

(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2010-97696

(P2010-97696A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 0 3	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 3	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-264854 (P2008-264854)	(71) 出願人	000134257 NECトーキン株式会社 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
(22) 出願日	平成20年10月14日(2008.10.14)	(72) 発明者	金子 志奈子 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 NECトーキン株式会社内
		(72) 発明者	石川 仁志 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 NECトーキン株式会社内
		(72) 発明者	河野 安孝 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 NECトーキン株式会社内
		(72) 発明者	橘詰 洋子 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 NECトーキン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】少なくともイオン液体とリチウム塩を含有するリチウムイオン電池において、高いエネルギー密度と良好なサイクル性、レート特性と長期にわたる安全性を提供する。

【解決手段】負極活物質として、黒鉛に非晶質炭素を被覆または付着することで、負極でのイオン液体の還元分解を抑制できる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンからなるイオン液体とリチウム塩とを含有する電解液と正極と負極を有するリチウムイオン電池において、負極活物質が黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を被覆または付着させたものであることを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項 2】

前記黒鉛粒子の表面に被覆または付着した非晶質炭素が負極活物質の 1 質量 % 以上 20 質量 % 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン電池。

【請求項 3】

前記黒鉛粒子の (002) 面の層間距離が 0.335 ~ 0.337 nm であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 4】

前記黒鉛粒子が天然黒鉛であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 5】

前記負極活物質の比表面積が 1.0 ~ 1.8 m²/g であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 6】

前記電解液に、ジスルホン酸エステルを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 7】

前記電解液に、さらにビニレンカーボネートまたはその誘導体を含有することを特徴とする請求項 6 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 8】

前記電解液が高分子によりゲル化したことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い安全性を有するリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度を実現できることから携帯電話ノートパソコン用電源、また大型の電力貯蔵用電源や自動車用電源としても注目されている。

【0003】

リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度を実現できるが、大型化することによりエネルギー量は膨大となり、より高い安全性が求められる。たとえば、大型の電力貯蔵用電源や自動車用電源においては特に高い安全性が求められており、安全対策として、セルやパッケージなどの構造設計、保護回路、電極材料、過充電防止機能を有する添加剤や、セパレータのシャットダウン機能の強化などの対策が施され安全性に十分配慮され、安全性が確保されているが、さらに安全性を高める手段のひとつとして電解液の難燃化がある。

【0004】

リチウムイオン電池は、電解液溶媒として環状カーボネートや鎖状カーボネートなどの非プロトン性溶媒を使用しており、これらカーボネート類は、誘電率が高くリチウムイオンのイオン伝導度は高いが、引火点が低く可燃性を有するという特徴がある。一般的に環状カーボネート類は、誘電率が高いが粘度が高く、一方、鎖状カーボネート類は、誘電率は低い粘度が低いといった特徴を有する。したがって、リチウムイオン電池は、それらの用途に合わせてこれらの溶媒を混合して使用している。

【0005】

10

20

30

40

50

一方、ある温度で液体を呈するイオン液体を電解液溶媒として使用する研究がなされている。イオン液体は、揮発性がなく分解温度も高いため、引火性が非常に低いという特徴を有するため、イオン液体をリチウムイオン電池の電解液として用いる研究が盛んに行われている。

【0006】

特許文献1においては、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムカチオンを有するイオン液体を電解液溶媒として用いている。120の高温環境下においても電解液溶媒の揮発がないため良好な特性を示している。しかしながら、該カチオンを有するイオン液体は還元安定性が低く、 Li/Li^+ に対して1V以下の電位で還元分解される。そのため負極が Li/Li^+ に対して1V以下で作動する場合は、電池のサイクル特性が著しく低下する欠点があった。そのため、負極の作動電位が Li/Li^+ に対して1V以上となる負極活物質を用いる必要があり、その場合は、炭素負極を用いた場合と比較して電池電圧が下がるため高いエネルギー密度が得られない。

10

【0007】

特許文献2では、還元安定性を向上させたN-メチル-N-エチルピロリジニウム、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、N-メチル-N-エチルピロリジニウム、およびN-メチル-N-プロピルピペリジニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種のカチオンからなるイオン液体が、 Li 金属や Sn などの作動電位が Li/Li^+ に対して1V以下でも優れた還元安定性を有しており、 Li 金属を負極とし、 $LiCoO_2$ を正極とした電池特性が高いエネルギー密度と優れた保存特性と難燃性を有していることを示している

20

【0008】

特許文献3では、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンを含むイオン液体を用いた4V級のリチウム二次電池を開示しており、 Li 金属の酸化還元電位に近い電位で Li の挿入、脱離が可能な負極活物質、例えば、黒鉛、酸化スズ、 SiO_2 などの Si 系などを用いている。

【0009】

また、非特許文献1ではビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンからなるイオン液体が、黒鉛上での Li イオンの挿入、脱離が可能であることが示されている。

【0010】

しかしながら、特許文献3および非特許文献1には、黒鉛を用いた場合に充放電が可能となることのみが記載されているのみであり、非晶質炭素を被覆または付着した黒鉛については記載されておらず、実用化において黒鉛上でのイオン液体の還元分解が問題として残っていた。

30

【0011】

一方、リチウムイオン電池の負極材料として一般的に使用されているのは炭素材料であるが、炭素表面では Li/Li^+ に対して1V付近で電解液溶媒のプロピレンカーボネートのようなカーボネート類が還元分解し、不可逆容量が増加し充放電効率やサイクル特性を低下させることが知られている。特に黒鉛化度の高い炭素表面では、PC(プロピレンカーボネート)等の環状カーボネートが分解しやすく、サイクル特性の低下の原因となることが知られている。

40

【0012】

一般的に粘度の高いイオン液体は電極やセパレータなど多孔質体への含浸性が悪いという欠点があった。イオン液体の多孔質体への含浸性を向上させるために、特許文献4、5などのようにカーボネート類を混合して粘度を下げる手法が検討されている。特許文献4では環状カーボネート及び/または鎖状カーボネートを0.1~30体積%混合すると記載、特許文献5では50体積%以上混合すると記載されている。イオン液体よりも粘性の低い環状カーボネート及び/または鎖状カーボネートを混合することにより、電解液溶媒の粘度が低下し、電極やセパレータなどの多孔質体への含浸性が向上し、エネルギー密度が向上することが示された。しかしながら、環状カーボネートは還元安定性が低く、特に、黒鉛炭素表面において還元分解しやすい。そのため、サイクルを繰り返すうちにカーボ

50

ネットが黒鉛表面で還元分解され、サイクル特性や保存特性といった特性が著しく低下する欠点があった。また、還元安定性の低いイオン液体を用いた場合においても、サイクルを繰り返すうちにイオン液体が還元分解され、電池特性が著しく低下する欠点があった。

【0013】

電解液溶媒として使用しているカーボネート類よりも高い電位で還元分解してリチウムイオン透過性の高い保護膜、SEI (Solid Electrolyte Interface: 固体電解質界面) を生成する物質を添加剤として使用する技術が知られている。この保護膜は、充放電効率、サイクル特性、安全性に大きな影響を及ぼすことから負極の高性能化には保護膜の制御が不可欠であることが知られており、炭素材料、酸化物材料についてはその不可逆容量の低減が必要である。

10

【0014】

そこで、さらに黒鉛炭素表面の保護膜形成のための添加剤を含有することで、電解液の難燃性を保持しつつ、不可逆容量を低減し、容量やサイクル特性などが向上できることが示されており、黒鉛炭素を使用した技術としては以下が公開されている。特許文献6ではビニレンカーボネートなどの結合を有する環状エステルを含有し、特許文献7では1、3-プロパンスルトンなどのS=O結合を有する環状有機化合物を含有し、特許文献8ではビニルエチレンカーボネートなどのC=C不飽和結合を有する環状カーボネートを含有し、特許文献9では1、3-プロパンスルトンなどのS=O結合を有する環状有機化合物及び/またはビニレンカーボネートなどの結合を有する環状カーボネートを含有することで、上記改善がなされたと示されている。

20

【0015】

しかしながら、黒鉛は非常に電解液の分解活性が高いため、長期にわたり良好な特性を得るための保護膜を形成するためには、特許文献6~9にあるような保護膜形成物質を多量に添加する必要がある。添加剤を多量に用いた場合には、抵抗値の増加や不可逆容量の増加から、電池特性の低下や充放電効率の低下などの課題を有していた。また、特許文献10では、(002)面の面間隔が0.34nm以上の炭素材料(難黒鉛化炭素)からなる負極活物質についての技術が開示されているが、難黒鉛化炭素は、溶媒分子の分解が起こりにくい反面、材料自身の不可逆容量が大きく、容量が黒鉛炭素よりも小さくなるために、黒鉛を負極活物質として用いた場合と比較して、体積効率が悪くなるという欠点があった。

30

【0016】

【特許文献1】特許第3426869号公報

【特許文献2】特開2003-331918号公報

【特許文献3】特開2007-207675号公報

【特許文献4】特許第3774315号公報

【特許文献5】特開2003-288939号公報

【特許文献6】特開2002-373704号公報

【特許文献7】特開2005-026091号公報

【特許文献8】特開2006-085912号公報

【特許文献9】特開2007-134282号公報

40

【特許文献10】特開2008-108460号公報

【非特許文献1】J. Power Sources 162巻(2006年)658-662頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

良好な電池特性を得るためには、イオン液体の還元分解の抑制が非常に重要となる。イオン液体を用いたリチウムイオン電池において、黒鉛炭素負極を用いる場合にはイオン液体のアニオン種をビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンに限定することで充放電が可能となったが、還元分解活性の大きな黒鉛炭素表面での分解反応がおこるために不可逆

50

容量が大きく、さらに還元分解によりサイクル特性が低下するという課題があった。

【0018】

さらに、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンからなるイオン液体中での黒鉛炭素へのリチウムイオンのインターカレーションは、非プロトン性溶媒中でのインターカレーションと比べて過電圧がかかりやすく、抵抗が大きいため、電池のレート特性が低いという課題があった。

【0019】

また、上記課題である還元分解の起こったイオン液体からなる電解液またはゲル電解質では難燃性が下がることが見出された。つまり、イオン液体は還元分解されると初期の不揮発性、低引火性を維持できなくなる。黒鉛炭素表面ではイオン液体が還元分解されやすいため、サイクルを重ねた場合において安全性が低下するという課題があった。

10

【0020】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものである。本発明の課題は、電解液の難燃性を長期にわたり維持しつつ、高エネルギー密度を有し、充放電サイクル特性、高温保存特性およびレート特性を改善したリチウムイオン電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

そこで、我々は鋭意検討した結果、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を被覆または付着させたものを負極活物質とした場合に、上記課題を解決できることを見出した。つまり、本発明は、少なくともイオン液体とリチウム塩とを含有する電解液と、負極活物質として黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を被覆または付着させたものを用いたリチウムイオン電池により、上記課題を解決するものである。

20

【0022】

本発明は、黒鉛の還元分解活性を抑制し、且つ少なくともイオン液体を含有した電解液または高分子によりゲル化したゲル電解質中での黒鉛炭素へのリチウムイオンのインターカレーションを容易にするために、黒鉛粒子の表面に被覆または付着する非晶質炭素を、負極活物質の1質量%以上20質量%以下にすることを特徴とする。

【0023】

本発明は、黒鉛粒子が人造黒鉛でも天然黒鉛でも同様の効果があるが、より好ましくは、黒鉛粒子が天然黒鉛であり、及び/または(002)面の層間距離が0.335~0.337nmであり、及び/または比表面積が1.0~1.8m²/gであることを特徴とする。

30

【0024】

本発明は、さらに還元分解を抑制するために、電解液に一般的な添加剤を使用してもよく、より好ましくは、ジスルホン酸エステルを含有してもよく、さらにビニレンカーボネートまたはその誘導体を含有してもよい。

【発明の効果】

【0025】

一般に、イオン液体は黒鉛粒子表面において還元分解するため不可逆容量が大きくなる。しかしながら、本発明によると、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を被覆または付着することにより、イオン液体の還元分解を抑制することが可能となり、不可逆容量の低減が可能となる。そのために、容量を向上させることが可能となり、高いエネルギー密度を有した電池を得ることができる。

40

【0026】

本発明によると、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を被覆または付着することにより、イオン液体の還元分解を抑制することができ、長期にわたるサイクル性などの電池特性を改善することが可能となり、良好な特性の電池を得ることができる。

【0027】

本発明によると、黒鉛粒子の表面に被覆または付着する非晶質炭素の量は、負極活物質あたり20質量%以下であることが望ましく、非晶質炭素が多すぎると負極活物質あたり

50

の容量が減少してしまうため、好ましくない。また非晶質炭素が1質量%未満では、黒鉛粒子上での還元分解反応を十分に抑制することができない。したがって、1質量%以上20質量%以下であるときに、長期にわたるサイクル性などの電池特性に優れた電池を得ることができる。

【0028】

また、イオン液体中でのリチウムイオンのインターカレーションは、黒鉛粒子表面よりも非晶質炭素表面のほうがエネルギー的に有利であるために、抵抗を低減させることが可能となり、良好なレート特性の電池を得ることができる。

【0029】

さらに、上記理由によりイオン液体の還元分解を抑制できるため、長期にわたり電解液またはゲル電解質の難燃性を維持することが可能となり、高い安全性を有した電池を得ることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明の構成について説明する。

【0031】

本発明のリチウムイオン電池において、負極活物質は非晶質炭素を被覆または付着した黒鉛を使用するものであるが、黒鉛としては、リチウムを吸蔵する黒鉛であり、人造黒鉛、天然黒鉛ともに使用可能であるが、特に好ましくは、天然黒鉛である。

【0032】

黒鉛の形状としては、層状、塊状、繊維状、球状、鱗片状などがあり、いずれも使用可能である。

20

【0033】

さらに非晶質炭素は、黒鉛を完全に被覆していてもよいし、黒鉛の一部を被覆していてもよい。

【0034】

非晶質炭素の被覆方法は、黒鉛粒子表面に、パラフィン、オレフィン、芳香族化合物などの縮合多環式炭化水素化合物や、フェノール樹脂やアクリル樹脂、ポリ塩化ビニルなどの有機高分子化合物を被覆し、熱処理などにより非晶質炭素化する方法や、有機化合物を熱分解してガス化し黒鉛粒子表面へ吸着させる方法などが挙げられるが、これらに限定されない。非晶質炭素の被覆方法としては、例えば、特許第333536号や、特許第3711726号などに開示されている。

30

【0035】

本発明の電池において、正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合酸化物があげられる。また、これらのリチウム含有複合酸化物の遷移金属部分を他元素で置き換えたものでもよい。

【0036】

また、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有するリチウム含有複合酸化物を用いることもできる。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、オリビン型リチウム含有複合酸化物、逆スピネル型リチウム含有複合酸化物等が例示される。リチウム含有複合酸化物は、例えば $\text{Li}_a(\text{M}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ （ただし、 $0 < x < 2$ であり、また、 $0 < a < 1.2$ である。また、Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。）で表される化合物とすることができる。

40

【0037】

本発明の電池は、負極活物質、正極活物質をそれぞれ、カーボンブラックなどの導電助剤とポリビニリデンフルオライド(PVDF)等の結着剤とともにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤中に分散混練し、これを負極活物質は銅箔等、正極活物質はアルミニウム箔等の基体上に塗布することにより得ることができる。

【0038】

50

本発明の電池において、電解液中にはビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンを少なくとも含有する。

【0039】

本発明の電解液に含まれるアニオンとしては他に、例えば、 PF_6^- 、 $PF_3(C_2F_5)_3^-$ 、 $PF_3(CF_3)_3^-$ 、 BF_4^- 、 $BF_2(CF_3)_2^-$ 、 $BF_3(CF_3)^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、および $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $N(C_2F_5SO_2)_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0040】

本発明のイオン液体のカチオン種は、四級アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオンなどが挙げられ、アンモニウムカチオンから構成されるカチオンとしては、例えば、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、N-メチル-N-ブチルピロリジニウム、N-メチル-N-プロピルピペリジウム、N-メチル-N-ブチルピペリジウム、テトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、N,N,N-トリメチル-N-プロピルアンモニウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチルピリジニウム、1-ブチルピリジニウム、1-ヘキシルピリジニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ホスホニウムカチオンから構成されるカチオンとしては、トリブチル-n-オクチルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラ-n-オクチルホスホニウム、メチルトリフェニルホスホニウム、イソプロピルトリフェニルホスホニウム、メトキシカルボニルメチル(トリフェニル)ホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、ブチルトリフェニルホスホニウム、(1-ナフチルメチル)トリフェニルホスホニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。スルホニウムカチオンから構成されるカチオンとしては、トリメチルスルホニウム、(2-カルボキシエチル)ジメチルスルホニウム、ジフェニル(メチル)スルホニウム、トリ-n-ブチルスルホニウム、トリ-p-トリルスルホニウム、トリフェニルスルホニウム、シクロプロピルジフェニルスルホニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】

本発明のゲル電解質に含まれるポリマー成分として、たとえば熱重合可能な重合基を1分子あたり2個以上有するモノマー、またはオリゴマー、共重合オリゴマーなどが挙げられる。このゲル化成分としては、アクリル系高分子を形成する、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、プロピレンジアクリレート、ジプロピレンジアクリレート、トリプロピレンジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレートなどの2官能アクリレート、また、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどの3官能アクリレート、また、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどの4官能アクリレート、および、上記メタクリレートモノマーなどが挙げられる。これらの他に、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレートなどのモノマー、これらの共重合体オリゴマーやアクリロニトリルとの共重合体オリゴマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0042】

また、ポリフッ化ビニリデンやポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリルなどの、可塑剤に溶解させ、ゲル化させることのできるポリマーも使用できる。

【0043】

ポリマー成分としては、上述のモノマー、オリゴマー、またはポリマーに限定されるものではなく、ゲル化可能なものであれば、使用できる。また、ゲル化には一種類のモノマ

10

20

30

40

50

一、オリゴマーまたはポリマーに限定されるものではなく、必要に応じて2～数種のゲル化成分を混合しても使用できる。

【0044】

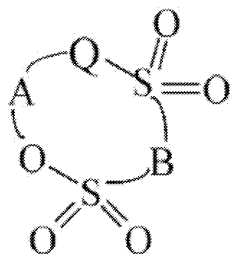
また、必要に応じて、熱重合開始剤としてベンゾイン類、パーオキサイド類などが使用できるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

本発明の電解液に含まれるジスルホン酸エステルは下記化1または化2で示される化合物がよい。

【0046】

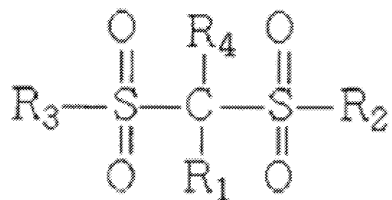
【化1】



(但し、化1において、Qは酸素原子、メチレン基または単結合、Aは、分岐していても良い置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、分岐していても良い置換もしくは無置換の炭素数1～5のパーフルオロアルキレン基、分岐していても良い炭素数2～6の置換もしくは無置換のフルオロアルキレン基、エーテル結合を含み分岐していても良い置換もしくは無置換の炭素数1～6のアルキレン基、エーテル結合を含み分岐していても良い置換もしくは無置換の炭素数1～6のパーフルオロアルキレン基又はエーテル結合を含み分岐していても良い炭素数2～6の置換もしくは無置換のフルオロアルキレン基を示す。Bは分岐していても良い置換もしくは無置換のアルキレン基を示す。)

【0047】

【化2】



(但し、化2において、R₁およびR₄は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、-SO₂X₁(X₁は置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基)、-SY₁(Y₁は置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基)、-COZ(Zは水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基)、及びハロゲン原子、から選ばれる原子または基を示す。R₂およびR₃は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフルオロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～5のフル

10

20

30

40

50

オロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 5 のポリフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、
 $-NX_2X_3$ (X_2 及び X_3 は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の
炭素数 1 ~ 5 のアルキル基)、及び $-NY_2CONY_3Y_4$ ($Y_2 \sim Y_4$ は、それぞれ独立し
て、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基)、から選ばれる
原子または基を示す。)

【0048】

さらに、上記化 1 で示される化合物の代表例を表 1 に、化 2 で示される化合物の代表例
を表 2 に具体的に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0049】

【表 1】

化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造
1		8		15		22	
2		9		16			
3		10		17			
4		11		18			
5		12		19			
6		13		20			
7		14		21			

10

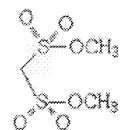
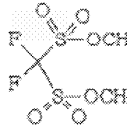
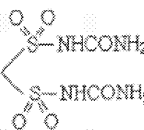
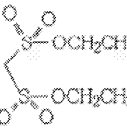

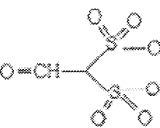
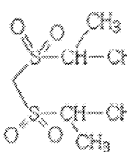
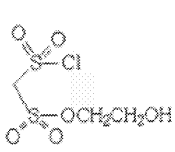
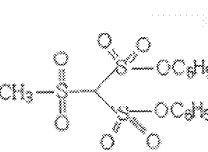
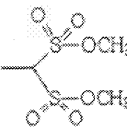
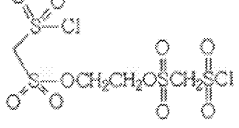
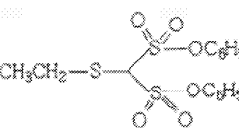
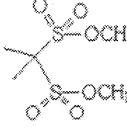
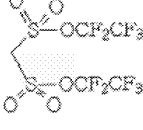
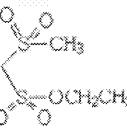
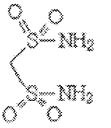
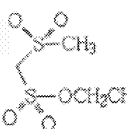
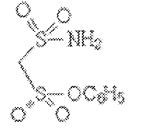
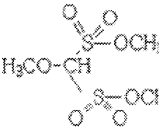
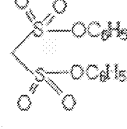
20

30

40

【0050】

【表 2】

化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造
101		109		117	
102		110		118	
103		111		119	
104		112		120	
105		113			
106		114			
107		115			
108		116			

10

20

30

40

【0051】

上記化1または化2に示す化合物は、特公平5-44946号公報に記載される製造方法を用いて得ることができる。

【0052】

化1または化2に示す化合物の電解液に占める割合は特に限定されないが、電解液全体

50

の 0.005 ~ 20 質量% で含まれることが好ましい。化 1 または化 2 に示す化合物の濃度を 0.005 質量% 以上とすることにより、十分な表面膜の効果を得ることができる。より好ましくは 0.01 質量% 以上添加することにより、電池特性をさらに向上させることができる。また、20 質量% 以下とすることにより、電解液の粘性の上昇、およびそれに伴う抵抗の増加を抑制することができる。より好ましくは 5 質量% 以下添加することにより、電池特性をさらに向上させることができる。

【0053】

本発明の電池は、必要に応じてさらにビニレンカーボネートまたはその誘導体を使用することもできる。例えば含有するビニレンカーボネートの濃度は、0.1 質量% 以上 10 質量% 以下が好ましく、特に好ましくは 0.1 質量% 以上 5 質量% 以下である。

10

【0054】

本発明の電池のセパレータは、不織布、ポリオレフィン微多孔膜や、Si などの粒子を分散した多孔質膜、親水処理を施したポリオレフィン微多孔膜など一般的にリチウムポリマー電池で使用されるもので、多孔質を有するものが使用できる。

【0055】

本発明の電池は、負極および正極を、多孔質セパレータを介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶や、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等の外装体に収容し、上記化 1 で示される化合物とイオン液体を含む電解液を含浸させる。そして、外装体を封止または封止後に、電池の充電を行うことにより、負極上に表面膜を形成させることができる。なお、多孔質セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムが用いられる。

20

【0056】

本実施の形態に係るリチウムイオンまたはリチウムポリマー電池の形状としては、特に制限はないが、例えば、円筒型、角型、ラミネート外装型、コイン型などが挙げられ、特にラミネート外装型においては、電極は捲回型、積層型が挙げられる。

【実施例】

【0057】

本発明を実施例により図面を参照して詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0058】

図 1 は本発明の実施例 1 のリチウムイオン電池の正極の構成を説明する図であり、図 2 は本発明の実施例 1 のリチウムイオン電池の負極の構成を説明する図であり、図 3 は本発明の実施例 1 のリチウムイオン電池の巻回後の電池要素の構成を説明する断面図である。

30

【0059】

(実施例 1)

先ず、図 1 により正極の作製について説明する。LiMn₂O₄ を 85 質量%、導電補助材としてアセチレンブラックを 7 質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン 8 質量% とを混合したものに、N-メチルピロリドンを加えてさらに混合して正極スラリーを作製した。これをドクターブレード法により集電体となる厚さ 20 μm の Al 箔 2 の両面にロールプレス処理後の厚さが 160 μm になるように塗布し、正極活物質塗布部 3 を形成した。なお、両端部にはいずれの面にも正極活物質が塗布されていない正極活物質非塗布部 4 を設け、一方の正極活物質非塗布部 4 に正極導電タブ 6 を設け隣り合わせて片面のみ塗布した正極活物質非塗布部 5 を設けて正極 1 とした。

40

【0060】

次に、図 2 により負極の作製について説明する。

【0061】

本発明において非晶質炭素被覆黒鉛は以下のように作製した。黒鉛粒子 100 g に対してフェノール樹脂メタノール溶液 (日立化成工業(株)製、VP-13N、固形分含有量 15 質量% に調整したもの) 150 g に浸漬、分散して黒鉛粒子・フェノール樹脂混合溶液を作製した。この溶液をろ過、乾燥してフェノール樹脂を被覆した黒鉛粒子を得た。次い

50

で、このフェノール樹脂被覆黒鉛粒子を窒素中 800 で焼成してフェノール樹脂を炭化し、非晶質炭素を約 3 質量% 被覆した黒鉛粒子を得た。

【0062】

この非晶質炭素を 3 質量% 被覆した黒鉛 90 質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン 10 質量% とを混合し、N-メチルピロリドンを加えてさらに混合して負極スラリーを作製した。これを集電体となる厚さ 10 μm の Cu 箔 8 両面にロールプレス処理後の厚さが 120 μm 、電極密度が 1.50 g/cc になるように塗布し、負極活物質塗布部 9 を形成した。なお、両端部の一方の端面には片面のみ塗布した負極活物質塗布部 10 と負極活物質が塗布されていない負極活物質非塗布部 11 を設け、負極導電タブ 12 を取り付け負極 7 とした。

10

【0063】

図 3 により電池要素の作製について説明する。膜厚 25 μm 、気孔率 55% の親水処理を施したポリプロピレン微多孔膜の微多孔膜からなるセパレータ 13 を二枚溶着して切断した部分を巻回装置の巻き芯に固定し巻きとり、正極 1 (図 1)、及び負極 7 (図 2) の先端を導入する。正極 1 は正極導電タブ 6 の接続部の反対側を、負極 7 は負極導電タブ 12 の接続部側を先端側として、負極は二枚のセパレータの間に、正極電極はセパレータの上面にそれぞれ配置して巻き芯を回転させ巻回し、電池要素 (以下ジェリーロール (J/R) と表記) を形成した。

【0064】

この J/R をエンボス加工したラミネート外装体に収容し、正極導電タブ 6 と負極導電タブ 12 を引き出しラミネート外装体の 1 辺を折り返し、注液用の部分を残して熱融着を行った。

20

【0065】

電解液は、1-メチル-1-プロピルピペリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミド (MPPp-FSI) に対し、LiTFSI (ビス(トリフルオロメタン)スルホニル)イミドリチウム) を 0.7 mol/L 溶解させて作製した。

【0066】

次に、注液部を残して封止したラミネート注液部分から上記電解液を注液し真空含浸を行い、注液部分を熱融着して電池を得た。

【0067】

得られた電池を、電池電圧 4.2 V まで CC-CV 充電 (充電条件: CC 電流 0.02 C、CV 時間 5 時間、温度 20) した後、0.02 C で電池電圧 3.0 V まで放電したときの放電容量を初期容量とし、設計容量に対して得られた初期容量の割合を表 3 に示した。

30

【0068】

得られた電池のレート特性として、20 での 0.02 C 容量に対する 0.1 C 容量の割合を表 3 に示した。

【0069】

得られた電池のサイクル試験は、CC-CV 充電 (上限電圧 4.2 V、電流 0.5 C、CV 時間 1.5 時間、CC 放電 (下限電圧 3.0 V、電流 0.5 C) とし、いずれも 20 で実施した。容量維持率は、1 サイクル目の放電容量に対する 400 サイクル目の放電容量の割合を表 3 に示した。

40

【0070】

燃焼試験は、上記サイクル試験後の電池を、ガスバーナーの炎の先端から 10 cm 上部に設置し、電解液溶媒が揮発して燃焼する様子から以下のように判断した。電解液に着火しない: 、着火しても 2~3 秒後に消火: 、着火しても 10 秒以内に消火: 、消火しないで燃焼し続ける: x とし、表 3 に示した。

【0071】

(実施例 2)

実施例 2 は、固形分が 50 質量% であるフェノール樹脂メタノール溶液を用い、実施例

50

1 同様に被覆した黒鉛（非晶質炭素被覆量が約 10 質量%）を用いた以外は、実施例 1 と同様にいった。

【0072】

（実施例 3）

実施例 3 は、黒鉛炭素 100 g に対し、固形分が 50 質量%であるフェノール樹脂メタノール溶液 230 g に浸漬、分散し、実施例 1 同様に被覆した黒鉛（非晶質炭素被覆量が約 15 質量%）を用いた以外は、実施例 1 と同様にいった。

【0073】

（実施例 4）

実施例 4 は、黒鉛炭素 100 g に対し、固形分が 50 質量%であるフェノール樹脂メタノール溶液 300 g に浸漬、分散し、実施例 1 同様に被覆した黒鉛（非晶質炭素被覆量が約 20 質量%）を用いた以外は、実施例 1 と同様にいった。

【0074】

（実施例 5）

実施例 5 は、黒鉛炭素 100 g に対し、固形分が 70 質量%であるフェノール樹脂メタノール溶液 300 g に浸漬、分散し、実施例 1 同様に被覆した黒鉛（非晶質炭素被覆量が約 30 質量%）を用いた以外は、実施例 1 と同様にいった。

【0075】

（実施例 6）

実施例 6 は、イオン液体が 1 - メチル - 1 - プロピルピロリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド（MPP-FSI）を用いた以外は、実施例 2 と同様にいった。

【0076】

（実施例 7）

実施例 7 は、電解液にジスルホン酸エステルとして、表 1 に示した化 3 を 2 質量%添加した以外は、実施例 2 と同様にいった。

【0077】

（実施例 8）

実施例 8 は、電解液にさらにビニレンカーボネートを 2 質量%添加した以外は、実施例 2 と同様にいった。

【0078】

（比較例 1）

比較例 1 は、負極活物質が非晶質炭素を被覆しない天然黒鉛のみを用いた以外は、実施例 1 と同様にいった。

【0079】

（比較例 2）

比較例 2 は、負極活物質が非晶質炭素を被覆しない天然黒鉛のみを用いた以外は、実施例 7 と同様にいった。

【0080】

（比較例 3）

比較例 3 は、負極活物質が非晶質炭素を被覆しない天然黒鉛のみを用いた以外は、実施例 8 と同様にいった。

【0081】

10

20

30

40

【表 3】

	負極活物質	非晶質炭素被覆量	イオン液体	添加剤	初期容量 (%)	レート特性 (%) @0.1C /0.02C容量	容量維持率 (%) @400 サイクル	燃焼性
実施例 1	非晶質炭素被覆黒鉛	3 質量%	MPP p-F S I	なし	90	80	73	◎
実施例 2	非晶質炭素被覆黒鉛	10 質量%	MPP p-F S I	なし	90	83	78	◎
実施例 3	非晶質炭素被覆黒鉛	15 質量%	MPP p-F S I	なし	89	84	82	◎
実施例 4	非晶質炭素被覆黒鉛	20 質量%	MPP p-F S I	なし	85	86	83	◎
実施例 5	非晶質炭素被覆黒鉛	30 質量%	MPP p-F S I	なし	79	87	83	◎
実施例 6	非晶質炭素被覆黒鉛	10 質量%	MPP-F S I	なし	88	88	77	◎
実施例 7	非晶質炭素被覆黒鉛	10 質量%	MPP p-F S I	ジスルホン酸 エステル 2%	86	81	84	◎
実施例 8	非晶質炭素被覆黒鉛	10 質量%	MPP p-F S I	ジスルホン酸 エステル 2%+VC 2%	85	79	86	◎
比較例 1	黒鉛	なし	MPP p-F S I	なし	71	73	26	△
比較例 2	黒鉛	なし	MPP p-F S I	ジスルホン酸 エステル 2%	78	69	68	△
比較例 3	黒鉛	なし	MPP p-F S I	ジスルホン酸 エステル 2%+VC 2%	78	66	71	○

10

20

30

40

50

【0082】

表 3 に、実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 3 の結果をまとめたが、比較例 1 と実施例 1 から 3 に示すように、非晶質炭素被覆量が 10 ~ 15 質量% 程度まで増加するにともない、設計容量に対する初期容量が増加し、不可逆容量が減少し、サイクル容量維持率も増加した。また、非晶質炭素が 30 質量% まで増加すると、不可逆容量が増加し初期容量が減少したが、サイクル容量維持率は良好でレート特性が改善した。つまり、黒鉛に非晶質炭素を被覆することにより、黒鉛上での還元分解を抑制できたため容量が向上し、また容量サイクル維持率も改善した。

【0083】

実施例 6 より、イオン液体が変わっても同様の効果があることがわかった。

【0084】

実施例 7、8 と比較例 2、3 より、黒鉛の場合においては実施例 7、8 と添加剤が同量では難燃性を維持できないのに対し、実施例 7、8 ではさらなる容量、サイクル維持率の改善ができ、難燃性を維持する効果があった。

【 0 0 8 5 】

(実施例 9)

実施例 9 は、実施例 7 の電解液をゲル電解質とした以外は実施例 7 と同様に行った。まず、プレゲル溶液は、イオン液体として、M P P p - F S I と、リチウム塩として L i T F S I を 0 . 7 m o l / L 混合した電解液に対し、化合物 N o . 3 を 2 質量 %、さらにゲル化剤としてトリエチレングリコールジアクリレートとトリメチロールプロパントリアクリレートをそれぞれ 3 . 8 質量 %、1 質量 % を加え、よく混合した後に、重合開始剤として、t - ブチルパーオキシピバレートを 0 . 5 質量 % 混合することで作製した。

【 0 0 8 6 】

次に、プレゲル溶液を注液部分から注液し真空含浸を行い、8 0 、2 時間重合を行うことでリチウムイオン電池（リチウムポリマー電池）を得た。

【 0 0 8 7 】

(比較例 4)

比較例 4 は、実施例 9 の炭素を黒鉛とした以外は、実施例 9 と同様に行った。

【 0 0 8 8 】

表 4 に実施例 9 と比較例 4 の初期容量等の測定結果を示す。

【 0 0 8 9 】

【表 4】

	負極活物質	非晶質炭素被覆量	イオン液体	添加剤	初期容量 (%)	レート特性 (%) @ 0. 1 C / 0. 0 2 C 容量	容量維持率 (%) @ 4 0 0 サイクル	燃焼性
実施例 9	非晶質炭素被覆黒鉛	1 0 質量 %	M P P p - F S I	ジスルホン酸 エステル 2 %	84	75	82	◎
比較例 4	黒鉛	なし	M P P p - F S I	ジスルホン酸 エステル 2 %	70	56	67	△

【 0 0 9 0 】

リチウムポリマー電池においても非晶質炭素を被覆した効果が得られ、容量、サイクル容量維持率が良好で、難燃性も良好であった。

【 0 0 9 1 】

以上より、本発明により高いエネルギー密度を有し、長期にわたるサイクル性、高温保存特性、安全性を有し、レート特性の改善された電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 2 】

【図 1】本発明の実施例 1 のリチウムイオン電池の正極の構成を説明する図。

【図 2】本発明の実施例 1 のリチウムイオン電池の負極の構成を説明する図。

【図 3】本発明の実施例 1 のリチウムイオン電池の巻回後の電池要素の構成を説明する図。

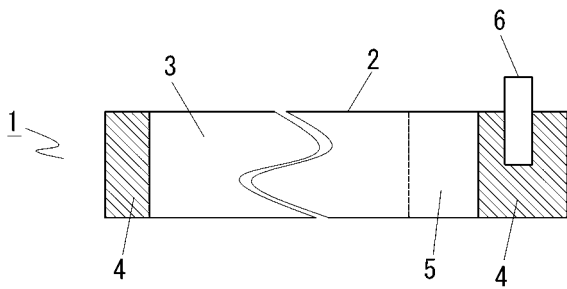
【符号の説明】

【 0 0 9 3 】

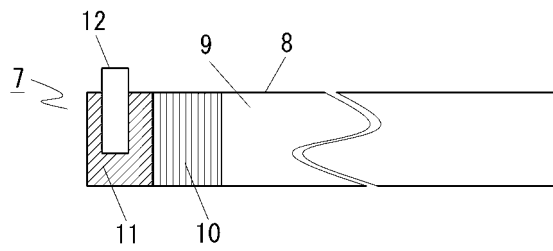
- 1 正極
- 2 A 1 箔
- 3 正極活物質塗布部
- 4 , 5 正極活物質非塗布部
- 6 正極導電タブ
- 7 負極

- 8 Cu箔
- 9, 10 負極活物質塗布部
- 11 負極活物質非塗布部
- 12 負極導電タブ
- 13 セパレータ

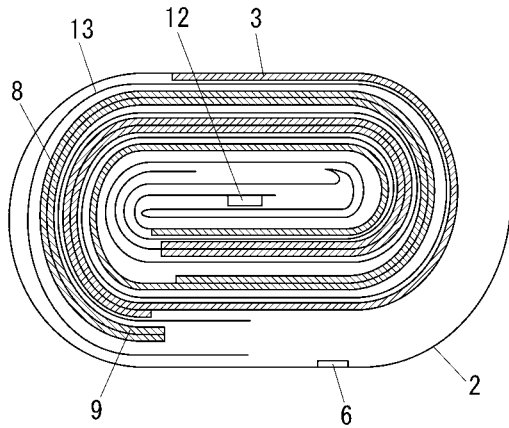
【図1】



【図2】



【図 3】



【手続補正書】

【提出日】平成21年7月1日(2009.7.1)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 2】

前記黒鉛粒子の表面に被覆または付着した非晶質炭素が負極活物質の 1 質量%以上 30 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明は、黒鉛の還元分解活性を抑制し、且つ少なくともイオン液体を含有した電解液または高分子によりゲル化したゲル電解質中での黒鉛炭素へのリチウムイオンのインターカレーションを容易にするために、黒鉛粒子の表面に被覆または付着する非晶質炭素を、負極活物質の 1 質量%以上 30 質量%以下にすることを特徴とする。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 2 7 】

本発明によると、黒鉛粒子の表面に被覆または付着する非晶質炭素の量は、負極活物質あたり30質量%以下であることが望ましく、非晶質炭素が多すぎると負極活物質あたりの容量が減少してしまうため、好ましくない。また非晶質炭素が1質量%未満では、黒鉛粒子上での還元分解反応を十分に抑制することができない。したがって、1質量%以上30質量%以下であるときに、長期にわたるサイクル性などの電池特性に優れた電池を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C
	H 0 1 M 4/36	D

(72)発明者 小林 広司

宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 N E C トーキン株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ04 AJ05 AJ06 AJ12 AK01 AK03 AL07 AL08
AL18 AM07 AM09 AM16 BJ02 BJ03 BJ04 BJ12 BJ14 DJ09
EJ11 HJ01 HJ07 HJ13
5H050 AA02 AA07 AA08 AA10 AA12 AA15 BA17 BA18 CA01 CA08
CA09 CB08 CB09 CB29 DA03 DA09 EA10 EA24 FA02 FA04
FA05 FA18 FA19 HA01 HA07 HA13