

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4314508号  
(P4314508)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>HO 1 M 4/60</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M 4/60	
<b>HO 1 M 4/02</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M 4/02	1 0 1
<b>HO 1 M 10/36</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M 4/02	1 0 7
		HO 1 M 10/00	1 1 3

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-112343 (P2002-112343)  
 (22) 出願日 平成14年4月15日(2002.4.15)  
 (65) 公開番号 特開2003-308839 (P2003-308839A)  
 (43) 公開日 平成15年10月31日(2003.10.31)  
 審査請求日 平成17年3月18日(2005.3.18)

(73) 特許権者 000004237  
 日本電気株式会社  
 東京都港区芝五丁目7番1号  
 (74) 代理人 100096231  
 弁理士 稲垣 清  
 (72) 発明者 佐藤 正春  
 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 岩佐 繁之  
 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 森岡 由紀子  
 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】 ラジカル電池

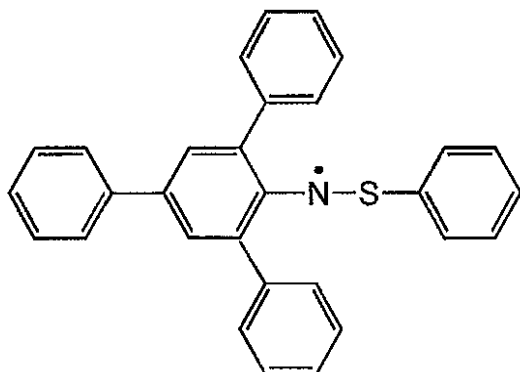
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも正極、負極及び電解液を含んで成り、活物質の電極反応を利用する電池において、

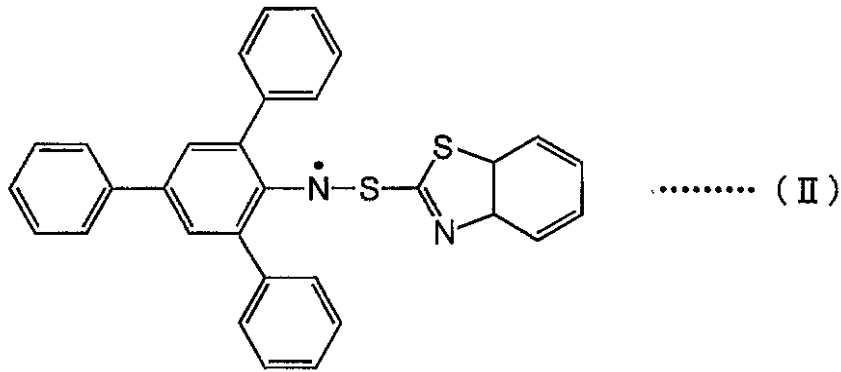
正極の電極反応が、チアジル基を有する下記のラジカル化合物(I)、(II)、及び、(III)：

【化3】



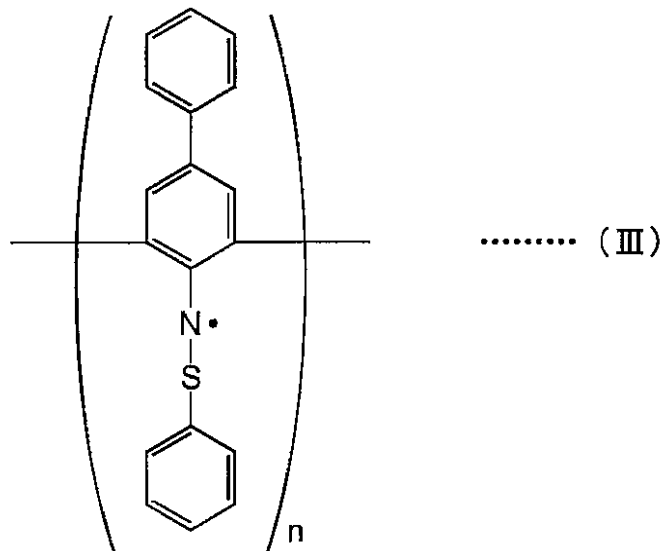
..... (I)

## 【化 4】



10

## 【化 5】



20

から選択される少なくとも 1 種類の化合物を反応物もしくは生成物とし、また電解液の支持塩として Li 塩を用いることを特徴とするラジカル電池。

## 【請求項 2】

前記正極における電極反応が、チアジル基を有する前記ラジカル化合物 (I)、(II)、(III) の少なくとも 1 種類を反応物とする放電反応である、請求項 1 に記載のラジカル電池。

30

## 【請求項 3】

前記放電反応が、前記ラジカル化合物 (I)、(II)、(III) の少なくとも 1 種類と電解質カチオンとの結合を生成する放電反応である、請求項 2 に記載のラジカル電池。

## 【請求項 4】

前記負極が、グラファイト、非晶質カーボン、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、及び、導電性高分子から成る群から選択される 1 種類以上の材料を含む、請求項 1 ~ 3 の何れか一に記載のラジカル電池。

40

## 【請求項 5】

前記 Li 塩が、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、及び、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$  から成る群から選択される 1 種類以上の化合物を含む、請求項 1 ~ 4 の何れか一に記載のラジカル電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は電池に関するものであり、特にエネルギー密度が高く、高容量で安定性に優れたラジカル電池に関する。

## 【0002】

50

**【従来の技術】**

ノート型パソコン、携帯電話などの急速な市場拡大に伴い、これらに用いられるエネルギー密度が大きな小型大容量二次電池への要求が高まっている。この要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体としてその電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発されている。中でも、リチウムイオン二次電池は安定性に優れたエネルギー密度の大きな大容量二次電池として種々の電子機器に利用されている。このようなリチウムイオン二次電池は活物質として正極にリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素を用いたものであり、これら活物質へのリチウムイオンの挿入、脱離反応を利用して充放電を行っている。

**【0003】**

しかしながら、このリチウムイオン二次電池は特に正極に比重の大きな金属酸化物を用いているため、単位質量当たりの二次電池容量は充分とは言えず、より軽量の電極材料を用いて大容量二次電池を開発しようとする試みが検討されてきた。例えば、米国特許第4,833,048号公報、および特許第2715778号公報にはジスルフィド結合を有する有機化合物を正極に用いた二次電池が開示されている。これはジスルフィド結合の生成、解離を伴う電気化学的酸化還元反応を二次電池の原理として利用したものである。この二次電池は硫黄や炭素といった比重の小さな元素を主成分とする電極材料から構成されているため、高エネルギー密度の大容量二次電池という点において一定の効果を奏しているが、解離した結合が再度結合する効率が小さく、充電状態、もしくは放電状態における安定性も不十分である。

**【0004】**

一方、同じく有機化合物を利用した二次電池として、ポリアセチレンやポリアニリン、ポリチアジル等の導電性高分子を電極材料に用いた二次電池が提案されている。これは導電性高分子に対する電解質イオンのドーピング、脱ドーピング反応を利用する二次電池である。ここで述べるドーピング反応とは、導電性高分子に生ずるソリトンやポーラロン等のエキシトンを、酸化もしくは還元し、対イオンで安定化させる反応のことである。また、脱ドーピング反応とはその逆反応に相当し、対イオンによって安定化されたエキシトンを電気化学的に酸化もしくは還元する反応のことを示している。米国特許第4,442,187号公報には、このような導電性高分子を正極もしくは負極の材料とする二次電池が開示されている。この二次電池は、炭素や窒素といった比重の小さな元素のみから構成されたものであり、大容量二次電池として開発が期待された。しかし、導電性高分子には、酸化還元によって生じるエキシトンが電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが相互作用するという性質がある。これは発生するエキシトンの濃度に限界をもたらし、二次電池の容量を制限するものである。このため、導電性高分子を電極材料とする二次電池では軽量化という点では一定の効果を奏しているものの、大容量という点からは不十分である。

**【0005】**

このような課題を解決する目的で、有機ラジカル化合物を電極反応の反応物、もしくは生成物とする電池が提案されている。本発明者らによる欧州特許EP 1 1 2 8 4 5 3 A 2には窒素ラジカル化合物、ニトロキシドラジカル化合物、オキシラジカル化合物を活物質とする二次電池が開示されている。この電池は大容量という点では一定の効果を奏しているが、それ自体の導電率が小さいため、電池の電極として利用するためには比較的多量の導電補助材を加える必要があった。

以上述べてきたように、大容量電池を実現するために、重金属含有活物質を利用しない種々の提案がなされている。しかし、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池は未だ得られていない。

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

上記したように、正極に重金属酸化物を用いるリチウムイオン電池では、元素の比重が大きいため、現状を上回る大容量電池の製造が原理的に困難であった。このため、本発明は、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた新規のラジカル電池を提供することを

10

20

30

40

50

課題としている。

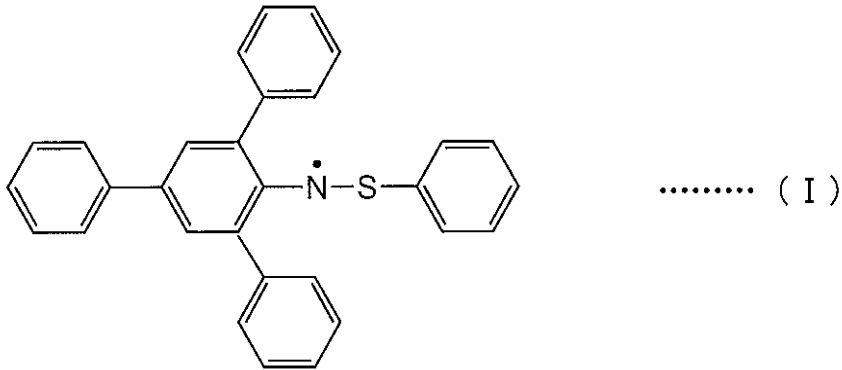
【0007】

【課題を解決するための手段】

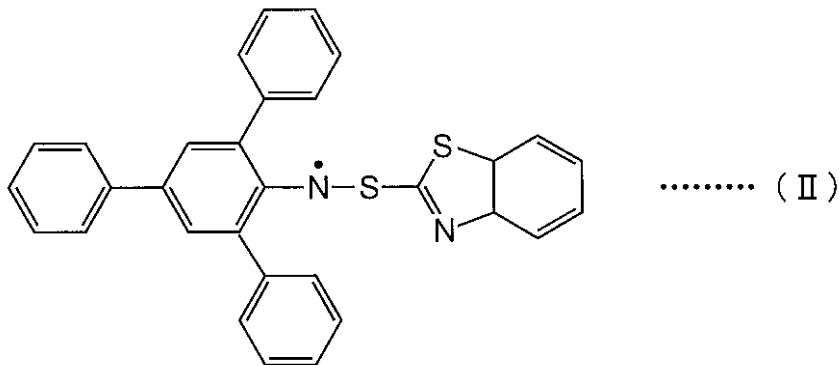
本発明者らは鋭意検討した結果、低原子量の原子のみから構成されているにも関わらず、今までに電池の電極反応として利用されなかった特定の有機化合物を用いた反応、すなわちチアジリ基を有するラジカル化合物を反応物もしくは生成物とする電極反応を利用することにより、優れた電池が得られることを見出した。

すなわち本発明は、少なくとも正極、負極及び電解液を含んで成り、活物質の電極反応を利用する電池において、正極の電極反応が、チアジリ基を有する下記のラジカル化合物 (I)、(II)、(III)：

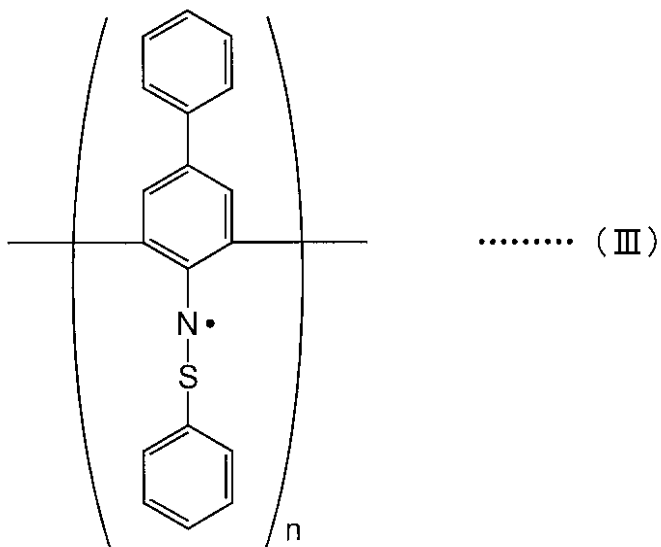
【化3】



【化4】



【化5】



10

20

30

40

50

を反応物もしくは生成物とし、また電解液の支持塩としてLi塩を用いることを特徴とするラジカル電池を提供する。

【0008】

上記ラジカル電池において、上記放電反応が、チアジル基を有するラジカル化合物と電解質カチオンとの結合を生成する放電反応である構成とすることができる。

上記ラジカル電池において、上記チアジル基を有するラジカル化合物がスピン濃度が $10^{21}$  spins/g以上である構成とすることができる。

【0009】

上記ラジカル電池において、上記チアジル基を有するラジカル化合物が中性ラジカル化合物である構成とすることができる。

上記ラジカル電池において、上記チアジル基を有するラジカル化合物が、高分子化合物である構成とすることができる。

上記ラジカル電池において、前記チアジル基を有するラジカル化合物が 1 式で表される基本骨格構造（ただし、 $\Phi$  はアリール基、 $n \geq 1$ ）で表される部分を有する構成とすることができる。

【0010】

【化1】



10

20

【0011】

本発明のチアジル基を有するラジカル化合物は、一般に 1 式で示される基本骨格構造を有する化合物をいうが、この構造に限定されず、 2 式で示される基本骨格構造を有する低分子、および高分子のラジカル化合物あるいはチアジル基を有する黒鉛材料等を含む。

【0012】

【化2】



30

【0013】

本発明のラジカル電池は、正極、負極の少なくとも一方の電極反応がチアジル基を有するラジカル化合物を反応物もしくは生成物とする電極反応であることを特徴としている。ラジカルとは不対電子を有する化学種であり、この化学種を持つ化合物がラジカル化合物である。ラジカルは一般的に、反応性に富んだ化学種であり、各種反応の中間体として発生する不安定なものが多い。これら不安定ラジカルは、周辺物質と結合を作り、ある程度の寿命をもって消失する。ところが、ラジカル化合物の中には、比較的長い時間に亘って安定に存在するものもある。これら安定ラジカル化合物は、例えば有機保護基による立体障

40

【0014】

電池の安定性を考慮すると、ラジカル化合物はラジカルの寿命が長い安定ラジカル化合物であることが望ましい。ラジカルの寿命は長いほど良いが、これはラジカル自体の反応性と共に溶剤等の周囲の環境によっても変化する。ラジカル化合物を一定の環境下で放置しておくと、そのスピン濃度はある値で平衡に達する。しかし周囲物質との反応や自己反応により、その平衡状態におけるスピン濃度は徐々に減少していく。本発明では一般に、平衡状態におけるスピン濃度が $10^{21}$  spin/g 以上である状態が 1 秒以上継続される化合物を安定ラジカル化合物と呼ぶ。

50

## 【0015】

本発明のチアジル基を有するラジカル化合物は質量の小さい元素のみから構成することもでき、その場合には、質量当たりのエネルギー密度が大きな電池を得ることが期待される。しかも、本発明の電池では電極反応において分子構造の大きな変化を伴わないため、充放電サイクルを繰り返しても容量が低下せず、安定性に優れた電池を得ることができる。

電極反応にチアジル基を有するラジカル化合物の反応を利用する本発明によるラジカル電池における該電極反応は、充電反応、放電反応といった電池の動作に直接寄与する反応であり、電池システムの中心的役割を果たす。本発明においては電極反応は、正極、もしくは負極のいずれか一方に限定されず、両極で前記チアジル基を有するラジカル化合物の反応を利用して良い。

10

## 【0016】

二次電池の電極反応は活物質を電気化学的に酸化もしくは還元する反応である。本発明では、電極反応の生成物もしくは反応物がラジカル化合物であることを特徴とするもので、生成物、反応物のいずれかに限定されるものではない。本発明における反応物とは化学反応を起こす物質であり、しかも長時間に亘って安定に存在する物質のことである。一方、生成物とは化学反応の結果生じる物質であり、しかも長時間に亘って安定に存在する物質のことである。よって、電極反応の反応中間体として、ごく一瞬だけラジカルを発生するようなものは、本発明で述べる反応物又は生成物には含まれない。

## 【0017】

従って、本発明の正極及び負極の少なくとも一方の電極反応がチアジル基を有するラジカル化合物を反応物もしくは生成物とする電極反応とは、

(1) チアジル基を有するラジカル化合物が正極の充電反応の反応物、もしくは正極の放電反応の生成物であるもの

(2) チアジル基を有するラジカル化合物が正極の充電反応の生成物、もしくは正極の放電反応の反応物であるもの

(3) チアジル基を有するラジカル化合物が負極の充電反応の反応物、もしくは負極の放電反応の生成物であるもの

(4) チアジル基を有するラジカル化合物が負極の充電反応の生成物、もしくは負極の放電反応の反応物であるものがある。

20

30

## 【0018】

一般に、電池が動作している時には、正極および負極の両方で電極反応が起きている。本発明は、これら正極もしくは負極での電極反応にチアジル基を有するラジカル化合物が直接寄与することを特徴とするもので、正極もしくは負極のいずれかに限定されるものではない。しかしエネルギー密度の観点から、特に正極での電極反応において生成物もしくは反応物がチアジル基を有するラジカル化合物であることが好ましい。さらに安定性の観点から、正極での電極反応のうち、放電時の電極反応が、ラジカル化合物を反応物とする電極反応であることが特に好ましい。しかも、この反応の生成物が電解質カチオンとの結合を形成する反応であれば、更なる安定性の向上が期待される。本発明ではこれら電解質カチオンは特に限定されないが、容量の点から特にリチウムイオンが好ましい。

本発明におけるチアジル基を有するラジカル化合物のスピン濃度は特に限定されない。しかし容量の点から、スピン濃度は常に $10^{19}$  spin/g以上に保たれていることが好ましく、さらに $10^{21}$  spin/g以上に保たれていることがより好ましい。前述したように、ラジカル化合物のスピン濃度は、例えば電子スピン共鳴スペクトル等によって評価することができる。また、チアジル基を有するラジカル化合物の荷電状態は、充放電反応の容易さの点から、中性であることが好ましい。

40

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

次に本発明によるラジカル電池の実施態様を図面に基づいて説明する。

図1は、本発明のラジカル電池の第1実施態様を示す概略図、図2は、本発明のラジカル

50

電池の第2実施態様を示す概略断面図である。

【0020】

図1に示されたラジカル電池は、負極集電体1を有し負極端子2に接続された負極層3と正極集電体を有し正極端子4に接続された正極層(図に現れない)とを電解質を含むセパレーター5を介して重ね合わせた構成を有し、負極層3及び/又は正極層に用いられる活物質をチアジル基を有するラジカル化合物としている。

【0021】

図2の積層型電池は、負極集電体11、負極層12、電解質を含むセパレーター13、正極層14及び正極集電体15を順に重ね合わせた構造を有し、その上下面は外装フィルム16で被覆され、前記負極層12及び正極層14の少なくともいずれか一方が活物質としてチアジル基を有するラジカル化合物を含有している。前記負極層12及び正極層14からは、それぞれ負極端子17及び正極端子18が延出されている。本発明では正極層、および負極層の積層方法は特に限定されず、多層積層、集電体の両面に積層したものを組み合わせたものや巻回したもの等が利用できる。

【0022】

本発明は正極層と負極層の両方、およびどちらか一方にチアジル基を有するラジカル化合物からなる活物質を用いるが、該活物質をどちらか一方に用いた場合には、もう一方の電極層に電池の活物質として従来公知のものが利用できる。例えば負極層にラジカル化合物を用いる場合には、正極層として金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、導電性高分子等が公知の活物質として挙げられる。ここで、金属酸化物としては例えば $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 2$ ) 等のマンガン酸リチウムあるいはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、あるいは $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 2$ ) 等が、また、導電性高分子としてはポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等が挙げられる。本発明ではこれらの正極層材料を単独、もしくは組み合わせて使用することもできる。また、従来公知の活物質とラジカル化合物とを混合して複合活物質として用いてもよい。

【0023】

一方、正極にチアジル基を有するラジカル化合物を用いた場合には負極としてグラファイトや非晶質カーボン、リチウム金属やリチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、導電性高分子等が利用できる。

本発明ではチアジル基を有するラジカル化合物を含む電極層を形成する際に、インピーダンスを低下させる目的で、補助導電材やイオン伝導補助材を混合させても良い。これらの材料としては、補助導電材として、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、もしくはポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が、また、イオン伝導補助材として、高分子ゲル電解質、もしくは高分子固体電解質が挙げられる。

【0024】

本発明では、各構成材料間の結びつきを強めるために、結着剤を用いても良い。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライド-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-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン・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、ポリイミド等の樹脂バインダーが挙げられる。

本発明では、電極反応を潤滑に行うために、触媒を用いても良い。触媒としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子、ピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、アクリジン誘導体等の塩基性化合物、金属イオン錯体等が挙げられる。

【0025】

本発明では負極集電体、正極集電体として、ニッケルやアルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、ステンレス等の金属箔や金属平板、メッシュ状電極、炭素電極等を用いることができる。また、集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させたりしてもよい。一方、上記の正極、および負極が接触しないように多孔質フィルムから

10

20

30

40

50

なるセパレーターや不織布を用いることもできる。

本発明において電解質は、負極層と正極層の両極間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S / cm}$ の電解質イオン伝導性を有している。本発明では、電解質として、例えば電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。このような溶剤としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒が挙げられる。本発明ではこれらの溶剤を単独もしくは2種類以上混合して用いることもできる。

#### 【0026】

前記電解質塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等が挙げられる。

また、本発明では電解質として固体電解質を用いても良い。これら固体電解質に用いられる高分子としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリロニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体などが挙げられる。これらの高分子に電解液を含ませてゲル状にしたものを用いても、高分子のみでそのまま用いても良い。

#### 【0027】

本発明における電池の形状は従来公知の方法を用いることができる。電池形状としては、電極積層体、あるいは巻回体を金属ケース、樹脂ケース、あるいはアルミニウム箔などの金属箔と合成樹脂フィルムからなるラミネートフィルム等によって封止したものが挙げられる。また外観としては、円筒型、角型、コイン型、およびシート型等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明における電池の製造方法としては従来公知の方法を用いることができる。例えば、活物質に溶剤を加えスラリー状にして電極集電体に塗布し、対極、セパレータを挟んで積層または巻回して外装体で包み、電解液を注入して封止するといった方法である。電池を製造する際には、チアジル基を有するラジカル化合物そのものを用いて電池を製造する場合と、電池反応によってチアジル基を有するラジカル化合物に変化する化合物を用いて電池を製造する場合とがある。これら電池反応によってラジカル化合物に変化する化合物の例としては、ラジカル化合物を還元したアニオンのリチウム塩やナトリウム塩などが挙げられる。本発明では、これらのように、電池反応の結果チアジル基を有するラジカル化合物に変化する化合物を用いて電池を製造してもよい。

#### 【0028】

##### [実施例]

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0029】

##### 実施例1

2,4,6-トリフェニルアニリンとベンゼンスルフェニルクロライドを無水テトラヒドロフラン中、トリエチルアミン存在下で反応させ、生成物をトルエン中、二酸化鉛で酸化して、チアジル基を有するラジカル化合物であるN-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルア

10

20

30

40

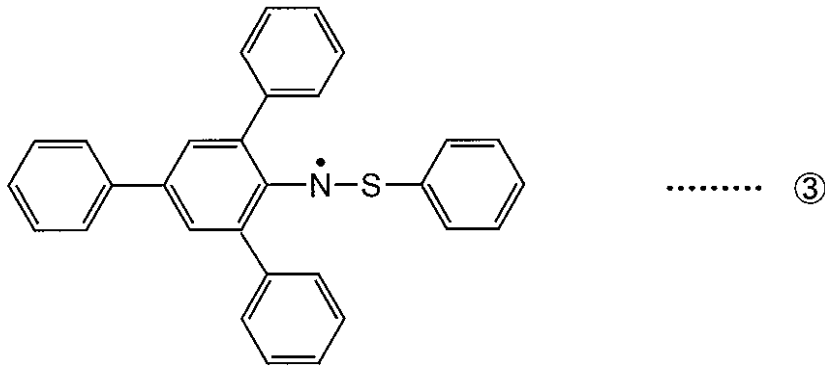
50



ニリノラジカル ( 3 式 ) を合成した。

【 0 0 3 0 】

【 化 3 】



10

【 0 0 3 1 】

次に、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体60mgに 1 mol/lのLiPF<sub>6</sub>電解質塩を含むエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶液 ( 混合比1 : 1 ) からなる電解液140mg を混合し、テトラヒドロフラン ( T H F ) 1130mgを加えて室温で溶解させ、ゲル電解質のT H F 溶液を作成した。

20

【 0 0 3 2 】

続いて、ガス精製装置を備えたアルゴンドライボックス中で、ガラス製容器に上述の通り合成したチアジル基を有するラジカル化合物、N-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカル、60mgを入れ、補助導電材としてグラファイト粉末60mgを加え、さらにイオン伝導補助材として前述のゲル電解質T H F 溶液200mgを加えて混合した。その後、テトラヒドロフラン1000mg を加えて全体が均一になるまで数分間さらに混合したところ、黒色のスラリーが得られた。得られたスラリー200mg を、リード線を備えたアルミニウム箔 ( 面積 : 1.5cm × 1.5cm、厚さ : 100 μm ) の表面に滴下し、ワイヤーバーで全体が均一な厚さとなるように展開した。室温で60分放置したところ、溶剤のテトラヒドロフランが気化し、アルミニウム箔上にN-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含む有機化合物の層が形成された。この塗膜の一部を取って電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は10<sup>21</sup> spin/g以上であり、初期状態でラジカルを形成していることがわかった。

30

【 0 0 3 3 】

次に、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体600 mgに 1 mol/lのLiPF<sub>6</sub>電解質塩を含むエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶液 ( 混合比1 : 1 ) からなる電解液1400 mg を混合し、テトラヒドロフラン11.3 gを加えて室温で攪拌した。フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体が溶解した後、段差をつけたガラス板上に塗布し、厚さが1 mmとなるようにした。1時間ほど放置し、溶剤のT H F を自然乾燥させると、ガラス板上に厚さ150 μmほどのゲル電解質膜が得られた。

40

次に、上記のN-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含む有機化合物の層を形成したアルミニウム箔に、2.0 cm × 2.0 cmに切り出したゲル電解質膜を積層し、さらに、リード線を備えたりチウム張り合わせ銅箔 ( リチウム膜厚30 μm、銅箔の膜厚20 μm ) を重ね合わせた。全体を厚さ5 mm のポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えて電池を作製した。

【 0 0 3 4 】

以上のように作製した電池に対して、N-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含む有機化合物の層を形成したアルミニウム箔を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1 mA の定電流で放電を行った。その結果、1.8 V付近に電圧平坦部が認

50

められ、電池として動作していることがわかった。また、放電後の試料からN-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含む化合物の層を一部切り取り、電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は $10^{19}$  spin/g以下であった。このことから、N-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルは放電が終わった状態において、リチウムイオンとの結合を形成し、ラジカルが消失したものと考えられた。さらに同様にして電池を作製し、充放電に伴う電圧の変化を測定した。その結果、充放電を繰り返しても放電曲線に平坦部が認められ、二次電池としても動作していることがわかった。

【0035】

比較例 1

実施例 1 のガラス製容器にN-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含まない以外は実施例 1 と同様の方法で補助導電材、イオン伝導補助材、およびエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶液、テトラヒドロフランを加えて混合し、黒色のスラリーを得た。その後、実施例 1 と同様の方法でアルミニウム箔上にN-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含まない化合物の層を形成した。この層の一部を取って電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は $10^{19}$  spin/g以下であり、ラジカル濃度は小さいことがわかった。

【0036】

次に、上記のN-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含まない化合物の層を形成したアルミニウム箔に、実施例 1 のゲル電解質膜を積層し、さらに実施例 1 のリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせた。最後に実施例 1 と同様に全体をポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えて電池とした。

以上のように作製した電池に対して、N-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含まない化合物の層を形成したアルミニウム箔を正極、リチウム貼り合せ銅箔を負極として、0.1 mA の定電流で放電を行ったところ、電圧1.0 V以上の部分に平坦部は認められなかった。また、0.1 mA の定電流を流し充電を試みたところ、電圧は瞬間的に上昇して3.0 Vを越え、再び放電しても電圧曲線に平坦部は認められなかった。このことから、この電池の構成は二次電池として動作しないことがわかった。

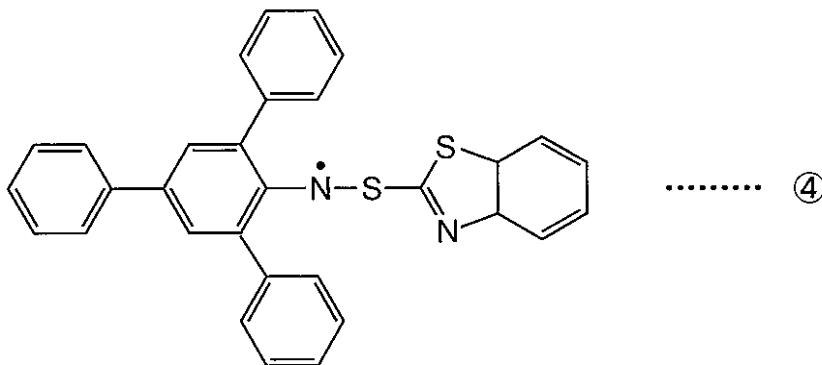
【0037】

実施例 2

2,4,6-トリフェニルアニリンとベンゾチアゾールスルフェニルクロライドを無水テトラヒドロフラン中、トリエチルアミン存在下で反応させ、生成物をトルエン中、二酸化鉛で酸化して、4 式のチアジル基を有するラジカル化合物、N-(ベンゾチアゾールチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを合成した。

【0038】

【化4】



【0039】

次いで、実施例1のガラス製容器に実施例1のN-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルに代えて、N-(ベンゾチアゾ-ルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを用いる以外は実施例1と同様の方法で補助導電材、イオン伝導補助材、およびエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶液、テトラヒドロフランを加えて混合し、黒色のスラリーを得た。その後、実施例1と同様の方法でアルミニウム箔上にN-(ベンゾチアゾ-ルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含む化合物の層を形成した。この層の一部を切り取って電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は $10^{21}$  spin/g以上であり、初期状態でラジカルを形成していることがわかった。

次に、上記のN-(ベンゾチアゾ-ルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含む化合物の層を形成したアルミニウム箔に、実施例1のゲル電解質膜、およびリチウム張り合わせ銅箔を順に重ね合わせた。最後に実施例1と同様に全体をポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えて電池の構成とした。

#### 【0040】

以上のように作製した電池に対して、N-(ベンゾチアゾ-ルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含む化合物の層を形成したアルミニウム箔を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1 mAの定電流で放電を行った。その結果、1.6V付近に電圧の平坦部が認められ、電池として動作していることがわかった。また、放電後の試料からN-(ベンゾチアゾ-ルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルを含む化合物の層を一部切り取り、電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は $10^{19}$  spin/g以下であった。このことから、N-(ベンゾチアゾ-ルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルは放電が終わった状態において、リチウムイオンとの結合を形成し、ラジカルが消失したものと考えられた。

さらに実施例1と同様の方法で充放電に伴う電池電圧の変化を測定した。その結果、充放電を繰り返しても放電曲線に平坦部が認められ二次電池としても動作していることがわかった。

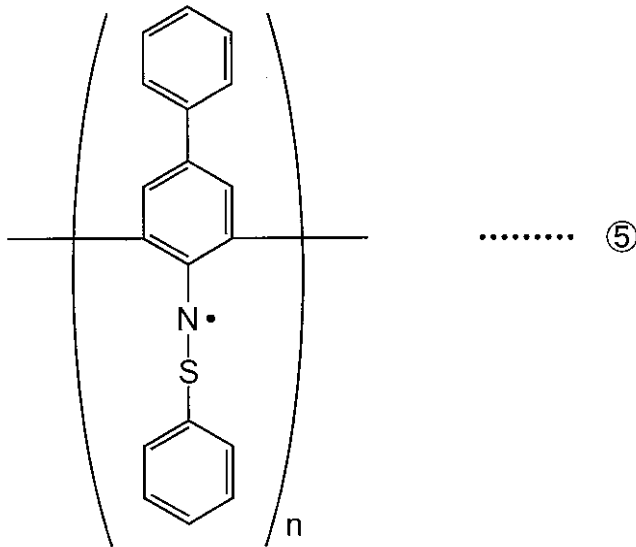
#### 【0041】

##### 実施例3

ジフェニルアミンのジクロロメタン溶液にベンゼントリメチルアンモニウムトリプロマイドを加えて室温で3時間反応させ、得られた生成物を蒸発乾固させ、ヘキサン-トルエン溶液から再結晶化して2,10-ジプロモ-ジフェニルアミンを得た。この化合物とベンゼンスルフェニルクロライドを無水テトラヒドロフラン中、トリエチルアミン存在下、0℃で2時間反応させた。次いで、生成物を蒸発乾固させ、トルエンを流出溶媒としてカラム分離し、エタノール溶液から再結晶化した。得られた化合物を乾燥THFに溶解し、マグネシウムリボンを加えて激しく攪拌して、塩化ニッケル/2,2'-ビピリジン錯体を加えた。この混合物を10時間還流した後、エタノール中に投入して析出物を得た。次いで、析出物をトルエン中、二酸化鉛で酸化した。得られた生成物はIR、およびNMRの結果より、5式のチアジル基を有する高分子ラジカル化合物と推定された。

#### 【0042】

##### 【化5】



10

## 【0043】

次いで、実施例1のガラス製容器に実施例1のN-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルに代えて、上述の高分子ラジカル化合物を用いる以外は実施例1と同様の方法で補助導電材、イオン伝導補助材、およびエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶液、テトラヒドロフランを加えて混合し、黒色のスラリーを得た。その後、実施例1と同様の方法でアルミニウム箔上に高分子ラジカル化合物を含む層を形成した。この層の一部を切り取って電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は $10^{21}$  spin/g以上であり、初期状態でラジカルを形成していることがわかった。

20

## 【0044】

次に、上記の高分子ラジカルを含む化合物の層を形成したアルミニウム箔に、実施例1のゲル電解質膜、およびリチウム張り合わせ銅箔を順に重ね合わせた。最後に実施例1と同様に全体をポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えて電池の構成とした。

30

以上のように作製した電池に対して、高分子ラジカルを含む化合物の層を形成したアルミニウム箔を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1 mAの定電流で放電を行った。その結果、1.6 V付近に電圧の平坦部が認められ、電池として動作していることがわかった。また、放電後の試料から高分子ラジカルを含む化合物の層を一部切り取り、電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は $10^{19}$  spin/g以下であった。このことから、使用した高分子ラジカルは放電が終わった状態において、リチウムイオンとの結合を形成し、ラジカルが消失したものと考えられた。

さらに実施例1と同様の方法で充放電に伴う電池電圧の変化を測定した。その結果、充放電を繰り返しても放電曲線に平坦部が認められ二次電池としても動作していることがわかった。

40

## 【0045】

## 実施例4

ガラス製容器に天然黒鉛0.8 gを入れ、クロロホルム50 mLを加えて分散させた。この溶液に0.8 gの $S_3N_3Cl_3$ 、および2.1 gの $SbCl_3$ を添加し、24時間還流させた。反応終了後、ろ別し、減圧乾燥して生成物を得た。IRおよび元素分析の結果、生成物はチアジル基を有する黒鉛材料であることがわかった。

次いで、実施例1のガラス製容器に実施例1のN-(フェニルチオ)-2,4,6-トリフェニルアニリノラジカルに代えて、上述のチアジル基を有する黒鉛材料を用いる以外は実施例1と同様の方法で補助導電材、イオン伝導補助材、およびエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート混合溶液、テトラヒドロフランを加えて混合し、黒色のスラリーを得た。その

50

後、実施例 1 と同様の方法でアルミニウム箔上にチアジル基を有する黒鉛材料を含む層を形成した。この層の一部を切り取って電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は $10^{21}$  spin/g以上であり、初期状態でラジカルを形成していることがわかった。

【 0 0 4 6 】

次に、上記のチアジル基を有する黒鉛材料を含む化合物の層を形成したアルミニウム箔に、実施例 1 のゲル電解質膜、およびリチウム張り合わせ銅箔を順に重ね合わせた。最後に実施例 1 と同様に全体をポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えて電池の構成とした。

以上のように作製した電池に対して、チアジル基を有する黒鉛材料を含む化合物の層を形成したアルミニウム箔を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1 mAの定電流で放電を行った。その結果、1.4 V付近に電圧の平坦部が認められ、電池として動作していることがわかった。また、放電後の試料から高分子ラジカルを含む化合物の層を一部切り取り、電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、スピン濃度は $10^{19}$  spin/g以下であった。このことから、使用したチアジル基を有する黒鉛材料は放電が終わった状態において、リチウムイオンとの結合を形成し、ラジカルが消失したものと考えられた。

さらに実施例 1 と同様の方法で充放電に伴う電池電圧の変化を測定した。その結果、充放電を繰り返しても放電曲線に平坦部が認められ二次電池としても動作していることがわかった。

【 0 0 4 7 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の電池は正極、負極の少なくとも一方の電極反応がチアジル基を有するラジカル化合物を反応物もしくは生成物とするため、軽くて安全な元素から構成される電極を作製することが可能となり、エネルギー密度が高く、高容量で安定性に優れた電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のラジカル電池の第 1 実施態様を示す概略図である。

【図 2】本発明のラジカル電池の第 2 実施態様を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 ... 負極集電体
- 2 ... 負極端子
- 3 ... 負極層
- 4 ... 正極端子
- 5 ... セパレーター
- 11... 負極集電体
- 12... 負極層
- 13... セパレーター
- 14... 正極層
- 15... 正極集電体
- 16... 外装フィルム
- 17... 負極端子
- 18... 正極端子

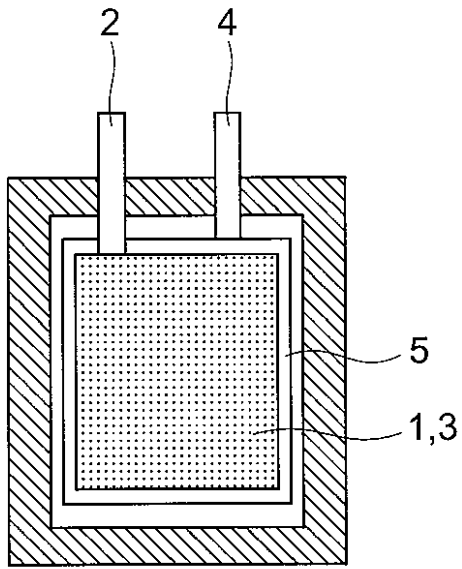
10

20

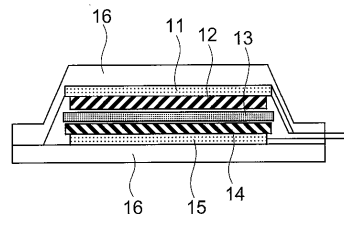
30

40

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 須黒 雅博  
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 中原 謙太郎  
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 入山 次郎  
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 近野 光知

- (56)参考文献 特開平03-163753(JP,A)  
国際公開第00/036044(WO,A1)  
特開昭59-049155(JP,A)  
特開平02-295063(JP,A)  
特開2001-118565(JP,A)  
特開2002-110168(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/02~4/62  
H01M 10/40