

(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  
2012年2月9日(09.02.2012)

PCT

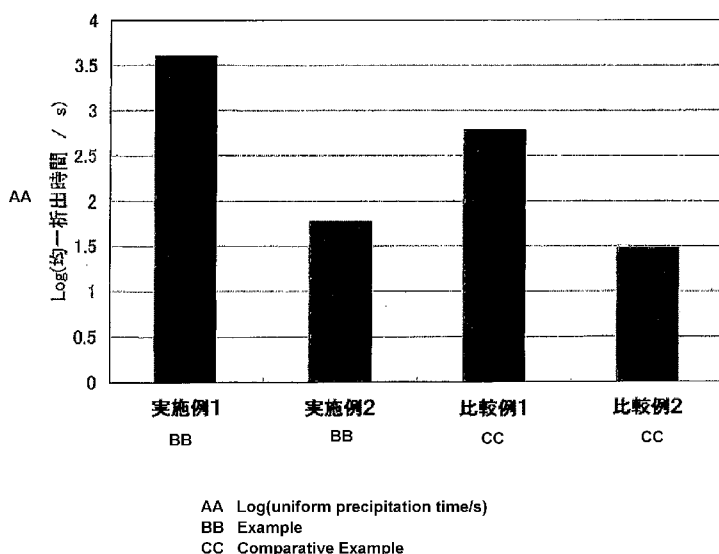
(10) 国際公開番号  
WO 2012/017520 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 12/08 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063119
- (22) 国際出願日: 2010年8月3日(03.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中本 博文 (NAKAMOTO, Hirofumi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池

[図2]



(57) Abstract: The present invention provides a lithium secondary battery capable of minimizing precipitation of lithium. The lithium secondary battery is provided with at least a positive electrode, a negative electrode, and a liquid electrolyte disposed between the positive electrode and the negative electrode, and is characterized in that the negative electrode contains a lithium metal, and the electrolyte contains an ionic liquid and a lithium salt, the ionic liquid including cations and counter anions thereof. The cations have one or more ether groups in the structure thereof, and the counter anions are inert with respect to the lithium metal.

(57) 要約: リチウム析出を抑制できるリチウム二次電池を提供する。少なくとも正極と、負極と、当該正極と当該負極との間に介在する電解液とを備えるリチウム二次電池であって、前記負極はリチウム金属を含有し、前記電解液は、カチオン及びそのカウンターアニオンを含むイオン液体、並びにリチウム塩を含有し、前記カチオンは、構造中にエーテル基を1以上有し、前記カウンターアニオンはリチウム金属に対し

て不活性であることを特徴とする、リチウム二次電池。

## 明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池

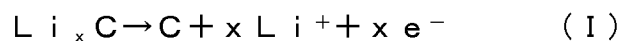
### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウム析出を抑制できるリチウム二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 二次電池は、化学反応に伴う化学エネルギーの減少分を電気エネルギーに変換し、放電を行うことができる他に、放電時と逆方向に電流を流すことにより、電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄積（充電）することが可能な電池である。二次電池の中でも、リチウム二次電池は、エネルギー密度が高いため、ノート型のパーソナルコンピューターや、携帯電話機等の電源として幅広く応用されている。

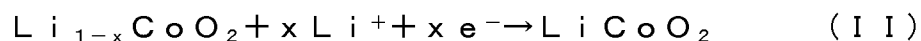
[0003] リチウム二次電池においては、負極活物質としてグラファイト（Cと表現する）を用いた場合、放電時において、負極では式（I）の反応が進行する。



（上記式（I）中、 $0 < x < 1$ である。）

上記式（I）で生じる電子は、外部回路を經由し、外部の負荷で仕事をした後、正極に到達する。そして、式（I）で生じたリチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）は、負極と正極に挟持された電解質内を、負極側から正極側に電気浸透により移動する。

[0004] また、正極活物質としてコバルト酸リチウム（ $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ）を用いた場合、放電時において、正極では式（II）の反応が進行する。



（上記式（II）中、 $0 < x < 1$ である。）

充電時においては、負極及び正極において、それぞれ上記式（I）及び式（II）の逆反応が進行し、負極においてはグラファイトインターカレーションによりリチウムが入り込んだグラファイト（ $\text{Li}_x\text{C}$ ）が、正極において

はコバルト酸リチウム ( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ) が再生するため、再放電が可能となる。

- [0005] リチウムを活物質とする二次電池において、充放電の反復に伴い負極表面に局部的に析出するデンドライトは、二次電池の安全性、サイクル寿命、容量特性等に大きな影響を及ぼす。リチウムデンドライトによるこのようなデメリットの解決を目的とした発明として、特許文献 1 には、ヒドロキシスルホン化合物を含有することを特徴とするリチウム二次電池用非水系電解液が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0006] 特許文献 1：特開 2006-4813 号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献 1 の段落 [0059] には、当該文献に記載されたヒドロキシプロパンスルホンの効果として、ヒドロキシ基と負極表面の金属リチウムとの間に反応が起こった後に、当該プロパンスルホンが充放電により還元され開環し、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiF}$  などとともに有効な表面薄膜を負極表面上に形成できる効果が記載されている。しかし、このような効果は電解液の分解により生ずる効果であるため、デンドライト抑制効果は一時的なものであり、電池出力の長期安定性は望めない。

本発明は、上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、リチウム析出を抑制できるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

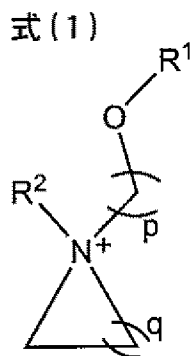
- [0008] 本発明のリチウム二次電池は、少なくとも正極と、負極と、当該正極と当該負極との間に介在する電解液とを備えるリチウム二次電池であって、前記負極はリチウム金属を含有し、前記電解液は、カチオン及びそのカウンターアニオンを含むイオン液体、並びにリチウム塩を含有し、前記カチオンは、

構造中にエーテル基を１以上有し、前記カウンターアニオンはリチウム金属に対して不活性であることを特徴とする。

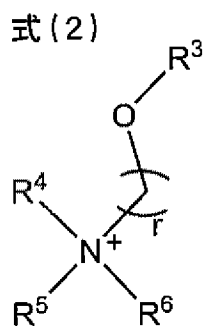
[0009] 本発明においては、前記カチオンは、窒素原子及び炭素数２～１０のアルキル鎖により閉じたヘテロ環構造をさらに有するアンモニウムカチオン、並びに、炭素数１～１０の鎖状アルキル基をさらに１以上有するアンモニウムカチオンからなる群から選ばれるカチオンであることが好ましい。

[0010] 本発明においては、前記カチオンは、下記一般式（１）又は（２）で表されるカチオンであることが好ましい。

[0011] [化１]



[0012] [化２]



（上記一般式（１）及び（２）中、 $R^1 \sim R^6$ は各々独立に、水素原子及び炭素数１～１０のアルキル基からなる群から選ばれる置換基を表す。また、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は１以上の整数である。）

[0013] 本発明においては、前記カチオンは、 $N-(2\text{-メトキシエチル})-N\text{-メチルピペリジニウムカチオン}$ 、及び $N,N\text{-ジエチル}-N\text{-メチル}-N-(2\text{-メトキシエチル})\text{アンモニウムカチオン}$ からなる群から選ばれるカチ

オンであることが好ましい。

### 発明の効果

- [0014] 本発明によれば、カチオンが有するエーテル基がリチウムイオンと相互作用することにより、正極へリチウムイオンを供給しやすくなり、その結果、電池内におけるリチウム金属の析出を抑制することができる。また、本発明によれば、リチウム金属に対して不活性なカウンターアニオンを使用することにより、イオン液体の分解を抑制し、電池の長寿命化を達成することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明に係るリチウム二次電池の層構成の一例を示す図であって、積層方向に切断した断面を模式的に示した図である。

[図2]実施例1及び実施例2、並びに比較例1及び比較例2の電解液を使用した場合において、リチウムが均一に析出した時間を比較した棒グラフである。

### 発明を実施するための形態

- [0016] 本発明のリチウム二次電池は、少なくとも正極と、負極と、当該正極と当該負極との間に介在する電解液とを備えるリチウム二次電池であって、前記負極はリチウム金属を含有し、前記電解液は、カチオン及びそのカウンターアニオンを含むイオン液体、並びにリチウム塩を含有し、前記カチオンは、構造中にエーテル基を1以上有し、前記カウンターアニオンはリチウム金属に対して不活性であることを特徴とする。

- [0017] イオン液体は、有機溶媒と比較して、揮発性及び可燃性が低く、且つ、カチオン中心上の置換基を変えることにより、合成時においてその物性を容易に調整できることから、近年、電解液の候補として新たに注目を集めている。

本発明者は、構造中にエーテル基を1以上有するカチオン、及びリチウム金属に対して不活性なカウンターアニオンを有するイオン液体を電解液に使用することによって、構造中にエーテル基を有しないカチオンを有するイオ

ン液体を使用した場合よりもリチウムを均一に析出できることを見出し、本発明を完成させた。

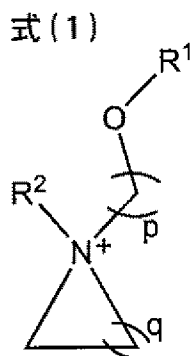
[0018] 本発明においては、カチオンが有するエーテル基がリチウムイオンと相互作用することにより、正極へリチウムイオンを供給しやすくなり、その結果、電池内におけるリチウム金属の析出を抑制することができる。

このような効果は、後述する実施例に支持されている。実施例の結果より、構造中にエーテル基を 1 以上有するカチオンを有する電解液（実施例 1 及び実施例 2）は、構造中にエーテル基を有しないカチオンを有する電解液（比較例 1 及び比較例 2）と比較して、リチウムの均一析出時間が数倍長くなることが分かる。

また、本発明においては、リチウム金属に対して不活性なカウンターアニオンを使用することにより、イオン液体の分解を抑制し、電池の長寿命化を達成することができる。

[0019] 本発明に使用されるカチオンは、上述したエーテル基の他に、窒素原子及び炭素数 2 ～ 10 のアルキル鎖により閉じたヘテロ環構造をさらに有するアンモニウムカチオン、又は、炭素数 1 ～ 10 の鎖状アルキル基をさらに 1 以上有するアンモニウムカチオンからなる群から選ばれるカチオンであることが好ましい。このようなカチオンとしては、具体的には、下記一般式（1）又は（2）で表されるカチオンであることがさらに好ましい。

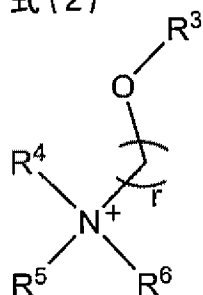
[0020] [化3]



[0021]

[化4]

式(2)



(上記一般式(1)及び(2)中、 $R^1 \sim R^6$ は各々独立に、水素原子及び炭素数1～10のアルキル基からなる群から選ばれる置換基を表す。また、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は1以上の整数である。)

[0022] 上記一般式(1)で表されるカチオンとしては、 $N-(2\text{-メトキシエチル})-N\text{-メチルピペリジニウムカチオン}$ 、 $N-(2\text{-メトキシプロピル})-N\text{-メチルピペリジニウムカチオン}$ 、 $N-(2\text{-メトキシエチル})-N\text{-メチルピロリジニウムカチオン}$ 又は $N-(2\text{-メトキシプロピル})-N\text{-メチルピロリジニウムカチオン}$ がより好ましい。また、上記一般式(2)で表されるカチオンとしては、 $N,N\text{-ジエチル}-N\text{-メチル}-N-(2\text{-メトキシエチル})\text{アンモニウムカチオン}$ 、 $N\text{-エチル}-N,N\text{-ジメチル}-N-(2\text{-メトキシエチル})\text{アンモニウムカチオン}$ 、 $N,N\text{-ジエチル}-N\text{-メチル}-N-(2\text{-メトキシプロピル})\text{アンモニウムカチオン}$ 又は $N\text{-エチル}-N,N\text{-ジメチル}-N-(2\text{-メトキシプロピル})\text{アンモニウムカチオン}$ がより好ましい。

これらのカチオンの中でも、 $N-(2\text{-メトキシエチル})-N\text{-メチルピペリジニウムカチオン}$ 、又は $N,N\text{-ジエチル}-N\text{-メチル}-N-(2\text{-メトキシエチル})\text{アンモニウムカチオン}$ を使用することがさらに好ましい。

[0023] 本発明に使用されるカウンターアニオンは、リチウム金属に対して不活性であれば特に限定されず、通常イオン液体のアニオン種として使用されるものが挙げられる。

ここでいうリチウム金属に対して不活性なアニオンとは、当該アニオンを

含む電解液にリチウム金属を100分間浸漬させても化学構造が変化せず、安定なアニオンをいう。一方、リチウム金属に対して活性なアニオンとは、当該アニオンを含む電解液にリチウム金属を100分間浸漬させることによって分解するアニオンをいう。

本発明に使用されるカウンターアニオンは、具体的には、 $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ 等のイミドアニオン； $\text{RSO}_3^-$ （以下、Rは脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を指す）、 $\text{RSO}_4^-$ 、 $\text{R}^f\text{SO}_3^-$ （以下、 $\text{R}^f$ は含フッ素ハロゲン化炭化水素基を指す）、 $\text{R}^f\text{SO}_4^-$ 等のスルフェートアニオン又はスルフォネートアニオン； $\text{R}^f_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$ 、 $\text{R}^f_3\text{PF}_3^-$ 等のリン酸アニオン；その他、ラクテート、トリフルオロアセテート等が挙げられる。

これらのアニオンのうち、本発明に使用されるカウンターアニオンは、ビス（トリフルオロメタンシルホニル）イミドイオン（ $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ ）であることが好ましい。

[0024] 本発明に使用される電解液は、さらに支持塩としてリチウム塩を含有する。リチウム塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 及び $\text{LiAsF}_6$ 等の無機リチウム塩； $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ （ $\text{Li-TFSI}$ ）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等の有機リチウム塩が挙げられる。このようなリチウム塩を2種以上組み合わせ用いてもよい。また、イオン液体に対するリチウム塩の添加量は特に限定されないが、 $0.1 \sim 1.5 \text{ mol/kg}$ 程度とすることが好ましい。

[0025] 本発明に使用される電解液は、上記イオン液体及びリチウム塩の他に、非水系電解質を含んでいてもよい。

非水系電解質としては、非水系電解液及び非水ゲル電解質を用いることができる。

本発明に使用される非水系電解液は、通常、上述したリチウム塩および非水溶媒を含有する。上記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC

）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチルカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシメタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランおよびこれらの混合物等を挙げることができる。また、溶存した酸素を効率良く反応に用いることができるという観点から、上記非水溶媒は、酸素溶解性が高い溶媒であることが好ましい。非水系電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば $0.5\text{ mol/L} \sim 3\text{ mol/L}$ の範囲内である。

[0026] また、本発明に用いられる非水ゲル電解質は、通常、非水系電解液にポリマーを添加してゲル化したものである。例えば、上述した非水系電解液に、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリアクリルニトリル（PAN）またはポリメチルメタクリレート（PMMA）等のポリマーを添加し、ゲル化することにより、得ることができる。本発明においては、LiTFSI（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）-PEO系の非水ゲル電解質を用いることが好ましい。

[0027] 図1は、本発明に係るリチウム二次電池の層構成の一例を示す図であって、積層方向に切断した断面を模式的に示した図である。なお、本発明に係るリチウム二次電池は、必ずしもこの例のみに限定されるものではない。

リチウム二次電池100は、正極活物質層2及び正極集電体4を備える正極6と、負極活物質層3及び負極集電体5を備える負極7と、正極6及び負極7に挟持される電解液1を有する。

本発明に係るリチウム二次電池のうち、電解液については上述した通りである。以下、本発明に係るリチウム二次電池の構成要素である、正極、負極、セパレータ、電池ケースについて、詳細に説明する。

[0028] （正極）

本発明に係るリチウム二次電池の正極は、好ましくは正極活物質を有する正極活物質層を有するものであり、通常、これに加えて、正極集電体、及び当該正極集電体に接続された正極リードを有するものである。なお、本発明に係るリチウム二次電池がリチウム空気電池である場合には、上記正極の替

わりに、空気極層を含む空気極を有する。

[0029] (正極活物質層)

以下、正極として、正極活物質層を有する正極を採用した場合について説明する。

本発明に用いられる正極活物質としては、具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoMnO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  及び  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  等を挙げることができる。これらの中でも、本発明においては、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質として用いることが好ましい。

[0030] 本発明に用いられる正極活物質層の厚さは、目的とするリチウム二次電池の用途等により異なるものであるが、 $10\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$  の範囲内であるのが好ましく、 $20\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$  の範囲内であるのが特に好ましく、特に  $30\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$  の範囲内であることが最も好ましい。

[0031] 正極活物質の平均粒径としては、例えば  $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$  の範囲内、中でも  $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$  の範囲内、特に  $3\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。正極活物質の平均粒径が小さすぎると、取り扱い性が悪くなる可能性があり、正極活物質の平均粒径が大きすぎると、平坦な正極活物質層を得るのが困難になる場合があるからである。なお、正極活物質の平均粒径は、例えば走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察される活物質担体の粒径を測定して、平均することにより求めることができる。

[0032] 正極活物質層は、必要に応じて導電化材および結着材等を含有していても良い。

本発明において用いられる正極活物質層が有する導電化材としては、正極活物質層の導電性を向上させることができれば特に限定されるものではないが、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック等を挙げることができる。また、正極活物質層における導電化材の含有量は、導電化材の種類によって異なるものであるが、通常 1 質量%～10 質量% の範囲内である。

[0033] 本発明において用いられる正極活物質層が有する結着材としては、例えばポリビニリデンフロライド（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等を挙げることができる。また、正極活物質層における結着材の含有量は、正極活物質等を固定化できる程度の量であれば良く、より少ないことが好ましい。結着材の含有量は、通常 1 質量%～10 質量%の範囲内である。

[0034] （正極集電体）

本発明において用いられる正極集電体は、上記の正極活物質層の集電を行う機能を有するものである。上記正極集電体の材料としては、例えばアルミニウム、S U S、ニッケル、鉄およびチタン等を挙げることができ、中でもアルミニウムおよびS U Sが好ましい。また、正極集電体の形状としては、例えば、箔状、板状、メッシュ状等を挙げることができ、中でも箔状が好ましい。

[0035] 前記正極及び前記負極のうち少なくとも一方の電極の電極活物質層が、少なくとも電極活物質及び電極用電解質を含有するという構成をとることもできる。この場合、電極用電解質としては、固体酸化物電解質、固体硫化物電解質等の固体電解質や、上述したポリマー電解質、ゲル電解質等を用いることができる。

[0036] 本発明に用いられる正極を製造する方法は、上記の正極を得ることができる方法であれば特に限定されるものではない。なお、正極活物質層を形成した後、電極密度を向上させるために、正極活物質層をプレスしても良い。

[0037] （空気極層）

以下、正極として、空気極層を有する空気極を採用した場合について説明する。本発明に用いられる空気極層は、少なくとも導電性材料を含有するものである。さらに、必要に応じて、触媒および結着材の少なくとも一方を含有していても良い。

[0038] 本発明に用いられる空気極層に用いられる導電性材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば炭素材料等を挙

げることができる。さらに、炭素材料は、多孔質構造を有するものであっても良く、多孔質構造を有しないものであっても良いが、本発明においては、多孔質構造を有するものであることが好ましい。比表面積が大きく、多くの反応場を提供することができるからである。多孔質構造を有する炭素材料としては、具体的にはメソポーラスカーボン等を挙げることができる。一方、多孔質構造を有しない炭素材料としては、具体的にはグラファイト、アセチレンブラック、カーボンナノチューブおよびカーボンファイバー等を挙げることができる。空気極層における導電性材料の含有量としては、例えば65質量%~99質量%の範囲内、中でも75質量%~95質量%の範囲内であることが好ましい。導電性材料の含有量が少なすぎると、反応場が減少し、電池容量の低下が生じる可能性があり、導電性材料の含有量が多すぎると、相対的に触媒の含有量が減り、十分な触媒機能を発揮できない可能性があるからである。

[0039] 本発明に用いられる空気極層に用いられる触媒としては、例えばコバルトフタロシアニンおよび二酸化マンガン等を挙げることができる。空気極層における触媒の含有量としては、例えば1質量%~30質量%の範囲内、中でも5質量%~20質量%の範囲内であることが好ましい。触媒の含有量が少なすぎると、十分な触媒機能を発揮できない可能性があり、触媒の含有量が多すぎると、相対的に導電性材料の含有量が減り、反応場が減少し、電池容量の低下が生じる可能性があるからである。

電極反応がよりスムーズに行われるという観点から、上述した導電性材料は触媒を担持していることが好ましい。

[0040] 上記空気極層は、少なくとも導電性材料を含有してれば良いが、さらに、導電性材料を固定化する結着材を含有することが好ましい。具体的な結着材としては、上述した「正極活物質層」の項に記載したものをを用いることができる。空気極層における結着材の含有量としては、特に限定されるものではないが、例えば30質量%以下、中でも1質量%~10質量%の範囲内であることが好ましい。

[0041] 上記空気極層の厚さは、空気電池の用途等により異なるものであるが、例えば  $2\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$  の範囲内、中でも  $5\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

[0042] (空気極集電体)

本発明に用いられる空気極集電体は、空気極層の集電を行うものである。空気極集電体の材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン、カーボン等を挙げることができる。空気極集電体の形状としては、例えば箔状、板状およびメッシュ（グリッド）状等を挙げることができる。中でも、本発明においては、空気極集電体の形状がメッシュ状であることが好ましい。集電効率に優れているからである。この場合、通常、空気極層の内部にメッシュ状の空気極集電体が配置される。さらに、本発明の二次電池は、メッシュ状の空気極集電体により集電された電荷を集電する別の空気極集電体（例えば箔状の集電体）を有していても良い。また、本発明においては、後述する電池ケースが空気極集電体の機能を兼ね備えていても良い。

空気極集電体の厚さは、例えば  $10\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$  の範囲内、中でも  $20\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

[0043] (負極)

本発明に係るリチウム二次電池中の負極は、好ましくは負極活物質を含有する負極活物質層を有するものであり、通常、これに加えて負極集電体、及び当該負極集電体に接続された負極リードを有するものである。

[0044] (負極活物質層)

本発明に係るリチウム二次電池中の負極層は、負極活物質を含有する。負極活物質層に用いられる負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に限定されないが、例えば、金属リチウム、リチウム合金、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、およびグラファイト等の炭素材料等を挙げることができる。また、負極活物質は、粉末状であっても良く、薄膜状であっても良い。

リチウム元素を有する合金としては、例えばリチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。また、リチウム元素を有する金属酸化物としては、例えばリチウムチタン酸化物等を挙げることができる。また、リチウム元素を含有する金属窒化物としては、例えばリチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。また、負極層には、固体電解質をコートしたリチウムを用いることもできる。

[0045] また、上記負極層は、負極活物質のみを含有するものであっても良く、負極活物質の他に、導電性材料および結着剤の少なくとも一方を含有するものであっても良い。例えば、負極活物質が箔状である場合は、負極活物質のみを含有する負極層とすることができる。一方、負極活物質が粉末状である場合は、負極活物質および結着剤を有する負極層とすることができる。なお、導電性材料および結着剤については、上述した「空気極」の項に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

負極活物質層の膜厚としては、特に限定されるものではないが、例えば  $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  の範囲内、中でも  $10\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

[0046] (負極集電体)

負極集電体の材料及び形状としては、上述した正極集電体の材料及び形状と同様のものを採用することができる。

[0047] (セパレータ)

本発明に係る電池が、正極—電解質—負極の順番で配置されている積層体を、繰り返し何層も重ねる構造を取る場合には、安全性の観点から、異なる積層体に属する正極および負極の間に、セパレータを有することが好ましい。上記セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔膜；および樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。

セパレータに使用できるこれらの材料は、上述した電解液を含浸させるこ

とにより、電解液の支持材として使用することもできる。

[0048] (電池ケース)

本発明に係るリチウム二次電池は、通常、正極、電解液及び負極等を収納する電池ケースを有する。電池ケースの形状としては、具体的にはコイン型、平板型、円筒型、ラミネート型等を挙げることができる。

本発明に係る電池がリチウム空気電池である場合には、電池ケースは、大気開放型の電池ケースであっても良く、密閉型の電池ケースであっても良い。大気開放型の電池ケースは、少なくとも空気極層が十分に大気と接触可能な構造を有する電池ケースである。一方、電池ケースが密閉型電池ケースである場合は、密閉型電池ケースに、気体（空気）の導入管および排気管を設けることが好ましい。この場合、導入・排気する気体は、酸素濃度が高いことが好ましく、純酸素であることがより好ましい。また、放電時には酸素濃度を高くし、充電時には酸素濃度を低くすることが好ましい。

## 実施例

[0049] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0050] 1. 電解液の調製

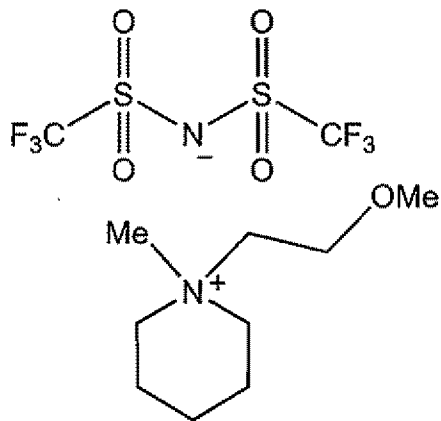
[実施例 1]

下記式(3)で表されるN-(2-メトキシエチル)-N-メチルピペリジニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドに、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを0.5 mol/kgの濃度となるように溶解させ、実施例1の電解液を調製した。

[0051]

[化5]

式(3)

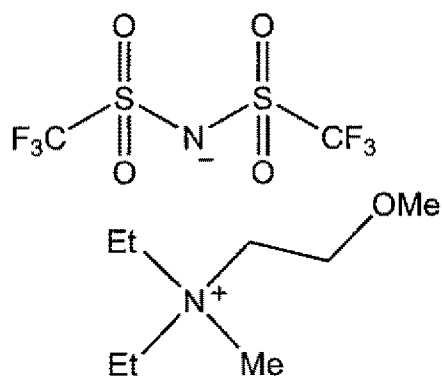


[0052] [実施例 2]

下記式(4)で表されるN,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドに、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを0.5mol/kgの濃度となるように溶解させ、実施例2の電解液を調製した。

[0053] [化6]

式(4)



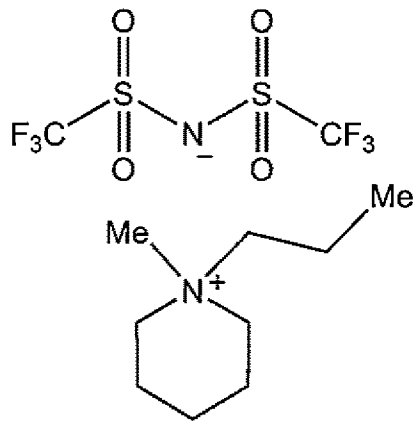
[0054] [比較例 1]

下記式(5)で表されるN-メチル-N-プロピルピペリジニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドに、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを0.5mol/kgの濃度となるように溶解させ、比較例1の電解液を調製した。

[0055]

[化7]

式(5)

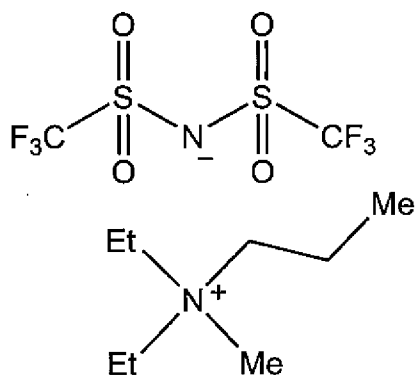


[0056] [比較例 2]

下記式(6)で表されるN,N-ジエチル-N-メチル-N-プロピルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドに、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを0.5 mol/kgの濃度となるように溶解させ、比較例2の電解液を調製した。

[0057] [化8]

式(6)



[0058] 2. リチウムが均一に析出した時間の比較

実施例1及び2、並びに比較例1及び2の電解液を、それぞれリチウム／リチウム対称セルに導入し、電流密度0.2 mA/cm<sup>2</sup>の条件で、一定時間定電流保持した。一定時間経過後、セル内の正極を取り出し、当該正極表面に析出したリチウム固体の表面を光学顕微鏡にて観察した。同一条件で複数回、一定時間ごとに正極表面の観察を繰り返し、正極表面において均一にリ

チウムが析出する時間を、その電解液においてリチウムが均一に析出した時間とした。これらの操作は、全てアルゴン雰囲気下で行った。

[0059] 図2は、実施例1及び実施例2、並びに比較例1及び比較例2の電解液を使用した場合において、リチウムが均一に析出した時間を比較した棒グラフである。図2の縦軸には、リチウムが均一に析出した時間の対数をとった。

まず、ピペリジン環構造を有するカチオンを有する電解液である実施例1及び比較例1を比較する。図2より、側鎖にエーテル基を1つ有する実施例1の電解液において、リチウムが均一に析出した時間は4200秒である。これに対し、カチオン構造中にエーテル基を有しない比較例1の電解液において、リチウムが均一に析出した時間は600秒である。したがって、実施例1は比較例1と比べて、リチウムが均一に析出した時間が7倍長い。

次に、アルキルアンモニウムカチオンを有する電解液である実施例2及び比較例2を比較する。図2より、側鎖にエーテル基を1つ有する実施例2の電解液において、リチウムが均一に析出した時間は60秒である。これに対し、カチオン構造中にエーテル基を有しない比較例2の電解液において、リチウムが均一に析出した時間は30秒である。したがって、実施例2は比較例2と比べて、リチウムが均一に析出した時間が2倍長い。

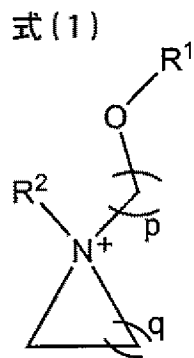
これらの結果から、構造中にエーテル基を1以上有するカチオンを有する電解液は、構造中にエーテル基を有しないカチオンを有する電解液と比較して、リチウムが均一に析出した時間が数倍長くなることが分かる。

[0060] さらに、実施例1は実施例2と比べて、リチウムが均一に析出した時間が70倍長い。したがって、直鎖のアルキル基のみを有するアンモニウムカチオンよりも、環状構造を有するアンモニウムカチオンの方が、リチウムが均一に析出した時間が長いことが分かる。また、実施例1及び比較例1の比較結果、並びに実施例2及び比較例2の比較結果をさらに比較すると、直鎖のアルキル基のみを有するアンモニウムカチオンよりも、環状構造を有するアンモニウムカチオンの方が、エーテル基を導入することによるリチウムの均一析出の効果が、より著しいことが分かる。

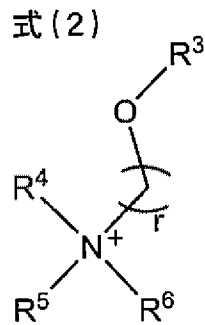
- [0061] 1 電解液  
2 正極活物質層  
3 負極活物質層  
4 正極集電体  
5 負極集電体  
6 正極  
7 負極  
100 リチウム二次電池

## 請求の範囲

- [請求項1]           少なくとも正極と、負極と、当該正極と当該負極との間に介在する電解液とを備えるリチウム二次電池であって、
- 前記負極はリチウム金属を含有し、
- 前記電解液は、カチオン及びそのカウンターアニオンを含むイオン液体、並びにリチウム塩を含有し、
- 前記カチオンは、構造中にエーテル基を1以上有し、
- 前記カウンターアニオンはリチウム金属に対して不活性であることを特徴とする、リチウム二次電池。
- [請求項2]           前記カチオンは、窒素原子及び炭素数2～10のアルキル鎖により閉じたヘテロ環構造をさらに有するアンモニウムカチオン、並びに、炭素数1～10の鎖状アルキル基をさらに1以上有するアンモニウムカチオンからなる群から選ばれるカチオンである、請求の範囲第1項に記載のリチウム二次電池。
- [請求項3]           前記カチオンは、下記一般式（1）又は（2）で表されるカチオンである、請求の範囲第1項又は第2項に記載のリチウム二次電池。
- [化1]



[化2]

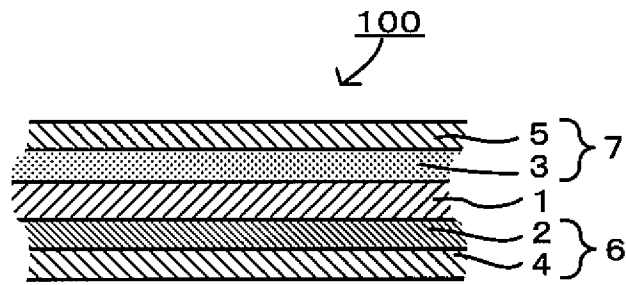


(上記一般式(1)及び(2)中、 $R^1 \sim R^6$ は各々独立に、水素原子及び炭素数1～10のアルキル基からなる群から選ばれる置換基を表す。また、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は1以上の整数である。)

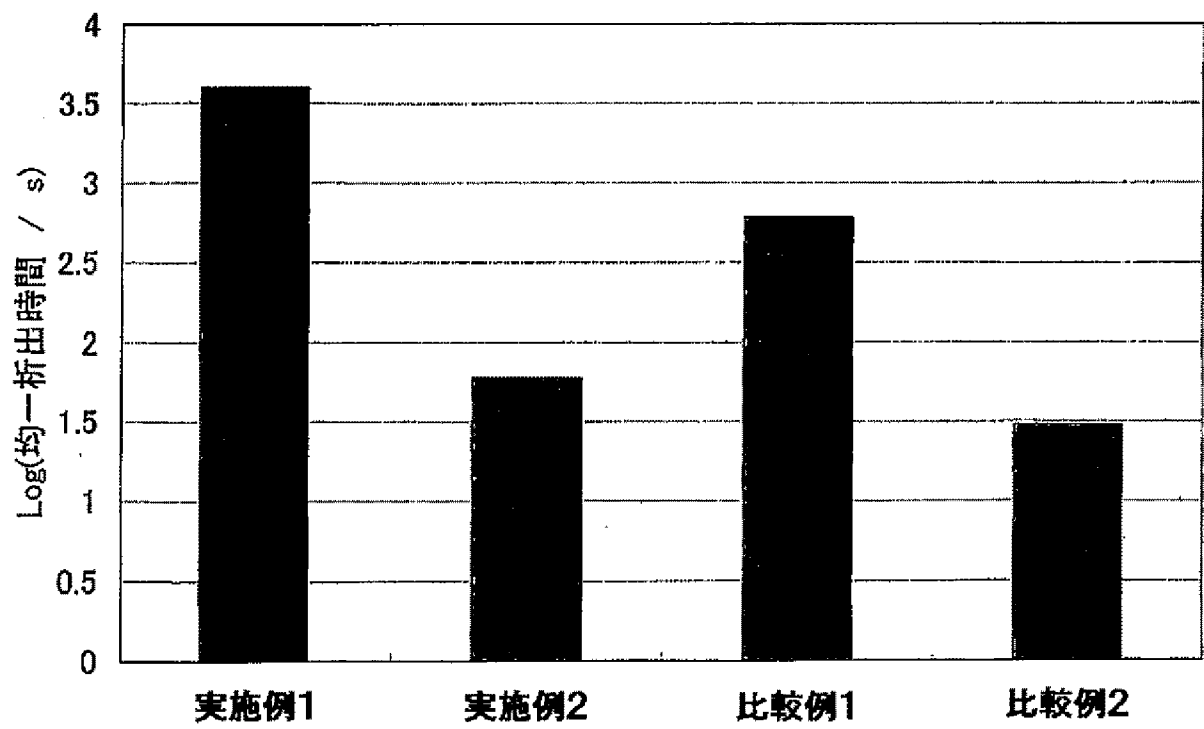
[請求項4]

前記カチオンは、 $N$ -(2-メトキシエチル)- $N$ -メチルピペリジニウムカチオン、及び $N$ ,  $N$ -ジエチル- $N$ -メチル- $N$ -(2-メトキシエチル)アンモニウムカチオンからなる群から選ばれるカチオンである、請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063119

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0568 (2010.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M12/08 (2006.01) 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, H01M10/052, H01M12/08

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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2002/076924 A1 (Nisshinbo Industries, Inc.),<br>03 October 2002 (03.10.2002),<br>abstract; claims; examples<br>& JP 2007-161733 A & JP 2007-227940 A<br>& JP 2010-62573 A & US 2004/0094741 A1<br>& US 2007/0031729 A1 & EP 1380569 A1<br>& EP 2090565 A2 & EP 2135859 A2<br>& CA 2441981 A & TW 591677 B<br>& CN 1503778 A & KR 10-2008-0010467 A<br>& KR 10-2008-0010468 A & CN 101284790 A | 1-4                   |



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  
27 September, 2010 (27.09.10)

Date of mailing of the international search report  
05 October, 2010 (05.10.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2004-146346 A (Nisshinbo Industries, Inc.),<br>20 May 2004 (20.05.2004),<br>abstract; claims; examples<br>& US 2006/0035137 A1 & EP 1548866 A1<br>& WO 2004/021500 A1 & CA 2497109 A<br>& KR 10-2005-0056994 A & CN 1679200 A<br>& AU 2003262275 A                                                                                                                 | 1-4                   |
| X         | WO 2005/043668 A1 (Otsuka Chemical Co., Ltd.),<br>12 May 2005 (12.05.2005),<br>abstract; claims; examples<br>& US 2007/0037064 A1 & EP 1689016 A1<br>& TW 248226 B & KR 10-2006-0085919 A<br>& CN 1875517 A                                                                                                                                                           | 1-4                   |
| X         | WO 2005/003108 A1 (Otsuka Chemical Co., Ltd.),<br>13 January 2005 (13.01.2005),<br>abstract; claims; examples<br>& JP 2007-39460 A & JP 2007-112811 A<br>& JP 3950464 B & JP 2007-306017 A<br>& US 2007/0042271 A1 & EP 1642894 A1<br>& EP 2172463 A1 & CA 2530814 A<br>& AU 2004254231 A & TW 263632 B<br>& KR 10-2006-0026904 A & CN 1802362 A<br>& RU 2006102854 A | 1-4                   |
| X         | JP 2004-262896 A (Tosoh Corp.),<br>24 September 2004 (24.09.2004),<br>abstract; claims; examples<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                    | 1-4                   |
| X         | JP 2005-26023 A (Toshiba Corp.),<br>27 January 2005 (27.01.2005),<br>abstract; claims; examples<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-4                   |
| A         | JP 2004-262897 A (Tosoh Corp.),<br>24 September 2004 (24.09.2004),<br>abstract; claims; examples<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                    | 1-4                   |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M12/08(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. H01M10/0568, H01M10/052, H01M12/08                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                |
| 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<br><div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案公報</div> <div>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国公開実用新案公報</div> <div>1 9 7 1 - 2 0 1 0 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案登録公報</div> <div>1 9 9 6 - 2 0 1 0 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国登録実用新案公報</div> <div>1 9 9 4 - 2 0 1 0 年</div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                |
| 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<br>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<br>請求項の番号 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | WO 2002/076924 A1（日清紡績株式会社）2002.10.03, 要約, 請求の<br>範囲, 実施例 & JP 2007-161733 A & JP 2007-227940 A & JP<br>2010-62573 A & US 2004/0094741 A1 & US 2007/0031729 A1 & EP<br>1380569 A1 & EP 2090565 A2 & EP 2135859 A2 & CA 2441981 A & TW<br>591677 B & CN 1503778 A & KR 10-2008-0010467 A & KR<br>10-2008-0010468 A & CN 101284790 A & | 1-4            |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                |
| 国際調査を完了した日<br>2 7 . 0 9 . 2 0 1 0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 国際調査報告の発送日<br>0 5 . 1 0 . 2 0 1 0                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>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）<br>土橋 敬介<br>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7                                                                                                                                                                                                                                                                  | 4 X 3 8 3 9    |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X                     | JP 2004-146346 A (日清紡績株式会社) 2004.05.20, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2006/0035137 A1 & EP 1548866 A1 & WO 2004/021500 A1 & CA 2497109 A & KR 10-2005-0056994 A & CN 1679200 A & AU 2003262275 A                                                                                                   | 1-4            |
| X                     | WO 2005/043668 A1 (大塚化学株式会社) 2005.05.12, 要約, 請求の範囲, 実施例 & US 2007/0037064 A1 & EP 1689016 A1 & TW 248226 B & KR 10-2006-0085919 A & CN 1875517 A                                                                                                                                           | 1-4            |
| X                     | WO 2005/003108 A1 (大塚化学株式会社) 2005.01.13, 要約, 請求の範囲, 実施例 & JP 2007-39460 A & JP 2007-112811 A & JP 3950464 B & JP 2007-306017 A & US 2007/0042271 A1 & EP 1642894 A1 & EP 2172463 A1 & CA 2530814 A & AU 2004254231 A & TW 263632 B & KR 10-2006-0026904 A & CN 1802362 A & RU 2006102854 A | 1-4            |
| X                     | JP 2004-262896 A (東ソー株式会社) 2004.09.24, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                          | 1-4            |
| X                     | JP 2005-26023 A (株式会社東芝) 2005.01.27, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                            | 1-4            |
| A                     | JP 2004-262897 A (東ソー株式会社) 2004.09.24, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                          | 1-4            |