

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5645154号
(P5645154)

(45) 発行日 平成26年12月24日 (2014.12.24)

(24) 登録日 平成26年11月14日 (2014.11.14)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/0567 (2010.01)

HO 1 M 10/0567

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/052

HO 1 M 10/0565 (2010.01)

HO 1 M 10/0565

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-132643 (P2009-132643)
 (22) 出願日 平成21年6月2日 (2009.6.2)
 (65) 公開番号 特開2010-282728 (P2010-282728A)
 (43) 公開日 平成22年12月16日 (2010.12.16)
 審査請求日 平成24年5月24日 (2012.5.24)

前置審査

(73) 特許権者 309002329
 旭化成イーマテリアルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番
 地
 (73) 特許権者 304020177
 国立大学法人山口大学
 山口県山口市吉田1677-1
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100117189
 弁理士 江口 昭彦
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

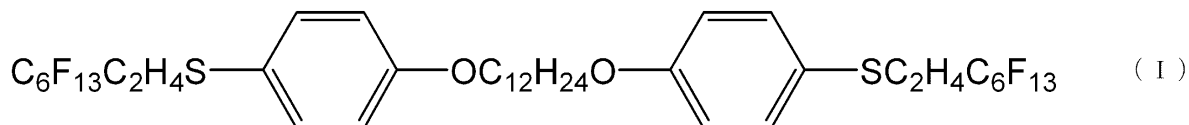
【請求項 1】

非水溶媒と、リチウム塩と、下記一般式 (I) で表される化合物と、を含有する電解液と、

正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する正極と、

負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する負極と、
 を備えるリチウムイオン二次電池。

【化 1】



【請求項 2】

前記正極は、前記正極活物質として、リチウム含有化合物を含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記負極は、前記負極活物質として、金属リチウム、炭素材料、及び、リチウムと合金形成が可能な元素を含む材料、からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有する、請求

項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記電解液はゲル化したものである、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、各種産業分野で有機液体類を固化するのに、低分子量又は高分子量の有機ゲル化剤が用いられている。低分子量のゲル化剤としては、例えばアミノ基、アミド基、尿素基などの水素結合性官能基を分子内に有する低分子量化合物群が知られており、化粧品、化粧品、汚泥処理などの分野で好適に用いられている。

一方、高分子ゲル化剤とは、三次元的なネットワーク構造を分子内に有する高分子化合物群のことであり、例えばポリエーテル系化合物などがよく知られている。

高分子ゲル化剤についての研究例は多く、様々な分野に展開されている。

【0003】

低分子量の有機ゲル化剤は、高分子量のものに比べて開発が比較的遅く、知られているゲル化剤の種類は少ないが、例えば、ジアルキルウレア誘導体（特許文献 1）、ペルフルオロアルキル誘導体（特許文献 2、3、非特許文献 1）が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 8 - 231942 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 191626 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 191627 号公報

【非特許文献 1】J. Fluorine Chem. 110、47 - 58（2001 年）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、現在、リチウムイオン二次電池は携帯機器の充電電池として主に用いられている。ところが、リチウムイオン二次電池には有機溶媒系の電解液が用いられており、その安全性の更なる改善は大きな課題となっている。特に、近い将来に展開が期待されている自動車用途ではこれまで以上に高い電池安全性（非漏洩、難燃、デンドライド抑制等）が求められる。そのため、例えばポリマー（ゲル）電池、イオン性液体やフルオロ溶媒を電解液として用いた電池などの開発が進められている。しかしながら、現在のところ、安全性と電池特性とはトレードオフの関係になっているのが実情であり、安全性と電池特性（充放電特性、低温作動、高温耐久等）とを両立することは困難である。例えば、ポリマー（ゲル）電池は電池安全性に加えて電池小型化や形態自由度を増す観点からも期待されているが、既存のドライポリマー電池は電池特性（特に低温作動性）が高いものとはいえない。また、ゲルポリマー電池は、ドライポリマー電池よりも電池特性（特にレート特性や低温作動性）の改善効果は認められるものの、液状の電解質電池には及ばない。

【0006】

しかしながら、低分子量の有機ゲル化剤を用いた電池の研究例は、現在のところ、ほとんどない。

そこで、本発明は上記事情にかんがみてなされたものであり、高い放電容量を有すると同時に高い安全性をも実現するリチウムイオン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】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明者らは上記目的を達成すべく、上記特許文献に記載のものを始めとする低分子量の有機ゲル化剤について、そのリチウムイオン二次電池への応用の可能性を検討した。その結果、特定の低分子量の有機ゲル化剤が高い放電容量と高い安全性とを両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

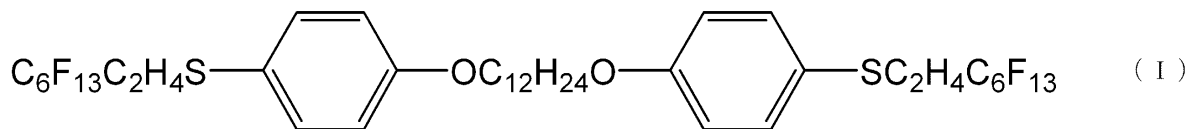
【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[1] 非水溶媒と、リチウム塩と、下記一般式 (I) で表される化合物と、を含有する電解液と、正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料からなる群より選ばれる 1 種以上の材料を含有する正極と、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる 1 種以上の材料を含有する負極と、を備えるリチウムイオン二次電池。

10

【化 1 】



[2] 前記正極は、前記正極活物質として、リチウム含有化合物を含む、[1] に記載のリチウムイオン二次電池。

[3] 前記負極は、前記負極活物質として、金属リチウム、炭素材料、及び、リチウムと合金形成が可能な元素を含む材料、からなる群より選ばれる 1 種以上の材料を含有する、

20

[1] 又は [2] に記載のリチウムイオン二次電池。

[4] 前記電解液はゲル化したものである、[1] ~ [3] のいずれか一つに記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によると、高い放電容量を有すると同時に高い安全性をも実現するリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。本実施形態のリチウムイオン二次電池は、非水溶媒と、リチウム塩と、上記一般式 (1) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物であるゲル化剤と、を含有する電解液と、正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料からなる群より選ばれる 1 種以上の材料を含有する正極と、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な負極材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる 1 種以上の材料を含有する負極とを備えるものである。

30

【 0 0 1 1 】

< 電解液 >

本実施形態に係る電解液は、(i) 非水溶媒と (i i) リチウム塩と (i i i) ゲル化剤とを含有する。

40

(i) 非水溶媒としては、非プロトン性溶媒が挙げられ、非プロトン性極性溶媒が好ましい。その具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、トランス - 2, 3 - ブチレンカーボネート、シス - 2, 3 - ブチレンカーボネート、1, 2 - ペンチレンカーボネート、トランス - 2, 3 - ペンチレンカーボネート、シス - 2, 3 - ペンチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートに代表される環状カーボネート、 γ - ブチrolakton、 γ - バレロラクトンに代表されるラクトン；スルホランに代表される環状スルホン；テトラヒドロフラン、ジオキサンに代表される環状エーテル；メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジ

50

プロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートに代表される鎖状カーボネート；アセトニトリルに代表されるニトリル；ジメチルエーテルに代表されるエーテル；プロピオン酸メチルに代表される鎖状カルボン酸エステル；ジメトキシエタンに代表される鎖状エーテルカーボネート化合物が挙げられる。これらは１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いられる。

【００１２】

特にリチウムイオン二次電池の充放電に寄与するリチウム塩の電離度を高めるために、非水溶媒は、環状の非プロトン性極性溶媒を１種類以上含むことが好ましく、特に、エチレンカーボネートに代表される環状カーボネートを１種類以上含むことがより好ましい。環状の化合物は誘電率が高く、リチウム塩の電離を助けると共にゲル化能を高めるためにも有効である。

10

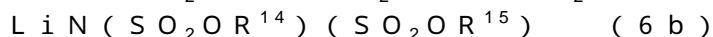
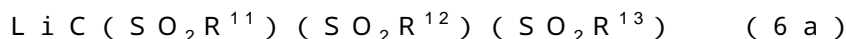
【００１３】

(i i) リチウム塩は、通常の非水電解質として用いられているものであれば特に限定されず、いずれのものであってもよい。そのようなリチウム塩の具体例としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ 〔 k は１～８の整数〕、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ 〔 k は１～８の整数〕、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{6-n}$ 〔 n は１～５の整数、 k は１～８の整数〕、 $\text{LiBF}_n(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{4-n}$ 〔 n は１～３の整数、 k は１～８の整数〕、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_2)_2$ で表されるリチウムビスオキサリルボレート、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_2)$ で表されるリチウムジフルオロオキサリルボレート、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{O}_2)$ で表されるリチウムトリフルオロオキサリルフォスフェートが挙げられる。

20

【００１４】

また、下記一般式(6a)、(6b)、(6c)で表されるリチウム塩を用いることもできる。



ここで、式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数１～８のペルフルオロアルキル基を示す。

30

【００１５】

これらのリチウム塩は１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いられる。これらのリチウム塩のうち、電池特性や安定性に加え、ゲル化能を高める観点から、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ 〔 k は１～８の整数〕が好ましい。

リチウム塩は、電解液中に好ましくは０．１～３モル／リットル、より好ましくは０．５～２モル／リットルの濃度で含有される。

【００１６】

(i i i) ゲル化剤には、上記一般式(１)で表される化合物を用いる。この化合物は１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いられる。

【００１７】

40

上記一般式(１)で表される化合物(以下「化合物(１)」と表記する)は、ペルフルオロアルキル(オリゴメチレン)チオ基、及び／又は、ペルフルオロアルキル(オリゴメチレン)オキシ基を有する２個の芳香族化合物が２価の炭化水素基にエーテル結合した化合物である。一般式(１)において、 Ar は置換又は無置換の核原子数５～３０の２価の芳香族基を示す。その２価の芳香族基は、いわゆる「芳香族性」を示す環式の２価の基である。この２価の芳香族基は、炭素環式の基であっても複素環式の基であってもよい。これらの２価の芳香族基は、置換基により置換されていてもよく、置換されていない無置換のものであってもよい。２価の芳香族基の置換基は、後述のペルフルオロアルキル(オリゴメチレン)チオ基、ペルフルオロアルキル(オリゴメチレン)オキシ基の導入及び炭化水素オキシ基の導入を容易に可能にする観点から選ばれると好ましい。

50

【 0 0 1 8 】

また、一般式(1)において、Zはそれぞれ独立に硫黄原子又は酸素原子を示す。Zが硫黄原子であるとゲル化能が高く、少量の使用で電解液をゲル化できる点で好ましい。一方、Zが酸素原子であると耐久性に優れ、これを用いた電池では長期にわたって劣化の抑制された電池となる。

【 0 0 1 9 】

炭素環式の基は、その核原子数が6～30であり、置換基により置換されていてもよく、置換されていない無置換のものであってもよい。その具体例としては、例えば、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナンスリレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、フルオランテニレン基に代表される核を有する2価の基が挙げられる。

10

複素環式の基は、その核原子数が5～30であり、例えば、ピローレン基、フラニレン基、チオフェニレン基、トリアゾーレン基、オキサジアゾーレン基、ピリジレン基、ピリミジレン基に代表される核を有する2価の基が挙げられる。

これらの中でも、2価の芳香族基として、フェニレン基、ピフェニレン基又はナフチレン基が好ましい。

また、上記置換基としては、メチル基、エチル基に代表されるアルキル基、ハロゲン原子が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

Rは飽和又は不飽和の炭素数1～20の2価の炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素基であってもよく、更に芳香族炭化水素基を有していてもよい。この炭化水素基が2価の脂肪族炭化水素基である場合、分岐していてもよく分岐していなくてもよい。また、2価の炭化水素基が芳香族炭化水素基を有する場合、その芳香族炭化水素基が更に置換基を有していてもよく有していなくてもよく、その芳香族炭化水素基がベンジル基に代表されるアリールアルキル基であってもよい。2価の炭化水素基の炭素数が1以上であることにより、化合物(1)は良好に電解液をゲル化することができる。また、その2価の炭化水素基の炭素数が21以上であると、原料の入手が困難となる。Rで示される2価の炭化水素基は、炭素数2～15のアルキレン基であると好ましく、炭素数3～14のアルキレン基であるとより好ましい。

20

【 0 0 2 1 】

mは4～12の自然数を示す。mの範囲を上記範囲にすることで化合物(1)は高いゲル化能を示す化合物となる。

30

【 0 0 2 2 】

化合物(1)のゲル化能の観点からpは0又は1～4の自然数を示し、2～4の自然数であると好ましい。

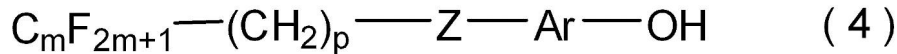
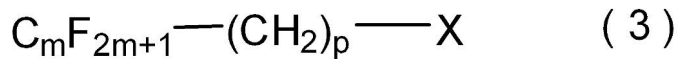
【 0 0 2 3 】

化合物(1)は、例えば、下記一般式(2)で表される芳香族化合物と下記一般式(3)で表されるペルフルオロアルキル基を有するハロゲン化合物とをテトラヒドロフラン(THF)等の有機溶媒中でアミン等の存在下に還流し反応させ、下記一般式(4)で表される水酸基とペルフルオロアルキル基とを有する芳香族化合物を生成させ、この生成物を有機溶媒に溶解し、塩基の存在下で還流して、下記一般式(5)で表されるジハロゲン化炭化水素を加えて反応させることによって得られる。より具体的には、例えば、化合物(1)は、特開2007-191627号公報に記載の方法に準拠して合成される。

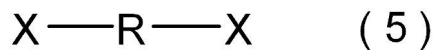
40

【 0 0 2 4 】

【化 2】



10



ここで、式(2)、(3)、(4)及び(5)中、Z、Ar、m及びpは、上記一般式(1)におけるものと同義であるので、ここでは説明を省略する。

【0025】

上記一般式(3)及び(5)中、Xはそれぞれ独立にハロゲン原子を示す。一般式(3)におけるハロゲン原子は、上記一般式(2)におけるZH基との間で反応性を有しているものであればよく、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びフッ素原子が例示される。

20

また、一般式(5)におけるハロゲン原子は、上記一般式(4)における水酸基(OH基)との間で反応性を有しているものであればよく、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びフッ素原子が例示される。

【0026】

ただし、化合物(1)の製造方法は、上記方法に限定されるものではない。

【0027】

化合物(1)は、ほとんど全ての非水溶媒を、5%程度以下の少量の添加でゲル化することができる。化合物(1)を非水溶媒に添加し、昇温して溶解し、生成した溶液を常温に戻すことによりゲル化する。それらの化合物は、電解液に適した高誘電率溶媒、例えば、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートに代表される環状カーボネート；
- ブチロラクトン、
- バレロラクトンに代表されるラクトン；アセトニトリルに代表されるニトリルなど例えば0.5～5質量%、好適には1～3質量%程度の少量の添加でゲル化することが可能である。

30

【0028】

化合物(1)を本実施形態のリチウムイオン二次電池に用いる場合、LiClO₄、LiPF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiBF₄、LiOSO₂CF₃などのリチウム塩を非水溶媒に溶解させ、これに化合物(1)を添加してゲル化するのが好ましい。

【0029】

ゲル化剤と非水溶媒との混合比は任意であるが、ゲル化能とハンドリング性とを良好にする観点から、質量基準で、ゲル化剤：非水溶媒が0.1：99.9～10：90であると好ましく、0.3：99.7～5：95であるとより好ましい。ゲル化剤が多いほど相転移点が高く強固なゲルとなり、ゲル化剤が少ないほど粘度が低く取り扱いやすいゲルとなる。

40

【0030】

非水溶媒とリチウム塩とゲル化剤との混合比は目的に応じて選択できるが、非水溶媒に対しリチウム塩を好ましくは0.1～3モル/リットル、より好ましくは0.5～2モル/リットル混合した混合液に対して、ゲル化剤を質量基準のゲル化剤：非水溶媒で、好ましくは0.1：99.9～10：90、より好ましくは0.3：99.7～5：95添加するのが好ましい。このような組成で電解液を作製することで、電池特性、取扱い性及び

50

安全性の全てを良好なものとすることができる。

【0031】

非水溶媒としては非プロトン性極性溶媒が好ましく用いられるが、その中でも環状の非プロトン性極性溶媒を1種類以上含むことが好ましい。環状の非プロトン性極性溶媒として、例えばエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートに代表される環状カーボネートを含むことが好ましい。環状の化合物は誘電率が高く、リチウム塩の電離を助けると共にゲル化能を高めるためにも有効である。

リチウム塩は目的に応じて様々な塩が選択できるが、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ [kは1～8の整数]が好ましい。このリチウム塩は、電池特性や安定性に加え、ゲル化能を高めることができる。

10

【0032】

<正極>

正極は、リチウムイオン二次電池の正極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。正極は、正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料からなる群より選ばれる1種以上の材料を含有すると好ましい。そのような材料としては、例えば、下記一般式(6a)、(6b)で表される複合酸化物、トンネル構造及び層状構造の金属カルコゲン化物及び金属酸化物が挙げられる。



ここで、式中、Mは遷移金属から選ばれる1種以上の金属を示し、xは0～1の数、yは0～2の数を示す。

20

【0033】

より具体的には、例えば、 LiCoO_2 に代表されるリチウムコバルト酸化物； LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に代表されるリチウムマンガン酸化物； LiNiO_2 に代表されるリチウムニッケル酸化物； Li_zMO_2 (MはNi、Mn、Co、Al及びMgからなる群より選ばれる2種以上の元素を示し、zは0.9超1.2未満の数を示す)で表されるリチウム含有複合金属酸化物； LiFePO_4 で表されるリン酸鉄オリビンが挙げられる。また、正極活物質として、例えば、S、 MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 に代表されるリチウム以外の金属の酸化物も例示される。さらには、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールに代表される導電性高分子も正極活物質として例示される。

30

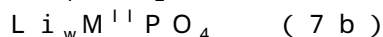
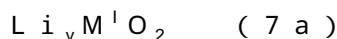
【0034】

これらの中でも、リチウム含有化合物は、高電圧及び高エネルギー密度を得ることができる傾向にあるので好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、リチウムを含有するものであればよく、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物が挙げられる。より高い電圧を得る観点から、特に、リチウムと、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)及びチタン(Ti)からなる群より選ばれる1種以上の遷移金属元素とを含む複合酸化物、リン酸化合物が好ましい。

40

【0035】

より具体的には、かかるリチウム含有化合物としてリチウムを有する金属酸化物、リチウムを有する金属カルコゲン化物が好ましく、例えば、それぞれ下記一般式(7a)、(7b)で表される化合物が挙げられる。



ここで、式中、 M^{I} 及び M^{II} はそれぞれ1種以上の遷移金属元素を示し、v及びwの値は電池の充放電状態によって異なるが、通常vは0.05～1.10、wは0.05～1.10の数を示す。

【0036】

50

上記一般式(7a)で表される化合物は一般に層状構造を有し、上記一般式(7b)で表される化合物は一般にオリビン構造を有する。これらの化合物において、構造を安定化させる等の目的から、遷移金属元素の一部をAl、Mg、その他の遷移金属元素で置換したり結晶粒界に含ませたりしたもの、酸素原子の一部をフッ素原子等で置換したものも挙げられる。更に、正極活物質表面の少なくとも一部に他の正極活物質を被覆したものも挙げられる。

【0037】

正極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0038】

正極活物質の数平均粒子径は、好ましくは $0.1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ である。正極活物質の数平均粒子径は湿式の粒子径測定装置(例えば、レーザー回折/散乱式粒度分布計、動的光散乱式粒度分布計)により測定することができる。あるいは、透過型電子顕微鏡にて観察した粒子100個をランダムに抽出し、画像解析ソフト(例えば、旭化成エンジニアリング株式会社製の画像解析ソフト、商品名「A像くん」)で解析し、その相加平均を算出することでも得られる。この場合、同じ試料に対して、測定方法間で数平均粒子径が異なる場合は、標準試料を対象として作成した検量線を用いてもよい。

【0039】

正極は、例えば、下記のようにして得られる。すなわち、まず、上記正極活物質に対して、必要に応じて、導電助剤やバインダー等を加えて混合した正極合剤を溶剤に分散させて正極合剤含有ペーストを調製する。次いで、この正極合剤含有ペーストを正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、それを必要に応じて加圧し厚みを調整することによって、正極が作製される。

ここで、正極合剤含有ペースト中の固形分濃度は、好ましくは30～80質量%であり、より好ましくは40～70質量%である。

正極集電体は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔又はステンレス箔などの金属箔により構成される。

【0040】

<負極>

負極は、リチウムイオン二次電池の負極として作用するものであれば特に限定されず、公知のものであってもよい。負極は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料及び金属リチウムからなる群より選ばれる1種以上の材料を含有すると好ましい。そのような材料としては金属リチウムの他、例えば、アモルファスカーボン(ハードカーボン)、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、グラファイト、炭素コロイド、カーボンブラックに代表される炭素材料が挙げられる。これらのうち、コークスとしては、例えば、ピッチコークス、ニードルコークス及び石油コークスが挙げられる。また、有機高分子化合物の焼成体は、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものである。

【0041】

更に、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料としては、リチウムと合金を形成可能な金属元素及び半金属元素のうちの少なくとも1種を含む材料も挙げられる。この材料は金属又は半金属の単体であっても合金であっても化合物であってもよく、またこれらの1種又は2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものであってもよい。

【0042】

なお、本明細書において、「合金」には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを有するものも含める。また、合金が、その全体として金属の性質を有するものであれば非金属元素を有していてもよい。その合金の組織には固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物又はこれらのうちの2種以上が共存する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

このような金属元素及び半金属元素としては、例えば、チタン (T i)、スズ (S n)、鉛 (P b)、アルミニウム、インジウム (I n)、ケイ素 (S i)、亜鉛 (Z n)、アンチモン (S b)、ビスマス (B i)、ガリウム (G a)、ゲルマニウム (G e)、ヒ素 (A s)、銀 (A g)、ハフニウム (H f)、ジルコニウム (Z r) 及びイットリウム (Y) が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

これらの中でも、長周期型周期表における 4 族又は 1 4 族の金属元素及び半金属元素が好ましく、特に好ましいのはチタン、ケイ素及びスズである。

【 0 0 4 5 】

スズの合金としては、例えば、スズ以外の第 2 の構成元素として、ケイ素、マグネシウム (M g)、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン (T i)、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロム (C r) からなる群より選ばれる 1 種以上の元素を有するものが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第 2 の構成元素として、スズ、マグネシウム、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン及びクロムからなる群より選ばれる 1 種以上の元素を有するものが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

チタンの化合物、スズの化合物及びケイ素の化合物としては、例えば酸素 (O) 又は炭素 (C) を有するものが挙げられ、チタン、スズ又はケイ素に加えて、上述の第 2 の構成元素を有していてもよい。

【 0 0 4 8 】

負極活物質は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

【 0 0 4 9 】

負極活物質の数平均粒子径は、好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ である。負極活物質の数平均粒子径は、正極活物質の数平均粒子径と同様にして測定される。

【 0 0 5 0 】

負極は、例えば、下記のようにして得られる。すなわち、まず、上記負極活物質に対して、必要に応じて、導電助剤やバインダー等を加えて混合した負極合剤を溶剤に分散させて負極合剤含有ペーストを調製する。次いで、この負極合剤含有ペーストを負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、それを必要に応じて加圧し厚みを調整することによって、負極が作製される。

ここで、負極合剤含有ペースト中の固形分濃度は、好ましくは 30 ~ 80 質量%であり、より好ましくは 40 ~ 70 質量%である。

負極集電体は、例えば、銅箔、ニッケル箔又はステンレス箔などの金属箔により構成される。

【 0 0 5 1 】

正極及び負極の作製にあたって、必要に応じて用いられる導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維が挙げられる。導電助剤の数平均粒子径は、好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であり、正極活物質の数平均粒子径と同様にして測定される。また、バインダーとしては、例えば、P V D F、P T F E、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴムが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

< セパレータ >

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正負極の短絡防止、シャットダウン等の安全性付与の観点から、正極と負極との間にセパレータを備えると好ましい。セパレータとし

10

20

30

40

50

ては、公知のリチウムイオン二次電池に備えられるものと同様であってもよく、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。セパレータとしては、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜が挙げられ、これらの中でも、合成樹脂製多孔膜が好ましい。合成樹脂製微多孔膜としては、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンを主成分として含有する微多孔膜、あるいは、これらのポリオレフィンと共に含有する微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が好適に用いられる。不織布としては、セラミック製、ポリオレフィン製、ポリエステル製、ポリアミド製、液晶ポリエステル製、アラミド製など、耐熱樹脂製の多孔膜が用いられる。

セパレータは、1種の微多孔膜を単層又は複数積層したものであってもよく、2種以上の微多孔膜を積層したものであってもよい。

10

【0053】

<電池の作製方法>

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、上述の電解液、正極、負極、必要に応じてセパレータを用いて、公知の方法により作製される。例えば、正極と負極とを、その間にセパレータを介在させて巻回して巻回構造の積層体にしたり、折り曲げや複数層の積層などによって積層体にしたりして成型する。次いで、電池ケース内にその積層体を収容して、本実施形態に係る電解液をケース内部に注液し、上記積層体を電解液に浸漬して封印することによって、本実施形態のリチウムイオン二次電池を作製することができる。あるいは、ゲル化させた電解液を含む電解質膜を予め作製しておき、正極、負極、電解質膜、必要に応じてセパレータを折り曲げや積層によって積層体にして作製することができる。本実施形態のリチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、例えば、円筒形、楕円形、角筒型、ボタン形、コイン形、扁平形、ラミネート形などが好適に用いられる。

20

【0054】

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、高い電池特性を有すると同時に高い安全性をも実現する。具体的には、電解液がその性質に対して影響の小さいゲル化剤を含むため、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、特に、従来のポリマー電池に比べて放電容量を高く維持することができ、さらにサイクル特性も優れたものとすることができる。また、電解液がゲル化剤を含有することにより、電解液の電池外部への漏洩を防止できるのはもちろんのこと、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、その燃焼の危険性も更に低減することができる。

30

【0055】

以上、本発明を実施するための形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【実施例】

【0056】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、リチウムイオン二次電池の各種電池特性及び安全性は下記のようにして測定、評価された。

【0057】

(i) 電解液ゲル化能の評価

40

電解液をガラスサンプル瓶内で調製し、25℃で2時間放置した後にサンプル瓶を上下逆にして、その際の流動性を確認することでゲル化能を評価した。評価基準は下記のとおりである。

○：流動しない。

×：流動する。

(ii) 放電容量測定

特定の放電電流における放電容量を測定してリチウムイオン二次電池の放電特性を評価した。測定用のリチウムイオン二次電池として、1C = 6mAとなる小型電池を作製して用いた。測定にはアスカ電子(株)製充放電装置ACD-01(商品名)及び二葉科学社製恒温槽PLM-63S(商品名)を用いた。6mAの定電流で充電し、4.2Vに到達

50

した後、4.2 V の定電圧で、合計 3 時間充電を行った。その後、定電流で 3.0 V まで放電したときの放電容量を測定した。なお、放電電流を 6 mA と 18 mA とにして放電容量を測定した。このときの電池周囲温度は 25℃ に設定した。

【0058】

(iii) 容量維持率測定 (サイクル試験)

容量維持率の測定は、アスカ電子 (株) 製充放電装置 ACD-01 (商品名) 及び二葉科学社製恒温槽 PLM-63S (商品名) を用いて行った。測定用のリチウムイオン電池として、(i) 放電容量測定と同様の電池を用いた。充放電サイクル試験では、まず、6 mA の定電流で充電し、4.2 V に到達した後、4.2 V の定電圧で、合計 3 時間充電を行った。その後、6 mA の定電流で放電し、3.0 V に到達した時点で再び、充電を繰り返した。充電と放電とを各々 1 回ずつ行うのを 1 サイクルとし、50 サイクルの充放電を行った。1 サイクル目の放電容量を 100% としたときの 50 サイクル目の放電容量を容量維持率とした。電池の周囲温度は 25℃ に設定した。

10

【0059】

(v) 安全性試験 (燃焼試験)

電解液の燃焼試験を行い電池安全性を評価した。70℃ に昇温した電解液を 13 mm × 12.5 mm × 2 mm のガラスろ紙に 1 mL 吸液させた後、ガラスろ紙を 25℃ まで降温することでサンプルを調製した。サンプルを東洋精機 (株) 製のマルチカロリメーターである「mcm-2」(商品名) にセットし、UL94HB の水平燃焼試験を行い、そのときの着火に要した時間 (着火時間)、着火から炎がろ紙の端まで伝播するのに要した時間 (経過時間)、着火から消火までの時間 (燃焼時間) を測定した。

20

【0060】

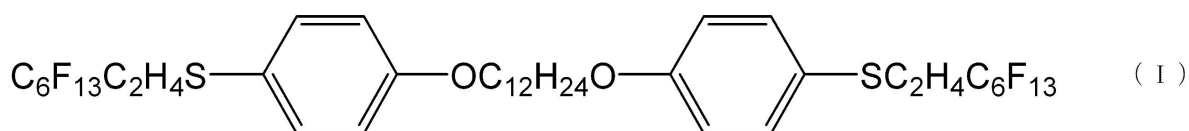
(実施例 1)

(1) 電解液の調製

エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを質量比で 1 : 2 になるように混合し、その混合液に、LiPF₆ を 1 mol/L になるよう添加してゲル化されていない電解液 (A) を作製した。その電解液 (A) に対してゲル化剤として下記式で表される化合物 (I) を下記電解液の全体量に対して 1 質量% となるように添加し、70℃ に加熱して均一に混合した後、25℃ に降温して電解液 (a) を得た。なお、電解液 (a) は十分にゲル化したゲル電解質であった。

30

【化 3】



【0061】

(2) 正極の作製

正極活物質として数平均粒子径 5 μm のリチウムコバルト酸 (LiCoO₂) と、導電助剤として数平均粒子径 3 μm のグラファイト炭素粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを 85 : 10 : 5 の質量比で混合した。得られた混合物に N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を固形分 60 質量% となるように投入して更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ 20 μm のアルミニウム箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去したのち、ロールプレスで圧延した。圧延後のものを直径 16 mm の円盤状に打ち抜いて正極を得た。

40

【0062】

(3) 負極の作製

負極活物質として数平均粒子径 5 μm のメソカーボンマイクロビーズと、バインダーとしてジエン系からなるバインダー (ガラス転移温度: -5℃、乾燥時の数平均粒子径: 120 nm、分散媒: 水、固形分濃度 40 質量%) とを負極活物質の固形分濃度が 60 質量% になるように混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ 1

50

0 μm の銅箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去したのち、ロールプレスで圧延した。圧延後のものを直径 16 mm の円盤状に打ち抜いて負極を得た。

【0063】

(4) 電池組み立て

上述のようにして作製した正極と負極とをポリエチレンからなるセパレータ(膜厚 25 μm 、空孔率 50%、孔径 0.1 μm ~ 1 μm) の両側に重ね合わせた積層体を、SUS製の円盤型電池ケースに挿入した。次いで、その電池ケース内に 70℃ に加熱した電解液(a)を 0.5 mL 注入し、積層体を電解液(a)に浸漬した後、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池を 70℃ で 1 時間保持した後、25℃ まで降温して電池(a)を得た。

10

(実施例 2)

電解液(A)に対するゲル化剤としての化合物(I)の添加量を、1質量%に代えて3質量%となるように添加した以外は電解液(a)の調製と同様にして電解液(b)を調製した。電解液(a)に代えて電解液(b)を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、電池(b)を得た。

【0064】

(比較例 1)

電解液(a)に代えてゲル化剤を含有しない電解液(A)を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、電池(c)を得た。

【0065】

20

(比較例 2)

電解液(A)に対して、分子量 1000、OH 価が 110 mg KOH / g のジオール化合物とイソシアネートとからなるポリウレタンを 10 質量% 添加し、そのポリウレタンに電解液(A)を吸液させてポリウレタンゲル電解質(d)を得た。得られたポリウレタンゲル電解質(d)の厚みは 30 μm であった。

【0066】

実施例1におけるものと同様にして作製した正極と負極とを上記電解液(d)の両側に重ね合わせた積層体を、SUS製の円盤型電池ケースに挿入した。次いで、積層体を電解液に浸漬することなく、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池を 70℃ で 1 時間保持した後、25℃ まで降温して電池(d)を得た。

30

【0067】

実施例1及び2、並びに、比較例1及び2の電池(a)~(d)について、放電容量と容量維持率とを測定し、安全性試験を実施した。それらの結果を表1に示す。

【0068】

【表 1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
電池		a	b	c	d
ゲル化剤		(I)	(I)	—	(ポリウレタン)
添加量(質量%)		1	3	—	10
電解液のゲル化		○	○	×	○
放電容量 (mAh)	6mA	6.71	6.67	6.81	4.23
	18mA	2.76	2.37	2.89	1.22
容量維持率(%)		90	87	95	41
安全性試験 (秒)	着火時間	1.82	1.93	0.5	1.21
	経過時間	15.1	23.1	1.7	2.5
	燃焼時間	30.0	38.9	17.4	24.0

10

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば携帯電話、携帯オーディオ、パソコンなどの携帯機器に加え、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車などへの利用が期待される。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 大橋 亜沙美
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 岡本 浩明
山口県宇部市常盤台2-16-1 国立大学法人山口大学内
- (72)発明者 森田 由紀
山口県宇部市常盤台2-16-1 国立大学法人山口大学内

審査官 太田 一平

- (56)参考文献 国際公開第2007/083843(WO, A1)
特開2005-259641(JP, A)
特開2007-191627(JP, A)
特開2010-219032(JP, A)
特開平08-231942(JP, A)
特開2007-191626(JP, A)
特開2007-191661(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	10/05	-	10/0587
H01M	10/36	-	10/39
H01M	4/00	-	4/62
H01M	6/00	-	6/22
H01B	1/00	-	1/24