

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5402216号  
(P5402216)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int. Cl. F 1  
 HO 1 M 10/0568 (2010.01) HO 1 M 10/0568  
 HO 1 M 10/052 (2010.01) HO 1 M 10/052

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-109143 (P2009-109143)	(73) 特許権者	507151526
(22) 出願日	平成21年4月28日(2009.4.28)		株式会社GSユアサ
(62) 分割の表示	特願2003-97177 (P2003-97177) の分割		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
原出願日	平成15年3月31日(2003.3.31)	(72) 発明者	中川 裕江
(65) 公開番号	特開2009-170431 (P2009-170431A)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 株式会社ジーエス・ユアサコー ポレーション内
(43) 公開日	平成21年7月30日(2009.7.30)	(72) 発明者	温田 敏之
審査請求日	平成21年5月12日(2009.5.12)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 株式会社ジーエス・ユアサコー ポレーション内
		審査官	石井 徹

最終頁に続く

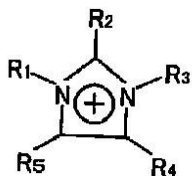
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

五員環または六員環からなる芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンと、リチウムカチオンと、アニオンとを含有する非水電解質が用いられ、正極と負極を具備した非水電解質電池において、前記負極は、電池内において1.0V (v.s. Li/Li<sup>+</sup>) 以下の電位で作動するものであり、前記非水電解質は、含窒素有機物アニオンである  $N(C_n F_{2n+1} SO_2)(C_m F_{2m+1} SO_2)^-$  (但し、nは1以上4以下の整数、mは1以上4以下の整数) と無機アニオンとを含有していることを特徴とする非水電解質二次電池 (但し、前記環状四級アンモニウム有機物カチオンが (化学式11))

【化11】



(式中、R1とR3はそれぞれ炭素数1~8のアルキル基であり、R2、R4およびR5は水素または炭素数1~3のアルキル基)

で示されるものであり、且つ、前記含窒素有機物アニオンが  $(C_2 F_5 SO_2)_2 N^-$  で

あるものを除く。 )。

【請求項 2】

前記含窒素有機物アニオンが  $(CF_3SO_2)_2N^-$  である請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質を改良した非水電解質電池に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年、高性能化、小型化が進む電子機器用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などとして、高エネルギー密度が得られる種々の非水電解質を用いた非水電解質電池が注目されている。

【0003】

現在、一般に市販されているリチウムイオン電池は、正極にリチウムコバルト酸化物 ( $LiCoO_2$ ) を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料を用い、非水電解質として例えばエチレンカーボネートやジエチルカーボネート等の常温で液体の有機溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液が用いられている。

20

【0004】

一方、常温溶融塩を非水電解質として用いたリチウムイオン電池がある。例えば、特許文献 1 には、イミダゾリウムカチオンに代表される芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンからなる常温溶融塩と、リチウム塩を含有した非水電解質を用い、負極に、リチウムチタン酸化物のように作動電位が金属リチウムの電位に対して 1 V よりも貴となる負極活物質を用いた電池が提案されている。この技術によれば、電解質が難燃性であるため特に高度な安全性を要求される用途に適した電池が得られる。

【0005】

特許文献 2 ~ 4 には、同様の常温溶融塩を用いた電池の負極に炭素材料を用いた電池が記載されている。しかしながら、イミダゾリウムカチオンに代表される芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンからなる常温溶融塩を非水電解質として用いた場合には、該非水電解質が 1 V ( $v.s. Li/Li^+$ ) 以下の電位で分解されやすく、負極を 1 V ( $v.s. Li/Li^+$ ) 以下で作動させると電池性能が著しく劣るものとなっていた。このため、前記特許文献 1 にも記載されているように、リチウムチタン酸化物のように作動電位が金属リチウムの電位に対して 1 V よりも貴となる負極活物質を用いる必要があった。従って、炭素材料等の 1 V ( $v.s. Li/Li^+$ ) 以下の電位で作動する負極活物質を負極に用いると良好な性能の電池とすることができないので、エネルギー密度の高い電池が得られないといった問題点があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2001 - 319688 号

【特許文献 2】特開平 10 - 92467 号

【特許文献 3】特開平 11 - 86905 号

【特許文献 4】特開平 11 - 260400 号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】溶融塩・熱技術研究会編「溶融塩・熱技術の基礎」アグネ技術センター出版、1993 年、313 p (ISBN 4 - 900041 - 24 - 6)

40

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、常温溶融塩を非水電解質に用いることで得られる高い安全性を確保しながらも、高いエネルギー密度を有した非水電解質電池を提供することを、一の目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討したところ、非水電解質が含有するアニオンの種類を特定のものとした場合、実に驚くべきことに、負極を従来用いることのできなかつた卑な電位で作動させた場合においても、常温溶融塩を含有している非水電解質の分解が大きく抑制できることを見だし、本発明に至った。即ち、本発明の構成は次の通りである。但し、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の成否は、本発明を制限するものではない。

## 【0010】

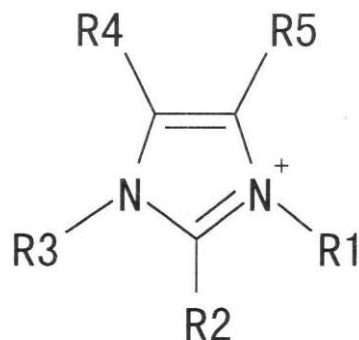
本発明は、五員環または六員環からなる芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンと、リチウムカチオンと、アニオンとを含有する非水電解質が用いられ、正極と負極を具備した非水電解質電池において、前記負極は、電池内において $1.0\text{ V (v.s. Li/Li}^+)$ 以下の電位で作動するものであり、前記非水電解質は、含窒素有機物アニオンである $\text{N(C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)^-$ （但し、 $n$ は1以上4以下の整数、 $m$ は1以上4以下の整数）と無機アニオンとを含有していることを特徴とする非水電解質二次電池である。

## 【0012】

前記環状四級アンモニウム有機物カチオンは、(化学式1)の構造を有するイミダゾリウムカチオン、(化学式2)の構造を有するピロリウムカチオン、(化学式3)の構造を有するピラゾリウムカチオン、及び、(化学式4)の構造を有するピリジニウムカチオンから構成される群から選択される1種以上とすることができる。

## 【0013】

## 【化5】



(化学式1)

(ただし、 $R_1$ 、 $R_3$ は、炭素数1～6のアルキル基、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基のいずれかである。)

## 【0014】

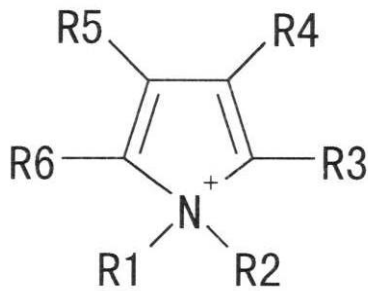
10

20

30

40

【化6】



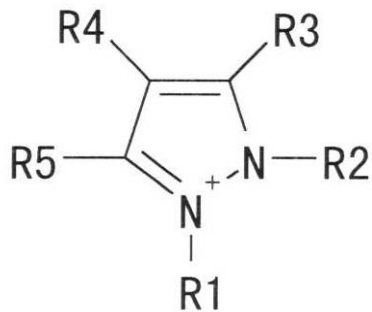
(化学式2)

10

(ただし、R1、R2は、炭素数1～6のアルキル基、R3～R6は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基のいずれかである。)

【0015】

【化7】



(化学式3)

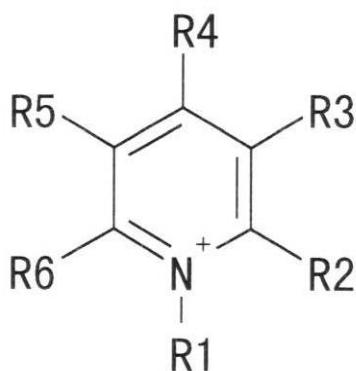
20

(ただし、R1、R2は、炭素数1～6のアルキル基、R3～R5は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基のいずれかである。)

【0016】

30

【化8】



(化学式4)

40

(ただし、R1は、炭素数1～6のアルキル基、R2～R6は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基のいずれかである。)

【0019】

即ち、本発明によれば、芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンを電解質に用いた非水電解質電池において、含窒素有機物アニオンである  $N(C_n F_{2n+1} S O_2)(C_m F_{2m+1} S O_2)^-$  (但し、 $n$ は1以上4以下の整数、 $m$ は1以上4以下の整数) を電解質に含有させることにより、従来電池内で負極電位を  $1V (v.s. Li/Li^+)$  以下とした場合にみられた著しい電解質の分解を顕著に抑制することができ

50

る。

【0020】

この原因については必ずしも明らかではないが、電池を組み立てて最初に行う初充電の過程で、含窒素有機物アニオンが負極表面で良好な保護被膜を形成し、この保護被膜が前記芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンの分解を抑制しているものと推察される。

【0021】

即ち、一般的なりチウムイオン電池においては、主に電解質を構成している有機溶媒が卑な電位  $1\text{V} (v.s. Li/Li^+)$  以下の負極表面で分解してできた被膜が、負極における電解質のさらなる分解を抑制していると考えられている。一方、芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンからなる常温溶融塩を電解質に用いた場合には、前記芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンが同様に卑な電位の負極表面で分解し、保護被膜を形成するが、このときの保護被膜は、芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンのさらなる分解を十分に抑制できる被膜を形成しないため、初充電の進行に合わせて常温溶融塩を含む電解質の分解の進行が進むと考えられる。ところが、本発明によれば、非水電解質が含窒素有機物アニオンを含むことにより、良好な保護被膜が生成し、これにより、芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンの分解が抑制されるため、負極を  $1\text{V} (v.s. Li/Li^+)$  以下で作動させても良好な性能を発揮させることができたものと考えられる。

【0022】

本発明電池の電解質には、一般的なりチウムイオン電池に用いられるような有機溶媒をさらに含有していてもよい。このとき、前記有機溶媒として誘電率35以上のものを選択して用いることにより、本発明の効果をより有効に発揮できることから好ましい。

【0023】

前記誘電率が35以上の有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、テトラメチレンスルフォン、ジメチルスルフォキシド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでも、前記誘電率が35以上の有機溶媒としてエチレンカーボネートを少なくとも用いるようにすることが上記効果の点で好ましい。

【0024】

この作用機構については必ずしも明らかではないが、エチレンカーボネートに代表される誘電率が35以上の有機溶媒が含窒素有機物アニオンと共に電解質中に存在することにより、前記初充電時に負極表面上に形成される保護被膜がより良好なものとなり、芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンの分解がより効果的に抑制されるためと推察される。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、芳香族性環を有する環状四級アンモニウムカチオンからなる常温溶融塩を非水電解質に用いながらも、負極を  $0 \sim 1.0\text{V}$  の電位領域で高性能に作動させることができるので、常温溶融塩を非水電解質に用いることで得られる高い安全性を確保しながらも、高いエネルギー密度を有した非水電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の非水電解質電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下に、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの記述により限定されるものではない。

【0028】

先ず、本発明の非水電解質電池に用いる常温溶融塩について詳述する。

## 【0029】

本願明細書において、常温溶融塩とは、常温において少なくとも一部が液状を呈する塩をいう。常温とは、電池が通常作動すると想定される温度範囲であり、上限が100程度、場合によっては60程度であり、下限が-50程度、場合によっては-20程度である。一方、非特許文献1に記載されているような、各種電析などに用いられる $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ などの無機系溶融塩は、融点が300以上のものが大半であり、通常電池が作動すると想定される温度範囲内で液状を呈するものではなく、本発明における常温溶融塩には含まれない。

## 【0030】

本発明に係る非水電解質電池は、常温溶融塩を用いているので、常温で液状でありながら揮発性がほとんどなく、かつ、難燃性もしくは不燃性を有するといった常温溶融塩の特性を確実に備えたものとなるので、過充電、過放電やショートなどのアブユース時における安全性および高温環境下における安全性に優れたものとなる。

10

## 【0031】

(化学式1)で示されるイミダゾリウムカチオンとしては、例えば、ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1、3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオンなどが、トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1、2、3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1、2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1、2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2、3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

## 【0032】

(化学式2)で示されるピロリウムカチオンとしては、例えば、1,1-ジメチルピロリウムイオン、1-エチル-1-メチルピロリウムイオン、1-メチル-1-プロピルピロリウムイオン、1-ブチル-1-メチルピロリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0033】

(化学式3)で示されるピラゾリウムカチオンとしては、例えば、1,2-ジメチルピラゾリウムイオン、1-エチル-2-メチルピラゾリウムイオン、1-プロピル-2-メチルピラゾリウムイオン、1-ブチル-2-メチルピラゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

## 【0034】

(化学式4)で示されるプリジニウムカチオンとしては、N-メチルプリジニウムイオン、N-エチルプリジニウムイオン、N-プロピルプリジニウムイオン、N-ブチルプリジニウムイオン、1-エチル-2-メチルプリジニウムイオン、1-ブチル-4-メチルプリジニウムイオン、1-ブチル-2、4-ジメチルプリジニウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0035】

本発明電池の電解質には、少なくとも一種以上の含窒素有機物アニオンを含有していなければならない。本発明においては、含窒素有機物アニオンは、 $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)^-$ 、(但し、 $n$ は1以上4以下の整数、 $m$ は1以上4以下の整数)とする。このような含窒素有機物アニオンとしては、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)^-$ が例示され、このようなアニオンは入手が容易であり、好ましい。

40

## 【0036】

本発明電池の電解質には、少なくとも一種以上の含窒素有機物アニオン以外の無機アニオンが共存していなければならない。なかでも、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、等の無機アニオンが共存していることにより、集電体(特にアルミニウム)の腐食を防止できることから、好ましい。特に前記腐食防止効果は、含窒素有機物アニオンに $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ を含んでいる場合に特に顕著に発揮される。

50

## 【0037】

本発明電池の電解質は、前記した含窒素有機物アニオンや無機アニオン以外のアニオンが共存していてもよい。例えば、 $C(CF_3SO_2)_3^-$ 、 $C(C_2F_5SO_2)_3^-$ 等であってもよい。

## 【0038】

本発明電池の電解質を上記したように構成することにより、常温溶融塩を用いながらも、負極に、電池内において $1.0V(v.s. Li/Li^+)$ 以下の電位で作動する活物質を用いても良好な電池性能が発揮されるようになる。換言すれば、本発明電池においては、電池の充放電を行ったときに、負極の電位が $0V \sim 1.0V$ の範囲で変化するように電池設計を行うことが極めて好ましい。これにより、常温溶融塩を用いながらも高い端子電圧を取り出すことができ、安定して用いることのできる電池を提供することができる。

10

## 【0039】

本発明電池の負極に用いることのできる前記「電池内において $1.0V(v.s. Li/Li^+)$ 以下の電位で作動する活物質」としては、特に限定されるものではないが、本発明によれば、負極活物質を $1V(v.s. Li/Li^+)$ 以下の電位で良好に作動させることができるので、本発明電池の負極に用いる負極活物質は、その活物質の放電曲線の平坦部を $1V(v.s. Li/Li^+)$ 以下に有するものを選択することが好ましい。即ち、電池の有効な放電過程において負極が推移する電位の主要部が $1V(v.s. Li/Li^+)$ 以下となる活物質が好ましい。具体的には、その負極活物質が全電位領域で放出しうるリチウムイオン量を $Q_1$ とし、その負極活物質が $1V(v.s. Li/Li^+)$ の電位領域で放出しうるリチウムイオン量を $Q_2$ としたとき、 $Q_2/Q_1$ の値が、少なくとも $0.2$ 以上、好ましくは $0.5$ 以上、さらに好ましくは $0.8$ 以上である負極活物質が好ましい。

20

## 【0040】

本発明電池に用いることのできる負極活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金（リチウム - アルミニウム、リチウム - 鉛、リチウム - スズ、リチウム - アルミニウム - スズ、リチウム - ガリウム、およびウッド合金等のリチウム金属含有合金）の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。

## 【0041】

これらの中でも炭素材料を用いることが好ましい。これは次の理由による。炭素材料は電池組み立て時に示す電位が $1.0V(v.s. Li/Li^+)$ を大きく超え、芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンの分解が開始する電位（約 $1.1V$ ）より貴であり、電池の組立後最初に行う初充電の過程で負極電位が徐々に卑な方向へ変化し、この過程で前記保護被膜が形成される。そのため、初充電の条件（初充電レート、初充電電流波形、初充電プロセス（間欠充電など）、初充電温度、等）を工夫することにより、前記保護被膜の物性を任意に設計することができるので、極めて好ましい。

30

## 【0042】

同様の理由から、ケイ素を主体とする負極活物質もまた、保護被膜の物性を任意に設計することができる点で好ましい。

40

## 【0043】

一方、金属リチウムやリチウム合金を用いると、見かけの初期効率の値は高く観察されるものの、初充電の過程で前記したような被膜が急速に生成するため、芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンの分解を有効に抑制し得る保護被膜とはなり難い。さらに充放電サイクルを繰り返すたびに前記被膜の構築・崩壊が繰り返されるため、繰り返し充放電サイクル性能に劣るものとなりやすい。

## 【0044】

前記炭素材料としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛等のグラファイトが好ましい。特に、負極活物質粒子表面を不定形炭素等で修飾してあるグラファイトは、充電中のガス発生が少ないことから望ましい。

50

## 【0045】

以下に、好適に用いることのできるグラファイトのエクス線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔 (d002) 0.333 ~ 0.350 nm

a 軸方向の結晶子の大きさ  $L_a$  20 nm 以上

c 軸方向の結晶子の大きさ  $L_c$  20 nm 以上

真密度 2.00 ~ 2.25 g/cm<sup>3</sup>

## 【0046】

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解質の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、およびウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極活物質として使用可能である。

## 【0047】

正極については、特に限定されるものではない。例えば、リチウム含有遷移金属酸化物で構成された電極が好適に使用される。また、リチウム含有遷移金属酸化物、リチウム含有リン酸塩、リチウム含有硫酸塩などを単独あるいは混合して用いてもよい。リチウム含有遷移金属酸化物としては、Li-Co系複合酸化物、Li-Mn系複合酸化物、Li-Ni系複合酸化物等が挙げられる。ここで、前記遷移金属(Co、Mn、Ni)の一部が周期律表I族~VII族の金属(例えば、Li、Ca、Cr、Ni、Fe、Co、Mnから選ばれる1種類以上の元素が好ましい)で置換されたものも好適に使用できる。前記Li-Mn系複合酸化物としては、スピネル型結晶構造を有するものや-NaFeO<sub>2</sub>型結晶構造を有するものがあり、いずれも好適に用いられる。これらのリチウム含有遷移金属酸化物は、電池設計に応じて適宜選択し、又は混合して用いることができる。

## 【0048】

また、前記リチウム含有化合物に他の正極活物質を混合して用いてもよく、他の正極活物質としては、CuO、Cu<sub>2</sub>O、Ag<sub>2</sub>O、CuS、CuSO<sub>4</sub>等のI族金属化合物、TiS<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SnO等のIV族金属化合物、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>12</sub>、VO<sub>x</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のV族金属化合物、CrO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、SeO<sub>2</sub>等のVI族金属化合物、MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のVII族金属化合物、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO<sub>2</sub>、CoO<sub>2</sub>、CoO等のVIII族金属化合物等で表される、例えばリチウム-コバルト系複合酸化物やリチウム-マンガン系複合酸化物等の金属化合物、さらに、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0049】

また、本発明電池に係る酸化物焼成体は、遷移金属の一部が異種元素Mで置換されていてもよい。例えば、化学組成式はLi<sub>a</sub>Mn<sub>b</sub>Ni<sub>c</sub>Co<sub>d</sub>M<sub>e</sub>O<sub>2</sub>(但し、0 < a < 1.3、0 < d + e < 1、e < 0.1、b + c + d + e = 1)と表されものであってもよい。ここで、MはMn、Ni、Co、Li及びOを除く1~16族の1種類以上の元素で、Mn、Ni、Coと交換しうる元素が好ましい。そのような元素としては、例えば、Be、B、V、C、Si、P、Sc、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Pb、Bi、Co、Fe、Cr、Ni、Ti、Zr、Nb、Y、Al、Na、K、Mg、Ca、Cs、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。なかでも、Al、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、In、Sn、Ybのいずれかをを用いると、さらに好ましい

10

20

30

40

50



。

## 【0050】

本発明電池に用いる非水電解質中のリチウム塩の含有量は、 $0.1 \sim 3 \text{ mol/l}$ の範囲であることが望ましい。リチウム塩の含有量が $0.1 \text{ mol/l}$ 未満になると、電解質抵抗が大きすぎ、電池の充放電効率が低下する。逆にリチウム塩の含有量が $3 \text{ mol/l}$ を越えると、非水電解質の融点が増加し、常温で液状を保つのが困難となる。さらにいうならば、非水電解質の還元電位が卑にシフトすることによる還元側の電位安定性の向上や、融点が増加することによる低温下におけるリチウムイオンの移動度の確保が期待できることから、非水電解質中のリチウム塩の含有量は、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ の範囲であることが望ましい。

10

## 【0051】

本発明における非水電解質は、リチウム塩と常温溶融塩の他、高分子を複合化させることにより、前記非水電解質をゲル状に固体化して使用してもよい。ここで、前記高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン、各種アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、アクリルアミド系モノマー、アリル系モノマー、スチレン系モノマーの重合体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

## 【0052】

本発明における非水電解質は、リチウム塩と常温溶融塩の他、常温で液状である有機溶媒を添加して使用してもよい。ここで、前記有機溶媒としては、一般に非水電解質電池用電解液に使用される有機溶媒が使用できる。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、γ-ブチロラクトン、γ-プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ただし、これらの有機溶媒は前述したとおり引火性があるため、添加量が多すぎると非水電解質が引火性を帯び、十分な安全性が得られなくなる可能性があり、好ましくない。また、一般に非水電解質電池用電解液に添加される難燃性溶媒である、リン酸エステルを使用することもできる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(トリフルオロエチル)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

20

30

## 【0053】

本発明における非水電解質電池を製造する方法や手段については、特に限定されるものではないが、例えば、正極、負極、セパレータから構成される発電要素を、外装材からなる電池用パッケージの内に入れ、次いで電池用パッケージの内に非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いてもよく、また、例えばコイン型電池のように、正極、負極、セパレータを、正極収納部、負極収納部、セパレータ収納部を有する電池用パッケージの各収納部にそれぞれ独立して収納し、次いで外装材からなる電池用パッケージ内に非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いてもよい。

40

## 【0054】

前記正極および負極は、主要構成成分である前記活物質の他に、導電剤および結着剤を構成成分として作製されることが好ましい。

## 【0055】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

## 【0056】

50

これらの中で、導電剤としては、導電性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2重量%～30重量%が好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0057】

結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する結着剤をリチウム電池に用いる場合には、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

10

【0058】

正極活物質または負極活物質、導電剤および結着剤をトルエン等の有機溶剤あるいは水を添加して混練し、電極形状に成形して乾燥することによって、それぞれ正極および負極を好適に作製できる。

【0059】

なお、正極が正極用集電体に密着し、負極が負極用集電体に密着するように構成されるのが好ましく、例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性および耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

20

【0060】

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体等が用いられる。厚さの限定は特にないが、1～500 $\mu\text{m}$ のものが用いられる。

30

【0061】

これらの集電体の中で、正極用集電体としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極用集電体としては、還元場において安定であり、且つ導電性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、およびそれらを含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2 $\mu\text{mRa}$ 以上の箔であることが好ましく、これにより正極および負極と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。

40

【実施例】

【0062】

(非水電解質1)

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン(EMI<sup>+</sup>)とN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンからなる常温溶融塩(EMITFSI)1リットルに、1モルのLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を溶解させることにより、非水電解質1を得た。

【0063】

(非水電解質2)

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン(EMI<sup>+</sup>)とN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンからなる常温溶融塩(EMIBETI)1リットルに、1モルのLiN(C<sub>2</sub>

50

$\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  を溶解させることにより、非水電解質 2 を得た。

【0064】

(非水電解質 3)

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン ( $\text{EMI}^+$ ) と  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  ( $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$ )<sup>-</sup> アニオンからなる常温溶融塩 1 リットルに、1 モルの  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  ( $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$ ) を溶解させることにより、非水電解質 3 を得た。

【0065】

(非水電解質 4)

1 - エチル - 1 - メチルピロリウムカチオンと  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ <sup>-</sup> アニオンからなる常温溶融塩 1 リットルに、1 モルの  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を溶解させることにより、非水電解質 4 を得た。

10

【0066】

(非水電解質 5)

1 - エチル - 2 - メチルピラゾリウムカチオンと  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ <sup>-</sup> アニオンからなる常温溶融塩 1 リットルに、1 モルの  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を溶解させることにより、非水電解質 5 を得た。

【0067】

(非水電解質 6)

N - ブチルピリジニウムカチオン ( $\text{BPy}^+$ ) と  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ <sup>-</sup> アニオンからなる常温溶融塩 ( $\text{BPyTFSI}$ ) 1 リットルに、1 モルの  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を溶解させることにより、非水電解質 6 を得た。

20

【0068】

(非水電解質 7)

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン ( $\text{EMI}^+$ ) と  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ <sup>-</sup> アニオンからなる常温溶融塩 ( $\text{EMITFSI}$ ) 1 リットルに、1 モルの  $\text{LiBF}_4$  を溶解させることにより、非水電解質 7 を得た。

【0069】

(非水電解質 8)

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン ( $\text{EMI}^+$ ) と  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ <sup>-</sup> アニオンからなる常温溶融塩 ( $\text{EMITFSI}$ ) 1 リットルに、1 モルの  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を溶解させたものに、これに対して 10 重量% のジエチルカーボネート (20 での誘電率 2.82) を混合することにより、非水電解質 8 を得た。

30

【0070】

(非水電解質 9)

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン ( $\text{EMI}^+$ ) と  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ <sup>-</sup> アニオンからなる常温溶融塩 ( $\text{EMITFSI}$ ) 1 リットルに、1 モルの  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を溶解させたものに、これに対して 10 重量% のエチレンカーボネート (40 での誘電率 89.6) を混合することにより、非水電解質 9 を得た。

【0071】

(非水電解質 10)

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン ( $\text{EMI}^+$ ) と  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ <sup>-</sup> アニオンからなる常温溶融塩 ( $\text{EMITFSI}$ ) 1 リットルに、1 モルの  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  を溶解させたものに、これに対して 10 重量% のエチレンカーボネート (40 での誘電率 89.6) 及び 10 重量% の  $\gamma$ -ブチロラクトン (誘電率 39.1) を混合することにより、非水電解質 10 を得た。

40

【0072】

(非水電解質 11)

1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン ( $\text{EMI}^+$ ) と  $\text{BF}_4$ <sup>-</sup> アニオンからなる常温溶融塩 ( $\text{EMI}^+\text{BF}_4$ ) 1 リットルに、1 モルの  $\text{LiBF}_4$  を溶解させることにより、非水電解質 11 を得た。

50

## 【0073】

本実施例に係る非水電解質電池の断面図を図1に示す。本実施例に係る非水電解質電池は、正極1、負極2及びセパレータ3からなる極群4と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム5から構成されている。正極1は、正極合剤11が正極集電体12上に塗布されてなる。また、負極2は、負極合剤21が負極集電体22上に塗布されてなる。非水電解質は極群4に含浸されている。金属樹脂複合フィルム5は、極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止されている。

## 【0074】

次に、本実施例に係る非水電解質電池の作製方法を説明する。

## 【0075】

層状の  $\text{-NaFeO}_2$  型結晶構造を有し、 $\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$  で表される組成の酸化物焼成体を正極活物質として用いた。

## 【0076】

前記正極活物質に、導電剤としてのアセチレンブラックを混合し、さらに結着剤としてのポリフッ化ピリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物をアルミ箔からなる正極集電体12の片面に塗布した後、乾燥し、正極合剤11の厚さが0.1mmとなるようにプレスした。以上の工程により正極1を得た。

## 【0077】

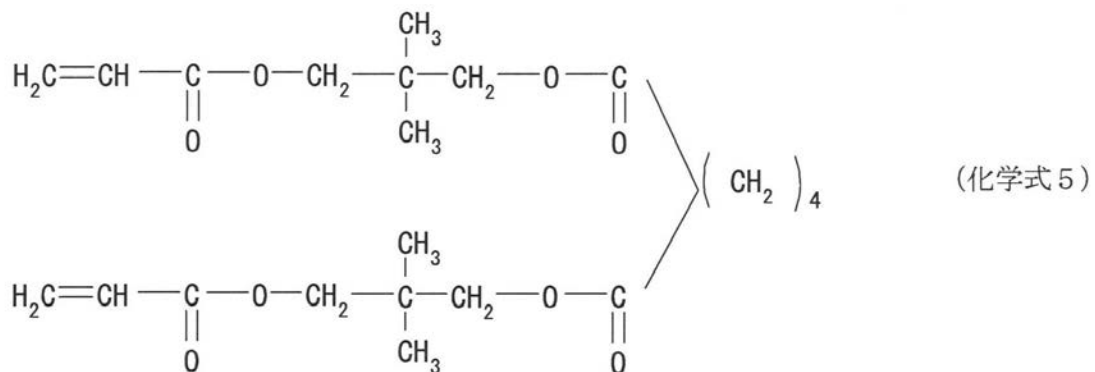
負極活物質としてのグラファイトに、結着剤としてのポリフッ化ピリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を銅箔からなる負極集電体22の片面に塗布した後、乾燥し、負極合剤21厚さが0.1mmとなるようにプレスした。以上の工程により負極2を得た。なお、ここで用いた負極活物質であるグラファイトは、該負極活物質が全電位領域で放出しうるリチウムイオン量を $Q_1$ とし、その負極活物質が1V ( $v.s. \text{Li/Li}^+$ ) の電位領域で放出しうるリチウムイオン量を $Q_2$ としたときの $Q_2/Q_1$ の値は、実質的に0.8以上である。

## 【0078】

セパレータ3は、次のようにして得た。まず、(化学式5)で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマーを3重量パーセント溶解するエタノール溶液を作製し、多孔性基材であるポリエチレン微孔膜(平均孔径0.1 $\mu\text{m}$ 、開孔率50%、厚さ23 $\mu\text{m}$ 、重量12.52 $\text{g/m}^2$ 、透気度89秒/100ml)に塗布した後、電子線照射によりモノマーを架橋させて有機ポリマー層を形成し、温度60 $^\circ\text{C}$ で5分間乾燥させた。以上の工程により、セパレータ3を得た。なお、得られたセパレータ3は、厚さ24 $\mu\text{m}$ 、重量13.04 $\text{g/m}^2$ 、透気度103秒/100mlであり、有機ポリマー層の重量は、多孔性材料の重量に対して約4重量%、架橋体層の厚さは約1 $\mu\text{m}$ で、多孔性基材の孔がほぼそのまま維持されているものであった。

## 【0079】

## 【化9】



## 【0080】

極群4は、正極合剤11と負極合剤21とを対向させ、その間にセパレータ3を配し、正

10

20

30

40

50

極 1、セパレータ 3、負極 2 の順に積層することにより、構成した。これにより、正極と負極の容量バランスは、電池を 4.2 V まで充電したとき、負極電位が 0.05 V となるように設計されている。

【0081】

次に、前記極群を減圧状態とし、次いで減圧状態のまま非水電解質中に浸漬することにより、正極合剤 1 1、負極合剤 2 1 及びセパレータ内に非水電解液を含浸させた。

【0082】

(参考電池 1 ~ 6、本発明電池 7 及び参考電池 8 ~ 10)

非水電解質として上記した非水電解質 1 ~ 10 をそれぞれ用い、上記した方法に従って非水電解質電池を作製した。これをそれぞれ参考電池 1 ~ 6、本発明電池 7 及び参考電池 8 ~ 10 とする。

10

【0083】

(比較電池 1)

非水電解質として、上記した非水電解質 1 1 を用い、上記した方法に従って非水電解質電池を作製した。これを比較電池 1 とする。

【0084】

(初期充放電効率試験)

上記のようにして組み立てた参考電池 1 ~ 6、本発明電池 7、参考電池 8 ~ 10 及び比較電池 1 を用いて、初期充放電効率試験を行った。初充電は、定電流定電圧充電とし、電流は 0.1 I t m A、電圧は 4.2 V とし、充電時間は 15 時間とした。このとき、クーロンメータにより初充電電気量を測定した。初放電は定電流放電とし、電流は 0.1 I t m A、終止電圧は 2.7 V とし初放電電気量を測定した。前記初充電電気量に対する前記初放電電気量の比の百分率を求め、「初期充放電効率 (%)」とした。結果を表 1 に示す。

20

【0085】

【表 1】

	初期充放電効率 (%)
参考電池 1	80
参考電池 2	78
参考電池 3	75
参考電池 4	73
参考電池 5	72
参考電池 6	70
本発明電池 7	82
参考電池 8	82
参考電池 9	91
参考電池 10	90
比較電池 1	52

## 【0086】

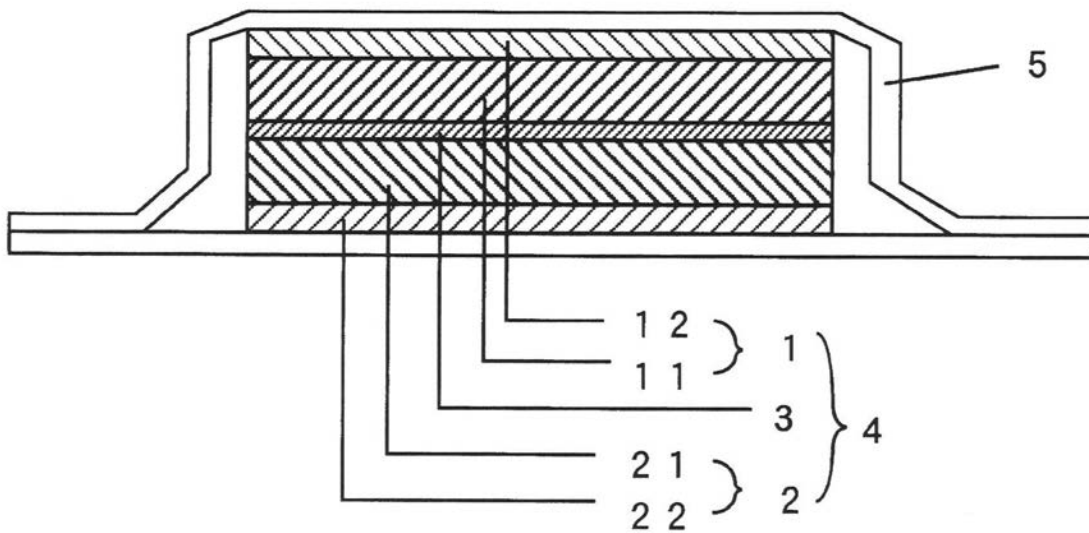
表 1 に示された結果から明らかなように、非水電解質中に含窒素有機物アニオンを含有していない比較電池 1 は、初期充放電効率が極めて低いものとなっている。これは、芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンからなる常温溶融塩を用いていながらも、負極電位を  $1\text{V}$  (v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 以下の電位領域で作動させたため、前記芳香族性環を有する環状四級アンモニウム有機物カチオンが負極上で著しく分解したためと考えられる。これに対し、非水電解質中に含窒素有機物アニオンを含有している参考電池 1 ~ 6、本発明電池 7 及び参考電池 8 ~ 10 では、初期充放電効率が顕著に向上していることが確認された。なかでも、非水電解質が、誘電率 35 以上の有機溶媒をさらに含んでいる参考電池 9、10 は、初期充放電効率がより向上していることがわかる。なお、参考電池 8 では、非水電解質が、有機溶媒をさらに含んでいるにもかかわらず、初期充放電効率の値は、有機溶媒を含まない参考電池 1 ~ 6 に比べて顕著な向上がみられているとはいえない。これは、前記有機溶媒の誘電率が低いため、含窒素有機物アニオンによる保護被膜形成効果を助ける効果が必ずしも大きなものとはいえないためと考えられる。

【符号の説明】

【0087】

- 1 正極
- 1 1 正極合剤
- 1 2 正極集電体
- 2 負極
- 2 1 負極合剤
- 2 2 負極集電体
- 3 セパレータ
- 4 極群
- 5 金属樹脂複合フィルム

【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-016983(JP,A)  
特開平11-307121(JP,A)  
特開平11-329495(JP,A)  
特開平11-306859(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0568  
H01M 10/052