

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-91663

(P2016-91663A)

(43) 公開日 平成28年5月23日(2016.5.23)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-221995 (P2014-221995)</p> <p>(22) 出願日 平成26年10月30日 (2014.10.30)</p>	<p>(71) 出願人 000006286 三菱自動車工業株式会社 東京都港区芝五丁目33番8号</p> <p>(74) 代理人 110000785 誠真 I P 特許業務法人</p> <p>(72) 発明者 内田 仁 東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車工業株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL06 AM03 AM07 HJ02</p>
--	---

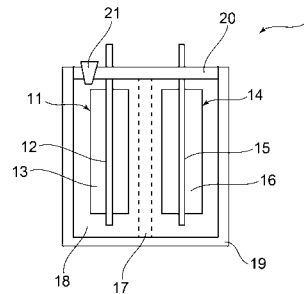
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及び電気自動車

(57) 【要約】

【課題】電池性能の向上と安全性向上とを両立可能なリチウム二次電池及び前記リチウム二次電池が搭載された電気自動車を提供する。

【解決手段】非水電解液を用いるリチウム二次電池は、前記非水電解液は、主鎖であるシロキサン骨格の側鎖に、負の電荷を有する官能基のリチウム塩を有するイオノマー型電解質を含有する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水電解質を用いるリチウム二次電池であって、
前記非水電解質は、主鎖であるシロキサン骨格に側鎖として、負の電荷を有するリチウム塩官能基を有するアイオノマー型電解質を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記シロキサン骨格は、Si-O骨格であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

前記アイオノマー型電解質は、次式

$(-SiR_1R_2-O-)_n$
(式中、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は $(-SO_2-NLi-SO_2-CF_3)$ 、 $(-CF_2-SO_2-NLi-SO_2-CF_3)$ 、 $(-SO_2-NLi-SO_2-F)$ 、 $(-SO_2-NLi-SO_2-F)$ 、 $(-CF_2CF_2-SO_2-NLi-SO_2-CF_2CF_3)$ 、 $(-C_3H_6O-(C_2H_4O)_n-SO_2-OLi)$ 、 $(-C_3H_6O-(C_2H_4O)_n-PO(OLi)_2)$ 、 $(-O-C_6H_4-SO_2-NLi-SO_2-CF_3)$ のいずれかである。 n は 1 以上の整数)であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 及び 3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池が搭載されたことを特徴とする電気自動車。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水電解質を用いたリチウム二次電池及び前記リチウム二次電池が搭載された電気自動車に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、例えばニッケル水素電池やニッケルカドミウム電池のような二次電池に比べて高いエネルギー密度を有しており、また軽量かつ高電圧という特性を有している。そのため、近年、携帯型電子機器や電気自動車（ハイブリッド電気自動車を含む）を始めとする様々な用途に広く用いられている。

【0003】

典型的なリチウム二次電池では、正極の活物質としてマンガン酸リチウムやコバルト酸リチウムのような遷移金属酸化物が用いられ、負極には例えば銅箔の表面に炭素系材料が用いられる。リチウム二次電池では反応電位が高いため、従来他の二次電池で用いられる水系電解液が使用できず、それに代えて、リチウム化合物を含有する電解質を溶解した非水電解液が用いられている。非水電解液としては、例えばヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) のようなリチウム塩電解質を有機溶媒中に溶かしたものが知られている。

【0004】

この種の非水電解液では、水分が存在すると、水分が電解質 (LiPF₆) と反応してフッ酸 (HF) が発生する。フッ酸 (HF) は、電極表面の SEI (Solid Electrolyte Interface: 固体電解質界面) 被膜 (以下、被膜) に影響し抵抗を上昇させたり、電極活物質と反応することによって、電池容量の低下を引き起こしてしまう。リチウム二次電池では、基本的に、非水電解液が水分に曝されない構成が採用されているものの、実際には様々な要因によって少なからず水分が存在するため、問題となる。

【 0 0 0 5 】

このような水分に起因する劣化の抑制技術として、例えば特許文献 1 がある。特許文献 1 では、非水電解液中に、分子構造内にシロキサン骨格を含んだ、1 次元構造である直鎖状ポリシロキサン化合物を添加することが開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開平 8 - 7 8 0 5 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

【 0 0 0 7 】

リチウム二次電池は、上述したように反応電圧が高いため、電気分解による劣化進行が問題となっている。特許文献 1 では、シロキサン骨格を有する添加物を非水電解液に加えることにより劣化抑制を図っているが、更なる劣化抑制が望まれている。

また従来二次電池で使用される電解液は、一般的に揮発性を有するため、仮に故障や事故が発生した場合、電解液が気化し、燃焼する可能性がある。

【 0 0 0 8 】

上述の事情に鑑みて、本発明の少なくとも一実施形態は、電池性能の向上と安全性向上とを両立可能なリチウム二次電池及び前記リチウム二次電池が搭載された電気自動車を提供することを目的とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

(1) 本発明の少なくとも一実施形態に係るリチウム二次電池は、上記課題を解決するために、非水電解質を用いるリチウム二次電池であって、前記非水電解質は、主鎖であるシロキサン骨格に側鎖として、負の電荷を有するリチウム塩官能基を有するアイオノマー型電解質を含有することを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

上記 (1) の構成によれば、非水電解質はシロキサン骨格を有するため、リチウム二次電池の高い充電電圧に耐えることができる。従って、非水電解質は電気分解が生じにくく、酸化還元による劣化を効果的に抑制できる。

30

また側鎖は、負の電荷を有するリチウム塩官能基を有する。「負の電荷を有するリチウム塩の側鎖」は、イオン液体のマイナスイオン側と同様の構造 (すなわちイオン液体の部分構造) であり、いわゆる柔らかい酸である。そのため、側鎖は、硬いアルカリであるリチウムイオンと解離しやすい構造である。従って、シロキサン骨格の側鎖とすることによってリチウムイオンの伝導性を向上できる。

本実施形態に係るアイオノマー型電解質は、従来電解質に比べて気化しにくい。従って、リチウム二次電池が仮に事故等によって加熱された場合であっても燃焼しにくく、より安全性の高い二次電池を実現できる。

このように本実施形態に係るリチウム二次電池は、シロキサン骨格の側鎖に、イオン液体を含む柔らかい部分構造を有する非水電解質を備えることにより、電池性能の向上と安全性向上とを両立可能である。

40

【 0 0 1 1 】

尚、本発明の少なくとも一実施形態に係るアイオノマー型電解質は、後述するように、その分子構造に応じて、液体的な性質を示す場合もあれば、固体的な性質を示す場合もある。そのため、本願におけるアイオノマー型電解質は、固体的な性質を示す場合には、それ自身がゲル電解質として用いることができ、又は、当該電解質を溶媒に溶解させることで電解液とすることもできる。一方、アイオノマー型電解質が液体的な性質を示す場合には、それ自身で電解液として用いることができ、又は、他の溶媒と混合した上で電解液として用いることもできる。

【 0 0 1 2 】

50

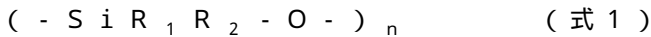
(2) 幾つかの実施形態では、上記(1)の構成において、前記シロキサン骨格は、Si-O骨格である。

【0013】

上記(2)の構成によれば、シロキサン骨格は石英のように珪素と酸素の結合からなる強い結合を有する。そのため、非水電解質は電気分解がより生じにくく、酸化還元による劣化をより効果的に抑制できる。

【0014】

(3) 幾つかの実施形態では、上記(1)の構成において、前記アイオノマー型電解質は、次式



(式中、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は $(-SO_2-NLi-SO_2-CF_3)$ 、 $(-CF_2-SO_2-NLi-SO_2-CF_3)$ 、 $(-SO_2-NLi-SO_2-F)$ 、 $(-SO_2-NLi-SO_2-F)$ 、 $(-CF_2CF_2-SO_2-NLi-SO_2-CF_2CF_3)$ 、 $(-C_3H_6O-(C_2H_4O)_n-SO_2-OLi)$ 、 $(-C_3H_6O-(C_2H_4O)_n-PO(OLi)_2)$ 、 $(-O-C_6H_4-SO_2-NLi-SO_2-CF_3)$ のいずれかであると望ましい。nは1以上の整数)である。すなわち、 R_1 、 R_2 の一方がリチウム塩官能基である場合、他方はリチウム塩官能基ではない例えばメチル基などでもよい。

10

【0015】

ここでアイオノマー型電解質は、nを調整することによって、その性質をコントロールすることができる。例えばnが大きくなると分子長が大きくなるので、アイオノマー型電解質は粘度が大きくなり、固体的な振る舞いを示す。このように固体的な振る舞いを示すアイオノマー型電解質は、二次電池に用いる際に電極間を隔てるためのセパレータが不要になるため、コスト削減に有利である。

20

逆にnが小さくなると分子長が小さくなるので、アイオノマー型電解質は粘度が小さくなり、液体的な振る舞いを示す。このように液体的な振る舞いを示すアイオノマー型電解質は、例えばフレキシブルな電極が巻回されることにより表面が曲面状に形成された電極構造においても電極間を容易に満たすことができる点で有利である。

このように上記アイオノマー型電解質の特性は、nを調整することによってコントロール可能である。

30

【0016】

また上記式1で示されるアイオノマー型電解質は、一次的に延在する分子構造を有してもよいし、二次元的に延在する分子構造を有してもよいし、三次元的に延在する分子構造を有してもよい。上述したように、アイオノマー型電解質はnの値によって、その性質が液体的なものから固体的なものに至るまで変化する。このような性質の変化は、分子構造の次元にも依存する。例えば次元数が小さいほど構造が柔らかくなりやすく、より液体的な振る舞いを示しやすい傾向を有する。一方、次元数が大きいほど構造が固くなりやすく、より固体的な振る舞いを示しやすい傾向を有する。

【0017】

本発明の少なくとも一実施形態に係る電気自動車は、上述のリチウム二次電池(上記各種態様を含む)が搭載されたことを特徴とする。

40

尚、本願明細書において電気自動車とは、走行用動力の少なくとも一部を電気エネルギーに基づいて供給可能な車両を意味し、例えば電気エネルギーによって駆動可能な電動機によって専ら動力を発生させる車両、及び、前記電動機に加えてガソリンや軽油のような燃料を使用して動力を発生させるエンジンのような他の動力とを併用する、いわゆるハイブリッド電気自動車を含む。

【発明の効果】

【0018】

本発明の少なくとも一実施形態によれば、電池性能の向上と安全性向上とを両立可能なリチウム二次電池及び前記リチウム二次電池が搭載された電気自動車を提供できる。

50

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の概略構成を示す断面図である。

【図2】アイオノマー型電解質の生成装置を概略的に示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、添付図面を参照して本発明の幾つかの実施形態について説明する。ただし、実施形態として記載されている又は図面に示されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対的配置等は、本発明の範囲をこれに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。

例えば、「ある方向に」、「ある方向に沿って」、「平行」、「直交」、「中心」、「同心」或いは「同軸」等の相対的或いは絶対的な配置を表す表現は、厳密にそのような配置を表すのみならず、公差、若しくは、同じ機能が得られる程度の角度や距離をもって相対的に変位している状態も表すものとする。

また例えば、四角形状や円筒形状等の形状を表す表現は、幾何学的に厳密な意味での四角形状や円筒形状等の形状を表すのみならず、同じ効果が得られる範囲で、凹凸部や面取り部等を含む形状も表すものとする。

一方、一の構成要素を「備える」、「具える」、「具備する」、「含む」、又は、「有する」という表現は、他の構成要素の存在を除外する排他的な表現ではない。

【0021】

[1. 電池の構成]

図1は本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池1の概略構成を示す断面図である。

リチウム二次電池1は、正極11と、負極14と、セパレータ17と、非水電解質18と、これらを収容する容器19と、前記容器19を封止する蓋体20とを備える。蓋体20は、蓋体の開口部を封止するための封口栓21が設けられている。

【0022】

正極11は、アルミニウムのような導電性箔からなる正極集電体12と、該正極集電体12の表面に設けられたリチウム複合酸化物からなる正極活物質層13とを備えて構成されている。正極活物質は、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 のようなりチウム複合酸化物を含有する。

尚、正極集電体12は、正極活物質を結合させるための結着剤（バインダ）を含有していてもよい。結着剤は、例えばポリフッ化ビニリデンである。

【0023】

負極14は、銅のような導電性箔からなる負極集電体15と、該負極集電体15の表面に設けられた負極活物質層16とを備えて構成されている。負極活物質は、例えば炭素材料を含有する。

尚、負極集電体15は、負極活物質を結合させるための結着剤（バインダ）を含有していてもよい。結着剤は、例えばポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム（SBR）である。

【0024】

正極11および負極14には、導電性金属からなるリード（不図示）が接続されている。リードは容器19又は蓋体20と導通するように構成されていてもよい。

セパレータ17は、例えばポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレンのような材料からなる多孔膜を用いることができる。

【0025】

非水電解質18は、リチウム塩と添加剤と上記シロキサンからなる。更に非水系溶媒として、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートのような環状カーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートのような鎖状カーボネートを添加することができる。

【0026】

本実施形態において非水系溶媒に溶解される電解質は、シロキサン骨格の側鎖に、負の

10

20

30

40

50

電荷を有する官能基のリチウム塩を有するアイオノマー型電解質を含有する。当該アイオノマー型電解質は、具体的には上記(式1)で示される。このアイオノマー型電解質は、シロキサン骨格を有するため、リチウム二次電池の高い充電電圧に耐えることができる。

【0027】

特に式1のシロキサン骨格は、石英のように珪素と酸素の結合からなる強い結合を有する。そのため、非水電解質は電気分解がより生じにくく、酸化還元がよる劣化をより効果的に抑制できる。

【0028】

また式1の側鎖はリンカーを介して、負の電荷を有する官能基のリチウム塩を有し、具体的には(-SO₂ - NLi - SO₂ - CF₃), (-CF₂ - SO₂ - NLi - SO₂ - CF₃), (-SO₂ - NLi - SO₂ - F), (-SO₂ - NLi - SO₂ - F), (-CF₂CF₂ - SO₂ - NLi - SO₂ - CF₂CF₃), (-C₃H₆O - (C₂H₄O)_n - SO₂ - OLi), (-C₃H₆O - (C₂H₄O)_n - PO(O Li)₂), (-O - C₆H₄ - SO₂ - NLi - SO₂ - CF₃)のいずれかであることが望ましい。このような側鎖は、イオン液体のマイナスイオン側と近似した構造であり、いわゆる柔らかい酸である。

また(式1)の側鎖はリンカーを介していても良い。

【0029】

アイオノマー型電解質が有する負の電荷を有する官能基のリチウム塩はイオン液体の部分構造に近似している。イオン液体は常温で融けている塩であり、次世代電池電解液として注目されている。(-SO₂ - NLi - SO₂ - CF₃), (-CF₂ - SO₂ - NLi - SO₂ - CF₃), (-SO₂ - NLi - SO₂ - F), (-SO₂ - NLi - SO₂ - F), (-CF₂CF₂ - SO₂ - NLi - SO₂ - CF₂CF₃), (-C₃H₆O - (C₂H₄O)_n - SO₂ - OLi), (-C₃H₆O - (C₂H₄O)_n - PO(O Li)₂), (-O - C₆H₄ - SO₂ - NLi - SO₂ - CF₃)は、それぞれイオン液体の構造を部分的に有する。これらの構成は比較的大きな分子構造であり、且つ、マイナスイオンが偏在しない構造である。そのため、カチオンと強力な結合をしにくい。

【0030】

このように本実施形態に係るアイオノマー型電解質の側鎖は、硬いアルカリであるリチウムイオンと解離しやすい構造であり、シロキサン骨格の側鎖とすることによってリチウムイオンの伝導性を向上できる。

【0031】

本実施形態に係るアイオノマー型電解質は揮発性が少ないため、従来の電解質に比べて気化しにくい。従って、リチウム二次電池が仮に事故等によって加熱された場合であっても燃焼しにくく、より安全性の高い二次電池を実現できる。

【0032】

尚、非水電解質18は、被膜形成のための添加剤として、例えば、ビニレンカーボネート(VC)を含有していてもよい。

【0033】

容器19は、アルミニウム、鉄、ステンレス等の金属製であってもよく、樹脂製やラミネートフィルムからなるものであってもよい。また、容器の形状は円筒形であってもよく、直方体形状であってもよい。

蓋体20は、アルミニウム、鉄、ステンレス、等の金属等であってもよく、樹脂製からなるものであってもよい。端子部として利用される場合は、適宜極性に適合した素材を選択することができる。

【0034】

[2 . 電解質の生成方法]

続いて、上記アイオノマー型電解質の生成方法について説明する。図2は上記アイオノマー型電解質の生成装置50を概略的に示す模式図である。生成装置50は、試薬を投入

10

20

30

40

50

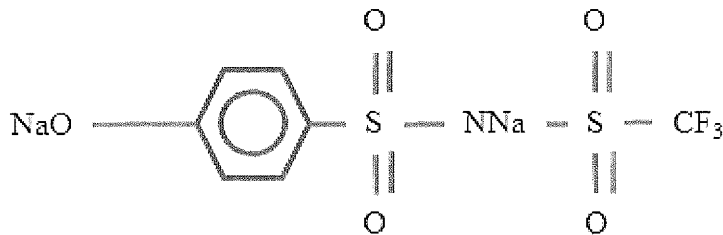
可能なフラスコ 5 2 と、該フラスコ 5 2 に上方から挿入され、先端に羽 5 4 が設けられた攪拌棒 5 6 とを備える。攪拌棒 5 6 は、不図示のモータのような動力源によって駆動され、フラスコ 5 2 の内部に投入された試薬を混合可能に構成されている。

【 0 0 3 5 】

フラスコ 5 2 は、上部 5 2 a と下部 5 2 b とに分離可能なセパラブル型フラスコであり、上部 5 2 a 及び下部 5 2 b の合わせ面には、すりが設けられている。またフラスコ 5 2 の上部 5 2 a には、複数の試薬をそれぞれ投入可能な複数の投入口 5 3 が設けられている。

【 0 0 3 6 】

アイオノマー型電解質を生成するには、まずsulfonimide $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNaSO}_2\text{CF}_3$ を用意し、投入口 5 3 からフラスコ 5 2 に投入する。ここでsulfonimide $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNaSO}_2\text{CF}_3$ は、例えばUS 2 0 0 1 4 / 0 2 2 5 1 5 3 A 1 に開示される合成方法で得られたものを用い、具体的には次式で表される。

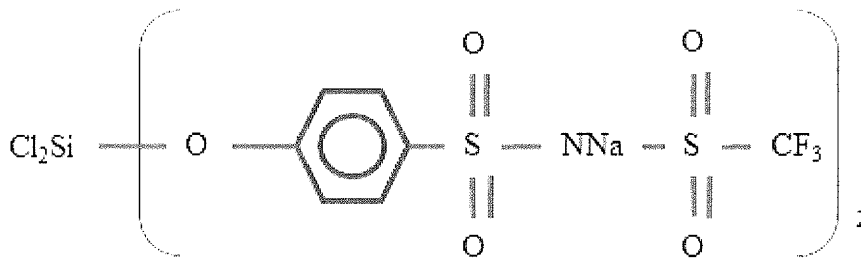


10

20

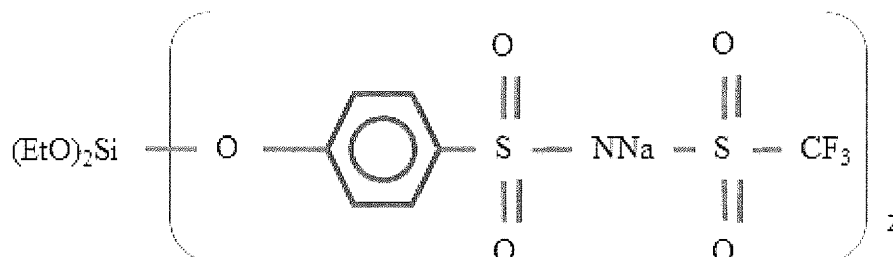
【 0 0 3 7 】

更にフラスコ 5 2 にsulfonimide $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNaSO}_2\text{CF}_3$ に対して 1 / 2 当量のテトラクロロシランを投入する。sulfonimide $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNaSO}_2\text{CF}_3$ は、テトラクロロシランと反応することにより、次式



30

で示される物質が得られる。そして更にエタノールと反応させることにより、次式



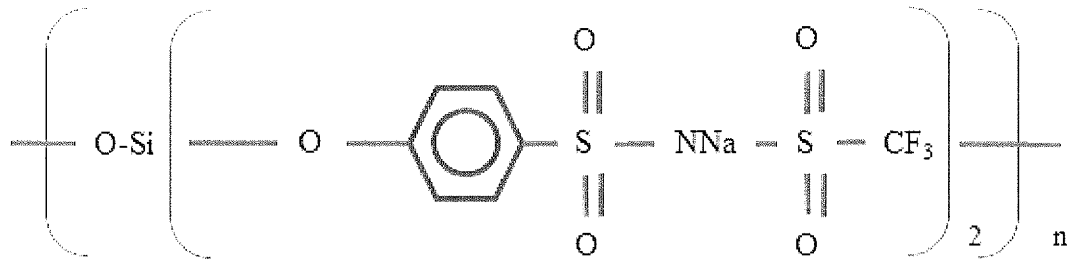
40

で示される物質が得られる。

【 0 0 3 8 】

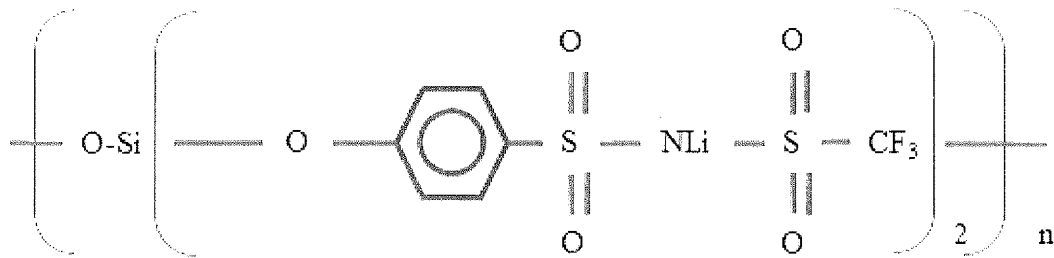
更にSol-gel反応によって、次式

50



10

で示される物質が得られる。そして、酸性水溶液（例えば pH = 5）中においてリチウムクロライド（LiCl）と反応させることで、次式



20

で示されるアイオノマー型電解質が得られる。

【0039】

尚、アイオノマー型電解質の粘度は、上述したように n に依存するが、この n は例えばエタノールとの反応時におけるエタノール希釈度によって調整可能である（例えばエタノール希釈度が低い（すなわち粘度が大きい）場合には反応が生じにくいいため n は小さくなり、エタノール希釈度が高い（すなわち粘度が大きい）場合には反応が生じやすいため n は大きくなる）。

またアイオノマー型電解質の次元構造（一次元、二次元或いは三次元にするか）は、例えば、クロロシランとの比率を変えることによって行うことができる。

30

【0040】

尚、上記アイオノマー型電解質では、側鎖に酸素原子とベンゼン環とからなるリンカーを介したリチウム塩が用いられている。このように側鎖にリンカーを有することで、上記生成過程におけるアイオノマー型電解質の集率を向上できる。またリンカーがあることで、生成されたアイオノマー型電解質の性質、例えば有機溶媒的な大きな基との濡れ性を調整することもできる。

【0041】

以上説明したように、本実施形態によれば、電池性能の向上と安全性向上とを両立可能なリチウム二次電池及び前記リチウム二次電池が搭載された電気自動車を提供できる。

40

【産業上の利用可能性】

【0042】

本開示は、非水電解質を用いたリチウム二次電池及び前記リチウム二次電池が搭載された電気自動車に利用可能である。

【符号の説明】

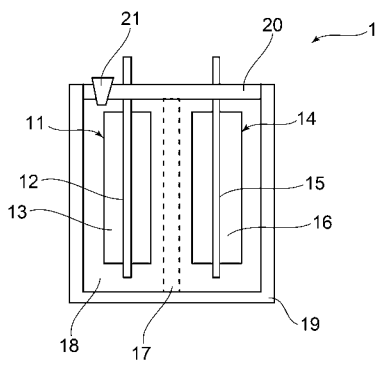
【0043】

- 1 リチウム二次電池
- 11 正極
- 14 負極
- 17 セパレータ

50

- 18 非水電解質
- 19 容器
- 20 蓋体
- 21 封口栓

【 図 1 】



【 図 2 】

