

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5179070号  
(P5179070)

(45) 発行日 平成25年4月10日(2013.4.10)

(24) 登録日 平成25年1月18日(2013.1.18)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58 ZHV
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-45690 (P2007-45690)	(73) 特許権者	500239823
(22) 出願日	平成19年2月26日(2007.2.26)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公開番号	特開2007-299728 (P2007-299728A)		大韓民国・ソウル・150-721・ヤングデウングポ-グ・ヨイド-ドング・20
(43) 公開日	平成19年11月15日(2007.11.15)	(74) 代理人	100117787
審査請求日	平成19年2月26日(2007.2.26)		弁理士 勝沼 宏仁
審判番号	不服2011-11014 (P2011-11014/J1)	(74) 代理人	100091487
審判請求日	平成23年5月25日(2011.5.25)		弁理士 中村 行孝
(31) 優先権主張番号	10-2006-0039137	(74) 代理人	100107342
(32) 優先日	平成18年5月1日(2006.5.1)		弁理士 横田 修孝
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100111730
			弁理士 伊藤 武泰
		(74) 代理人	100109841
			弁理士 堅田 健史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温出力特性が改善されたリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池であって、

負極と、正極と、分離膜と、リチウム塩非水系電解質とを備えてなり、

前記負極が、負極活物質として難黒鉛化炭素及び黒鉛の混合物(重量比 = 9 : 1)と、導電剤としてカーボンブラックと、結合剤としてポリフッ化ビニリデンと、低温出力特性向上用添加剤として負極合剤全体重量を基準に30重量%の $Li_4Ti_5O_{12}$ と、及び溶媒であるN-メチルピロリドンとを混合したスラリーを銅箔に塗布して形成されたものであり、

前記正極が、正極活物質として $LiMn_2O_4$ と $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ の混合物(重量比 = 9 : 1)と、導電剤としてカーボンブラックと、及び結合剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、重量比85 : 10 : 5として、溶媒であるN-メチルピロリドンと混合したスラリーをアルミニウム箔に塗布して形成されたものであり、

前記分離膜が、多孔性ポリエチレンフィルムであり、

前記リチウム塩非水系電解質が、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネート(体積比 = 70 : 30)と、1M濃度の $LiPF_6$ との混合物である、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、低温出力特性が改善されたリチウム二次電池に関するものでありより詳細には、負極活物質に、特定のリチウム金属酸化物及び/またはリチウム金属硫化物を所定量含有させ、低温における出力特性を向上させることによって、常温だけでなく低温でも高出力を提供すべき電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの電源として使用できるリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加するに伴い、エネルギー源としての二次電池の需要も急増しつつある。特に、高いエネルギー密度と放電電圧を有するリチウム二次電池への研究が活発に行われて商用化レベルに達し、現在広く使用されている。

10

【0003】

また、環境問題への関心が高まるに伴い、大気汚染の主要原因の一つとされるガソリン車両、ディーゼル車両などの化石燃料を使用する車両に取って代わる電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに対する研究が多く行われている。このような電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの動力源としては、主としてニッケル水素金属二次電池が使用されてきたが、近来は、高いエネルギー密度と放電電圧を有するリチウム二次電池の使用について研究が活発に行われ、一部は商用化レベルにある。

【0004】

リチウム二次電池は、集電体上にそれぞれ活物質が塗布されてなる正極と負極間に多孔性の分離膜が介在された電極組立体に、リチウム塩を含む非水系電解質が含浸されている構造となっている。正極活物質には主として、リチウムコバルト系酸化物、リチウムマンガン系酸化物、リチウムニッケル系酸化物、リチウム複合酸化物などが使用されており、負極酸化物には主として、炭素系物質が使用されている。

20

【0005】

このようなリチウム二次電池を、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの動力源とするためには、携帯電話、ノートブック、PDAなどにおけるよりも苛酷な条件で作動できる性能が要求される。例えば、車両は、冬のように低い気温でも作動可能でなければならず、この場合に備えるべき動力源としての要件は、低温での優れた出力特性である。低温で充分の出力を提供できないと、動力システムの駆動が円滑でなく、さらには、起動に必要な最小限の出力にも及ばないと、車両運行自体が不可能になる。

30

【0006】

リチウム二次電池の低温出力特性の向上は、主として電解液と負極材料に対する改善を通じて試みられている。その中、負極材料の改善と関連して、従来、出力特性を改善するために、負極活物質(「負極活性物質」)の表面に導電性金属などをドーピングすることによってイオンと電子の移動を容易にさせる技術と、負極活物質として炭素系物質の代わりに、レート特性(rate property)に優れた活物質を使用する技術などが提示されたことがある。しかしながら、負極活物質の表面を金属でドーピングする技術は、量産過程で希望するレベルのドーピングを得難いという根本的な問題点があり、レート特性に優れた負極活物質を使用する技術は、低温特性の向上の代わりに、高温特性及び電池容量の低減が生じるという問題点があった。

40

【0007】

そこで、高温特性と電池容量の減少を実質的に招かないながらも、容易な方法で低温出力特性の向上が図られる技術が切に要求されている現状にある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記の問題点を解決するためのもので、その目的は、電池の高温特性と容量の低下を最小化しながら低温出力特性を向上させることができ、かつ、容易な方法で製造できるリチウム二次電池用負極合剤を提供することにある。

【0009】

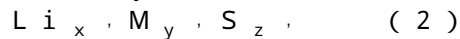
50

本発明の他の目的は、前記負極合剤を含むことによって、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などのように苛酷な条件、特に、低温での使用時にも、優れた出力を提供できるリチウム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】

【0010】

上記目的を達成するための本発明に係る負極合剤は、炭素系負極活物質を含むリチウム二次電池用負極合剤であって、下記式(1)で表されるリチウム金属酸化物及び下記式(2)で表されるリチウム金属硫化物からなる群より選ばれた1または2以上の化合物を、負極合剤全体重量を基準に1～50重量%含んでなるものである。



[上記式中、

Mはそれぞれ独立的にTi、Sn、Cu、Pb、Sb、Zn、Fe、In、AlまたはZrを表し、

x、y、z、x'、y'及びz'は、Mの酸化数(oxidation number)によって決定されるものである。]

【0011】

定義

「活物質」とは「活性物質」をも意味し、「負極合剤」は、「負極混合剤」又は「負極混合物」をも意味する。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係る負極合剤とこれを含むリチウム二次電池は、低温での出力特性に優れているため、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などのように苛酷な条件下で作動しなければならない中大型電池システムに好適に使用されることができる。

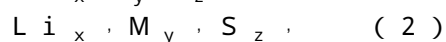
【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】

まず、本発明に係る負極合剤は、炭素系負極活物質を含むリチウム二次電池用負極合剤であって、下記の式(1)のリチウム金属酸化物及び下記の式(2)のリチウム金属硫化物からなる群より選ばれた1または2以上の化合物を、負極合剤全体重量を基準に1～20重量%含有してなる。



上記式中、Mはそれぞれ独立的にTi、Sn、Cu、Pb、Sb、Zn、Fe、In、AlまたはZrを表し；x、y、z、x'、y'及びz'は、Mの酸化数(oxidation number)によって決定される。

【0015】

したがって、本発明による負極合剤は、従来の炭素系活物質含有負極合剤に、添加剤として上記の式(1)のリチウム金属酸化物及び/または式(2)のリチウム金属硫化物を所定量含むことによって、電池の高温特性及び容量を実質的に低下させることなく低温特性を向上させることができる。

【0016】

リチウム二次電池に係る一部先行技術には、本発明に係る添加物のうち一部物質を負極材料として使う技術が知られている。

【0017】

例えば、日本特許出願公開第2005-317509号には、負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を使用し、導電剤として黒鉛化した気相成長炭素繊維を使用するリチウム二次電池が開示されている。また、日本特許出願公開第2005-142047号には、負

10

20

30

40

50

極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を使用する電池において、正極活物質としてニッケルとコバルト元素を1:1の割合で含むリチウム遷移金属酸化物を使用する技術が開示されている。また、日本特許出願公開第1998-188980号には、容量及び作動電圧を大きくすることによって電池のエネルギー密度を向上させるために、ゲルマニウム、スズ、鉛などを主成分とするリチウム含有複合酸化物とリチウム化合物との混合物を負極活物質として使用する技術が開示されている。

【0018】

これらの先行技術は、リチウムチタニウム酸化物などをリチウム二次電池に用いる例を開示してはいるものの、充放電サイクル特性などを向上させるために、炭素系負極活物質の代替物質としてリチウムチタニウム酸化物などを使用し、さらにこれら酸化物が炭素系活物質含有負極合剤に添加剤として使われたとき、リチウム二次電池の低温出力特性が向上するという点については教示も暗示もしていない。

10

【0019】

したがって、炭素系活物質を含有する負極合剤で、上記の式(1)のリチウム金属酸化物及び/または式(2)のリチウム金属硫化物を所定量添加することによって、リチウム二次電池の低温出力特性を向上させる本発明の技術は、従来技術では全く見つけられない新規の技術である。

【0020】

本発明の負極合剤は、上述したように、炭素系活物質を負極活物質として使用している。

20

【0021】

リチウム二次電池で負極活物質として使われる炭素系活物質は、ほぼ黒鉛化した層状結晶構造(graphene structure; 炭素の六角形の蜂の巣もよ様の平面が層状に配列された構造)を持つ易黒鉛化炭素(soft carbon)と、このような構造が非結晶性部分と混合されている難黒鉛化炭素(hard carbon)とに分類され、天然黒鉛のように層状結晶構造が完全になされた場合を、黒鉛(graphite)と別に分類することもある。したがって、炭素系負極活物質は、結晶質炭素としての黒鉛及び易黒鉛化炭素と、非晶質炭素としての難黒鉛化炭素とに分類でき、本発明ではこのような様々な炭素をいずれも使用可能である。好ましくは、結晶質炭素と非晶質炭素の混合物が使用することができ、この場合、結晶質炭素と非晶質炭素の混合物は、その混合比から、適用分野(Application)で要求される充/放電パワー比率への設計に有利で、燃料ゲージ(Fuel gauge)測定に有利で、かつ、高い寿命特性(Calendar life)を達成できるため、本発明の負極活物質として好ましい。特に好ましくは、負極活物質としては、難黒鉛化炭素と黒鉛との混合物を使用する。

30

【0022】

本発明の負極合剤で、低温出力特性の向上のために添加される上記の式(1)及び2のリチウム金属酸化物及び硫化物は、リチウム金属基準電極に対して0V以上2V未満に電位が形成される物質で、低温で瞬間的にパワーをかける時、その内部にリチウムイオンが挿入及び脱離する反応を起こすので、炭素系負極活物質では不可能な瞬間出力を実現することができる。したがって、リチウム二次電池を電源とする電気自動車、ハイブリッド電気自動車などで、例えば、低温で始動をかける際の1~20初間の瞬間的な動作時に、希望する出力を提供することができる。

40

【0023】

上記の式(1)のリチウム金属酸化物の好ましい例には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

また、上記の式(2)のリチウム金属硫化物の好ましい例には、 $\text{LiTiS}_2$ があるが、これに限定されるものではない。

【0025】

これらリチウム金属酸化物またはリチウム金属硫化物は、上記例示的な物質を単独または2以上の組み合わせで使用することができ、場合によっては、リチウム金属酸化物とり

50

チウム金属硫化物との混合物として使用しても良い。

【0026】

上記リチウム金属酸化物及び/またはリチウム金属硫化物の含量は、上述の如く、負極合剤全体重量を基準に1～50重量%であり、この含量が少なすぎると、希望するレベルまで電池の低温出力特性を向上し難く、逆に、含量が多すぎると、電池の高温特性と容量の減少が顕著に現れるので好ましくない。より好ましい含量は、5～30重量%である。

【0027】

負極合剤には、一般に、所定量の導電剤、結着剤(バインダー)などが添加され、場合によっては、充填剤がさらに含まれる。

【0028】

導電剤は、電極活物質の導電性を向上させる役割を担い、電極活物質を含む電極合剤全体重量を基準に、通常、1～30重量%添加される。この導電剤は、特に限定されず、当該電池に化学的変化を誘発しないながら、導電性を持つものならいずれも使用でき、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケチエンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サマーブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用される。

【0029】

結着剤は、電極活物質と導電剤などの結合、及び集電体に対する電極活物質の結合を助ける成分で、通常、電極合剤全体重量を基準に1～50重量%添加される。このような結着剤の例には、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルローズ(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルローズ、再生セルローズ、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブチレンゴム、フッ素ゴム、様々な共重合体などがある。

【0030】

充填剤は、電極の膨脹を抑制する成分で、特に限定されず、当該電池に化学的変化を誘発しないながら、繊維状材料ならいずれも使用でき、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質が使用できる。

【0031】

それ以外にも、本発明の効果を損傷しない範囲内で、その他成分が追加されても良く、これらはいずれも本発明の範ちゅうに属するものと解釈すべきである。

【0032】

また、本発明は、上記負極合剤で製造された負極、正極、分離膜、及びリチウム塩含有非水電解質で構成されたりチウム二次電池を提供する。

【0033】

一般に、負極は、活物質、導電剤、結着剤などの負極合剤を、NMPなどの溶媒に添加しスラリー状にした後、これを集電体上に塗布し乾燥及びプレスすることで製造される。

【0034】

負極集電体は、通常、3～500µmの厚さに作られる。この負極集電体は、特に限定されず、当該電池に化学的変化を誘発しないながら、導電性を持つものならいずれも使用でき、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものの、アルミニウム-カドミウム合金などが使用できる。集電体は、その表面に微細な凹凸を形成することによって負極活物質などの接着力を高めることもでき、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体等、多様な形態が可能である。

【0035】

正極は、負極と同様に、集電体上に、正極活物質、導電剤及び結着剤などの正極合剤を

10

20

30

40

50

スラリー状にして塗布した後、乾燥及びプレスして製造される。

【0036】

正極活物質は、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) などの層状化合物や、1またはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；組成式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (ここで、 $x$ は、 $0 \sim 0.33$ である)、 $\text{LiMnO}_3$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiMnO}_2$  などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物 ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ )； $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiFe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  などのバナジウム酸化物；組成式  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (ここで、 $M = \text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{B}$ または $\text{Ga}$ であり、 $x = 0.01 \sim 0.3$ である。)で表されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；組成式  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (ここで、 $M = \text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Zn}$ または $\text{Ta}$ で、 $x = 0.01 \sim 0.1$ である。)または  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (ここで、 $M = \text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ または $\text{Zn}$ である。)で表されるリチウムマンガン複合酸化物；組成式のLiの一部がアルカリ土金属イオンで置換された  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ；ジサルファイド化合物； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0037】

なかでも、安全性に優れ、安価で、優れた出力を有する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウムマンガン酸化物と、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  などのリチウムニッケル-マンガン-コバルト複合酸化物が最も好ましい。

【0038】

上記正極集電体は、一般に、 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚さに作られる。このような正極集電体は、特に制限されず、当該電池に化学的変化を誘発しないながら、高い導電性を持つものならいずれも使用でき、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などを表面処理したもの等が使用できる。また、負極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成することによって正極活物質などの接着力を高めることもでき、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体等、様々な形態が可能である。

20

【0039】

分離膜は、正極と負極との間に介在され、高いイオン透過度と機械的強度を持つ、絶縁性の薄い薄膜が使用される。通常、分離膜の気孔径は  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ で、厚さは  $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である。このような分離膜には、例えば、耐化学性及び疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー；ガラス繊維またはポリエチレンなどからなるシートや不織布などが使用される。電解質としてポリマーなどの固体電解質が使われる場合には、固体電解質が分離膜の機能を兼ねても良い。

30

【0040】

リチウム塩含有非水系電解質は、電解液とリチウム塩とからなる。電解液としては、非水系液状電解液、有機固体電解質、無機固体電解質などが使われる。

【0041】

非水系液状電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン(franc)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ホルム酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、ピロピオン酸メチル、ピロピオン酸エチルなどの非プロトン性の有機溶媒が使用できる。

40

【0042】

有機固体電解質には、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリエジテーションリシン(ag

50

itation lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などが使用されることができる。

【0043】

無機固体電解質には、例えば、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ などのLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使用されることができる。

【0044】

リチウム塩は、上記非水系電解質に溶解し易い物質で、例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロポランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルほう酸リチウム、イミドなどが使用されることができる。

【0045】

また、非水系電解質には、充放電特性、難燃性などの改善のために、例えば、ピリジン、トリエチルホスフェート、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリム(glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウムなどが添加されても良い。場合によっては、不燃性を与えるために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含めても良く、高温保存特性を向上させるために二酸化炭酸ガスをさらに含めても良い。

【0046】

本発明によるリチウム二次電池は、高出力・大容量の電池または電池パック用の単位電池として好適に使用されることができ、特に、低温でも高出力を必要とする電気自動車、ハイブリッド電気自動車などのような車両用の電源として好適に使用されることができる。

【実施例】

【0047】

以下、実施例に挙げて本発明の内容をより詳細に説明する。ただし、本発明の範ちゅうが下記の実施例に限定されるものではない。

【0048】

[実施例1]

正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の混合物(重量比=9:1)、導電剤としてスーパーP(Super P)、及び結合剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を、重量比85:10:5として溶媒(N-メチルピロリドン)に混合してスラリーを製造した。このスラリーをアルミニウム箔に均一に塗布し、130の対流式オーブンで乾燥したのちプレスして正極を製造した。

【0049】

負極活物質として難黒鉛化炭素と黒鉛の混合物(重量比=9:1)、導電剤としてスーパーP、結合剤としてポリフッ化ビニリデン、及び低温出力特性向上用添加剤として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を重量比75:15:5:5として溶媒(N-メチルピロリドン)に混合してスラリーを製造した。このスラリーを、銅箔に均一に塗布し、130の対流式オーブンで乾燥したのちプレスして負極を製造した。

【0050】

リチウム非水系電解質は、PC/DMC(体積比=70:30)の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1M濃度で添加して製造した。

【0051】

分離膜として多孔性ポリエチレンフィルム(Celgard<sup>TM</sup>)を、上記製造された正極と負

10

20

30

40

50

極に介在し、アルゴン雰囲気ドライボックス (dry box) 中で、上記製造されたリチウム非水系電解質を付加し、リチウム二次電池を製造した。

【0052】

[実施例2]

負極製造時に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を30重量%添加した以外は、実施例1と同様にして電池を製造した。

【0053】

[実施例3]

負極製造時に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の代わりに  $\text{LiTiS}_2$  を同量添加した以外は、実施例1と同様にして電池を製造した。

10

【0054】

[実施例4]

負極製造時に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の代わりに  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  を15重量%添加した以外は、実施例1と同様にして電池を製造した。

【0055】

[比較例1]

負極製造時に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  などの添加剤を添加せず、負極活物質、導電剤及び結着剤を90:5:5重量比とした以外は、実施例1と同様にして電池を製造した。

【0056】

[実験例1]

上記実施例1~4と比較例1でそれぞれ製造された電池に対して、 $-30^\circ\text{C}$  の条件で、SOC 50で10C-rateの電流でそれぞれ5初間放電して電圧降下 (voltage drop) を測定した。その結果を、下記の表1に示す。

20

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
電圧降下	1.65V	1.50V	1.72V	1.75V	1.9V

【0057】

上記の表1に表すように、本発明による実施例1乃至4の電池は、低温での低い電圧降下によって出力に優れていることがわかる。これに対し、比較例1の電池は、実施例1乃至4の電池に比べ、低温での出力において格段に劣ることがわかる。

30

【0058】

本発明の属する技術分野における通常の知識を持つ者にとって、上記内容に基づいて本発明の範疇内で種々の応用及び変形ができることは言うまでもない。



## フロントページの続き

- (72)発明者 キム、ジム  
大韓民国キョンギ ド、ヨンイン シ、クソン ユプ、マブク リ、ソルネメウル、ヒュンダイ、  
ホームタウン、アパート、114 - 704
- (72)発明者 ロー、スク、ミュン  
大韓民国キョンギ ド、コヤン シ、イルサン グ、デワ ドン、クンヤン、ピラ、1307 - 1  
03
- (72)発明者 シン、ヤンジョン  
大韓民国テジョン、ユソン グ、ジョンミン ドン、エクスボ、アパート、106 - 102
- (72)発明者 ホワン、スンジュン  
大韓民国プサン、スヨン グ、ワンガン2 ドン、136 - 17、7 トン、1 パン

## 合議体

審判長 吉水 純子  
審判官 佐藤 陽一  
審判官 大橋 賢一

- (56)参考文献 特開2001 - 216962 (JP, A)  
特開2004 - 63394 (JP, A)  
特開2005 - 11657 (JP, A)  
特開平10 - 208748 (JP, A)  
特開平8 - 213053 (JP, A)  
特開平8 - 7886 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
H01M 4/00 - 4/62