

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4572602号
(P4572602)

(45) 発行日 平成22年11月4日 (2010. 11. 4)

(24) 登録日 平成22年8月27日 (2010. 8. 27)

(51) Int. Cl.

F 1

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

H O 1 M 10/00 1 1 2

H O 1 M 10/0568 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 3

H O 1 M 10/0569 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 4

H O 1 M 10/058 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 5

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-193679 (P2004-193679)
 (22) 出願日 平成16年6月30日 (2004. 6. 30)
 (65) 公開番号 特開2006-19070 (P2006-19070A)
 (43) 公開日 平成18年1月19日 (2006. 1. 19)
 審査請求日 平成19年4月10日 (2007. 4. 10)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (74) 代理人 100109151
 弁理士 永野 大介
 (74) 代理人 100120156
 弁理士 藤井 兼太郎
 (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

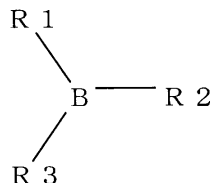
(54) 【発明の名称】 非水電解質および非水電解質二次電池ならびにそれらの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

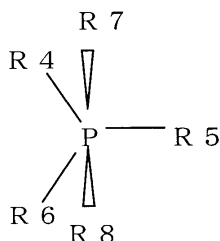
オニウムカチオンと非アルミナート系アニオンからなるイオン性液体とリチウム塩からなる非水電解質であって、前記非水電解質中に、(化1)または(化2)で示されるルイス酸の少なくとも1種が添加剤として溶解していることを特徴とする非水電解質。

【化1】



(式中：R 1～R 3はそれぞれ、F、C_nF_{2n+1}、OR₁₀ (R₁₀はアルキル基、フェニル基、ベンジル基)、O (C=O) C_nF_{2n+1}から選択される原子または原子団である。)

【化 2】



(式中：R 4～R 8はそれぞれ、O、F、 C_nF_{2n+1} 、 OR_{10} (R₁₀はアルキル基、フェニル基、ベンジル基)、 $O(C=O)C_nF_{2n+1}$ から選択される原子または原子団である。ただし、R 4～R 7のいずれかが、Oの場合、R 8は、無しでもよい。)

10

【請求項 2】

(化 1) のルイス酸が BF_3 であり、かつ、(化 2) のルイス酸が PF_5 であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質。

【請求項 3】

前記非水電解質中に前記イオン性液体以外に、さらにエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよび γ -ブチロラクトンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質。

20

【請求項 4】

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イオン性液体に、リチウム塩として $LiBF_4$ または $LiPF_6$ を溶解して非水電解質を作製し、さらに前記非水電解質全体を加熱して前記非水電解質中に BF_3 または PF_5 を発生させることを特徴とする非水電解質の製造法。

【請求項 5】

正極と、炭素材料からなる負極と、前記請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解質を具備した非水電解質電池。

【請求項 6】

正極と、炭素材料からなる負極と、前記請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解質を具備した非水電解質電池であって、電池組み立て後に電池全体を加熱することにより、前記非水電解質電池内でルイス酸を発生させることを特徴とする非水電解質電池の製造法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質および、それを使用する電気化学デバイス、特に電池、そしてそれらの製造法の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質電池に用いられる電解液には、非水溶媒に溶質を溶解させたものが用いられ、非水溶媒には、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。ここで、環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC) などが挙げられ、鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジメチルカーボネート (DMC) などが挙げられる。また、環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン (GBL)、 γ -バレロラクトン (GVL) などが挙げられる。さらに、溶質として、六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$)、四フッ化ホウ酸リチウム ($LiBF_4$)、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム ($LiN(CF_3SO_2)_2$) 等が用いられている。

40

50

【0003】

これらの非水溶媒および溶質からなる非水電解質は、いわゆるリチウムイオン電池のような高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池用として、これまで、盛んに開発されてきた。ここで、リチウムイオン電池には、正極活物質として、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4 、 LiMnO_2)、鉄酸リチウム (LiFeO_2) などの遷移金属酸化物が用いられ、また、負極活物質には、非晶質炭素、2000 以上の温度で焼成した人造黒鉛、天然黒鉛などの、リチウムイオンやナトリウムイオンを吸蔵・放出するホスト材料が用いられる。

【0004】

以上のような有機溶媒を主成分とする非水電解質では、その可燃性のため従来から電池の安全性が危惧されており、安全性を確保するために、過充電や過放電を阻止するための保護回路が併用されてきた。

10

【0005】

一方、上記のような非水電解質の可燃性の問題を避けるために、常温で液体であるが蒸気圧が極めて低いために燃えにくいイオン性液体が提案された。このイオン性液体には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドと AlCl_3 を混合したものが、従来から周知であるが、近年は、 AlCl_4 アニオンの代わりに非アルミナート系アニオンを用いたイオン性液体が研究されている。

【0006】

その中で、オニウムカチオンの一種であるトリメチルヘキシルアンモニウムイオン ($+$) と、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ($-$) のアニオンからなるイオン性液体に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を溶解させた電解質を用いることで、リチウム金属の析出溶解が可能なが提案されている。(例えば特許文献1参照)

20

【特許文献1】特開平11-297355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、提案されているようなリチウム塩を溶解させたイオン性液体からなる電解質を、リチウムを活物質とする負極を具備する非水電解質電池に適用しても、電池容量が小さくなったり、充放電サイクル寿命が短いという課題が、依然として大きかった。

30

【0008】

例えば、リチウム金属を負極とする二次電池では、充電(リチウムが析出)の際、アンモニウムカチオンが同時に還元分解され、充電効率が100%にならないことや、析出したリチウムがデンドライト状であるために、さらに、効率が低下した。

【0009】

また、グラファイトなどのリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を負極に用いるリチウムイオン電池では、充電時にリチウム金属と同様にアンモニウムカチオンの還元分解が起きるほか、著しい電極膨張のため、炭素粉末が電極より脱落し、サイクル寿命が短くなるという課題があった。

【0010】

本発明の目的は、サイクル寿命と安全性に優れた非水電解質電池であって、炭素材料を負極に用い、さらにイオン性液体を非水電解質に用いた非水電解質電池を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

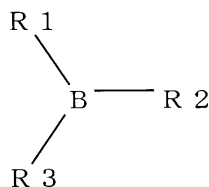
【0011】

上記の課題を解決するために、本発明の非水電解質は、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イオン性液体とリチウム塩からなる非水電解質であって、前記非水電解質中に、(化1)または(化2)で示されるルイス酸の少なくとも1種が添加剤として溶解していることを特徴とするものである。

【0012】

50

【化 1】

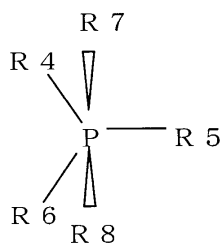


(式中：R 1 ～R 3 はそれぞれ、F、 $C_n F_{2n+1}$ 、 OR_{10} (R_{10} はアルキル基、フェニル基、ベンジル基)、 $O(C=O)C_n F_{2n+1}$ から選択される原子または原子団である。)

10

【0013】

【化 2】



20

(式中：R 4 ～R 8 はそれぞれ、O、F、 $C_n F_{2n+1}$ 、 OR_{10} (R_{10} はアルキル基、フェニル基、ベンジル基)、 $O(C=O)C_n F_{2n+1}$ から選択される原子または原子団である。ただし、R 4 ～R 7 のいずれかが、O の場合、R 8 は、無しでもよい。)

【0014】

ここで、オニウムカチオンとは、ルイス塩基が、その非結合電子対を用いて配位結合を作ってきた陽イオンのことで、例えば、 NR_4^+ 、 PR_4^+ 、 SR_3^+ などがある。

30

【0015】

この非水電解質を非水電解質電池に適用するとサイクル特性の優れた電池が提供できる。

【0016】

さらに、コストの点から、(化 1) のルイス酸が BF_3 であり、かつ、(化 2) のルイス酸が PF_5 であることが好ましい。

【0017】

この添加量は、少量でも本発明の効果を示すが、オニウムカチオン 1 mol に対し 4 mol 以上あるのが好ましい。上限は、飽和するまで添加しても特に悪影響は無く、コストがかかるだけである。

40

【0018】

また、上記構成において、前記非水電解質中に前記イオン性液体以外に、さらにエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよび γ -ブチロラクトンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが、サイクル特性をさらに、向上させるため好ましい。

【0019】

上記構成のルイス酸は、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イオン性液体に直接溶解させてもよいが、 $LiBF_4$ または $LiPF_6$ などのリチウム塩を溶解させ、溶解物全体を加熱することにより前記イオン性液体中に BF_3 または PF_5 などのルイス酸を発生させることもできる。この時、ルイス酸が発生した後に生成する LiF などの

50

リチウム塩は、沈殿するか、あるいは、その構造によりイオン伝導性の塩として寄与する。

【 0 0 2 0 】

また、この加熱温度については、常温以上であれば、反応が進むが、それぞれのリチウム塩の分解温度以上になれば、顕著な効果が得られるため好ましい。また、この加熱温度が、300 を超えると、オニウムカチオンが分解を始めるため、300 以下が好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明の非水電解質電池は、以上のようにして調製した非水電解質を、炭素材料からなる負極を具備する電池に用いるものである。

10

【 0 0 2 2 】

さらに、ルイス酸を溶解していなくても、 LiPF_6 などの電解質塩を溶解させておき、電池組み立て後に電池全体を加熱することにより、電池内で PF_5 のようなルイス酸を発生させることもできる。

【 0 0 2 3 】

この場合には、ルイス酸が発生した後に生成する LiF などのリチウム塩は、電解質に不溶であれば正極および負極の保護皮膜として機能し、溶解性であればイオン伝導性の塩として働く。

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

20

本発明によれば、イオン性液体からなる非水電解質にルイス酸を溶解させることにより、サイクル特性に優れた非水電解質電池を得ることができる。また、このような効果のあるルイス酸は、 LiBF_4 や LiPF_6 の熱分解で容易に発生させることができ、信頼性にすぐれた電池を低コストで提供できるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

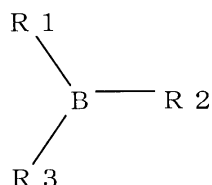
【 0 0 2 5 】

本発明の特別な技術的特徴は、 NR_4^+ 、 PR_4^+ 、 SR_3^+ 等の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イオン性液体に、(化3)または(化4)で示されるルイス酸を溶解するものである。

【 0 0 2 6 】

30

【化3】

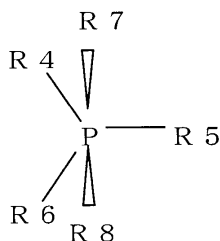


(式中：R 1～R 3はそれぞれ、F、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 、 OR_{10} (R₁₀はアルキル基、フェニル基、ベンジル基)、 $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ から選択される原子または原子団である。)

40

【 0 0 2 7 】

【化 4】



(式中：R 4～R 8はそれぞれ、O、F、 C_nF_{2n+1} 、 OR_{10} (R₁₀はアルキル基、フェニル基、ベンジル基)、 $O(C=O)C_nF_{2n+1}$ から選択される原子または原子団である。ただし、R 4～R 7のいずれかが、Oの場合、R 8は、無しでもよい。)

10

【0028】

イオン性液体からなる非水電解質にルイス酸を溶解させることにより、リチウムなどのアルカリ金属を活物質とする負極の性能を向上させることができる理由は、以下のように推察される。すなわち、オニウムカチオンが還元される前に、ルイス酸が還元分解され負極上に皮膜が形成される。この皮膜はオニウムカチオンの還元分解を抑制するが、リチウムイオン伝導性があるので、良好な充放電が可能になる。また、このような皮膜効果に加え、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料を用いた場合には、たとえオニウムカチオンが還元され NR_3 のようなルイス塩基が生成しても、ルイス酸との配位結合により嵩が大きくなるため、ルイス塩基が炭素材料の層間に侵入できなくなる。したがって、炭素材料負極の容量低下や負荷特性の低下を抑制することが可能になる。

20

【0029】

このような作用効果を示す(化3)または(化4)で示されるルイス酸には、トリブトキシボレート($R_1 = R_2 = R_3 = C_4H_9O$)、トリフェノキシボレート($R_1 = R_2 = R_3 = PhO$)、トリベンジロキシボレート($R_1 = R_2 = R_3 = PhCH_2O$)、トリス(トリフルオロアセチル)ボレート($R_1 = R_2 = R_3 = CF_3C(=O)O$)、トリス(ペンタフルオロアセチル)ボレート($R_1 = R_2 = R_3 = CF_3CF_2C(=O)O$)、トリス(トリフルオロメチル)ボレート($R_1 = R_2 = R_3 = CF_3$)、トリフルオロメチルジフルオロボレート($R_1 = R_2 = F, R_3 = CF_3$)、ビス(トリフルオロメチル)フルオロボレート($R_1 = F, R_2 = R_3 = CF_3$)、トリス(ペンタフルオロエチル)ボレート($R_1 = R_2 = R_3 = C_2F_5$)、トリス(ペンタフルオロメチル)ジフルオロホスフェート($R_4 = R_5 = F, R_6 = R_7 = R_8 = CF_3$)、トリス(ペンタフルオロエチル)ジフルオロホスフェート($R_4 = R_5 = F, R_6 = R_7 = R_8 = C_2F_5$)またはフッ化ホスホリル($R_4 = R_5 = R_6 = F, R_7 = O, R_8$ 無し)などがあるが、コスト的に BF_3 または PF_5 であることが好ましい。ここで、フッ化ホスホリルは、(化4)に含まれる化合物で、R 7の官能基がOのため、R 8が無しとなっている。

30

【0030】

以下に、本発明の実施例を示す。実施例の非水電解質二次電池の負極には、リチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料を用いたが、他のリチウムと合金化する単金属や合金、複合酸化物を用いても、また、リチウムやナトリウムなどのアルカリ金属を用いても、同様な効果が得られる。

40

【実施例1】

【0031】

《実施例1》

(i) 非水電解質の調製

イオン性液体として、TMPA・TFSI(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ニル]イミド)を用いた。また、リチウム塩として、LiTF

50

S I (リチウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド)を用いた。

【0032】

T M P A ・ T F S I と L i T F S I をモル比で 1 / 0 . 1 になるよう秤量して混合することで均一な電解液を得た。この電解液に P F ₅ ガスをバブリングし、T M P A イオンに 1 モルに対し、5 0 m m o l 溶解させた。

(ii) 正極シートの作製

L i C o O₂ (コバルト酸リチウム) 粉末 8 5 重量部と、導電剤であるアセチレンブラック 1 0 重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂 5 重量部とを混合し、これらを脱水 N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてスラリー状の正極合剤を調製した。この正極合剤をアルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して、正極シートを得た。

10

(iii) 負極シートの作製

人造黒鉛粉末 7 5 重量部と、導電剤であるアセチレンブラック 2 0 重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂 5 重量部とを混合し、これらを脱水 N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。この負極合剤を銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して、負極シートを得た。

(iv) 電池の組み立て

正極シートおよび負極シートを 3 5 m m X 3 5 m m の大きさに切りだし、それぞれ、リード付きのアルミ板および銅板に超音波溶接した。ポリプロピレン製のセパレータを間に、各電極シートが対向するようにアルミ板および銅板をテープ固定して一体化した。次に、この一体化物を両端が空いている筒状のアルミラミネート袋に納め、リード部分において、袋の一方の開口部を溶着した。そして、他方の開口部から調製しておいた電解液を滴下した。

20

【0033】

このようにして組み立てた電池を、0 . 3 5 m A の電流で 2 0 時間充電した後、- 7 5 0 m m H g で 1 0 秒間、脱気し、さらに、注液した開口部を溶着により封止した。

【0034】

以上のようにして組み立てた実施例 1 および比較例 1 の電池を用いて、0 . 3 5 m A の定電流で、上限電圧が 4 . 2 V、下限電圧が 3 . 0 V の間で充放電を行った。図 1 は、実施例 1 および比較例 1 の電池の各サイクルにおける放電容量をプロットしたものである。ここで、1 の丸印を結んだ線が、実施例 1 の電池の放電容量をプロットしたもので、2 の三角印を結んだ線が比較例 1 の電池の放電容量をプロットしたものである。なお、放電容量は、正極の活物質の重量に換算して表記している。

30

【0035】

比較例 1 の電池では、サイクル初期から放電容量が少ない。これは、P F ₅ を溶解していないために負極上に安定な皮膜形成が起きず、イオン性液体と負極 (中のリチウム) が反応することにより、容量が少なくなったためである。また、比較例 1 の電池でサイクル劣化が大きいのは、安定な皮膜が少ないため、サイクル途中でも負極とイオン性液体が反応し続けることにより容量が減少していくからと推察される。

【実施例 2】

40

【0036】

《実施例 2》

(i) 非水電解質の調製

イオン性液体として、T M P A ・ T F S I (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ニル]イミド)を用いた。また、リチウム塩として、L i T F S I (リチウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド)および L i P F₆を用いた。

【0037】

T M P A ・ T F S I、L i T F S I、および、L i P F₆を、1 / 0 . 1 / 0 . 0 1 のモル比で秤量して混合し、均一な電解液を得た。この溶液を 1 1 0 で 2 4 時間加熱した。

50

加熱後、遠心分離を行ったところ LiF が沈降したことから、 PF_5 が電解液に溶解していることを確認した。

【0038】

以上のようにして電解液を調製した以外は、実施例1と同様にして組み立てた。

《比較例2》

電解液を加熱していない以外は、実施例2と同様にして電池を組み立てた。

【0039】

以上のようにして組み立てた実施例2および比較例2の電池を用いて、 0.35 mA の定電流で、上限電圧が 4.2 V 、下限電圧が 3.0 V の間で充放電を行った。そして、(数1)に基づいて、各電池のサイクル劣化率を計算した。

10

【0040】

【数1】

$$\text{サイクル劣化率} = \frac{10 \text{ サイクル目の放電容量} - 1 \text{ サイクル目の放電容量}}{9 \times 1 \text{ サイクル目の放電容量}} \times 100$$

【0041】

実施例2のサイクル劣化率は、 1.7% / サイクルであり、比較例2のサイクル劣化率は、 2.8% / サイクルであった。なお、実施例1の電池のサイクル劣化率は、 1.0% / サイクルであり、比較例1でのサイクル劣化率は、 3.0% / サイクルである。

20

【0042】

なお、実施例2では、電解液を LiPF_6 の分解温度以上である 110°C で加熱したが、分解温度 (約 100°C) より下の温度で加熱を行った場合でも効果はあるが、顕著な効果は認められなかった。

【実施例3】

【0043】

《実施例3》

(i) 非水電解質の調製

30

イオン性液体として、 $\text{TMPA} \cdot \text{TFSI}$ (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ニル]イミド) を用いた。また、リチウム塩として、 LiTFSI (リチウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド) および LiPF_6 を用いた。

【0044】

$\text{TMPA} \cdot \text{TFSI}$ を 19 g (50 mmol)、 LiTFSI を 1.4 g (5 mmol)、および、(表1)に示すように、 LiPF_6 を 1.5 mg (0.01 mmol) ~ 0.76 g (5 mmol) 秤量して混合し、リチウム塩を溶解した。そして、これらの溶液を 110°C で24時間加熱した。ここで、加熱後沈降した LiF の量を定量することで、溶液内に発生した PF_5 の量を計算した。なお、 LiPF_6 量が 5 mmol を越えると、溶液は室温で固化し、評価することができなかった。

40

【0045】

以上のようにして電解液を調製した以外は、実施例1と同様にして組み立てた。

《比較例3》

電解液を 110°C に加熱していない以外は、実施例3と同様にして、電池を組み立てた。

【0046】

以上のようにして組み立てた実施例3および比較例3の電池を用いて、 0.35 mA の定電流で、上限電圧が 4.2 V 、下限電圧が 3.0 V の間で充放電を行った。そして、各電池のサイクル劣化率を計算し、(表1)にまとめた。(表1)に実施例3および比較例3

50

の電池におけるサイクル劣化率を示す。

【0047】

【表1】

LiTFSI の量 (mmol)	LiPF ₆ の量 (mmol)	PF ₅ の量 (mmol)	実施例3	比較例3
			110℃加熱した場 合の サイクル劣化率 (%/サイクル)	110℃加熱がな い場合の サイクル劣化率 (%/サイクル)
5	0.01	0.003	2.9	3.2
5	0.05	0.018	2.9	3.1
5	0.1	0.04	2.6	3.0
5	0.5	0.2	1.7	2.8
5	0.6	0.25	0.9	2.8
5	1.0	0.5	0.9	2.7
5	2.5	1.5	0.8	2.6
5	5.0	3.5	0.8	2.6

10

【0048】

(表1)より、110℃加熱した電解液においてサイクル劣化率が低減していることがわかる。また、サイクル劣化率の低減は、LiPF₆量が多いほど効果が大きくなっていることがわかる。これは、LiPF₆量が多いほど、電解液中で解離していないLiPF₆が増加し、LiFとPF₅に分解しやすくなるためであると考えられる。

20

【実施例4】

【0049】

《実施例4》

(i) 非水電解質の調製

イオン性液体として、TMPA・TFSI(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ニル]イミド)を用いた。また、リチウム塩として、LiTFSI(リチウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド)およびLiBF₄を用いた。

30

【0050】

TMPA・TFSIを19g(50mmol)、LiTFSIを1.4g(5mmol)、および、(表2)に示すように、LiBF₄を0.94mg(0.01mmol)~0.47g(5mmol)秤量して混合し、リチウム塩を溶解した。ここで、LiBF₄が5mmolを越える場合には、すべてのリチウム塩を溶解させることができず、混合物は、室温で固化した。これらの均一に溶解した電解液を230℃で24時間加熱した。そして、加熱後沈降したLiFの量を定量することで、電解液内に発生したBF₃の量を計算した。

【0051】

以上のようにして電解液を調製した以外は、実施例1と同様にして組み立てた。

40

《比較例4》

電解液を230℃に加熱していない以外は、実施例4と同様にして、電池を組み立てた。

【0052】

以上のようにして組み立てた実施例4および比較例4の電池を用いて、0.35mAの定電流で、上限電圧が4.2V、下限電圧が3.0Vの間で充放電を行った。そして、各電池のサイクル劣化率を計算し、(表2)にまとめた。(表2)に実施例4および比較例4の電池におけるサイクル劣化率を示す。

【0053】

50

【表 2】

LiTFSI の量 (mmol)	LiBF ₄ の量 (mmol)	BF ₃ の量 (mmol)	実施例 3	比較例 3
			230℃加熱した 場合の サイクル劣化率 (%/サイクル)	230℃加熱がない 場合の サイクル劣化率 (%/サイクル)
5	0.01	0.002	3.1	3.5
5	0.05	0.014	3.0	3.3
5	0.1	0.03	2.8	3.1
5	0.5	0.16	1.9	3.0
5	0.6	0.2	1.3	2.9
5	1.0	0.4	1.1	2.8
5	2.5	1.2	1.0	2.7
5	5.0	2.8	1.0	2.7

10

【0054】

(表 2) より、230℃ 加熱した電解液においてサイクル劣化率が低減していることがわかる。また、サイクル劣化率の低減は LiBF₄ 量が多いほど効果が大きくなっていることがわかる。これは、LiBF₄ 量が多いほど、電解液中で解離していない LiBF₄ が増加し、LiF と BF₃ に分解しやすくなるためであると考えられる。

20

【0055】

なお、実施例 4 では、電解液を LiBF₄ の分解温度以上である 230℃ で加熱したが、分解温度 (約 200℃) より下の温度で加熱を行った場合でも効果はあるが、顕著な効果は認められなかった。

【実施例 5】

【0056】

《実施例 5》

(i) 非水電解質の調製

イオン性液体として、TMPA・TFSI (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ニル]イミド) を用いた。また、リチウム塩として、LiTFSI (リチウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド) および LiPF₆ を用いた。

30

【0057】

TMPA・TFSI を 19 g (50 mmol)、LiTFSI を 1.4 g (5 mmol)、および、LiPF₆ を 0.38 g (2.5 mmol) 秤量して混合し、リチウム塩を溶解した。

(iv) 電池の組み立て

実施例 1 と同様に、正極シートおよび負極シートを切りだし、それぞれ、リード付きのアルミ板および銅板に超音波溶接した後、ポリプロピレン製のセパレータを間に、各電極シートが対向するようにアルミ板および銅板をテープ固定して一体化した。次に、この一体化物を両端が空いている筒状のアルミラミネート袋に納め、リード部分において、袋の一方の開口部を溶着した。そして、他方の開口部から調製しておいた電解液を滴下した。

40

【0058】

このようにして組み立てた電池を、85℃ で 10 時間加熱した。そして、0.35 mA の電流で 20 時間充電した後、-750 mmHg で 10 秒間、脱気し、さらに、注液した開口部を溶着により封止した。

【0059】

以上のようにして組み立てた以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

《比較例 5》

組み立て時に電池を 85℃ に加熱していない以外は、実施例 5 と同様にして、電池を組

50

み立てた。

【 0 0 6 0 】

以上のようにして組み立てた実施例 5 および比較例 5 の電池を用いて、0.35 mA の定電流で、上限電圧が 4.2 V、下限電圧が 3.0 V の間で充放電を行った。そして、各電池のサイクル劣化率を計算した。その結果、実施例 5 の電池でのサイクル劣化率は、0.6 % / サイクルであり、比較例 5 では、2.4 % / サイクルであった。

【 0 0 6 1 】

ここで、実施例 2 や 4 のように電解液をリチウム塩の分解温度以上で加熱していないのに、サイクル劣化率が低減している理由であるが、電池の中で電極やセパレータなどが有する水分がリチウム塩と反応しルイス酸を発生しやすくなったためと推察される。

10

【実施例 6】

【 0 0 6 2 】

《実施例 6》

(i) 非水電解質の調製

イオン性液体として、TMPA・TFSI (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ニル]イミド) を用いた。また、リチウム塩として、LiTFSI (リチウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド) を用いた。

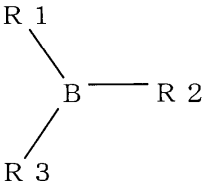
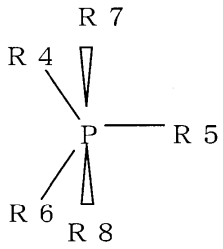
【 0 0 6 3 】

TMPA・TFSI を 19 g (50 mmol)、LiTFSI を 1.4 g (5 mmol) 秤量して混合し、リチウム塩を溶解した。この電解液に、(表 3) で示すようなルイス酸を、それぞれ、2.5 mmol 添加した。(表 3) に実施例 6 における、ルイス酸を添加した電解液を使用した電池のサイクル劣化率を示す。

20

【 0 0 6 4 】

【表 3】

		サイクル劣化率 (% / サイクル)
R1 = R2 = R3 = C4H9O		1.4
R1 = R2 = R3 = PhO		1.2
R1 = R2 = R3 = PhCH2O		1.1
R1 = R2 = R3 = CF3C(=O)O		1.1
R1 = R2 = R3 = CF3CF2C(=O)O		1.0
R1 = R2 = R3 = CF3		0.9
R1 = R2 = F, R3 = CF3		1.1
R1 = F, R2 = R3 = CF3		1.3
R1 = R2 = R3 = C2F5		0.7
	R4 = R5 = F, R6~R8 = CF3	0.8
	R4 = R5 = F, R6~R8 = C2F5	0.6
	R4~R6 = F, R7=O, R8 なし	1.2
なし	なし	3.0 (比較例 1)

30

40

【 0 0 6 5 】

50

以上のように、 PF_5 の代わりに(表3)に示したルイス酸を添加した以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。そして、 0.35 mA の定電流で、上限電圧が 4.2 V 、下限電圧が 3.0 V の間で充放電を行い、各電池のサイクル劣化率を計算した。結果を表3に示す。

【0066】

(表3)より、ルイス酸を添加した電池では、サイクル劣化率が低減していることがわかる。(表3)より、BやPに結合している官能基が大きいほど、また、電子吸引性が大きいほど、サイクル劣化率が低減していることがわかる。

【実施例7】

【0067】

《実施例7》

(i) 非水電解質の調製

イオン性液体として、 $\text{TMPA} \cdot \text{TFSI}$ (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ニル]イミド)を用いた。また、有機溶媒として、表4に示した化合物を用いた。さらに、リチウム塩として、 LiTFSI (リチウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド)および LiPF_6 を用いた。

【0068】

$\text{TMPA} \cdot \text{TFSI}$ を 12 g 、それぞれの有機溶媒を 7 g 、 LiTFSI を 1.4 g (5 mmol)、および、 LiPF_6 を 76 mg (0.5 mmol)秤量して混合し、リチウム塩を溶解した。この電解液を 110°C で 24 時間加熱した。以上のようにして電解液を調製した以外は、実施例1と同様にして組み立てた。(表4)に実施例7における、有機溶媒を混合した電池のサイクル劣化率を示す。

【0069】

【表4】

有機溶媒／イオン性液体の混合比 (g / g)	サイクル劣化率 ($\% / \text{サイクル}$)
エチレンカーボネート／ $\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} = 7 / 12$	0.4
プロピレンカーボネート／ $\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} = 7 / 12$	0.6
ブチレンカーボネート／ $\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} = 7 / 12$	0.6
γ -ブチロラクトン／ $\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} = 7 / 12$	0.5
$\text{TMPA} \cdot \text{TFSI} = 19$	1.7 (実施例2)

【0070】

(表4)より、電解質塩を溶解する媒体としてイオン性液体のみを用いるよりも、表4に示したような有機溶媒を混合することで、サイクル劣化率が低減する。この原因は明らかではないが、ルイス酸の存在により、有機溶媒が開環し負極上で良好な皮膜を形成しやすくなったためと思われる。

【実施例8】

【0071】

《実施例8》

(i) 非水電解質の調製

イオン性液体として、表5に示すようなイオン性液体を用いた。また、リチウム塩として、 LiTFSI (リチウム・ビス[トリフルオロメタンスルホニル]イミド)および LiPF_6 を用いた。

【0072】

それぞれのイオン性液体を 12 g 、エチレンカーボネートを 7 g 、 LiTFSI を 1.4 g (5 mmol)、および、 LiPF_6 を 76 mg (0.5 mmol)秤量して混合し、リチウム塩を溶解した。そして、この電解液を 110°C で 24 時間加熱した。

【0073】

以上のようにして電解液を調製した以外は、実施例2と同様にして電池を組み立てた。

《比較例 8》

電解液を加熱していない以外は、実施例 8 と同様にして電池を組み立てた。

(表 5) に実施例 8 における、イオン性液体を使用した電池のサイクル劣化率を示す。

【0074】

【表 5】

イオン性液体	実施例 8	比較例 8
	110℃加熱した場合 の サイクル劣化率 (%/サイクル)	110℃加熱がない場 合の サイクル劣化率 (%/サイクル)
TMPA・TFSI	0.4	1.5
TMHA・TFSI	0.5	1.7
TEBA・TFSI	0.7	2.2
TBPhA・TFSI	0.8	2.5
TEBP・TFSI	1.3	2.8
DMEHP・TFSI	1.6	3.2
TEHP・TFSI	1.9	3.7
DPHS・TFSI	0.5	1.8
DBHS・TFSI	0.8	2.6
DBPhS・TFSI	0.8	2.4

TMPA ; トリメチルプロピルアンモニウム

TMHA ; トリメチルヘキシルアンモニウム

TEBA ; トリエチルブチルアンモニウム

TBPhA ; トリブチルフェニルアンモニウム

TEBP ; トリエチルブチルホスホニウム

DMEHP ; ジメチルエチルヘキシルホスホニウム

TEHP ; トリエチルヘキシルホスホニウム

DPHS ; ジペンチルヘキシルスルホニウム

DBHS ; ジブチルヘキシルスルホニウム

DBPhS ; ジブチルフェニルスルホニウム

【0075】

以上のようにして組み立てた実施例 8 および比較例 8 の電池を用いて、0.35mA の定電流で、上限電圧が 4.2V、下限電圧が 3.0V の間で充放電を行った。そして、各電池のサイクル劣化率を計算した。

【0076】

(表 5) より、種々のイオン性液体を用いる電解質において、ルイス酸を溶解させることで、サイクル劣化率が低減することがわかる。

【0077】

なお、実施例 8 では、イオン性液体のアニオンとして TFSI を用いたが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ のような他のアニオン種からなるイオン性液体を用いても、同様な効果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明の非水電解質を使用した非水電解質電池は、安全性が高く、サイクル特性も良いので、携帯電話等のポータブル機器の電源として有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 9 】

【図 1】 本発明の実施例である非水電解質電池および比較例の電池のサイクル特性を示す図

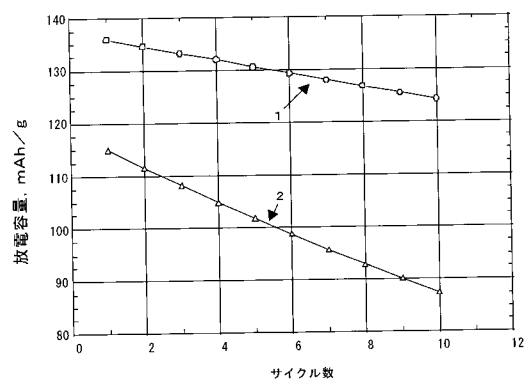
【符号の説明】

【 0 0 8 0 】

- 1 実施例 1 の電池の放電容量
- 2 比較例 1 の電池の放電容量

10

【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

審査官 佐武 紀子

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7