

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6613474号
(P6613474)

(45) 発行日 令和1年12月4日(2019.12.4)

(24) 登録日 令和1年11月15日(2019.11.15)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 10/36	(2010.01)
HO 1 M 4/66	(2006.01)
HO 1 G 11/60	(2013.01)
HO 1 G 11/62	(2013.01)
	HO 1 M 10/36
	HO 1 M 4/66
	HO 1 G 11/60
	HO 1 G 11/62

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-5505 (P2016-5505)
(22) 出願日	平成28年1月14日 (2016.1.14)
(65) 公開番号	特開2017-126500 (P2017-126500A)
(43) 公開日	平成29年7月20日 (2017.7.20)
審査請求日	平成30年4月24日 (2018.4.24)

前置審査

(73) 特許権者	504137912 国立大学法人 東京大学 東京都文京区本郷七丁目3番1号
(73) 特許権者	000003218 株式会社豊田自動織機 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
(74) 代理人	110000604 特許業務法人 共立
(72) 発明者	山田 淳夫 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
(72) 発明者	山田 裕貴 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】蓄電装置用水系電解液、及び当該水系電解液を含む蓄電装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドとリチウムビス(パーフルオロエタンスルホニル)アミドを併用し、水を溶媒として含む蓄電装置用電解液であって、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドとリチウムビス(パーフルオロエタンスルホニル)アミドの合計1molに対して溶媒量が4mol超~15mol以下であることを特徴とする、該電解液。

【請求項 2】

リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドとリチウムビス(パーフルオロエタンスルホニル)アミドを併用し、水を溶媒として含む蓄電装置用電解液であって、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドとリチウムビス(パーフルオロエタンスルホニル)アミドの合計の濃度が2.5~4.5mol/Lであることを特徴とする、該電解液。

10

【請求項 3】

正極、負極、及び、請求項1又は2に記載の蓄電装置用電解液を有するリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

アルミニウム製の集電体を具備する、請求項3に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

水及びリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを含み、前記リチウムビ

20

ス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド 1 mol に対して前記水の量が 4 mol 超 ~ 15 mol 以下である電解液と、正極及び負極とを有する電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】

水及びリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを含み、前記リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドの濃度が 2.5 ~ 4.5 mol/L である電解液と、正極及び負極とを有する電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電装置用の水系電解液、及び当該水系電解液を含む蓄電装置に関する。 10

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、従来の二次電池と比較して大きな理論エネルギー密度を有していることから、携帯機器や電気自動車用のバッテリーとして広く用いられている。従来のリチウムイオン二次電池では、高エネルギー密度を達成するため、約 4 V の電圧でも分解しない有機溶媒系の電解液が使用されている。そのような有機溶媒としては、典型的には、エチレンカーボネートやジエチルカーボネート等が主として用いられている（特許文献 1）。

【0003】

しかし、有機溶媒は一般に可燃性であり、特に自動車や電力貯蔵用途の大型二次電池では安全性の確保が重要課題となっている。また有機溶媒溶液のイオン伝導度は水溶液と比べると極めて低く、急速な充電・放電特性が十分ではない点も問題となっている。一方で、このような問題に鑑みて、水溶液を電解液として用いた水系リチウムイオン二次電池の研究が行われてきているが、水は理論的には 1.23 V の電圧で分解してしまうため、当該電圧以上の高電圧でも安定作動する水系リチウムイオン二次電池はこれまでに達成されていない。 20

【0004】

キャパシタは、電極表面に対する電解液中のイオンの吸着又は脱離により、電荷を蓄え又は電荷を放出する蓄電装置である。キャパシタにおいては、電解液に有機溶媒と 4 級アンモニウム塩等を用いる有機溶媒系キャパシタと、電解液の溶媒に水を用いる水系キャパシタに大別される。 30

【0005】

キャパシタに蓄えられる電荷量は、静電容量と電圧の積で表される。そして、水系キャパシタにおいては、水の耐電圧の関係で電圧の上限が制限されるため、電荷量の増大のためには、静電容量を増加させる検討を行うのが一般的である。

【0006】

実際に、特許文献 2 では、キャパシタの電極に用いる活性炭の細孔径及び比表面積を最適化して、静電容量を増加させる水系キャパシタの技術が開示されている。

【0007】

しかし、上述したように、水の耐電圧が低いため、高電圧で安定作動する水系キャパシタの実用化は困難であった。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開平 9 - 22722

【特許文献 2】特開 2007 - 112704

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで、本発明は、リチウムイオン二次電池等の二次電池及びキャパシタなどの蓄電装 50

置における新たな水系電解液を提供すること、並びに、比較的高電圧でも安定作動する水系電解液を用いた蓄電装置を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、アルカリ金属塩 1 mol に対して溶媒の量が 4 mol 以下である、高濃度のアルカリ金属塩を含む水溶液である電解液が、純水の理論電位窓（安定電位領域）である 1.23 V を大きく超える 2 V 以上の電位窓を有すること、及び、かかる電解液を用いる水系蓄電装置が高い電圧下で可逆的に動作できることを見出した。その技術内容は、特願2015-4889で報告中である。

10

【0011】

本発明者のさらなる検討の結果、前段落に記載の濃度以外の水溶液であっても、 1.23 V を超える電位窓を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明の電解液は、水を溶媒として含む蓄電装置用電解液であって、アルカリ金属塩 1 mol に対して溶媒量が 4 mol 超~ 15 mol 以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、高濃度のアルカリ金属塩、特に有機アニオンとアルカリ金属カチオンとのアルカリ金属塩を含む水溶液を電解液として用いることによって、従来の水系電解液では困難であった 1.23 V を超える高電圧でも安定作動する水系電解液を用いたリチウムイオン二次電池やナトリウムイオン二次電池等の二次電池やキャパシタなどの水系蓄電装置を提供することができる。

20

【0014】

加えて、本発明の電解液は、極めて安価な溶媒である水と、従来の電解液中における成分として用いられているLiTFSI等の有機塩の組み合わせによる電解液であることから、そのコスト面でも優れており、さらに、後述の実施例で示すように、既存の有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池やキャパシタとして実用化されている電極構成に対して適用可能であるため、その実用化への障壁は極めて低いものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】評価例3におけるイオン伝導度の結果を示すグラフである。

【図2】評価例4におけるサイクリックボルタンメトリーの結果を示すグラフである。

【図3】評価例5における電気二重層キャパシタ評価の結果を示すグラフである。

【図4】評価例6におけるサイクリックボルタンメトリーの結果を示すグラフである。

【図5】評価例7において、製造例17の電解液を具備するセルのサイクリックボルタンメトリーの結果を示すグラフである。

【図6】評価例7において、製造例20の電解液を具備するセルのサイクリックボルタンメトリーの結果を示すグラフである。

40

【図7】評価例7において、製造例21の電解液を具備するセルのサイクリックボルタンメトリーの結果を示すグラフである。

【図8】評価例7において、製造例22の電解液を具備するセルのサイクリックボルタンメトリーの結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施形態について説明する。本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更し実施することができる。

【0017】

50

1. 電解液

(1) 溶媒

本発明の蓄電装置用電解液(以下、単に「本発明の電解液」ということがある。)は、水系電解液であることを特徴とする。したがって、本発明の蓄電装置用電解液において用いられる主溶媒は、水である。ただし、溶媒を、水及びその他の非水溶媒を含む混合溶媒とすることも可能である。そのような非水溶媒は、水に可溶なものであり、例えば、メタノール等のアルコール類、並びに、アセトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、又は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類等の非プロトン性極性溶媒を挙げることができる。かかる混合溶媒の場合でも、水の割合は体積比で90%以上であることが好ましい。10

【0018】

(2) アルカリ金属塩

本発明の蓄電装置用電解液において用いられるアルカリ金属塩は、好ましくは、リチウム塩、ナトリウム塩であるが、マグネシウム等第2族に属する金属の塩も用いることができる。アルカリ金属塩のカチオン種は、本発明の電解液を用いる蓄電装置の電荷担体の種類に応じて、選択すればよい。例えば、二次電池がリチウマイオン二次電池の場合にはリチウム塩が好ましく、二次電池がナトリウマイオン二次電池の場合にはナトリウム塩が好ましい。また、2種類以上のアルカリ金属塩を組み合わせた混合物を用いることもできる。20

【0019】

当該アルカリ金属塩を構成するアニオンは、好ましくは炭素原子を構造内に含む有機アニオンである。

【0020】

有機アニオンとしては、下記一般式(1)～一般式(3)で表されるものが好ましい。



(R¹、R²は、それぞれ独立に、アルキル基又はハロゲン置換アルキル基から選択される。R¹及びR²は互いに結合して環を形成してもよい。)



(R³は、アルキル基又はハロゲン置換アルキル基から選択される。)



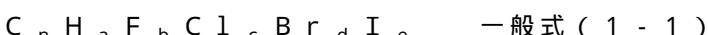
(R⁴は、アルキル基又はハロゲン置換アルキル基から選択される。)

【0021】

上記一般式(1)～一般式(3)において、アルキル基又はハロゲン置換アルキル基の炭素数nは、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2がさらに好ましい。ハロゲン置換アルキル基のハロゲンとしては、フッ素が好ましい。ハロゲン置換アルキル基におけるハロゲン置換数は、もとのアルキル基の水素の数以下である。

【0022】

R¹～R⁴は、それぞれ、以下の一般式(1-1)で表される。



(nは1以上の整数である。a、b、c、d、eは0以上の整数である。2n+1=a+b+c+d+eを満足する。)

【0023】

一般式(1-1)において、耐酸化性の観点から、aは小さい方が好ましく、a=0がより好ましく、2n+1=bが最も好ましい。

【0024】

有機アニオンとしては、フルオロアルキル基を有する有機アニオンが好ましい。例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(TFDA; [N(CF₃SO₂)₂]⁻)やビス(パーカーフルオロエタンスルホニル)アミド(BETA; [N(C₂F₅SO₂)₂]⁻)、(パーカーフルオロエタンスルホニル)(トリフルオロメタンスルホニル)アミ

20

30

40

50

$\text{D} ([\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-)$ が好適である。

【0025】

したがって、当該アルカリ金属塩の具体例としては、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(LiTFS_A)、リチウムビス(パーフルオロエタンスルホニル)アミド(LiBETA)、リチウム(パーフルオロエタンスルホニル)(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ナトリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(NaTFS_A)、ナトリウムビス(パーフルオロエタンスルホニル)アミド(NaBETA)、及びナトリウム(パーフルオロエタンスルホニル)(トリフルオロメタンスルホニル)アミドが挙げられる。

【0026】

他の好適な有機アニオンとしては、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2^-$ を例示できる。

【0027】

他のアルカリ金属塩の具体例としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{Na}$ を例示できる。

【0028】

また、本発明の蓄電装置用電解液は、比較的高濃度のアルカリ金属塩を含むことを特徴とするものである。これによって、従来は、水系電解液では可逆的に作動し得なかった電極構成においても、高い電圧を発生する二次電池などの蓄電装置を実現することができる。

【0029】

本発明の電解液中におけるアルカリ金属塩と溶媒の混合比は、アルカリ金属塩1molに対して溶媒4mol超~15mol以下であり、好ましくは、溶媒4mol超~10mol以下である。

【0030】

また、本明細書の記載から、本発明の電解液の一態様は、水を溶媒として含む蓄電装置用電解液であって、アルカリ金属塩の濃度が2.5~4.5mol/Lであると表現することもできる。アルカリ金属塩の濃度は、イオン伝導度の観点からは、2.5~4.0mol/Lが好ましく、2.5~3.5mol/Lがより好ましい。また、アルカリ金属塩の濃度は、低温での安定性の観点からは、2.6~4.1mol/Lが好ましく、3.1~3.6mol/Lがより好ましい。総合的に考察すると、アルカリ金属塩の濃度は、3.1~3.5mol/Lの範囲内が特に好ましい。

【0031】

さらに、本明細書の記載から、本発明の電解液の他の態様として、水を溶媒として含む蓄電装置用電解液であって、アルカリ金属塩1molに対して水の量が4mol超~15mol以下であるものを把握することもできる。

【0032】

本発明の蓄電装置用電解液は、比較的高濃度のアルカリ金属塩を用いることにより、純水の電位窓(安定電位領域)を超える電位窓を有し、好ましくは1.2V以上、より好ましくは1.3V以上、さらに好ましくは1.5V程度の電位窓を有する。

【0033】

上述したアルカリ金属塩に加えて、当該技術分野において公知の支持電解質を含むことができる。そのような支持電解質は、例えば、二次電池がリチウムイオン二次電池である場合には、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiNO₃、LiCl、Li₂SO₄及びLi₂S等及びこれらの任意の組み合わせから選択されるものが挙げられる。

【0034】

(3) その他の成分

また、本発明の蓄電装置用電解液は、その機能の向上等の目的で、必要に応じて他の成分を含むこともできる。他の成分としては、例えば、従来公知の過充電防止剤、脱酸剤、

10

20

30

40

50

高温保存後の容量維持特性およびサイクル特性を改善するための特性改善助剤が挙げられる。

【0035】

当該電解液が過充電防止剤を含有する場合、電解液中の過充電防止剤の含有量は、0.01～5質量%であることが好ましい。電解液に過充電防止剤を0.1質量%以上含有させることにより、過充電による蓄電装置の破裂・発火を抑制することがさらに容易になり、蓄電装置をより安定に使用できる。

【0036】

高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための特性改善助剤としては、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタルコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペニタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシリジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、N,N-ジメチルメタンスルホニアミド、N,N-ジエチルメタンスルホニアミド等の含硫黄化合物などが挙げられる。これら特性改善助剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。電解液が特性改善助剤を含有する場合、電解液中の特性改善助剤の含有量は、0.01～5質量%であることが好ましい。

10

20

【0037】

2. 蓄電装置

本発明の蓄電装置は、正極及び負極と、本発明の電解液を備えるものである。蓄電装置としては、二次電池、キャパシタを例示できる。

【0038】

(1) 負極

本発明の蓄電装置における負極としては、当該技術分野において公知の電極構成を用いることができる。例えば、蓄電装置がリチウムイオン二次電池の場合には、電気化学的にリチウムイオンを吸収・放出できる負極活物質を含む電極が挙げられる。このような負極活物質としては、公知のリチウムイオン二次電池用負極活物質を用いることができ、例えば、天然グラファイト（黒鉛）、高配向性グラファイト（Highly Oriented Pyrolytic Graphite；HOPG）、非晶質炭素等の炭素質材料が挙げられる。さらに他の例として、リチウム元素を含む合金や金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物のような金属化合物が挙げられる。例えば、リチウム元素を有する合金としては、例えばリチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。また、リチウム元素を有する金属酸化物としては、例えばチタン酸リチウム（Li₄Ti₅O₁₂等）等を挙げることができる。また、リチウム元素を含有する金属窒化物としては、例えばリチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。さらに、硫黄系化合物を例示することもできる。また、鉄や亜鉛などの金属を負極に用いてもよい。これら負極活物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、リチウムイオン二次電池の場合の負極活物質としては、チタン酸リチウムが好ましい。

30

40

【0039】

蓄電装置がナトリウムイオン二次電池の場合には、電気化学的にナトリウムイオンを吸収・放出できる負極活物質を含む電極を用いることができ、例えば、上記のリチウム金属等に替えて、ナトリウム金属、又はナトリウム元素を含む合金や金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物のような金属化合物を用いることができる。

【0040】

蓄電装置が電気二重層キャパシタの場合は、分極性電極材料を負極に含む。分極性電極材料としては、通常の電気二重層キャパシタに用いられるものであればよく、種々の原料

50

から製造した活性炭を例示できる。活性炭は、比表面積の大きなものが好ましい。

【0041】

蓄電装置がリチウムイオンキャパシタ又はナトリウムイオンキャパシタの場合は、リチウムイオン又はナトリウムイオンを吸蔵及び放出し得る材料を負極に含む。当該材料として、天然黒鉛又は人造黒鉛などの黒鉛含有材料を例示できる。また、リチウムイオンなどのカチオンを挿入及び脱離して一定電位でレドックス容量を示す、チタン酸リチウムなどの材料を用いてもよい。負極活物質に酸化還元に寄与するイオンが含まれていない場合、たとえばリチウムイオンキャパシタの場合において、負極活物質にリチウムを含まない材料を用いる時には、金属リチウムやリチウムを多く含む化合物を負極もしくは正極に添加し、これらからリチウムを負極活物質に予めドープしたものを使用してもよい。

10

【0042】

蓄電装置が二次電池の場合、上記負極は、負極活物質のみを含有するものであっても良く、負極活物質の他に、導電性材料および結着材（バインダ）の少なくとも一方を含有し、負極合材として負極集電体に付着させた形態であるものであっても良い。例えば、負極活物質が箔状である場合は、負極活物質のみを含有する負極とすることができる。一方、負極活物質が粉末状である場合は、負極活物質および結着材（バインダ）を有する負極とすることができる。粉末状の負極活物質を用いて負極を形成する方法としては、ドクターブレード法や圧着プレスによる成型方法等を用いることができる。蓄電装置がキャパシタの場合も同様である。

【0043】

20

導電性材料としては、例えば、炭素材料、金属繊維等の導電性繊維、銅、銀、ニッケル、アルミニウム等の金属粉末、ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料を使用することができる。炭素材料として、黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、カーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー等を使用することができる。また、芳香環を含む合成樹脂、石油ピッチ等を焼成して得られたメソポーラスカーボンを使用することもできる。

【0044】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、エチレンテトラフルオロエチレン（E T F E）等のフッ素系樹脂、或いは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを好ましく用いることができる。負極集電体としては、銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、チタン、白金、ステンレススチール等の金属を主体とする棒状体、板状体、箔状体、網状体等を使用することができる。

30

【0045】

（2）正極

本発明の蓄電装置の正極としては、当該技術分野において公知の電極構成を用いることができる。例えば、蓄電装置がリチウムイオン二次電池の場合には、正極活物質としては、コバルト酸リチウム（Li Co O₂）、マンガン酸リチウム（Li Mn₂ O₄）、ニッケル酸リチウム（Li Ni O₂）、Li Ni_{0.5} Mn_{1.5} O₄ 等の1種類以上の遷移金属を含むリチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、金属酸化物、リン酸鉄リチウム（Li Fe P O₄）やピロリン酸鉄リチウム（Li₂ Fe P₂ O₇）などの1種類以上の遷移金属を含むリチウム含有ポリアニオン系化合物、硫黄系化合物（Li₂ S）などが挙げられる。当該正極には、導電性材料や結着剤を含有してもよい。

40

【0046】

また、正極活物質として酸素や酸化リチウムなどの酸素含有金属塩を採用してもよい。そして、かかる正極活物質を具備する正極は、かかる正極活物質における酸素の酸化還元反応を促進する触媒を含有してもよい。好ましい正極活物質としては、リチウムを過剰に含有する遷移金属酸化物（当該遷移金属は、例えばマンガン、コバルト、鉄、ニッケル、銅である。）を例示できる。また、大気中の酸素を効率よくレドックスさせて容量を取り出すための反応場を作り出すために、正極内に活性炭などの高比表面積材料を用いることもできる。

50

【0047】

蓄電装置がナトリウムイオン二次電池の場合にも、同様に公知の正極活物質を用いることができる。

【0048】

蓄電装置がキャパシタの場合は、分極性電極材料を正極に含有する。分極性電極材料としては、負極で説明したものを採用すればよい。また、分極性電極材料には、ポリアセニなどの導電性高分子や2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシリ(TEMPO)のようにアニオンの吸脱着により容量が大きくなるようなレドックスキャパシタに使われる材料を用いても良い。また、リチウムイオンなどのカチオンを挿入及び脱離して3V以上の一定電位でレドックス容量を示す、スピネル構造のマンガン酸リチウムやオリン構造のリン酸鉄リチウムなどの材料を含んでもよい。10

【0049】

導電性材料及び結着剤(バインダ)としては、上記負極と同様のものを用いることができる。

【0050】

酸素の酸化還元反応を促進する触媒として、MnO₂、Fe₂O₃、NiO、CuO、Pt、Co等を用いることができる。また、結着剤(バインダ)としては、上記負極と同様のバインダを用いることができる。

【0051】

正極集電体としては、ニッケル、アルミニウム、チタン、白金、ステンレススチール等の金属を主体とする棒状体、板状体、箔状体、網状体等を使用することができる。また、正極活物質が酸素の場合は、正極集電体としては、酸素の拡散を高めるため、メッシュ(グリッド)状金属、スポンジ状(発泡)金属、パンチドメタル、エクスパンディドメタル等の多孔体が使用される。金属は、例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレススチール等である。20

【0052】

(3)セパレータ

本発明の蓄電装置において用いられるセパレータとしては、正極層と負極層とを電気的に分離する機能を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂からなる多孔質シートや、不織布、ガラス纖維不織布等の不織布等の多孔質絶縁材料等を挙げることができる。30

【0053】

(4)形状等

本発明の蓄電装置の形状は、正極、負極、及び電解液を収納することができれば特に限定されるものではないが、例えば、円筒型、コイン型、平板型、ラミネート型等を挙げることができる。

【0054】

また、蓄電装置を収納するケースは、大気開放型のケースであっても良く、密閉型のケースであっても良い。40

【0055】

なお、正極活物質が酸素である空気電池の場合について説明すると、大気開放型の電池ケースは、大気が出入りできる通風口を有し、大気が正極と接触可能な電池ケースである。一方、電池ケースが密閉型電池ケースとしては、密閉型電池ケースに、気体(空気)の供給管および排出管を設けることが好ましい。この場合、供給・排出する気体は、乾燥気体であることが好ましく、なかでも、酸素濃度が高いことが好ましく、純酸素(99.99%)であることがより好ましい。また、放電時には酸素濃度を高くし、充電時には酸素濃度を低くすることが好ましい。

【0056】

なお、本発明の電解液及び二次電池は、二次電池としての用途に好適ではあるが、一次

1020304050

電池として用いることを除外するものではない。

【実施例】

【0057】

以下、実施例などにより本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0058】

(製造例1)

アルカリ金属塩としてのLiTFSaを水に溶解して、LiTFSaの濃度が5.13 mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例1の電解液とした。製造例1の電解液には、1molのLiTFSaに対して、水が2.7molで含まれる。

10

【0059】

(製造例2)

9容量部の製造例1の電解液と、1容量部の水を混合して、LiTFSaの濃度が4.62 mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例2の電解液とした。製造例2の電解液には、1molのLiTFSaに対して、水が3.9molで含まれる。

【0060】

(製造例3：実施例1)

8容量部の製造例1の電解液と、2容量部の水を混合して、LiTFSaの濃度が4.10 mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例3の電解液とした。製造例3の電解液には、1molのLiTFSaに対して、水が5.4molで含まれる。

20

【0061】

(製造例4：実施例2)

7容量部の製造例1の電解液と、3容量部の水を混合して、LiTFSaの濃度が3.59 mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例4の電解液とした。製造例4の電解液には、1molのLiTFSaに対して、水が7.3molで含まれる。

【0062】

(製造例5：実施例3)

6容量部の製造例1の電解液と、4容量部の水を混合して、LiTFSaの濃度が3.08 mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例5の電解液とした。製造例5の電解液には、1molのLiTFSaに対して、水が9.9molで含まれる。

30

【0063】

(製造例6：実施例4)

5容量部の製造例1の電解液と、5容量部の水を混合して、LiTFSaの濃度が2.57 mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例6の電解液とした。製造例6の電解液には、1molのLiTFSaに対して、水が13.5molで含まれる。

【0064】

(製造例7)

4容量部の製造例1の電解液と、6容量部の水を混合して、LiTFSaの濃度が2.05 mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例7の電解液とした。製造例7の電解液には、1molのLiTFSaに対して、水が18.9molで含まれる。

40

【0065】

(製造例8)

3容量部の製造例1の電解液と、7容量部の水を混合して、LiTFSaの濃度が1.54 mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例8の電解液とした。製造例8の電解液には、1molのLiTFSaに対して、水が28.0molで含まれる。

【0066】

(製造例9)

2容量部の製造例1の電解液と、8容量部の水を混合して、LiTFSaの濃度が1.03 mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例9の電解液とした。製造例9の電解液には、1molのLiTFSaに対して、水が46.0molで含まれる。

50

【0067】

(製造例10)

1容量部の製造例1の電解液と、9容量部の水を混合して、LiTFS Aの濃度が0.51mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例10の電解液とした。製造例10の電解液には、1molのLiTFS Aに対して、水が100.2molで含まれる。

【0068】

(製造例11：実施例5)

アルカリ金属塩としてのLiTFS Aを水に溶解して、LiTFS Aの濃度が3.68mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例11の電解液とした。製造例11の電解液には、1molのLiTFS Aに対して、水が6.9molで含まれる。

10

【0069】

(製造例12)

アルカリ金属塩としてのLiTFS Aを水に溶解して、LiTFS Aの濃度が1.00mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例12の電解液とした。製造例12の電解液には、1molのLiTFS Aに対して、水が47.4molで含まれる。

【0070】

(製造例13)

アルカリ金属塩としてのLiTFS Aを水に溶解して、LiTFS Aの濃度が2.00mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例13の電解液とした。製造例13の電解液には、1molのLiTFS Aに対して、水が19.6molで含まれる。

20

【0071】

(製造例14：実施例6)

アルカリ金属塩としてのLiTFS Aを水に溶解して、LiTFS Aの濃度が2.50mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例14の電解液とした。製造例14の電解液には、1molのLiTFS Aに対して、水が14.1molで含まれる。

【0072】

(製造例15：実施例7)

アルカリ金属塩としてのLiTFS Aを水に溶解して、LiTFS Aの濃度が3.00mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例15の電解液とした。製造例15の電解液には、1molのLiTFS Aに対して、水が10.4molで含まれる。

30

【0073】

(製造例16：実施例8)

アルカリ金属塩としてのLiTFS Aを水に溶解して、LiTFS Aの濃度が3.50mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例16の電解液とした。製造例16の電解液には、1molのLiTFS Aに対して、水が7.7molで含まれる。

【0074】

(製造例17：実施例9)

アルカリ金属塩としてのLiTFS Aを水に溶解して、LiTFS Aの濃度が4.00mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例17の電解液とした。製造例17の電解液には、1molのLiTFS Aに対して、水が5.7molで含まれる。

40

【0075】

(製造例18：実施例10)

アルカリ金属塩としてのLiTFS Aを水に溶解して、LiTFS Aの濃度が4.50mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例18の電解液とした。製造例18の電解液には、1molのLiTFS Aに対して、水が4.2molで含まれる。

【0076】

(製造例19)

アルカリ金属塩としてのLiTFS Aを水に溶解して、LiTFS Aの濃度が5.00mol/Lの水溶液を調製した。この水溶液を製造例19の電解液とした。製造例19の電解液には、1molのLiTFS Aに対して、水が2.9molで含まれる。

50

【0077】

(製造例20：実施例11)

アルカリ金属塩としてのLiTFSI及びLiBETAをモル比7:3で混合して混合物とし、当該混合物に水に加えて、(水のモル数)/(アルカリ金属塩モル数)の値が5となる水溶液を調製した。この水溶液を製造例20の電解液とした。

【0078】

(製造例21)

アルカリ金属塩としてのLiTFSI及びLiBETAをモル比7:3で混合して混合物とし、当該混合物に水に加えて、(水のモル数)/(アルカリ金属塩モル数)の値が50となる水溶液を調製した。この水溶液を製造例21の電解液とした。

10

【0079】

(製造例22)

アルカリ金属塩としてのLi₂SO₄に水に加えて、(水のモル数)/(アルカリ金属塩モル数)の値が19となる水溶液を調製した。この水溶液を製造例22の電解液とした。

【0080】

(製造例23：実施例12)

アルカリ金属塩としてのLiNO₃に水に加えて、(水のモル数)/(アルカリ金属塩モル数)の値が4.5となる水溶液を調製した。この水溶液を製造例23の電解液とした。

20

【0081】

電解液の一覧を表1に示す。空欄は未算出を意味する。

【0082】

【表1】

	アルカリ金属塩の種類	アルカリ金属塩の濃度	水／アルカリ金属塩のモル比
製造例1	L i T F S A	5.13mol/L	2.7
製造例2	L i T F S A	4.62mol/L	3.9
製造例3(実施例1)	L i T F S A	4.10mol/L	5.4
製造例4(実施例2)	L i T F S A	3.59mol/L	7.3
製造例5(実施例3)	L i T F S A	3.08mol/L	9.9
製造例6(実施例4)	L i T F S A	2.57mol/L	13.5
製造例7	L i T F S A	2.05mol/L	18.9
製造例8	L i T F S A	1.54mol/L	28.0
製造例9	L i T F S A	1.03mol/L	46.0
製造例10	L i T F S A	0.51mol/L	100.2
製造例11(実施例5)	L i T F S A	3.68mol/L	6.9
製造例12	L i T F S A	1.00mol/L	47.4
製造例13	L i T F S A	2.00mol/L	19.6
製造例14(実施例6)	L i T F S A	2.50mol/L	14.1
製造例15(実施例7)	L i T F S A	3.00mol/L	10.4
製造例16:実施例8	L i T F S A	3.50mol/L	7.7
製造例17(実施例9)	L i T F S A	4.00mol/L	5.7
製造例18(実施例10)	L i T F S A	4.50mol/L	4.2
製造例19	L i T F S A	5.00mol/L	2.9
製造例20(実施例11)	L i T F S A及び L i B E T A		5
製造例21	L i T F S A及び L i B E T A		50
製造例22	L i ₂ SO ₄		19
製造例23(実施例12)	L i N O ₃		4.5

【0083】

(評価例1: 示差走査熱量測定)

製造例1～製造例10の電解液につき、以下の方法で、示差走査熱量測定を行った。電解液をアルミニウム製のパンに入れ、該パンを密閉した。空の密閉パンを対照として、窒素雰囲気下、以下の温度プログラムで示差走査熱量分析を行った。示差走査熱量測定装置としてはD S C Q 2 0 0 0 (TAインスツルメント製)を使用した。

10

20

30

40

50

【0084】

温度プログラム

室温から -75 まで 5 / min. で降温して 10 分間保持 70 まで 5 / min. で昇温

【0085】

-75 から 70 まで 5 / min. で昇温したときの、DSC 曲線を観察した。結果を表2に示す。表2の融点とは、吸熱ピークのピーカップの温度である。

【0086】

【表2】

	水／アルカリ金属塩 のモル比	融点	吸熱ピーク 高さ
製造例1	2. 7	-8. 29°C	16. 14
製造例2	3. 9	-8. 64°C	16. 62
製造例3（実施例1）	5. 4	-16. 47°C	6. 15
製造例4（実施例2）	7. 3	観察されなかった	0
製造例5（実施例3）	9. 9	観察されなかった	0
製造例6（実施例4）	13. 5	-30. 89°C	2. 339
製造例7	18. 9	-13. 76°C	5. 306
製造例8	28. 0	-7. 13°C	8. 894
製造例9	46. 0	-7. 91°C	8. 371
製造例10	100. 2	-1. 7°C	16. 8

10

20

30

【0087】

表2の結果から、本発明の電解液は融点が著しく低く、低温下でも凝固し難いことがわかる。

【0088】

（評価例2：低温での凝固性評価）

製造例2～製造例10の電解液を、-40 の恒温槽に、一晩保管した。保管後の各電解液の性状を目視で観察した。結果を表3に示す。

【0089】

【表3】

	水／アルカリ金属塩 のモル比	観察結果
製造例2	3. 9	わずかに凍結
製造例3（実施例1）	5. 4	液体
製造例4（実施例2）	7. 3	液体
製造例5（実施例3）	9. 9	液体
製造例6（実施例4）	13. 5	わずかに凍結
製造例7	18. 9	凍結
製造例8	28. 0	凍結
製造例9	46. 0	凍結
製造例10	100. 2	凍結

10

20

【0090】

表3の結果から、-40を維持した環境下においても、本発明の電解液は凝固し難いことがわかる。

【0091】

（評価例3：イオン伝導度）

製造例12～製造例19の電解液につき、室温でのイオン伝導度を測定した。結果を表4及び図1に示す。

【0092】

【表4】

	アルカリ金属塩 の濃度	水／アルカリ金 属塩のモル比	イオン伝導度 (mS/cm)
製造例12	1.00mol/L	47. 4	37. 1
製造例13	2.00mol/L	19. 6	51. 6
製造例14（実施例6）	2.50mol/L	14. 1	52. 9
製造例15（実施例7）	3.00mol/L	10. 4	51. 7
製造例16：実施例8	3.50mol/L	7. 7	44. 6
製造例17（実施例9）	4.00mol/L	5. 7	36. 2
製造例18（実施例10）	4.50mol/L	4. 2	23. 7
製造例19	5.00mol/L	2. 9	11. 9

30

40

【0093】

表4及び図1の結果から、概ね2.5mol/Lにイオン伝導度の極大が存在することが示唆される。また、本発明の電解液は、十分なイオン伝導度を有するといえる。

【0094】

50

(評価例4：サイクリックボルタンメトリー1)

本発明の電解液を具備する以下の3極式電気化学セルを用いたサイクリックボルタンメトリーを行った。電位領域は、標準水素電極に対する電圧として-1.7V~1Vの複数の範囲内とした。掃引速度は5mV/秒とした。結果を図2に示す。

【0095】

電解液：製造例11の電解液

作用極：活性炭を86質量%で含有する合材層と、Al箔とを具備する電気二重層キャパシタ用電極（宝泉株式会社製：合材層の密度は0.63g/cm³である。）

参照極：Ag/AgCl（飽和KCl）

対極：白金

10

【0096】

図2の結果から、少なくとも-1.2V~0.7Vの範囲内においては、大きな電流の発生が観察されなかった。製造例11の電解液は、活性炭電極に対し、2V程度の電位窓を示したといえる。

【0097】

(評価例5：電気二重層キャパシタ評価)

以下の構成の電気二重層キャパシタを製造し、実施例Aのキャパシタとした。実施例Aのキャパシタに対し、以下の条件で試験を行った。

【0098】

正極：活性炭を86質量%で含有する合材層と、Al箔とを具備する電気二重層キャパシタ用電極（宝泉株式会社製：合材層の密度は0.63g/cm³である。）

20

負極：活性炭を86質量%で含有する合材層と、Al箔とを具備する電気二重層キャパシタ用電極（宝泉株式会社製：合材層の密度は0.63g/cm³である。）

電解液：製造例11の電解液

【0099】

条件：電気二重層キャパシタに対して、電流10mA/gの条件で、電圧0~1Vの範囲で10回充放電を行い、これをコンディショニングとした。コンディショニング後の電気二重層キャパシタに対して、以下に示す各充放電電流における各電圧範囲での充放電を、それぞれ5回繰り返した。

充電電流100mA/gの場合の放電電流：100mA/g、500mA/g、1000mA/g、2000mA/g、約3600mA/g

30

放電電流100mA/gの場合の充電電流：100mA/g、500mA/g、1000mA/g、2000mA/g、約3600mA/g

電圧範囲：0~1.2V、0~1.5V、0~1.6V

【0100】

また、電解液として製造例1の電解液を用いた以外は上記と同様の構成の電気二重層キャパシタを製造し、比較例Aのキャパシタとした。比較例Aのキャパシタに対し、上記と同様の条件での充放電を電圧範囲0~1.2Vで行った。

【0101】

以上の結果を図3に示す。図3の充電電流100mA/gの大矢印の範囲内において、5つの小矢印の範囲は、左から順に、放電電流100mA/g、500mA/g、1000mA/g、2000mA/g、約3600mA/gを意味する。同様に、図3の放電電流100mA/gの大矢印の範囲内において、5つの小矢印の範囲は、左から順に、充電電流100mA/g、500mA/g、1000mA/g、2000mA/g、約3600mA/gを意味する。

40

【0102】

図3の結果から、実施例Aのキャパシタは、いずれの電流条件においても、また、いずれの電圧範囲においても、好適に充放電することが確認できた。また、電圧範囲0~1.2Vにおける、実施例Aのキャパシタの容量と、比較例Aのキャパシタの容量を比較したところ、実施例Aのキャパシタの方が優れていることが判明した。本発明の電解液が優れ

50

ていることが裏付けられた。

【0103】

(評価例6：サイクリックボルタンメトリー2)

本発明の電解液を具備する以下の3極式電気化学セルを用いたサイクリックボルタンメトリーを行った。電位領域は、標準水素電極に対する電圧として-0.9V～0V及び0.2～1.3Vとした。掃引速度は5mV/秒とした。結果を図3に示す。

【0104】

電解液：製造例11の電解液

作用極：面積1cm²、厚み15μmのアルミ箔の4枚重ね

参照極：Ag/AgCl（飽和KC1）

対極：白金

【0105】

図4から、製造例11の電解液はアルミニウム存在下で少なくとも2.2V程度の電位窓を示したこと、及び、上記電圧の範囲内において、ごく僅かな電流の発生しか観察されなかったのがわかる（図4における縦軸の単位及び値に注目されたい。）。また、サイクリックボルタンメトリーのサイクルを繰り返しても、同様のサイクリックボルタモグラムが観察された。これらの結果は、水の分解がほとんど生じなかつたこと、及び、アルミニウムがほとんど腐食されなかつたことを意味する。

【0106】

したがって、本発明の電解液は、アルミニウム存在下、溶媒の特段の分解を起こさず、かつ、アルミニウムに対して特段の腐食を引き起こさないといえる。本発明の電解液が、アルミニウム製の集電体を具備する蓄電装置にも好適に使用できることが裏付けられた。

【0107】

(評価例7：サイクリックボルタンメトリー3)

以下の3極式電気化学セルをそれぞれ製造し、これらのセルに対して、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。測定温度は25℃、掃引速度は0.1mV/秒とした。結果を図5～図8に示す。

【0108】

電解液：製造例17、製造例20、製造例21又は製造例22

作用極：8.5質量%のLi₄Ti₅O₁₂、5質量%のPVDF及び10質量%のアセチレンブラックを含む負極合材層と、Zn製の集電体とで構成される電極

対極：8.5質量%のLiMn₂O₄、10質量%のPVDF及び5質量%のアセチレンブラックを含む合材層と、Ti製の集電体とで構成される電極

参照電極：Ag/AgCl（飽和KC1）

【0109】

図6で示すように、製造例20の電解液を具備するセルにおいて、最も明確な酸化還元挙動が観察された。また、図5で示すように、製造例17の電解液を具備するセルにおいて、明確な酸化還元挙動が観察された。他方、図7の製造例21の電解液を具備するセル、及び、図8の製造例22の電解液を具備するセルにおいては、酸化還元挙動が観察されなかつた。結果の一覧を表5に示す。

【0110】

10

20

30

40

【表 5】

電解液	アルカリ金属塩 の種類	水／アルカリ金 属塩のモル比	酸化還元挙動
製造例 17 (実施例 9)	L i T F S A	5. 7	○
製造例 20 (実施例 11)	L i T F S A 及び L i B E T A	5	◎
製造例 21	L i T F S A 及び L i B E T A	5 0	×
製造例 22	L i ₂ S O ₄	1 9	×

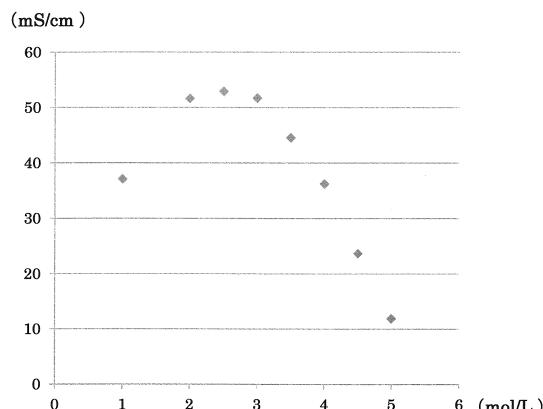
【0111】

以上の結果から、本発明の電解液を具備する二次電池は、可逆的に動作可能であることが実証されたといえる。

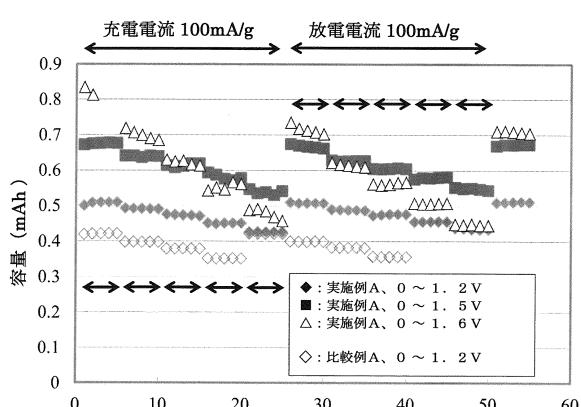
【0112】

以上、本発明の具体的な態様を詳細に説明したが、これらは例示に過ぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。また、特許請求の範囲に記載の発明には、以上の例示した具体的な態様を種々変更したもののが含まれ得る。

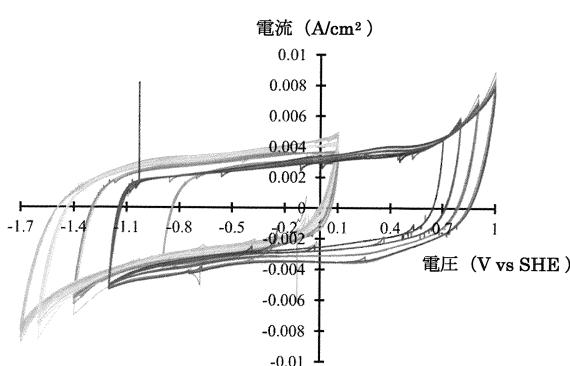
【図 1】



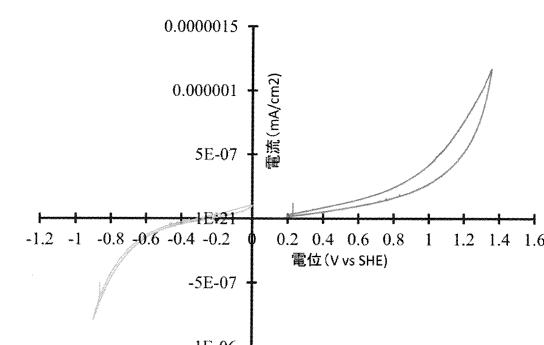
【図 3】



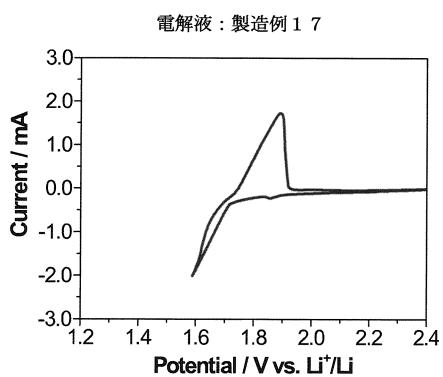
【図 2】



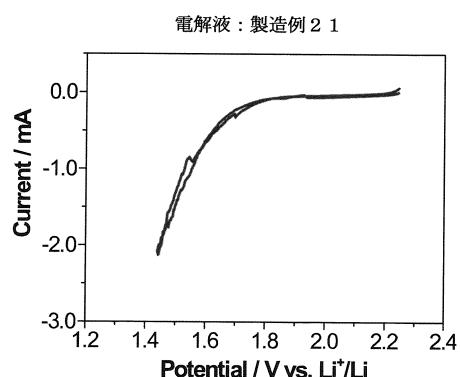
【図 4】



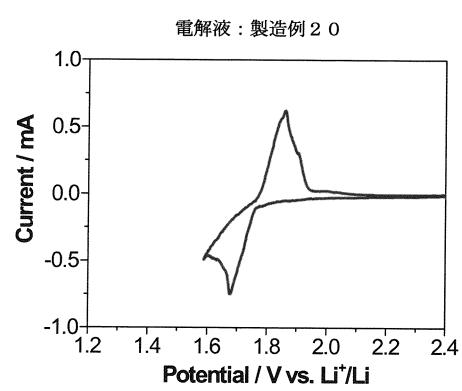
【図5】



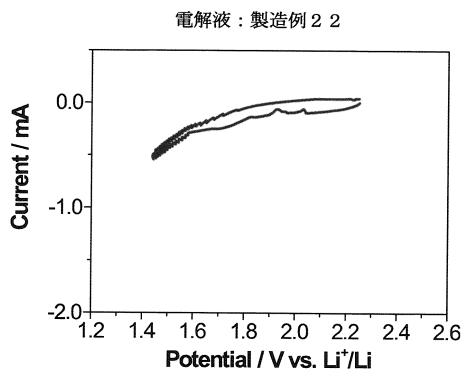
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 碓井 健司

東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

(72)発明者 丹羽 淳一

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

(72)発明者 河合 智之

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

審査官 田中 晃洋

(56)参考文献 國際公開第2013/146792(WO,A1)

特開2010-192346(JP,A)

特開2005-175303(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/36

H01G 11/60

H01G 11/62

H01M 4/66