

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4139960号
(P4139960)

(45) 発行日 平成20年8月27日(2008.8.27)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 O 1
HO 1 G 9/00 (2006.01)	HO 1 M 10/00	3 O 1 Z
HO 1 G 9/058 (2006.01)	HO 1 G 9/00	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 G 9/00	3 O 1 A
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-368424 (P2002-368424)
 (22) 出願日 平成14年12月19日(2002.12.19)
 (65) 公開番号 特開2004-200058 (P2004-200058A)
 (43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)
 審査請求日 平成16年4月27日(2004.4.27)

(73) 特許権者 000004237
 日本電気株式会社
 東京都港区芝五丁目7番1号
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 官崎 昭夫
 (74) 代理人 100127454
 弁理士 緒方 雅昭
 (74) 代理人 100106138
 弁理士 石橋 政幸
 (72) 発明者 中原 謙太郎
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
 (72) 発明者 入山 次郎
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

最終頁に続く

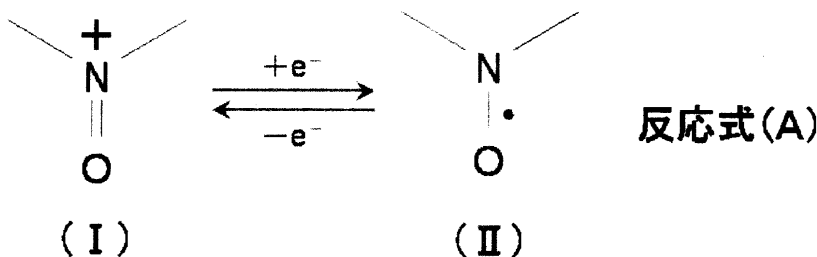
(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化状態において式(I)で示されるN-オキソ-アンモニウムカチオン部分構造をとり、還元状態において式(II)で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を正極中に含有し、その2つの状態間で電子の授受を行う反応式(A)で示される反応を正極反応として用いる蓄電デバイスにおいて、ピッチで被覆された活性炭を含有する負極を有することを特徴とする蓄電デバイス。

【化1】



【請求項2】

前記ピッチで被覆された活性炭が、500 m²/g以上3000 m²/g以下の比表面積を有する活性炭がピッチで被覆されたものである請求項1記載の蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、高出力・高エネルギー密度の蓄電デバイスに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

高出力電子機器、電気自動車などの市場拡大に伴い、これらに用いられる高出力の蓄電デバイスが求められている。これまで、ニッケル水素電池や鉛蓄電池、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスが、高出力を必要とするバックアップ電源や高出力電子機器電源、電気自動車用電源として利用されてきた。しかし、エネルギー密度が小さいため、十分に小型軽量化することは困難であった。

10

【 0 0 0 3 】

例えば特許文献 1 において、酸化状態にオキソアンモニウムカチオン部分構造をとり、還元状態においてニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を電極中に含有し、その 2 つの状態間で電子の授受を行う反応を電極反応として用いる蓄電デバイスが、高エネルギー密度の蓄電デバイスとして提案されている。このデバイスを用いると、高い出力で使用する蓄電デバイスをより小型軽量化することが可能である。

【 0 0 0 4 】

この蓄電デバイスにおいて使用する負極として、リチウム金属やグラファイト系負極、活性炭が提案されている。特に、負極として活性炭を用いた蓄電デバイスは、高出力領域において高いエネルギー密度を示すことが期待されている。このような利点を有する一方、表面積の大きな活性炭を負極として使用した場合、活性炭表面で電解液の分解が起こり、不可逆容量が大きくなる傾向があるという点で不利であり、この点において更なる改善の余地があった。

20

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】

特開 2 0 0 2 - 3 0 4 9 9 6 号公報

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、不可逆容量の小さな高出力蓄電デバイスを提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

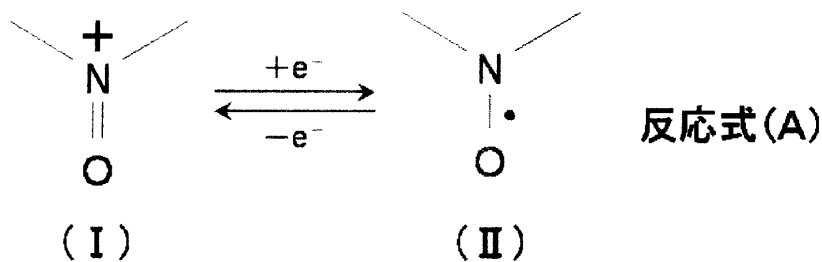
【 課題を解決するための手段 】

本発明は、酸化状態において式 (I) で示される N - オキソ - アンモニウムカチオン部分構造をとり、還元状態において式 (II) で示されるニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル化合物を正極中に含有し、その 2 つの状態間で電子の授受を行う反応式 (A) で示される反応を正極反応として用いる蓄電デバイスにおいて、ピッチで被覆された活性炭を含有する負極を有することを特徴とする蓄電デバイスである。

30

【 0 0 0 8 】

【 化 2 】



40

【 0 0 0 9 】

前記ピッチで被覆された活性炭が、 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の比表面積を有する活性炭がピッチで被覆されたものであることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

50

【発明の実施の形態】

本発明における蓄電デバイスは、少なくとも正極と負極、電解質を有し、化学的に蓄えられたエネルギーを電気エネルギーの形で取り出すことのできるデバイスのことである。蓄電デバイスとして、一次電池および充放電可能な二次電池、キャパシタおよびコンデンサ等の電気容量デバイス等を挙げることができる。尚、蓄電デバイスにおいて正極とは、酸化還元電位が貴な電極のことであり、負極とは逆に酸化還元電位が卑な方の電極のことである。

【0011】

活性炭は、吸着性の強い、大部分が炭素質からなる非晶質の炭である。木材、褐炭、泥炭などを塩化亜鉛、リン酸などの活性化剤で処理して乾留する、あるいは木炭などを水蒸気で活性化することによって製造される。表面積の広さを活かして、溶剤の精製、ガスの精製、脱臭、汚染物質の除去、キャパシタ用電極などとして利用されている。

10

【0012】

本発明における活性炭の比表面積としては、十分に大きな容量を示すために、ピッチによって被覆されていない状態で、好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが望まれる。また不可逆容量を小さくし電子導電性を高める観点から、好ましくは $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが望まれる。

【0013】

ピッチは、石油、石炭、木材などの有機物質の乾留によって得られるタールを蒸留したときにおける、釜残油の総称である。

20

【0014】

本発明における、ピッチで表面を覆った活性炭は、例えば、H. Kinoshita et al., The 41st Battery Symposium in Japan, 562, 2000、A. Yoshino et al., The 43rd Battery Symposium in Japan, 458, 2002、H. Satake et al., The 43rd Battery Symposium in Japan, 460, 2002、Y. Okano et al., The 43rd Battery Symposium in Japan, 462, 2002等に記載される方法に準じて作製することができる。

30

【0015】

本発明におけるピッチで表面を被覆した活性炭を含有する負極には、他に、負極活物質や導電性付与剤、バインダー、触媒効果を示す化合物等を含有させることができる。

【0016】

本発明における負極には、従来公知の負極活物質を含有させることができる。例えば、ピッチ処理していない活性炭やハードカーボン等の炭素材料、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、リチウム金属またはリチウム合金等のリチウムイオン吸蔵炭素、その他各種の金属単体または合金、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子、硫黄、ジスルフィド化合物等が挙げられる。導電性付与剤としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料、金属粉などが挙げられる。バインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等が挙げられる。

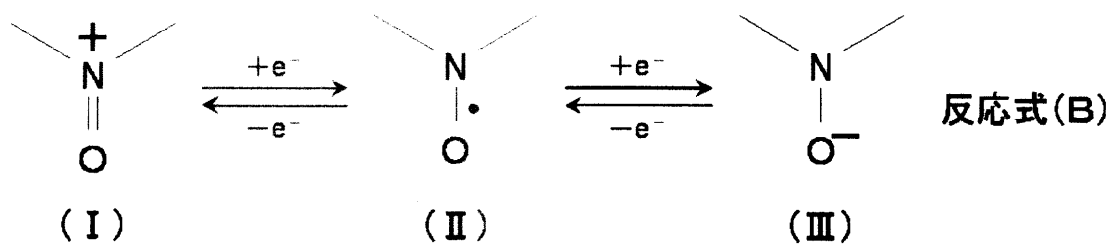
40

【0017】

正極中に含有されるニトロキシル化合物は、反応式(B)で示されるように、電子の授受により式(I)~(III)の状態を取りうる。

【0018】

【化3】



【0019】

本発明では、その中でも式(I)と(II)の間の反応を正極の電極反応として用いて、それに伴う電子の蓄積と放出により蓄電デバイスとして機能させるものである。この酸化還元反応は、有機化合物の構造変化を伴わない反応機構であるため反応速度が大きく、従って本発明の蓄電デバイスは一度に大きな電流を流すことが可能である。

10

【0020】

本発明におけるニトロキシル化合物は従来公知のものを用いることができる。このような化合物としては、例えばラジカル状態において、脂環式ニトロキシラジカル構造を有するものや、脂肪族ニトロキシラジカル構造を有するものや、芳香族ニトロキシラジカル構造を有するものが挙げられる。脂環式ニトロキシラジカル構造を有するものとしては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシラジカル構造、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジノキシラジカル構造、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリノキシラジカル構造を有するものが挙げられる。特に、前記2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシラジカル構造を持つものの中でも、安定性の観点から、ポリ(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシラジカルメタクリレート)が好ましい。脂肪族ニトロキシラジカル構造を有するものとしては、例えば置換もしくは無置換のジターシャリーブチルニトロキシラジカル構造を有するものが挙げられ、芳香族ニトロキシラジカル構造を有するものとしては、置換もしくは無置換のジフェニルニトロキシラジカル構造、および置換もしくは無置換のターシャリーブチルフェニルニトロキシラジカル構造を有するものが挙げられる。これらニトロキシル化合物は、例えばN. Nakahara et al., Chem. Phys. Lett., 359, 351, 2002等に準じて合成することができる。

20

30

【0021】

本発明における正極中には、さらに蓄電デバイス電極材料として従来公知の正極活物質や導電性補助剤、バインダー等を含んでもよい。従来公知の正極活物質としては、例えばLiMnO₂、LiCoO₂、LiNiO₂、あるいはLi_xV₂O₅ (0 < x < 2)等の金属酸化物、導電性高分子、活性炭等が挙げられる。導電補助剤として活性炭やグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子が挙げられる。また、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等の樹脂を挙げることができる。その他ジスルフィド化合物や触媒効果を示す化合物、イオン導電性高分子等を適宜含有しても良い。

40

【0022】

本発明における蓄電デバイス構造の一例を図1に示す。図に示された蓄電デバイスは負極3と正極5とを電解質を含むセパレータ4を介して重ね合わせた構成を有している。

【0023】

本発明の蓄電デバイスには、従来公知の電解質を用いることができる。例えば電解質塩を有機溶剤に溶解した電解液を利用することができる。このような溶剤としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒、γ-ブチロラクトン等のエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルム

50

アミド、ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン等のアミド系溶媒が挙げられる。本発明ではこれらの溶剤を単独もしくは2種類以上混合して用いることもできる。

【0024】

また、電解質塩としては、例えばリチウム塩や四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩等が挙げられる。リチウム塩としては、例えばLiBr, LiCl, LiF等のハロゲン化リチウム塩、LiPF₆、LiBF₄等の無機ハロゲン化物リチウム塩、LiClO₄等の過ハロゲン酸リチウム塩、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂等のイミドリチウム塩、LiC(CF₃SO₂)₃等のメチドリチウム塩等が挙げられる。四級アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロホスフェート、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロホスフェート等が挙げられる。四級ホスホニウム塩としては、テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

10

【0025】

図1に示した蓄電デバイスの構造では、セパレータ4に電解質を含ませて使用される。

【0026】

また、電解質として固体電解質を用いても良い。これら固体電解質のうち、有機固体電解質材料としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリル - メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル - メチルアクリレート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。これらの高分子材料は、電解液を含ませてゲル状にして用いても、また高分子物質のみをそのまま用いても良い。一方、無機固体電解質としては、CaF₂、AgI、LiF、アルミナ、ガラス素材等が挙げられる。このような固体電解質を用いるときは、セパレータは使用しなくてもよい。

20

【0027】

負極集電体1および正極集電体6の材質としては、ニッケルやアルミニウム、銅、金、銀、チタン、アルミニウム合金、ステンレス、炭素素材等を挙げることができる。また、形状としては、箔や平板、メッシュ状のものを用いることができる。また、集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させたりしてもよい。また、本発明における蓄電デバイスには、負極3および正極5の電氣的接触を防ぐ目的で、多孔質フィルムからなるセパレータや不織布を用いることができる。一方、負極集電体1と正極集電体6の電氣的接触を防ぐ目的で、プラスチック樹脂からなる絶縁パッキン2を用いることができる。

30

【0028】

本発明における蓄電デバイスの形状は、従来公知の形状を用いることができる。蓄電デバイス形状の例としては、電極の積層体あるいは巻回体を、金属ケース、樹脂ケース、あるいはラミネートフィルム等によって封止したものが挙げられる。また外観としては、円筒型、角型、コイン型、およびシート型等が挙げられる。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0030】

<ピッチ処理した活性炭負極の作製>

比表面積2200m²/gの活性炭、およびピッチを電気炉中、窒素気流下700℃で熱処理して、活性炭の表面にピッチを被覆させた。X線回折分析を行い、低結晶性のピッチ成分が活性炭の表面を被覆していることを確認した。活性炭とピッチ成分との質量比は、65対35であった。ピッチ処理した後の活性炭は、比表面積が250m²/gに減少していることを確認した。ピッチ処理した活性炭を、導電補助剤のアセチレンブラック、およびバインダーのポリフッ化ビニリデンと混合し、負極を作製した。

40

50

【0031】

<ニトロキシル化合物の合成例>

還流管を付けた100mlナスフラスコ中に、2,2,6,6-テトラメチルピペリジンメタクリレートモノマー20g(0.089mol)を入れ、乾燥テトラヒドロフラン80mlに溶解させた。そこへ、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.29g(0.00187mol)(モノマー/AIBN質量比=50/1)を加え、アルゴン雰囲気下75~80℃で攪拌した。6時間反応後、室温まで放冷した。ヘキサン中でポリマーを析出させて濾別し、減圧乾燥してポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジンメタクリレート)18g(収率90%)を得た。

【0032】

次に、得られたポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジンメタクリレート)10gを乾燥ジクロロメタン100mlに溶解させた。ここへm-クロロ過安息香酸15.2g(0.088mol)のジクロロメタン溶液100mlを室温にて攪拌しながら1時間かけて滴下した。さらに6時間攪拌後、沈殿したm-クロロ安息香酸を濾別して除き、濾液を炭酸ナトリウム水溶液および水で洗浄後、ジクロロメタンを留去した。残った固形分を粉碎し、得られた粉末をジエチルカーボネート(DEC)で洗浄し、減圧下乾燥させてポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシラジカルメタクリレート)(PTMA)7.2gを得た(収率68.2%、茶褐色粉末)。得られた高分子の構造はIRで確認した。また、GPCにより測定した結果、重量平均分子量 $M_w = 89000$ 、分散度 $M_w/M_n = 3.30$ という値が得られた。

【0033】

<ニトロキシル化合物を含有する正極の作製>

合成したPTMA600mgと、カーボンブラック粉末1200mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダー100mgを測り採り、メノウ乳鉢で混合した。10分ほど乾式混合して得られた混合体を、圧力を掛けてローラー延伸して、厚さ600 μm の薄型電極板を得た。薄型電極板を、真空中80℃で一晩乾燥した後、縦52mm、横70mmの長方形に切り取り、蓄電デバイス用正極として成型した。電極の総質量は1.15gであり、これには345mg(30質量%)のPTMAが含まれる。電極の嵩密度は0.527g/cm³であった。

【0034】

<実施例1>

上記の方法で得られたピッチ処理した負極と、ニトロキシル化合物を含有する正極とを、多孔質のポリエチレンフィルムからなるセパレータを挟んで重ね合わせ電極積層体を得た。得られた電極積層体を、袋状のアルミニウムラミネートフィルム中に挿入し、そこに1モル濃度のLiPF₆電解質塩を溶解させたエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート混合溶媒(混合質量比3対7)を注入し真空含浸させた。ラミネートフィルムの注液口を真空中で封止して蓄電デバイスを得た。

【0035】

<比較例1>

活性炭をピッチで被覆しなかったこと以外は実施例1と同様に蓄電デバイスを得た。

【0036】

実施例1および比較例1で作製した蓄電デバイスの平衡電位および100mAの一定電流で充放電を行った際の初期容量、2回目以降の可逆容量、および不可逆容量を表1に示す。充電は4.2Vでカットオフ、放電は2.5Vでカットオフした。

【0037】

【表1】

10

20

30

40

例	負極	比表面積 [m ² /g]	平衡電位 [V]	初回容量 [mAh]	可逆容量 [mAh]	不加逆容量 [mAh]
実施例1	ピッチ処理あり	250	2.5	123	98	25
比較例1	ピッチ処理なし	2200	2.1	129	25	104

その結果、ピッチ処理した活性炭負極を用いた方が、ピッチ処理しない活性炭負極を用いた比較例よりも不加逆容量が減少していることが分かった。

【0038】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、不可逆容量の小さな高出力蓄電デバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】蓄電デバイスの構成の一例を示す概観図である。

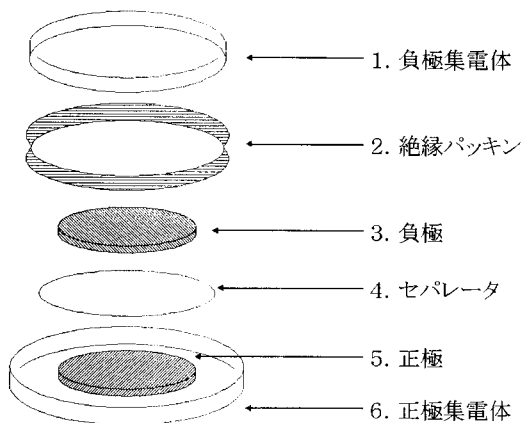
【符号の説明】

- 1 負極集電体
- 2 絶縁パッキン
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 正極
- 6 正極集電体

10

20

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/60	(2006.01)	H 0 1 M	4/58	1 0 2
H 0 1 M	6/16	(2006.01)	H 0 1 M	4/60	
			H 0 1 M	6/16	Z

(72)発明者 岩佐 繁之
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 森岡 由紀子
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 須黒 雅博
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開2002-304996(JP,A)
特開2002-151084(JP,A)
特開2001-229926(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/36
H01M 10/40
H01G 9/00
H01G 9/058
H01M 4/36
H01M 4/58
H01M 4/60
H01M 6/16