解物や電解液中の物質等により Li 金属表面にSEI (Solid electrolyte interphase) 被膜が形成されると考えられる。このSEI被膜が充放電に伴う劣化を抑制する。すなわち、SEI被膜が負極のリチウム表面を覆うため、ポリサルファイドがリチウムと反応することを防ぎ、レドックスシャトル現象を抑止して、充放電を繰り返しても安定した充放電特性を得ることが出来るのである。

20

【0022】

ここで芳香族モノカルボン酸の酸解離定数 pK_a は4.0以上6.0以下であることが好ましい。芳香族モノカルボン酸の酸解離定数 pK_a は水中で測定した値である。

【0023】

本実施形態の芳香族モノカルボン酸としては、ベンゼン環や多環化合物を含むカルボン酸化合物を指し、安息香酸、ケイ皮酸及びナフトエ酸並びにこれらの誘導体を含む。そして、本実施形態の芳香族モノカルボン酸は電子供与性基を有することが好ましく、電子供与性基としては、アミノ基 ($-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NRR'$)、水酸基 ($-OH$)、アルコキシ基 ($-OR$)、メチルアミノ基 ($-NH_2Me$) 等のアルキルアミノ基 ($-NH_2R$)、アルキル基 ($-C_nH_{2n+1}$ で表される飽和アルキル及び不飽和アルキル基)、が挙げられ、そのうち、第一級アミノ基 ($-NH_2$) であることが好ましい。

30

【0024】

より具体的な本実施形態の芳香族モノカルボン酸としては、4-アミノ安息香酸(PABA)、4-ヒドロキシ安息香酸(PHBA)、4-n-オクチルオキシ安息香酸(POBA)、安息香酸(BA)、4-メルカプト安息香酸(PMAB)、4-フェニル安息香酸(PPAB)が挙げられる。そのうち、4-アミノ安息香酸($pK_a = 4.92$)、4-ヒドロキシ安息香酸($pK_a = 4.58$)、4-n-(オクチルオキシ安息香酸($pK_a = 4.5$))、安息香酸($pK_a = 4.2$)が好ましく、4-アミノ安息香酸がより好ましい。

40

【0025】

添加剤としての芳香族モノカルボン酸の pK_a が4.0よりも小さいと酸性度が高いため、反応性が高くなってリチウム負極の腐食が問題となることや、SEI被膜が出来ても被膜の膜厚が厚くなりすぎてリチウム表面から剥がれ落ちてしまう可能性がある。また、長期的には添加剤と負極との反応性が高いため添加剤が早めに消費されてしまい、充放電効率の劣化を抑制する効果が低下してしまう可能性がある。

【0026】

本実施形態の二次電池用電解液には、2種類以上の芳香族モノカルボン酸が含まれていてもよい。なお、脂肪族モノカルボン酸は、二次電池用電解液に用いられる有機溶媒に溶

50

解しにくく、添加剤として用いることが困難である。

【0027】

二次電池用電解液における芳香族モノカルボン酸の含有量は、0.1質量%以上20質量%以下が好ましい。含有量が0.1質量%よりも少ないと充放電特性が低下してしまうおそれがあり、20質量%を超えるとやはり充放電特性が低下してしまうおそれがある。

【0028】

本実施形態の二次電池用電解液に含まれる有機溶媒としては、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、ジエトキシエタン(DEE)、ジメトキシエタン(DME)などのエーテル類、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどのエステル類、1,3-ジオキソラン、4,5-ジメチル-ジオキソランなどのオキソラン系化合物、1-フルオロベンゼンなどのフッ素系化合物のうちから選択された少なくとも1種を用いることができる。また、放電カーブを安定させるために、エーテル類とオキソラン系化合物を混合することが好ましい。例えば、溶媒としてDMEとDOLの混合液を用いる場合、DMEとDOLとの混合比を9/1vol%に設定することができる。

10

【0029】

本実施形態の二次電池用電解液に含まれる電解質としては、公知のリチウムビス(トリフルオロメタルスルホニル)イミド(LiN(CF₃SO₂)₂、以下「LiTFSI」という)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、三フッ化メタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)などを用いることができる。またこれらの電解質を2種類以上混合して使用しても良い。

20

【0030】

本実施形態の二次電池用電解液には、有機溶媒、Liイオンを含む電解質及び芳香族モノカルボン酸以外に、添加剤としてフッ化物イオン(F⁻)、塩化物イオン(Cl⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、及びヨウ化物イオン(I⁻)のうち少なくとも一種以上のハロゲン化物イオンを含有するアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などの無機系添加剤が挙げられる。また有機系添加剤としてエチルニトリルなどの有機亜硝酸化合物やフッ素系界面活性剤なども挙げられる。

【0031】

また、本実施形態のリチウム硫黄二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出する材料を含む負極と、硫黄を正極活物質とする正極と、上述の二次電池用電解液と、負極と正極とを隔てるセパレータとを備えている。

30

【0032】

本実施形態のリチウム硫黄二次電池に用いられる負極としては、例えばリチウムイオン二次電池やリチウム硫黄二次電池の負極として一般的なものを用いることができる。具体的には、例えば、Li、LiとAlもしくはIn等との合金、又は、リチウムイオンをドーピングしたSi、SiO、Sn、SnO₂もしくはカーボン材等を用いることができる。

【0033】

本実施形態のリチウム硫黄二次電池に用いられる正極としては、正極活物質として硫黄や硫化リチウムなどの硫黄化合物を含み、炭素系導電助剤などと複合したもの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ブラック、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。また、集電体に直接導通しているCNT間の空隙中に硫黄を導入したバインダーレスのものであるとエネルギー密度の向上が可能となる為なお良い。

40

【0034】

本実施形態のリチウム硫黄二次電池に用いられるセパレータとしては、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、ポリアミドなどの合成樹脂製の多孔質膜

50

、あるいは、セラミック製、ガラス繊維製の多孔質膜により構成され、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造を有するものであってもよい。これらの中で、ポリオレフィン製の多孔質膜は短絡防止効果に優れているだけでなく、シャットダウン効果（過大電流が流れた時に空孔が閉鎖し、電流を閉鎖する効果）による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。

【0035】

本実施形態のリチウム硫黄二次電池には、ポリマー、オリゴマー及びモノマー、さらに架橋剤や重合開始剤等が含まれていてもよく、電解液中にこれらが含まれることで、電解液がゲル状であってもよい。

【0036】

10

（実施例1）

1%有機成分を修飾した硫黄（Sulfax PS 鶴見化学工業製）を5.0g、分子量300万のPEOを0.56g、直径2mmのジルコニアビーズ30gを秤量しポリ容器に入れ攪拌し、アセトニトリル20gを加えてさらに攪拌した。その後、90rpmで12時間ボールミリングし、黄色の粘調なスラリーを作製した。

【0037】

スラリーに含まれているジルコニアビーズをメッシュで除去し、スラリーを離型剤の塗布されたPETフィルム上で製膜し、その後乾燥させることで硫黄の自立シートを作製した。作製したシートを直径14mmの円形としたカーボン電極と同型に成形し、硫黄フィルムを電極表面に圧着し、加熱することで硫黄/カーボン正極を作製した。硫黄が3-6

20

mg/cm²導入された正極を用いて後述の電池実験に供した。

【0038】

負極として直径15mm、厚さ400μmのLi-Al合金箔（Alの比率が20質量%）を用い、セパレータとしてセルガード2400（Polypore社製）を用いた。

【0039】

電解液としては、1.0Mとなるように調整したLiTFSIのDME/DOL=9/1vol%溶液に、外割りで3質量%の4-アミノ安息香酸（pKa=4.92）を添加したものを150μL使用した。

【0040】

30

公知の方法によりこれらの材料を用いてCR2032型のコイン電池を作製し、以下のようにリチウム硫黄二次電池の特性である充放電効率、サイクル特性を評価した。なお、充放電効率=（放電容量/充電容量）×100（%）である。

【0041】

特性評価のための測定の際は、0.77mA（0.50mA/cm²）の定電流で充放電を行い、カット電圧は放電1.5または1.8Vと、充電2.8または2.5Vとした。図1, 3, 4に示すように、本実施例のコイン電池は、初回の充放電容量が1000mAh/gを超え、充放電を10回繰り返しても充放電効率が90%を超える高い推移で充放電が可能であった。

【0042】

40

（実施例2）

電解液の添加剤を、4-ヒドロキシ安息香酸（pKa=4.58）としたこと以外は実施例1と同じ材料同じ手順でコイン電池を作製し、充放電特性の評価を行った。

【0043】

（実施例3）

電解液の添加剤を、4-n-オクチルオキシ安息香酸（pKa=4.5）としたこと以外は実施例1と同じ材料同じ手順でコイン電池を作製し、充放電特性の評価を行った。

【0044】

（実施例4）

電解液の添加剤を、安息香酸（pKa=4.2）としたこと以外は実施例1と同じ材料同

50

じ手順でコイン電池を作製し、充放電特性の評価を行った。

【 0 0 4 5 】

(比較例 1)

電解液に添加剤を加えないこと以外は実施例 1 と同じ材料同じ手順でコイン電池を作製し、充放電特性の評価を行った。比較例 1 に係るコイン電池の充放電プロファイルを図 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

(比較例 2)

電解液の添加剤を、グリシン ($pK_a = 2.35, 9.78$) としたこと以外は実施例 1 と同じ材料同じ手順でコイン電池を作製しようとしたところ、グリシンは電解液にほとんど溶解しなかったため、充放電特性の評価を行わなかった。

10

【 0 0 4 7 】

(比較例 3)

電解液の添加剤を、テレフタル酸 ($pK_a = 3.51, 4.19$) としたこと以外は実施例 1 と同じ材料同じ手順でコイン電池を作製しようとしたところ、テレフタル酸は電解液にほとんど溶解しなかったため、充放電特性の評価を行わなかった。

【 0 0 4 8 】

【 表 1 】

	添加剤	充放電効率／%
実施例 1	4-アミノ安息香酸	94
実施例 2	4-ヒドロキシ安息香酸	85
実施例 3	4-n-オクチルオキシ安息香酸	85
実施例 4	安息香酸	74
比較例 1	なし	59
比較例 2	グリシン	電解液に難溶の為、未測定
比較例 3	テレフタル酸	電解液に難溶の為、未測定

20

30

【 0 0 4 9 】

表 1 に示すように、添加剤を加えない比較例 1 では充放電効率が 59 % と低かった。実施例 2 及び実施例 3 の充放電効率は 85 % であって実施例 1 よりも劣るが、比較例 1 よりも十分大きかった。実施例 4 の充放電効率は 74 % であって実施例 1 よりも劣るが、比較例 1 よりも十分大きかった。

【 0 0 5 0 】

(その他の実施形態)

上述の実施形態は本願発明の例示であって、本願発明はこれらの例に限定されず、これらの例に周知技術や慣用技術、公知技術を組み合わせたり、一部置き換えたりしてもよい。また当業者であれば容易に思いつく改変発明も本願発明に含まれる。

40

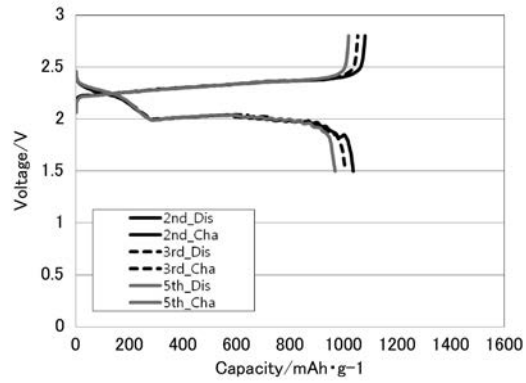
【 0 0 5 1 】

芳香族モノカルボン酸は、1 種類だけを電解液に添加してもよいし、複数の種類を添加してもよい。

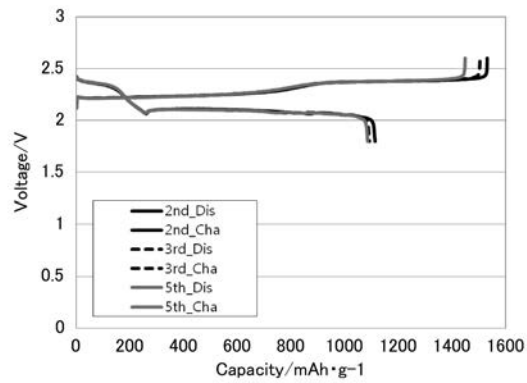
【 0 0 5 2 】

芳香族モノカルボン酸は電子供与性基を有していることが好ましい。例えばアミノ基やアルキル基が置換基として存していると、誘起効果によって芳香族モノカルボン酸に電子が供与されて pK_a が大きくなる。また、ヒドロキシ基やアルコキシ基はパラ位に存していると、これらの基の電子求引効果よりも共鳴効果による電子供与性が上回って pK_a が大きくなる。

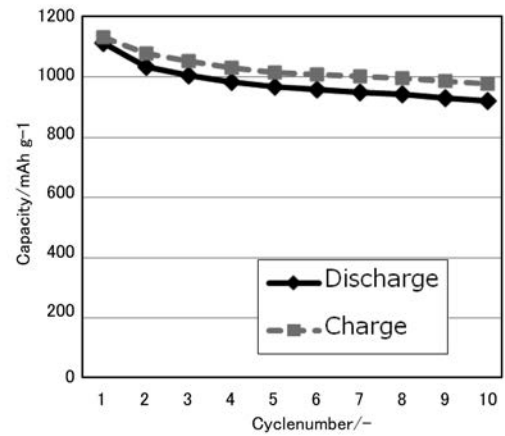
【 図 1 】



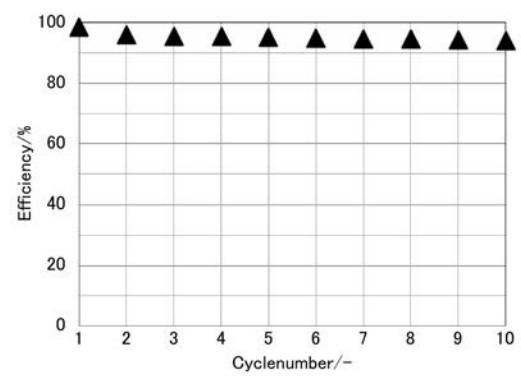
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 塚原 尚希
神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地 株式会社アルバック内
- (72)発明者 福田 義朗
神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地 株式会社アルバック内
- (72)発明者 野末 竜弘
神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地 株式会社アルバック内
- (72)発明者 中野 美尚
神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地 株式会社アルバック内
- (72)発明者 村上 裕彦
神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地 株式会社アルバック内
- (72)発明者 面田 亮
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内
- (72)発明者 水雲 智信
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内
- (72)発明者 相原 雄一
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内
- F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK05 AL03 AL06 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ03 HJ01
5H050 AA02 AA07 BA16 BA17 CA11 CB03 CB07 CB12 EA22 HA01