

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4042187号
(P4042187)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl.	F 1	
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 3
HO 1 G 9/058 (2006.01)	HO 1 G 9/00	3 0 1 A
HO 1 G 9/038 (2006.01)	HO 1 G 9/00	3 0 1 D
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02	1 0 4
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	1 0 2
請求項の数 3 (全 7 頁) 最終頁に続く		

<p>(21) 出願番号 特願平9-306037</p> <p>(22) 出願日 平成9年11月7日(1997.11.7)</p> <p>(65) 公開番号 特開平11-144759</p> <p>(43) 公開日 平成11年5月28日(1999.5.28)</p> <p>審査請求日 平成16年7月21日(2004.7.21)</p>	<p>(73) 特許権者 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号</p> <p>(72) 発明者 對馬 学 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番 地 旭硝子株式会社内</p> <p>(72) 発明者 森本 剛 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番 地 旭硝子株式会社内</p> <p>審査官 新居田 知生</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 二次電源

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 活性炭を主体とする分極性電極を集電体と一体化してなる正極体と、
 b) リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた負極を集電体と一体化してなる負極体と、
 c) リチウム塩と第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩とを含み、リチウム塩の濃度が0.1~2.0mol/Lであり、かつ第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩の濃度が0.1~2.0mol/Lである有機電解液と、
 を有する二次電源。

【請求項2】

リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料の、X線回折の測定による[002]面の面間隔が0.335~0.410nmである請求項1記載の二次電源。

【請求項3】

分極性電極からなる正極が、比表面積800~3000m²/gの活性炭と、導電性カーボンプラックと、結合材と、からなる請求項1又は2記載の二次電源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低抵抗で、耐電圧が高い二次電源に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来のパルスパワー用の電源である電気二重層キャパシタの電極は、正極、負極ともに活性炭を主体とする分極性電極からなっていた。この場合の耐電圧は水系電解液を使用すると1.2V、有機系電解液を使用すると2.5～3.3Vである。

【0003】

電気二重層キャパシタの静電エネルギーは耐電圧の2乗に比例するので、耐電圧の高い有機電解液を使用した方が水系電解液を使用するより高エネルギーにできる。しかし、有機電解液を使用し、正極と負極がともに活性炭を主体とする分極性電極である電気二重層キャパシタのエネルギー密度は、鉛蓄電池、リチウムイオン二次電池等の二次電池の10分の1以下であり、さらなるエネルギー密度の向上が必要とされている。

10

【0004】

これに対し、特開昭64-14882には、活性炭を主体とする電極を正極とし、X線回折により測定した[002]面の面間隔が0.338～0.356nmである炭素材料に、あらかじめリチウムイオンを吸蔵させた電極を負極とする、上限電圧が3Vの二次電池が提案されている。

【0005】

また、特開平8-107048には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめ化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる電気二重層キャパシタが提案されている。

【0006】

また、特開平9-55342には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウムと合金を形成しない多孔質集電体に担持させた負極を有する、上限電圧が4Vの電気二重層キャパシタが提案されている。これらはいずれも電解液の溶質としてリチウム塩を使用している。

20

【0007】

リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた負極は、活性炭を主体とする負極より電位がより卑になるので、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた負極と、活性炭を主体とする正極を組み合わせた二次電源の耐電圧は、正極、負極ともに活性炭を主体とする電気二重層キャパシタの耐電圧より高い。

30

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

二次電源の抵抗は、正極の抵抗、電解液の抵抗及び負極の抵抗により決定される。したがってこれら二次電源の構成成分それぞれの抵抗の低減が二次電源の急速充放電特性に大きく寄与する。リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵した負極と活性炭を主成分とする正極とリチウム塩を溶質とする電解液とからなる二次電源では、電解液の電気抵抗が大きいことが問題であった。

【0009】

そこで、本発明は、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵した負極と活性炭を主成分とする正極とを有する二次電源において、電解液を検討することにより、耐電圧が高く、抵抗が低い二次電源を提供することを目的とする。

40

【0010】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、a)活性炭を主体とする分極性電極を集電体と一体化してなる正極体と、b)リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた負極を集電体と一体化してなる負極体と、c)リチウム塩と第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩とを含み、リチウム塩の濃度が0.1～2.0mol/Lであり、かつ第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩の濃度が0.1～2.0mol/Lである有機電解液と、を有する二次電源を提供する。

【0011】

50

本明細書において、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料からなる負極を集電体と一体化させたものを負極体という。また、同様に、活性炭を主成分とする分極性電極を集電体と一体化させたものを正極体という。

【0012】

本発明における有機電解液において、リチウム塩の濃度は $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であり、第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩の濃度は $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ である。

【0013】

第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩の濃度が 0.1 mol/L 未満であると、電気抵抗低減に寄与しがたい。また、 2.0 mol/L を超えると電解液の粘度が高くなりやすい。

10

【0014】

また、リチウム塩の濃度が 0.1 mol/L 未満であると、充電時に負極に吸蔵されるべきリチウムイオンが充分ではない。 2.0 mol/L を超えると、電解液の粘度が高くなり、電解液の電気伝導度が小さくなりやすい。より好ましくは、リチウム塩の濃度は $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ であり、第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩の濃度は $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ である。

【0015】

電気二重層キャパシタの容量は式1で与えられる。ただし、 C はセル容量、 C^+ は正極容量、 C^- は負極容量である。正極、負極ともに活性炭を主体とする電気二重層キャパシタは、正極と負極の容量がほぼ同じなので、電気二重層キャパシタセルとしての容量は式2で表される。

20

【0016】

すなわち、電気二重層キャパシタセルとしての容量は、正極又は負極の容量の半分である。ところが、正極の容量が一定である場合は、式1を書き換えた式3より明らかなように、負極の容量が正極の容量より大きいほど電気二重層キャパシタセルの容量は大きくなる。

【0017】

$$1/C = 1/C^+ + 1/C^- \quad \text{式1}$$

$$1/C = 1/C^+ + 1/C^- \quad 2/C^+ \quad \text{式2}$$

$$C = C^+ \{ 1 / (1 + C^+ / C^-) \} \quad \text{式3}$$

30

【0018】

そして、 $C^- > C^+$ である場合は $C^+ / C^- < 1$ となり、セルとしての容量は正極の容量とほぼ等しくなり、正極、負極ともに活性炭を主体とする電気二重層キャパシタに比較して容量は2倍になる。

【0019】

本発明の電気二重層キャパシタの C^+ / C^- は、有機電解液中において電流 1 mA の条件で $0.001 \sim 0.9$ であることが好ましい。 0.001 未満とするには正極容量を小さくしなくてはならないので、その結果セル容量が小さくなる。また、 0.9 を超えると、正極と負極の容量がほぼ等しくなりセル容量を大きくできないし、そのような炭素材料では負極の電位が正極に比べてあまり卑にならないので、セルとしての耐電圧も高くならず、充放電サイクルによる劣化が顕著であり、さらには急速充放電もしがたい。より好ましくは C^+ / C^- は $0.01 \sim 0.2$ である。

40

【0020】

リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料としては天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛性炭素、易黒鉛性炭素、低温焼成炭素などが存在する。本発明において、炭素材料はX線回折の測定による [002] 面の面間隔が $0.335 \sim 0.410 \text{ nm}$ であることが好ましい。この範囲の負極炭素材料であればいずれの炭素材料も使用できる。[002] 面の面間隔が 0.410 nm 超の炭素材料は、充放電サイクルにおいて劣化が著しいため好ましくない。より好ましくは $0.356 \sim 0.390 \text{ nm}$ である。具体的には、天然黒鉛、人造黒

50

鉛及び2500以上で熱処理された難黒鉛性炭素材料や易黒鉛性炭素材料等は、[002]面の面間隔が0.335~0.337nmであり好ましく使用できる。

【0021】

本発明における負極体は、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を、結合材を有機溶媒に溶解した溶液に分散させてスラリーを作製し、これを集電体に塗工して乾燥することにより得ることが好ましい。このとき、結合材としてはポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂が好ましい。また、スラリー中の結合材は、加熱することにより重合してポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂となる、ポリアミドイミド樹脂の前駆体又はポリイミド樹脂の前駆体であってもよい。上記結合材を溶解させる有機溶媒は限定されないが、例えばN-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。

10

【0022】

これら樹脂の耐熱温度は通常200~400の範囲にあり耐熱性が高い。ポリイミド樹脂はその主鎖の繰り返し単位中にイミド結合を有する樹脂の総称である。ポリアミドイミド樹脂は、その主鎖の繰り返し単位中にイミド結合及びアミド結合を有する樹脂の総称であり、ポリイミド樹脂に比べ耐熱性は少し劣るが可撓性に富み耐磨耗性が優れる。

【0023】

ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂又はこれらの前駆体は、加熱することにより硬化し、耐薬品性、機械的性質、寸法安定性に優れる。ポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂の前駆体の場合は200以上で加熱することによりポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂となる。また、熱処理する雰囲気としては、窒素中、アルゴン等の不活性雰囲気中又は1torr以下の減圧下が好ましい。これらの樹脂は、二次電源に使用される有機電解液に対する耐性があり、また炭素材料中に存在する水分を除去するための高温加熱や減圧加熱に対しても十分な耐性がある。

20

【0024】

リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合材との重量比は、70/30~96/4が好ましい。結合材が30重量%より多いと、負極容量が小さくなり好ましくない。結合材が4重量%より少ないと、負極と集電体との剥離が多くなり好ましくない。

【0025】

分極性電極からなる正極に用いられる活性炭は、比表面積が800~3000m²/gであることが好ましい。活性炭の原料としては、やしがら、フェノール樹脂、石油コークス等が挙げられ、水蒸気賦活法、溶融KOH賦活法等によって賦活されることが好ましい。

30

【0026】

本発明における正極体は、活性炭、カーボンブラック及び結合材をエタノールなどの溶媒を用いて混練した後圧延し、シート状に成形してなる正極を、導電性接着剤を介して集電体に接着させることによって得ると、高容量を発現でき好適である。ここで使用される導電性接着剤は、負極に使用する導電性接着剤と同じでも異なってもよい。

【0027】

本発明における有機電解液の溶質のリチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiN(CF₃SO₂)₂、CF₃SO₃Li、LiC(SO₂CF₃)₃、LiAsF₆及びLiSbF₆等が挙げられる。

40

【0028】

第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩としては、R¹R²R³R⁴N⁺又はR¹R²R³R⁴P⁺で表されるカチオン(ただし、R¹、R²、R³、R⁴は炭素数1~6のアルキル基)と、PF₆⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻、CF₃SO₃⁻、C(SO₂CF₃)₃⁻、AsF₆⁻又はSbF₆⁻からなるアニオンとからなる塩であることが好ましい。特にPF₆⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻をアニオンとすることが好ましい。また、リチウム塩のアニオンと第4級オニウム塩のアニオンは同じであっても異なってもよい。

【0029】

電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカー

50

ボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン及びジメトキシエタンからなる群から選ばれる１種以上を含むことが好ましい。上記の溶質と溶媒とからなる有機電解液は、耐電圧が高く電気伝導度が高い。

【 0 0 3 0 】

【実施例】

以下に、実施例（例 1 ~ 3）と比較例（例 4）により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されない。

【 0 0 3 1 】

[例 1]

やしがらを水蒸気賦活することによって得られた比表面積 $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の活性炭 80 重量部、導電性カーボンブラック 10 重量部、結合材としてポリテトラフルオロエチレン 10 重量部をエタノールを用いて混練して圧延し、シートを形成した。このシートを 200 で 2 時間真空乾燥後、アルミニウム箔に導電性接着剤を用いて接着して正極体とした。有効電極面積は 1 cm^2 、アルミニウム箔の厚さを除いた正極シートの厚さは $150 \mu\text{m}$ であった。

10

【 0 0 3 2 】

ポリアミドイミド樹脂を N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解し、これに [0 0 2] 面の面間隔が 0.337 nm 、比表面積が $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒径 $7 \mu\text{m}$ の、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうるメソフェーズピッチ系炭素繊維を分散させた。この液を、エッチングした $100 \mu\text{m}$ の銅箔にドクターブレードで塗工し、空気中で 120 で 2 時間乾燥した後、 0.2 torr の減圧下で 260 で 2 時間熱処理して負極体を得た。塗工された負極の乾燥後の厚さは $80 \mu\text{m}$ であり、メソフェーズピッチ系炭素繊維：ポリアミドイミド樹脂の重量比は 9 : 1 であった。

20

【 0 0 3 3 】

正極、負極をそれぞれ単極で、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの容積比が 1 : 1 の混合溶媒に LiBF_4 を $1.0 \text{ mol} / \text{L}$ となるように溶解した溶液中でリチウム参照極を用い電流 1 mA で評価したところ、正極容量は 4.25 V から 2.75 V までの範囲で 0.401 mAh 、負極容量は 0.005 V から 2 V までの範囲で 4.57 mAh であった。正極の負極に対する容量比は 0.0877 であった。

【 0 0 3 4 】

次に、有効電極面積 1 cm^2 の上記負極に、リチウム金属をニッケルメッシュに固定させて対極、参照極に用い、電気化学的方法で 1 mA の定電流で 4.1 mAh となるまで充電することによってリチウムイオンを吸蔵させた。この負極を厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製のセパレータを介して正極と対向させセルを作製した。

30

【 0 0 3 5 】

電解液としてエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの 1 : 1 の混合溶媒に LiBF_4 と $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ とを、それぞれ $1.0 \text{ mol} / \text{L}$ 、 $0.5 \text{ mol} / \text{L}$ の濃度となるように溶解した溶液を用い、 4 V から 3 V までの範囲で放電し、容量と抵抗を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 6 】

[例 2]

電解液の溶質である $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ の濃度を $0.5 \text{ mol} / \text{L}$ とせず $1.0 \text{ mol} / \text{L}$ とした以外は例 1 と同様にしてセルを作製し、例 1 と同様に容量と抵抗を測定した。その結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 3 7 】

[例 3]

正極体は例 1 と同じものを用いた。メソフェーズピッチ系炭素繊維のかわりに、[0 0 2] 面の面間隔が 0.358 nm 、比表面積が $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる石油コークスの 1500 熱処理物を用いた以外は例 1 と同様にして負極体を得た。

50

【0038】

例1と同様にして容量を測定したところ、正極の容量は0.422mAhであり、負極の容量は5.12mAhであり、正極の負極に対する容量比は0.0824であった。

【0039】

上記負極体を用い、4.2mAhとなるまで充電した以外は例1と同様にしてセルを作製し、例1と同じ電解液を用いて例1と同様に容量と抵抗を測定した。その結果を表1に示す。

【0040】

[例4]

電解液の溶質として1.0mol/LのLiBF₄を用い、(C₂H₅)₃(CH₃)NB₄を用いなかった以外は例1と同様にしてセルを作製し、例1と同様にして容量と抵抗を測定した。その結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	容量 (F)	抵抗 (Ω)
例1	0.726	13.6
例2	0.731	13.7
例3	0.711	14.9
例4	0.721	18.4

【0042】

【発明の効果】

本発明によれば、耐電圧が高く、容量が大きくかつ抵抗が低い二次電源が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 4/58 1 0 3

H 0 1 M 10/00 1 0 2

(56)参考文献 特開昭60-182670(JP,A)

特開昭62-082669(JP,A)

特開平05-290888(JP,A)

特開平06-295744(JP,A)

特開平09-171943(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58