

(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2005-229103

(P2005-229103A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int.Cl.⁷

H01G 9/038

H01M 10/40

F I

H01G 9/00

H01M 10/40

301D

A

テーマコード (参考)

5H029

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2005-2038 (P2005-2038)
 (22) 出願日 平成17年1月7日(2005.1.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-8511 (P2004-8511)
 (32) 優先日 平成16年1月15日(2004.1.15)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (74) 代理人 100129632
 弁理士 仲 晃一
 (72) 発明者 松井 徹
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 (72) 発明者 出口 正樹
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

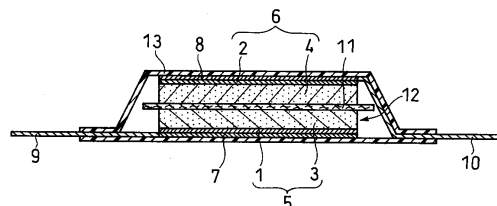
(54) 【発明の名称】 電気化学素子用非水電解液およびそれを含む電気二重層コンデンサもしくは二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ハイレート放電時の容量維持率と低温時の放電容量の低下を防止することができる電気化学素子用の非水電解液を提供する。

【解決手段】 オニウムカチオンと非アルミナート系アニオンからなる常温溶融塩と、フッ素化芳香族化合物、モノフルオロ鎖状アルカン類およびモノフルオロ環状アルカン類からなる群より選択された少なくとも1種のフッ素化合物とを含む電気化学素子用非水電解液。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オニウムカチオンと非アルミナート系アニオンからなる常温溶融塩と、フッ素化合物とを含む電気化学素子用非水電解液であって、

前記フッ素化合物が、フッ素化芳香族化合物、モノフルオロ鎖状アルカン類およびモノフルオロ環状アルカン類からなる群より選択された少なくとも 1 種である非水電解液。

【請求項 2】

前記フッ素化合物が、フルオロベンゼン、*o*-フルオロトルエン、*m*-フルオロトルエン、*p*-フルオロトルエン、ベンゾトリフルオライド、1-フルオロブタン、*n*-アミフルオライド、*n*-ヘキシルフルオライド、*n*-ヘプチルフルオライド、*n*-オクチルフルオライド、*n*-ノニルフルオライド、*n*-デシルフルオライド、*n*-ウンデシルフルオライド、*n*-ドデシルフルオライド、フルオロシクロペンタン、フルオロシクロヘキサン、フルオロシクロヘプタンおよびフルオロシクロオクタンからなる群より選択された少なくとも 1 種である請求項 1 記載の電気化学素子用非水電解液。 10

【請求項 3】

さらに、環状カーボネートを含み、前記環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートからなる群より選択された少なくとも 1 種である請求項 1 記載の電気化学素子用非水電解液。

【請求項 4】

前記環状カーボネートと前記常温溶融塩とが、モル比で 1 : 1 ~ 3 : 1 である請求項 3 記載の電気化学素子用非水電解液。 20

【請求項 5】

さらに、リチウム塩を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電気化学素子用非水電解液。

【請求項 6】

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ からなる群より選択された少なくとも 1 種である請求項 5 記載の電気化学素子用非水電解液。 30

【請求項 7】

一対の分極性電極と、両電極の間に配したセパレータと、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解液とを具備する電気二重層コンデンサ。

【請求項 8】

正極と、負極と、両電極の間に配したセパレータと、請求項 5 または 6 記載の非水電解液とを具備する二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主として電気二重層コンデンサ、二次電池等の電気化学素子に用いる非水電解液の改良に関する。 40

【背景技術】

【0002】

電気二重層コンデンサ、二次電池等の電気化学素子においては、水溶液からなる電解液または有機溶媒を用いた非水電解液が使用されている。非水電解液を用いた電気化学素子は、高電圧領域まで充電が可能であり、エネルギー密度を高くできるという利点を有する。その一方で、非水電解液は可燃性を有するため、これを含む電気二重層コンデンサや二次電池においては、その安全性を高める努力が続けられている。例えば、高容量のリチウムイオン二次電池においては、安全性確保のために、過充電や過放電を防止するための保護回路が設けられている。

【0003】

上記のような非水電解液の可燃性の課題に対し、常温において液体であり、蒸気圧が極めて低く、燃え難い常温溶融塩、すなわちイオン性液体の適用が提案されている。例えば、カチオンがトリメチルヘキシルアンモニウムイオンからなり、アニオンが $N(CF_3SO_2)_2$ イオンからなる常温溶融塩に、リチウム塩として $LiN(CF_3SO_2)_2$ を溶解させることにより、リチウムイオン二次電池に適用可能な非水電解液が得られるという提案がある（特許文献1）。

【特許文献1】特許第2981545号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

常温溶融塩は、通常、常温において液体であるが、過冷却状態であるため、1日から数週間程度の時間が経過すると、ゲル状になったり、固化したりすることがある。これにより、非水電解液の粘度が上昇し、電気二重層コンデンサや二次電池の内部抵抗が増大するという問題がある。

【0005】

また、リチウムイオン二次電池においては、常温溶融塩とリチウム塩を含む非水電解液を用いる場合には、結晶が析出するなどの問題もある。

【0006】

また、電気二重層コンデンサは、一般的に $-20^{\circ}C \sim 85^{\circ}C$ の広い温度領域で使用可能なことを特徴とするが、常温溶融塩とリチウム塩を含む非水電解液を用いる場合には、特に低温で容量が出ないという不都合がある。

20

【0007】

さらに、電子機器等の高機能化に伴い、二次電池に対するハイレート放電時の放電負荷特性に関する要求は高まってきているが、常温溶融塩を含む非水電解液を用いた二次電池では、これらの要望に応えられないという問題がある。

【0008】

本発明は、上記のような課題を解決し、難燃性であり、かつ常温溶融塩を主成分として含みながらも、粘度上昇の抑制された電気化学素子用の非水電解液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】

30

【0009】

本発明の電気化学素子用の非水電解液は、オニウムカチオンと非アルミナート系アニオンからなる常温溶融塩と、フッ素化芳香族化合物、モノフルオロ鎖状アルカン類およびモノフルオロ環状アルカン類からなる群より選択された少なくとも1種のフッ素化化合物とを含んでいる。

【発明の効果】

【0010】

本発明の電気化学素子用の非水電解液は、常温溶融塩にフッ素化化合物を含ませることにより、粘度上昇を抑制している。よって、電気二重層コンデンサや二次電池の内部抵抗の上昇を抑制することができる。その結果、電気二重層コンデンサにおいては、低温でも容量の引き出しが可能となり、二次電池においては、ハイレート放電時の放電負荷特性の低下を防止することができる。したがって、本発明によれば、高品質の電気化学素子を得ることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の電気化学素子用の非水電解液は、オニウムカチオンと非アルミナート系アニオンからなる常温溶融塩と、フッ素化芳香族化合物、モノフルオロ鎖状アルカン類およびモノフルオロ環状アルカン類からなる群より選択された少なくとも1つのフッ素化化合物とを含む。

ここで、常温溶融塩とフッ素化化合物は、それぞれ1種あるいは2種以上の混合物であ

50

る。すなわち、常温溶融塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、フッ素化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0012】

常温溶融塩とは、通常、常温、例えば25℃で、イオン結合を示す液体を意味する。

非アルミナート系アニオンとは、アルミニウムイオンを含まないアニオンを意味する。アルミニウムを含まなければどのようなアニオンを用いてもよいが、例えば、フッ素元素を含むアニオンが好ましい。また、フッ素元素を含まない炭化水素のみで構成された置換基を有するアニオンを用いてもよい。逆に、アルミナート系アニオンである四塩化アルミニウムイオンを用いた場合、集電体が腐食するため、実用に適さないという知見が得られている。

10

【0013】

フッ素化芳香族化合物は、フッ素原子を含む芳香族炭化水素であればよいが、好ましいフッ素化芳香族化合物としては、フルオロベンゼン、*o*-フルオロトルエン、*m*-フルオロトルエン、*p*-フルオロトルエン、ベンゾトリフルオライド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これら以外のフッ素化芳香族化合物を併用してもよい。

【0014】

好ましいモノフルオロ鎖状アルカン類としては、1-フルオロブタン、*n*-アミルフルオライド、*n*-ヘキシルフルオライド、*n*-ヘプチルフルオライド、*n*-オクチルフルオライド、*n*-ノニルフルオライド、*n*-デシルフルオライド、*n*-ウンデシルフルオライド、*n*-ドデシルフルオライド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これら以外のモノフルオロ鎖状アルカン類を併用してもよい。

20

【0015】

好ましいモノフルオロ環状アルカン類としては、フルオロシクロペンタン、フルオロシクロヘキサン、フルオロシクロヘプタン、フルオロシクロオクタン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これら以外のモノフルオロ環状アルカン類を併用してもよい。

【0016】

本発明の好ましい形態では、非水電解液は、さらに、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートからなる群より選択された少なくとも1種の環状カーボネートを含む。

30

【0017】

環状カーボネートの好ましい混合割合は、常温溶融塩に対するモル比で1～3の範囲である。すなわち、環状カーボネートと常温溶融塩とのモル比は、1：1～3：1が好ましい。

【0018】

本発明の一形態においては、非水電解液は、さらに、リチウム塩を含む。

好ましいリチウム塩としては、 LiPF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0019】

本発明は、上述の非水電解液を含む電気二重層コンデンサを包含する。すなわち、本発明の電気二重層コンデンサは、一对の分極性電極と、両電極の間に配したセパレータと、これらに保持された上述の非水電解液を具備する。

【0020】

電気二重層コンデンサの非水電解液の場合、オニウムカチオンと非アルミナート系アニオンからなる常温溶融塩が溶質として作用する。また、常温溶融塩とリチウム塩の両方を

50

含む場合は、両方が溶質として作用する。

【0021】

本発明は、また、上述の非水電解液を含む二次電池を包含する。すなわち、本発明の二次電池は、正極と、負極と、両電極の間に配したセパレータと、これらに保持された上述の非水電解液を具備する。

【0022】

二次電池の非水電解液の場合、オニウムカチオンと非アルミナート系アニオンからなる常温溶融塩は溶媒として作用し、リチウム塩が溶質として作用する。よって、非水電解液を二次電池に用いる場合、非水電解液がリチウム塩を含むことが必須となる。

【0023】

以下、本発明を実施例に基づいて更に具体的に説明する。

図1に、本発明の実施例で作製した電気二重層コンデンサの断面概略図を示す。

【0024】

《実施例1》

この電気二重層コンデンサは、以下のようにして作製した。まず、アルミニウム箔集電体1、2に活物質層3、4を塗布して形成した一对の分極性電極板5、6の間にポリプロピレン製不織布セパレータ11を配置した。それらを挟むようにアルミニウム集電板7、8を積層し、極板群12を構成した。集電板7、8にはリード9、10を溶接した。また、分極性電極板5、6の活物質層塗布面は、セパレータ11に対向させた。2つのリード9、10を相対する方向になるように配置させ、極板群12をテープ（図示しない）で固定した。さらに、アルミニウム箔を含むポリプロピレンのラミネートフィルムからなるチューブ13に、上記極板群12を収納した。一方のリード9を引き出したチューブ13の開口部をリード9と共に熱溶着し、封止した。もう一方のリード10を引き出したチューブ13の開口部から、非水電解液を注入した。封止前処理として、充放電（上限電圧2.1 V、下限電圧0 V、定電流4 mA）を4回行ない、減圧脱気（-750 mmHg、10秒間）した。その後、チューブ13の開口部をリード10と共に熱溶着し、封止した。

【0025】

分極性電極板5、6は以下のようにして作製した。活物質層3、4の活物質として比表面積1700 m²/gのフェノール樹脂製活性炭粉末と、導電剤としてアセチレンブラックと、結着剤としてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩と、分散溶剤として水およびメタノールとを、重量比10：2：1：100：40の配合比になるように混合した。この混合物を、厚み20 μmのアルミニウム箔製集電体1、2の片面に、塗布し、乾燥して、厚みが80 μmの活物質層3、4を形成した。これを35 mm×35 mmサイズに切り出し、集電体1、2と集電板7、8とを超音波溶接した。

【0026】

非水電解液は、常温溶融塩としてトリメチルプロピルアンモニウム・ビス〔トリフルオロメタンスルホン〕イミド（以下、TMPA・TFSIと略す）と、フッ素化合物としてフルオロベンゼン（以下、FBと略す）とをモル比で2：1になるように混合して、調製した。このように調製した非水電解液を用いて、図1のような電気二重層コンデンサを作製した。

【0027】

《比較例1》

非水電解液には、常温溶融塩としてTMPA・TFSIのみを用いた。

【0028】

[評価1]

実施例1と比較例1の電気二重層コンデンサについて、低温サイクル試験として、温度-10℃、上限電圧2.5 V、下限電圧0 V、定電流8 mAで充放電を繰り返した。

50サイクル後に温度-10℃下で、各電気二重層コンデンサの容量を測定した。その結果を表1に示す。

【0029】

10

20

30

40

50

【表 1】

	電気二重層コンデンサ容量 /mAh
実施例 1	1.2
比較例 1	0.7

【0030】

表 1 の結果から、実施例 1 の容量は 1.2 mAh であるのに対して、比較例 1 は 0.7 mAh であり、実施例 1 の非水電解液の方が、低温における電気二重層コンデンサ容量が大きいことがわかる。これは、FB を常温溶融塩に混合することにより、非水電解液の粘度が低下し、低温における電気二重層コンデンサの内部抵抗が増加しにくいためと考えられる。

【0031】

《実施例 2》

非水電解液は、常温溶融塩として T M P A ・ T F S I と、以下に説明する表 2 に示したフッ素化合物とを、モル比で 2 : 1 になるように混合し、調製した。

【0032】

〔評価 2〕

実施例 2 と比較例 1 の電気二重層コンデンサについて、20℃で、上限電圧 2.5 V、定電流 8 mA で充電し、さらに定電圧 2.5 V で 1 時間保持した後、下限電圧 0 V、定電流 8 mA で放電し、再度上限電圧 2.5 V、定電流 8 mA で充電を行ない、-10℃の恒温槽中で 1 週間放置した。その後、20℃に戻し、下限電圧 0 V、定電流 8 mA で放電を行ない、電気二重層コンデンサの残存容量を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0033】

【表 2】

	フッ素化化合物	電気二重層コンデンサ容量 /mAh
実施例 2	フッ素化芳香族化合物	
	フルオロベンゼン	1.6
	o-フルオロトルエン	1.5
	m-フルオロトルエン	1.5
	p-フルオロトルエン	1.5
	ベンゾトリフルオライド	1.5
	モノフルオロ鎖状アルカン類	
	1-フルオロブタン	1.7
	n-アミルフルオライド	1.6
	n-ヘキシルフルオライド	1.6
	n-ヘプチルフルオライド	1.5
	n-ドデシルフルオライド	1.4
	n-トリデシルフルオライド	1.2
	n-テトラデシルフルオライド	1.0
	n-ペンタデシルフルオライド	0.7
	モノフルオロ環状アルカン類	
	フルオロシクロペンタン	1.6
	フルオロシクロヘキサン	1.6
	フルオロシクロヘプタン	1.6
	フルオロシクロオクタン	1.5
	フルオロシクロノナン	1.2
	フルオロシクロデカン	1.0
	フルオロシクロウンデカン	0.6
比較例 1	なし	0.1

10

20

【0034】

表 2 の結果から、実施例 2 の残存容量は 0.6 mAh 以上であるのに対して、比較例 1 は 0.1 mAh とほとんど容量が残っていない。これは、比較例 1 の電気二重層コンデンサの非水電解液である T M P A ・ T F S I が、 -10°C 放置において固化していたことが観察され、その固化が原因であると考えられる。

30

【0035】

また、モノフルオロ鎖状アルカン類においては、n-ドデシルフルオライドと n-トリデシルフルオライドの間に容量の変曲点があり、モノフルオロ環状アルカン類においては、フルオロシクロオクタンとフルオロシクロノナンの間に容量の変曲点がある。したがって、容量の視点から、モノフルオロ鎖状アルカン類においては、n-ドデシルフルオライドまで、要するに C_{12} までが良好であり、モノフルオロ環状アルカン類においては、フルオロシクロオクタンまで、要するに C_8 までが良好であることがわかる。

40

【0036】

《実施例 3》

非水電解液は、以下に説明する表 3 に示した常温溶融塩と、フッ素化化合物として F B とを、モル比で 2 : 1 になるように混合し、調製した。

【0037】

《比較例 2》

非水電解液は、以下に説明する表 3 に示した常温溶融塩のみを用いた。

【0038】

[評価 3]

実施例 3 と比較例 2 の電気二重層コンデンサについて、低温サイクル試験として、温度

50

−10℃、上限電圧2.5V、下限電圧0V、定電流8mAで充放電を繰り返した。

50サイクル後に温度−10℃下で、実施例3と比較例2の電気二重層コンデンサの容量を測定した。その結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

常温溶融塩	電気二重層コンデンサの容量 /mAh	
	実施例3	比較例2
EMI・BF ₄	1.3	0.5
EMI・TFSI	1.2	0.4
BPr・BF ₄	1.3	0.5
P12・TFSI	1.3	0.5
P14・PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃	1.2	0.3
PP13・TFSI	1.2	0.4
THTDPh・BF ₄	1.1	0.2
DEHS・BF ₄	1.2	0.3

10

【0040】

表中の常温溶融塩の略号を以下に示す。

EMI・BF₄；1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート

EMI・TFSI；1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス[トリフルオロメタンスルホンル]イミド

BPr・BF₄；n-ブチル-ピリジニウム・テトラフルオロボレート

P12・TFSI；1-エチル-1-メチルピロリジニウム・ビス[トリフルオロメタンスルホンル]イミド

P14・PF₃(C₂F₅)₃；1-ブチル-1-メチルピロリジニウム・トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート

PP13・TFSI；1-プロピル-1-メチルピペリジニウム・ビス[トリフルオロメタンスルホンル]イミド

THTDPh・BF₄；トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウム・テトラフルオロボレート

DEHS・BF₄；ジエチルヘキシルスルホニウム・テトラフルオロボレート

【0041】

表3の結果から、実施例3の容量は1.1mAh以上であるのに対して、比較例2は0.5mAh以下であり、実施例3の非水電解液の方が、低温における電気二重層コンデンサ容量が大きいことがわかる。これは、FBを常温溶融塩に混合することにより非水電解液の粘度が低下し、低温における電気二重層コンデンサの内部抵抗が増加し難いためであると考えられる。

【0042】

《実施例4》

非水電解液は、常温溶融塩としてTMPA・TFSIと、フッ素化合物としてp-フルオロトルエン(以下、p-TLと略す)を混合し、さらに、エチレンカーボネート(以下、ECと略す)、プロピレンカーボネート(以下、PCと略す)およびブチレンカーボネート(以下、BCと略す)から選択される少なくとも1種の環状カーボネートとを、以下に説明する表4に示したモル比になるように混合し、調製した。

【0043】

《比較例3》

非水電解液は、常温溶融塩としてTMPA・TFSIと、フッ素化合物としてp-TLとを、モル比で2：1になるように混合し、調製した。

【0044】

40

50

〔評価 4〕

実施例 4 と比較例 3 の電気二重層コンデンサについて、高温サイクル試験として、温度 60℃、上限電圧 2.5 V、下限電圧 0 V、定電流 8 mA で充放電を繰り返した。

電気二重層コンデンサ容量が初期容量に対して 90% になった時点のサイクル数をサイクル寿命とした。その結果を表 4 に示す。

【0045】

【表 4】

	モル比	サイクル寿命 ／サイクル
実施例 4	$\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} : \text{p-TL} : \text{EC}$ $= 2 : 1 : 1$	2836
	$\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} : \text{p-TL} : \text{PC}$ $= 2 : 1 : 1$	2741
	$\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} : \text{p-TL} : \text{BC}$ $= 2 : 1 : 1$	2611
	$\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} : \text{p-TL} : (\text{EC} : \text{PC})$ $= 4 : 2 : (1 : 1)$	2997
	$\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} : \text{p-TL} : (\text{EC} : \text{BC})$ $= 4 : 2 : (1 : 1)$	2872
	$\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} : \text{p-TL} : (\text{EC} : \text{PC} : \text{BC})$ $= 6 : 3 : (1 : 1 : 1)$	2954
比較例 3	$\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} : \text{p-TL} = 2 : 1$	1090

10

20

【0046】

表 4 の結果から、実施例 4 のサイクル寿命は 2600 サイクル以上であるのに対して、比較例 3 は 1090 サイクルであり、実施例 4 の非水電解液のように、環状カーボネートを加えることにより、高温でのサイクル特性に優れた電気二重層コンデンサを得られることがわかる。

【0047】

《実施例 5》

非水電解液は、常温溶融塩として TMPA・TFSI と、フッ素化合物として p-TL を混合し、さらに、EC、PC および BC から選択される少なくとも 1 種の環状カーボネートとを、以下に説明する表 5 に示したモル比になるように混合し、調製した。

【0048】

〔評価 5〕

実施例 5 の電気二重層コンデンサについて、20℃で、上限電圧 2.5 V、定電流 8 mA で充電し、さらに定電圧 2.5 V で 1 時間保持した後、下限電圧 0 V、定電流 8 mA で放電した時の電気二重層コンデンサの残存容量を測定した。その結果を表 5 に示す。

【0049】

30

【表 5】

モル比	電気二重層コンデンサの容量 /mAh
TMPA・TFSI : p-TL : (EC : PC) = 4 : 0.5 : (1 : 1)	1.6
TMPA・TFSI : p-TL : (EC : PC) = 4 : 1 : (1 : 1)	1.8
TMPA・TFSI : p-TL : (EC : PC) = 4 : 2 : (1 : 1)	1.7
TMPA・TFSI : p-TL : (EC : PC) = 4 : 4 : (1 : 1)	1.3
TMPA・TFSI : p-TL : (EC : PC) = 4 : 8 : (1 : 1)	0.9

10

【0050】

表5の結果から、TMPA・TFSI : p-TLのモル比により電気二重層コンデンサの容量が変わることがわかり、TMPA・TFSI : p-TLのモル比が4 : 4と4 : 8の時と4 : 0.5の時に、容量が小さくなっている。このことから、TMPA・TFSI : p-TLのモル比が4 : 1～4 : 2の範囲が良好であることがわかる。これは、TMPA・TFSIに対するp-TLの量が少なくなると非水電解液の粘度が大きくなることによって、内部抵抗が大きくなり、容量が低下する。その逆に、TMPA・TFSIに対するp-TLの量が多くなると電気二重層を形成するイオン量が少なくなり、容量が低下する。

20

【0051】

《実施例6》

非水電解液は、常温溶融塩としてのTMPA・TFSIと、環状カーボネートとしてECとを、以下に説明する表6に示したモル比になるように混合し、調製した。

【0052】

〔評価6〕

実施例6で調製した非水電解液について、可燃性と固化性の確認を行った。可燃性の試験は、これら非水電解液を石綿にしみ込ませ、バーナーで着火試験を行なうことにより、可燃性の有無を確認した。また、固化性の試験は、これら非水電解液を-10℃で1週間保存し、固化の有無を確認した。その結果を表6に示す。

30

【0053】

【表6】

TMPA・TFSI : EC のモル比	可燃性	固化性
1 : 0	燃えない	固化
1 : 1	燃えない	固化しない
1 : 2	燃えない	固化しない
1 : 3	燃えない	固化しない
1 : 4	着火	固化しない

40

【0054】

表6の結果から、TMPA・TFSI : ECのモル比により非水電解液の可燃性と固化性が異なることがわかり、TMPA・TFSI : ECのモル比が1 : 0～1 : 3では着火せず、そのモル比が1 : 1～1 : 4では固化しないことがわかる。このことから、可燃性と固化性の両視点から、TMPA・TFSI : ECのモル比は1 : 1～1 : 3の範囲が良好であることがわかる。

【0055】

50

《実施例 7》

次に、リチウムイオン二次電池の場合について説明する。

前述した電気二重層コンデンサにおける、一对の分極性電極板の代わりに、正極板と負極板を用いた。正極板には正極活物質層、負極板には負極活物質層を塗布した。正極集電体にはアルミニウム箔集電体、負極集電体にはアルミニウム箔集電体の代わりに銅箔集電体を用いた。正極集電板にはアルミニウム集電板、負極集電板にはアルミニウム集電板の代わりに銅集電板を用いた。セパレータには同じポリプロピレン製不織布セパレータを用いた。封止前処理として、定電流 0.7 mA で 8 時間充電し、減圧脱気 (−750 mmHg、10 秒間) した。上述した以外は、電気二重層コンデンサの場合と同様にして、極板群および非水電解液をラミネートフィルムのチューブに封入した。

10

【0056】

そして、予備充放電として、定電流 0.7 mA、上限電圧 4.2 V と下限電圧 3.0 V の間で充放電を 5 回繰り返した。電池容量は正極活物質の重量換算で 140 mAh/g であった。

【0057】

正極板は以下のようにして作製した。

活物質層の活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 粉末を 85 重量部と、導電剤としてアセチレンブラックを 10 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂を 5 重量部と、分散溶剤として脱水 N-メチル-2-ピロリドンを混合した。この混合物を厚み 20 μm のアルミニウム箔集電体の片面に、塗布、乾燥して厚みが 80 μm の活物質層を形成した。これを 35 mm × 35 mm サイズに切り出し、集電体とリードの付いた集電板とを超音波溶接した。

20

【0058】

負極板は以下のようにして作製した。

活物質層の活物質として人造黒鉛粉末を 75 重量部と、導電剤としてアセチレンブラックを 20 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂を 5 重量部と、分散溶剤として脱水 N-メチル-2-ピロリドンを混合した。この混合物を厚み 20 μm の銅箔集電体の片面に、塗布、乾燥して厚みが 80 μm の活物質層を形成した。これを 35 mm × 35 mm サイズに切り出し、集電体とリードの付いた集電板とを超音波溶接した。

30

【0059】

非水電解液は、常温溶融塩として TMPA・TFSI と、フッ素化合物として FB と、環状カーボネートとして EC と、リチウム塩として六フッ化リン酸リチウム (以下、 LiPF_6 と略す) とを、モル比で 1 : 1 : 2 : 0.4 になるように混合し、調製した。このように調製した非水電解液を用い、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0060】

《比較例 4》

非水電解液は、常温溶融塩として TMPA・TFSI と、環状カーボネートとして EC と、リチウム塩として LiPF_6 とをモル比で 1 : 2 : 0.4 になるように混合し、調製した。

【0061】

〔評価 7〕

実施例 7 と比較例 4 のリチウムイオン二次電池について、20 °C で、定電流 0.7 mA で上限電圧 4.2 V まで充電し、以下に説明する表 7 に示した定電流で下限電圧 3.0 V まで放電した時の、リチウムイオン二次電池の放電容量を測定した。その結果を表 7 に示す。

40

【0062】

【表 7】

放電電流／mA	リチウムイオン二次電池の容量 ／ (mAh／LiCoO ₂ -g)	
	実施例 7	比較例 4
0.7	140	138
1.4	139	131
2.8	137	97
5.6	105	28
14	56	7

10

【0063】

表 7 の結果から、実施例 7 の放電容量は比較例 4 のそれより大きいことから、非水電解液にフッ素化合物として F B を混合した電池において、放電負荷特性が向上していることがわかる。これは、F B を混合したことにより、非水電解液の粘度が低下したためと考えられる。

【0064】

《実施例 8》

非水電解液は、常温溶融塩として 1-ブチル-1-メチルピロリジニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート（以下、P 14・PF₃（C₂F₅）₃と略す）と、フッ素化合物として F B と、環状カーボネートとして E C と、リチウム塩として L i P F₆ とを、モル比で 1：1：2：0.4 になるように混合し、調製した。

20

【0065】

《比較例 5》

非水電解液は、常温溶融塩として P 14・PF₃（C₂F₅）₃ と、環状カーボネートとして E C と、リチウム塩として L i P F₆ とを、モル比で 1：2：0.4 になるように混合し、調製した。

【0066】

[評価 8]

実施例 8 と比較例 5 のリチウムイオン二次電池について、20℃で、定電流 0.7 mA で上限電圧 4.2 V まで充電し、充電状態で 85℃1 日間放置した。その後、それらリチウムイオン二次電池電池を 20℃に戻し、定電流 0.7 mA で下限電圧 3.0 V まで放電した時の残存容量を測定した。また、85℃放置直後のリチウムイオン二次電池内のガス発生量を測定した。その結果を表 8 に示す。

30

【0067】

【表 8】

	リチウムイオン電池の容量 ／ (mAh／LiCoO ₂ -g)	ガス発生量 ／mL
実施例 8	105	0.067
比較例 5	77	0.28

40

【0068】

表 8 の結果から、実施例 8 の残存容量は 105 mAh であるのに対して、比較例 5 は 77 mAh と残存容量が小さく、ガス発生量は、実施例 8 が 0.067 mL であるのに対して、比較例 5 は 0.28 mL と大きい。このことから、非水電解液に F B を混合しない比較例 5 はガス発生量が大きいことがわかる。これは、F B が負極上に保護皮膜を形成し、非水電解液の分解を抑制するためと推察される。

【0069】

《実施例 9》

非水電解液は、常温溶融塩として T M P A ・ T F S I と、フッ素化合物として F B と

50

、環状カーボネートとしてECと、リチウム塩としてLiPF₆とを、モル比で1：1：2：0.4になるように混合し、調製した。

【0070】

《比較例6》

非水電解液は、常温溶融塩としてTMPA・TFSIと、鎖状カーボネートとしてジエチルカーボネート（DEC）と、環状カーボネートとしてECと、リチウム塩としてLiPF₆とを、モル比で1：1：2：0.4になるように混合し、調製した。

【0071】

[評価9]

実施例8と同様な評価により、85℃放置後の残存容量と、85℃放置直後のガス発生量を測定した。その結果を表9に示す。 10

【0072】

【表9】

	リチウムイオン電池の容量 ／(mAh/LiCoO ₂ -g)	ガス発生量 ／mL
実施例9	112	0.053
比較例6	62	0.43

【0073】

表9の結果から、実施例9の残存容量は112mAhであるのに対して、比較例6は62mAhと残存容量が小さく、ガス発生量は、実施例9が0.053mLであるのに対して、比較例6は0.43mLと大きい。このことから、非水電解液にDECを混合した場合は、リチウムイオン二次電池の残存容量が小さく、ガス発生量が大きいがわかる。これは、実施例9のFBを比較例6のDECに置き換えることにより、非水電解液の粘度を低下させる効果はあるものの、高温下でのガス発生量に大きな差があることがわかる。 20

【0074】

《実施例10》

非水電解液は、常温溶融塩としてTMPA・TFSIと、フッ素化合物としてp-TLと、環状カーボネートとしてECと、以下に説明する表10に示したリチウム塩とを、モル比で1：1：2：0.4になるように混合し、調製した。 30

【0075】

[評価10]

実施例8と同様な評価により、85℃放置後の残存容量と、85℃放置直後のガス発生量を測定した。その結果を表10に示す。

【0076】

【表 10】

リチウム化合物塩	リチウムイオン電池容量 ／ (mAh／LiCoO ₂ -g)	ガス発生量 ／mL
LiPF ₆	115	0.048
LiPF ₃ (CF ₃) ₃	117	0.043
LiPF ₃ (C ₂ F ₅) ₃	120	0.039
LiBF ₄	102	0.044
LiBF ₃ CF ₃	106	0.041
LiBF ₃ (C ₂ F ₅)	111	0.036
LiBF ₃ (C ₃ F ₇)	118	0.030
LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	96	0.055
LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	101	0.051
LiN(CF ₃ SO ₂) (C ₄ F ₉ SO ₂)	109	0.047

10

【0077】

表10の結果から、表10に記載したリチウム塩を非水電解液の溶質として使用すると、高温保存による容量の低下も少なく、ガス発生量も少ないことがわかる。

【0078】

20

《実施例11》

非水電解液は、常温溶融塩としてTMPA・TFSIと、フッ素化合物としてp-TLと、環状カーボネートとしてECと、リチウム塩としてLiPF₆とを、以下に説明する表11に示したモル比になるように混合し、調製した。

【0079】

[評価11]

実施例11のリチウムイオン二次電池について、20℃で、定電流0.7mAで上限電圧4.2Vまで充電し、定電流0.7mAで下限電圧3.0Vまで放電した時の、リチウムイオン二次電池の放電容量を測定した。

【0080】

30

【表 11】

モル比	リチウムイオン二次電池の容量 ／ (mAh／LiCoO ₂ -g)
TMPA・TFSI：p-TL：EC：LiPF ₆ =1：0.25：2：0.4	123
TMPA・TFSI：p-TL：EC：LiPF ₆ =1：0.5：2：0.4	133
TMPA・TFSI：p-TL：EC：LiPF ₆ =1：1：2：0.4	137
TMPA・TFSI：p-TL：EC：LiPF ₆ =1：2：2：0.4	134
TMPA・TFSI：p-TL：EC：LiPF ₆ =1：4：2：0.4	102

40

【0081】

表11の結果から、TMPA・TFSI：p-TLのモル比によりリチウムイオン二次電池の容量が変わることがわかり、TMPA・TFSI：p-TLのモル比が1：0.25と1：4の時、容量が小さくなっていることから、TMPA・TFSI：p-TLのモル比が1：0.5～1：2の範囲が良好であることがわかる。TMPA・TFSIに対するp-TLのモル比が少なくなると、非水電解液の粘度が大きくなることにより、リチウ

50

ムイオン二次電池の内部抵抗が大きくなり、その逆に、TMPA・TFSIに対するp-TLのモル比が多くなると、キャリアイオン量が少なくなり、容量が低下する。

【0082】

《実施例12》

非水電解液は、常温溶融塩としてのTMPA・TFSIと、環状カーボネートとしてECと、リチウム塩としてビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミドリチウム（以下、LiTFSIと略す）とを、以下に説明する表12に示したモル比になるように混合し、調製した。

【0083】

[評価12]

実施例12で調製した非水電解液について、可燃性と固化性の確認を行った。可燃性の試験は、これら非水電解液を石綿にしみ込ませ、バーナーで着火試験を行うことにより、可燃性の有無を確認した。また、固化性の試験は、これら非水電解液を-10℃で1週間保存し、固化の有無を確認した。その結果を表12に示す。

【0084】

【表12】

TMPA・TFSI：EC：LiTFSI のモル比	可燃性	固化性
1：0：0.1	燃えない	固化
1：1：0.1	燃えない	固化しない
1：2：0.1	燃えない	固化しない
1：3：0.1	燃えない	固化しない
1：4：0.1	着火	固化しない

【0085】

表12の結果から、TMPA・TFSI：EC：LiPF₆のモル比により非水電解液の可燃性と固化性が異なることがわかり、TMPA・TFSI：ECのモル比が1：0～1：3では着火せず、そのモル比が1：1～1：4では固化しないことがわかる。このことから、可燃性と固化性の両観点から、TMPA・TFSI：ECのモル比は1：1～1：3の範囲が良好であることがわかる。

【0086】

《実施例13》

次に、リチウム金属を負極とした二次電池について説明する。

前述したリチウムイオン二次電池における、負極板にリチウム金属を用い、負極集電板である銅集電板に、このリチウム金属を圧着した。それ以外は、リチウムイオン二次電池の場合と同様にして電池を作製した。

【0087】

封止後、予備充放電として、定電流0.7mA、上限電圧4.3V、下限電圧3.0Vの間で充放電を5回行なった。電池容量は正極活物質の重量換算で146mAh/gであった。

【0088】

非水電解液は、常温溶融塩としてのTMPA・TFSIと、フッ素化合物としてFBと、リチウム塩としてLiTFSIとを、モル比で1：0.2：0.1になるように混合し、調製した。このように調製した非水電解液を用い、リチウム金属を負極とした二次電池を作製した。

【0089】

《比較例7》

非水電解液は、常温溶融塩としてのTMPA・TFSIと、リチウム塩としてLiTFSIとを、モル比で1：0.1になるように混合し、調製した。

【0090】

[評価13]

実施例13のリチウム金属を負極とした二次電池について、20℃で、定電流1.4mAで上限電圧4.3Vまで充放電を繰り返し、負極上に発生するリチウムのデンドライト析出がポリプロピレン製不織布セパレータを貫通して内部短絡が起きるまでのサイクル数を求めた。その結果を表13に示す。

【0091】

【表13】

	サイクル数 ／サイクル
実施例13	51
比較例7	8

10

【0092】

表13の結果から、実施例13のサイクル数は51サイクルであるのに対して、比較例7は8サイクルであり、実施例13の非水電解液のように、フッ素化合物を加えることにより、リチウムのデンドライト析出が抑制されていることがわかる。

【0093】

なお、上記の実施例ではセパレータとして、ポリプロピレン製不織布セパレータを用いた場合について説明したが、これに限られるものではない。例えば、ポリエチレン製不織布セパレータ、ポリメチルペンテン製不織布セパレータ、ポリフェニレンサルファイド製不織布セパレータを用いることができる。

20

【0094】

なお、非水電解液を用いた二次電池として、リチウムイオン二次電池について説明したが、リチウムイオン二次電池以外のマグネシウム二次電池などの二次電池においても、同様の効果が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0095】

本発明は、電気化学素子用の非水電解液に利用することができ、非水電解液の溶媒にフッ素化合物が含まれることにより、高品質の電気化学素子を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】本発明の実施例に係る電気二重層コンデンサの断面概略図である。

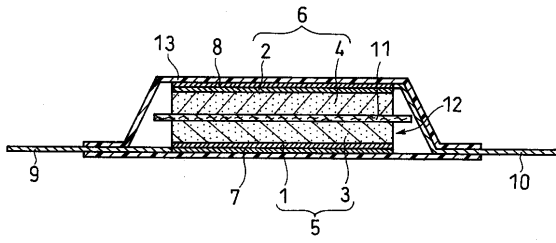
【符号の説明】

【0097】

- 1、2 アルミニウム箔集電体
- 3、4 活物質層
- 5、6 分極性電極板
- 7、8 アルミニウム集電板
- 9、10 リード
- 11 ポリプロピレン製不織布セパレータ
- 12 極板群
- 13 チューブ

40

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 芳澤 浩司

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ06 AK03 AK07 AM02 AM03 AM07 AM09 DJ09 EJ04
EJ12 HJ02