

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6187506号
(P6187506)

(45) 発行日 平成29年8月30日(2017.8.30)

(24) 登録日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
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 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-44444 (P2015-44444)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成27年3月6日(2015.3.6)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2016-164832 (P2016-164832A)	(74) 代理人	110001195 特許業務法人深見特許事務所
(43) 公開日	平成28年9月8日(2016.9.8)	(72) 発明者	梅山 浩哉 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
審査請求日	平成28年6月23日(2016.6.23)	(72) 発明者	小野寺 直利 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		(72) 発明者	和田 直之 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極活物質と、比誘電率が2.5以上である有機強誘電体とを含む電極合材層と、
リチウム-ビス(フルオロスルホニル)イミドと、非水溶媒とを含む電解液と、を備え

、
前記有機強誘電体の含有量は、100質量部の前記電極活物質に対して0.5質量部以上10質量部以下であり、

前記非水溶媒のうち、比誘電率が10以上である高極性溶媒が占める割合は、10体積%以下である、リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記有機強誘電体は、ブロマニル酸、フェナジン-クロラニル酸およびクロコン酸からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記電極活物質は正極活物質であり、前記電極合材層は正極合材層である、請求項1または請求項2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記電極活物質は負極活物質であり、前記電極合材層は負極合材層である、請求項1または請求項2に記載の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に関する。

【背景技術】

【0002】

特開2011-210694号公報(特許文献1)には、正極活物質の表面に比誘電率が500以上の無機強誘電体を焼結させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-210694号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

リチウムイオン二次電池の電解液は、非水溶媒に、リチウム(Li)塩を溶解させたイオン伝導体である。電解液中においてLi塩は、Liイオン(カチオン)と対アニオンとに電離する。しかし実際には、電離の逆反応であるイオン会合も起こるため、完全な電離は起こらない。電解液において、電離した自由イオンの数が多く、かつ自由イオンの移動が速いほど、電気伝導率は高くなる。

【0005】

特許文献1によれば、正極活物質の表面に無機強誘電体を焼結させることにより、正極活物質と電解液との界面において、Li塩の電離が促進され、電池の出力特性が向上するとされている。しかしながら、たとえば車載用電池のように、極めて高い出力特性が要求される用途では、出力特性は未だ十分ではない。

【0006】

それゆえ本発明は、出力特性に優れるリチウムイオン二次電池の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

〔1〕リチウムイオン二次電池は、電極活物質と、比誘電率が25以上である有機強誘電体とを含む電極合材層を備え、さらにリチウム-ビス(フルオロスルホニル)イミドと、非水溶媒とを含む電解液を備える。有機強誘電体の含有量は、100質量部の電極活物質に対して0.5質量部以上10質量部以下である。非水溶媒のうち、比誘電率が10以上である高極性溶媒が占める割合は、10体積%以下である。

【0008】

従来、電解液の非水溶媒には、比誘電率が高い高極性溶媒と、比誘電率が低い低極性溶媒とを混合した混合溶媒が採用されている。これは次の理由による。溶媒の比誘電率が高くなるほど、Liイオンと対アニオンとの静電相互作用が弱くなり、Li塩の電離が容易になる。しかし高極性溶媒は、その極性の高さゆえ粘度が高く、高極性溶媒の比率が高くなると、イオン移動度が低下し、所望の電気伝導率が得られない。そのため粘度が低い低極性溶媒を混合することにより、自由イオンの数と、イオン移動度との両立を図っている。その結果、従来電解液の非水溶媒では、20~40体積%程度の高極性溶媒が必須とされている。

【0009】

上記〔1〕の電解液では、こうした従来技術に比し、高極性溶媒の比率を極端に低くしている。上記〔1〕において高極性溶媒の比率は10体積%以下であり、0体積%であってもよい。これにより溶媒の粘度が顕著に低下し、イオン移動度が向上する。

【0010】

さらに上記〔1〕では、特定のLi塩を使用し、なおかつ電極合材層に有機強誘電体を添加することにより、電離した自由イオンの数をも増加させている。上記〔1〕では、Li塩に、リチウム-ビス(フルオロスルホニル)イミド(以下「LiFSI」と略記する

10

20

30

40

50

。)を採用する。LiFSIは、対アニオンのイオン半径が、従来の対アニオン（たとえばPF₆⁻等）よりも大きく、イオン会合が起こり難い。よってLiFSIを用いることにより、電離度の向上が期待できる。ここで対アニオンのイオン半径が大きくなれば、当然、イオン移動度が低下することも考えられる。前述のように上記〔1〕では、高極性溶媒の比率が極端に低い、低粘度溶媒を採用することにより、イオン移動度の低下を克服している。これに加えて上記〔1〕では、電極合材層に含まれる有機強誘電体がLiFSIの電離をいっそう促進する。これにより高極性溶媒の比率が極端に低い電解液を用いながら、自由イオンの数を増加させることができる。

【0011】

また有機強誘電体は、電極合材ペーストを作製する際の溶媒（たとえば、水、N-メチル-2-ピロリドン等）に可溶である。そのため電極合材ペーストに有機強誘電体を添加することにより、有機強誘電体が均一に分散した電極合材層を形成できる。これにより、電極反応が均一となり、たとえば低温環境においても高い出力を発揮できる。

【0012】

このとき有機強誘電体に代えて、チタン酸バリウム（BaTiO₃）のような無機強誘電体を用いた場合、その効果は極めて限定的となる。無機強誘電体は、上記の溶媒に対する溶解性が低いことから、少量の添加では、電極合材層に均一に分散させることが困難である。電極合材層における無機強誘電体の分布が不均一になると、電極反応も不均一となり、高い出力を発揮できなくなる。こうした傾向は、特に低温環境で顕著である。また無機強誘電体を電極合材層に均一に分布させようとするれば、多量の添加が必要となる。無機強誘電体は直流電圧に対しては絶縁体として振る舞う。よって無機強誘電体を多量に添加すれば、電子伝導性が低下し、出力特性はかえって低下することになる。

【0013】

本発明者の検討によれば、有機強誘電体は、100質量部の電極活物質に対して、0.5質量部という少量の添加でも十分な電離促進作用を示す。しかし電極合材層における有機強誘電体の含有量が10質量部を超えると、電極活物質の活性部位が有機強誘電体によって被覆され、出力特性の優位性が喪失することもある。そのため上記〔1〕では、有機強誘電体の含有量を、100質量部の電極活物質に対して0.5質量部以上10質量部以下の範囲に限定している。

【0014】

ここで上記〔1〕において「電極合材層」とは、正極合材層および負極合材層の少なくともいずれかを示している。電極合材層が正極合材層の場合、電極活物質は正極活物質を示し、電極合材層が負極合材層の場合、電極活物質は負極活物質を示すものとする。

【0015】

〔2〕有機強誘電体は、プロマニル酸、フェナジン-クロラニル酸およびクロコン酸からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。これらの有機強誘電体において、顕著な電離促進作用が期待される。

【発明の効果】

【0016】

上記によれば、出力特性に優れたリチウムイオン二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の構成の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の実施形態に係る電極体の構成の一例を示す概略図である。

【図3】本発明の実施形態に係る正極の構成の一例を示す概略図である。

【図4】本発明の実施形態に係る負極の構成の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施形態（以下「本実施形態」と記す。）について説明するが、本実施

10

20

30

40

50

形態はこれらに限定されるものではない。

【0019】

〔リチウムイオン二次電池〕

図1は本実施形態に係るリチウムイオン二次電池（以下単に「電池」と記すこともある。）の構成の一例を示す概略断面図である。図1に示されるように電池100は、角形ケース50を備える。角形ケース50の材質は、たとえばアルミニウム（Al）合金である。角形ケース50には、正極端子70および負極端子72が設けられている。角形ケース50には、注液口、安全弁、電流遮断機構（いずれも図示せず）等が設けられていてもよい。角形ケース50の内部には、電極体80および電解液81が内蔵されている。電極体80は、正極端子70および負極端子72と接続されている。電解液81は、電極体80の内部にも浸透している。

10

【0020】

図2は電極体の構成の一例を示す概略図である。図2に示されるように電極体80は、巻回式の電極体である。すなわち電極体80は、セパレータ40を挟んで正極10と負極20とを積層し、巻回してなる電極体である。正極10は、正極合材層12を含む。負極20は、負極合材層22を含む。本実施形態では、正極合材層12および負極合材層22の少なくともいずれかが有機強誘電体を含有し、好ましくは正極合材層および負極合材層の両方が有機強誘電体を含有する。

【0021】

〔正極〕

図3は正極の構成の一例を示す概略図である。図3に示されるように正極10は、長尺帯状のシート部材である。正極10は、正極集電箔11と、正極集電箔11の両主面上に形成された正極合材層12とを含む。正極集電箔は、たとえばAl箔である。正極10において、正極集電箔11が正極合材層12から露出した箔露出部11aは、電極体80において外部端子（正極端子70）との接続部位となる（図1および図2を参照のこと）。

20

【0022】

正極合材層は、正極活物質（電極活物質）を含む。正極活物質は特に限定されない。正極活物質は、たとえば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、一般式 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ （ただし式中、 $a + b = 1$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ である。）で表される化合物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、一般式 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ （ただし式中、 $a + b + c = 1$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ である。）で表される化合物、 LiFePO_4 等でよい。ここで、一般式 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ で表される化合物としては、たとえば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。正極活物質の平均粒径は、たとえば $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。ここで本明細書の「平均粒径」は、レーザ回折散乱法によって測定された体積基準の粒度分布において、積算値50%での粒径（いわゆる d_{50} ）を示すものとする。

30

【0023】

正極合材層は、正極活物質、有機強誘電体の他、たとえば導電材、バインダ等を含み得る。導電材は、たとえばアセチレンブラック（AB）、サーマルブラック等のカーボンブラック類でよい。正極合材層における導電材の含有量は、100質量部の正極活物質に対して、たとえば $1 \sim 10$ 質量部程度でよい。バインダは、たとえばポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等でよい。正極合材層におけるバインダの含有量は、100質量部の正極活物質に対して、たとえば $1 \sim 10$ 質量部程度でよい。

40

【0024】

〔有機強誘電体〕

正極合材層は有機強誘電体を含み得る。本実施形態の有機強誘電体は、比誘電率（ ϵ_r ）が25以上である有機化合物である。有機強誘電体は、水、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の溶媒に可溶なものが望ましい。これらの溶媒への溶解性が高い有機強誘電体を用いることにより、電極合材ペーストを作製する過程で有機強誘電体を電極合材に均一に分散させることができる。これにより電極反応が均一となり、出力特性の向上が期

50

待できる。ここで誘電体の比誘電率は測定温度によって変化するが、比誘電率が25以上であるか否かは、常温(25 ± 5)での測定結果で判断するものとする。有機強誘電体の比誘電率が高くなるほど、電離促進作用の向上が期待できる。比誘電率の上限は特に制限されない。比誘電率の上限は、たとえば10000である。

【0025】

上記のような有機強誘電体の具体例としては、たとえばクロコン酸、ブロマニル酸等の低分子系有機強誘電体、フェナジン-クロラニル酸等の2分子系(「ドナー/アクセプタ型」ともいう)有機強誘電体、2-メチルベンゾイミダゾール等のイミダゾール系有機強誘電体等が挙げられる。なお従来の有機強誘電体としてPVDFが知られているが、PVDFの比誘電率は25未満である。またPVDFのような高分子系有機強誘電体は、動作電場が高く、電池内では所望の電離促進作用が発現しないこともある。

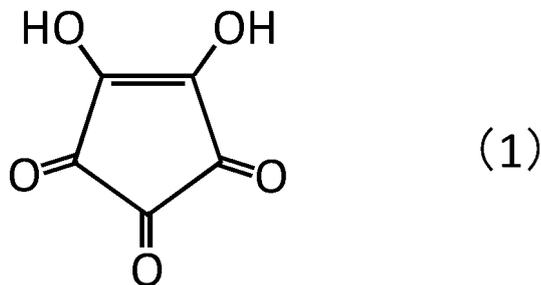
10

【0026】

クロコン酸は、下記化学式(1)で表される化合物であり、常温で2000程度の比誘電率を示す。クロコン酸は、その比誘電率の高さゆえ、本実施形態の有機強誘電体として特に好適である。

【0027】

【化1】



20

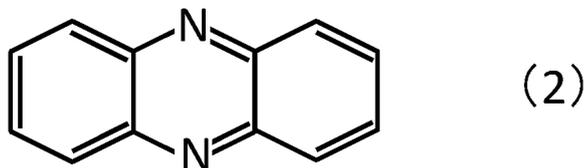
【0028】

フェナジン-クロラニル酸は、下記化学式(2)で表されるフェナジンと、下記化学式(3)で表されるクロラニル酸とが分子間水素結合によって連結した化合物である。フェナジン-クロラニル酸は、常温で100程度、低温(たとえば-10程度)で300程度の比誘電率を示す。このように低温で比誘電率が上昇する有機強誘電体を用いることにより、低温環境における電池出力の低下を緩和する効果が期待できる。

30

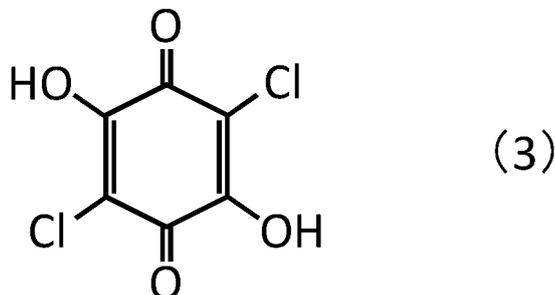
【0029】

【化2】



【0030】

【化3】



40

【0031】

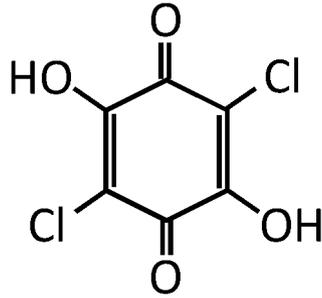
ブロマニル酸は、下記化学式(4)で表される化合物であり、常温で30程度の比誘電

50

率を示す。プロマニル酸も常温から低温にかけて比誘電率が上昇する性質を示す。

【0032】

【化4】



(4)

10

【0033】

正極合材層が有機強誘電体を含有する場合、有機強誘電体の含有量は、100質量部の正極活物質に対して、0.5質量部以上10質量部以下とする。上記のように有機強誘電体の種類によって、比誘電率は広範囲に及ぶが、有機強誘電体の含有量が0.5質量部以上であれば、所望の電離促進作用が発現する。しかし同含有量が10質量部を超えると、電極活物質の活性部位が有機強誘電体によって被覆され、Liイオンの挿入脱離反応が阻害されることもある。被覆量の観点から、同含有量は、好ましくは0.5質量部以上5質量部以下である。有機強誘電体の含有量が0.5質量部以上10質量部以下であるとき、有機強誘電体の比誘電率は、たとえば25以上2500以下程度でもよいし、30以上2500以下程度でもよいし、100以上2000以下程度でもよい。

20

【0034】

〔負極〕

図4は本実施形態に係る負極の構成の一例を示す概略図である。図4に示されるように負極20は、長尺帯状のシート部材である。負極20は、負極集電箔21と、負極集電箔21の両主面上に形成された負極合材層22とを含む。負極集電箔は、たとえば銅(Cu)箔である。負極20において、負極集電箔21が負極合材層22から露出した箔露出部21aは、電極体80において外部端子(負極端子72)との接続部位となる(図1および図2を参照のこと)。

【0035】

負極合材層は、負極活物質(電極活物質)を含む。負極活物質は特に限定されない。負極活物質は、黒鉛、コークス等の炭素系負極活物質でもよいし、シリコン(Si)、錫(Sn)等を含む合金系負極活物質でもよい。負極活物質の平均粒径は、たとえば1~20μm程度である。

30

【0036】

負極合材層も上記の有機強誘電体を含み得る。負極合材層が有機強誘電体を含有する場合も、有機強誘電体の含有量は、100質量部の負極活物質に対して、0.5質量部以上10質量部以下とし、好ましくは0.5質量部以上5質量部以下とする。

【0037】

負極合材層は、負極活物質、有機強誘電体の他、増粘材およびバインダ等を含み得る。増粘材は、たとえばカルボキシメチルセルロース(CMC)等でよい。負極合材層における増粘材の含有量は、100質量部の負極活物質に対して、たとえば0.5~2質量部程度でよい。バインダは、たとえばスチレンブタジエンゴム(SBR)等でよい。負極合材層におけるバインダの含有量は、100質量部の負極活物質に対して、たとえば0.5~2質量部程度でよい。

40

【0038】

〔電解液〕

電解液は、LiFSIと、非水溶媒とを含む。電解液はこれらの成分を含む限り、その他の成分を含んでいてもよい。たとえばLiFSIに加えて、LiPF₆等のその他のLi塩を含んでいてもよいし、過充電添加剤、SEI(Solid Electrolyte

50

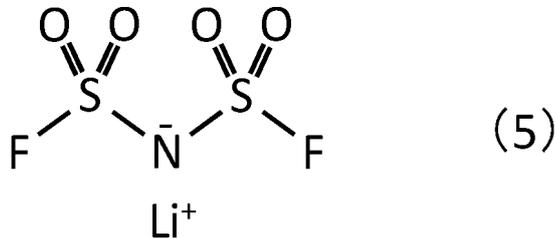
e Interface) 形成剤のような各種添加剤を含んでいてもよい。

【0039】

LiFSIは下記化学式(5)で表されるLi塩である。LiFSIは、IUPAC命名法に準拠した場合、リチウム-ビス(フルオロスルホニル)アミドと表記されることもある。

【0040】

【化5】



10

【0041】

本実施形態の電解液において、LiFSIの濃度は0.1 mol/L以上2.0 mol/L以下が好ましい。この範囲において、電離した自由イオンの数と、電解液の粘度(すなわちイオン移動度)とが両立され、高い電気伝導率が発現し易いからである。LiFSIの濃度の下限は、より好ましくは0.3 mol/Lであり、特に好ましくは0.5 mol/Lであり、最も好ましくは0.9 mol/Lである。またLiFSIの濃度の上限は、より好ましくは1.8 mol/Lであり、特に好ましくは1.5 mol/Lであり、最も好ましくは1.2 mol/Lである。

20

【0042】

前述のように本実施形態の電解液は、LiFSI以外に、その他のLi塩を含み得る。その他のLi塩としては、たとえばLiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、Li[(CF₃SO₂)₂N] (「LiTFSI」とも呼ばれている。)、Li[CF₃SO₃]等が挙げられる。電解液がその他のLi塩を含む場合、LiFSIの濃度と、その他のLi塩の濃度とを合計した濃度は、0.1 mol/L以上2.0 mol/L以下が好ましい。またこのとき、LiFSIの濃度と、その他のLi塩の濃度との比は、たとえばLiFSI:その他のLi塩=5:95~95:5程度である。電離度の観点から、全Li塩のうちLiFSIの占める割合は、多いほど望ましい。LiFSIの濃度と、その他のLi塩の濃度との比は、好ましくはLiFSI:その他のLi塩=50:50~100:0程度であり、より好ましくはLiFSI:その他のLi塩=70:30~100:0程度であり、特に好ましくはLiFSI:その他のLi塩=90:10~100:0程度である。

30

【0043】

本実施形態において非水溶媒とは、非プロトン性の有機溶媒を示す。非水溶媒において、高極性溶媒の比率は10体積%以下であり、残部は低極性溶媒からなる。本実施形態の非水溶媒は、低極性溶媒のみから構成されることもあり得る。本明細書では、常温(25±5)での比誘電率が10以上である有機溶媒を「高極性溶媒」、常温での比誘電率が10未満である有機溶媒を「低極性溶媒」と称するものとする。高極性溶媒の比誘電率の上限は、たとえば200でもよいし、100でもよい。すなわち高極性溶媒の比誘電率は、10以上200以下でもよいし、10以上100以下でもよい。低極性溶媒の比誘電率の上限は、たとえば5でもよい。すなわち低極性溶媒の比誘電率は、0を超えて10未満でもよいし、0を超えて5以下でもよい。

40

【0044】

比誘電率が10以上である高極性溶媒としては、たとえばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、γ-ブチロラクトン(GBL)、γ-バレロラクトン(GVL)、スルホラン(SL)等が挙げられる。これらの化合物は、比誘電率が10以上である限り、化合物中の水素(H)の一部がフッ

50

素 (F)、塩素 (C l) 等に置換されていてもよい。そうした化合物としては、たとえばフルオロエチレンカーボネート (F E C) 等がある。

【 0 0 4 5 】

低極性溶媒としては、たとえばジメチルカーボネート (D M C)、エチルメチルカーボネート (E M C)、ジエチルカーボネート (D E C)、1, 2 - ジメトキシエタン (D M E)、メチルホルメート (M F)、メチルアセテート (M A)、メチルプロピオネート (M P)、テトラヒドロフラン (T H F)、2 - メチルテトラヒドロフラン (2 - M e T H F)、1, 3 - ジオキソラン (D O L)、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン (4 - M e D O L) 等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

イオン移動度の観点から、高極性溶媒の比率は低いほど望ましい。本実施形態の非水溶媒において高極性溶媒の比率は、好ましくは 8 体積 % 以下であり、より好ましくは 5 体積 % 以下であり、特に好ましくは 3 体積 % 以下であり、最も好ましくは 0 体積 % である。

【 0 0 4 7 】

またイオン移動度の観点から、非水溶媒の粘度 (η_0) は低いほど望ましい。本実施形態の電解液において非水溶媒の粘度は、たとえば 0 . 0 1 m P a · s 以上 1 . 0 m P a · s 以下であり、好ましくは 0 . 1 m P a · s 以上 0 . 9 m P a · s 以下であり、より好ましくは 0 . 1 m P a · s 以上 0 . 8 m P a · s 以下であり、最も好ましくは 0 . 1 m P a · s 以上 0 . 7 m P a · s 以下である。ここで非水溶媒の粘度は、「 J I S Z 8 8 0 3 : 2 0 1 1 液体の粘度測定方法」に準拠し、25 °C において、平板形回転粘度計を用いて測定された値を示している。

【 0 0 4 8 】

〔セパレータ〕

セパレータは、電解液を透過させつつ、正極と負極との接触を防止するフィルム部材である。セパレータは、たとえばポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P) 等からなる単層または複層の微多孔膜でよい。セパレータは、その表面に耐熱層が形成されたものでもよい。耐熱層は、たとえばアルミナ等の無機粒子、あるいはアラミド等の耐熱性樹脂等から構成される。

【 0 0 4 9 】

以上、角形電池を例にとって本実施形態を説明したが、本実施形態はこれに限定されない。本実施形態は、円筒形電池、ラミネート式電池にも当然に適用され得る。

【実施例】

【 0 0 5 0 】

以下、実施例を用いて本実施形態を説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 1 】

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

以下のようにして、試料 A 1 ~ A 8 ならびに試料 B 1 ~ B 4 に係るリチウムイオン二次電池 (定格容量 4 A h) を作製した。ここでは試料 A 1 ~ A 8 が実施例であり、試料 B 1 ~ B 4 が比較例である。

【 0 0 5 2 】

〔試料 A 1〕

1 . 正極の作製

以下の材料を準備した

正極活物質 : L i N i _{1/3} C o _{1/3} M n _{1/3} O ₂

導電材 : A B

バインダ : P V D F

溶媒 : N M P

有機強誘電体 : クロコン酸 (溶液状)、フェナジン - クロラニル酸

無機強誘電体 : B a T i O ₃

10

20

30

40

50

正極集電箔：A l 箔（厚さ 15 μ m）。

【0053】

プラネタリミキサの混合容器に、正極活物質、導電材、バインダおよび有機強誘電体（クロコン酸）を投入し、溶媒とともに混練した。これにより正極合材ペーストを得た。正極合材ペーストにおいて各成分の質量比は、正極活物質：導電材：バインダ = 90 : 8 : 2とした。有機強誘電体の添加量は、100質量部の正極活物質に対して0.5質量部とした。ダイコータを用いて、上記で得た正極合材ペーストを正極集電箔の両主面上に塗工し、乾燥させた。これにより正極合材層を形成した。ロール圧延機を用いて正極合材層を圧縮し、さらに全体を所定の寸法に加工することにより、図3に示される正極10を得た。

10

【0054】

2. 負極の作製

以下の材料を準備した

負極活物質：黒鉛

増粘材：CMC

バインダ：SBR

溶媒：水

負極集電箔：Cu箔（厚さ 10 μ m）。

【0055】

プラネタリミキサの混合容器に、負極活物質、増粘材、バインダおよび有機強誘電体（クロコン酸）を投入し、溶媒とともに混練した。これにより負極合材ペーストを得た。負極合材ペーストにおいて各成分の質量比は、負極活物質：増粘材：バインダ = 98 : 1 : 1とした。有機強誘電体の添加量は、100質量部の負極活物質に対して0.5質量部とした。ダイコータを用いて、上記で得た負極合材ペーストを負極集電箔の両主面上に塗工し、乾燥させた。これにより負極合材層を形成した。ロール圧延機を用いて負極合材層を圧縮し、さらに全体を所定の寸法に加工することにより、図4に示される負極20を得た。

20

【0056】

3. 電解液の調製

以下の材料を準備した

高極性溶媒：EC（ $r = 95.3$ 程度）

低極性溶媒：DMC（ $r = 3.1$ 程度、 $\epsilon_0 = 0.59$ 程度）

EMC（ $r = 2.9$ 程度、 $\epsilon_0 = 0.65$ 程度）

Li塩：LiFSI、LiPF₆。

30

【0057】

上記の材料のうち、DMCとEMCを体積比で、DMC : EMC = 50 : 50となるように混合した。これにより混合溶媒を得た。この混合溶媒にLiFSIをその濃度が1.0 mol/Lとなるように溶解させた。これにより、LiFSIと非水溶媒とを含み、非水溶媒のうち比誘電率（ r ）が10以上である高極性溶媒の占める割合が10体積%以下（0体積%）である、電解液を得た。

40

【0058】

4. 組み立て

微多孔膜基材と、該微多孔膜基材の一方の主面に形成された耐熱層とを備えるセパレータを準備した。微多孔膜基材は、PP層/PE層/PP層の3層構造を有する微多孔膜とした。微多孔膜基材の厚さは20 μ mとした。耐熱層は、アルミナ粒子とアクリル樹脂とから構成される層とした。耐熱層の厚さは4 μ mとした。

【0059】

図2に示されるように、セパレータ40を挟んで正極10と負極20とを積層し、巻回した。これにより楕円状の巻回体を得た。このときセパレータ40の耐熱層（図示せず）は、負極20に対向させた。平板プレス機を用いて、巻回体を扁平状に成形することによ

50

り、電極体 80 を得た。

【0060】

図 1 に示されるように、電極体 80 を正極端子 70 および負極端子 72 と接続した上で、電極体 80 を角形ケース 50 に收容した。角形ケース 50 に設けられた注液口（図示せず）から、上記で調製した電解液を注入した。注入後、注液口を封止して内部を密閉した。

【0061】

5. 初期充放電

組み立て後、4 A の電流値で 4.1 V に達するまで電池を充電した。次いで 4 A の電流値で 3.0 V に達するまで電池を放電した。以上より、試料 A 1 に係るリチウムイオン二次電池を得た。

10

【0062】

〔試料 A 2、A 3、A 6 および A 7〕

表 1 に示すように、正極合材層または負極合材層における有機強誘電体の含有量を変更することを除いては、試料 A 1 と同様にして試料 A 2、A 3、A 6 および A 7 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。

【0063】

【表 1】

Table 1

試料	電極合材層			電解液				出力特性			
	強誘電体の種類	100 質量部の電極活物質に対する強誘電体の含有量		Li 塩の種類	濃度 mol/L	非水溶媒		-10°C		常温	
		正極合材層 質量部	負極合材層 質量部			高極性溶媒 ($\epsilon r \geq 10$) EC 体積%	低極性溶媒 ($\epsilon r < 10$) DMC 体積%	DC IR	AC IMP	DC IR	
A1	-	0.5	0.5	-	1.0	0	50	50	6.1	8.8	2.3
A2	クロン酸	0.5	0	LiFSI	1.0	0	50	50	6.9	9.3	2.5
A3	クロン酸	0	0.5	LiFSI	1.0	0	50	50	6.7	9.2	2.6
A4	クロン酸	0.5	0.5	LiFSI	1.0	10	45	45	6.3	9.1	2.8
A5	クロン酸	0.5	0.5	LiFSI:LiPF ₆	0.9:0.1	10	45	45	6.2	8.9	3.0
A6	クロン酸	5	5	LiFSI	1.0	0	50	50	6.4	8.7	2.6
A7	クロン酸	10	10	LiFSI	1.0	0	50	50	7.5	7.8	2.5
A8	フェジーン-クロロニル酸	0.5	0.5	LiFSI	1.0	0	50	50	6.5	9.3	2.5
B1	-	0	0	LiFSI	1.0	0	50	50	9.2	12.3	2.7
B2	-	0	0	LiFSI	1.0	30	35	35	7.0	10.1	3.6
B3	BaTiO ₃	5	5	LiFSI	1.0	0	50	50	7.9	9.0	2.6
B4	BaTiO ₃	10	10	LiFSI	1.0	0	50	50	8.2	8.6	2.7

【 0 0 6 4 】

〔 試料 A 4 および A 5 〕

上記「3. 電解液の調製」で示した材料を用いて、表 1 に示す組成の電解液を調製することを除いては、試料 A 1 と同様にして試料 A 4 および A 5 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。表 1 中、試料 A 5 の Li 塩の欄の記載は、LiFSI (0.9 mol/L) と LiPF₆ (0.1 mol/L) とを非水溶媒に溶解させたことを示している。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

〔 試料 A 8 〕

表 1 に示すように、クロコン酸に代えて、フェナジン - クロラニル酸を有機強誘電体として用いること除いては、試料 A 1 と同様にして試料 A 8 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 6 】

〔 試料 B 1 〕

表 1 に示すように、クロコン酸を電極合材層に添加しないことを除いては、試料 A 1 と同様にして試料 B 1 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。試料 B 1 は有機強誘電体を含まない比較例である。

10

【 0 0 6 7 】

〔 試料 B 2 〕

表 1 に示すように、非水溶媒の組成を変更することを除いては、試料 B 1 と同様にして試料 B 2 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。試料 B 2 は有機強誘電体を含まない比較例である。また試料 B 2 における溶媒組成は、従来電解液における溶媒組成を想定したものである。

【 0 0 6 8 】

〔 試料 B 3 〕

表 1 に示すように、クロコン酸に代えて、 $BaTiO_3$ の固体粉末を用いることを除いては、試料 A 6 と同様にして試料 B 3 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。試料 B 3 は無機強誘電体を用いた比較例である。

20

【 0 0 6 9 】

〔 試料 B 4 〕

表 1 に示すように、正極合材層および負極合材層における $BaTiO_3$ の含有量を変更することを除いては、試料 B 3 と同様にして試料 B 4 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。試料 B 4 は無機強誘電体を用いた比較例である。

【 0 0 7 0 】

〔 評価 〕

以下のようにして、上記で得た各電池を評価した。

【 0 0 7 1 】

1. 低温直流抵抗の測定

電池電圧を 3.7 V に調整した。-10 環境において 20 A の電流値で 0.1 秒間の放電を行い、放電中の最大電圧降下量を測定した。最大電圧降下量を放電電流値で除することにより、直流抵抗を算出した。結果を表 1 に示す。表 1 中「DCIR」は直流抵抗を示している。表 1 中、出力特性の欄に示される数値は、いずれもその値が小さいほど、出力特性が良好であることを示している。

30

【 0 0 7 2 】

2. 低温交流インピーダンスの測定

電池電圧を 3.7 V に調整した。-10 環境において以下の条件で交流インピーダンス測定を行った

測定周波数範囲：0.01 ~ 100000 Hz

電圧振幅：5 mV。

40

【 0 0 7 3 】

測定結果をインピーダンスの実数部を横軸、虚数部を縦軸とする複素平面にプロットし、描かれた半円の直径を測定した。結果を表 1 に示す。この半円の直径は、電極での反応抵抗とみなすことができる。表 1 中「ACIMP」は交流インピーダンスを示している。

【 0 0 7 4 】

3. 常温直流抵抗の測定

電池電圧を 3.7 V に調整した。25 環境において 40 A の電流値で 10 秒間の放電を行い、放電中の最大電圧降下量を測定した。最大電圧降下量を放電電流値で除することに

50

より、直流抵抗を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

〔結果と考察〕

1 . 試料 B 1

表 1 より、電極合材層に強誘電体を添加していない試料 B 1 は、低温での直流抵抗および交流インピーダンスが高いことが分かる。試料 B 1 では、Li 塩の電離が起こり難く、自由イオンの数が少ないためである。

【 0 0 7 6 】

2 . 試料 B 2

試料 B 2 は、試料 B 1 の構成において、電解液に高極性溶媒 (EC) を加えた試料である。表 1 より、試料 B 2 では、低温での直流抵抗および交流インピーダンスが、試料 B 1 よりも低い。比誘電率が高い EC を加えることにより、Li 塩の電離が促進されるためである。しかしその一方で、常温での直流抵抗は高い。高極性溶媒を加えることにより、溶媒粘度が上昇し、イオン伝導度が低下したためである。

10

【 0 0 7 7 】

3 . 試料 B 3 および B 4

表 1 より、電極合材層に無機強誘電体を添加することにより、低温での直流抵抗および交流インピーダンスが低減されることが分かる。しかし後述の試料 A 1 ~ A 8 と比較すると、その効果は限定的といえる。無機強誘電体の分散性が悪いために、電極合材層内における無機強誘電体の分布が不均一となり、電極反応も不均一になるためであると考えられる。

20

【 0 0 7 8 】

試料 B 3 と試料 B 4 とを比較すると、無機強誘電体の添加量を増量すると、低温での直流抵抗が増加することが分かる。無機強誘電体が直流電圧に対して絶縁体として振る舞うためであると考えられる。

【 0 0 7 9 】

4 . 試料 A 1 ~ A 8

表 1 より、試料 A 1 ~ A 8 では、低温での直流抵抗および交流インピーダンス、ならびに常温での直流抵抗がいずれも低いことが分かる。この優れた出力特性は、次の (a) ~ (c) の相乗によって発現したものと考えらえる。

30

【 0 0 8 0 】

(a) 電極合材層に有機強誘電体を添加することにより、電極合材層内で Li 塩の電離が促進されている

(b) Li 塩に LiFSI を採用することにより、Li 塩の電離度が向上している

(c) 高極性溶媒の比率を 10 体積% 以下としたことにより、溶媒粘度が低下し、イオン移動度が向上している。

【 0 0 8 1 】

5 . 試料 A 5

表 1 中、試料 A 5 の結果より、電解液中にその他の Li 塩 (LiPF₆) が存在していても、同様の効果が得られることが分かる。

40

【 0 0 8 2 】

6 . 試料 A 8

表 1 中、試料 A 8 の結果より、クロコン酸に代えて、フェナジン - クロラニル酸を使用しても同様の効果が得られることが分かる。

【 0 0 8 3 】

7 . 試料 A 1、A 6 および A 7

表 1 中、試料 A 1、A 6 および A 7 の結果を比較すると、有機強誘電体の含有量が、100 質量部の電極活物質に対して、0.5 質量部以上 5 質量部以下の範囲において、出力特性の向上効果が特に大きいことが分かる。よって有機強誘電体の含有量は、100 質量部の電極活物質に対して、好ましくは 0.5 質量部以上 5 質量部以下である。

50

【0084】

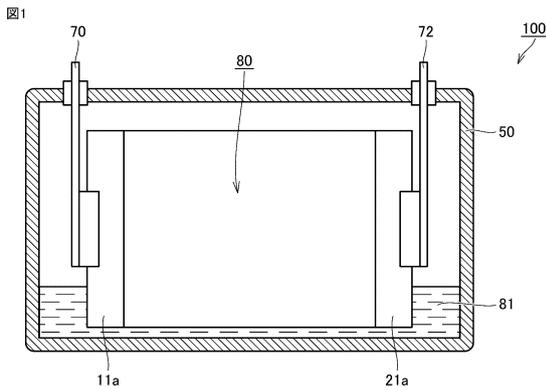
今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【符号の説明】

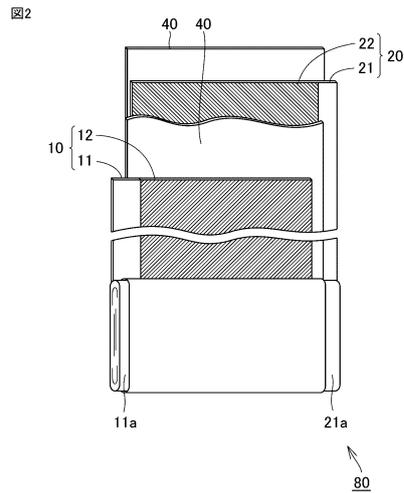
【0085】

10 正極、11 正極集電箔、11a、21a 箔露出部、12 正極合材層、20 負極、21 負極集電箔、22 負極合材層、40 セパレータ、50 角形ケース、70 正極端子、72 負極端子、80 電極体、81 電解液、100 電池。

【図1】

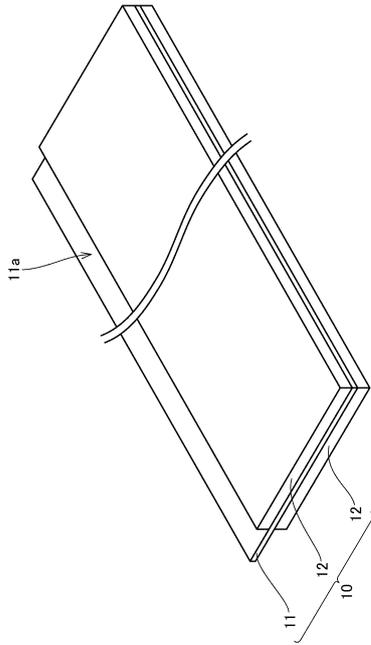


【図2】



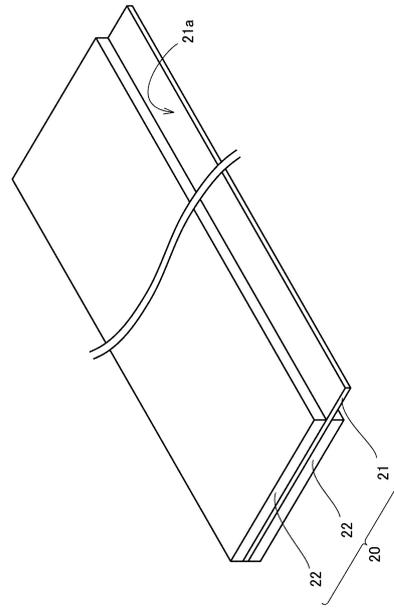
【 3 】

图3



【 4 】

图4



フロントページの続き

- (72)発明者 福本 友祐
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 橋本 達也
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 横山 友嗣
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 佐野 秀樹
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特開2012-248441(JP,A)
特開2009-021229(JP,A)
内田 悟史 他, LiFSI塩を用いた低EC組成電解液の可能性, 第54回電池討論会講演要
旨集, 日本, 2013年10月6日, 第358頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/052、10/0568、10/0569、4/13
/62

4