

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4503160号
(P4503160)

(45) 発行日 平成22年7月14日 (2010. 7. 14)

(24) 登録日 平成22年4月30日 (2010. 4. 30)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/0567 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 2

H O 1 M 10/05 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 0 1

H O 1 M 10/0585 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 7

H O 1 M 4/485 (2010. 01)

H O 1 M 4/48 1 0 2

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-304776 (P2000-304776)
 (22) 出願日 平成12年10月4日 (2000. 10. 4)
 (65) 公開番号 特開2002-110225 (P2002-110225A)
 (43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)
 審査請求日 平成16年11月12日 (2004. 11. 12)

(73) 特許権者 304021440
 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーショ
 ン
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (73) 特許権者 000156938
 関西電力株式会社
 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番16号
 (74) 上記1名の代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100065259
 弁理士 大森 忠孝
 (72) 発明者 中川 裕江
 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
 株式会社 ユアサ コーポレーション内
 最終頁に続く

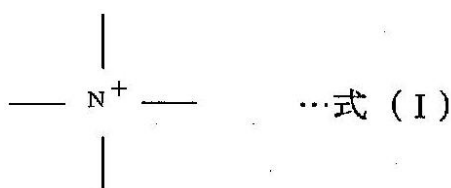
(54) 【発明の名称】 非水電解質リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で示される骨格を有する 4 級アンモニウム有機物カチオンを有する常温熔融塩及びリチウム塩を含有した非水電解質と、正極と、負極とを備えた非水電解質リチウム二次電池において、前記負極が、 $Li_xTi_{5/3-y}L_yO_4$ (L は Be、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Au、Hg 又は Pb を含む 1 種以上の元素、 $4/3 \leq x \leq 7/3$ 、 $0 < y \leq 5/3$) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を含有していることを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

【化 1】

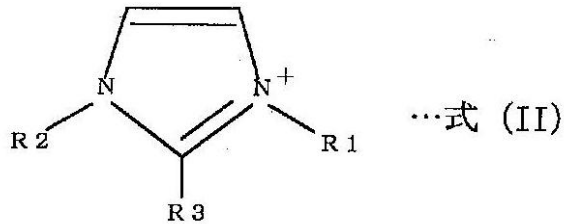


【請求項 2】

式 (II) で示される骨格を有するイミダゾリウムカチオンを有する常温熔融塩及びリチウム塩を含有した非水電解質と、正極と、負極とを備えた非水電解質リチウム二次電池において、前記負極が、 $Li_xTi_{5/3-y}L_yO_4$ (L は Be、B、C、Mg、Al、Si、P、

Ca 、 Sc 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 As 、 Se 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Pd 、 Ag 、 Cd 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Te 、 Ba 、 La 、 Ta 、 W 、 Au 、 Hg 又は Pb を含む1種以上の元素、 $4/3 \times 7/3$ 、 $0 < y \leq 5/3$)で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を含むことを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

【化2】



10

(R_1 , R_2 : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=1\sim6$)

R_3 : H 又は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=1\sim6$)

【請求項3】

前記正極が、 LiCoVO_4 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 LiNiVO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 又は $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$ を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項4】

20

前記正極が、 $\text{Li}_m[\text{Ni}_{2-n}\text{M}_n\text{O}_4]$ (M は1種以上の遷移金属であって Ni 以外の元素、 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0 \leq n \leq 1$ 、 $0 \leq m+n \leq 1.8$)で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解質リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、常温溶融塩を含む非水電解質を電解質として用いた非水電解質リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来技術及びその課題】

30

近年、電子機器用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などにおいては、高性能化及び小型化が進んでおり、高エネルギー密度化が要望されており、それ故、種々の非水電解質を用いたリチウム二次電池が注目されている。

【0003】

一般に、リチウム二次電池においては、正極に、リチウムイオンを吸蔵放出するリチウム金属酸化物が用いられ、負極に、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料や、リチウム金属、リチウム合金などが用いられ、電解質として、常温で液体の有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる電解液が用いられている。そして、電解質に用いられる有機溶媒としては、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、γ-ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられる。

40

【0004】

しかしながら、上記有機溶媒は、一般に、揮発しやすく、引火性も高く、それ故に可燃性物質に分類されるものである。上記リチウム二次電池、特に電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などに用いる比較的大型のリチウム二次電池においては、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性や高温環境下における安全性に、問題があった。

【0005】

そこで、有機溶媒のような可燃性物質を主成分として含まない、安全性に優れた、非水電

50

解質リチウム二次電池が提案されている。例えば、特開平4-349365号、特開平10-92467号、特開平11-86905号、特開平11-260400号などにおいて提案されている非水電解質リチウム二次電池においては、正極に、リチウム金属酸化物が用いられ、負極に、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料や、リチウム金属、リチウム合金などが用いられ、電解質として、4級アンモニウム有機物カチオンを有する常温熔融塩とリチウム塩とを含有したものが用いられている。上記非水電解質リチウム二次電池においては、4級アンモニウム有機物カチオンを有する常温熔融塩が、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく、且つ、難燃性又は不燃性を有するので、安全性が優れている。

【0006】

しかし、上記非水電解質リチウム二次電池においては、サイクル特性や充放電効率特性が劣るという問題があった。その理由は、次のように考えられる。即ち、4級アンモニウム有機物カチオンを有する常温熔融塩は、一般に、還元電位が比較的貴である。一方、非水電解質リチウム二次電池の負極活物質の作動電位は、一般に、金属リチウム電位（水溶液の場合 - 3.045 V vs. NHE）と同等であり、非常に卑である。それ故、非水電解質中の4級アンモニウム有機物カチオンや負極活物質そのものが還元分解されてしまい、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

【0007】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、高い安全性及び優れた電池性能を有する非水電解質リチウム二次電池を提供することを目的とする。

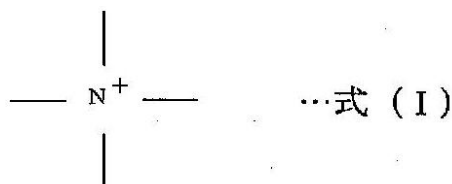
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、常温熔融塩及びリチウム塩を含有した非水電解質と、正極と、負極とを備えた非水電解質リチウム二次電池において、前記負極が、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{L}_y\text{O}_4$ （LはBe、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Au、Hg又はPbを含む1種以上の元素、 $4/3 \leq x \leq 7/3$ 、 $0 < y \leq 5/3$ ）で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を含有していることを特徴とする非水電解質リチウム二次電池である。

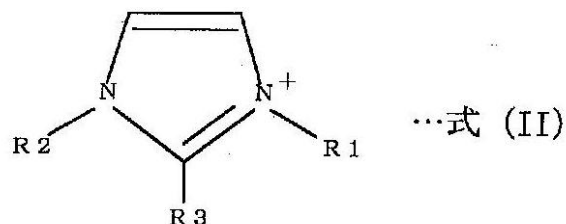
ここで、前記常温熔融塩は、式(I)で示される骨格を有する4級アンモニウム有機物カチオンを有するもの、

【化1】



あるいは、式(II)で示される骨格を有するイミダゾリウムカチオンを有するものである。

【化2】



(R1, R2: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=1\sim6$)

R3: H又は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=1\sim6$)

また、本発明の非水電解質リチウム二次電池は、前記正極が、 LiCoVO_4 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 LiNiVO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 又は $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$ を含有し

10

20

30

40

50

ているものとすることができる。

また、本発明の非水電解質リチウム二次電池は、前記正極が、 $\text{Li}_m[\text{Ni}_{2-n}\text{M}_n\text{O}_4]$ (Mは1種以上の遷移金属であってNi以外の元素、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < m + n < 1$) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を含有しているものとする ことができる。

【0009】

常温溶融塩とは、常温において少なくとも一部が液状を呈する塩をいう。常温とは、電池が通常作動すると想定される温度範囲をいう。電池が通常作動すると想定される温度範囲とは、上限が100 程度、場合によっては60 程度であり、下限が-50 程度、場合によっては-20 程度である。例えば、「溶融塩・熱技術の基礎」(溶融塩・熱技術研究会編・著)に記載されているような、各種電析などに用いられる Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 などの無機系溶融塩は、融点が300 以上のものが大半であるので、電池が通常作動すると想定される温度範囲内で液状を呈するものではなく、本発明における常温溶融塩には含まれない。

【0010】

リチウム塩としては、リチウム二次電池に一般に使用される、広電位領域において安定である、リチウム塩が用いられる。例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0011】

リチウム塩の含有量は、 $0.1 \sim 3 \text{ mol/l}$ の範囲、特に $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ の範囲であることが望ましい。何故なら、リチウム塩の含有量が 0.1 mol/l 未満であると、非水電解質の抵抗が大きすぎ、電池の充放電効率が低下し、逆にリチウム塩の含有量が 3 mol/l を越えると、非水電解質の融点が上昇し、常温で液状を保つのが困難となるからである。

【0012】

負極活物質は、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{L}_y\text{O}_4$ (LはBe、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Au、Hg又はPbを含む1種以上の元素、 $4/3 < x < 7/3$ 、 $0 < y < 5/3$) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を含有していることを特徴とし、これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0013】

正極活物質としては、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して4.5Vよりも貴となる物質が用いることが好ましく、例えば、 LiCoVO_4 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 LiNiVO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$ などを用いることができる。特に、 $\text{Li}_m[\text{Ni}_{2-n}\text{M}_n\text{O}_4]$ (Mは1種以上の遷移金属であってNi以外の元素、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < m + n < 1$) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体が好ましい。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0014】

なお、本発明における非水電解質は、リチウム塩及び常温溶融塩の他に、高分子を複合化させることによって、ゲル状に固体化して用いてもよい。上記高分子としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデンなどや、各種の、アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、アクリルアミド系モノマー、アリル系モノマー、スチレン系モノマーなどのモノマーの重合体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0015】

10

20

30

40

50

また、本発明における非水電解質は、リチウム塩及び常温熔融塩の他に、常温で液状である有機溶媒を含有してもよい。該有機溶媒としては、一般に、リチウム二次電池用電解液に使用される有機溶媒を使用でき、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、
 -
 ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。但し、これらの有機溶媒を多量に含有させるのは好ましくない。何故なら、上記有機溶媒の添加量が多すぎると、上記有機溶媒の前述したような引火性のために、非水電解質が引火性を帯び、十分な安全性が得られなくなる可能性があるからである。なお、リチウム二次電池用電解液に一般に添加される難燃性溶媒である、リン酸エス
 テルを、用いることもできる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーフルオロエチル）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、
 単独で用いてもよく、又は２種以上混合して用いてもよい。

10

【００１６】

請求項１記載の発明においては、非水電解質が、常温熔融塩を主構成成分として含有しているので、常温熔融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性を確実に備えたものとなる。従って、そのような非水電解質を備えた電池は、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性及び高温環境下における安全性が、優れたものとなる。

20

【００１７】

しかも、負極が、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して１Ｖよりも貴となる負極活物質を含有しているので、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が、金属リチウムや炭素材料中のリチウムに比較して低くなる。そのため、電解質などを還元分解する作用が非常に小さくなる。従って、電池におけるサイクル特性や充放電効率特性が優れたものとなる。

【００１８】

更に、正極が、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して４．５Ｖよりも貴となる正極活物質を含有していることで、上述の負極活物質を用いた場合でも、３Ｖ以上の作動電圧を有することとなる。従って、電池におけるエネルギー密度が優れたものとなる。

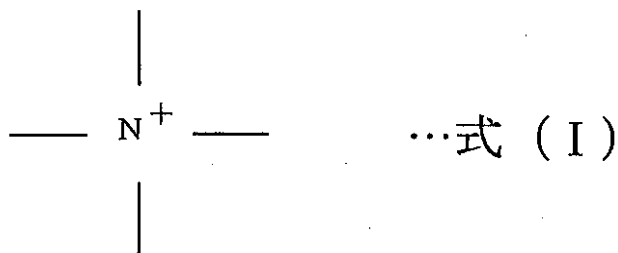
30

【００１９】

請求項２記載の発明は、請求項１記載の発明において、常温熔融塩が、式（Ⅰ）で示される骨格を有する４級アンモニウム有機物カチオンを有するものである。

【００２０】

【化３】



40

【００２１】

式（Ⅰ）で示される骨格を有する４級アンモニウム有機物カチオンとしては、ジアルキルイミダゾリウムイオン、トリアルキルイミダゾリウムイオンなどのイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、アルキルピリジニウムイオン、ピラゾリウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピペリジニウムイオンなどが挙げられる。特に、式（Ⅱ）で

50

示される骨格を有するイミダゾリウムカチオンが好ましい。

【0022】

なお、テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、トリメチルエチルアンモニウムイオン、トリメチルプロピルアンモニウムイオン、トリメチルヘキシルアンモニウムイオン、テトラベンチルアンモニウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

また、アルキルピリジニウムイオンとしては、N - メチルピリジニウムイオン、N - エチルピリジニウムイオン、N - プロピルピリジニウムイオン、N - ブチルピリジニウムイオン、1 - エチル - 2 - メチルピリジニウムイオン、1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウムイオン、1 - ブチル - 2, 4 - ジメチルピリジニウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

なお、これらのカチオンを有する常温熔融塩は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0025】

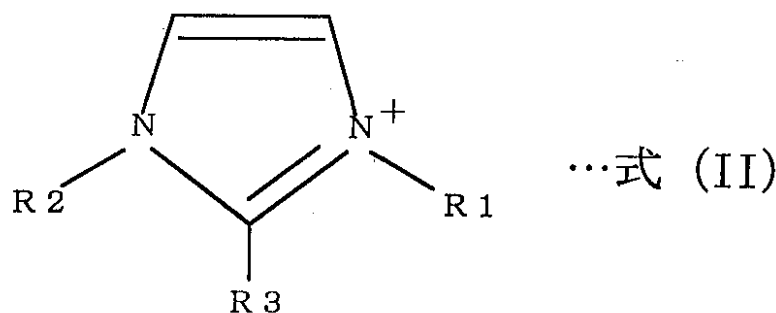
請求項2記載の発明においては、常温熔融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性が、効果的に発揮される。

【0026】

請求項3記載の発明は、請求項2記載の発明において、常温熔融塩が、式(II)で示される骨格を有するイミダゾリウムカチオンを有するものである。

【0027】

【化4】



(R1, R2 : C_nH_{2n+1} , $n=1\sim6$

R3 : H又は C_nH_{2n+1} , $n=1\sim6$)

【0028】

イミダゾリウムカチオンにおいて、ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1, 3 - ジメチルイミダゾリウムイオン、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムイオン、1 - メチル - 3 - エチルイミダゾリウムイオン、1 - メチル - 3 - ブチルイミダゾリウムイオン、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられ、トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウムイオン、1, 2 - ジメチル - 3 - エチルイミダゾリウムイオン、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムイオン、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

なお、これらのカチオンを有する常温熔融塩は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0030】

請求項3記載の発明においては、常温溶融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性が、効果的に発揮され、しかも、非水電解質中のリチウムイオンの移動度が充分に得られる。

【0031】

請求項1記載の発明において、負極活物質の主成分は、 $Li_xTi_{5/3-y}L_yO_4$ (Lは置換元素、 $4/3 \leq x \leq 7/3$ 、 $0 \leq y \leq 5/3$)で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体である。

【0032】

ここで、置換元素Lとしては、具体的には、Be、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Au、Hg、Pbなどが挙げられる。この負極活物質は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

10

【0033】

本発明においては、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約1.5V貴となり、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が、金属リチウムや炭素材料中のリチウムに比較して低くなり、電解質などを還元分解する作用が非常に小さくなると考えられる。その結果、サイクル特性や充放電効率特性が更に良好となる。

【0034】

請求項5記載の発明は、請求項1記載の発明において、正極活物質の主成分が、 $Li_m[Ni_{2-n}M_nO_4]$ (Mは1種以上の遷移金属であってNi以外の元素、 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0.75 \leq n \leq 1.80$)で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体であるものである。

20

【0035】

$Li_m[Ni_{2-n}M_nO_4]$ (Mは1種以上の遷移金属であってNi以外の元素、 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0.75 \leq n \leq 1.80$)で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体において、置換元素Mとしては、Mn、Co、Zn、Fe、Vなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。この正極活物質は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

30

【0036】

請求項5記載の発明においては、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約4.7~4.8V貴となるので、負極活物質として負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約1.5V貴となるようなものを用いた場合でも、正極が約3.2~3.3Vの作動電圧を有することとなり、その結果、優れたエネルギー密度が得られることとなる。

【0037】

なお、上記正極活物質である $Li_m[Ni_{2-n}M_nO_4]$ は、 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0.75 \leq n \leq 1.80$ であってスピネル型構造を有しているので、安定した結晶構造を有している。

【0038】

【発明の実施の形態】

40

以下に、本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明はこれらの記述に限定されるものではない。

【0039】

(参考例1) 図1は本発明の非水電解質リチウム二次電池の断面図である。この非水電解質リチウム二次電池は、正極1、負極2、及びセパレータ3からなる極群4と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム6とで構成されている。正極1は正極合剤11が正極集電体12の一面に塗布されて構成されており、負極2は負極合剤21が負極集電体22の一面に塗布されて構成されている。非水電解質は極群4に含浸されている。金属樹脂複合フィルム6は、極群4を覆い、その四方が熱溶着されて極群4を封止している。

【0040】

50

次に、上記構成の非水電解質リチウム二次電池の製造方法を説明する。

正極 1 は次のようにして得た。

即ち、まず、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、 MnCO_3 と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを混合し、750 の乾燥空気雰囲気下で20時間熱処理し、正極活物質である $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を得た。なお、得られた $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ は、結晶がスピネル構造を有していた。

次に、正極活物質である $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と、導電剤であるアセチレンブラックとを混合し、更にこれに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN - メチル - 2 - ピロリドン溶液を混合し、この混合物を、アルミ箔からなる正極集電体 12 の一面に塗布した後、乾燥し、混合物の厚みが0.1mmとなるようにプレスした。こうして、正極集電体 12 に正極合剤 11 が塗布されてなる正極 1 を得た。

10

【0041】

負極 2 は次のようにして得た。

即ち、まず、 TiO_2 と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを混合し、900 の酸化雰囲気下で10時間熱処理し、負極活物質である $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を得た。なお、得られた $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ は、結晶がスピネル構造を有していた。

次に、負極活物質である $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ と、導電剤であるケッチェンブラックとを混合し、更にこれに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN - メチル - 2 - ピロリドン溶液を混合し、この混合物を、アルミ箔からなる負極集電体 22 の一面に塗布した後、乾燥し、混合物の厚みが0.1mmとなるようにプレスした。こうして、負極集電体 22 に負極合剤 21 が塗布されてなる負極 2 を得た。

20

【0042】

極群 4 は、正極合剤 11 と負極合剤 21 とを対向させ、その間に、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ 3 を配し、負極 2、セパレータ 3、及び正極 1 を積層することによって、構成した。

【0043】

非水電解質は次のようにして得た。即ち、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムイオン (EMI^+) とテトラフルオロボウ酸イオン (BF_4^-) とからなる常温溶融塩 ($\text{EMI} \text{BF}_4$) 1 リットルに、1 モルの LiBF_4 を溶解させた。

【0044】

そして、非水電解質に極群 4 を浸漬させることにより、極群 4 に非水電解質を含浸させた。

30

【0045】

こうして得た電池を参考電池 A と称する。参考電池 A の設計容量は、10mAh である。

【0046】

(参考例 2) 非水電解質として、N - ブチルピリジニウムイオン (BPy^+) と BF_4^- とからなる常温溶融塩 ($\text{BPy} \text{BF}_4$) 1 リットルに、1 モルの LiBF_4 を溶解したものをを用い、その他は本発明電池 A と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を参考電池 B と称する。

【0047】

(実施例 3)

負極活物質として $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{B}_{1/3}\text{O}_4$ を用い、その他は本発明電池 A と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を本発明電池 C と称する。

40

【0048】

(比較例 1)

非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 1 : 1 で混合してなる混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiBF_4 を溶解したものをを用い、その他は本発明電池 A と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池 D と称する。

【0049】

(比較例 2)

50

正極活物質として LiCoO_2 を用い、その他は本発明電池 A と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池 E と称する。

【0050】

(比較例3)

負極活物質としてグラファイトを用い、その他は本発明電池 A と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池 F と称する。

【0051】

(性能試験)

(1) 充放電サイクル試験

参考電池 A、B、本発明電池 C 及び比較電池 D、E、F について、充放電サイクル試験を行った。

10

【0052】

[試験条件] 試験温度は 20°C とした。充電は、電流 1mA 、参考電池 A、B、本発明電池 C 及び比較電池 D の終止電圧 3.5V 、比較電池 E の終止電圧 2.6V 、比較電池 F の終止電圧 5.0V で、定電流充電とした。放電は、電流 1mA 、本発明電池 A、B、C 及び比較電池 D の終止電圧 2.7V 、比較電池 E の終止電圧 1.5V 、比較電池 F の終止電圧 4.2V で、定電流放電とした。

【0053】

[結果] 図2は参考電池 A 及び比較電池 E、F のサイクル初期の充電カーブを示し、図3は参考電池 A 及び比較電池 E、F のサイクル初期の放電カーブを示し、図4は参考電池 A、B、本発明電池 C 及び比較電池 D、E の充放電サイクル特性を示す。なお、電池設計容量との比率を放電容量(%)とした。

20

【0054】

図2及び図3からわかるように、比較電池 E では、略 100% の放電容量が得られ、充放電効率も略 100% が得られるが、放電平均電圧が 2.1V と低かった。比較電池 F では、放電平均電圧は 4.5V と高いが、略 80% の放電容量しか得られず、充放電効率も 85% 程度しか得られなかった。これに対し、参考電池 A では、略 100% の放電容量が得られ、充放電効率も略 100% が得られ、しかも、放電平均電圧も 3.2V と高かった。

【0055】

一方、図4からわかるように、比較電池 F では、充放電初期でも略 80% の放電容量しか得られず、更にサイクルが経過すると急激に放電容量が低下し、30サイクル目には放電容量が 60% を下回った。比較電池 D では、充放電初期には略 100% の放電容量が得られるが、サイクルが経過すると徐々に放電容量が低下し、100サイクル目には放電容量が 60% を下回った。これに対し、参考電池 A、B、本発明電池 C 及び比較電池 E では、充放電初期から略 100% の放電容量が得られるだけでなく、200サイクル経過後も 80% 以上の放電容量が保持された。

30

【0056】

これらの原因は、次のように考えられる。

比較電池 F では、負極活物質に炭素材料の1つであるグラファイトを用いているので、負極の作動電位が、金属リチウムの電位(水溶液の場合 - 3.045V vs. NHE) と同等であり、非常に卑である。そのため、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が高く、電解質中の4級アンモニウム有機物カチオンや負極活物質そのものが還元分解されてしまい、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

40

【0057】

比較電池 D では、非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 $1:1$ で混合してなる混合溶媒1リットルに1モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いているにも拘らず、正極活物質に $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いているので、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約 4.7V 貴となり、非常に貴である。そのため、電池の充電状態において非水電解質中の溶媒が酸化分解されてしまい、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

50

【 0 0 5 8 】

これに対し、参考電池 A、B、本発明電池 C 及び 比較電池 E では、負極活物質に $\text{Li}_{x/3-y}\text{Ti}_{5/3-y}\text{O}_4$ で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を用いているので、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約 1.5 V 貴となり、そのため、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が金属リチウムや炭素材料中のリチウムと比較して低くなり、電解質などを還元分解する作用が非常に小さい。その結果、良好なサイクル特性や充放電効率特性が得られる。

【 0 0 5 9 】

しかし、比較電池 E では、正極活物質に LiCoO_2 を用いているので、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約 3.8 V 貴となり、電池の平均放電電圧が 2.1 V と低くなり、そのため、エネルギー密度が低くなる。従って、比較電池 E は好ましくない。

10

【 0 0 6 0 】

これに対し、参考電池 A、B、本発明電池 C 及び 比較電池 D、F では、正極活物質に $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いているので、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約 4.7 V 貴となり、電池の平均放電電圧が、参考電池 A、B、本発明電池 C 及び 比較電池 D では 3.2 V、比較電池 F では 4.5 V と、高くなり、そのため、高いエネルギー密度が得られる。

【 0 0 6 1 】

(2) 高温保存試験 参考電池 A、B、本発明電池 C 及び 比較電池 D、E、F について、高温保存試験を行った。

20

【 0 0 6 2 】

[試験条件]

上記充放電サイクル試験と同様の条件で初期容量の確認を行った電池を、上記充放電サイクル試験の充電条件で充電した後、100 で 3 時間保存した後に室温で 21 時間保存するという高温保存サイクルを 30 日間繰り返した。そして、上記充放電サイクル試験の条件で保存後の放電容量を測定し、自己放電率を求めると共に、電池厚さの変化を測定した。なお、自己放電率は式 (A) により算出し、電池厚さ変化は式 (B) により算出した。

【 0 0 6 3 】

【 数 1 】

30

$$\text{自己放電率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{高温保存後の放電容量}}{\text{高温保存前の放電容量}} \right) \times 100 \cdots \text{式 (A)}$$

【 0 0 6 4 】

【 数 2 】

$$\text{電池厚さ変化 (\%)} = \frac{\text{高温保存後の電池厚さ}}{\text{高温保存前の電池厚さ}} \times 100 \cdots \text{式 (B)}$$

40

【 0 0 6 5 】

[結果] 表 1 は高温保存試験の結果を示す。表 1 からわかるように、比較電池 D では、自己放電率が高いだけでなく、電池厚さも大きく変化した。これに対し、参考電池 A、B、本発明電池 C 及び 比較電池 E、F では、自己放電率が比較的低いだけでなく、電池厚さの変化も殆どなかった。

【 0 0 6 6 】

50

【表 1】

電池	保存前放電容量	自己放電率	電池厚さ変化
参考電池 A	9.7mAh	11.8%	+10%
参考電池 B	9.5mAh	15.3%	+15%
本発明電池 C	10.1mAh	10.8%	+5%
比較電池 D	9.8mAh	60.5%	+320%
比較電池 E	9.7mAh	12.2%	+10%
比較電池 F	8.2mAh	25.8%	+30%

【0067】

10

(3) 加熱試験

参考電池 A、B、本発明電池 C 及び比較電池 D、E、F について、加熱試験を行った。

【0068】

[試験条件]

上記充放電サイクル試験と同様の条件で初期容量の確認を行った電池を、10mAで9時間強制的に過充電後、ガスバーナー上約2cmの位置で燃焼させた。

【0069】

[結果] 比較電池 D では、アルミラミネートフィルムが燃焼すると共に、電解質に引火して爆発的に燃焼した。しかし、参考電池 A、B、本発明電池 C 及び比較電池 E、F では、アルミラミネートフィルムは燃焼したが、電解質の燃焼は生じなかった。

20

【0070】

比較電池 D では、非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 1:1 で混合してなる混合溶媒 1 リットルに 1 モルの $LiBF_4$ を溶解したものをを用いており、これらの有機溶媒が、揮発しやすく、高温保存下で容易に気体となるので、自己放電率が高いだけでなく、電池厚さが大きく変化する。しかも、これらの有機溶媒は引火性が高いので、加熱試験によって容易に非水電解質が燃焼してしまう。従って、比較電池 D では、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性や高温環境下における安全性が充分ではない。

【0071】

これに対し、参考電池 A、B、本発明電池 C 及び比較電池 E、F では、非水電解液として、 $EMI BF_4$ や $BPy BF_4$ のような常温溶融塩を用いている。これらの常温溶融塩は、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく、高温保存によっても気体化することは殆どない。それ故、これらの電池では、自己放電率が比較的低いだけでなく、電池厚さの変化も殆どない。しかも、これらの常温溶融塩は、難燃性又は不燃性を有するので、これらの電池では、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性及び高温環境下における安全性が、優れている。

30

【0072】

(結論) 以上の効果を相乗的に得ることができるため、参考電池 A、B、本発明電池 C は、比較電池 D、E、F に比較して、高い安全性と優れた電池性能を有している。

【0073】

40

【発明の効果】

請求項 1 記載の発明によれば、非水電解質が常温溶融塩を主構成成分として含有しているので、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や、高温環境下において、高い安全性を発揮できる。

【0074】

しかも、負極が、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して 1V よりも貴となる負極活物質を、含有しているので、優れたサイクル特性や充放電効率特性を発揮できる。さらに自己放電率を低くできる。

【0075】

更に、正極が、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して 4.5V よりも貴となる正

50

極活物質を、含有しているので、優れたエネルギー密度を得ることができる。

【 0 0 7 6 】

請求項 2 記載の発明によれば、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や、高温環境下において、高い安全性を効果的に発揮できる。

【 0 0 7 7 】

請求項 3 記載の発明によれば、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や、高温環境下において、高い安全性をより効果的に発揮でき、更に、非水電解質中のリチウムイオンの移動度を十分に得ることができる。

【 0 0 7 9 】

請求項 5 記載の発明によれば、より優れたエネルギー密度を得ることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例に係る非水電解質リチウム二次電池の断面図である。

【図 2】 参考電池 A 及び比較電池 E、F のサイクル初期の充電カーブを示す図である。

【図 3】 参考電池 A 及び比較電池 E、F のサイクル初期の放電カーブを示す図である。

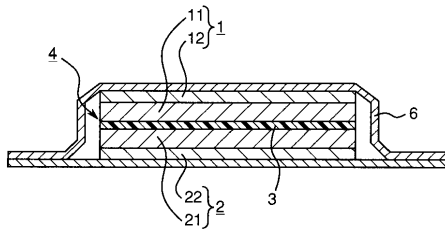
【図 4】 参考電池 A、B、本発明電池 C 及び比較電池 D、E、F の充放電サイクル特性を示す図である。

【符号の説明】

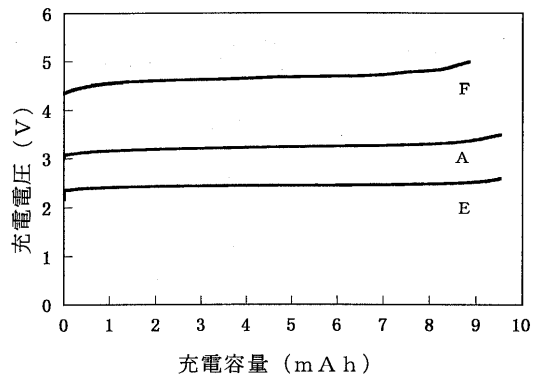
- 1 正極
- 1 1 正極合剤
- 1 2 正極集電体
- 2 負極
- 2 1 負極合剤
- 2 2 負極集電体
- 3 セパレータ
- 4 極群
- 6 金属樹脂複合フィルム

20

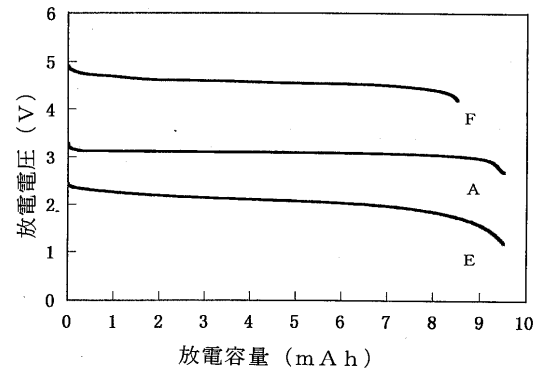
【図 1】



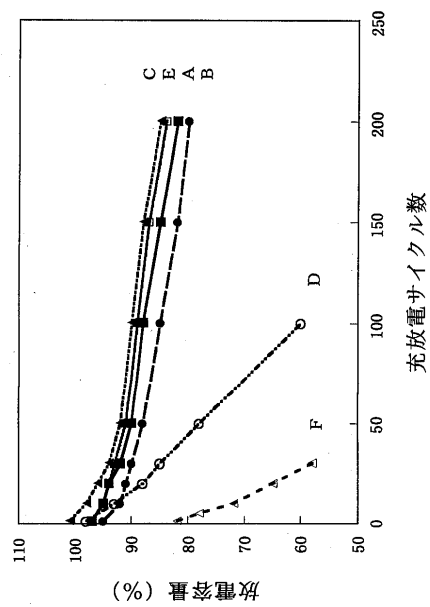
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 井口 隆明
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション内
- (72)発明者 井土 秀一
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション内
- (72)発明者 佐野 茂
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション内
- (72)発明者 竹内 健一
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション内

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特開平11-086905(JP, A)
特開平10-092467(JP, A)
特開平11-260400(JP, A)
特開2000-100434(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0567
H01M 4/485
H01M 10/05
H01M 10/0585