

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5526399号
(P5526399)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 4/60 (2006.01) HO 1 M 4/60
CO 8 G 77/388 (2006.01) CO 8 G 77/388

請求項の数 12 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2009-7620 (P2009-7620)	(73) 特許権者	000004237
(22) 出願日	平成21年1月16日 (2009.1.16)		日本電気株式会社
(65) 公開番号	特開2010-163551 (P2010-163551A)		東京都港区芝五丁目7番1号
(43) 公開日	平成22年7月29日 (2010.7.29)	(73) 特許権者	504150450
審査請求日	平成23年9月20日 (2011.9.20)		国立大学法人神戸大学
			兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1
		(74) 代理人	100077838
			弁理士 池田 憲保
		(74) 代理人	100082924
			弁理士 福田 修一
		(74) 代理人	100129023
			弁理士 佐々木 敬
		(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

最終頁に続く

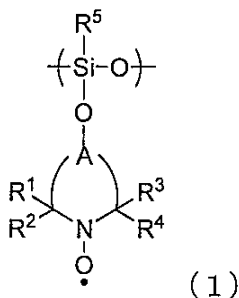
(54) 【発明の名称】 電極活物質、その製造方法及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を含有することを特徴とする電極活物質。

【化1】

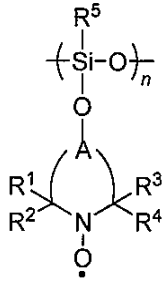


(一般式(1)においてAは、窒素を含む複素環が5～7員環を形成する炭化水素よりなる三価の置換基、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。R⁵は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリーロキシ基、置換もしくは非置換のシリロキシ基のいずれかを表す。)

【請求項2】

請求項 1 に記載の電極活物質において、前記一般式 (1) で示される構造を有する化合物が、下記一般式 (2) で表される繰り返し単位を有する重合体であることを特徴とする電極活物質。

【化 2】



10

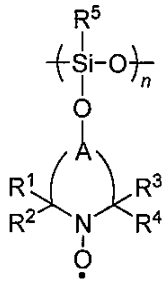
(一般式 (2) において A は、窒素を含む複素環が 5 ~ 7 員環を形成する炭化水素よりなる三価の置換基、R¹、R²、R³、R⁴ はそれぞれ異なってもよく、水素原子またはメチル基を示す。R⁵ は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のシリルオキシ基のいずれかを表す。n は 10 ~ 1000 の整数を示す。)

【請求項 3】

20

下記一般式 (2) で示されるラジカル化合物であって、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を 70 モル% 以上有するラジカル化合物を含有することを特徴とする電極活物質。

【化 3】

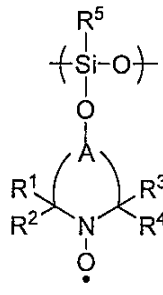


30

(一般式 (2) において A は、窒素を含む複素環が 5 ~ 7 員環を形成する炭化水素よりなる三価の置換基。R¹、R²、R³、R⁴ はそれぞれ異なってもよく、水素原子またはメチル基を示す。R⁵ は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のシリルオキシ基のいずれかを表す。n は 10 ~ 1000 の整数を示す。)

【化 4】

40



(一般式 (1) において A は、窒素を含む複素環が 5 ~ 7 員環を形成する炭化水素よりなる三価の置換基。R¹、R²、R³、R⁴ はそれぞれ異なってもよく、水素原子また

50

はメチル基を示す。R⁵は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のシリルオキシ基のいずれかを表す。)

【請求項4】

請求項1乃至3の内のいずれか一項に記載の電極活物質において、前記ラジカル化合物が、前記一般式(1)で表される部分構造を有する単独重合体であることを特徴とする電極活物質。

【請求項5】

請求項1乃至4の内のいずれか一項に記載の電極活物質において、前記ラジカル化合物が、数平均分子量が2000以上であることを特徴とする電極活物質。

10

【請求項6】

正極、負極、及び電解質を少なくとも構成要素として有する電池において、前記正極及び負極の少なくとも一方の電極活物質として、請求項1乃至5の内のいずれか一項に記載の電極活物質を用いたことを特徴とする電池。

【請求項7】

請求項6に記載の電池において、前記電極活物質が正極活物質であることを特徴とする電池。

【請求項8】

請求項6または7に記載の電池において、前記電池は、リチウム電池であることを特徴とする電池。

20

【請求項9】

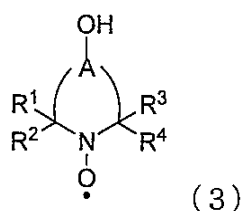
請求項8に記載の電池において、前記リチウム電池は、リチウム二次電池であることを特徴とする電池。

【請求項10】

遷移金属触媒存在下、少なくとも下記一般式(3)で表されるラジカル置換アルコール化合物と下記一般式(4)で表されるシリコン化合物を反応させて、下記一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を生成し、前記ラジカル化合物を含有した電極活物質を得ることを特徴とする電極活物質の製造方法。

【化5】

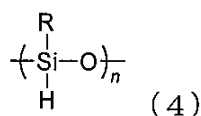
30



(一般式(3)においてAは、窒素を含む複素環が5~7員環を形成する炭化水素よりなる三価の置換基、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ異なってもよく、水素原子またはメチル基を示す。)

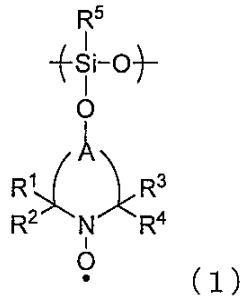
【化6】

40



(一般式(4)において、Rは水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のシリルオキシ基のいずれかを表す。nは10~1000の整数を示す。)

【化7】



(一般式(1)においてAは、窒素を含む複素環が5～7員環を形成する炭化水素よりなる三価の置換基、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ異なってもよく、水素原子またはメチル基を示す。 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のシリルオキシ基のいずれかを表す。)

10

【請求項11】

請求項10に記載の電極活物質の製造方法において、前記遷移金属触媒として、9族の遷移金属を用いることを特徴とする電極活物質の製造方法。

【請求項12】

請求項11に記載の電極活物質の製造方法において、前記遷移金属触媒として、ロジウム化合物を用いることを特徴とする電極活物質の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、容量密度が高く、かつ大きな電流を取り出すことができる電極活物質、および、エネルギー密度が高く、かつ大きな出力をだすことができる電池、並びに前記のような特性を有する電極活物質となりうるラジカル化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ノート型パソコン、携帯電話などの携帯電子機器は、通信システムの発展に伴い急激に普及しており、またその性能も年々向上している。特に、携帯機器は、性能の向上に伴い消費電力も大きくなる傾向にある。そこで、その電源である電池に対して、高エネルギー密度、大出力などの要求が高まっている。

30

【0003】

高エネルギー密度の電池としては、リチウムイオン電池が開発され1990年代以降に広く用いられるようになった。このリチウムイオン電池は電極活物質として、例えば正極にマンガン酸リチウムやコバルト酸リチウムといった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、これら電極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。このようなリチウムイオン電池はエネルギー密度が大きく、サイクル特性に優れており、携帯電話をはじめとした種々の電子機器に利用されている。しかしながら、電極反応の反応速度が小さいため、大きな電流を取り出すと電池性能は著しく低下する。そのため、大きな出力をだすことが難しく、また充電のためにも長時間要するという欠点があった。

40

【0004】

大きな出力をだすことができる蓄電デバイスとして、電気二重層キャパシタが知られている。大電流を一度に放出できるため大きな出力をだすことが可能であり、サイクル特性にも優れており、バックアップ電源として開発が進められている。しかしながら、エネルギー密度は非常に小さく、小型化が困難であることから、携帯電子機器の電源には適していない。

【0005】

50

軽量でエネルギー密度の大きな電極材料を得る目的で、電極活物質に硫黄化合物や有機化合物を用いた電池も開発されてきた。例えば、特許文献1、特許文献2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電池の原理として利用したものである。この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電池という点において一定の効果を奏している。しかし、解離した結合が再度結合する効率が小さいことや電極活物質の電解液への拡散のため、充放電サイクルを重ねると容量が低下しやすいという欠点がある。

【0006】

また、有機化合物を利用した電池として、導電性高分子を電極材料に用いた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原理とした電池である。ドーピング反応とは、導電性高分子の酸化もしくは還元によって生ずる荷電ラジカルを、対イオンによって安定化させる反応のことである。特許文献3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電池が開示されている。この電池は、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、大容量電池として期待された。しかし、導電性高分子には、酸化還元によって生じる荷電ラジカルが電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが静電反発やラジカルの消失をもたらす相互作用をするという特性がある。これは発生する荷電ラジカルすなわちドーピング濃度に限界をもたらすものであり、電池の容量を制限するものである。例えば、ポリアニリンを正極に用いた電池のドーピング率は50%以下であり、またポリアセチレンの場合は7%であると報告されている。導電性高分子を電極材料とする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、大きなエネルギー密度をもつ電池は得られていない。

【0007】

有機化合物を電池の電極活物質と用いる電池として、ラジカル化合物の酸化還元反応を用いる電池が提案されている。たとえば、特許文献4には、ニトロキシドラジカル化合物、アリールオキシラジカル化合物および特定のアミノトリアジン構造を有する高分子化合物などの有機ラジカル化合物が活物質として開示されており、また有機ラジカル化合物を正極もしくは負極の材料として用いる電池が開示されている。さらに、特許文献5には、ニトロキシド化合物の中でも、特に環状ニトロキシド構造を有する化合物を電極活物質として用いる蓄電デバイスが開示されている。また、そこで電極活物質として用いられるラジカル化合物は、2,2,6,6-テトラメチルピペリジンメタクリレート重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルと反応させて重合した後、m-クロロ過安息香酸を用いて酸化することで合成されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第4,833,048号明細書

【特許文献2】特許第2715778号公報

【特許文献3】米国特許第4,442,187号明細書

【特許文献4】特開2002-151084公報

【特許文献5】特開2002-304996号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記で述べたように、正極に遷移金属酸化物を用いたリチウムイオン電池では、重量あたりのエネルギー密度が高く、かつ大きな出力をだせる電池の製造が困難であった。また、電気二重層キャパシタは大きな出力を有するものの、重量あたりのエネルギー密度が低く、高容量化が困難であった。また、硫黄化合物や導電性有機化合物を電極活物質に利用した電池では、未だエネルギー密度の高い電池が得られていない。また、有機ラジカル化合物の酸化還元反応を用いる電池は、その電池の製造方法によって電極にひび割れが発生

してしまい、簡便に製造ができないといった問題があった。このため、より簡便な新しい電極製造プロセス、また、プロセスが簡便になるような新しい材料が望まれている。さらに、より大きなエネルギー密度を有する材料も望まれている。

【0010】

本発明は、容量密度が高く、かつ大きな電流を取り出すことができる電極活物質、および、エネルギー密度が高く、かつ大きな出力を出すことができる電池を提供することを目的としている。

【0011】

また、本発明は、前記電極活物質の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

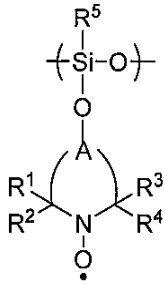
本発明者らが、鋭意検討した結果、今までに電極活物質として利用されなかった特定の有機化合物、すなわち分子内に下記一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を電極活物質として利用することにより、前記課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明によれば、分子内に下記一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を電極活物質として用い、この部位の酸化還元を利用した新規な電池とすることにより、高エネルギー密度かつ大きな出力をだすことができる(より具体的には大電流を放電できる)新規な電池を提供することができる。

【0013】

すなわち本発明は、下記一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を含有することを特徴とする電極活物質である。

【0014】

【化1】



(1)

(一般式(1)においてAは、窒素を含む複素環が5~7員環を形成する置換基を有する。R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ異なってもよく、水素原子またはメチル基を示す。R⁵は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のシリルオキシ基等を表す。)

【0015】

本発明の電池において、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物は、充放電の過程で下記スキーム(I)もしくは(II)のような酸化還元反応を行う。スキーム(I)の酸化還元反応では、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を正極に用いた場合、充電により(A)から(B)の状態になり、電子が放出される。放電により(B)から(A)の状態になり電子を受け取る。また、(II)の酸化還元反応では、重合体を正極に用いた場合、充電により(C)から(A)の状態になり、電子が放出される。放電により(A)から(C)の状態になり電子を受け取る。重合体の酸化還元反応の安定性から、スキーム(I)の酸化還元を用い充放電を行うことが好ましい。

【0016】

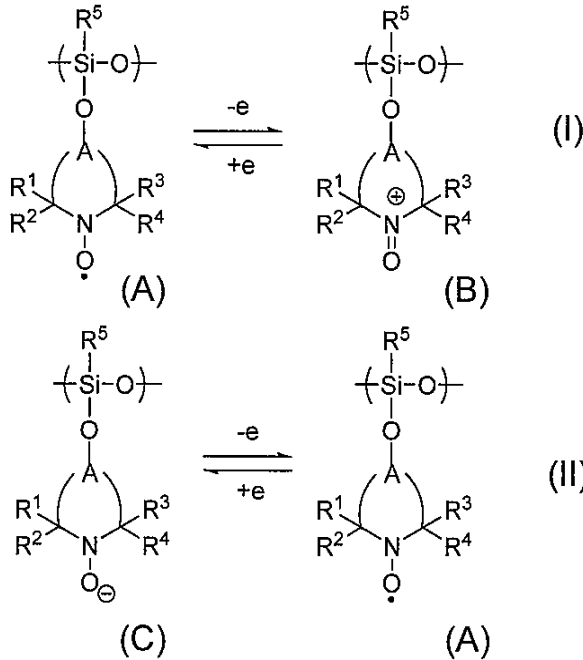
10

20

30

40

【化2】



10

【0017】

20

電池において電極活物質は充放電により酸化もしくは還元されるため、電極活物質は出発状態と還元状態の二つの状態を取る。本発明において、前記電極活物質は充電または放電された状態の何れかの状態で、一般式(1)で表された構造をとる。

【0018】

本発明は、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物が電極活物質として優れていることを見出したことに基づいてなされたものである。これは、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物が、副反応をほとんどおこさない、ほぼ100%の割合で可逆に安定した酸化還元反応を起こすことによる。すなわち、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を電極活物質として用いた電池は、充放電を安定して行うことができ、サイクル特性に優れた電池となる。また、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を電極活物質として用いた電池は、従来のリチウムイオン電池などに比べ優れた高出力特性を有する。これは、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物の置換基が大きな電極反応速度をもつために、大きな電流を一度に放電できるためである。また、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物は、炭素、窒素、水素、酸素という質量の小さい元素のみから構成することができる。このため、電極活物質の質量を小さくでき、これを用いて製造した電極の単位質量あたりの容量密度は大きくなり、その結果、この電極活物質を用い電池を作製した場合、質量当たりのエネルギー密度が大きな電池となる。

30

【0019】

また、本発明では、正極もしくは負極での電極反応に、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物が直接寄与していればよく、電極活物質材料として用いる電極は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。ただし、エネルギー密度の観点から、特にこの一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を正極の電極活物質として用いることが好ましい。また、本発明の電池は、高い電圧、大きな容量が得られるという点から負極に金属リチウムあるいはリチウムイオンが挿入・脱着可能な炭素を用いたリチウム電池、特にリチウム二次電池であることが好ましい。

40

【0020】

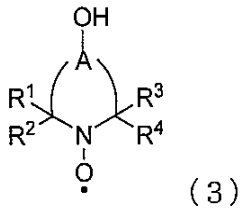
なお、本発明で電極活物質として用いるラジカル化合物は、以下の方法により製造できる。すなわち、本発明は、遷移金属触媒存在下、少なくとも下記一般式(3)で表されるラジカル置換アルコール化合物と下記一般式(4)で表されるシリコン化合物を反応さ

50

せて、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を得ることを特徴とするラジカル化合物の製造方法である。

【0021】

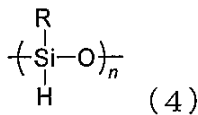
【化3】



(一般式(3)においてAは、窒素を含む複素環が5～7員環を形成する置換基を有する。R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ異なってもよく、水素原子またはメチル基を示す。)

【0022】

【化4】



(一般式(4)において、Rは水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のシリルオキシ基等を表す。)

【発明の効果】

【0023】

本発明は、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を含有する電極活物質と、この電極活物質を用いた新しい電池を提案したものである。これにより、容量密度が高く、かつ大きな電流を取り出すことができる電極活物質、および、エネルギー密度が高く、かつ大きな出力を出すことができる電池を提供できる。したがって、本発明によれば、電極活物質として重金属を含まない軽くて安全な元素から構成される電池を作製

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の電池の構成の一例を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

図1に本発明の電池の一実施形態の構成を示す。図1に示された電池は、正極5と負極3と電解質を含むセパレータ4を介して対向するように重ね合わせ、さらに正極5上に正極集電体6を重ね合わせた構成を有している。これらは負極側のステンレス外装1と正極側のステンレス外装1とで外装され、その間には、両者の電氣的接触を防ぐ目的で、プラスチック樹脂等の絶縁性材料からなる絶縁パッキン2が配置される。なお、電解質として固体電解質やゲル電解質を用いる場合は、セパレータ4に代えてこれら電解質を電極間に介在させる形態にすることもできる。

【0026】

本発明では、このような構成において、負極3もしくは正極5または両電極に用いられる電極活物質が、後述する一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を含有する電極活物質であることを特徴とする。

【0027】

10

20

30

40

50

本発明の電池は、電池容量の点から、正極活物質として上記の電極活物質を用いたリチウム電池、特にリチウム二次電池とすることが好ましい。

【0028】

[1] 電極活物質

本発明における電極の電極活物質とは、充電反応および放電反応等の電極反応に直接寄与する物質のことであり、電池システムの中心的役割を果たすものである。

【0029】

本発明では、電極活物質として、上記一般式(1)で表されるラジカル化合物を含有する電極活物質を用いる。

【0030】

本発明の電池において電極活物質は電極に固定された状態であっても、また、電解質へ溶解または分散した状態であってもよい。ただし、電極に固定された状態で用いる場合、電解液への溶解による容量低下を抑制するために、固体状態でさらに電解液に対し不溶性または低溶解性であることが好ましい。この際、電解液に対して不溶性または低溶解性であれば、膨潤しても良い。電解液への溶解性が高い場合、電極から電解液中に電極活物質が溶出することで、充放電サイクルに伴い容量が低下する場合があるためである。

【0031】

このため、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物は、数平均分子量が500以上であることが好ましく、数平均分子量が2000以上であることがより好ましく、数平均分子量が5000以上であることがさらに好ましい。これは、数平均分子量が500以上であると電池用電解液に溶解しにくくなり、さらに数平均分子量が2000以上になるとほぼ不溶となるからである。形状としては鎖状、分岐状、網目状のいずれでもよい。なお、得られたポリマーがジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランなどに溶解しにくく、分子量が測定出来ない場合もある。架橋剤で架橋したような構造でもよい。なお、上記数平均分子量は、ジメチルホルムアミド(DMF)を溶離液としたGPCにより、試料のDMF可溶部について測定を行うことで算出される値とする。

【0032】

上記のラジカル化合物としては、一般式(1)で表される部分構造のみを有する単体重合体を用いることも、他の部分構造を有する共重合体を用いることもできる。合成の都合上、単体重合体が好ましい。共重合体の場合、一般式(1)で表される部分構造が高分子化合物全体に対して、60モル%以上であることが好ましく、70以上モル%であることがより好ましく、80モル%であることがさらに好ましく、90モル%であることがもっとも好ましい。これは、ラジカル化合物中において一般式(1)で表される部分構造の割合が高いほど、電池容量が大きくなるためである。

【0033】

また、上記のラジカル化合物としては、一部ジシロキサン(Si-O-Si)結合を有していても良い。これは、シリコンにラジカルを導入する段階で、一部副反応が生じることがあるためである。

【0034】

一般式(2)で表される部分構造を有するラジカル化合物の例として、下記式(5)~(9)で表される部分構造を有するラジカル化合物が挙げられる。

【0035】

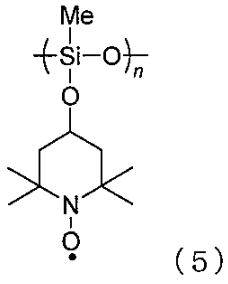
10

20

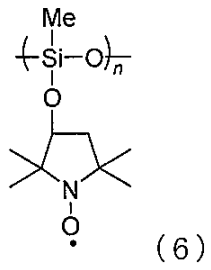
30

40

【化 5】

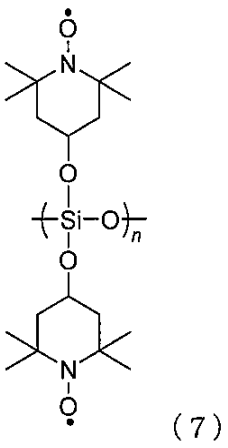


【化 6】



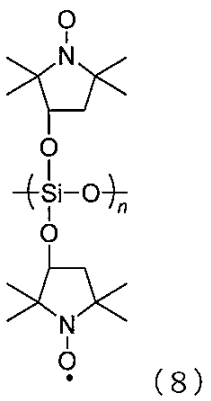
10

【化 7】



20

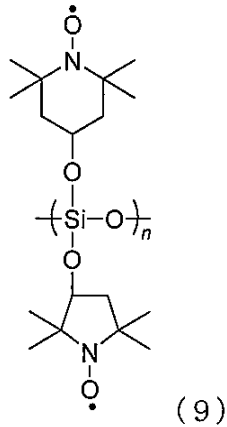
【化 8】



30

40

【化9】



10

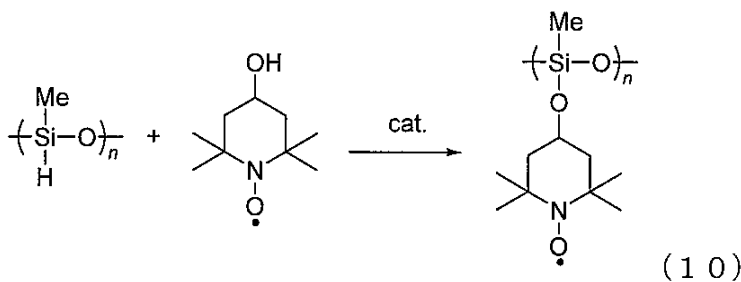
【0036】

上記式(5)で表される部分構造を有するラジカル化合物は、例えば、下記の合成スキーム(10)に示すルートで合成することができる。すなわち、遷移金属触媒存在下、ラジカル置換アルコール化合物とシリコン化合物を反応させる方法で合成することが出来る。シリコン化合物としては、ポリメチルヒドロシロキサン(PMHS)を用いることが出来る。用いる遷移金属触媒としては、たとえば[RhCl(cod)]₂、RhCl(PPh₃)₃(Wilkinson's catalyst)錯体、(Bu₄N)₂PtCl₆、K₂PtCl₆、などを用い、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル(TEMPO-OH)を反応させることで合成することができる。

20

【0037】

【化10】



30

【0038】

また、上記式(5)で表される化合物についても、類似の方法で合成することが可能である。その場合、合成スキーム、使用する原料、反応条件等を適宜変更し、また公知の合成技術を組み合わせることで、目的とするラジカル化合物を合成することができる。この反応は、有機溶媒中で行うことが好ましい。有機溶媒としてはテトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジクロロメタン、クロロホルム等の一般的な有機溶媒を用いることができるが、さらに、モノマーの溶解性の観点から、テトラヒドロフラン溶媒中に行うことが好ましい。

40

【0039】

また、本発明の電池の一つの極の電極活物質において、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物は、単独で用いることができるが、二種類以上を組み合わせても良い。また、他の電極活物質と組み合わせても良い。このとき、電極活物質中に、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物が10~90質量%含まれていることが好ましく、20~80質量%含まれていることがより好ましい。

【0040】

一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を正極に用いる場合、他の電

50

極活物質として、金属酸化物、ジスルフィド化合物、他の安定ラジカル化合物、および導電性高分子等を組み合わせることができる。ここで、金属酸化物としては、例えば、 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またはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、あるいは $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < y < 2$)、オリビン系材料 LiFePO_4 、スピネル構造中のMnの一部を他の遷移金属で置換した材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiN}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-z}\text{Ti}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 1.5$)、等が挙げられる。ジスルフィド化合物としては、ジチオグリコール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、S-トリアジン-2,4,6-トリチオール等が挙げられる。他の安定ラジカル化合物としては、ポリ(4-メタクリロイロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル)、ポリ(4-アクリロイロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル)、ポリ(4-ビニロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル)等が挙げられる。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。これらの中でも特に、マンガン酸リチウムまたは LiCoO_2 と組み合わせることが好ましい。本発明では、これらの他の電極活物質を単独、もしくは2種以上を組み合わせ使用することもできる。

10

【0041】

20

一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を負極に用いる場合、他の電極活物質として、グラファイトや非晶質カーボン、金属リチウムやリチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、金属ナトリウム、導電性高分子等を用いることができる。また、他の安定ラジカル化合物を用いてもよい。他の安定ラジカル化合物としては、ポリ(4-メタクリロイロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル)、ポリ(4-アクリロイロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル)、ポリ(4-ビニロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル)などが挙げられる。これらの形状としては特に限定されず、例えば金属リチウムでは薄膜状のものに限らず、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等であっても良い。これらの中でも特に、金属リチウムまたはグラファイトと組み合わせることが好ましい。また、これらの他の電極活物質を単独、もしくは2種以上を組み合わせ使用できる。

30

【0042】

本発明の電池は、正極もしくは負極の一方の電極反応、または両方の電極反応における電極活物質として、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を用いるが、一方の電極反応における電極活物質として用いる場合、もう一方の電極における電極活物質として上記例示のような従来公知の電極活物質が利用できる。これらの電極活物質を単独、もしくは2種以上を組み合わせ使用することもでき、これらの電極活物質の少なくとも1種と一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物とを組み合わせ用いてもよい。また、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を単独で

40

【0043】

本発明では、正極もしくは負極での電極反応に、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物が直接寄与していればよく、電極活物質材料として用いる電極は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。ただし、エネルギー密度の観点から、特にこの一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を正極の電極活物質として用いることが好ましい。このとき、正極活物質としては、一般式(1)で表される部分構造を有するラジカル化合物を単独で用いることが好ましい。ただし、他の正極活物質と組み合わせ使用することもでき、その際の他の正極活物質としては、マンガン酸リチウムまたは LiCoO_2 が好ましい。さらに、上記の正極活物質を用いる場合、負極活

50

物質として金属リチウムまたはグラファイトを用いることが好ましい。

【0044】

[2] 導電付与剤(補助導電材)およびイオン伝導補助材

一般式(1)で表されるラジカル化合物を用いて電極を形成する場合に、インピーダンスを低下させ、エネルギー密度、出力特性を向上させる目的で、導電付与剤(補助導電材)やイオン伝導補助材を混合させることもできる。これらの材料としては、補助導電材としては、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、気相成長炭素繊維(VGCF)、カーボンナノチューブ等の炭素繊維、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挙げられ、イオン伝導補助材としては高分子ゲル電解質、高分子固体電解質等が挙げられる。これらの中でも、炭素繊維を混合することが好ましい。炭素繊維を混合することで電極の引張り強度がより大きくなり、電極にひびが入ったり剥がれたりすることが少なくなる。より好ましくは、気相成長炭素繊維を混合することがより好ましい。これらの材料は、単独でまたは2種類以上混合して用いることもできる。電極中のこれらの材料の割合としては、10~80質量%が好ましい。

10

【0045】

[3] 結着剤

電極の各構成材料間の結びつきを強めるために、結着剤を用いることもできる。このような結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、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、ビニリデンフロライド-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、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、各種ポリウレタン等の樹脂バインダが挙げられる。これらの樹脂バインダは、単独でまたは2種類以上混合して用いることもできる。電極中の結着剤の割合としては、5~30質量%が好ましい。

20

【0046】

[4] 触媒

電極反応をより潤滑に行うために、酸化還元反応を助ける触媒を用いることもできる。このような触媒としては、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。これらの触媒は、単独でまたは2種類以上混合して用いることもできる。電極中の触媒の割合としては、10質量%以下が好ましい。

30

【0047】

[5] 集電体およびセパレータ

負極集電体、正極集電体としては、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、ステンレス、炭素等からなる箔、金属平板、メッシュ状などの形状のもの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、電極活物質と集電体とを化学結合させたりしてもよい。

【0048】

一方、上記の正極、および負極が接触しないようにポリエチレン、ポリプロピレン等からなる多孔質フィルムや不織布などのセパレータを用いることもできる。

40

【0049】

[6] 電解質

本発明において、電解質は、負極と正極の両極間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には20で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有していることが好ましい。電解質としては、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。電解質塩として、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。これらの電解質塩は、単独でまたは2種類以上混合して用いることもできる。

50

【 0 0 5 0 】

また、電解液に溶剤を用いる場合、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、 γ -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を用いることができる。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。

【 0 0 5 1 】

さらに、本発明では電解質として固体電解質を用いることもできる。これら固体電解質に用いられる高分子化合物としては、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。これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを用いても、電解質塩を含有させた高分子化合物のみをそのまま用いても良い。

【 0 0 5 2 】

〔 7 〕電池形状

本発明において、電池の形状は特に限定されず、従来公知のもの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、円筒型、角型、コイン型、およびシート型等で作製されるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

〔 8 〕電池の製造方法

電池の製造方法としては特に限定されず、材料に応じて適宜選択した方法を用いることができる。例えば、電極活物質、導電付与剤などに溶剤を加えスラリー状にして電極集電体に塗布し、加熱もしくは常温で溶剤を揮発させることにより電極を作製し、さらにこの電極を対極、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。スラリー化のための溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのアルキルケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。また、電極の作製法としては、電極活物質、導電付与剤などを乾式で混練した後、薄膜化し電極集電体上に積層する方法もある。電極の作製において、特に有機物の電極活物質、導電付与剤などに溶剤を加えスラリー状にして電極集電体に塗布し、加熱もしくは常温で溶剤を揮発させる方法の場合、電極の剥がれ、ひび割れ等が発生しやすい。本発明の一般式(2)で表される部分構造を有するラジカル化合物を用い、好ましくは80 μ m以上で500 μ m以下の厚さの電極を作製した場合、電極の剥がれ、ひび割れ等が発生しにくい、均一な電極が作製できるといった特徴を有している。

【 0 0 5 4 】

電池を製造する際には、電極活物質として一般式(1)で表され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、電極反応によって前記一般式(1)で表されるラジカル化合物に変化する重合体を用いて電池を製造する場合とがある。このような電極反応によって前記一般式(1)で表されるラジカル化合物に変化する重合体の例としては、前記一般式(2)で表されるラジカル化合物を還元したアニオン体とリチウムイオンやナトリウムイオンといった電解質カチオンとからなるリチウム塩やナトリウム塩、あるいは、前記一般式(1)で表される化合物を酸化したカチオン体とPF₆⁻やBF₄⁻といった電解質アニオンとからなる塩などが挙げられる。

【0055】

本発明に於いて、電極からのリードの取り出し、外装等のその他の製造条件は電池の製造方法として従来公知の方法を用いることができる。

10

【実施例】

【0056】

以下、本発明の詳細について合成例、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。

【0057】

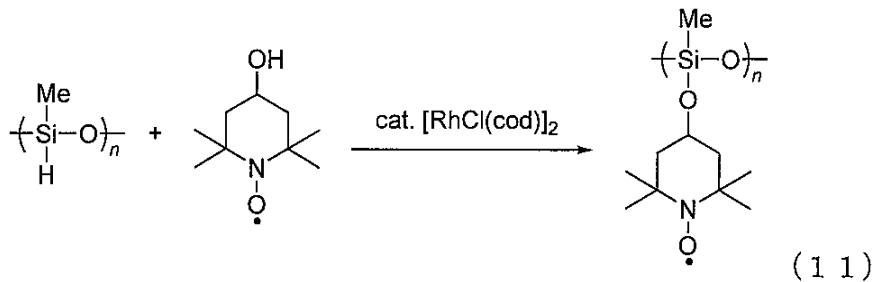
(合成例1)

以下に示す合成スキーム(11)に従い、上記式(5)で表される部分構造を有するラジカル化合物の合成を行った。

【0058】

Poly[methyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl-4-oxy)siloxane] (A1)の合成

【化11】



30

【0059】

アルゴン雰囲気下、200 mL シュレンクにTEMPO-OH 17.2 g (100 mmol)、テトラヒドロフラン100 mL、クロロ(1,5-シクロオクタジエン)ロジウム(I), ダイマー([RhCl(cod)]₂) 98 mg (0.2 mmol; 0.25 mol%), ポリメチルヒドロシロキサン(PMHS) 5.0 g (83.2 mmol)を加えて6 h 室温で攪拌する。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ヘキサンを加えて室温で攪拌(500 mL × 3回)した。さらにジエチルエーテルを加えて室温で攪拌(500 mL × 3回)することで洗浄した。洗浄後、真空乾燥(40)することでPoly[methyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl-4-oxy)siloxane] を収率44%で得た。得られたポリマー(A)は有機溶媒に不溶であり、分子量の測定は出来なかった。ESRスペクトルにより求めたラジカル化合物のスピン密度は2.50 × 10²¹ spin/g (96%)であった。また、ラジカル化合物のガラス転移温度は44 に観測された。

40

【0060】

(合成例2)

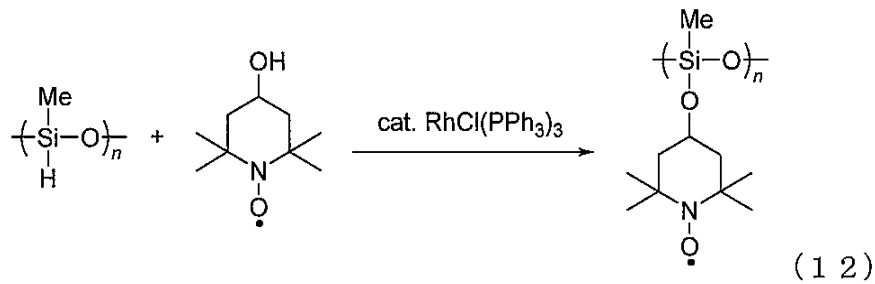
以下に示す合成スキーム(12)に従い、合成例1とは異なる触媒を用いて上記式(5)で表される部分構造を有するラジカル化合物の合成を行った。

【0061】

[2] Poly[methyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl-4-oxy)siloxane] (A1)の合成

50

ridine - N - o x y l - 4 - o x y) s i l o x a n e] (A 2) の合成
【化 1 2】



10

【0062】

アルゴン雰囲気下、200 mL シュレンクに TEMPO - OH 17.2 g (100 mmol)、テトラヒドロフラン 100 mL、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I) (RhCl(PPh₃)₃) 196 mg (0.2 mmol; 0.25 mol%)、ポリメチルヒドロシロキサン (PMHS) 5.0 g (83.2 mmol) を加えて 6 h 室温で攪拌する。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ヘキサンを加えて室温で攪拌 (500 mL × 3 回) した。さらにジエチルエーテルを加えて室温で攪拌 (500 mL × 3 回) することで洗浄した。洗浄後、真空乾燥 (40 °C) することで Poly [methyl (2, 2, 6, 6 - tetramethylpiperidine - N - o x y l - 4 - o x y) s i l o x a n e] を収率 46% で得た。得られたポリマー (A 2) は有機溶媒に不溶であり、分子量の測定は出来なかった。ESR スペクトルにより求めたラジカル化合物のスピン密度は 2.48×10^{21} spin/g (95%) であった。また、ラジカル化合物のガラス転移温度は 44 に観測された。

20

【0063】

(合成例 3)

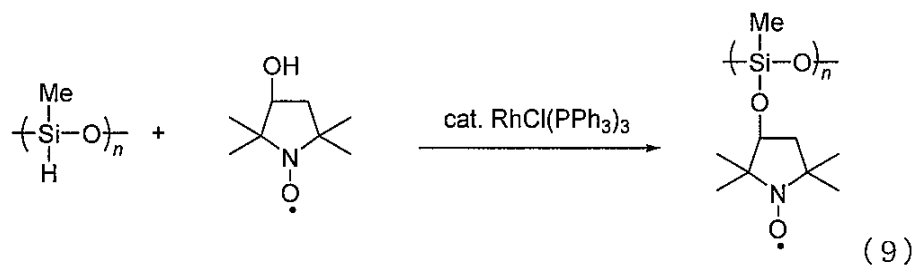
以下に示す合成スキーム (13) に従い、下記式 (6) で表される部分構造を有するラジカル化合物を合成した。

【0064】

[3] Poly [methyl (2, 2, 5, 5 - tetramethylpyrrolidine - N - o x y l - 4 - o x y) s i l o x a n e] (A 3) の合成

30

【化 1 3】



【0065】

アルゴン雰囲気下、200 mL シュレンクに 3 - ヒドロキシ - 2, 2, 5, 5 - テトラメチルピロリジン - N - オキシル 15.8 g (47.1 mmol)、テトラヒドロフラン 100 mL、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I) (RhCl(PPh₃)₃) 196 mg (0.2 mmol; 0.25 mol%)、ポリメチルヒドロシロキサン (PMHS) 5.0 g (83.2 mmol) を加えて 6 h 室温で攪拌する。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ヘキサンを加えて室温で攪拌 (500 mL × 3 回) した。さらにジエチルエーテルを加えて室温で攪拌 (500 mL × 3 回) することで洗浄した。洗浄後、真空乾燥 (40) することで Poly [methyl (2, 2, 5, 5 - tetramethylpyrrolidine - N - o x y l - 4 - o x y) s i l o x a n e] を収率 46% で得た。得られたポリマー (A 3) は有機溶媒に

40

50

不溶であり、分子量の測定は出来なかった。E S Rスペクトルにより求めたラジカル化合物のスピン密度は 2.66×10^{21} spin/g (95%)であった。また、ラジカル化合物のガラス転移温度は42 に観測された。

【0066】

(実施例1)

合成例1で合成したラジカル化合物(A1)200mg、グラファイト粉末700mg、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂バインダ100mgを測り採り、メノウ乳鉢を用い混練した。10分ほど乾式混合して得られた混合体を、圧力を掛けてローラー延伸することにより、厚さ約150 μ mの薄膜とした。これを、真空中80 で一晩乾燥した後、直径12mmの円形に打ち抜き、コイン電池用電極を成型した。なお、この電極の質量は15.0mgだった。

10

【0067】

次に、得られた電極を電解液に浸して、電極中の空隙に電解液を染み込ませた。電解液としては、1.0mol/LのLiPF₆電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液(混合体積比3:7)を用いた。電解液を含浸させた電極は、正極集電体上に置き、その上に同じく電解液を含浸させたポリプロピレン多孔質フィルムセパレータを積層した。さらに負極となるリチウム張り合わせ銅箔を積層し、周囲に絶縁パッキンを配置した状態で正極側及び負極側からそれぞれのステンレス外装を重ね合わせた。これを、かしめ機によって圧力を加えることで、正極活物質としてラジカル化合物(A1)、負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型電池とした。

20

【0068】

以上のように作製したコイン電池を、0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電し、その後、0.1mAの定電流で3.0Vまで放電を行った。その結果、電圧は3.5V付近で約3時間10分ほど一定となり、その後急激に低下した。電極活物質あたりの放電容量は110mAh/gだった。同様に、4.0~3.0Vの範囲で充放電を50回繰り返した。その結果、50回の充放電すべてにおいて、放電時に3.5V付近で電圧が一定になり、(50回目の放電容量)/(1回目の放電容量)は97%だった。

【0069】

次に、コイン電池を0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電し、その後、5.0mAの定電流で放電を行った。その結果、電圧は3.4V付近で一定となり、その後急激に低下した。(5.0mA放電における放電容量)/(0.1mA放電における放電容量)は93%だった。

30

【0070】

(実施例2)

小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gをはかりとり、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)300mgを加え、30分間攪拌し完全に溶解させた。そこへ、ラジカル化合物(A1)を200mg加え全体が均一なオレンジ色になるまで5分間攪拌した。ここへ気相成長炭素繊維(VGCF)500mgを加え、さらに15分間攪拌することによりスラリーを得た。得られたスラリーをアルミニウム箔上に塗布し、120 で乾燥させて正極を作製した。正極層の厚みは120 μ mだった。作製した電極に、剥がれ、ひび割れ等は見られなく、表面は均一であった。これを、直径12mmの円形に打ち抜き、コイン電池用電極を成型した。なお、この電極の質量は16.2mg(うち、アルミニウム箔は6.0mg)だった。

40

【0071】

次に、得られた電極を電解液に浸して、電極中の空隙に電解液を染み込ませた。電解液としては、1.0mol/LのLiPF₆電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液(混合体積比3:7)を用いた。電解液を含浸させた電極は、正極集電体(アルミ箔)上に置き、その上に同じく電解液を含浸させたポリプロピレン多孔質フィルムセパレータを積層した。さらに負極となるグラファイト層を片面に付した銅箔を積層し、周囲に絶縁パッキンを配置した状態で正極側及び負極側からそれぞれのステン

50

レス外装を重ね合わせた。これを、かしめ機によって圧力を加えることで、正極活物質としてラジカル化合物(A1)、負極活物質としてグラファイトを用いた密閉型のコイン型電池とした。

【0072】

以上のように作製したコイン電池を、0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電し、その後、0.1mAの定電流で3.0Vまで放電を行った。その結果、電圧は3.5V付近で約2時間10分ほど一定となり、その後急激に低下した。電極活物質あたりの放電容量は107mAh/gだった。同様に、4.0~3.0Vの範囲で充放電を50回繰り返した。その結果、50回の充放電すべてにおいて、放電時に3.5V付近で電圧が一定になり、(50回目の放電容量)/(1回目の放電容量)は98%だった。

10

【0073】

次に、コイン電池を0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電し、その後、5.0mAの定電流で放電を行った。その結果、電圧は3.4V付近で一定となり、その後急激に低下した。(5.0mA放電における放電容量)/(0.1mA放電における放電容量)は92%だった。

【0074】

(実施例3)

ホモジナイザーのカップに純水(42mL)、カルボキシメチルセルロース(CMC)400mg(4wt%)を加え、ホモジナイザーで完全に溶解させた後、PTFEの水分散溶液100mg(1wt%)を加えて攪拌させた。さらに、VGC2.5g(15wt%)を少しずつ加えて均一になるまで攪拌させる。得られた黒色のスラリーに、ラジカル化合物(A1)、7g(70wt%)を加えて、さらに均一になるまで攪拌しスラリーを作製した。さらに、得られたスラリーをアルミ箔(20μm)上に塗布した後、50で乾燥させることで正極を作製した。作製した電極に、剥がれ、ひび割れ等は見られなく、表面は均一であった。これを、直径12mmの円形に打ち抜き、コイン電池用電極を成型した。なお、この電極の質量は17.2mg(うち、アルミニウム箔は6.0mg)だった。

20

【0075】

次に、得られた電極を電解液に浸して、電極中の空隙に電解液を染み込ませた。電解液としては、1.0mol/LのLiPF₆電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液(混合体積比3:7)を用いた。電解液を含浸させた電極は、正極集電体上に置き、その上に同じく電解液を含浸させたポリプロピレン多孔質フィルムセパレータを積層した。さらに負極となるリチウム張り合わせ銅箔を積層し、周囲に絶縁パッキンを配置した状態で正極側及び負極側からそれぞれのステンレス外装を重ね合わせた。これを、かしめ機によって圧力を加えることで、正極活物質としてラジカル化合物(A1)、負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型電池とした。

30

【0076】

以上のように作製したコイン電池を、0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電し、その後、0.1mAの定電流で3.0Vまで放電を行った。その結果、電圧は3.5V付近で約7時間30分ほど一定となり、その後急激に低下した。電極活物質あたりの放電容量は103mAh/gだった。同様に、4.0~3.0Vの範囲で充放電を50回繰り返した。その結果、50回の充放電すべてにおいて、放電時に3.5V付近で電圧が一定になり、(50回目の放電容量)/(1回目の放電容量)は96%だった。

40

【0077】

(実施例4)

ラジカル化合物(A1)の代わりに、ラジカル化合物(A2)を用いること以外は、実施例2と同様の方法によりコイン電池を作製した。作製した電極に、剥がれ、ひび割れ等は見られなく、表面は均一であった。このコイン電池の正極の重さは16.8mgであった。

【0078】

50

このコイン電池を、0.1 mAの定電流で電圧が4.0 Vになるまで充電し、その後、0.1 mAの定電流で3.0 Vまで放電を行った。その結果、電圧平坦部が3.5 V付近で2時間20分間観測された。電極活物質あたりの放電容量は108 mAh/gだった。4.0~3.0 Vの範囲で充放電を50回繰り返した結果、(50回目の放電容量)/(1回目の放電容量)は96%だった。

【0079】

次に、コイン電池を0.1 mAの定電流で電圧が4.0 Vになるまで充電し、その後、5.0 mAの定電流で放電を行った。(5.0 mA放電における放電容量)/(0.1 mA放電における放電容量)は94%だった。

【0080】

(実施例5)

ラジカル化合物(A1)の代わりに、ラジカル化合物(A3)を用いること以外は、実施例2と同様の方法によりコイン電池を作製した。作製した電極に、剥がれ、ひび割れ等は見られなく、表面は均一であった。このコイン電池の正極重さは17.3 mg(うち、アルミニウム箔は6.0 mg)であった。

【0081】

このコイン電池を、0.1 mAの定電流で電圧が4.0 Vになるまで充電し、その後、0.1 mAの定電流で3.0 Vまで放電を行った。その結果、電圧平坦部が3.5 V付近で2時間30分間見られた。電極活物質あたりの放電容量は116 mAh/gだった。4.0~3.0 Vの範囲で充放電を50回繰り返した結果、(50回目の放電容量)/(1

【0082】

次に、コイン電池を0.1 mAの定電流で電圧が4.0 Vになるまで充電し、その後、5.0 mAの定電流で放電を行った。その結果、(5.0 mA放電における放電容量)/(0.1 mA放電における放電容量)は95%だった。

【0083】

(比較例1)

実施例1と同様な方法で、ただし、ラジカル化合物(A1)を用いる代わりにグラファイト粉末の使用量を900 mgに増やして、コイン電池を作製した。

【0084】

作製した電池に対して、実施例1と同様にして充放電を行った。その結果、放電時に電圧平坦部はみられず電圧は急速に低下し、電池として十分に動作しなかった。

【0085】

(比較例2)

実施例1と同様な方法で、ただし、ラジカル化合物(A1)の代わりにLiCoO₂を用いて、コイン電池を作製した。

【0086】

作製した電池に対して、実施例1と同様にして充放電を行い、電極活物質あたりの放電容量を計算したところ、123 mAh/gであった。4.0~3.0 Vの範囲で充放電を50回繰り返した結果、(50回目の放電容量)/(1回目の放電容量)は96%だった。しかしながら、(5.0 mA放電における放電容量)/(0.1 mA放電における放電容量)は26.8%と、放電電流値を大きくすると大幅に容量が低下した。

【0087】

(比較例3)

実施例1と同様な方法で、ただし、ラジカル化合物(A1)の代わりに2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシル(TEMPO)を用いて、コイン電池を作製した。

【0088】

電極活物質あたりの初回の放電容量は35 mAh/gだった。しかしながら、4.0~3.0 Vの範囲で充放電を12回繰り返した結果、充放電ができなくなり、電池として動作しなくなった。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0089】

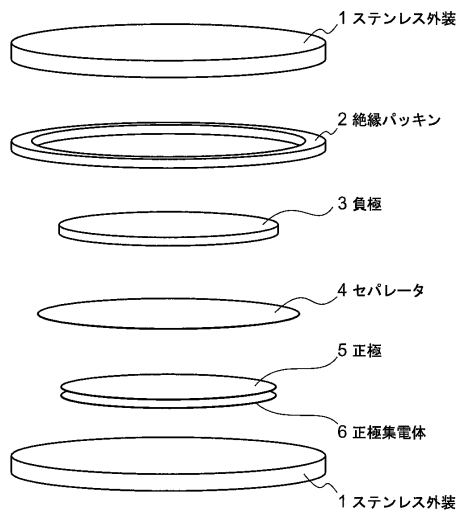
以上の説明の通り、本発明のラジカル化合物は、電極の電極活物質、特にリチウム二次電池の電極活物質に最適である。

【符号の説明】

【0090】

- 1 ステンレス外装
- 2 絶縁パッキン
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 正極
- 6 正極集電体

【図1】



フロントページの続き

- (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 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 森 敦紀
兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内

審査官 前田 孝泰

- (56)参考文献 特開平08-225651(JP,A)
特開昭63-101389(JP,A)
特開昭61-155391(JP,A)
特開平02-174786(JP,A)
特開2009-298873(JP,A)
特開2008-034233(JP,A)
特開2007-291285(JP,A)
Macromolecular Chemistry and Physics, Vol.210, No.17, 2009, p.1402-1407

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00 - 77/62
C07F 7/00 - 7/21
H01M 4/00 - 4/98
H01M 10/00 - 10/54
CAplus/REGISTRY(STN)