(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 22 日(22.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/147811 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055215

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 23 日(23.02.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-052186 2015 年 3 月 16 日(16.03.2015) JP

(71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 下山 輝昌(SHIMOYAMA, Terumasa); 〒1088001 東京都港区芝五丁目７番１号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 西 教徳(NISHI, Takanori); 〒1088001 東京都港区芝五丁目７番１号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 岩佐 繁之(IWASA, Shigeyuki); 〒1088001 東京都港区芝五丁目７番１号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 前田 勝美(MAEDA, Katsumi); 〒1088001 東京都港区芝五丁目７番１号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1080014 東京都港区芝５丁目２６番２４号 田町スクエア３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

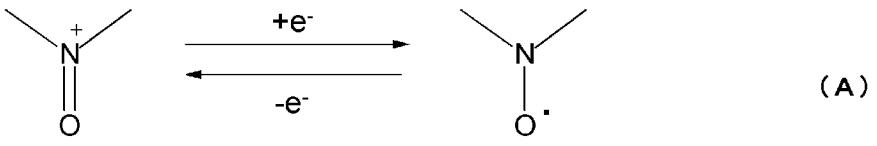
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: ELECTRICITY STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称 : 蓄電デバイス



(1) (2) （A）

(57) **Abstract**: A secondary battery having high charge/discharge rate characteristics is able to be obtained: by having the secondary battery provided with a positive electrode containing a nitroxyl compound which has a nitroxyl cation partial structure represented by formula (1) in an oxidized state, while having a nitroxyl radical partial structure represented by formula (2) in a reduced state, a negative electrode containing an active material which is capable of reversibly intercalating and deintercalating lithium ions, and an electrolyte solution containing a lithium salt and an aprotic organic solvent; and by employing $Li[(FSO_2)_2N]$ as the lithium salt.

(57) 要約: 酸化状態において下記式（１）で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において下記式（２）で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を含む正極と、リチウムイオンを可逆的に挿入・脱離可能な活物質材料を含む負極、リチウム塩と非プロトン性有機溶媒を含む電解液を備え、前記リチウム塩として、$Li[(FSO_2)_2N]$を採用することで、高い充放電レート特性を示す二次電池が得られる。

WO 2016/147811 A1

明　細　書

発明の名称 ： 蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ニトロキシルラジカル化合物を含む正極と、リチウムイオンを可逆的に挿入・脱離可能な材料を含む負極と、リチウム塩を溶解させた非プロトン性有機溶媒を含む電解液を備えた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、ノート型パソコンや携帯電話などの携帯電子機器は、通信機能をはじめ、動画再生機能やカメラ機能など多機能化している。このような携帯電子機器に用いられる蓄電デバイスには高いエネルギー密度、高い出力特性、高いレート特性、高い安全性、及び高いサイクル安定性が求められる。

[0003] 高い出力特性、高いレート特性を持つ蓄電デバイスとして、ニトロキシル化合物を正極中に含有した蓄電デバイス（以下「有機ラジカル電池」という）が提案されている（例えば特許文献１）。このニトロキシル化合物は、酸化状態においてオキソアンモニウムカチオン部分構造をとり、還元状態においてニトロキシルラジカル部分構造をとり、その２つの状態間で電子の授受が行われ、この反応が正極の電極反応として用いられる。この電極反応は、比較的速く反応が進むため、大きな電流での放電、充電が可能である。すなわち、高出力な二次電池を得ることができ、また、熱暴走といった問題もなく、「有機ラジカル電池」は、安全性の高い二次電池である。しかしながら、近年では、急速充電に対してのニーズが高まっており、更なるハイレート特性が求められている。

[0004] 特許文献２には、非プロトン性溶媒の溶液中に、式$Li^{+}[(FSO_2)_2N]^{-}$で表されるイオン化合物が含まれるイオン性伝導材料が開示されている。$[(FSO_2)_2N]^{-}$アニオン（以下、ＦＳＩアニオン）は、酸化還元現象に対して広い安定性や、高い伝導率を示すことが開示されている。また、特許文献３には、正極にリチウム遷移金属複合酸化物を用いたリチウム二次電池におい

て、ＦＳＩアニオンを含む電解液を特徴としたリチウム二次電池が開示されている。これは、ＦＳＩアニオンを含む特定の電解液を用いることにより、電極上に被膜が形成され、内部抵抗の上昇を抑制し、ハイレート特性が実現していると考えられている。さらに特許文献４には、リチウム二次電池用電解液として、低粘度溶媒であるアセトニトリルと３．０ｍｏｌ／Ｌ以上のＬｉ$^{+}$[$(FSO_2)_2N$]$^{-}$を電解液に用いることで、優れたレート特性を報告している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００２－３０４９９６号公報

特許文献2：特許第３８７８２０６号公報

特許文献3：特開２０１４－１２７３７０号公報

特許文献4：特開２０１４－２４１１９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 以上のように、正極にリチウム遷移金属複合酸化物を用いたリチウム二次電池へのＦＳＩアニオンの適用は知られているが、このような系においては、アニオンは被膜の形成や、電解液中の伝導率に関与するため、抵抗値のみに影響を及ぼし、正極の電極反応や正極中のキャリア拡散には影響を及ぼさない。しかしながら、「有機ラジカル電池」の場合、正極活物質であるニトロキシル化合物の電極反応にアニオンが関与することから、アニオンの種類が電極反応や正極中のキャリア拡散速度に影響し、充放電レート特性などの電池性能を大きく左右することが考えられるが、これらに関する知見は不十分であった。

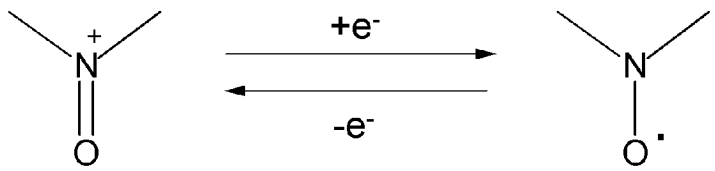
[0007] 本発明は、これらの課題を鑑みてなされたものであり、従来の「有機ラジカル電池」よりも高い充放電レート特性を持った「有機ラジカル電池」型の蓄電デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一形態によれば、

酸化状態において下記式（１）で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において下記式（２）で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を含む正極と、リチウムイオンを可逆的に挿入・脱離可能な活物質材料を含む負極と、リチウム塩と非プロトン性有機溶媒を含む電解液とを備え、前記リチウム塩として、Ｌｉ[(ＦＳＯ$_2$)$_2$Ｎ]を含むことを特徴とする蓄電デバイスが提供される。

[0009] [化1]



(1) (2)

反応式（Ａ）

発明の効果

[0010] 本発明の実施形態によれば、充放電レート特性が向上した「有機ラジカル電池」型の蓄電デバイスを提供できる。加えて、本発明にかかる蓄電デバイスは、「有機ラジカル電池」本来の特質、すなわち、熱暴走といった問題もなく、安全性の高い、高出力な蓄電デバイスであるという利点を保持している。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態によるラミネート型蓄電デバイスの斜視図である

[図2]本発明の実施形態によるラミネート型蓄電デバイスの構成を説明するための断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 次に、本発明の好ましい実施の形態について、図面を参照して説明する。

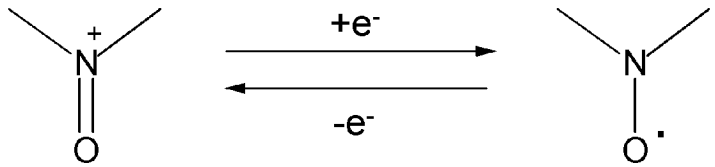
[0013] ［１］正極もしくは負極の作製に用いる材料

先ず、正極もしくは負極の作製に用いる材料について説明する。

[0014] [１－１]正極活物質

本発明の実施形態による蓄電デバイスにおける正極活物質としては、酸化状態において式（１）で示されるニトロキシルカチオン部分構造（Ｎ－オキソ－アンモニウムカチオン部分構造）をとり、還元状態において式（２）で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を用いる。このニトロキシル化合物は、これらの２つの状態間で電子の授受を行う反応式（Ａ）で示される酸化還元反応を行うことができる。本実施形態による蓄電デバイスは、この酸化還元反応を正極の電極反応として用いる。

[0015] [化2]



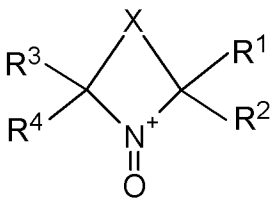
反応式（Ａ）

(1) (2)

[0016] このニトロキシル化合物の構造としては特に限定されないが、電解液に対する低溶解性の観点から、ニトロキシル高分子化合物であることが好ましい。

このニトロキシル高分子化合物としては、酸化状態において下記式（Ｉａ）で示される環状ニトロキシル構造を側鎖に含むポリマーであることが好ましい。

[0017] [化3]



(Ia)

[0018] （式中、Ｒ[1]～Ｒ[4]はそれぞれ独立に炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｘは

５～７員環を形成する２価の基を表す。但し、Ｘがポリマーの側鎖の一部を構成することにより、式（Ｉａ）で示される環状ニトロキシル構造がポリマーの一部となっている。）。

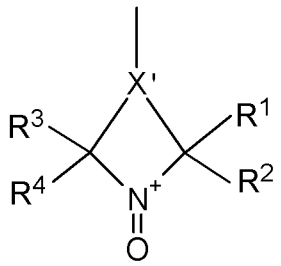
[0019] Ｒ^{1}～Ｒ^{4}は、それぞれ独立に炭素数１～４のアルキル基を表し、エチル基、メチル基が好ましく、特にラジカルの安定性の点でメチル基が好ましい。

[0020] Ｘは、具体的には、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＨ＝ＣＨＣＨ$_2$－、－ＣＨ＝ＣＨＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨＣＨ$_2$－が挙げられ、その中で、隣接しない－ＣＨ$_2$－は、－Ｏ－、－ＮＨ－または－Ｓ－によって置き換えられていてもよく、－ＣＨ＝は－Ｎ＝によって置き換えられていてもよい。また、環を構成する原子に結合した水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、＝Ｏ、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基等により置換されていてもよい。

[0021] 特に、好ましい環状ニトロキシル構造は、２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルオキシラジカル（又はカチオン）、２，２，５，５－テトラメチルピロリジニルオキシラジカル（又はカチオン）、２，２，５，５－テトラメチル－３－ピロリノニルオキシラジカル（又はカチオン）から選ばれるものである。

[0022] 式（Ｉａ）で示される環状ニトロキシル構造は、式（Ｉｂ）に示すように、Ｘ中の環員を構成する－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ＝または－ＮＨ－から水素を取った残基Ｘ’によってポリマーに結合することができる。

[0023] [化4]



(Ib)

[0024] なお、式（Ｉｂ）のＲ^{1}～Ｒ^{4}は、それぞれ式（Ｉａ）のＲ^{1}～Ｒ^{4}に対応し

、式（Ｉｂ）のＸ’は、式（Ｉａ）のＸ中の環員を構成する－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ＝または－ＮＨ－から水素を取った残基を意味する。

[0025] ニトロキシル高分子化合物の主鎖として用いられるポリマーとしては特に制限はなく、式（Ｉａ）で示される環状ニトロキシル構造が側鎖に存在できるものあればよい。

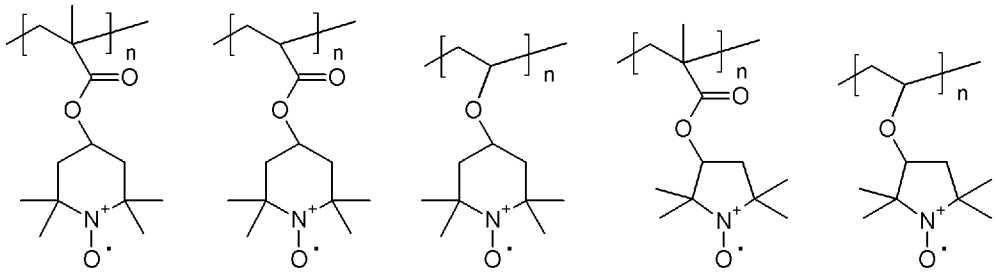
[0026] ニトロキシル高分子化合物は、通常のポリマーに、式（Ｉｂ）の基が付加したもの、またはポリマーの一部の原子または基が式（Ｉｂ）の基によって置換されたものを挙げることができる。式（Ｉｂ）の環状構造を構成する原子が直接ではなく、適当な２価の基を中間に介してポリマー（主鎖）に結合していてもよい。例えば、Ｘ’とポリマーの主鎖の原子とが、エステル結合（－ＣＯＯ－）やエーテル結合（－Ｏ－）等の２価基を介して結合することができる。

[0027] ニトロキシル高分子化合物の主鎖として用いられるポリマーとしては、電気化学的な耐性に優れている点で、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリアルキレン系ポリマー；ポリ（メタ）アクリル酸；ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリメチル（メタ）アクリルアミド、ポリジメチル（メタ）アクリルアミド等のポリ（メタ）アクリルアミド系ポリマー；ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート等のポリ（メタ）アクリレート系ポリマー；ポリスチレン、ポリブロモスチレン、ポリクロロスチレン、ポリメチルスチレン等のポリスチレン系ポリマーが好ましい。

[0028] このようなニトロキシル高分子化合物のなかでも、特に安定性の高い、下記式（３）～（７）のいずれかで示されるポリメタクリレートもしくはポリアクリレートを主鎖に持つ高分子化合物が好ましい。

[0029]

[化5]



(3) (4) (5) (6) (7)

[0030] （式中、ｎは１以上の整数である。）

式（３）～（５）に示したニトロキシル高分子化合物は、２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルオキシラジカル（又はカチオン）を側鎖に有し、式（６）、（７）に示したニトロキシル高分子化合物は、２，２，５，５－テトラメチルピロリジニルオキシラジカル（又はカチオン）を側鎖に有するニトロキシル高分子化合物である。これらのニトロキシル高分子化合物は、高分子の側鎖に立体障害性の安定ラジカルを持つ化合物である。

ニトロキシル高分子化合物の重量平均分子量は、電解液に対する溶解性の観点から、１，０００以上、好ましくは１０，０００以上、特に好ましくは２０，０００以上に選択する。分子量は大きいほうが好ましいが、大きくとも、５，０００，０００以下、好ましくは５００，０００以下に選択する。

ニトロキシル高分子化合物の骨格構造としては、鎖状、分岐状、網目状のいずれでもよく、架橋剤で架橋した構造でもよい。

また、ニトロキシル高分子化合物は、単独で用いることができるが、二種類以上を混合して用いてもよい。

[0031] ［１－２］負極活物質

本実施形態による蓄電デバイスにおける負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能な材料（リチウムイオンを充電時に挿入し、放電時に脱離できる材料）を用いることができる。このような負極活物質としては、金属酸化物、グラファイト等の炭素材料等を用いることができる。これらの材料の形状としては特に限定されるものではなく、例えば、薄膜状の

もの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のものが挙げられる。また、これらの負極活物質は、単独、もしくは組み合わせて使用できる。

[0032] ［１－３］導電性付与剤

本実施形態による蓄電デバイスにおける活物質層には導電性付与剤を添加することができる。導電性付与剤としては、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、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る。

ニトロキシル高分子化合物の添加効果を十分に得る点から、正極活物質中のニトロキシル高分子化合物の含有量は、５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましい。

[0033] ［１－４］結着剤

本実施形態による蓄電デバイスにおける正極及び負極には各活物質層を形成するための結着剤を含むことができる。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンー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、部分カルボキシ化セルロース、各種ポリウレタン等の樹脂バインダーが挙げられる。

[0034] ［１－５］集電体

本実施形態による蓄電デバイスにおける正極及び負極は、集電体上に各活物質層を形成して構成される。集電体としては、ニッケルやアルミニウム、銅、アルミニウム合金、ステンレス、炭素等からなる箔、シート、平板等を用いることができる。

[0035] ［２］蓄電デバイスの基本構造、構成部材および蓄電デバイスの製造方法

本実施形態に係る蓄電デバイス（以下、二次電池という）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、活物質、導電性付与剤、結着剤などに溶剤を加えスラリー状にして、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、電極を作製する。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、ジオキサン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、水等が挙げられる。

[0036] また、電極の作製法としては、活物質、導電性付与剤、結着剤などを乾式で混練した後、薄膜化し集電体上に積層する方法もある。

正極の作製において、正極活物質として、特に有機物の正極活物質、導電性付与剤などに溶剤を加えスラリー状にして、正極集電体上に塗布し、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。本実施形態では高分子ニトロキシルラジカル化合物を用い、好ましくは４０μｍ以上で３００μｍ以下の厚さの正極を作製した場合、電極の剥がれ、ひび割れ等が発生しにくい、均一な正極が作製できるといった特徴を有している。

[0037] 本実施形態において、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二次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。

[0038] 図１に本実施形態によるラミネート型蓄電デバイス（二次電池）の一例の斜視図を示し、図２に断面図を示す。これらの図に示されるように、二次電池１０７は、正極１０１、この正極に対向する負極１０２、正極と負極との間に挟まれたセパレータ１０５を含む積層構造を有し、この積層構造は外装

用フィルム１０６で覆われ、外装用フィルム１０６の外部へ、電極リード１０４が引き出されている。この二次電池内へは電解液が注入されている。以下に、二次電池の構成部材と製造方法について、さらに詳細に説明する。

[0039] 本実施形態において、二次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。二次電池形状としては、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等が挙げられ、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。

[0040] ［２－１］正極

正極１０１は、正極活物質を含み、必要に応じてさらに導電性付与剤、結着剤を含み、一方の集電体１０３上に形成されている。

[0041] ［２－２］負極

負極１０２は、負極活物質を含み、必要に応じてさらに導電性付与剤、結着剤を含み、他方の集電体１０３上に形成されている。

[0042] ［２－３］セパレータ

正極１０１と負極１０２との間には、これらを絶縁分離する絶縁性の多孔質セパレータ１０５が設けられる。セパレータ１０５としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなる多孔質樹脂フィルム、セルロース膜、不織布等を用いることができる。

[0043] ［２－４］電解液

電解液は、正極と負極との間で荷電担体の輸送を行うものであり、正極１０１、負極１０２及びセパレータ１０５に含浸している。電解液としては、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を用いることができる。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒を用いることができる。必要に応じてさらに被膜形成用添加剤を用いることができる。

[0044] リチウム塩としては、Ｌｉ[(ＦＳＯ$_2$)$_2$Ｎ]（以下、ＬｉＦＳＩ）を含む。また、ＬｉＦＳＩは単独で用いても良いし、他のリチウム塩をさらに混合し

て用いても良い。ＬｉＦＳＩのほかに用いることができるリチウム塩として、例えば$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$（以下「ＬｉＴＦＳＩ」）、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$（以下「ＬｉＢＥＴＩ」）、$Li(CF_3SO_2)_3C$、$Li(C_2F_5SO_2)_3C$等の通常の電解質材料を用いることができる。リチウム塩中、ＬｉＦＳＩは５０質量％以上、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上であり、特にＬｉＦＳＩを単独（１００質量％）で用いることが最適である。リチウム塩の濃度としては、溶解性とイオン伝導度の観点から、０．５ｍｏｌ／Ｌ～８ｍｏｌ／Ｌが好ましく、１．５ｍｏｌ／Ｌ～６ｍｏｌ／Ｌがより好ましい。また、二次電池中に含まれるニトロキシルカチオン部分構造及びニトロキシルラジカル部分構造のモル数に対して、リチウム塩のモル濃度が、１倍以上であることが好ましく、リチウム塩の欠乏を防ぐ観点から１．５倍以上がより好ましく、２倍以上であることがさらに好ましい。

[0045] 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、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート；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等の鎖状カーボネート；γ－ブチロラクトン等のγ－ラクトン類；テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の環状エーテル類；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－ピロリドン等のアミド類が挙げられる。有機溶媒は一種を単独で用いても二種以上を混合して用いてもよい。例えば、環状カーボネート及び鎖状カーボネートの少なくとも一方を混合した有機溶媒を用いることができる。

[0046] 被膜形成用添加剤としては、例えば１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトン等の環式モノスルホン酸エステル；ビニレンカーボネート等の環状カーボネート；鎖状のジスルホン酸化合物等が挙げられる。被膜形成用添加剤は、一種を単独で用いても二種以上を混合して用いてもよい。添加剤量として０．０１重量％から１０重量％程度含むことが好ましく、０．１重量％から２重量％程度含むのがより好ましい。

[0047] ［２－５］外装用フィルム

外装用フィルム１０６としてはアルミラミネートフィルム等を用いることができる。外装用フィルム以外の外装体としては、金属ケースや樹脂ケースが挙げられる。蓄電デバイスの外形としては、円筒型、角型、コイン型、シート型が挙げられる。

[0048] ［２－６］二次電池の作製例

正極１０１を外装用フィルム１０６上に置き、セパレータ１０５を挟んで負極１０２と重ね合わせることで電極積層体を調製する。得られる電極積層体を外装用フィルム１０６で覆い、電極リード部を含む３辺を熱融着する。これに電解液を注入し、真空含浸させる。十分に含浸させて、電極及びセパレータ１０５の空隙を電解液で埋めた後、残りの４辺目を減圧下にて熱融着することにより、ラミネート型の二次電池１０７が作製される。

実施例

[0049] 以下、本発明を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。

[0050] （正極の作製）

本実施例で用いたニトロキシル高分子であるポリ［（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルオキシ－４－イル）メタクリレート］（ＰＴＭＡ）は、特開２００９－２３８６１２号公報に記載の方法に従って合成した。得られたニトロキシル高分子の重量平均分子量は、４０，０００であった。重量平均分子量はＧＰＣにより、標準ポリスチレン換算の値として得られる。

正極活物質としてＰＴＭＡ２．１ｇ、導電性付与剤として炭素材料０．６３ｇ、結着剤としてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）０．２４ｇとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）０．０３ｇ、水１５ｍｌをホモジェナイザーで撹拌し、均一なスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体であるアルミ箔上に塗布し、８０℃で５分間乾燥した。さらにロールプレス機により厚さを調整し、これを正極として用いた。二次電池の部材として使う際には、得られた正極を２２×２４ｍｍの長方形に切り抜き、アルミ電極

リード１０４を超音波圧着したものを用いた。ロールプレス機により厚さを調整した結果、正極の厚さは、１４０μｍ～１５０μｍの範囲となっている。

[0051] （負極の作製）

グラファイト粉末（平均粒径６μｍ）１３．５ｇ、ポリフッ化ビニリデン１．３５ｇ、カーボンブラック０．１５ｇ、及びＮ－メチルピロリドン３０ｇを混合し、ホモジェナイザーで撹拌し、均一なスラリーを調製した。

このスラリーを負極集電体である銅メッシュ（厚み３０μｍ）上に塗布し、次いで１２０℃で５分間乾燥した。さらにロールプレス機により厚さを調整した。これを２３×２５ｍｍの長方形に切り抜き、ニッケル電極リードを超音波圧着した。得られた負極（活物質層）の厚さは５０～６０μｍであった。

[0052] （実施例１）

正極と負極の間にポリプロピレン多孔質フィルムセパレータを挟み、電極積層体を得た。電極積層体をアルミラミネートで覆い、電極リード部を含む３辺を熱融着した。これに濃度１．０ｍｏｌ／ＬのＬｉＦＳＩを含むエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート＝４０／６０（ｖ／ｖ）の混合電解液を注入し、電極中によく含浸させた。この時に含まれる電解液量としては、ニトロキシルカチオン部分構造及びニトロキシルラジカル部分構造のモル数に対してリチウム塩のモル濃度が１．５倍となるように調整した。残りの４辺目を減圧下にて熱融着させることでラミネート型の二次電池を作製した。

[0053] （実施例２）

電解液として、濃度１．５ｍｏｌ／ＬのＬｉＦＳＩを含むエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート＝４０／６０（ｖ／ｖ）の混合電解液を用い、ニトロキシルカチオン部分構造及びニトロキシルラジカル部分構造のモル数に対してリチウム塩のモル濃度が２．２倍となるように電解液量を調整したこと以外は、実施例１と同様にして二次電池を作製した。

[0054] （比較例１）

電解液として、濃度１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$を含むエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート＝４０／６０（ｖ／ｖ）の混合電解液を用い、ニトロキシルカチオン部分構造及びニトロキシルラジカル部分構造のモル数に対してリチウム塩のモル濃度が１．５倍となるように電解液量を調整したこと以外は、実施例１と同様にして二次電池を作製した。

[0055] （比較例２）

電解液として、濃度１．５ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$を含むエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート＝４０／６０（ｖ／ｖ）の混合電解液を用い、ニトロキシルカチオン部分構造及びニトロキシルラジカル部分構造のモル数に対してリチウム塩のモル濃度が２．２倍となるように電解液量を調整したこと以外は、実施例１と同様にして二次電池を作製した。

[0056] （比較例３）

電解液として、濃度１ｍｏｌ／ＬのＬｉＴＦＳＩを含むエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート＝４０／６０（ｖ／ｖ）の混合電解液を用い、ニトロキシルカチオン部分構造及びニトロキシルラジカル部分構造のモル数に対してリチウム塩のモル濃度が１．５倍となるように電解液量を調整したこと以外は、実施例１と同様にして二次電池を作製した。

[0057] （充放電レート特性の測定とその結果）

実施例１、実施例２、比較例１、比較例２、比較例３で作製した二次電池（有機ラジカル電池）について、２０℃の恒温槽内で、１Ｃで１サイクル４Ｖまで充電後、３Ｖまで放電し、この時の放電容量を１００％とした。放電レート特性評価は、放電速度を、１Ｃ、２０Ｃ、８０Ｃとする以外は、上記と同じ条件で充放電を行い、放電容量を測定した。充電レート特性評価は、充電速度を１Ｃ、２０Ｃ、８０Ｃとし、上限電圧４．５Ｖとする以外は、上記と同じ条件で充放電を行い、充電容量を測定した。

[0058] 表１に、充放電レート特性の評価結果を示す。実施例１、実施例２、比較例１の放電容量は、８０Ｃにおいても、５０ｍＡｈ／ｇ以上の高い放電レー

ト特性を示した。ＬｉＦＳＩを含む実施例１、実施例２の充電容量は、ＬｉＦＳＩを含まない比較例１、比較例２、比較例３よりも高い充電レート特性を示し、ＬｉＦＳＩを用いることで、高い充放電レート特性を持つ二次電池を提供できることが確認できた。

[0059] また、実施例１よりも実施例２の方が、高いレート特性を示し、リチウム塩濃度１．５ｍｏｌ／Ｌ、ニトロキシルカチオン部分構造及びニトロキシルラジカル部分構造のモル数に対してリチウム塩のモル濃度が２倍以上であるほうがより高い充放電レート特性を持つ二次電池を提供できることが確認できた。

[0060] [表1]

	リチウム塩	放電容量（ｍＡｈ／ｇ）			充電容量（ｍＡｈ／ｇ）		
		１Ｃ	２０Ｃ	８０Ｃ	１Ｃ	２０Ｃ	８０Ｃ
実施例１	1mol/L LiFSI	１００	９５	６３	１０３	８８	５２
実施例２	1.5mol/L LiFSI	１０２	９２	６７	１０５	９３	６９
比較例１	1mol/L $LiPF_6$	９９	９０	５４	１０２	８２	４７
比較例２	1.5mol/L $LiPF_6$	９７	８１	３９	１０１	６８	３３
比較例３	1mol/L LiTFSI	９９	９２	４２	１０２	８３	４８

産業上の利用可能性

[0061] 本発明では、高い充放電特性を持つ蓄電デバイスを提供することができる。そのため、本発明の実施形態により得られた蓄電デバイスは、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの駆動用又は補助用の蓄電源、各種携帯電子機器の電源、ソーラーエネルギーや風力発電等の各種エネルギーの蓄電装置、あるいは家庭用電気器具の蓄電源等に適用できる。

[0062] 以上、実施形態（及び実施例）を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態（及び実施例）に限定されものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明のスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

この出願は、２０１５年３月１６日に出願された日本出願特願２０１５－０５２１８６を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0063] １０１　正極

１０２　負極

１０３　集電体

１０４　電極リード

１０５　セパレータ

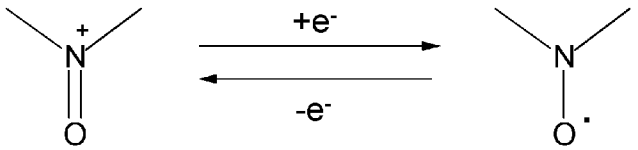
１０６　外装用フィルム

１０７　ラミネート型二次電池

請求の範囲

[請求項1] 酸化状態において下記式（１）で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において下記式（２）で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を含む正極と、リチウムイオンを可逆的に挿入・脱離可能な活物質材料を含む負極と、リチウム塩と非プロトン性有機溶媒を含む電解液を備え、前記リチウム塩として、Ｌｉ[(ＦＳＯ$_2$)$_2$Ｎ]を含むことを特徴とする蓄電デバイス。

[化1]



反応式（Ａ）

(1) (2)

[請求項2] 前記電解液中に含有されるリチウム塩の濃度が、１．０ｍｏｌ／Ｌ～８．０ｍｏｌ／Ｌであることをを特徴とする、請求項１に記載の蓄電デバイス。

[請求項3] 前記電解液中に被膜形成用添加剤が含まれていることを特徴とする、請求項１に記載の蓄電デバイス。

[請求項4] 前記被膜形成用添加剤がビニレンカーボネート、もしくはプロトンスルトンであることを特徴とする、請求項１に記載の蓄電デバイス。

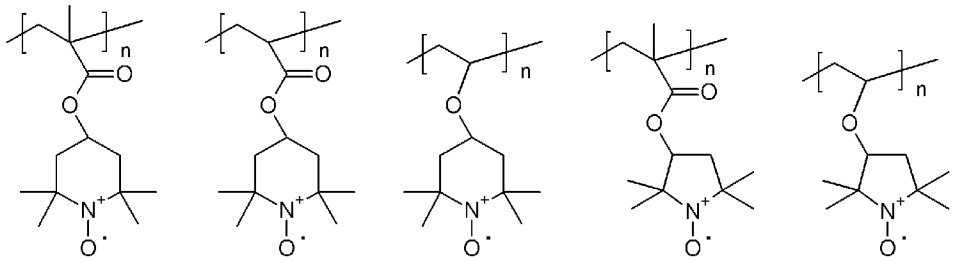
[請求項5] ニトロキシルカチオン部分構造及びニトロキシルラジカル部分構造のモル数に対して、前記電解液中に含有されるリチウム塩のモル数が１．５倍以上であることを特徴とする、請求項１に記載の蓄電デバイス。

[請求項6] 前記負極に含まれるリチウムイオンを可逆的に挿入・脱離可能な活物質材料が、炭素材料であることを特徴とする、請求項２～５に記載の蓄電デバイス。

[請求項7] 前記正極中に含まれるニトロキシル化合物は、２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルオキシラジカル、もしくは２，２，５，５－テトラメチルピロリジニルオキシラジカルを有するニトロキシルラジカル高分子化合物であることを特徴とする、請求項６に記載の蓄電デバイス。

[請求項8] 前記正極中に含まれるニトロキシル高分子化合物は、下記式（３）～式（７）で示される単位構造を有するニトロキシル高分子化合物の群から選択されることを特徴とする、請求項７に記載の蓄電デバイス。

[化2]



(3) (4) (5) (6) (7)

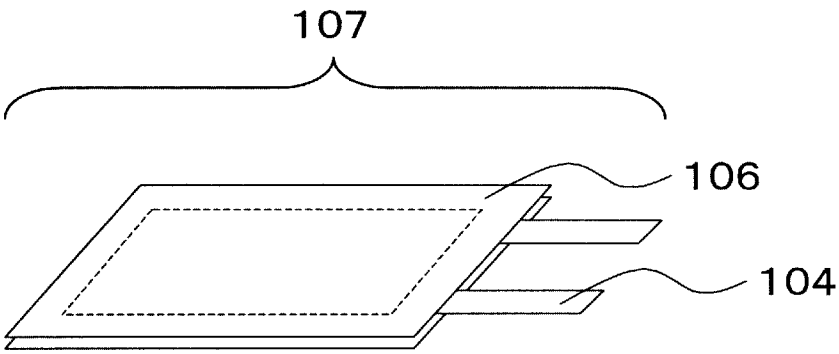
（ｎは１以上の整数を示す）

[請求項9] 前記正極中に含まれるニトロキシル化合物は、ポリ［（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルオキシ－４－イル）メタクリレート］であることを特徴とする、請求項６に記載の蓄電デバイス。

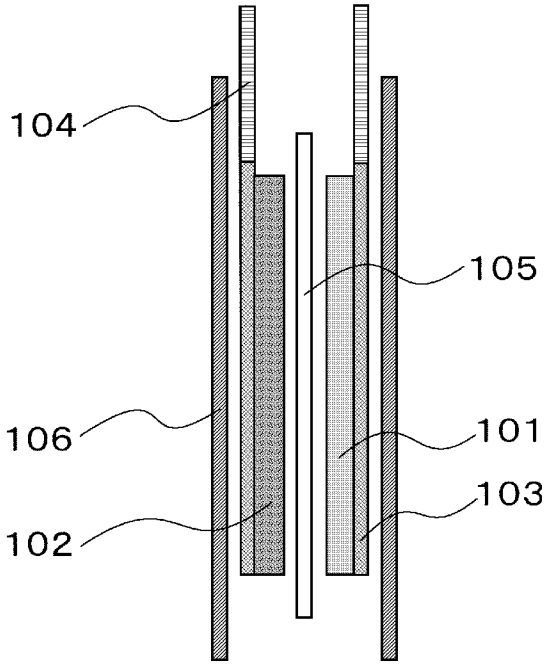
[請求項10] 前記正極中に含まれるニトロキシル化合物は、少なくとも、重量平均分子量が、２０，０００以上、かつ５００，０００以下の範囲から選択されていることを特徴とする、請求項７～９のいずれか一項に記載の蓄電デバイス。

[請求項11] 前記非プロトン性有機溶媒は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートのうち少なくとも一種類を含むことを特徴とする、請求項１～１０のいずれか一項に記載の蓄電デバイス。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/055215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0568(2010.01)i, *H01M4/60*(2006.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0567*(2010.01)i, *H01M10/0569*(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/0568, H01M4/60, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/115737 A1 (NEC Corp.), 31 July 2014 (31.07.2014), paragraphs [0025] to [0042], [0070], [0071], [0075], [0080] to [0085] (Family: none)	1-11
Y	JP 2013-251068 A (Panasonic Corp.), 12 December 2013 (12.12.2013), paragraphs [0013], [0045] (Family: none)	1-11
Y	JP 2009-295397 A (Denso Corp.), 17 December 2009 (17.12.2009), claims; paragraph [0051] (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 May 2016 (20.05.16)	31 May 2016 (31.05.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/055215

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/092016 A1 (NEC Corp.), 19 June 2014 (19.06.2014), paragraphs [0062] to [0071]; table 1 (Family: none)	3,4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５５２１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0568(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0568, H01M4/60, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2014/115737 A1（日本電気株式会社）2014.07.31, [0025]-[0042][0070][0071][0075][0080]-[0085]（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 2013-251068 A（パナソニック株式会社）2013.12.12, 【0013】【0045】（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 2009-295397 A（株式会社デンソー）2009.12.17, 【特許請求の範囲】【0051】（ファミリーなし）	1-11

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２０．０５．２０１６	３１．０５．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９３５１
青木　千歌子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2014/092016 A1（日本電気株式会社）2014.06.19, [0062]-[0071][表１]（ファミリーなし）	3,4