

(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2016-134261

(P2016-134261A)

(43) 公開日 平成28年7月25日 (2016.7.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-7357 (P2015-7357)	(71) 出願人	509186579
(22) 出願日	平成27年1月19日 (2015.1.19)		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
		(74) 代理人	100098660
			弁理士 戸田 裕二
		(74) 代理人	100091720
			弁理士 岩崎 重美
		(72) 発明者	佐藤 明
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
			株式会社日立製作所
			内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

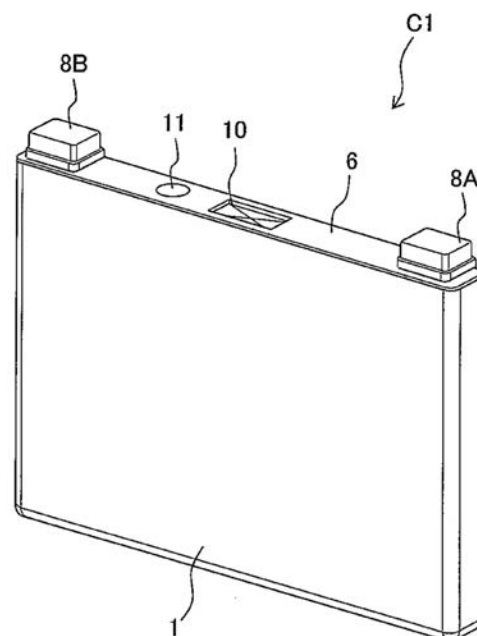
(57) 【要約】

【課題】本発明では、 -30°C 以下のような低温下でも、電解液の粘度上昇が起こりにくく高出力、且つ安全性の高いリチウムイオン電池を実現することができるリチウムイオン二次電池用電解液の提供を目的とした。

【解決手段】エチレンカーボネートと、鎖状カーボネートと、を有するリチウムイオン二次電池用電解液において、リチウムイオン二次電池用電解液は、式1で表わされるジカルボン酸ジエステルを、前記リチウムイオン二次電池用電解液に対して、 $10\sim 15\text{ vol}\%$ の範囲で有するリチウムイオン二次電池用電解液。

【選択図】 図1

【図1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

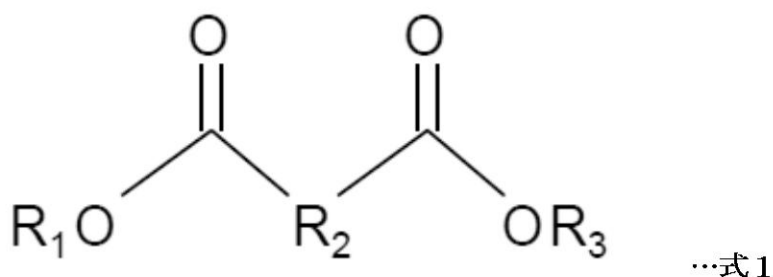
エチレンカーボネートと、鎖状カーボネートと、を有するリチウムイオン二次電池用電解液において、

前記リチウムイオン二次電池用電解液は、式 1 で表わされるジカルボン酸ジエステルを、前記リチウムイオン二次電池用電解液に対して、10～15 vol % の範囲で有し、

前記エチレンカーボネートを前記リチウムイオン二次電池用電解液に対して、23.0 vol % 以上有するリチウムイオン二次電池用電解液。

[化 1]

10



(式 1 において、 R_1 、 R_3 は炭素数 1 または 2 のアルキル基であり、 R_2 は炭素数 1 または 2 のアルキレン基である。 R_1 と R_3 は同一でもよく、異なってもよい。)

【請求項 2】

20

請求項 1 において、

前記リチウムイオン二次電池用電解液における、前記式 1 で表わされるジカルボン酸ジエステルと前記エチレンカーボネート (EC) との比 (ジカルボン酸ジエステル / EC) は 0.7 以下であるリチウムイオン二次電池用電解液。

【請求項 3】

請求項 2 において、

前記鎖状カーボネートは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートのいずれか少なくとも一種であるリチウムイオン二次電池用電解液。

【請求項 4】

30

請求項 3 において、

前記リチウムイオン二次電池用電解液は、前記鎖状カーボネートとして、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートとを有するリチウムイオン二次電池用電解液。

【請求項 5】

請求項 4 において、

前記式 1 で表わされるジカルボン酸ジエステルは、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、のいずれかであるリチウムイオン二次電池用電解液。

【請求項 6】

請求項 5 において、

前記リチウムイオン二次電池用電解液に対する鎖状カーボネートの濃度は、60.0～77.0 vol % の範囲であるリチウムイオン二次電池用電解液。

40

【請求項 7】

請求項 6 において、

前記ジメチルカーボネート (DMC) と前記エチルメチルカーボネート (EMC) の体積比 (EMC / DMC) は、0.6～1.8 の範囲であるリチウムイオン二次電池用電解液。

【請求項 8】

請求項 7 において、

前記リチウムイオン二次電池用電解液は、リチウム塩を有し、

前記リチウム塩は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ の少なくともいずれか一種で

50

あるリチウムイオン二次電池用電解液。

【請求項 9】

正極と負極と電解液を有するリチウムイオン二次電池において、

前記電解液は、請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電解液であるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用電解質液と、それを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電気自動車、ハイブリッド自動車等の動力源として、エネルギー密度の高いリチウム電池の開発が進められている。車載用においては、 -30°C 付近の低温において使用することが望まれる。

【0003】

ところで、リチウムイオン電池は、電池の正極負極間に設けられた電解液中をリチウムイオンが移動することで充電、放電される。電解液はリチウムイオンを供給するためのリチウム塩と有機化合物である有機溶媒から構成されるが、有機溶媒の種類によっては、 -30°C 付近の低温において、電解液の粘度上昇や、溶媒の凝固といった現象が起こる。電解液の粘度上昇、溶媒の凝固は、液体中のリチウムイオンの移動度の低下を引き起こし、この結果、電池性能の低下が引き起こされる。

【0004】

特許文献 1 には、電解液の低温特性を改善するために環状カーボネートとしてエチレンカーボネートを有し、さらに鎖状カーボネートとして、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートを有する電解液に関する技術が開示されている。

【0005】

特許文献 2 には、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させるために電解液の助剤としてジカルボン酸ジエステルを用いる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2009-123671

【特許文献 2】特開 2011-138759

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献 1 のように環状カーボネートとしてエチルメチルカーボネートを用いることで低温特性を向上させることができる。しかし、さらに低温特性を求める場合、融点の低いエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の鎖状カーボネートの比率を高めることが有効であるが、いずれの化合物も引火点が室温以下であるため、鎖状カーボネートの混合比率を上げることで例えば日本の消防法が定める第二石油類の引火点 21°C 以上、 70°C 未満を満たすのが困難となる場合もある。したがって、従来の環状カーボネート、鎖状カーボネート以外の化合物を検討する余地はある。

【0008】

特許文献 2 のようにジカルボン酸ジエステルを電解液の添加剤として少量用いる場合、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性が向上するが、 -30°C 以下のような低温での充放電性能の向上には、効果が低い。

【0009】

本発明では、 -30°C 以下のような低温下でも、電解液の粘度上昇が起こりにくく高出

10

20

30

40

50

力、且つ安全性の高いリチウムイオン電池を実現することができるリチウムイオン二次電池用電解液の提供を目的とした。

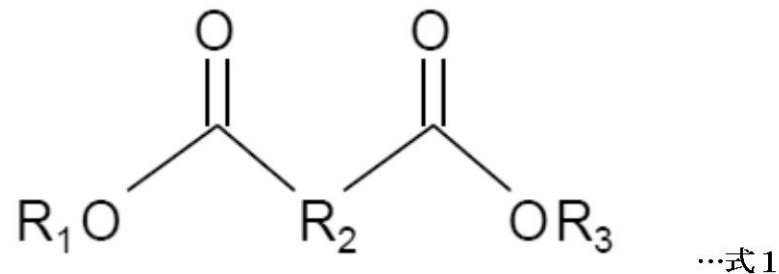
【課題を解決するための手段】

【0010】

エチレンカーボネートと、鎖状カーボネートと、を有するリチウムイオン二次電池用電解液において、リチウムイオン二次電池用電解液は、式1で表わされるジカルボン酸ジエステルを、リチウムイオン二次電池用電解液に対して、10～15vol%の範囲で有し、エチレンカーボネートをリチウムイオン二次電池用電解液に対して、23.0vol%以上有するリチウムイオン二次電池用電解液。

【0011】

[化1]



(式1において、R₁、R₃は炭素数1または2のアルキル基であり、R₂は炭素数1または2のアルキレン基である。R₁とR₃は同一でもよく、異なってもよい。)

好ましくは、リチウムイオン二次電池用電解液における、式1で表わされるジカルボン酸ジエステルと前記エチレンカーボネート(EC)との比(ジカルボン酸ジエステル/EC)は0.7以下であるリチウムイオン二次電池用電解液。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、-30℃以下のような低温下でも、電解液の粘度上昇が起こりにくく高出力、且つ安全性の高いリチウムイオン電池を実現することができるリチウムイオン二次電池用電解液を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】角形二次電池の外観斜視図

【図2】捲回電極群の分解斜視図

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、図面等を用いて、本発明の実施形態について説明する。以下の説明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。

【0015】

図1は、本発明の一実施形態に係る電池の外観斜視図の一例である。
角形二次電池C1は、電池缶1および蓋(電池蓋)6を備える。電池缶1内には、捲回群3が収納され、電池缶1の開口部が電池蓋6によって封止されている。電池蓋6は略矩形平板状であって、電池缶1の上方開口部を塞ぐように溶接されて電池缶1が封止されている。電池蓋6には、正極外部端子8Aと、負極外部端子8Bが設けられている。正極外部端子8Aと負極外部端子8Bを介して図2に示す捲回群3に充電され、また外部負荷に電力が供給される。電池蓋6には、ガス排出弁10が一体的に設けられ、電池容器内の圧力が上昇すると、ガス排出弁10が開いて内部からガスが排出され、電池容器内の圧力が低減される。これによって、角形二次電池C1の安全性が確保される。また、電池蓋6に設けられた注液栓11は、電解液を注入する注液口を塞いでいる。電池缶1内に電解液を注

10

20

30

40

50

入した後、電池蓋 6 に注液栓 11 をレーザ溶接により接合して注液口を封止し、角形二次電池 C1 を密閉する。

【0016】

図 2 は、捲回電極群の一部を展開した状態を示す分解斜視図である。

【0017】

角形二次電池 C1 は、電池缶 1 に捲回群 3 を有する。

捲回群 3 は、負極電極 32 と正極電極 31 を間にセパレータ 33 を介して扁平状に捲回することによって構成されている。捲回群 3 は、最外周の電極が負極電極 32 であり、さらにその外側にセパレータ 33 が捲回される。セパレータ 33 は、正極電極 31 と負極電極 32 との間を絶縁する役割を有している。

10

【0018】

負極電極 32 の負極合剤 32b が塗布された部分は、正極電極 31 の正極合剤 31b が塗布された部分よりも幅方向に大きく、これにより正極合剤 31b が塗布された部分は、必ず負極合剤 32b が塗布された部分に挟まれるように構成されている。正極箔露出部 31c、負極箔露出部 32c は、平面部分で束ねられて溶接等により接続される。尚、セパレータ 33 は、幅方向で負極合剤 32b が塗布された部分よりも広いが、正極箔露出部 31c、負極箔露出部 32c で端部の金属箔面が露出する位置に捲回されるため、束ねて溶接する場合の支障にはならない。

【0019】

正極電極 31 は、正極集電体である正極電極箔の両面に正極活物質合剤を有し、正極電極箔の幅方向一方側の端部には、正極活物質合剤を塗布しない正極箔露出部 31c が設けられている。

20

【0020】

負極電極 32 は、負極集電体である負極電極箔の両面に負極活物質合剤を有し、正極電極箔の幅方向他方側の端部には、負極活物質合剤を塗布しない負極箔露出部 32c が設けられている。正極箔露出部 31c と負極箔露出部 32c は、電極箔の金属面が露出した領域であり、捲回軸方向の一方側と他方側の位置に配置されるように捲回される。

【0021】

捲回群 3 の正極電極箔露出部 31c は、正極集電板を介して電池蓋 6 に設けられた正極外部端子 8A と電氣的に接続されている。また、捲回群 3 の負極電極箔露出部 32c は、負極集電板（集電端子）を介して電池蓋 6 に設けられた負極外部端子 8B と電氣的に接続されている。これにより、正極集電板および負極集電板を介して捲回群 3 から外部負荷へ電力が供給され、正極集電板および負極集電板を介して捲回群 3 へ外部発電電力が供給され充電される。

30

<負極>

負極は、負極活物質である人造黒鉛粉末と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVdF）をと例えば重量比 93：7 で混合し、これに分散溶媒の N-メチルピロリドン（NMP）を添加、混練した負極合剤のスラリを、負極集電体である厚さ 10 μm の圧延銅箔の両面に塗布し、その後乾燥、プレス、裁断することにより得ることができる。

【0022】

負極活物質を他に例示すると、天然黒鉛、石油コークスや石炭ピッチコークス等から得られる易黒鉛化材料を 2500℃ 以上の高温で熱処理したもの、メソフェーズカーボン或いは非晶質炭素、炭素繊維、リチウムと合金化する金属、あるいは炭素粒子表面に金属を担持した材料が用いられる。例えばリチウム、銀、アルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウムより選ばれた金属あるいは合金である。また、該金属または該金属の酸化物を負極活物質として利用できる。さらに、チタン酸リチウムを用いることもできる。本発明において、負極活物質の選択は本願の効果をj得る上で重要である。負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質炭素、チタン酸リチウムが好適に用いられる。

40

<正極>

50

正極は、正極活物質であるリチウム含有複合酸化物粉末と、導電材である鱗片状黒鉛と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン（P V d F）とを、例えば重量比 8 5 : 1 0 : 5 で混合し、これに分散溶媒の N-メチルピロリドン（N M P）を添加、混練した正極合剤のスラリを、正極集電体であるアルミニウム箔の両面に塗布し、その後乾燥、プレス、裁断することにより得ることができる。

【0023】

正極活物質を他に例示すると、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、及び LiMn_2O_4 が代表例である。他に、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMn_2O_x （ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn 、 Ti からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、 $x=0.01\sim0.2$ ）、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ （ただし、 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種）、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ただし、 Mg 、 B 、 Al 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 Zn 、 Ca からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、 $x=0.01\sim0.1$ ）、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Fe 、 Ga からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、 $x=0.01\sim0.2$ ）、 LiFeO_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、 $\text{M}=\text{Ni}$ 、 Fe 、 Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、 $x=0.01\sim0.2$ ）、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、 $\text{M}=\text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 、 Al 、 Ga 、 Ca 、 Mg からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、 $x=0.01\sim0.2$ ）、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 FeF_3 、 LiFePO_4 、及び LiMnPO_4 等を列挙することができる。正極活物質は 1 種以上を混合して用いてもよい。正極活物質の粒径は、正極活物質、導電剤、及び結着剤から形成される合剤層の厚さ以下になるように通常は規定される。正極活物質の粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級や風流分級等により粗粒を除去し、合剤層厚さ以下の粒子を作製することが好ましい。

<結着剤>

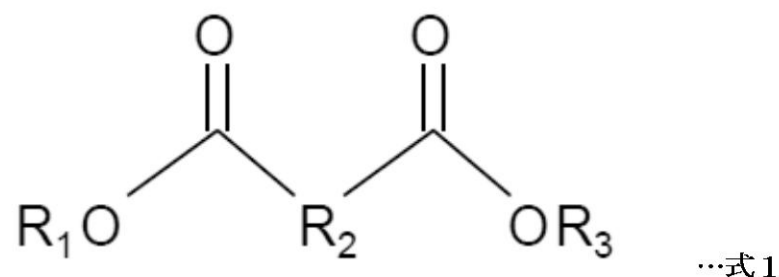
正極合剤、負極合剤中の結着剤としては例えば、P V D F を用いることができる。他にポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレン／ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種ラテックス、アクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、フッ化プロピレン、フッ化クロロプレン等の重合体及びこれらの混合体などを使用することもできる。

<電解液>

電池缶 1 には電解液が注入される。電解液は、溶媒としてエチレンカーボネートと、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、および式 1 により表わされるジカルボン酸ジエステルを有する。

【0024】

[化 1]



式 1 において、 R_1 、 R_3 は炭素数 1 または 2 のアルキル基であり、 R_2 は炭素数 1 または 2 のアルキレン基である。 R_1 と R_3 は同一でもよく、異なってもよい。

【0025】

電解液は、環状カーボネートであるエチレンカーボネートを有する。エチレンカーボネートは、イオン伝導度が高く、電池の出力特性を高くすることができる。また、引火点 143°C と高く、安全性も高い成分である。しかし、融点が 38°C と高く、低温時に電解液

の粘度上昇や、溶媒の凝固といった現象が起こる場合がある。

【0026】

そこで、他の成分として、一般的に鎖状カーボネートとしてエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートを電解液の溶媒として混合する。鎖状カーボネートは、例えばエチルメチルカーボネートでは融点 -15°C 、ジメチルカーボネートでは融点 5°C と、エチレンカーボネートと比較して融点が高いため、低温時の電解液の粘度上昇や、溶媒の凝固といった現象を抑制することができる。鎖状カーボネートとしては他に、例えば、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、を用いることもできる。

【0027】

このように、リチウム電池の出力性能および安全性の向上のためには、イオン伝導度および引火点の高いエチレンカーボネートの比率を高めることが有効であるが、低温になるに従って電解液の凝固が起こり、電池の充放電性能が低下する。一方、低温の充放電性能の向上のために、融点の低いエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートの比率を高めることは有効である。しかし、エチルメチルカーボネートでは引火点 23°C 、ジメチルカーボネートでは引火点 15°C であるため、これら鎖状カーボネートの比率をあげることで、消防法の定める第二石油類の引火点 21°C 以上、 70°C 未満を満たすのが困難となる場合もある。

【0028】

本発明は、電解液に式1により表わされるジカルボン酸ジエステルを有する。式1により表わされるジカルボン酸ジエステルとしては、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジメチルを用いることができる。このうち、マロン酸ジエステルは、融点 -62°C 、引火点 189°C であり、マロン酸ジエチルは、融点 -50°C 、引火点 199°C 、コハク酸ジエチルは融点 -20°C 、引火点が 198°C である。低温特性向上の観点からは融点が高いマロン酸ジメチルが効果的であり、安全性への寄与の観点からはマロン酸ジエチルが効果的である。

【0029】

このように、ジカルボン酸ジエステルの物性は、上記の化合物のいずれも -30°C の低温よりも低い融点であり、かつ室温よりも十分に高い引火点である。したがって、電解液の安全性を確保しつつ電解液の低温特性を向上させることができる。

【0030】

電解液に対する式1により表わされるジカルボン酸ジエステル濃度は、 $10\sim 15\text{ vol}\%$ の範囲であることが好ましい。 $10\text{ vol}\%$ 以下である場合、ジカルボン酸ジエステルの濃度が低く、低温時のイオン伝導度の低下を防止する効果は、低い。低温時のイオン伝導度の低下を防止するためには、本物質を溶媒として用いることが重要であり、この為、少なくとも $10\text{ vol}\%$ 以上含有することが好ましい。電解液に対する式1により表わされるジカルボン酸ジエステル濃度が $15\text{ vol}\%$ 以上の場合、常温時のイオン伝導度が下がるおそれがある。常温時のイオン伝導度は、式1により表わされるジカルボン酸ジエステルよりも上記したエチレンカーボネート等の鎖状カーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の環状カーボネートが高い。このため、常温時のイオン伝導に起因するエチレンカーボネート等の鎖状カーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の環状カーボネートの濃度が相対的に下がるのが一因と考えられる。

【0031】

常温での電池の出力特性を確保する観点、すなわちイオン伝導度を確保する観点から、電解液全体に対するエチレンカーボネートの濃度は $23.0\text{ vol}\%$ 以上であることが好ましい。 $23\text{ vol}\%$ を下回る場合、イオン伝導度が低い電解液となる。また、溶媒としてエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、および式1により表わされるジカルボン酸ジエステルを有する電解液では、エチレンカーボネートの量は、 40% 以下、好ましくは 29% 以下であることが好ましい。エチレンカーボネー

10

20

30

40

50

トはイオン伝導度が高いが、多量に用いる場合、粘度が高いため逆にイオン伝導度が下がる傾向にある。また、エチレンカーボネートの量をこの範囲に抑えることで、鎖状カーボネート、式1により表わされるジカルボン酸ジエステルの比率を高めることができ、この結果-30℃での低温特性を確保することができる。

【0032】

また、エチレンカーボネートと、式1により表わされるジカルボン酸ジエステルの体積比（ジカルボン酸ジエステル／エチレンカーボネート）は、0.7以下であることが好ましい。理由は明確ではないが、それぞれの化合物に配位するリチウムイオンの数、機構の相違に関係がありそうである。電解液に用いる溶媒に必要なリチウムイオンが配位する極性官能基として、エステル基を有するが、カーボネート系溶媒の極性官能基であるカーボネート基とは化学構造の相違に起因して、リチウムイオンに対する配位力が異なる。さらに本発明で選択するカーボネート系溶媒の極性官能基の個数は分子内にいずれも一つであるが、ジカルボン酸ジエステルの化合物に属するマロン酸ジメチルでは極性官能基の個数は分子内に二つある。このため、リチウムイオンに対して配位する際に、1分子で2箇所

10

【0033】

電解液全体に対する鎖状カーボネートの総量は、60～77vol%の範囲、特に60～66vol%の範囲であることが好ましい。鎖状カーボネートは、エチレンカーボネート比較して融点が低く低温特性に優れるため60vol%以上有することが好ましい。60vol%以下の場合、低温時のイオン伝導度が下がる傾向にある。また、77vol%以上の場合、電解液の引火点が高くなる傾向にある。また、エチレンカーボネートの量が相対的に減るため、イオン伝導度が低くなる傾向にある。

20

【0034】

鎖状カーボネートは、いずれか単独で用いてもよく、複数の鎖状カーボネートを複数混合して用いても構わない。複数の鎖状カーボネートを用いる場合、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを用いることが好ましい。

【0035】

エチレンカーボネート（EMC）とジメチルカーボネート（DMC）を用いる場合、その比率（EMC／DMC）は、0.6～1.8の範囲であることが好ましい。EMCとDMCの比率を調節することで、低温特性を向上させることは特許文献1（例えば図2等）でも報告されている。特に、エチレンカーボネート、EMC、DMC、式1で表わされるジカルボン酸ジエステルを有する四溶媒の系においては、0.6～1.8の範囲であることが好ましい。鎖状カーボネートの中ではDMCは、粘度が低く、イオン伝導度が高いが、融点が高いため、従来のようなエチレンカーボネートと、鎖状カーボネートの系においては、鎖状カーボネートとしてDMEに加えてEMCを用いることで低温特性を確保する。しかし、低温特性が高いジカルボン酸ジエステルを電解液に用いる場合、DMCを多く用いることができる。

30

【0036】

電解液は、リチウムイオン原として各種リチウム塩を含有することが好ましい。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、又はリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドで代表されるリチウムのイミド塩等、多種類のリチウム塩を用いることができる。これらの塩を、上記の溶媒に溶解してできた電解液を電池用電解液として使用することができる。電解質塩としては、特に LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 が好ましい。

40

【0037】

リチウム塩の濃度は、溶媒の分子内にあるリチウムイオンに配位する極性官能基の個数との比率が関係する。リチウム塩濃度の増加に伴い、電解液中のリチウムイオンの個数が増加するが、同時に電解液の粘度も上昇することでイオンの移動を阻害する働きも起こる

50

。このため、リチウム塩の濃度は電解液に対して0.7～1.5モル／リットルの範囲が望ましい。特に0.9～1.2モル／リットルの濃度が望ましい。また、複数のリチウム塩を用いても良い

電解液には、上記した溶媒成分の他に添加剤を適宜添加することができる。添加剤としては、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、1,3-プロパンスルトン、1,3-プロペンスルトン、エチレンサルフェイト、またはその誘導体など、電極に被膜を形成させる成分が挙げられる。

【0038】

また、各種過充電抑制剤、難燃剤、酸化抑制剤を加えることもできる。

【0039】

以下、本発明の各実施の形態について説明する。

【実施例1】

【0040】

非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート（EC）：24.7vol%、エチルメチルカーボネート（EMC）：32.7vol%、ジメチルカーボネート（DMC）：32.7vol%およびジカルボン酸ジエステルであるマロン酸ジメチル：10.0vol%で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）の濃度1.0モル／リットルの濃度となるように非水電解液を調整した。

（融点測定）

示差走査熱量（DSC）測定を、降温速度：5℃／min、温度範囲：室温～－80℃の条件で行った。測定から得られた融点は－79℃であった。溶媒組成と融点の結果を表1に示す。

（イオン伝導度評価）

常温でのイオン伝導度を評価した。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25℃とした。

【実施例2】

【0041】

非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート（EC）：28.0vol%、エチルメチルカーボネート（EMC）：31.0vol%、ジメチルカーボネート（DMC）：31.0vol%およびジカルボン酸ジエステルであるマロン酸ジメチル：10.0vol%で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）の濃度1.0Mとなるように非水電解液を調整した。

【0042】

実施例1と同様に示差走査熱量（DSC）測定およびイオン伝導度の測定を行った。測定から得られた融点は－61℃であった。溶媒組成と融点の結果を表1に示す。

【実施例3】

【0043】

非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート（EC）：27.0vol%、エチルメチルカーボネート（EMC）：36.0vol%、ジメチルカーボネート（DMC）：27.0vol%およびジカルボン酸ジエステルであるマロン酸ジメチル：10.0vol%で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）の濃度1.0Mとなるように非水電解液を調整した。

【0044】

実施例1と同様に示差走査熱量（DSC）測定およびイオン伝導度の測定を行った。測定から得られた融点は－63℃であった。溶媒組成と融点の結果を表1に示す。

【実施例4】

【0045】

次に、第4の実施の形態について以下に説明する。非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート（EC）：29.0vol%、エチルメチルカーボネート（E

10

20

30

40

50

MC) : 39.0 vol %, ジメチルカーボネート (DMC) : 22.0 vol % およびジカルボン酸ジエステルであるマロン酸ジメチル : 10.0 vol % で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) の濃度 1.0 M となるように非水電解液を調整した。

【0046】

実施例 1 と同様に示差走査熱量 (DSC) 測定およびイオン伝導度の測定を行った。測定から電解液の凝固に相当する結果が得られず、融点は -80 °C 以下であった。溶媒組成と融点の結果を表 1 に示す。なお、表中の表記「< -80」は融点为本実験系での測定限界である -80 °C を下回ったことを示す。

【実施例 5】

【0047】

次に、第 5 の実施の形態について以下に説明する。非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート (EC) : 23.0 vol %, エチルメチルカーボネート (EMC) : 31.0 vol %, ジメチルカーボネート (DMC) : 31.0 vol % およびジカルボン酸ジエステルであるマロン酸ジメチル : 15.0 vol % で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) の濃度 1.0 M となるように非水電解液を調整した。

【0048】

実施例 1 と同様に示差走査熱量 (DSC) 測定およびイオン伝導度の測定を行った。測定から得られた融点は -64 °C であった。溶媒組成と融点の結果を表 1 に示す。

【実施例 6】

【0049】

次に、第 6 の実施の形態について以下に説明する。非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート (EC) : 28.0 vol %, エチルメチルカーボネート (EMC) : 28.5 vol %, ジメチルカーボネート (DMC) : 28.5 vol % およびジカルボン酸ジエステルであるマロン酸ジメチル : 15.0 vol % で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) の濃度 1.0 M となるように非水電解液を調整した。

【0050】

実施例 1 と同様に示差走査熱量 (DSC) 測定およびイオン伝導度の測定を行った。測定から得られた融点は -66 °C であった。溶媒組成と融点の結果を表 1 に示す。

【実施例 7】

【0051】

次に、第 7 の実施の形態について以下に説明する。非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート (EC) : 25.0 vol %, エチルメチルカーボネート (EMC) : 22.5 vol %, ジメチルカーボネート (DMC) : 37.5 vol % およびジカルボン酸ジエステルであるマロン酸ジメチル : 15.0 vol % で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) の濃度 1.0 M となるように非水電解液を調整した。

【0052】

実施例 1 と同様に示差走査熱量 (DSC) 測定およびイオン伝導度の測定を行った。測定から電解液の凝固に相当する結果が得られず、融点は -80 °C 以下であった。溶媒組成と融点の結果を表 1 に示す。

【実施例 8】

【0053】

実施例 1 において、マロン酸ジメチルをマロン酸ジエチル (MDM) に代えたこと以外は実施例 1 同様に電解液の作成をした。

【0054】

実施例 1 と同様に示差走査熱量 (DSC) 測定を行うことで得られる融点は -75 °C であった。

10

20

30

40

50

【実施例 9】

【0055】

実施例 1 において、マロン酸ジメチルをコハク酸ジエチル (SDM) に代えたこと以外は実施例 1 同様に電解液の作成をした。

【0056】

実施例 1 と同様に示差走査熱量 (DSC) 測定を行を行うことで得られる融点は -65°C であった。

(比較例 1)

次に、第 1 の比較の形態について以下に説明する。非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート (EC) : $30.0\text{ vol}\%$ 、エチルメチルカーボネート (EMC) : $30.0\text{ vol}\%$ 、ジメチルカーボネート (DMC) : $40.0\text{ vol}\%$ で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) の濃度 1.0 M となるように非水電解液を調整した。

【0057】

実施例 1 と同様に示差走査熱量 (DSC) 測定およびイオン伝導度の測定を行った。測定から得られた融点は -58°C であった。溶媒組成と融点の結果を表 1 に示す。

(比較例 2)

次に、第 2 の比較の形態について以下に説明する。非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート (EC) : $35.0\text{ vol}\%$ 、エチルメチルカーボネート (EMC) : $20.0\text{ vol}\%$ 、ジメチルカーボネート (DMC) : $40.0\text{ vol}\%$ で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) の濃度 1.0 M となるように非水電解液を調整した。

【0058】

実施例 1 と同様に示差走査熱量 (DSC) 測定およびイオン伝導度の測定を行った。測定から得られた融点は -52°C であった。溶媒組成と融点の結果を表 1 に示す。

(比較例 3)

次に、第 3 の比較の形態について以下に説明する。非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート (EC) : $30.0\text{ vol}\%$ 、エチルメチルカーボネート (EMC) : $25.0\text{ vol}\%$ 、ジメチルカーボネート (DMC) : $45.0\text{ vol}\%$ で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) の濃度 1.0 M となるように非水電解液を調整した。

【0059】

実施例 1 と同様に示差走査熱量 (DSC) 測定およびイオン伝導度の測定を行った。測定から得られた融点は -51°C であった。溶媒組成と融点の結果を表 1 に示す。

(比較例 4)

次に、第 4 の比較の形態について以下に説明する。非水電解液の溶媒とその体積比として、エチレンカーボネート (EC) : $13.0\text{ vol}\%$ 、エチルメチルカーボネート (EMC) : $36.0\text{ vol}\%$ 、ジメチルカーボネート (DMC) : $36.0\text{ vol}\%$ およびジカルボン酸ジエステルであるマロン酸ジメチル : $15.0\text{ vol}\%$ で混合した後に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) の濃度 1.0 M となるように非水電解液を調整した。

【0060】

実施例 1 と同様に示差走査熱量 (DSC) 測定およびイオン伝導度の測定を行った。測定から得られた融点は -80°C を下回った。しかし、エチレンカーボネートの量が 13.0% と低いため、常温時のイオン伝導度が低くなった。

実施例 1 ~ 9 と比較例 1 ~ 3 との比較により、ジカルボン酸ジエステルを $10 \sim 15\text{ vol}\%$ 電解液に用いることで、融点を -58°C 以下にすることができ、低温での特性が高い電解液を実現できることが確認できた。また、常温時のイオン伝導度も高いことを確認することができた。

【0061】

比較例 4 はエチレンカーボネートの量が電解液に対して 13 vol % の例である。ジカルボン酸ジエステルを 15 % 有するため、融点が低く、低温特性に優れた電解液であることがわかる。一方、EC の濃度が 13 vol % と電解液に対して低く、また、ジカルボン酸ジエステル／EC の比率が高いため、イオン伝導度が低いものとなっている。

【0062】

以上の結果から、ジカルボン酸ジエステルを 10～15 vol % 電解液に用いることで、融点を -58°C 以下にすることができ、低温での特性が高い電解液を実現できることが確認できた。また、常温での電池の出力特性を確保する観点からは、さらに EC の電解液に対する濃度は、23.0 vol % 以上であることが好ましく、ジカルボン酸ジエステル／EC の比は、0.7 vol % 程度以下であることが好ましいことが確認された。

10

【0063】

以上、本発明の実施形態について詳述したが、本発明は、前記の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の精神を逸脱しない範囲で、種々の設計変更を行うことができるものである。例えば、前記した実施の形態は本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施形態の構成に他の実施形態の構成を加えることも可能である。さらに、各実施形態の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

【0064】

20

【表 1】

環状カーボネート	鎖状カーボネート		ジカルボン酸ジエステル			EMC + DMC	EMC/DMC	ジカルボン酸 ジエステル/EC	融点(°C)	イオン伝導 度(S/m)	伝導度 (相対値)(%)
	EC	EMC	DMC	DMM	MDM	SDM					
実施例1	24.7	32.7	32.7	10	0	0	1.00	0.405	-78.9	0.96	92
実施例2	28.0	31.0	31.0	10	0	0	1.00	0.357	-60.8	0.99	94
実施例3	27.0	36.0	27.0	10	0	0	1.33	0.370	-62.9	0.96	91
実施例4	29.0	39.0	22.0	10	0	0	1.77	0.345	<-80	0.94	89
実施例5	23.0	31.0	31.0	15	0	0	1.00	0.652	-63.6	0.95	90
実施例6	28.0	28.5	28.5	15	0	0	1.00	0.536	-60.0	1.00	95
実施例7	25.0	22.5	37.5	15	0	0	0.60	0.600	<-80	1.00	95
実施例8	24.7	32.7	32.7	0	10	0	1.00	0.405	-75	1.00	95
実施例9	24.7	32.7	32.7	0	0	10	1.00	0.405	-65	1.00	95
比較例1	30.0	30.0	40.0	0	0	0	0.75	0	-58	1.05	100
比較例2	35.0	20.0	40.0	0	0	0	0.50	0	-52	1.06	101
比較例3	30.0	25.0	45.0	0	0	0	0.56	0	-51	1.06	101
比較例4	13.0	36.0	36.0	15	0	0	1.00	1.154	<-80	0.91	87

【符号の説明】

10

20

30

40

50

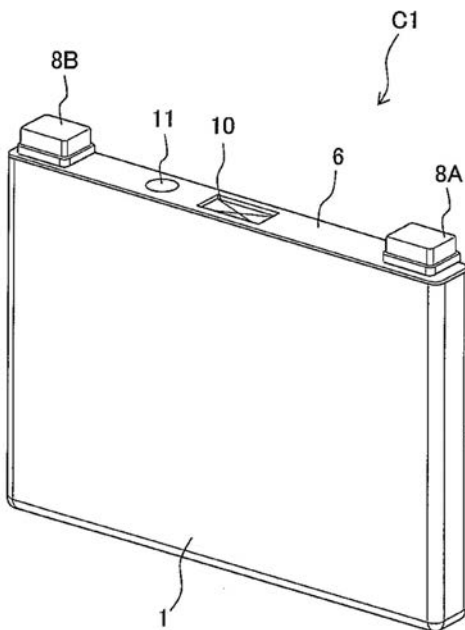
【0065】

- C 1 角形二次電池
 1 電池缶
 3 捲回群
 6 電池蓋
 8 A 正極外部端子
 8 B 負極外部端子
 1 0 ガス排出弁
 1 1 注液栓
 3 2 負極電極
 3 2 b 負極合剤
 3 2 c 負極箔露出部
 3 1 正極電極
 3 1 b 正極合剤
 3 1 c 正極箔露出部
 3 3 セパレータ

10

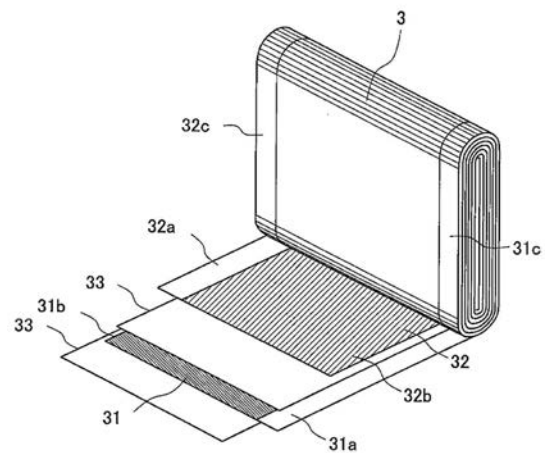
【図1】

【図1】



【図2】

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK01 AK03 AK04 AK18 AL02 AL03 AL06 AL07
AL11 AL12 AM03 AM05 AM07 HJ02 HJ07