

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5779639号
(P5779639)

(45) 発行日 平成27年9月16日(2015.9.16)

(24) 登録日 平成27年7月17日(2015.7.17)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	10/0569	(2010.01)	HO 1 M	10/0569
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/13
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/052
HO 1 M	10/0567	(2010.01)	HO 1 M	10/0567

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-266300 (P2013-266300)
(22) 出願日	平成25年12月25日 (2013.12.25)
(62) 分割の表示	特願2008-42324 (P2008-42324) の分割 原出願日 平成20年2月25日 (2008.2.25)
(65) 公開番号	特開2014-56847 (P2014-56847A)
(43) 公開日	平成26年3月27日 (2014.3.27)
審査請求日	平成25年12月25日 (2013.12.25)
(31) 優先権主張番号	特願2007-80449 (P2007-80449)
(32) 優先日	平成19年3月27日 (2007.3.27)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号	特願2007-278278 (P2007-278278)
(32) 優先日	平成19年10月26日 (2007.10.26)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	509186579 日立オートモティブシステムズ株式会社 茨城県ひたちなか市高場2520番地
(74) 代理人	100100310 弁理士 井上 学
(72) 発明者	奥村 壮文 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所内
(72) 発明者	湯浅 豊隆 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、電解液とを有するリチウム二次電池において、前記電解液が、溶媒として、

エチレンカーボネット (E C) と、

ジメチルカーボネット (D M C) と、エチルメチルカーボネット (E M C) と、

ビニレンカーボネット (V C) とを有し、

前記溶媒の総体積に対して、前記 E C の組成比率が 18.0 ~ 30.0 v o l % で、前記 V C の組成比率が 0.1 ~ 0.6 v o l % で、前記 D M C 及び前記 E M C の組成比率が 7 10 0.0 ~ 80.0 v o l % であり、

前記 D M C と前記 E M C の体積比 (D M C / E M C) が、0.6 ~ 1.3 であり、

前記正極は、正極集電体上に正極合剤層が形成され、前記正極合剤層の空孔体積が、正極合剤層の体積に対して 25 % 以上 40 % 以下であり、

前記負極は、負極集電体上に負極合剤層が形成され、前記負極合剤層の空孔体積が、負極合剤層の体積に対して 25 % 以上 40 % 以下であることを特徴とする自動車に用いるリチウム二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリチウム二次電池であって、

前記 D M C と前記 E M C の体積比 (D M C / E M C) が、0.8 ~ 1.0 であることを特 20

徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池であって、

前記電解液の引火点が、20 以上であって、-30 でのイオン伝導度が、2 mS / cm 以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のリチウム二次電池であって、寒冷地における自動車に用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、高い入出力性能を有し、ハイブリッド自動車等に好適な新規なリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

環境保護、省エネルギーの観点から、エンジンとモーターとを動力源として併用したハイブリッド自動車が開発、製品化されている。また、将来的には、燃料電池をエンジンの替わりに用いる燃料電池ハイブリッド自動車の開発も盛んになっている。

【0003】

このハイブリッド自動車のエネルギー源として電気を繰返し充電放電可能な二次電池は必須の技術である。

20

【0004】

なかでも、リチウム二次電池は、その動作電圧が高く、高い出力を得やすいので有力な電池であり、今後、ハイブリッド自動車の電源として益々重要性が増している。

【0005】

リチウム二次電池用電解液には、高い耐電圧特性が必要であり、有機溶媒を溶剤とする有機電解液が用いられている。

【0006】

しかし、有機溶媒はリチウム塩の溶解性が乏しく、導電率の温度依存性が大きい。そのため、室温での動作特性に対して、低温での動作特性の低下が大きくなるという問題がある。

30

【0007】

リチウム二次電池用有機電解液の溶媒には、現在、高い耐電圧特性を有することから、炭酸エステル化合物が主流に用いられている。

【0008】

環状の炭酸エステル溶媒は、リチウム塩の溶解性は高いが、粘度が高い。一方、鎖状の炭酸エステルは、粘度は低いが、リチウム塩の溶解性が低い。

【0009】

そこで、一般的には、環状の炭酸エステルと鎖状の炭酸エステルとを混合して、電解液として用いている。

40

【0010】

低温特性を向上する方法としては、鎖状の炭酸エステルに非対称構造のエチルメチルカーボネート (EMC) を用いることが、特許文献 1 ~ 5 に提案されている。

【0011】

また、EMC よりも分子量が小さく、低粘度、低融点な溶媒である酢酸エステル類を用いる事が特許文献 6 に提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献 1】特許第 2705529 号公報

50

【特許文献 2】特開平 10 - 027625 号公報
 【特許文献 3】特開 2001 - 148258 号公報
 【特許文献 4】特開 2002 - 305035 号公報
 【特許文献 5】特開 2003 - 323915 号公報
 【特許文献 6】特開平 09 - 245838 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、リチウム二次電池の低温時及び室温時での出力特性を損なうことなく、室温(20)で引火性を有しない電解液を用いたリチウム二次電池を提供することにある。 10

【課題を解決するための手段】

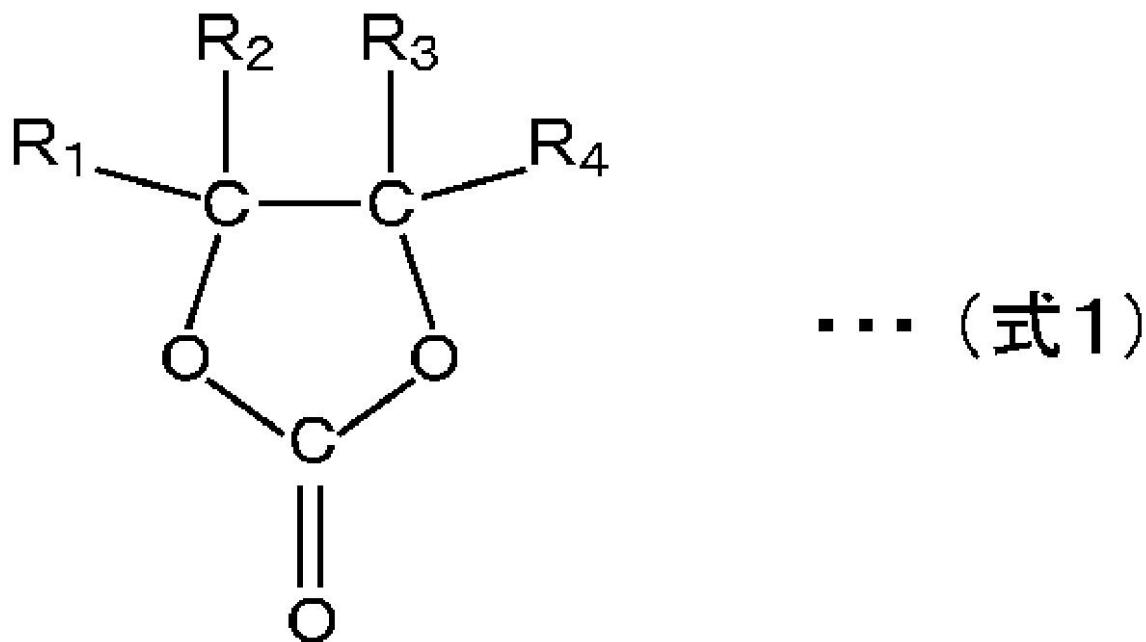
【0014】

本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、電解液とを有するリチウム二次電池において、電解液が、溶媒として、

(式1)で表される環状カーボネート

【0015】

【化1】



【0016】

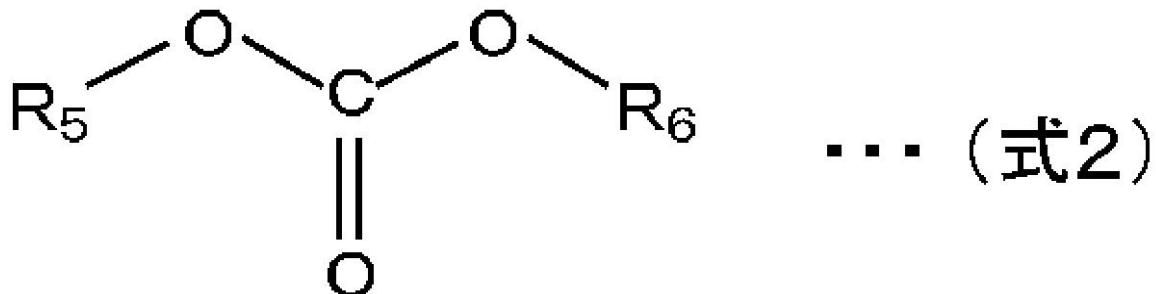
(式中、R₁, R₂, R₃, R₄は、水素、フッ素、塩素、炭素数1~3のアルキル基、フッ素化されたアルキル基のいずれかを表わし、R₁, R₂, R₃, R₄は、それぞれ同一でも異なるっていても良い)と、

(式2)で表される鎖状カーボネート

【0017】

40

【化2】



【0018】

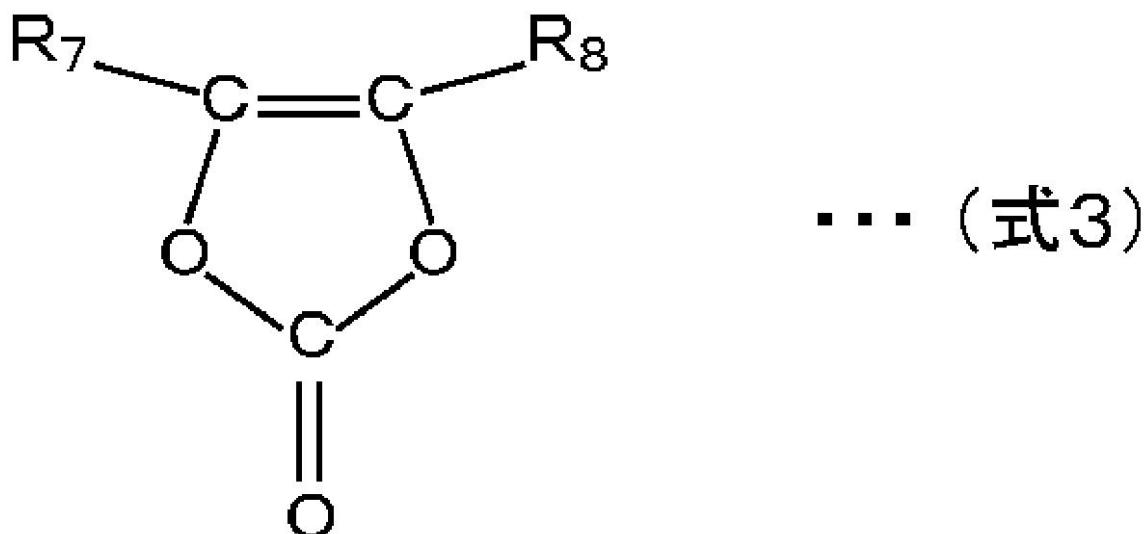
10

(式中、R₅、R₆は、水素、フッ素、塩素、炭素数1～3のアルキル基、フッ素化されたアルキル基のいずれかを表わし、R₅、R₆は、それぞれ同一でも異なっていても良い)と、

(式3)で表される化合物

【0019】

【化3】



20

30

【0020】

(式中、R₇、R₈は、水素、フッ素、塩素、炭素数1～3のアルキル基、フッ素化されたアルキル基のいずれかを表わし、R₇、R₈は、それぞれ同一でも異なっていても良い)と、から構成され、前記溶媒の総体積に対して、(式1)で表される環状カーボネートの組成比率が18.0～30.0 vol%で、(式2)で表される鎖状カーボネートの組成比率が70.0～80.0 vol%で、(式3)で表される化合物との組成比率が0.1～1.0 vol%であり、前記溶媒の総体積が100 vol%であることを特徴とする。

【0021】

40

また、正極合剤層の空孔体積が、正極合剤層の体積に対して25%以上40%以下であり、負極合剤層の空孔体積が、負極合剤層の体積に対して25%以上40%以下であることを特徴とする。

【0022】

ここで、正極は、正極合剤と、正極集電体とを有し、正極合剤層とは、正極活物質、導電剤及び結着剤を含む正極合剤が、正極集電体に塗布されることにより形成される合剤層をいう。

【0023】

50

また、負極は、負極合剤と、負極集電体とを有し、負極合剤層とは、負極活物質、導電剤及び結着剤を含む負極合剤が、負極集電体に塗布されることにより形成される合剤層をいう。

【発明の効果】**【0024】**

本発明によれば、リチウム二次電池の低温時及び室温時での出力特性を損なうことなく、室温(20)で引火性を有しない電解液を用いたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】**【0025】**

【図1】本実施例に関わる捲回型電池の片側断面図。

【図2】本実施例の電解液におけるイオン伝導度の変化。

【発明を実施するための形態】**【0026】**

本発明は、正極が、リチウム複合酸化物と、黒鉛系炭素材を主とする導電剤と、結着剤とを含む正極合剤がアルミ箔上に塗布されることにより形成され、正極合剤層の空孔体積が、正極合剤層の体積に対して25%以上40%以下であることに特徴がある。正極合剤層の空孔体積が、前記正極合剤層の体積に対して25%に満たないと、正極合剤層内に浸透する電解液の量が減少しリチウムイオン数が減少する。このため、特に低温では、正極活物質へのリチウムイオン供給不足となり十分な出力が得られない。一方、空孔体積の割合が40%を超えると、正極合剤の割合が減少して入出力の低下を招く。

【0027】

また、前記負極が、非晶質炭素と、導電剤と、結着剤とを含む負極合剤が銅箔上に塗布されることにより形成され、負極合剤層内の空孔体積が、負極合剤層の体積に対して25%以上40%以下であることに特徴がある。負極合剤層の空孔体積が、負極合剤層の体積に対して25%に満たないと、負極合剤層内に浸透する電解液の量が減少する。このため、特に低温では、負極活物質へのリチウムイオン供給不足となり十分な入力が得られない。一方、空孔体積の割合が40%を超えると、負極合剤の割合が減少して入出力の低下を招く。

【0028】

(式1)で表される溶媒としては、エチレンカーボネート(EC), トリフロロプロピレンカーボネート(TFPC), クロロエチレンカーボネート(C1EC), トリフロロエチレンカーボネート(TFEC), ジフロロエチレンカーボネート(DFEC), ビニルエチレンカーボネート(VEC)等を用いることができる。

【0029】

特に、負極電極上の被膜形成の観点からECを用いることが好ましい。

【0030】

また、少量(2vol%以下)のC1ECやTFECやVECの添加も、電極被膜形成に関与し、良好なサイクル特性を提供する。

【0031】

更には、TFPCやDFECは、正極電極上の被膜形成の観点から、少量(2vol%以下)添加して用いてよい。

【0032】

(式2)で表される溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC), エチルメチルカーボネート(EMC), ジエチルカーボネート(DEC), メチルプロピルカーボネート(MPC), エチルプロピルカーボネート(EPC), トリフロロメチルエチルカーボネート(TFMEC)、1,1,1-トリフロロエチルメチルカーボネート(TFEMC)等を用いることができる。

【0033】

DMCは、相溶性の高い溶媒であり、EC等と混合して用いるのに好適である。

【0034】

DECは、DMCよりも融点が低く、低温(-30)特性には好適である。

【0035】

10

20

30

40

50

E M C は、分子構造が非対称であり、融点も低いので低温特性には好適である。

【 0 0 3 6 】

E P C , T F M E C は、プロピレン側鎖を有し、非対称な分子構造であるので、低温特性の調整溶媒として好適である。

【 0 0 3 7 】

T F E M C は、分子の一部をフッ素化し、双極子モーメントが大きくなつてあり、低温でのリチウム塩の解離性を維持するに好適であり、低温特性に好適がある。

【 0 0 3 8 】

(式3)で表される化合物としては、ビニレンカーボネート(V C)、メチルビニレンカーボネート(M V C)、ジメチルビニレンカーボネート(D M V C)、エチルビニレンカーボネート(E V C)、ジエチルビニレンカーボネート(D E V C)等を用いることができる。10

【 0 0 3 9 】

V C は、分子量が小さく、緻密な電極被膜を形成すると考えられる。V C にアルキル基を置換したM V C、D M V C、E V C、D E V C 等は、アルキル鎖の大きさに従い、密度の低い電極被膜を形成すると考えられ、低温特性向上には有効に作用するものと考えられる。

【 0 0 4 0 】

電解液に用いるリチウム塩としては、特に限定はないが、無機リチウム塩では、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiI、LiCl、LiBr等、また、有機リチウム塩では、LiB[OCOCF₃]₄、LiB[OCOCF₂CF₃]₄、LiPF₄(CF₃)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂等を用いることができる。20

【 0 0 4 1 】

特に、民生用電池で多く用いられているLiPF₆は、品質の安定性から好適な材料である。

【 0 0 4 2 】

また、LiB[OCOCF₃]₄は、解離性、溶解性が良好で、低い濃度で高い導電率を示すので有効な材料である。

【 0 0 4 3 】

電解液の安全性と低温特性を両立するには、電解液の引火点が21以上で-30までのイオン伝導度が2mS/cm以上である事が好ましい。30

【 0 0 4 4 】

また、前記D M C と前記E M C の体積比(D M C / E M C)は、0.6-1.3が好ましく、特に好ましくは、D M C / E M C が、0.8-1である。D M C / E M C を0.6-1.3とする事で、電解液の引火点が21以上で-30でのイオン伝導度が2mS/cm以上となり、更にD M C / E M C を0.8-1とする事で、電解液の引火点が21以上で-30でのイオン伝導度が2.2mS/cm以上となり、より好ましい。

【 0 0 4 5 】

負極活物質として用いる材料には、天然黒鉛、天然黒鉛に乾式のC V D (Chemical Vapor Deposition)法や湿式のスプレイ法で形成される被膜を形成した複合炭素質材料、エポキシやフェノール等の樹脂原料若しくは石油や石炭から得られるピッチ系材料を原料として焼成して造られる人造黒鉛、非晶質炭素材料などの炭素質材料、又は、リチウムと化合物を形成することでリチウムを吸収放出できるリチウム金属、リチウムと化合物を形成し、結晶間隙に挿入されることでリチウムを吸収放出できる珪素、ゲルマニウム、錫など第四族元素の酸化物若しくは窒化物を用いることができる。なお、これらを一般的に負極活物質と称する場合がある。特に、炭素質材料は、導電性が高く、低温特性、サイクル安定性の面から優れた材料である。40

【 0 0 4 6 】

炭素質材料の中では、炭素網面層間(d₀₀₂)の広い材料が急速充放電や低温特性に優れ、好適である。

10

20

30

40

50

【0047】

しかし、 d_{002} が広い材料は、充電の初期での容量低下や充放電効率が低いことがあるので、 d_{002} は0.39nm以下が好ましく、このような炭素質材料を、擬似異方性炭素と称する場合がある。

【0048】

更に、電極を構成するには黒鉛質、非晶質、活性炭などの導電性の高い炭素質材料を混合しても良い。

【0049】

または、黒鉛質材料として、以下(1)～(3)に示す特徴を有する材料を用いても良い。

(1) ラマン分光スペクトルで測定される $1300\text{~}1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク強度(I_D)とラマン分光スペクトルで測定される $1580\text{~}1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク強度(I_G)との強度比であるR値(I_D / I_G)が、0.2以上0.4以下

(2) ラマン分光スペクトルで測定される $1300\text{~}1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピークの半値幅 値が、 40 cm^{-1} 以上 100 cm^{-1} 以下

(3) X線回折における(110)面のピーク強度($I_{(110)}$)と(004)面のピーク強度($I_{(004)}$)との強度比X値($I_{(110)} / I_{(004)}$)が0.1以上0.45以下
正極活性物質として用いるリチウム複合酸化物は、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_x\text{M}_1y\text{M}_2z\text{O}_2$ (式中、M1は、Co, Niから選ばれる少なくとも1種、M2は、Co, Ni, Al, B, Fe, Mg, Crから選ばれる少なくとも1種であり、 $x + y + z = 1$, $0 < x < 1.2$, $0.2 < x < 0.6$, $0.2 < y < 0.4$, $0.05 < z < 0.4$)で表されるものが好ましい。

【0050】

また、その中でも、M1がNi又はCoであって、M2がCo又はNiであることがより好ましい。 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ であればさらに好ましい。組成中、Niを多くすると容量が大きく取れ、Coを多くすると低温での出力が向上でき、Mnを多くすると材料コストを抑制できる。また、添加元素は、サイクル特性を安定させるのに効果がある。他に、一般式 LiM_xPO_4 (M:Fe又はMn、 $0.01 < x < 0.4$)や $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M:Mn以外の2価のカチオン、 $0.01 < x < 0.4$)である空間群Pmn bの対称性を有する斜方晶のリン酸化合物でも良い。

【0051】

特に、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ は、低温特性とサイクル安定性とが高く、ハイブリット自動車(HEV)用リチウム電池材料として好適である。

【0052】

以上より、本発明の一実施態様であるリチウム二次電池は、これまでリチウム二次電池にくらべ、低温時及び室温時での出力特性、及び高温で長期保存した時の出力維持特性を損なうことなく、安全性向上、特に室温(20℃)での引火点を有しない電解液を用いたリチウム二次電池を提供できるため、ハイブリッド自動車の電源、自動車の電動制御系の電源やバックアップ電源として広く利用可能であり、電動工具、フォークリフトなどの産業用機器の電源としても好適である。

【0053】

また、本発明の一実施態様であるリチウム二次電池は、特に、低温での出力特性が向上しており、寒冷地における使用も多い自動車への利用に有効である。電池を組み電池にして実際に数百ボルトのモジュールとして用いる場合においては、低温特性が高いため必要な組電池の本数を低減することができるので、モジュールを小型、軽量化できる。

【0054】

以下、本発明を実施するための最良の形態を具体的な実施例によって説明する。

【0055】

(実施例1)

電解液として、溶媒を容積組成比EC:VC:DMC:EMC=19.4:0.6:40

10

20

30

40

50

: 40で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆を1M溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、20での引火性を評価した結果、実施例1の電解液は引火しないことが確認された。

【0056】

尚、引火性の評価は、JIS K 2265に準拠し、自動タグ密閉式引火点試験器を用いて行った。

【0057】

(イオン伝導度評価)

サンプル溶液5mLをガラス瓶に入れ、デジタル電気伝導率計(東亜電波製、CM-60V)の電極をサンプル溶液に挿入した後、恒温槽内で1時間30分保持後、測定を開始した。測定温度は-30とした。

10

【0058】

電解液の安全性と低温特性を両立するには、電解液の引火点が21以上で-30でのイオン伝導度が2mS/cm以上である事が好ましい。図2に、ECを19.4vol%、VCを0.6vol%、DMCをXvol%、EMCを(80-X)vol%とした電解液を用い、DMCとEMCの割合を変化させた場合のイオン伝導度の変化を示す。これより、DMCとEMCの体積比(DMC/EMC)は、0.6~1.3とすることにより、電解液の引火点を21以上とすることができる、かつ、-30でのイオン伝導度が2mS/cm以上となる。さらに、DMC/EMCを0.8~1とする事で、電解液の引火点が21以上で-30でのイオン伝導度が2.2mS/cm以上となり、より好ましいことがわかる。

20

【0059】

(捲回型電池の作製)

以下に示す方法で、本実施例の捲回型電池を作製した。図1に捲回型電池の片側断面図を示す。

【0060】

まず、正極活物質としてLiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂を用い、導電材としてカーボンブラック(CB1)と黒鉛(GF1)を用い、バインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いて、乾燥時の固形分重量を、LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂:CB1:GF1:PVDF=86:9:2:3の比となるように、溶剤としてNMP(N-メチルピロリドン)を用いて正極材ペーストを調製した。

30

【0061】

この正極材ペーストを、正極集電体1となるアルミ箔に塗布し、80で乾燥、加圧ローラーでプレス、120で乾燥して正極合剤層2を正極集電体1に形成した。正極合剤層全体の体積に対する正極合剤層の空孔体積の割合(以下、正極空孔率という。)を30vol%とした。

【0062】

次に、負極活物質として非晶質炭素である擬似異方性炭素を用い、導電材としてカーボンブラック(CB2)を用い、バインダとしてPVDFを用いて、乾燥時の固形分重量を、擬似異方性炭素:CB2:PVDF=88:5:7の比となるように、溶剤としてNMPを用いて、負極材ペーストを調製した。

40

【0063】

この負極材ペーストを、負極集電体3となる銅箔に塗布し、80で乾燥、加圧ローラーでプレス、120で乾燥して負極合剤層4を負極集電体3に形成した。負極合剤層全体の体積に対する負極合剤層内の空孔体積の割合(以下、負極空孔率という。)を35vol%として電池を作製した。

【0064】

作製した電極間にセパレータ7を挟み込み、捲回群を形成し、負極電池缶13に挿入した。さらに実施例1の電解液を注液し、かしめることで捲回型電池を作製した。

【0065】

なお、図1において、9は負極リード、10は正極リード、11は正極インシュレータ

50

、12は負極インシュレータ、14はガスケット、15は正極電池蓋である。

【0066】

(空孔率評価)

正極空孔率及び負極空孔率は、正極及び負極それぞれの集電体から合剤層を剥離し、水銀圧入法により測定した。

【0067】

(電池評価)

図1に示す捲回型電池の25及び-30の直流抵抗(DCR:Direct Current Resistance)とパルスサイクル特性(パルスサイクル1000h後特性)を評価した。

【0068】

電池を定電流0.7Aで4.1Vまで充電し、定電圧4.1Vで電流値が20mAになるまで充電し、30分の運転休止の後、0.7Aで2.7Vまで放電した。この操作を3回繰返した。

【0069】

次に、電池を3.8Vまで定電流0.7Aで充電し、10Aで10s放電し、再度3.8Vまで定電流で充電し、20Aで10s放電し、再度3.8Vまで充電し、30Aで10s放電した。

【0070】

この際のI-V特性から、電池のDCRを評価した。

【0071】

また、50に設定した恒温槽中で、20A-2sの充放電を繰返すパルスサイクル試験を行い、1000h後の25と-30のDCRを評価した。評価結果を表1に示す。

【0072】

(実施例2)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比EC:VC:DMC:EMC=19.5:0.5:40:40で混合したものを用い、リチウム塩としてLiPF₆を1M溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例1と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0073】

また、実施例1と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は30vol%、負極空孔率は35vol%であることが確認された。それらの結果を表1に示す。

【0074】

(実施例3)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比EC:VC:DMC:EMC=19.6:0.4:40:40で混合したものを用い、リチウム塩としてLiPF₆を1M溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例1と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0075】

また、実施例1と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は30vol%、負極空孔率は35vol%であることが確認された。それらの結果を表1に示す。

【0076】

(実施例4)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比EC:VC:DMC:EMC=19.8:0.2:40:40で混合したものを用い、リチウム塩としてLiPF₆を1M溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例1と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0077】

10

20

30

40

50

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0078】

(実施例 5)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 19.7 : 0.3 : 40 : 40 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0079】

10

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0080】

(実施例 6)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 21.7 : 0.3 : 38 : 40 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0081】

20

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0082】

(実施例 7)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 23.7 : 0.3 : 36 : 40 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0083】

30

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0084】

(実施例 8)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 29.7 : 0.3 : 30 : 40 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0085】

40

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0086】

(実施例 9)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 23.7 : 0.3 : 36 : 40 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1.2M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0087】

50

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0088】

(実施例 10)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 23.7 : 0.3 : 36 : 40 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1.1 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0089】

10

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0090】

(実施例 11)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 23.7 : 0.3 : 36 : 40 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1.1 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0091】

20

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 25 vol%、負極空孔率は 25 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0092】

(実施例 12)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 23.7 : 0.3 : 36 : 40 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1.1 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0093】

30

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 35 vol%、負極空孔率は 40 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0094】

(実施例 13)

電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 23.7 : 0.3 : 36 : 40 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1.1 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0095】

40

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 40 vol%、負極空孔率は 40 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0096】

(比較例 1)

比較の電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C : M A (メチルアセテート) = 29.4 : 0.6 : 30 : 30 : 10 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0097】

50

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0098】

(比較例 2)

比較の電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 3 4 : 0 : 3 3 : 3 3 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0099】

10

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0100】

(比較例 3)

比較の電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 1 5 : 0 : 3 5 : 5 0 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0101】

20

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0102】

(比較例 4)

比較の電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 1 8 : 2 : 4 0 : 4 0 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0103】

30

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 30 vol%、負極空孔率は 35 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0104】

(比較例 5)

比較の電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 2 3 . 7 : 0 . 3 : 3 6 : 4 0 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1 . 1 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0105】

40

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 20 vol%、負極空孔率は 20 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【0106】

(比較例 6)

比較の電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 2 3 . 7 : 0 . 3 : 3 6 : 4 0 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1 . 1 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【0107】

50

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 4.5 vol%、負極空孔率は 4.5 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

(比較例 7)

比較の電解液として、溶媒を以下の容積組成比 E C : V C : D M C : E M C = 1 9 . 4 : 0 . 6 : 6 0 : 2 0 で混合したものを用い、リチウム塩として LiPF₆ を 1.0 M 溶解して電解液を作製した。作製した電解液を用いて、実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度・引火性評価を行った。

【 0 1 0 9 】

10

また、実施例 1 と同様の方法で、捲回型電池を作製し、空孔率評価及び電池評価を行った。その結果、正極空孔率は 3.0 vol%、負極空孔率は 3.5 vol% であることが確認された。それらの結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 0 】

【表1】

表 1

	電解液組成						空孔率(vol%)	イオン伝導度 @-30°C での 引火性	初期特性		パルス サイクル 1000h 後 特性			
	LiPF ₆ (M)	EC (vol%)	VC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	MA (vol%)			正極	負極	DCR @25°C (mΩ)	DCR @-30°C (mΩ)	出力 維持率 @25°C (%)	出力 維持率 @-30°C (%)
実施例1	1	19.4	0.6	40	0	0	30	35	無	2.3	67	610	84	83
実施例2	1	19.5	0.5	40	0	0	30	35	無	2.3	66	603	85	84
実施例3	1	19.6	0.4	40	0	0	30	35	無	2.3	66	595	85	83
実施例4	1	19.8	0.2	40	0	0	30	35	無	2.3	65	595	86	85
実施例5	1	19.7	0.3	40	0	0	30	35	無	2.3	63	590	88	87
実施例6	1	21.7	0.3	38	40	0	30	35	無	2.3	63	590	88	87
実施例7	1	23.7	0.3	36	40	0	30	35	無	2.3	62	592	88	87
実施例8	1	29.7	0.3	30	40	0	30	35	無	2.0	62	615	84	83
実施例9	1.2	23.7	0.3	36	40	0	30	35	無	2.2	63	592	88	87
実施例10	1.1	23.7	0.3	36	40	0	30	35	無	2.2	61	592	88	87
実施例11	1.1	23.7	0.3	36	40	0	25	25	無	2.2	63	600	88	87
実施例12	1.1	23.7	0.3	36	40	0	35	40	無	2.2	65	610	88	87
実施例13	1.1	23.7	0.3	36	40	0	40	40	無	2.2	66	620	88	87
比較例1	1	29.4	0.6	30	30	10	30	35	有	2.3	68	675	83	82
比較例2	1	34	0	33	33	0	30	35	無	1.9	68	850	72	69
比較例3	1	15	0	35	50	0	30	35	無	2.3	75	680	68	67
比較例4	1	18	2	40	40	0	30	35	無	2.3	70	750	83	82
比較例5	1.1	23.7	0.3	36	40	0	20	20	無	2.2	70	730	82	75
比較例6	1.1	23.7	0.3	36	40	0	45	45	無	2.2	70	700	83	77
比較例7	1	19.4	0.6	60	20	0	30	35	有	1.2	65	900	84	60

【0111】

電解液にMAを混合した比較例1の電池は、MAを含まない他の比較例に比べ、特に、-30°でのDCRは低く良好である。しかしながら、20°での引火性が認められ、また、実施例1~13の電解液を注液した電池に比べパルスサイクル1000h後の特性が劣るため好ましくない。

【0112】

10

20

30

40

50

E C 比が 3 4 vol% と実施例 1 ~ 1 3 に比べ高い比較例 2 の電池では、 - 3 0 での D C R が高いため好ましくない。

【 0 1 1 3 】

E C 比が 1 5 vol% と実施例 1 ~ 1 3 に比べ低い比較例 3 の電池では、 2 5 での D C R が高いため好ましくない。

【 0 1 1 4 】

V C 比が 2 vol% と実施例 1 ~ 1 3 に比べ高い比較例 4 の電池では、 2 5 及び - 3 0 での D C R が高いため好ましくない。

【 0 1 1 5 】

正極及び負極空孔率が、それぞれ 2 0 vol% 及び 2 0 vol% と実施例 1 ~ 1 3 に比べ低い 10 比較例 5 の電池では、 2 5 及び - 3 0 での D C R が高いため好ましくない。

【 0 1 1 6 】

正極及び負極空孔率が、それぞれ 4 5 vol% と実施例 1 ~ 1 3 に比べ高い比較例 6 の電池では、 2 5 及び - 3 0 での D C R が高いため好ましくない。

【 0 1 1 7 】

また、 D M C 容積組成比が 6 0 vol% と実施例 1 ~ 1 3 に比べ高い比較例 7 の電池では、引火点が 2 1 以上であり - 3 0 での D C R が高いため好ましくない。

【 0 1 1 8 】

以上、実施例 1 ~ 1 3 によれば、リチウム二次電池の低温時及び室温時での出力特性、更には高温 (5 0) で保存した時の出力維持特性を損なうことなく、安全性を向上させた、特に室温 (2 0) での引火性を有しない電解液を用いたリチウム二次電池を提供することができる。 20

【 0 1 1 9 】

また、本実施例においては、高出力型リチウム二次電池として、これまでリチウム二次電池に比べ、低温での D C R が改善されており、従来のリチウム二次電池に比べ低温での入出力性能が改善されている。

【 0 1 2 0 】

更に、本実施例のリチウム二次電池は、特に、低温での出力特性が向上しており、寒冷地における使用も多い自動車への利用に有効である。そして、電池を組み電池にして実際に数百ボルトのモジュールとして用いる場合においては、低温特性が高いため必要な組電池の本数を低減することができるので、モジュールを小型、軽量化できる効果がある。 30

【 符号の説明 】

【 0 1 2 1 】

1 正極集電体

2 正極合剤層

3 負極集電体

4 負極合剤層

7 セパレータ

9 負極リード

1 0 正極リード

1 1 正極インシュレータ

1 2 負極インシュレータ

1 3 負極電池缶

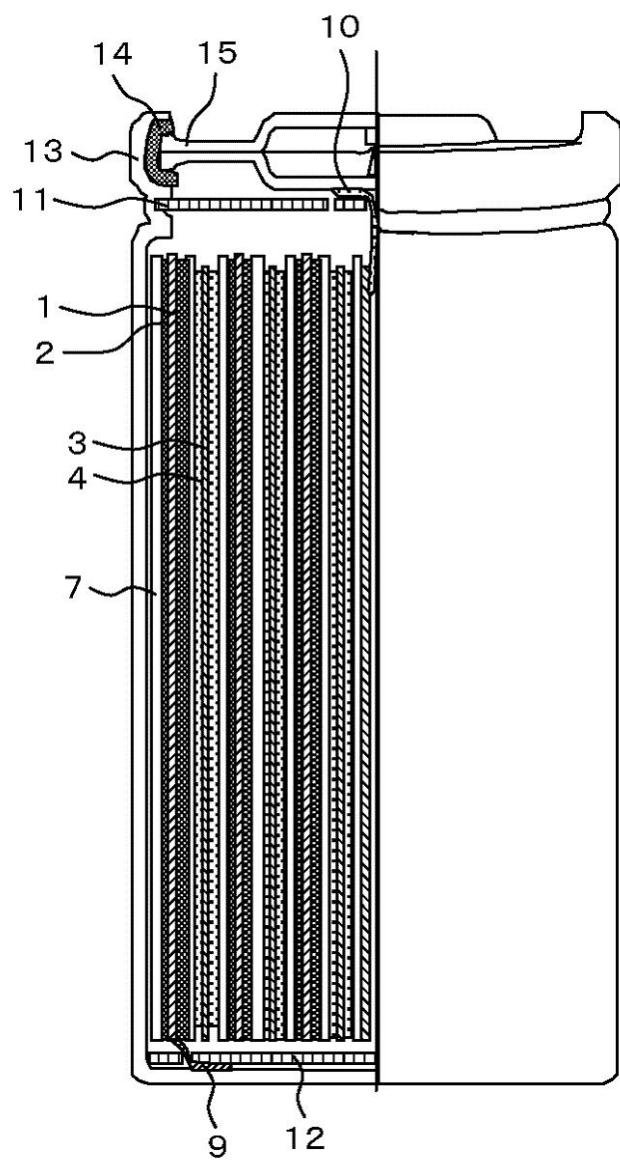
1 4 ガスケット

1 5 正極電池蓋

40

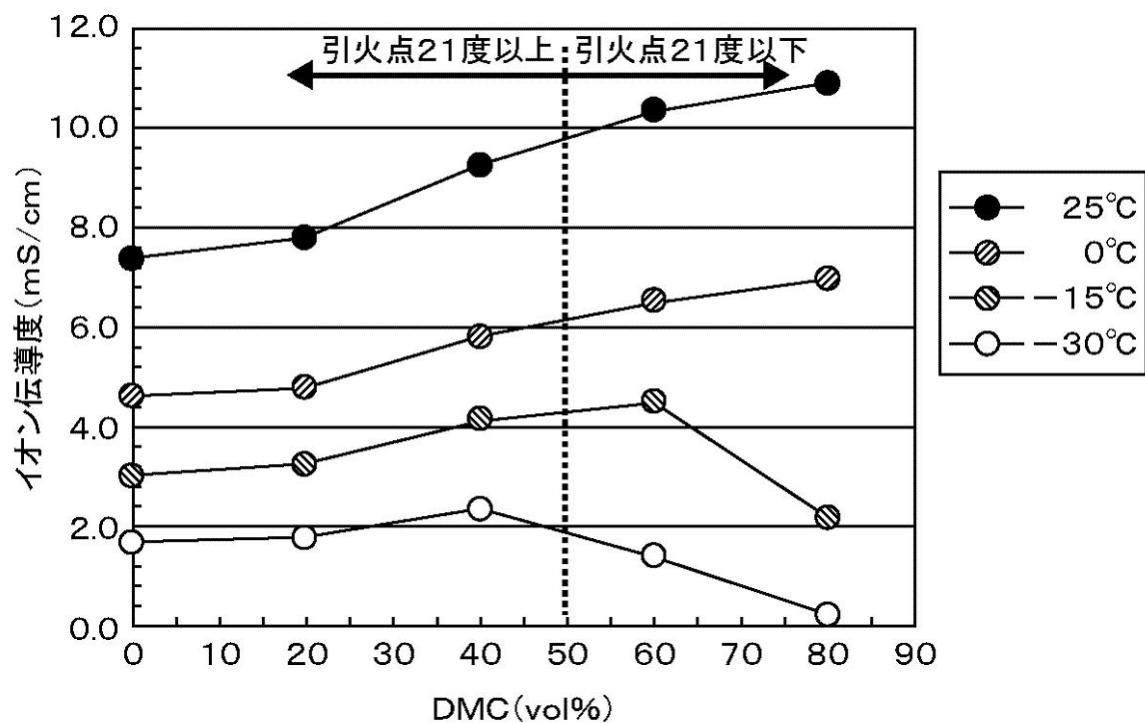
【図1】

図 1



【図2】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内

株式会社 日立製作所 日立研究

(72)発明者 矢内 吉美

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内

株式会社 日立製作所 日立研究

(72)発明者 山木 孝博

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内

株式会社 日立製作所 日立研究

審査官 市川 篤

(56)参考文献 特開2004-319133(JP,A)

特開2003-092142(JP,A)

特開2005-158623(JP,A)

特開2007-258102(JP,A)

特開2009-032454(JP,A)

特開平11-185806(JP,A)

特開2001-148258(JP,A)

特開平09-097627(JP,A)

特開平11-073989(JP,A)

特表2004-523073(JP,A)

特開平10-027625(JP,A)

特開2004-235141(JP,A)

特開2005-340223(JP,A)

特開2005-267857(JP,A)

特開2008-004349(JP,A)

特開2007-080620(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587