

(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2016-162687
(P2016-162687A)

(43) 公開日 平成28年9月5日(2016.9.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/60 (2006.01)	HO 1M 4/60	4H006
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/62 Z	4H048
HO 1M 4/13 (2010.01)	HO 1M 4/13	4H050
CO 7C 66/02 (2006.01)	CO 7C 66/02	5H050
CO 7F 1/08 (2006.01)	CO 7F 1/08 B	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-42831 (P2015-42831)
(22) 出願日 平成27年3月4日 (2015.3.4)

特許法第30条第2項適用申請有り ウェブサイトの掲載日 : 平成26年11月 3日 ウェブサイトのアドレス : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja508197w>

(出願人による申告) 平成24年度から平成26年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業、研究領域「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」、研究課題「ナノラジカル界面からの電子機能発現」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504139662
国立大学法人名古屋大学
愛知県名古屋市千種区不老町1番
(74) 代理人 100078190
弁理士 中島 三千雄
(74) 代理人 100115174
弁理士 中島 正博
(72) 発明者 阿波賀 邦夫
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
(72) 発明者 吉川 浩史
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

最終頁に続く

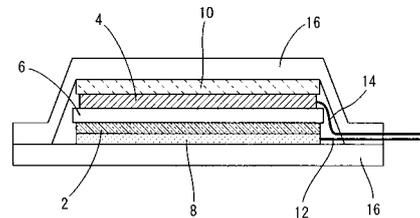
(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】電池容量が大きく、且つ優れた充放電サイクル特性をも備えた二次電池を提供すること。

【解決手段】正極層2及び負極層4を備えた、充放電可能な二次電池において、正極活物質として、アントラキノンジカルボン酸の構造異性体からなる群より選ばれる一種以上のものと、銅化合物又はマンガン化合物とを反応せしめて得られる金属有機構造体を用い、これと炭素材料を混合して、かかる正極層2を構成した。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アントラキノンジカルボン酸の構造異性体からなる群より選ばれる一種以上のものと、銅化合物又はマンガン化合物とを反応せしめて得られる金属有機構造体を、正極活物質として用いることを特徴とする二次電池。

【請求項 2】

前記金属有機構造体が、2,7-アントラキノンジカルボン酸と過塩素酸銅(II)とを反応せしめて得られるものである請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 3】

前記金属有機構造体が、2,6-アントラキノンジカルボン酸及び2,7-アントラキノンジカルボン酸と、塩化マンガン(II)とを反応せしめて得られるものである請求項 1 に記載の二次電池。

10

【請求項 4】

前記金属有機構造体と炭素材料とから、正極が形成されている請求項 1 乃至請求項 3 の何れか 1 項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、二次電池に係り、特に、金属有機構造体を正極活物質として用いた二次電池に関するものである。

20

【背景技術】**【0002】**

近年、携帯電話やポータブル電子機器の市場拡大に伴い、これらに用いられる二次電池に対しては、エネルギー密度が大きく、且つ高出力であることが、従来にも増して要求されてきている。そして、この要求に応えるべく、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体として、その電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発され、中でも、エネルギー密度の大きなリチウムイオン二次電池が、現在、広く普及するに至っている。

【0003】

30

ここで、リチウムイオン二次電池としては、リチウムを含有するCoやMn、Ni等の遷移金属酸化物を電極活物質として用いるものが提案されており(特許文献1及び特許文献2を参照)、このような電極活物質に対するリチウムイオンの挿入反応及び脱離反応を利用して、電池の充放電が行なわれている。しかしながら、かかるリチウムイオン二次電池は、遷移金属酸化物結晶中のリチウムイオンの移動が律速となるために、大きな電流で充放電を行なうと、利用率が低下するようになる。このため、従来のリチウムイオン二次電池にあっては、出力が制限され、また充電時間も長いという問題を内在していた。

【0004】

そのような状況の下、本発明者等の一部は、正極活物質として、配位子を介して遷移金属原子が集合した金属錯体クラスターのうち特定のものをを用いた、分子クラスター二次電池を、先に提案している(特許文献3を参照)。かかる特許文献3に開示の分子クラスター二次電池にあっては、正極活物質として金属錯体クラスターを用いているところから、エネルギー密度が高く高出力であり、また、充放電を繰り返しても容量低下が少ない、換言すれば、充放電サイクル特性に優れた、二次電池となっている。

40

【0005】

しかしながら、本発明者等が、特許文献3にて提案した分子クラスター二次電池について、鋭意、研究を進めたところ、電池容量や充電時間等の点においては非常に優れているものの、充放電リサイクル特性については、従来のリチウムイオン二次電池との比較においては優れているものの、未だ改善の余地が残されているものであることが判明したのである。

50

【0006】

一方、複数の金属イオン（金属錯体クラスター）と有機配位子とから構成され、メソ孔（直径が2～50nm程度の細孔）空間を有する、ジャングルジム状構造等の三次元構造を呈する物質として、金属有機構造体（metal organic framework）が、従来より知られている。かかる金属有機構造体は、その結晶構造の内部にメソ孔空間を有しているところから、ガス吸蔵（吸着）や触媒、反応場、イオン伝導等の分野において注目を集めており、その利用についての研究が進められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭63-59507号公報

【特許文献2】特開平4-24831号公報

【特許文献3】特許第5282259号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、電池容量が大きく、且つ優れた充放電サイクル特性をも備えた二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

そして、かかる課題を解決するために、本発明は、アントラキノンジカルボン酸の構造異性体からなる群より選ばれる一種以上のものと、銅化合物又はマンガン化合物とを反応せしめて得られる金属有機構造体を、正極活物質として用いることを特徴とする二次電池を、その要旨とするものである。

【0010】

なお、本発明に従う二次電池においては、前記金属有機構造体が、2,7-アントラキノンジカルボン酸と過塩素酸銅(II)とを反応せしめて得られるものであることを、第一の態様とする。

【0011】

また、本発明の二次電池においては、前記金属有機構造体が、2,6-アントラキノンジカルボン酸及び2,7-アントラキノンジカルボン酸と、塩化マンガン(II)とを反応せしめて得られるものであることを、第二の態様とする。

【0012】

加えて、本発明に従う二次電池においては、好ましくは、上記した各態様における金属有機構造体と炭素材料とから、正極が形成されている。

【発明の効果】

【0013】

このように、本発明に従う二次電池においては、正極活物質として、所定の金属有機構造体、具体的には、アントラキノンジカルボン酸の構造異性体からなる群より選ばれる一種以上のものと、銅化合物又はマンガン化合物とを反応せしめて得られる金属有機構造体を用いているところから、優れた電池容量を有すると共に、充放電を繰り返しても容量低下が少ない、換言すれば、優れた充放電サイクル特性を発揮する、二次電池となっているのである。

【0014】

ここで、本発明に係る二次電池に対して充放電を実施すると、正極活物質として用いられている所定の金属有機構造体は、そこに含まれる銅原子又はマンガン原子において安定した酸化還元反応が進行すると共に、有機配位子である、アントラキノンジカルボン酸の構造異性体由来する原子団（より詳細には、かかる原子団におけるキノン構造の部位）においても、効果的に酸化還元反応が進行することとなる。従って、本発明で使用される

10

20

30

40

50

金属有機構造体は、従来のリチウムイオン電池にて使用される遷移金属酸化物結晶に比べて、反応速度が大きく、予想外の反応に対しても、安定であると言えることができる。即ち、遷移金属酸化物結晶では、遷移金属原子が結晶の一部を形成しているため、酸化反応若しくは還元反応を必要以上に進めると、結晶が崩壊する危険性が考えられるのであるが、本発明において用いられる金属有機構造体では、配位子の脱着及び配位子における酸化還元反応が有利に進行し、かかる反応の可逆性が維持されると考えられるのである。そして、本発明に係る、正極が、所定の金属有機構造体を活物質として含む二次電池にあっては、大電流で充放電することが可能であり、また、充放電を繰り返しても容量低下が少ない、二次電池となっているのである。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に従う二次電池の構成の一例を示す断面図である。

【図2】本発明において用いられる金属有機構造体の一例についての、部分的な立体配位図である。

【図3】本発明において用いられる金属有機構造体の他の一例についての、部分的な立体配位図である。

【図4】実施例1に係る二次電池の充放電曲線（1回目）を示すグラフである。

【図5】実施例2に係る二次電池の充放電曲線（1回目）を示すグラフである。

【図6】比較例1に係る二次電池の充放電曲線（1回目）を示すグラフである。

【図7】実施例1、同2、比較例1に係る二次電池のサイクル特性試験の結果を示すグラフである。

【図8】比較例2に係る二次電池のサイクル特性試験の結果を示すグラフである。

【図9】比較例3に係る二次電池のサイクル特性試験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】

ところで、本発明に従う二次電池は、構造的には、従来と同様な電池構造を有するものであって、例えば、図1に示されるように、正極層2と負極層4とを、電解質を含むセパレーター6を介して、重ね合わせてなる構成を有している。そして、本発明においては、そのような正極層2が、所定の金属有機構造体（metal organic framework：以下、単にMOFと称する場合がある）を活物質として含む炭素材料によって、構成されているのである。なお、図1において、正極層2及び負極層4の外側には、それぞれ、正極集電体8及び負極集電体10が配置され、更にそれら集電体には、それぞれ正極端子12及び負極端子14が取り付けられてなる構造とされる一方、全体が外装フィルム16にて被われてなる形態とされているのである。勿論、本発明では、それら正極層2及び負極層4の積層方法は、特に限定されず、公知の如く、交互に多層積層したり、セパレーターを介して対向させて巻回したりすることが可能である。

【0017】

このように、本発明に従う二次電池は、所定の金属有機構造体を炭素材料と混合して、正極層2を構成し、電子の授受を伴う酸化還元反応が円滑に進行するようにした二次電池として構成されるのである。なお、本発明において、二次電池の一般的な構成は、それぞれ活物質を含む電極層を集電板上に形成し、両者をセパレーターを介して対向させて電解液を含漬させ、封止したものとなる。また、本発明においては、このような構成において、正極に含まれる活物質が、所定の金属有機構造体であり、有利には、それが炭素材料と混合されて、電極層（2）として構成されているのである。この場合、かかる金属有機構造体の混合比は、電池の要求特性に応じて適宜に選択され得るものであり、一義的に限定されるものではないが、通常、10質量%以上、98質量%以下の混合割合となるように選定される。本発明では、その混合比が10質量%より小さくなると、二次電池として必要なエネルギー密度が得られ難くなる。また、98質量%よりも大きくなると、内部抵抗が急激に増大するようになるため、電池として安定に動作し難くなる。これは、集電体として作用する炭素材料同士の接触が阻害されるためと考えられる。

10

20

30

40

50

【0018】

また、本発明の構成によれば、所定の金属有機構造体を、電気化学的に酸化還元することが可能となる。本発明において用いられる金属有機構造体としては、例えば、図2や図3に示される構成単位（原子団）からなるものを、挙げることができる。なお、図2において、 n は正の整数である。そして、図2や図3に示される構成単位（原子団）からなる金属有機構造体においては、 Cu 原子又は Mn 原子が酸化されて、価数が増大すると共に、アントラキノンジカルボン酸の構造異性体由来するキノン構造の部位に電子が吸着して、充電反応が進行し、その一方、 Cu 原子又は Mn 原子が還元されされて価数が減少し、且つ、前記キノン構造の部位より電子が脱離することにより、放電反応が進行すると考えられる。

10

【0019】

[1] 金属有機構造体(MOF)

本発明に係る二次電池において、正極活物質として用いられる金属有機構造体は、アントラキノンジカルボン酸の立体異性体からなる群より選ばれる一種以上のもの（以下、 H_2AQDC と総称する場合がある）と、1)銅化合物とを反応せしめて得られる金属有機構造体（以下、 $Cu-MOF$ という）、又は、2)マンガン化合物とを反応せしめて得られる金属有機構造体（以下、 $Mn-MOF$ という）、である。

【0020】

そのような金属有機構造体を合成する際に使用される銅化合物及びマンガン化合物としては、合成に供される H_2AQDC との間において、金属有機構造体を有利に合成し得るものを適宜に選択することが可能である。具体的には、2,7-アントラキノンジカルボン酸を用いる場合には過塩素酸銅(II)が、また、2,6-アントラキノンジカルボン酸と2,7-アントラキノンジカルボン酸とを併用する場合には塩化マンガン(II)が、各々、有利に用いられる。

20

【0021】

また、金属有機構造体を合成する際の手法としては、従来より公知の手法の中から、使用される H_2AQDC 及び銅化合物（又はマンガン化合物）に応じたものが適宜に選択される。具体的には、 H_2AQDC 及び銅化合物（又はマンガン化合物）を、所定の有機溶媒に分散乃至は溶解せしめ、必要に応じて加熱下及び/又は加圧下において反応させることにより、金属有機構造体を合成することが可能である。また、合成の際の各種条件についても、 H_2AQDC 等の種類や目的とする金属有機構造体の結晶サイズ等に応じて、適宜に決定される。

30

【0022】

なお、従来より公知の手法に従って、例えば有機溶媒中にて H_2AQDC と銅化合物（又はマンガン化合物）とを反応せしめて金属有機構造体を合成すると、有機溶媒分子をも配位子とする形態の金属有機構造体を得られることがある。本発明の二次電池においては、そのような有機溶媒分子を配位子として含む金属有機構造体であっても、そのまま、正極活物質として使用することが可能である。好ましくは、合成時の金属有機構造体との対比において、配位子としての有機溶媒分子のうちの90%以上のものが除去された金属有機構造体が、より好ましくは、95%以上の有機溶媒分子が除去された金属有機構造体が、本発明に従う二次電池における正極活物質として使用されることとなる。

40

【0023】

本発明に従う二次電池において、正極活物質として用いられる金属有機構造体としては、例えば、以下に示すものを例示することができる。

【0024】

[1-1] $Cu-MOF$

本発明者等が知得したところによれば、2,7-アントラキノンジカルボン酸(2,7- H_2AQDC)と過塩素酸銅(II)六水和物とを反応せしめることにより、本発明における正極活物質として好適な金属有機構造体を合成することが可能である。かかる金属有機構造体($Cu-MOF$)は、図2に示される構成単位(原子団)を基本単位として構成

50

されており、かかる構成単位が相互に結合して、カゴメ格子構造を呈する2次元な層を形成していると共に、隣接する2つの層が、相互作用による引力によつてのスタッキングされていることにより、全体として3次元構造を呈する、結晶性の物質である。

【0025】

そのような構造を呈するCu-MOFが、炭素材料と共に配合されて、二次電池の正極を構成すると、充電反応においては、Cu原子が酸化されて、価数が増大すると共に、2,7-H₂AQDCに由来するキノン構造の部位に電子が吸着すると考えられる。その一方、放電反応においては、Cu原子が還元されて価数が減少すると共に、前記キノン構造の部位より電子が脱離すると考えられる。このように、2,7-H₂AQDCと過塩素酸銅(II)とを反応せしめて得られる金属有機構造体においては、酸化還元反応が、Cu原子においてのみならず、2,7-H₂AQDCに由来するキノン構造の部位においても効果的に進行せしめられるところから、そのような金属有機構造体を正極活物質として用いる本発明の二次電池にあつては、優れた電池容量を有すると共に、充放電を繰り返しても容量低下が少ないものとなるのである。

10

【0026】

上述したCu-MOFの合成は、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)等の有機溶媒に、2,7-H₂AQDC及び過塩素酸銅(II)六水和物のそれぞれの所定量を、必要に応じてHBF₄等の反応助剤と共に添加し、80程度に加熱することで、実施することが可能である。なお、得られるCu-MOFは、配位子としてDMF分子をも有するものであるため、得られたCu-MOFをそのまま、或いは、必要に応じて加熱処理等を施して所定量のDMF分子が除去されたCu-MOFとした後に、本発明における正極活物質として使用される。

20

【0027】

[1-2] Mn-MOF

本発明者等は、2,6-アントラキノンジカルボン酸(2,6-H₂AQDC)及び2,7-H₂AQDCと、塩化マンガン(II)とを反応せしめることによって、本発明における正極活物質として好適な金属有機構造体を合成することが可能であることをも、知得している。かかる金属有機構造体(Mn-MOF)は、図3に示される構成単位(原子団)を基本単位として構成されており、Mn原子から見て一の面(図3において、紙面に垂直で横方向の面)においては、Mn原子に配位子たる2,7-H₂AQDCが結合して構成される層が複数、形成されており、Mn原子から見て他の一の面(図3において、紙面に垂直で縦方向の面)においては、Mn原子に配位子たる2,6-H₂AQDCが結合して構成される層が複数、形成されているのであり、全体として、ジャングルジム状の3次元構造を呈する、結晶性の物質である。

30

【0028】

そのような構造を呈するMn-MOFが、炭素材料と共に配合されて、二次電池の正極を構成すると、充電反応においては、Mn原子が酸化されて、価数が増大すると共に、2,6-H₂AQDC及び2,7-H₂AQDCに由来するキノン構造の部位に電子が吸着すると考えられる。その一方、放電反応においては、Mn原子が還元されて価数が減少すると共に、前記キノン構造の部位より電子が脱離すると考えられる。このように、2,6-H₂AQDC及び2,7-H₂AQDCと、塩化マンガン(II)とを反応せしめて得られる金属有機構造体においては、酸化還元反応が、Mn原子においてのみならず、2,6-H₂AQDC及び2,7-H₂AQDCに由来するキノン構造の部位においても効果的に進行せしめられるところから、そのような金属有機構造体を正極活物質として用いる本発明の二次電池にあつては、優れた電池容量を有すると共に、充放電を繰り返しても容量低下が少ないものとなるのである。

40

【0029】

上述したMn-MOFの合成は、例えば、ジメチルアミド(DMA)等の有機溶媒に、2,6-H₂AQDC、2,7-H₂AQDC及び塩化マンガン(II)四水和物を添加し、135程度に加熱することで、実施することが可能である。なお、有機溶媒に対する

50

2, 6 - H₂AQDC 及び 2, 7 - H₂AQDC の添加量は、モル比において、[2, 6 - H₂AQDC] : [2, 7 - H₂AQDC] = 1 : 5 であることが好ましい。なお、得られる Mn - MOF は、配位子として DMA 分子をも有するものであるため、得られた Mn - MOF をそのまま、或いは、必要に応じて加熱処理等を施して所定量の DMA 分子が除去された Mn - MOF とした後に、本発明における正極活物質として使用される。

【0030】

そして、本発明に従って、金属有機構造体を炭素材料と混合せしめて、目的とする正極層 2 を形成するには、上述の如き本発明に従う金属有機構造体と炭素材料を、そのまま用いて成形したり、それらを適当な溶剤に溶解若しくは分散させて混合し、溶液やスラリーの形態において塗工して、乾燥させる等の方法で行うことが出来る。また、種々の添加物と組み合わせて用いることも出来る。この場合、溶剤としては、一般の有機溶剤であれば、特に限定されず、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 γ - ブチロラクトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、アセトン等の非水溶媒、メチルアルコール、エチルアルコール等のプロトン性溶媒等を挙げることが出来る。また、組み合わせる添加剤としては、バインダーや粘度調整剤として作用するポリエチレンやポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリレート、アルキルナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース等の樹脂を挙げることが出来る。

10

20

【0031】

なお、そのような正極層 2 を形成するに際しては、その塗工方法も、特に限定されるものではない。その場合において、溶剤の種類、金属有機構造体と溶剤との配合比、添加剤の種類とその添加量等は、二次電池の要求特性等を考慮すると共に、製造工程における製造のし易さ等も考慮して、任意に設定されることとなる。

【0032】

[2] 電極活物質

本発明において、電極活物質とは、充電反応及び放電反応等の電極反応に直接寄与する物質のことであり、電池システムの中心的役割を果たすものである。本発明に従う二次電池にあっては、そのような電極活物質の中でも特に正極活物質として、前記した所定の金属有機構造体を用いるものである。

30

【0033】

[3] 炭素材料

本発明では、正極層 2 の形成のために、有利には、金属有機構造体に炭素材料を混合して、使用される。ここで用いられる炭素材料は、導電付与材として、従来のリチウムイオン電池等にも使用されているが、本発明の場合は、金属粉末や導電性高分子の微粒子では電池としての動作が認められないことから、単なる集電材以上の何等かの作用を及ぼしているものと考えられている。

【0034】

また、そのような炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、気相成長炭素繊維 (V G C F)、カーボンナノチューブ等の繊維状炭素材料等が挙げられる。本発明では、これらの炭素材料を、単独で又は 2 種類以上を混合して、用いることが出来る。なお、電極中の炭素質材料の混合割合は、特に限定されないが、例えば、2 ~ 90 質量% とすることができる。

40

【0035】

[4] バインダー

電極 (2) の各構成材料間の結び付きを強めるために、必要に応じて、結着剤を用いることが出来る。この結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、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、ビニリデンフロライド - テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン

50

、ポリエチレン、ポリイミド、各種ポリウレタン等の樹脂バインダーが挙げられる。これらの樹脂バインダーは、単独で又は2種類以上混合して、用いることが出来る。なお、電極中のバインダーの割合は、特に限定されないが、例えば5～30質量%とすることができる。

【0036】

[5] 集電体及びセパレーター

本発明に従う二次電池において、負極集電体10や、正極集電体8としては、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、ステンレス、炭素等からなる箔、金属平板、メッシュ状等の形状のものを用いることが出来る。また、本発明においては、従来のリチウムイオン二次電池と同様に、正極2と負極4を隔てる目的で、セパレーター6を利用することが出来る。そのようなセパレーター6としては、多孔質のポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルムが挙げられ、また複数の種類を組み合わせ、使用することも出来る。

10

【0037】

[6] 対向電極

対向電極(負極層4)は、導電性材料からなるものであれば、特に限定されるものではなく、従来から公知のものを採用することが出来る。例えば、天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチコークス、カーボンブラック、活性炭、樹脂焼成炭素、有機高分子焼成体、熱分解気相成長炭素繊維、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、低温焼成炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ等の炭素材料、金属リチウム、リチウム合金、窒化リチウム、 $Li_{(3-x)}M_xN$ 、($0 < x < 1$ 、 $M = Co, Ni$ 又は Cu)及びこれらの混合物が挙げられ、これらの一種を単独で、又は二種以上を組み合わせ、用いることが出来る。具体的には、黒鉛をバインダー等と共に塗工した銅箔、リチウム重ね合わせ銅箔、白金板等を挙げる事が出来る。こうした対向電極(4)は、上述のセパレーター6を介して、正極2と対向させて、設けられる。

20

【0038】

[7] 電解質

電解質は、金属有機構造体を炭素材料と混合してなる正極層2と、対向電極(4)との間の荷電担体輸送を行うものである。一般には、室温で、 $10^{-5} \sim 10^{-1} S/cm$ のイオン伝導性を有するものが用いられる。このような電解質としては、例えば、電解質塩を溶剤に溶解した電解液や、電解質塩を含む高分子化合物からなる固体電解質を利用することが出来る。

30

【0039】

そのような電解液を構成する電解質塩としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Li(C_2F_5SO_2)_2N$ 、 $Li(CF_3SO_2)_3C$ 、 $Li(C_2F_5SO_2)_3C$ 等の、従来から公知の材料を用いることが出来る。

【0040】

また、電解質塩を溶解するための溶剤としては、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、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることが出来、またこれらを二種以上の混合溶剤として、用いることも出来る。

40

【0041】

さらに、固体電解質を構成する高分子化合物としては、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、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニ

50

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、アクリロニトリル - エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル - エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル - メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル - アクリル酸共重合体、アクリロニトリル - ビニルアセテート共重合体等のアクリロニトリル系重合体、更にポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド - プロピレンオキサイド共重合体、これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体等が挙げられる。なお、固体電解質は、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを用いても、高分子化合物のみで、そのまま用いてもよい。

【0042】

[8] 電池の形状

本発明において、電池の形状は特に限定されず、従来の電池で採用されている円筒型、角型、コイン型、及びシート型等の形状とすることが出来る。また、外装方法も特に限定されず、金属ケースや、モールド樹脂、アルミラミネートフィルム等によって行うことが出来る。また、電極からのリードの取出し等についても、従来より公知の方法を用いることが出来る。

【0043】

以上、本発明の代表的な実施形態について詳述してきたが、それは、あくまでも例示に過ぎないものであって、本発明は、そのような実施形態における具体的な記述によって、何等限定的に解釈されるものではないことが、理解されるべきである。

【実施例】

【0044】

以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0045】

先ず、図2に示される構成単位にて構成されるCu-MOF、及び、図3に示される構成単位にて構成されるMn-MOF、並びに、正極活物質としての比較対象である化合物の2種類を、各々、以下に示す合成スキームに従って合成した。

【0046】

- Cu-MOFの合成 -

小瓶の中の2.5mLのN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に対して、2,7-アントラキノンジカルボン酸(2,7-H₂AQDC)の30mg(0.1mmol)と、過塩素酸銅(II)六水和物の74mg(0.2mmol)とを添加し、それらを50にてDMFに溶解した。次いで、反応助剤としてのテトラフルオロホウ酸(HBF₄)を数滴、小瓶内に滴下し、小瓶に蓋をして80まで加熱し、80で16時間、保持した。かかる保持により、小瓶内に、緑色の結晶物が生成されていることが確認された。得られた緑色の結晶物を、吸引ろ過によって選別し、更に、加熱されたDMFを用いて3回、洗浄した。以上の操作により得られた結晶物(緑色)の重量は18mgであった。洗浄後の結晶物を、真空下、160で2時間、加熱したところ、緑色から濃青色へと結晶物の色相が変化した。緑色の結晶物及び濃青色の結晶物双方の元素分析を行ない、その結果を検討したところ、濃青色の結晶物は、緑色の結晶物に含まれるDMFのうち95%以上のものが除去されたものであることが認められた。

【0047】

得られた濃青色の結晶物について、ガス吸着測定法に従い、その孔径情報を確認した。具体的には、所定量の結晶物が投入されたサンプル管を、ガス吸着分析装置(日本ベル株式会社製、製品名:BELSORP-max)に取り付け、先ず、2kPa、140、2時間の条件にて、サンプル管内の結晶物に対して前処理を施した。サンプル管を室温まで冷却した後、77Kの測定温度において、N₂ガス吸着等温線を測定した。得られた測定結果を

10

20

30

40

50

、非局在化密度汎関数法 (N L D F T : Non Localized Density Functional Theory) に
より分析したところ、試料である結晶物は、平均半径が 1 . 1 n m の細孔を有する多孔性
物質であることが認められた。以上より、得られた結晶物が、金属有機構造体 (C u - M
O F) であることが、確認された。

【 0 0 4 8 】

- M n - M O F の合成 -

小瓶の中の 3 m L のジメチルホルムアミド (D M A) に対して、 2 , 6 - アントラキノ
ンジカルボン酸 (2 , 6 - H₂A Q D C) の 5 m g (0 . 0 7 m m o l) 及び 2 , 7 - ア
ントラキノンジカルボン酸 (2 , 7 - H₂A Q D C) の 2 5 m g (0 . 0 8 4 m m o l)
と、塩化マンガン (II) 四水和物の 3 0 m g (0 . 1 5 m m o l) とを添加し、それらを
1 3 5 ° C で 1 6 時間、反応させた。かかる反応によって生じた結晶物を、吸引ろ過によって
選別し、更に、加熱された D M A を用いて 3 回、洗浄した。

10

【 0 0 4 9 】

得られた結晶物について、前述した C u - M O F の場合と同様の手法に従って、その孔
径情報を確認したところ、かかる結晶物は、全体積中の 4 6 . 3 % が空孔である多孔性物
質であり、金属有機構造体 (M n - M O F) であることが認められた。

【 0 0 5 0 】

- 非晶質化合物 の合成 -

小瓶の中の 2 . 5 m L の D M F に対して、 2 , 7 - H₂A Q D C の 3 0 m g (0 . 1 m
m o l) と、塩化鉄 (III) の 5 4 m g (0 . 2 m m o l) とを添加し、それらを 5 0 ° C
にて D M F に溶解した。次いで、反応助剤としてのテトラフルオロホウ酸 (H B F₄) を
数滴、小瓶内に滴下し、小瓶に蓋をして 8 0 ° C まで加熱し、 8 0 ° C で 1 6 時間、保持した
。かかる保持の後、小瓶内に、非晶質化合物が認められた。この非晶質化合物を、吸引ろ
過によって選別し、更に、加熱された D M F を用いて 3 回、洗浄することにより、非晶質
化合物 を得た。

20

【 0 0 5 1 】

- 非晶質化合物 の合成 -

小瓶の中の 2 . 5 m L の D M F に対して、 2 , 7 - H₂A Q D C の 3 0 m g (0 . 1 m
m o l) と、硝酸亜鉛の 6 0 m g (0 . 2 m m o l) とを添加し、それらを 5 0 ° C にて D
M F に溶解した。次いで、反応助剤としてのテトラフルオロホウ酸 (H B F₄) を数滴、
小瓶内に滴下し、小瓶に蓋をして 8 0 ° C まで加熱し、 8 0 ° C で 1 6 時間、保持した。かか
る保持の後、小瓶内に、非晶質化合物が認められた。この非晶質化合物を、吸引ろ過によ
って選別し、更に、加熱された D M F を用いて 3 回、洗浄することにより、非晶質化合物
を得た。

30

【 0 0 5 2 】

以上のスキームに従って合成された C u - M O F 、 M n - M O F 、非晶質化合物 、非
晶質化合物 、及び 2 , 7 - アントラキノンジカルボン酸 (2 , 7 - H₂A Q D C) のそ
れぞれを正極活物質として用いて、以下の手法に従い、二次電池 (コイン型電池) を作製
した。

【 0 0 5 3 】

- 実施例 1 -

C u - M O F の 3 0 0 m g 、グラファイト粉末の 6 0 0 m g 、ポリテトラフルオロエチ
レン樹脂バインダーの 1 0 0 m g を量り取り、均一に混合した。次いで、その混合体を、
加圧成形して、厚さ : 約 1 5 0 μ m の薄板を得た。そして、それを、真空中 8 0 ° C で 1 時
間乾燥した後、直径 1 2 m m の円形に打ち抜くことにより、C u - M O F を含む電極層を
得た。

40

【 0 0 5 4 】

次に、得られた、C u - M O F を含む電極層を、電解液に浸漬せしめ、電極中の空隙に
、かかる電解液を染み込ませた。なお、電解液としては、 1 . 0 m o l / L の L i P F₆。
電解質塩を含む、エチレンカーボネート / ジエチルカーボネート混合溶液 (混合体積比 3

50

: 7)を用いた。この電極を、正極層(2)として、コイン型電池を構成する正極集電体(8)上に置き、その上に、同じく電解液を含浸させたポリプロピレン多孔質フィルムからなるセパレーター(6)を積層し、更に負極層(4)となるリチウム張合せ銅箔を積層した。その後、周囲に絶縁パッキンを配置した状態で、コイン型電池のアルミ外装(Hohsen製)(16)を重ね、かしめ機によって加圧することにより、正極活物質としてCu-MOFを用い、負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型電池(実施例1)を作製した。

【0055】

- 実施例2 -

Cu-MOFに代えてMn-MOFを用いた以外は実施例1と同様の手法に従い、正極活物質としてMn-MOFを用い、負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型電池(実施例2)を作製した。

10

【0056】

- 比較例1~比較例3 -

Cu-MOFに代えて、比較例1においては2,7-アントラキノンジカルボン酸(2,7-H₂AQDC)を、比較例2においては非晶質化合物を、比較例3においては非晶質化合物を、各々、用いた以外は実施例1と同様の手法に従って、正極活物質として2,7-H₂AQDC、非晶質化合物又は非晶質化合物を用い、負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型電池を3種類、作製した(比較例1~比較例3)。

【0057】

20

以上のようにして作製された5種類のコイン型電池について、充放電サイクル試験を行なった。具体的には、電位範囲:4.0~1.7V、スキャン電流:1mAの条件にて、コイン型電池の充電・放電をそれぞれ20回、行なった。実施例1に係る電池の1回目の充放電曲線を図4に、実施例2に係る電池の1回目の充放電曲線を図5に、比較例1に係る電池の1回目の充放電曲線を図6に、各々、示す。また、実施例1、実施例2及び比較例1についての試験結果を図7に、比較例2についての試験結果を図8に、比較例3についての試験結果を図9に、それぞれ示す。

【0058】

かかる図7乃至図9からも明らかなように、本発明に従う二次電池(実施例1、実施例2)にあっては、優れた電池容量を有すると共に、充放電を繰り返しても容量低下が少ない、換言すれば、優れた充放電サイクル特性を発揮する、二次電池であることが、認められるのである。

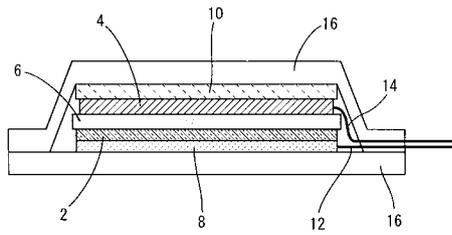
30

【符号の説明】

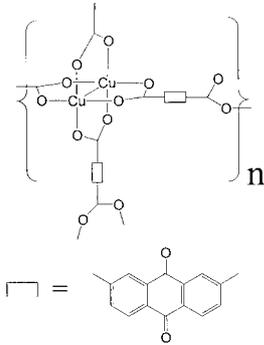
【0059】

2	正極層	4	負極層
6	電解質を含むセパレーター	8	正極集電体
10	負極集電体	12	正極端子
14	負極端子	16	外装フィルム

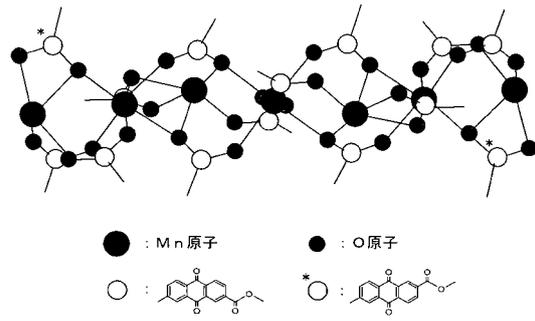
【図1】



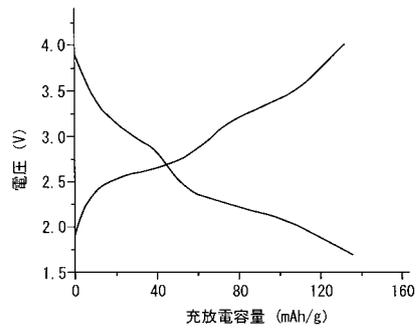
【図2】



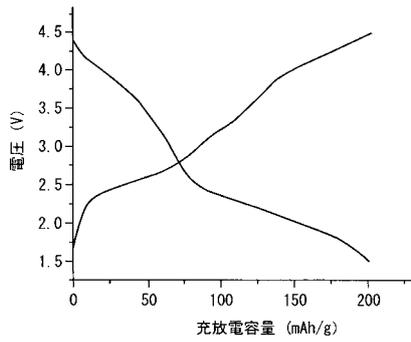
【図3】



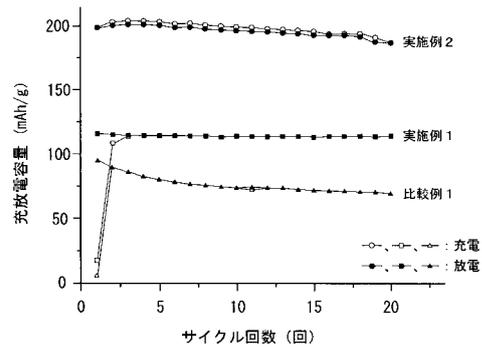
【図4】



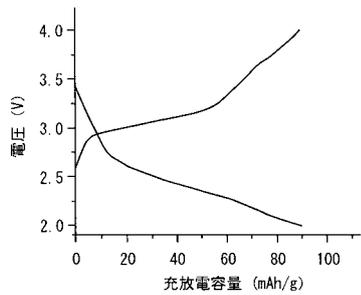
【図5】



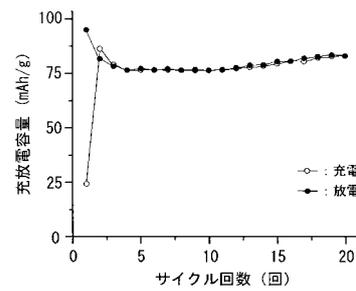
【図7】



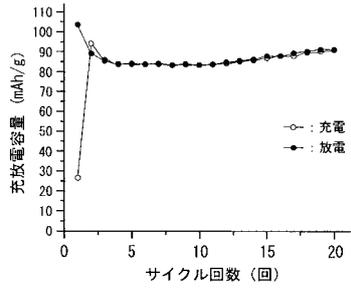
【図6】



【図8】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 F 13/00 (2006.01) C 0 7 F 13/00 A

(72)発明者 張 中岳

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB91 BJ50 BS70
4H048 AA01 AA03 AB91 VA56 VB10
4H050 AA01 AA03 AB91 WB13
5H050 AA07 AA08 BA15 BA16 BA17 CA19 CB01 CB07 CB08 CB12
DA09 DA10 EA08 EA09 EA24 HA02