

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5157107号  
(P5157107)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

|              |         |           |        |       |       |
|--------------|---------|-----------|--------|-------|-------|
| (51) Int.Cl. |         | F I       |        |       |       |
| HO 1 M       | 2/16    | (2006.01) | HO 1 M | 2/16  | P     |
| HO 1 M       | 10/0568 | (2010.01) | HO 1 M | 10/00 | 1 1 3 |
| HO 1 M       | 10/052  | (2010.01) | HO 1 M | 10/00 | 1 0 2 |

請求項の数 1 (全 13 頁)

|           |                              |           |   |
|-----------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2006-229062 (P2006-229062) | (73) 特許権者 | 507151526<br>株式会社GSユアサ  |
| (22) 出願日  | 平成18年8月25日(2006.8.25)        |           | 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町<br>1番地                                      |
| (65) 公開番号 | 特開2008-53092 (P2008-53092A)  | (72) 発明者  | 中川 裕江<br>京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町<br>1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポ<br>レーション 内  |
| (43) 公開日  | 平成20年3月6日(2008.3.6)          | (72) 発明者  | 藤野 有希子<br>京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町<br>1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポ<br>レーション 内 |
| 審査請求日     | 平成21年6月12日(2009.6.12)        |           |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極、セパレータ及び非水電解質から構成される非水電解質電池において、前記非水電解質は、リチウム塩、有機溶媒及びイオン液体からなり、前記イオン液体を前記非水電解質の総体積に対して30～70体積%含み、前記セパレータは、多孔性基材に、フッ素含有樹脂が配されていることを特徴とする非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解質電池に関するもので、さらに詳しくは、イオン液体を含有する非水電解質を用いた非水電解質電池に用いるセパレータの改良に関するものである。

【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、電気自動車用電源等として、リチウムイオン電池に代表される非水電解質電池が注目されている。

【0003】

一般的な非水電解質電池は、正極、負極、非水電解質およびセパレータを備えており、セパレータには、ポリエチレンやポリプロピレンなどからなる微多孔膜が一般に用いられている。非水電解質としては、一般的に、常温で液状を呈する非水電解液が用いられてい

る。該非水電解液は、一般的に常温で液状の有機溶媒に常温で固体状のリチウム塩を溶解させてなるものであり、該有機溶媒としては、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、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等の有機溶媒が用いられている。

【0004】

一方、非水電解質として、常温で液状を呈するイオン液体を用いることが提案されている。イオン液体は、それ自身が常温で液状でありながら揮発性が実質的になく、かつ、高い難燃性を有するものである。特に電力貯蔵用電源や電気自動車用電源等の比較的大型の用途には、引火の虞がない等の特性を有する非水電解質の使用が望まれており、上記イオン液体を電解質に用いる技術が提案されている。(例えば、特許文献1~3参照)。

10

【0005】

しかしながら、これらのイオン液体は、有機溶媒とリチウム塩からなる一般的な非水電解液に比べて融点が高く、かつ、粘度も高いことから、リチウムイオン等のキャリアイオンの移動度を十分に高いものとするのができないといった問題点があった。そのため、イオン液体からなる非水電解質を用いた非水電解質電池は、一般的な非水電解液を用いた非水電解質電池に比べ、高率放電特性が充分でないという問題点があった。さらに言えば、イオン液体は常温で液状ではあるが、イオン液体からなる非水電解質は従来の有機溶媒を用いた非水電解質に比較して粘性が高く、セパレータや電極材料に対する濡れ性が低いため、十分な量の電解質を保持させるのが困難であるという問題点があった。

20

【0006】

これに対し、イオン液体と有機溶媒を同時に含有する非水電解質を用いることにより、非水電解質の難燃性を維持したまま非水電解質電池の高率放電特性を改善する試みが提案されている(例えば、特許文献4~6参照)。

【0007】

しかしながら、これらの特許文献に示されている非水電解質も、非水電解質の難燃性を維持できるような電解質組成では、従来の有機溶媒を用いた非水電解質に比較して粘性が高く、セパレータや電極材料に対する濡れ性が低いという問題点は、完全に解決されるものではなかった。

【0008】

一方、従来セパレータとして用いられている多孔性膜を基材とし、これに有機ポリマー層を複合化することにより、セパレータに対する非水電解質の濡れ性を改善する技術が提案されている(例えば、特許文献7~10参照)。しかしながら、有機ポリマー層を複合化すると、厚さが増大し、孔径及び開孔率が低下する傾向にあるため、有機ポリマー層を複合化していない元の多孔質膜をセパレータとして用いた場合に比べ、高率放電特性が劣るという問題点があった。

30

【0009】

特許文献10には、多孔性基材に有機ポリマー層を形成したセパレータを用いることで、イミダゾリウムカチオンを有する常温溶融塩(イオン液体)を含有する非水電解質のセパレータに対する濡れ性が向上できることが記載されている。特許文献9には、多孔性基材にポリフッ化ビニリデン又はポリアクリロニトリルを原料として含む有機ポリマー層を形成したセパレータが記載されている。しかしながら、上記何れの文献にも、多孔性基材にフッ素含有樹脂材料を配したセパレータの使用により、イオン液体を含有する非水電解質を用いた電池の高率放電特性が向上できることについては記載がない。

40

【特許文献1】特開2001-319688号公報

【特許文献2】特許第2981545号公報

【特許文献3】特開2003-331918号公報

【特許文献4】特開平11-260400号公報

【特許文献5】特開2004-303642号公報

【特許文献6】特開2002-373704号公報

50

【特許文献7】特開2002-56894号公報

【特許文献8】特開2002-298820号公報

【特許文献9】特開2003-59480号公報

【特許文献10】特開2002-324579号公報

【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、313p (ISBN 4-900041-24-6)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、リチウム塩、有機溶媒及びイオン液体を含む非水電解質を備え、高率放電特性に優れた非水電解質電池を提供することを、一の目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するための本発明の構成は以下の通りである。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。

【0012】

発明は、正極、負極、セパレータ及び非水電解質から構成される非水電解質電池において、前記非水電解質は、リチウム塩、有機溶媒及びイオン液体からなり、前記イオン液体を前記非水電解質の総体積に対して30～70体積%含み、前記セパレータは、多孔性基材に、フッ素含有樹脂材料が配されていることを特徴とする非水電解質電池である。

20

【0013】

先述したように、従来、有機溶媒とリチウム塩からなる一般的な非水電解質と、多孔性基材にポリマー層が配されたセパレータとを組み合わせると、ポリマー層が配されていない多孔性基材からなる一般的なセパレータを用いた場合に比較して、高率放電特性が劣ることが知られていた。ところが、リチウム塩、有機溶媒及びイオン液体を含む非水電解質と、多孔性基材にフッ素含有樹脂材料が配されたセパレータとを組み合わせることにより、ポリマー層が配されていない多孔性基材からなる一般的なセパレータを用いた場合に比較して、実に驚くべき事に、高率放電特性が逆に向上する現象を見出し、本発明に至った。

30

【0014】

なお、本願にいうイオン液体とは、常温において少なくとも一部が液状を呈するイオン性化合物をいう。常温とは、それを用いた電気化学デバイス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3に記載されているような、各種電析等に用いられる $Li_2CO_3$ - $Na_2CO_3$ - $K_2CO_3$ 等の無機系溶融塩は、融点が300以上のものが大半であり、通常電気化学デバイス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、本発明におけるイオン液体には含まれない。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、リチウム塩、有機溶媒及びイオン液体を含む非水電解質を備え、高率放電特性に優れた非水電解質電池を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明に係るセパレータを構成する多孔性基材は、特に限定されるものではないが、ポリオレフィン製多孔膜が好ましく、一般的に非水電解質電池用セパレータとして用いられているポリエチレン製、ポリプロピレン製多孔膜の単膜、あるいは、複合膜を使用することができる。

【0017】

多孔性基材に配される樹脂材料は、フッ素含有樹脂材料であることを要し、例えばフッ

50

素を含有しないPEO系樹脂やPAN系樹脂では本発明の効果が奏されない虞がある。フッ素含有樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン又はポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなるフッ素含有樹脂材料が好ましい。

【0018】

フッ素含有樹脂は、多孔性基材の、表面、裏面及び孔内壁面からなる基材表面の少なくとも一部に配されることにより、本発明の効果が奏される。多孔性基材に配するフッ素含有樹脂の量は、微量であっても本発明の効果が奏されるが、多すぎると、セパレータ中に含まれる非水電解質中のイオン移動が阻害され、高率放電特性が低下する点からも、好ましくない。即ち、多孔性基材の孔を塞がない程度にフッ素含有樹脂が配されているか、もしくは、フッ素樹脂自身が非常に高い透気性を有していることが好ましく、本発明に係るセパレータ、即ち、フッ素含有樹脂が配された多孔性基材は、透気性を有していることが十分条件である。透気性を有することについては、日本工業規格(JIS P 8117)により判定できる。なかでも、セパレータ中のスムーズなイオン移動を実現するためには、本発明に係るセパレータは、透気度が500秒/100mlであることがより好ましい。

10

【0019】

多孔性基材に配されているフッ素含有樹脂は、多孔質であることが液保持性の点及びイオン伝導の点から好ましい。多孔質であるフッ素含有樹脂は、実施例に示すように、例えばポリフッ化ビニリデンを可溶性溶媒に溶解して多孔性基材に適用した後、水等の非溶媒に浸漬することにより、溶媒置換の過程でのミクロ相分離作用によって得ることができる。

20

【0020】

本発明におけるリチウム塩及びイオン液体を構成するアニオンとしては、特に限定されるものではないが、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、 $\text{SO}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 $\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3^-$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの四級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩は、単独で用いてもよく、二種以上混合して用いてもよい。なかでも、少なくとも一種が $\text{PF}_6^-$ であり、かつ、さらに $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 $\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3^-$ から選択される化合物の内少なくとも一種を含む、計二種以上からなることが好ましい。

30

【0021】

二種以上のアニオンを含有させるには、二種以上のアニオンの異なる常温溶融塩と一種のアニオンからなるリチウム塩を混合してもよく、二種以上のアニオンの異なるリチウム塩と一種のアニオンからなる常温溶融塩を混合してもよく、さらにはアニオン種の異なる常温溶融塩とリチウム塩を混合してもよい。

【0022】

本発明におけるイオン液体を構成するカチオンとしては、四級アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、などが挙げられる。四級アンモニウムカチオンとしては、イミダゾリウムカチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ピロリニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピベリジニウムカチオン等が挙げられる。

40

【0023】

前記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カチオンとして、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、1,3-ジエ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等が、またトリアルキルイミダゾリウムカチオンとして、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

50

ゾリウムイオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

前記テトラアルキルアンモニウムカチオンとしては、トリメチルエチルアンモニウムイオン、トリメチルプロピルアンモニウムイオン、トリメチルヘキシルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

前記ピリジニウムカチオンとしては、N - メチルピリジニウムイオン、N - エチルピリジニウムイオン、N - プロピルピリジニウムイオン、N - ブチルピリジニウムイオン 1 - エチル - 2 - メチルピリジニウム、1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウム、1 - ブチル - 2, 4 - ジメチルピリジニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0026】

前記ピロリウムカチオンとしては、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等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

前記ピラゾリウムカチオンとしては、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等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0028】

前記ピロリニウムカチオンとしては、1, 2 - ジメチルピロリニウムイオン、1 - エチル - 2 - メチルピロリニウムイオン、1 - プロピル - 2 - メチルピロリニウムイオン、1 - ブチル - 2 - メチルピロリニウムイオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

前記ピロリジニウムカチオンとしては、1, 1 - ジメチルピロリジニウムイオン、1 - エチル - 1 - メチルピロリジニウムイオン、1 - メチル - 1 - プロピルピロリジニウムイオン、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムイオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0030】

前記ピペリジニウムカチオンとしては、1, 1 - ジメチルピペリジニウムイオン、1 - エチル - 1 - メチルピペリジニウムイオン、1 - メチル - 1 - プロピルピペリジニウムイオン、1 - ブチル - 1 - メチルピペリジニウムイオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

なお、これらのカチオンを有するイオン液体は、単独で用いてもよく、二種以上混合して用いてもよい。

【0032】

本発明の非水電解質は、有機溶媒として、環状カーボネート類、及び、鎖状カーボネート類を含有することが好ましい。環状カーボネート類としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$  - ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1 - フェニルビニレンカーボネート、1, 2 - ジフェニルビニレンカーボネート、スチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4 - メチル - 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキサソ - 2 - 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。また、鎖状カーボネート類としては、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、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、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

40

50

定されるものではない。

【0033】

前記環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、及び、イオン液体は、任意の混合比で混合することができるが、非水電解質の難燃性発現と電気化学特性の両立、及び、本発明の効果を効果的に得るためには、鎖状カーボネート類と環状カーボネート類の含有比が、40体積パーセント：60体積パーセントから70体積パーセント：30体積パーセントの範囲内にあることが望ましく、また、イオン液体を40体積パーセント以上含有していることが望ましい。鎖状カーボネート類と環状カーボネート類の含有比が、上記範囲の下限以上であることにより、非水電解質の融点及び粘度を低く設定することが容易となり、高イオン伝導度の維持が容易となる。鎖状カーボネート類と環状カーボネート類の含有比が、上記範囲の上限以下であることにより、リチウム塩の解離度を十分とすることができ、高イオン伝導度の維持が容易となる。また、イオン液体の含有量が40体積パーセント以上とすることにより、単独では可燃性である有機化合物の占める割合が大きくなりすぎないので、非水電解質の難燃性発現が容易となるだけでなく、本発明の最も重要な効果である、本発明に係るセパレータを用いると従来のセパレータを用いた場合に比較して、逆に高率放電特性が向上する効果を得ることが容易となる。

10

【0034】

なお、非水電解質には、難燃性溶媒である、リン酸エステルが添加されていてもよい。リン酸エステルとしては、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)、リン酸トリ(ペンタフルオロプロピル)、リン酸トリ(ヘプタフルオロブチル)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。

20

【0035】

非水電解質中のリチウムカチオンの含有量は、0.5～3mol/lの範囲であることが望ましい。リチウム塩の含有量が0.5mol/l以上であることにより、電解質抵抗を低く維持でき、電池の充放電効率が低下する虞を低減できる。リチウム塩の含有量が3mol/l以下であることにより、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虞を低減できる。以上の点で、非水電解質中のリチウム塩の含有量は、0.5～3mol/lの範囲、さらに言うならば、0.5～2mol/lの範囲であることが好ましい。

30

【実施例】

【0036】

以下に、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載により限定されるものではない。

【0037】

(比較電解質1)

ECと環状カーボネート類であるプロピレンカーボネート(PC)とDMCとEMCを体積比30：10：30：30で混合した混合溶媒(以下、混合溶媒Aという)1リットルに、1モルのLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。混合溶媒A中の鎖状カーボネート類と環状カーボネート類の含有比は、40体積パーセント：60体積パーセントである。

40

【0038】

(比較電解質2)

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミド(EMI-TFSI)1リットルに、1モルのLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(LiTFSI)を混合することにより、非水電解質を得た。

【0039】

(比較電解質3)

環状カーボネート類であるエチレンカーボネート(EC)と鎖状カーボネート類である

50

ジメチルカーボネート（DMC）と鎖状カーボネート類であるメチルエチルカーボネート（EMC）を体積比30：35：35で混合した混合溶媒（以下、混合溶媒Bという）1リットルに、1モルのLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。混合溶媒B中の鎖状カーボネート類と環状カーボネート類の含有比は、30体積パーセント：70体積パーセントである。

## 【0040】

（比較電解質4）

ECと環状カーボネート類であるプロピレンカーボネート（PC）とDMCとEMCを体積比30：30：20：20で混合した混合溶媒（以下、混合溶媒Cという）1リットルに、1モルのLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。混合溶媒C中の鎖状カーボネート類と環状カーボネート類の含有比は、60体積パーセント：40体積パーセントである。

10

## 【0041】

（比較電解質5）

ECとPCとDMCとEMCを体積比30：40：15：15で混合した混合溶媒（以下、混合溶媒Dという）1リットルに、1モルのLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。混合溶媒D中の鎖状カーボネート類と環状カーボネート類の含有比は、70体積パーセント：30体積パーセントである。

## 【0042】

（比較電解質6）

ECとPCと鎖状カーボネート類であるジエチルカーボネート（DEC）を体積比50：40：10で混合した混合溶媒（以下、混合溶媒Eという）1リットルに、1モルのLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。混合溶媒E中の鎖状カーボネート類と環状カーボネート類の含有比は、90体積パーセント：10体積パーセントである。

20

## 【0043】

（本発明電解質1）

300ミリリットルのEMI-TFSIと700ミリリットルの混合溶媒Aとを混合し、さらに1モル/リットルとなるようにLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。

## 【0044】

（本発明電解質2）

400ミリリットルのEMI-TFSIと600ミリリットルの混合溶媒Aとを混合し、さらに1モル/リットルとなるようにLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。

30

## 【0045】

（本発明電解質3）

500ミリリットルのEMI-TFSIと500ミリリットルの混合溶媒Aとを混合し、さらに1モル/リットルとなるようにLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。

## 【0046】

（本発明電解質4）

700ミリリットルのEMI-TFSIと300ミリリットルの混合溶媒Aとを混合し、さらに1モル/リットルとなるようにLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。

40

## 【0047】

（本発明電解質5）

500ミリリットルのEMI-TFSIと500ミリリットルの混合溶媒Bとを混合し、さらに1モル/リットルとなるようにLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。

## 【0048】

50

(本発明電解質6)

500ミリリットルのEMI-TFSIと500ミリリットルの混合溶媒Cとを混合し、さらに1モル/リットルとなるようにLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。

【0049】

(本発明電解質7)

500ミリリットルのEMI-TFSIと500ミリリットルの混合溶媒Dとを混合し、さらに1モル/リットルとなるようにLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。

【0050】

(本発明電解質8)

500ミリリットルのEMI-TFSIと500ミリリットルの混合溶媒Eとを混合し、さらに1モル/リットルとなるようにLiPF<sub>6</sub>を混合することにより、非水電解質を得た。

【0051】

(電解質燃焼性試験)

上記した本発明電解質1~8及び比較電解質2~6について、電解質燃焼性試験を行った。ガラスフィルターに各電解質を含浸し、アルコールランプの火を10秒間近づけて着火・燃焼の有無を確認した。

【0052】

(本発明電池用セパレータの作製)

ポリエチレン製微孔膜(平均孔径0.1μm、開孔率50%、厚さ23μm、透気度89秒/100ml)表面に、ポリフッ化ビニリデン粉末とN-メチル-2-ピロリドンとを12重量パーセント:88重量パーセントとなるように混合し、完全に溶解させた溶液を塗布し、水中に浸漬させた。この過程で、N-メチル-2-ピロリドンが水と置換することによってポリフッ化ビニリデンからなる多孔体層が形成される。次に水分を乾燥させ、厚さ26μm、透気度158秒/100mlの本発明電池用セパレータaを得た。

【0053】

上記で用いたポリエチレン製微孔膜(多孔体層を形成していないもの、平均孔径0.1μm、開孔率50%、厚さ23μm、透気度89秒/100ml)を比較電池用セパレータbとした。

【0054】

(非水電解質電池の作製)

実施例に係る非水電解質電池の断面図を図1に示す。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、外装材としての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。

【0055】

次に、上記構成の非水電解質電池の製造方法を説明する。正極1は次のようにして得た。まず、LiCoO<sub>2</sub>と、導電剤であるアセチレンブラックを混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンの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の厚さが所定の厚さ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。負極2は、次のようにして得た。まず、負極活物質である難黒鉛化炭素(エックス線広角回折法による(002)面の面間隔0.345nm)と、結着剤であるポリフッ化ビニリデンの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厚みが所定の厚さ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。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

10

20

30

40

50



3を配し、正極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。次に、非水電解質中に極群4を浸漬させることにより、極群4に非水電解質を含浸させた。さらに、金属樹脂複合フィルム5で極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止した。

【0056】

(本発明電池、比較電池)

セパレータ3として、本発明電池用セパレータa又は比較電池用セパレータbを用い、非水電解質として本発明電解質1～8及び比較電解質2～6をそれぞれ組み合わせて、本発明電池及び比較電池を作製した。

【0057】

(初期放電容量試験)

本発明電池及び比較電池について、初期放電容量試験を行った。試験温度は20とした。充電は、電流2mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電とした。放電は、電流2mA、終止電圧2.7Vの定電流放電とした。得られた放電容量を、初期放電容量とした。なお、本発明電池及び比較電池の設計容量は、全て10mAhである。

【0058】

(高率放電試験)

本発明電池及び比較電池について、高率放電試験を行った。試験温度は20とした。初期放電容量試験と同様の条件で、初期容量の確認を行った電池を、同様の条件で充電後、電流10mA、終止電圧2.7Vの定電流放電を行った。得られた放電容量を、高率放電容量とした。

【0059】

以上の結果を表1にまとめて示す。

【0060】

10

20

【表 1】

| 電解質名称      | リチウム塩                  | イオン液体             | 鎖状カーボネート<br>おまび／または<br>環状カーボネート                   | 燃焼性試験 | セパレータ材料      |             |               |               |               |               |
|------------|------------------------|-------------------|---|-------|--------------|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|            |                        |                   |   |       | 本発明電池用セパレータa | 比較電池用セパレータb | 初期放電容量<br>mAh | 高率放電容量<br>mAh | 初期放電容量<br>mAh | 高率放電容量<br>mAh |
| 比較電解質 1    | LiPF <sub>6</sub> 1mol | —                 | EC:PC:DMC:EMC=30:10:30:30<br>(=混合溶媒A)<br>1リットル    | ×     | 9.8          | 9.5         | 9.9           | 9.5           | 9.9           | 9.5           |
| 本発明非水電解質 1 | LiPF <sub>6</sub> 1mol | EMI-TFSI 300ミリットル | 混合溶媒A<br>700ミリットル                                 | ○     | 9.9          | 9.2         | 9.9           | 9.9           | 9.9           | 8.8           |
| 本発明非水電解質 2 | LiPF <sub>6</sub> 1mol | EMI-TFSI 400ミリットル | 混合溶媒A<br>600ミリットル                                 | ◎     | 9.8          | 9.1         | 9.8           | 9.8           | 9.8           | 8.7           |
| 本発明非水電解質 3 | LiPF <sub>6</sub> 1mol | EMI-TFSI 500ミリットル | 混合溶媒A<br>500ミリットル                                 | ◎     | 9.8          | 8.8         | 9.7           | 9.7           | 9.7           | 8.5           |
| 本発明非水電解質 4 | LiPF <sub>6</sub> 1mol | EMI-TFSI 700ミリットル | 混合溶媒A<br>300ミリットル                                 | ◎     | 9.6          | 7.8         | 9.5           | 9.5           | 9.5           | 7.5           |
| 比較電解質 2    | LiPF <sub>6</sub> 1mol | EMITFSI 1リットル     | —   | ◎     | 9.3          | 4.3         | 9.2           | 9.2           | 9.2           | 4.5           |
| 本発明非水電解質 5 | LiPF <sub>6</sub> 1mol | EMI-TFSI 500ミリットル | EC:DMC:EMC=30:35:35<br>(=混合溶媒B)<br>500ミリットル       | ◎     | 9.9          | 8.9         | 9.9           | 9.9           | 9.9           | 8.8           |
| 本発明非水電解質 6 | LiPF <sub>6</sub> 1mol | EMI-TFSI 500ミリットル | EC:PC:DMC:EMC=30:30:20:20<br>(=混合溶媒C)<br>500ミリットル | ◎     | 9.8          | 8.7         | 9.9           | 9.9           | 9.9           | 8.4           |
| 本発明非水電解質 7 | LiPF <sub>6</sub> 1mol | EMI-TFSI 500ミリットル | EC:PC:DMC:EMC=30:40:15:15<br>(=混合溶媒D)<br>500ミリットル | ◎     | 9.8          | 8.5         | 9.9           | 9.9           | 9.9           | 8.2           |
| 本発明非水電解質 8 | LiPF <sub>6</sub> 1mol | EMI-TFSI 500ミリットル | EC:PC:DEC=50:40:10<br>(=混合溶媒E)<br>500ミリットル        | ◎     | 9.7          | 7.8         | 9.9           | 9.9           | 9.9           | 7.7           |
| 比較電解質 3    | LiPF <sub>6</sub> 1mol | —                 | 混合溶媒B<br>1リットル                                    | ×     | 9.9          | 9.5         | 9.9           | 9.9           | 9.9           | 9.7           |
| 比較電解質 4    | LiPF <sub>6</sub> 1mol | —                 | 混合溶媒C<br>1リットル                                    | ×     | 9.8          | 9.3         | 9.9           | 9.9           | 9.9           | 9.5           |
| 比較電解質 5    | LiPF <sub>6</sub> 1mol | —                 | 混合溶媒D<br>1リットル                                    | ×     | 9.9          | 9.2         | 9.9           | 9.9           | 9.9           | 9.3           |
| 比較電解質 6    | LiPF <sub>6</sub> 1mol | —                 | 混合溶媒E<br>1リットル                                    | ×     | 9.9          | 8.8         | 9.9           | 9.9           | 9.9           | 9.0           |

10

20

30

40

【0061】

表1から明らかのように、非水電解質として、有機溶媒又はイオン液体のいずれか一方を含有していない比較電解質を用いた電池についてみれば、セパレータとして、多孔性基材のみからなる比較電池用セパレータを用いた場合に比べ、多孔性基材にフッ素含有樹脂を配した本発明電池用セパレータを用いた場合、高率放電特性が同等又は低下している。これに対し、有機溶媒及びイオン液体の両方を含有している本発明電解質を用いた電池についてみれば、セパレータとして、多孔性基材のみからなる比較電池用セパレータを用いた場合に比べ、多孔性基材にフッ素含有樹脂を配した本発明電池用セパレータを用いた場合、高率放電特性が向上していることがわかる。高率放電特性に優れた電池とすることができる本発明の効果は、少なくとも、非水電解質がイオン性液体を30～70体積パー

50

セント含有する範囲で確実に奏されていることがわかる。

【0062】

なお、非水電解質の難燃性試験結果につき、比較電解質3～6が燃焼性を有するのに対し、本発明電解質1～8及び比較電解質2は、難燃性または自己消火性を有することが分かる。なかでも、非水電解質がイオン液体を40体積パーセント以上含有することにより、難燃性を確実にできる。

【0063】

また、非水電解質を構成する有機溶媒について、鎖状カーボネート類と環状カーボネート類の含有比が、40体積パーセント：60体積パーセントから70体積パーセント：30体積パーセントの範囲内にあることにより、高率放電特性の点で好ましいことがわかる

10

【0064】

なお、本実施例においては、セパレータ表面に複合化されている多孔体層のフッ素含有樹脂材料として、ポリフッ化ビニリデンを例に挙げて説明したが、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いても同様の効果が得られる。

【0065】

また、本実施例においては、イオン液体として、EMI-TFSIを例に挙げて説明したが、その他のイオン液体を用いても同様の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0066】

20

【図1】本発明に係る非水電解質電池の断面図である。

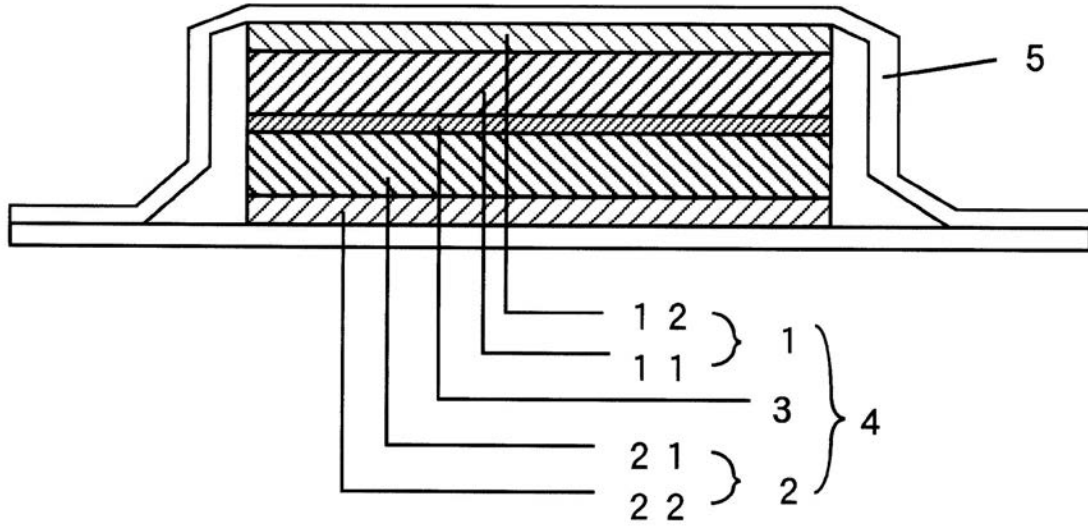
【符号の説明】

【0067】

- 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

30

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 片山 禎弘  
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

(72)発明者 温田 敏之  
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 井上 能宏

(56)参考文献 特開2005-353652(JP,A)  
特開2004-146348(JP,A)  
特表2006-500755(JP,A)  
特開2005-268095(JP,A)  
特開2002-324579(JP,A)  
特開2005-353452(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16

H01M 10/05