

(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2009-26542
(P2009-26542A)

(43) 公開日 平成21年2月5日(2009.2.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 1 4	5H029
HO 1M 4/58 (2006.01)	HO 1M 4/58 1 0 3	5H050
	HO 1M 10/00 1 0 3	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-187192 (P2007-187192)	(71) 出願人	000003506 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(22) 出願日	平成19年7月18日 (2007.7.18)	(74) 代理人	100059225 弁理士 蔦田 璋子
		(74) 代理人	100076314 弁理士 蔦田 正人
		(74) 代理人	100112612 弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623 弁理士 富田 克幸
		(74) 代理人	100124707 弁理士 夫 世進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】優れた電池性能と高い安全性を持ち合わせた難燃性のリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】正極と負極との間に設けたセパレーター、及びリチウム塩を含む非水電解液とからなるリチウム二次電池であって、前記負極が難黒鉛化性炭素を含有し、前記非水電解液がビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンをアニオン成分として含むイオン液体を溶媒として用いる。前記負極は難黒鉛化性炭素を5~100重量%含有することが好ましい。さらに、前記イオン液体が窒素原子を含むカチオンをカチオン成分として含むことができ、前記窒素原子を含むカチオンとしては、アルキルアンモニウム、イミダゾリウム、ピロリジニウム、及びピペリジニウムから選択される1種又は2種以上の混合物であることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極との間に設けたセパレーター、及びリチウム塩を含む非水電解液とからなるリチウム二次電池であって、前記負極が難黒鉛化性炭素を含有し、前記非水電解液がビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンをアニオン成分として含むイオン液体を溶媒として用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記負極が難黒鉛化性炭素を 5 ~ 100 重量%含有す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】

前記イオン液体が窒素原子を含むカチオンをカチオン成分として含む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】

前記イオン液体の窒素原子を含むカチオンが、アルキルアンモニウム、イミダゾリウム、ピロリジニウム、及びピペリジニウムから選択される 1 種又は 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビス(フルオロスルホニル)イミド(FSI)アニオンを含むイオン液体を非水電解液の溶媒に用いたリチウム二次電池に関し、より詳しくは難黒鉛化性炭素と難燃性の非水電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、小型軽量の充電可能な電池で、単位容積あるいは単位重量あたりの蓄電容量が大きく、携帯電話、ノートパソコン、携帯情報端末(PDA)、ビデオカメラ、デジタルカメラなどに広く利用され、小型軽量で比較的電力消費の大きな各携帯型機器には必要不可欠なものとなっている。

【0003】

また、近年では電動自転車や電気自動車に搭載する中型、もしくは大型のリチウム電池の開発が進められており、環境負荷を低減させる手段としてもその開発に期待が寄せられている。

【0004】

従来、リチウム二次電池の非水電解液に使用される非水溶媒としては、リチウム塩を溶解しやすく、かつ電気分解にしにくい極性非プロトン性の有機溶媒が使用されているが、これらは引火点が非常に低いために過充電時や短絡時の発熱により引火や爆発などの電池の安全性について大きな問題を抱えている。特に近年では電子機器の小型・軽量化や電動自動車の開発に伴って大容量、高出力のリチウム二次電池の開発が急務となり、安全性の問題はますます重要な解決課題となっている。

【0005】

このため、リチウム二次電池の非水電解液に難燃性の化合物としてイオン液体を使用することが種々検討されている。イオン性液体を非水電解質に使用することは、例えば、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンをアニオン成分として含むイオン性液体を溶媒として使用することが開示されている(特許文献 1)。

【0006】

また、通常黒鉛化性炭素電極とイオン液体の組み合わせを用いたリチウム電池は有機溶媒系の電池と比較すると内部抵抗が高く出力特性に劣り、負極表面でのリチウム及び分解物の析出等に起因して寿命特性が低く、実用化レベルの性能には至っていないのが現状である。そのため、負極材料に難黒鉛化性炭素を添加するリチウム二次電池が開示されている(特許文献 2、3)。

10

20

30

40

50

【特許文献1】米国特許第6,365,301号明細書

【特許文献2】特開2003-187806号公報

【特許文献3】特開2004-165151号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献1に例示されるリチウム二次電池は、使用可能な電圧領域は2.8~2.0Vと狭く十分な電池性能を得るに至っていない。また、特許文献2、3に記載のものは、非水電解液として有機溶媒と電解質塩を使用しており、安全性が充分とはいえなかった。このため、難燃性のイオン液体を使用したリチウム二次電池には新たな電池構成材料の開発や添加物の検討による電池性能の向上が願望されている。

10

【0008】

本発明は、上記問題に鑑み、リチウム二次電池に強く要求されている安全性の向上に向けて、電池構成材料の選択と吟味を行い、従来より優れた電池性能と高い安全性を持ち合わせた難燃性のリチウム二次電池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】

【0009】

上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、リチウムイオン伝導性の非水電解液において支持電解質であるリチウム塩を溶解する溶媒としてビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンをアニオン成分として含むイオン液体を用いた場合に、難黒鉛化性炭素単体及び黒鉛化性炭素との混合材料により構成される負極を用いることにより、従来から使用されている黒鉛化性炭素を主体とした負極を用いた電池と比較して出力特性に優れる上に、充放電の繰り返しによるサイクル劣化が大幅に少ない電池性能を得られることを見出した。

20

【0010】

すなわち、本発明は、正極と負極との間に設けたセパレーター、及びリチウム塩を含む非水電解液とからなるリチウム二次電池であって、前記負極が難黒鉛化性炭素を含有し、前記非水電解液がビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンをアニオン成分として含むイオン液体を溶媒として用いることを特徴とするリチウム二次電池である。

【0011】

本発明においては、前記負極が難黒鉛化性炭素を5~100重量%含有することが好ましい。

30

【0012】

また、本発明においては、前記イオン液体が窒素原子を含むカチオンをカチオン成分として含むことができる。

【0013】

前記イオン液体の窒素原子を含むカチオンは、アルキルアンモニウム、イミダゾリウム、ピロリジニウム、及びピペリジニウムから選択される1種又は2種以上の混合物であることが好ましい。

【発明の効果】

40

【0014】

本発明では、電池の使用環境の悪さや事故の際の内部上昇によってもたらされる電池の短絡、発火、爆発といった問題に対して、難燃性のイオン液体を用いることで、過充電時や短絡時の発熱時においても引火や爆発の危険性のない安全性に優れる電池を提供できる。

【0015】

さらに、リチウムイオンの拡散速度が速い難黒鉛化性炭素を負極材料として使用することで、電池の電荷移動抵抗が低減し、出力特性に優れる電池が提供できる。

【0016】

また、難黒鉛化性炭素を負極に用いた電池は負極表面上でリチウム金属の析出を生じな

50

いため、サイクル劣化が少なく、サイクル特性を飛躍的に向上させることができる。

【0017】

イオン液体とプロピレンカーボネート（PC）を含む非水系電解液を混合したものを支持電解質として使用する場合においても、PC分解性を持たない難黒鉛化性炭素を使用することは有利であり、長寿命及び低温特性に優れる電池の提供が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0019】

本発明に係るリチウム二次電池は、正極と負極との間に設けられ両者を隔離するセパレーターと、リチウムイオンを伝導するための溶媒に支持電解質としてリチウム塩を溶解した非水電解液とで構成される。

10

【0020】

上記正極の活物質としては、リチウムイオンの挿入、脱離が可能であるものであれば、特に制限されることはない。例えば、正極活物質としては、 CuO 、 Cu_2O 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 CrO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 、 CoO_3 等の金属酸化物、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムと遷移金属との複合酸化物や、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_3 等の金属カルコゲン化物、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子化合物等が挙げられる。

20

【0021】

特に、本発明においては、一般に高電圧系と呼ばれる、コバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属から選ばれる1種以上とリチウムとの複合酸化物がリチウムイオンの放出性、高電圧が得られやすい点で好ましい。コバルト、ニッケル、マンガンとリチウムとの複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}(1-x)\text{O}_2$ 、 $\text{LiMnaNibCoc}(a+b+c=1)$ などが挙げられる。

【0022】

また、これらのリチウム複合酸化物に、少量のフッ素、ホウ素、アルミニウム、クロム、ジルコニウム、モリブデン、鉄などの元素をドーブしたものでよい。

30

【0023】

また、リチウム複合酸化物の粒子表面を、炭素、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等で表面処理したものでよい。

【0024】

本発明の正極の活物質としては、上記のリチウムと遷移金属酸化物の他に、 Li_xFePO_4 ($0 < x < 1.2$ 、通常は1である)で表されるリン酸鉄リチウムが好ましく挙げられる。

【0025】

リン酸鉄リチウムは3.1~3.5V/Li付近に平坦なリチウムの挿入、脱離電位を有し、かつ、全ての酸素がリンと共有結合で結びつき、ポリアニオンを形成しているために、温度上昇に伴い正極中の酸素が放出されて電解液を燃焼させることがない。このため、高温充電状態での安全性は LiCoO_2 などより良好である。また、化学的、機械的安定性も極めて優れた性質を持ち、長期保存性能にも優れている。

40

【0026】

これらの正極活物質は2種類以上を併用することも可能である。

【0027】

負極の活物質には、難黒鉛化性炭素（HC）が使用される。HCは、焼成により炭素化し、ガラス状炭素のように高温での加熱処理によって黒鉛化し難い炭素材料であれば特に限定されず、通常、炭化又は黒鉛化処理によっても黒鉛を形成しない炭素材料が使用される。HCは、単独でまたは2種以上組み合わせて使用してもよい。

50

【0028】

難黒鉛化性炭素を生成する原料としては、例えば、フルフリルアルコール樹脂、フルフルール樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、PFA樹脂炭やPAN系炭素繊維・ガラス状炭素等の共役系樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、セルロース及びその誘導体、有機系高分子系化合物も難黒鉛化性炭素の原料として用いられ、砂糖やコーヒー豆、米ぬか等の天然素材を焼成してもハードカーボン化が可能である。

【0029】

難黒鉛化炭素はLiC6以上の高容量を示すことに加え、充放電反応に伴う面間隔 $d_{0,02}$ の変化量が小さいために充放電時の結晶子の歪みが小さく黒鉛質材料よりも体積膨張が小さいという利点を有している。

10

【0030】

本発明においては、負極の活物質として、金属リチウム、LiAlなどのリチウム系合金、アモルファスカーボン、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、グラファイト、天然黒鉛等の炭素材料、これらの炭素材料の表面修飾物、酸化スズ、SiO₂などのSi系負極等、さらに炭素材料としては活性炭、炭素繊維、カーボンブラック等を併用してもよい。

【0031】

これらの負極活物質は、金属リチウムの酸化還元電位になるべく近いものを選択することにより本発明の高電位、高エネルギー密度が実現される。このためには前記正極との組み合わせが重要となる。

20

【0032】

上記正極及び負極には導電剤が用いられる。導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば使用することができる。通常、アセチレンブラックやケッチンブラック等のカーボンブラックが使用されるが、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人造黒鉛、カーボンウイスキー、炭素繊維や金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など)粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料でもよい。これらは2種類以上の混合物として含ませることができる。その添加量は活物質質量に対して1~30重量%が好ましく、特に2~20重量%が好ましい。

【0033】

また、電極活物質の集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。

30

【0034】

負極用集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。

40

【0035】

これらの集電体材料は表面を酸化処理することも可能である。これらの形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発泡体等の成形体も用いられる。厚みは特に限定はないが、1~1000 μ mのものが用いられる。

【0036】

上記活物質を正極や負極に結着させるバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、PVDFとヘキサフルオロプロピレン(HFP)やパーフルオロメチルビニルエーテル(PFMV)及びテトラフルオロエチレン(TFE)との共重合体などのPVDF共重合体樹脂、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ素ゴムなどのフッ素系

50

樹脂や、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、エチレン-プロピレンゴム（EPDM）スチレン-アクリロニトリル共重合体などのポリマーが挙げられ、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の多糖類、ポリイミド樹脂等の熱可塑性樹脂などを併用することができるが、これに限定されるものではない。また、これらは2種類以上を混合して用いてもよい。その添加量としては、活物質質量に対して0.5～30重量%が好ましく、特に1～10重量%が好ましい。

【0037】

また、セパレーターとしては、多孔性の膜が使用され、通常微多孔性ポリマーフィルムや不織布が好適に使用される。特に、ポリオレフィンポリマーからなる多孔性フィルムが好ましい。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン製フィルムの微多孔膜、多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルム、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ガラス繊維等からなる不織布、及びそれらの表面にシリカ、アルミナ、チタニア等のセラミック微粒子を付着させたものが挙げられる。

10

【0038】

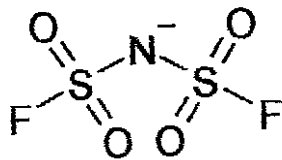
本発明のリチウム二次電池では、リチウムイオン導電性の電解質として、不燃性のイオン性液体とリチウム塩からなる非水電解液が用いられる。

【0039】

非水電解液の溶媒としては下記(1)式で示されるビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン(FSIAニオン)をアニオン成分として含むイオン性液体が用いられる。

【化1】

20



(1)

【0040】

上記のFSIAニオンの調製方法は特に限定されるものではないが、フルオロスルホン酸と尿素との反応など公知の方法を用いることができる。これらの方法によって得られたFSIA化合物は一般的に純度が低く、不純物10ppm以下の好ましいイオン性液体を得るためには、水、有機溶媒などにより適正に精製され用いられる。なお、不純物の確認は、プラズマ発光分析装置(ICP)を用いて分析することができる。

30

【0041】

また、イオン性液体に含まれるアニオン成分は、このFSIAニオン以外に、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 NO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSAという)、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$ 、 CH_3CO_2^- 、 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 等のアニオンを含むものでもよい。これらのアニオンは2種類以上を含んでもよい。

【0042】

40

本発明のリチウム二次電池に含まれるイオン性液体は、上記FSIAニオンと組み合わせられるカチオン構造には特に制限はないが、融点が50以下のイオン性液体を形成するカチオンとの組み合わせが好ましい。融点が50を超えると非水電解液の粘度が上昇し、リチウム二次電池のサイクル特性に問題が生じたり、放電容量が低下する傾向にあり好ましくない。

【0043】

前記カチオンとしては、N、P、S、O、C、Siのいずれか、もしくは2種類以上の元素を構造中に含み、鎖状または5員環、6員環などの環状構造を骨格に有する化合物が挙げられる。

【0044】

50

5員環、6員環などの環状構造の例としては、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、フラザン、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ピロリジン、ペペリジンなどの複素単環化合物、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、インドール、イソインドール、インドリジン、カルバゾールなどの縮合複素環化合物が挙げられる。

【0045】

これらのカチオンの中でも、特に窒素元素を含む鎖状または環状の化合物が工業的に安価であること、化学的、電気化学的に安定である点で好ましい。

【0046】

窒素元素を含むカチオンの例としては、トリエチルアンモニウムなどのアルキルアンモニウム、エチルメチルイミダゾリウム、ブチルメチルイミダゾリウムなどのイミダゾリウム、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムなどのピロリジニウム、メチルプロピルペペリジニウムなどのペペリジニウムが好ましい例として挙げられる。

10

【0047】

本発明において、非水電解液の支持電解質として上記イオン性液体に溶解されるリチウム塩は、通常、非水電解液用電解質として使用されているリチウム塩であれば、特に限定されることなく使用することができる。

【0048】

これらのリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiI 、 LiAlClO_4 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiBC_4O_8 、 LiFSI 、 LiTFSI 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、2種類以上を混合して使用することができる。

20

【0049】

中でも、 LiFSI 、 LiTFSI が好ましい。

【0050】

このようなリチウム塩は、通常、0.1~2.0モル/リットル、好ましくは0.3~1.0モル/リットルの濃度で、イオン性液体中に含まれていることが望ましい。

【0051】

また、本発明のリチウム二次電池に用いる非水電解液に不純物として含まれるハロゲンイオンは、10ppm以下であることが望ましい。また、他の不純物としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンが挙げられるが、これらの総量が10ppm以下であることが好ましい。これらの不純物が多く含まれるとリチウム二次電池のサイクル特性に悪影響し、二次電池としての寿命が短くなる。

30

【0052】

本発明のリチウム二次電池は、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形成することができ、電池の基本構成は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更し実施することができる。

【0053】

本発明に係るリチウム二次電池は、例えば、円筒型では、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とを、セパレータを介して捲回した捲回体を電池缶に収納し、非水電解液を注入し上下に絶縁板を載置した状態で密封し得られる。

40

【0054】

また、コイン型リチウム二次電池に適用する場合は、円盤状負極、セパレーター、円盤状正極、およびステンレスの板が積層された状態でコイン型電池缶に収納され、非水電解液が注入され密封される。

【実施例】

【0055】

以下に、実施例にもとづいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。

50

【0056】

各実施例、比較例のリチウム二次電池を作製した。下記により正極、負極を調製し、リチウム二次電池を作製した。使用材料は以下の通りである。

【0057】

[使用材料]

- ・負極活物質（難黒鉛化性炭素）HC：クレハ（株）「カーボトロンPS（F）」
- ・負極活物質MCMB：大阪ガスケミカル（株）「MCMB 25-28」
- ・負極活物質 黒鉛：大阪ガスケミカル（株）「OMAC-1.5」
- ・導電剤アセチレンブラック：電気化学工業（株）「デンカブラック」
- ・バインダーPVDF：クレハ（株）「KFバインダー」
- ・分散媒N-メチル-2-ピロリドン（NMP）：キシダ化学製

10

【0058】

[セパレーター]

- ・セルガード#3501：セルガード（株）製
- ・セパリオンS240P30：デグサジャパン（株）製
- ・セパリオンS450P35：デグサジャパン（株）製
- ・セパリオンS240P25：デグサジャパン（株）製
- ・アラミド不織布BLC1420：日本バイリーン（株）製

【0059】

実施例1

20

[正極の作製]

正極活物質である $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 100g、導電剤としてのアセチレンブラック5g、バインダーとしてPVDF6g、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）75gを遊星型ミキサーで混合し、固形分（NMPを除く成分）60%の正極塗工液を調製した。この塗工液を塗工機で厚み $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にコーティングを行い、130℃で乾燥後ロールプレス処理を行い、正極活物質の塗工重量 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ の正極を得た。

【0060】

[負極の作製]

負極活物質であるHC（難黒鉛化性炭素）5gとMCMB95g、導電剤としてアセチレンブラック10g、バインダーとしてPVDF5g、分散媒としてNMP100gを遊星型ミキサーで混合し固形分53.6%の負極塗工液を調製した。この塗工液を厚み $10\mu\text{m}$ の電解銅箔上にコーティングを行い、130℃で乾燥後ロールプレス処理を行い、負極活物質の塗工重量 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ の負極を得た。

30

【0061】

[リチウム二次電池の作製]

上記で得られた正極、負極間にセパレーターとしてセルガード#3501を挟んだ構造の積層体を作製し、端子を取り出すためのタブリードを溶接したのち、折り返したアルミラミネート包材に入れ、正極面積 9cm^2 、負極面積 10.2cm^2 のリチウム二次電池を作製した。電解液としてエチルメチルイミダゾリウム-FSIに $0.8\text{mol}/\text{kg}$ の塩濃度で電解質であるLiFSIを溶解した溶液を注入した後、開放部のアルミラミネートをヒートシーラーで封止し、試験用のセルを作製した。

40

【0062】

実施例2

[正極の作製]

実施例1の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ の正極を得た。

【0063】

[負極の作製]

負極活物質をHC50gとMCMB50gとした以外は実施例1の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ の負極を得た。

50

- 【 0 0 6 4 】
 [リチウム二次電池の作製]
 セパレーターをセパリオン S 2 4 0 P 3 0 とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製した。
- 【 0 0 6 5 】
 実施例 3
 [正極の作製]
 実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の正極を得た。
- 【 0 0 6 6 】
 [負極の作製] 10
 負極活物質を $\text{HC} 1 0 0 \text{ g}$ とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の負極を得た。
- 【 0 0 6 7 】
 [リチウム二次電池の作製]
 実施例 2 の方法に準じて作製した。
- 【 0 0 6 8 】
 実施例 4
 [正極の作製]
 実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の正極を得た。
- 【 0 0 6 9 】 20
 [負極の作製]
 実施例 3 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の負極を得た。
- 【 0 0 7 0 】
 [リチウム二次電池の作製]
 塩濃度を $0.4 \text{ mol} / \text{kg}$ とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製した。
- 【 0 0 7 1 】
 実施例 5
 [正極の作製]
 実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の正極を得た。
- 【 0 0 7 2 】 30
 [負極の作製]
 実施例 3 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の負極を得た。
- 【 0 0 7 3 】
 [リチウム二次電池の作製]
 塩濃度を $1.2 \text{ mol} / \text{kg}$ とした以外は実施例 2 の方法に準じて作製した。
- 【 0 0 7 4 】
 実施例 6
 [正極の作製]
 実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の正極を得た。
- 【 0 0 7 5 】 40
 [負極の作製]
 実施例 2 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の負極を得た。
- 【 0 0 7 6 】
 [リチウム二次電池の作製]
 セパレーターをアラミド不織布 B L C 1 4 2 0、電解質を L i T F S I、塩濃度を $0.6 \text{ mol} / \text{kg}$ とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製した。
- 【 0 0 7 7 】
 実施例 7
 [正極の作製]
 正極活物質を $\text{LiMn}_2\text{O}_4 : \text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 = 50 : 50$ 50

を 100 g とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の正極を得た。

【0078】

[負極の作製]

実施例 3 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の負極を得た。

【0079】

[リチウム二次電池の作製]

電解液をメチルプロピルピペリジニウム - F S I、電解質を L i T F S I、塩濃度を $1.0 \text{ mol} / \text{kg}$ とした以外は実施例 2 の方法に準じて作製した。

【0080】

10

実施例 8

[正極の作製]

正極活物質を L i M n ₂ O ₄ 100 g とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の正極を得た。

【0081】

[負極の作製]

負極活物質を H C 60 g と黒鉛 40 g とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の負極を得た。

【0082】

[リチウム二次電池の作製]

20

実施例 2 の方法に準じて作製した。

【0083】

実施例 9

[正極の作製]

実施例 8 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の正極を得た。

【0084】

[負極の作製]

実施例 3 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の負極を得た。

【0085】

[リチウム二次電池の作製]

30

セパレーターをセパリオンス 450 P 35、電解液をメチルプロピルピロリジニウム - F S I、塩濃度を $0.6 \text{ mol} / \text{kg}$ とした以外は実施例 7 の方法に準じて作製した。

【0086】

実施例 10

[正極の作製]

正極活物質を L i F e P O ₄ 100 g とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の正極を得た。

【0087】

[負極の作製]

実施例 8 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の負極を得た。

40

【0088】

[リチウム二次電池の作製]

電解液をメチルプロピルピペリジニウム - F S I、電解質を L i T F S I とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製した。

【0089】

実施例 11

[正極の作製]

実施例 10 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $8 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の正極を得た。

【0090】

50

[負極の作製]

負極活物質を HC70g と MCMB30g とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ の負極を得た。

【 0 0 9 1 】

[リチウム二次電池の作製]

電解質を LiTFSI 、塩濃度を $0.6\text{mol}/\text{kg}$ とした以外は実施例 2 の方法に準じて作製した。

【 0 0 9 2 】

実施例 1 2

[正極の作製]

実施例 1 0 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ の正極を得た。

10

【 0 0 9 3 】

[負極の作製]

実施例 3 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ の負極を得た。

【 0 0 9 4 】

[リチウム二次電池の作製]

電解液をメチルプロピルピロリジウム - FSI 、塩濃度を $1.2\text{mol}/\text{kg}$ とした以外は実施例 2 の方法に準じて作製した。

【 0 0 9 5 】

実施例 1 3

[正極の作製]

正極活物質を LiNiCoAlO_2 100g とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ の正極を得た。

20

【 0 0 9 6 】

[負極の作製]

実施例 3 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ の負極を得た。

【 0 0 9 7 】

[リチウム二次電池の作製]

セパレーターをセパリオン S240P25 とした以外は実施例 1 1 の方法に準じて作製した。

30

【 0 0 9 8 】

実施例 1 4

[正極の作製]

正極活物質を LiNiO_2 100g とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ の正極を得た。

【 0 0 9 9 】

[負極の作製]

実施例 3 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ の負極を得た。

【 0 1 0 0 】

[リチウム二次電池の作製]

電解液をメチルプロピルピロリジウム - FSI とした以外は実施例 2 の方法に準じて作製した。

40

【 0 1 0 1 】

比較例 1

[正極の作製]

実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ の正極を得た。

【 0 1 0 2 】

[負極の作製]

負極活物質を MCMB100g とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製し、負極活物

50

質の塗工重量 $3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の負極を得た。

【0103】

[リチウム二次電池の作製]

電解質を LiTFSI とした以外は実施例 2 の方法に準じて作製した。

【0104】

比較例 2

[正極の作製]

実施例 1 の方法に準じて作製し、正極活物質の塗工重量 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の正極を得た。

【0105】

[負極の作製]

負極活物質を黒鉛 100 g とした以外は実施例 1 の方法に準じて作製し、負極活物質の塗工重量 $3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の負極を得た。

10

【0106】

[リチウム二次電池の作製]

電解液をエチルメチルイミダゾリウム - TFSI 、電解質を LiTFSI とした以外は実施例 2 の方法に準じて作製した。

【0107】

作製したリチウム二次電池について、20 における性能試験を行った。評価方法は下記の通りである。結果を表 1 に示す。

【0108】

20

[性能試験]

充放電試験装置を用いて、充電電圧を表 1 に示す値で、充電を 0.2 C 時間率、放電を 0.1 C から 3 C 時間率の条件で行い、 0.1 C 放電容量に対する 3 C 放電容量の容量保持率を確認した。さらに、充電及び放電を 0.5 時間率の条件で行い、初回の放電容量を規準として、50 サイクル目の容量の保持率を確認した。

【0109】

【表 1】

	充電電圧[V]	放電容量 [mAh/g]	レート保持率 Q3C/Q0.1C [%]	50サイクル後 容量保持率 [%]
実施例 1	4.3	100	40	61
実施例 2	4.3	95	67	80
実施例 3	4.3	90	75	98
実施例 4	4.3	75	77	90
実施例 5	4.3	100	70	95
実施例 6	4.3	90	65	88
実施例 7	4.3	80	70	85
実施例 8	4.2	85	65	85
実施例 9	4.2	70	75	93
実施例 10	4.0	95	65	88
実施例 11	4.0	100	70	95
実施例 12	4.0	100	75	99
実施例 13	4.2	130	65	75
実施例 14	4.2	110	70	85
比較例 1	4.2	100	30	40
比較例 2	4.2	10	0	0

10

20

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明のリチウム二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、携帯情報端末（PDA）、ビデオカメラ、デジタルカメラなどの各種の携帯型機器に使用することができる。さらに、電動自転車や電気自動車に搭載する中型、もしくは大型のリチウム電池にも有用である。

30

フロントページの続き

(72)発明者 鹿島 まり

京都府京都市下京区西七条東久保町5-5番地 第一工業製薬株式会社内

(72)発明者 石古 恵理子

京都府京都市下京区西七条東久保町5-5番地 第一工業製薬株式会社内

(72)発明者 東崎 哲也

京都府京都市下京区西七条東久保町5-5番地 第一工業製薬株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL02 AL06 AL07 AL08
AL12 AM02 AM07 HJ01
5H050 AA15 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB02 CB07
CB08 CB09 CB12 HA01