

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5528564号
(P5528564)

(45) 発行日 平成26年6月25日 (2014. 6. 25)

(24) 登録日 平成26年4月25日 (2014. 4. 25)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0567 (2010. 01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 4/58 (2010. 01)	HO 1 M 4/58
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/0569 (2010. 01)	HO 1 M 10/0569

請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-538484 (P2012-538484)	(73) 特許権者	505083999
(86) (22) 出願日	平成22年10月12日 (2010. 10. 12)		日立ビークルエナジー株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/067841		茨城県ひたちなか市稲田1410番地
(87) 国際公開番号	W02012/049723	(74) 代理人	100091096
(87) 国際公開日	平成24年4月19日 (2012. 4. 19)		弁理士 平木 祐輔
審査請求日	平成25年4月3日 (2013. 4. 3)	(74) 代理人	100118773
			弁理士 藤田 節
		(72) 発明者	上田 篤司
			茨城県ひたちなか市稲田1410番地 日
			立ビークルエナジー株式会社内
		(72) 発明者	山田 直毅
			茨城県ひたちなか市稲田1410番地 日
			立ビークルエナジー株式会社内
		審査官	結城 佐織
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オリビン型構造を有する組成式 $LiFe_{1-x}M_xPO_4$:

[式中、

MはNi、Co、Mn、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される少なくとも1種であり、

xは0 $x < 1$ である]

で表される正極活物質を含む正極；

リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極；並びに

非水電解質；

を有する非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質の表面が炭素で被覆されており、

前記非水電解質がN，N-ジメチルアセトアミド、ピニレンカーボネート、支持塩、及び有機溶媒を含み、

前記N，N-ジメチルアセトアミドの含有量が前記非水電解質の0.01～0.7重量%である、前記非水電解質二次電池。

【請求項2】

正極活物質の表面を被覆する炭素の量が炭素被覆正極活物質の1～5重量%であり、前記炭素被覆正極活物質の比表面積が10～20m²/gであり、前記炭素被覆正極活物質が300～1000ppmの水分を含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

ビニレンカーボネートの含有量が非水電解質の 0.5 ~ 3 重量%である、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

x が 0 である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質が黒鉛である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

支持塩が $LiPF_6$ である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

10

【請求項 7】

有機溶媒がエチレンカーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒であり、前記鎖状カーボネートの含有量が前記混合溶媒の 70 ~ 80 体積%である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リン酸鉄リチウム正極を用い、高容量化と保存特性を両立した非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

20

【0002】

非水電解質電池の正極活物質としては、従来、コバルト酸リチウムが主流となっている。しかし、その原料であるコバルトは産出量が少なく高価であるので、コバルト酸リチウムを用いると電池の生産コストが高くなる。またコバルト酸リチウムを用いた電池は、充電末期に電池温度が上昇した場合における安全性に課題を有している。

【0003】

このため、コバルト酸リチウムに代わる正極活物質として、現在、マンガン酸リチウムやニッケル酸リチウムなどの利用が検討されているが、マンガン酸リチウムは、十分な放電容量が実現できず、また電池温度が高くなるとマンガンが溶出するなどの問題点を有している。他方、ニッケル酸リチウムは放電電圧が低くなるとともに、充電末期での熱的安定性がより低くなるなどの問題点を有している。

30

【0004】

このようなこともあって、最近、発熱量が低く高温時の安定性が高く、金属溶出し難い $LiFePO_4$ などのオリビン型リン酸鉄リチウムがコバルト酸リチウムに代替し得る正極活物質として注目されている。

【0005】

上記オリビン型リン酸リチウムは、一般式が $LiMPO_4$ (M は Co、Ni、Mn、Fe から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素) で表され、その構成金属元素 M の種類によって電池電圧を任意に選定することができる。また、利用容量は 140 から 170 mAh/g 程度と比較的高いので、単位重量当たりの電池容量を大きくすることができるという利点がある。そして、M として鉄及びマンガンを選定した場合、産出量が多く安価であるということから、生産コストを大幅に低減させることができるという利点を有している。

40

【0006】

特に、リン酸鉄リチウムは充電状態でリン酸鉄となり、その構造安定性と充電終止電圧がリチウム金属基準の 3.6 V でほぼ 100% 充電することができることから、有機電解液の主成分として使用される環状及び鎖状カーボネートの分解電位の 4.2 V 以下で 100% 充電できる。そのため、電解液の分解が抑制でき、耐久性が高い正極活物質として期待されている。

【0007】

しかしながら、リン酸鉄リチウムは本来イオン伝導体である NASICON 構造を持つ

50

ために電子伝導性は乏しく、かつ強固な結晶構造を持つが故に、リチウムイオンの拡散は限定されており、一次元の拡散経路しかないためにリチウムイオンの拡散性も乏しいことが知られている。そのため、抵抗値が高く電池材料には適さない材料であった。

【0008】

これらを解決するために、導電性の高い炭素材料でリン酸鉄リチウム粒子表面を被覆させることで、電子導電性を向上させるとともに、粒子サイズを $1\mu\text{m}$ 以下にし、反応性経路を短縮させ、反応速度を高める工夫をすることで、電池材料として機能させるという技術が報告されている(特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0009】

【特許文献1】特開2002-110162号

【特許文献2】特許第4183403号明細書

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】W. Li et. al., Electrochem. Solid-State Lett., 10(4), A115-A117(2007)

【非特許文献2】M. C. Smart et. al., J. Electrochem. Soc., 155(8), A557-A568(2008)

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

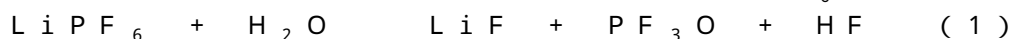
【0011】

しかしながら、表面を炭素材料で被覆したリン酸鉄リチウムを使用した場合、電池特性、特に保存特性が低下するという問題が生じる。本発明者らがこの問題について検討したところ、ナノレベルの炭素粒子で表面を被覆したリン酸鉄リチウムの比表面積は $10\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ と高くなるため、大気中の水分を容易に吸着してしまい、更にその水分はナノサイズの炭素材料の細孔に取り込まれるため、取り除くことは困難となる。従って、リチウムイオン二次電池に混入した水分が電解質の LiPF_6 と反応し、フッ酸が生成することによって、期待する電池特性が得られないと考えられる。

【0012】

30

リチウムイオン二次電池に水分が混入すると、水分と LiPF_6 が式(1)：



のように反応し、フッ化リチウムと三フッ化リン酸とともに、フッ酸が生成する。フッ酸は強酸であるため、オリビン Fe 正極から鉄を溶出させるとともに、負極の保護層である固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface: SEI)を溶出させる可能性がある。そのため、充電時にガスが発生し、充放電効率が低下し、耐久性が低下する。

【0013】

リン酸鉄リチウムは熱的安定性が高く、高温時に金属が溶出し難いため有用であるが、反応性が低いために電気自動車用電池へ適用するには比表面積を大きくする必要がある。しかしながら、上記の通り、比表面積が大きいと水分が容易に吸着するため、電池内へ水分が混入し、電池特性が低下してしまう。そこで、本発明は、水分の影響を抑制することによって、比表面積の大きいリン酸鉄リチウム正極を用いたリチウムイオン二次電池の負荷特性と高温保存特性を両立させることを目的としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

従来から、高温保存特性を改善するために電解液添加剤としてビニレンカーボネート(VC)を使用し、負極上に被膜を形成させることが知られており、VCの含有率を増やすことで、高温保存特性が向上することが報告されている。しかしながら、この方法では負極に被膜が形成されることから、電解液から負極活物質中へのリチウムイオンの移動が阻

50

害され、直流抵抗値が上昇するという問題が生じる。

【0015】

一方、電解液中の水分の影響を除去するためのフッ酸抑制剤としては、トリストリフルオロエチルフォスフェイト(TTFP)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)、及びn-メチルピロリドン(NMP)が知られている(非特許文献1及び2)。これらのフッ酸抑制剤は、コバルト置換ニッケル酸リチウム $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 正極と黒鉛負極とを組み合わせた電池系において、支持塩として $LiPF_6$ を用いた電解液中での PF_5 イオンと水分との反応を抑制してフッ酸(HF)の生成を抑制し、ビニレンカーボネート(VC)と同様に、高温保存特性を改善させると報告されている。一方、非特許文献2ではDMAを混合溶媒の一部として使用した場合、反応抵抗を増大させると報告されている。特許文献2では、エチレンカーボネート(EC)と同じく、DMAが高誘電率溶媒として負荷特性を改善させることが期待されている。このように、フッ酸抑制剤の電池特性への効能は、適用する電池系、フッ酸抑制剤の種類、電解液中の含有率によって異なる。そのため、フッ酸抑制剤の効能を予測することは非常に困難である。

10

【0016】

しかしながら、本発明者らが、リン酸鉄リチウム正極を用いたリチウムイオン二次電池の負荷特性と高温保存特性を両立させることを目的に鋭意検討した結果、非電解質中にビニレンカーボネート、及び所定量のフッ酸抑制剤のN,N-ジメチルアセトアミドを添加することにより、上述の目的を達成できることを見出した。

20

【0017】

すなわち、本発明は以下を包含する。

【0018】

(1)オリビン型構造を有する組成式 $LiFe_{1-x}M_xPO_4$ ：

[式中、

MはNi、Co、Mn、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される少なくとも1種であり、

xは $0 < x < 1$ である]

で表される正極活物質を含む正極；

リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極；並びに
非水電解質；

30

を有する非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質の表面が炭素で被覆されており、

前記非水電解質がN,N-ジメチルアセトアミド、ビニレンカーボネート、支持塩、及び有機溶媒を含み、

前記N,N-ジメチルアセトアミドの含有量が前記非水電解質の0.01~0.7重量%である、前記非水電解質二次電池。

【0019】

(2)正極活物質の表面を被覆する炭素の量が炭素被覆正極活物質の1~5重量%であり、前記炭素被覆正極活物質の比表面積が $10 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、前記炭素被覆正極活物質が $300 \sim 1000 \text{ ppm}$ の水分を含む、(1)に記載の非水電解質二次電池。

40

【0020】

(3)ビニレンカーボネートの含有量が非水電解質の0.5~3重量%である、(1)または(2)に記載の非水電解質二次電池。

【0021】

(4)xが0である、(1)~(3)のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【0022】

(5)リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質が黒鉛である、(1)~(4)のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【0023】

(6)支持塩が $LiPF_6$ である、(1)~(5)のいずれかに記載の非水電解質二次電

50

池。

【0024】

(7)有機溶媒がエチレンカーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒であり、前記鎖状カーボネートの含有量が前記混合溶媒の70～80体積%である、(1)～(6)のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の効果】

【0025】

本発明を適用することより、リン酸鉄リチウム正極の反応抵抗の上昇を抑えつつ、含まれる水分の影響を低減できることから、リン酸鉄リチウム正極を用いた電池の負荷特性を維持しつつ、高温保存特性を向上させることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】円筒型電池の構造図を示す。

【図2】DMA含有率と初期抵抗値との関係を示す。

【図3】DMA含有率と高温保存後の容量維持率との関係を示す。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0028】

本発明に係る非水電解質二次電池は、

オリビン型構造を有する組成式 $LiFe_{1-x}M_xPO_4$:

20

[式中、

MはNi、Co、Mn、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される少なくとも1種であり、

xは0 $x < 1$ である]

で表される正極活物質を含む正極；

リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極；並びに

非水電解質；

を有するものであり、更に、前記正極活物質の表面が炭素で被覆されており、前記非水電解質が、N,N-ジメチルアセトアミド、ピレンカーボネート、支持塩、及び有機溶媒を含み、前記N,N-ジメチルアセトアミドの含有量が前記非水電解質の0.01～0.7重量%である。

30

【0029】

従来の正極活物質と比べて、オリビン型構造を有する前記正極活物質は熱的安定性が高く、高温時に金属が溶出し難い。また、単位重量当たりの電池容量を大きくすることが可能であり、更に、その表面を炭素で被覆することにより、電子導電性を向上させることもできる。しかし、炭素による被覆で比表面積が増大すると空気中の水分を容易に吸着し、電池特性が低下するという欠点が存在した。しかし、N,N-ジメチルアセトアミドとピレンカーボネートを含む非水電解質を使用することで前記欠点を克服することができる。つまり、オリビン型構造を有する前記正極活物質と前記非水電解質とを組み合わせることにより、従来の正極活物質に比べて多くの利点を有する前記正極活物質の機能を十分に発揮させることが可能となる。

40

【0030】

本発明の一実施形態としては、図1に示す構成の非水電解質電池を挙げることができる。非水電解質電池は、アルミ箔上に正極活物質と導電助剤の炭素材料とバインダの構成物が膜状に形成された正極と、銅箔上に負極活物質とバインダの構成物が膜状に形成された負極が対向し、セパレータで電氣的に隔離された状態で、非水電解質溶液で満たされた構造をしている。正負極は図1に示すように捲回され、所定の金属製容器に収納されている。電池構造は、図に示すような円筒型と角型の金属製容器に収容されているものと、捲回せずに、シート状の正負極電極を積層させた構造があるが、本発明は図1に示す電池構造

50

に限定されるものではない。

【0031】

1. 正極

本発明に係る非水電解質二次電池では、オリビン型構造を有する組成式 $LiFe_{1-x}M_xPO_4$:

[式中、

MはNi、Co、Mn、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される少なくとも1種であり、

xは $0 < x < 1$ である]

で表される正極活物質を含む正極を使用する。

10

【0032】

例えば、リン酸鉄リチウムの鉄の一部をマンガんに置換したリン酸鉄マンガリチウム（組成式： $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ 式中 $0 < x < 1$ ）はリン酸鉄リチウムと同じ特徴を持っていることから、正極活物質として使用することができる。また、リン酸鉄リチウム、またはリン酸マンガリチウムの鉄またはマンガンの一部をTi、Zr及び/またはMoで置換し、反応性を向上させた材料も基本的には同じ特徴を持つことから、正極活物質として使用することができる。更に、リン酸鉄リチウム、またはリン酸マンガリチウムの鉄またはマンガンの一部をNi及び/またはCoで置換したのも正極活物質として使用することができる（以下、鉄の一部を他の金属元素Mで置換したリン酸鉄リチウムも、単に「リン酸鉄リチウム」と表現する場合がある）。なお、リン酸鉄リチウムの鉄の

20

全てをマンガんに置換したリン酸マンガリチウム（組成式： $LiMnPO_4$ ）もリン酸鉄リチウムと同じ特徴を持っていることから、正極活物質として使用することができる。

【0033】

生産コストの観点からは、xは $0 < x < 0.5$ であることが好ましく、 $0 < x < 0.3$ であることがより好ましく、xが0であることが特に好ましい。また、鉄の一部を置換する場合には、MがMnであることが好ましい。

【0034】

リン酸鉄リチウムは反応活性化するために、平均粒子径が $0.5 \mu m$ 以下であることが好ましい。

【0035】

電子導電性を付与するために、リン酸鉄リチウムの表面は炭素で被覆されている。ここで、「被覆」とは表面全体が被覆されていること、及び表面の一部のみが被覆されていることのいずれをも意味する。被覆する炭素（以下、単に「被覆炭素」ともいう）の量に特に制限はないが、炭素で被覆されたリン酸鉄リチウム（以下、単に「炭素被覆正極活物質」ともいう）の1～5重量%であることが好ましく、1～3重量%であることが特に好ましい。被覆炭素の量が1重量%未満であると、十分な電子伝導性を付与することができず、負荷特性が得られない可能性がある。一方、被覆炭素の量と電子導電性は比例関係にあるが、被覆炭素の量が5重量%を超えると比表面積も大きくなるため、吸着される水分量が多くなり、保存特性は低下する可能性がある。なお、乾燥後の正極合剤に対しては、被覆炭素の量が1～6重量%であることが好ましく、1～4重量%であることが特に好ましい。

30

40

【0036】

炭素被覆正極活物質の比表面積は、被覆炭素の量などに依存するが、 $10 \sim 20 m^2 / g$ であることが好ましく、 $10 \sim 15 m^2 / g$ であることが特に好ましい。

【0037】

十分な電子導電性を付与するために、被覆炭素とは別に、比表面積の大きな導電助剤を正極合剤中に加えてもよい。導電助剤としては炭素材料を使用することが好ましく、比表面積が $10 m^2 / g$ 以上の炭素材料を使用することが特に好ましい。導電助剤の量は特に制限されないが、乾燥後の正極合剤の3～8重量%であることが好ましい。

【0038】

50

正極合剤中の正極活物質の含有率は83～92重量%であることが好ましく、85～92重量%であることが特に好ましい。83重量%未満ではリン酸鉄リチウムの含有率が少なくなるとともに、真密度の低い炭素の含有率が増え、電極密度が下がり、エネルギー密度が下がる可能性がある。一方、92重量%を超えると、リン酸鉄リチウムの粒子が細かく高比表面積であるために、粒子間及び粒子と集電箔界面の接着性が弱まり、十分な強度を持つ構造体を形成することが困難となる可能性がある。

【0039】

粒子間及び集電箔界面の密着強度を保持するためには、バインダを、乾燥後の正極合剤に対して、4～8重量%の量で使用することが好ましい。バインダとしては、特に制限されないが、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を使用することが好ましい。

10

【0040】

炭素被覆正極活物質中の水分含有量は比表面積及び被覆炭素の量に依存する。炭素被覆正極活物質の比表面積が $10 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、被覆炭素の量が炭素被覆正極活物質の3～5重量%である場合、水分含有量は $500 \sim 2000 \text{ ppm}$ となる。水分含有量は少ないほど良いが、表面を炭素で被覆したリン酸鉄リチウム粒子は、大気中の水分を吸着しやすく、 500 ppm 以上の水分を含む。一方で、被覆炭素の量にもよるが、水分量は 2000 ppm でほぼ飽和する。それ以上の水分を含む場合には、リン酸鉄リチウムは水分と反応し、リン化鉄などが生成するため、その正極活物質としての特性は低下してしまう。また、水分含有量は材料の保管状況によって左右されることから、80で減圧乾燥を6時間実施した状態で、水分含有量が $300 \sim 1000 \text{ ppm}$ であるものが好ましい。

20

【0041】

正極塗料は、はじめにリン酸鉄リチウムとアセチレンブラックを混合し、NMPを加えて含浸させた後、PVdFバインダ溶液を加えて、混練し、NMPを追加し、所定の粘度に調整した。作製した正極塗料をアルミニウム箔上に $100 \sim 160 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲で塗布して、120で15分間乾燥させて正極塗膜とした。その後、プレスし、電極密度を $1.6 \sim 2.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の間で調整したものを正極とした。

【0042】

2. 負極

負極に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出可能な物質であれば特に制限されず、様々な物質を使用することができる。例えば、負極活物質として黒鉛を使用することが好ましい。

30

【0043】

本発明の一実施形態としては、黒鉛材料と、結着剤であるカルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムを水溶液中に分散した塗料を、銅箔上に所定量を塗布し、100で15分間乾燥させたものを負極として使用する。負極の塗布量は正極の塗布量の $1/2 \sim 2/3$ であることが好ましい。正極の塗布量の $1/2$ より少ないと、負極の充電深度が深すぎて、サイクル及び保存寿命が低下する。一方、 $2/3$ より多いとエネルギー密度が小さくなる。負極の電極密度は $1.3 \sim 1.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲が好ましい。 $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ より小さいとエネルギー密度が小さくなる。一方、 $1.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ より大きいと電極内空孔が少なくなり、電解液の含有量が減り、リチウム反応量が減り、電流が流れ難くなる。

40

【0044】

正極と負極における活物質の比率としては、負極活物質の種類によっても異なるが、一般的には、(正極活物質の重量)/(負極活物質の重量)が $1.5 \sim 3.5$ であることが好ましい。この範囲内であると、上記リン酸鉄リチウムの特性をうまく利用することができる。ただし、負極活物質として、リチウムとの合金化が可能な元素を含む合金、あるいはそれらの元素を主体として含む合金、リチウム含有複合窒化物、及びそれらの材料と炭素質材料などの他の構成要素との複合体を用いる場合には、上記比率では負極の容量が大きくなりすぎるため、(正極活物質の重量)/(負極活物質の重量)を4～7とするのが望ましい。

50

【 0 0 4 5 】

3 . 非水電解質

本発明に係る非水電解質二次電池に使用する非水電解質は、N , N - ジメチルアセトアミド (DMA) 、 ビニレンカーボネート (VC) 、 支持塩、及び (DMA 及び VC 以外の) 有機溶媒を含む。N , N - ジメチルアセトアミドとビニレンカーボネートを併用することで二次電池の負荷特性を維持しつつ、高温保存特性を向上させることができる。非水電解質としては、有機溶媒に支持塩を溶解させた有機溶媒系の液状電解質すなわち電解液や、前記電解液をポリマー中に保持させたポリマー電解質などを用いることができる。

【 0 0 4 6 】

N , N - ジメチルアセトアミドはフッ酸抑制剤として機能し、二次電池内に混入した水分の影響を小さくすることができる。N , N - ジメチルアセトアミドの含有量は、二次電池の負荷特性を維持しつつ、高温保存特性を向上させる観点から、非水電解質の 0 . 0 1 ~ 0 . 7 重量%であり、0 . 0 5 ~ 0 . 7 重量%であることが好ましく、0 . 1 ~ 0 . 7 重量%であることが特に好ましい。含有量が 0 . 0 1 重量%未満であると、高温保存特性が低下する傾向にあり、0 . 7 重量%を超えると、負荷特性及び高温保存特性が共に低下する傾向にある。

10

【 0 0 4 7 】

ビニレンカーボネートの含有量は特に制限されないが、二次電池の負荷特性を維持しつつ、高温保存特性を向上させる観点、及び黒鉛負極を用いる場合に良好な S E I を形成させる観点から、非水電解質の 0 . 5 ~ 3 重量%であることが好ましく、0 . 5 ~ 2 重量% 20
であることがより好ましく、0 . 5 ~ 1 . 5 重量%であることが特に好ましい。3 重量%を超えると、寿命は向上するが、S E I 被膜が形成されすぎて、負荷特性が得られなくなる可能性がある。

20

【 0 0 4 8 】

非水電解質に含まれる有機溶媒は特に限定されるものではないが、負荷特性の点からは鎖状エステルを含んでいることが好ましい。そのような鎖状エステルとしては、たとえば、ジメチルカーボネート (D M C) 、 ジエチルカーボネート (D E C) 、 エチルメチルカーボネート (E M C) に代表される鎖状のカーボネートや、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどが挙げられる。これらの鎖状エステルは、単独でもあるいは2種以上を混合して用いてもよく、特に、低温特性の改善のためには、上記鎖状エステルが全有機溶媒の 5 0 30
体積%以上を占めることが好ましく、特に鎖状エステルが全有機溶媒の 6 5 体積%以上を占めることが好ましい。

30

【 0 0 4 9 】

ただし、有機溶媒としては、上記鎖状エステルのみで構成するよりも、放電容量の向上を図るために、上記鎖状エステルに誘導率の高い (誘導率 : 3 0 以上) エステルを混合して用いることが好ましい。このようなエステルの具体例としては、たとえば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートに代表される環状のカーボネートや、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のエステルが好ましい。

【 0 0 5 0 】

そのような誘電率の高いエステルは、放電容量の点から、全有機溶媒の 1 0 体積%以上、特に 2 0 体積%以上含有されることが好ましい。また、負荷特性の点からは、4 0 体積%以下が好ましく、3 0 体積%以下がより好ましい。

40

【 0 0 5 1 】

また、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、たとえば、1 , 2 - ジメトキシエタン、1 , 3 - ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2 - メチル - テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

【 0 0 5 2 】

有機溶媒に溶解させる支持塩としては、たとえば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiB

50

LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。なかでも、良好な充放電特性が得られる LiPF_6 や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましく用いられる。非水電解質中における支持塩の濃度は、特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.4 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 程度が好ましい。

【0053】

これらの中でも、 LiPF_6 塩は良好な負荷特性を示すため、支持塩として望ましい。他の支持塩として LiBF_4 などの選択枝があるが、 LiPF_6 を主成分とすることが望ましい。また、実用的な負荷特性を持たせるため、混合有機溶媒にエチレンカーボネート、及び70～80体積%のジメチルカーボネートまたはエチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネートが含まれていることが好ましい。

10

【0054】

また、電池の安全性や貯蔵特性を向上させるために、非水電解液に芳香族化合物を含有させてもよい。芳香族化合物としては、シクロヘキシルベンゼンやt-ブチルベンゼンなどのアルキル基を有するベンゼン類、ビフェニル、あるいはフルオロベンゼン類が好ましく用いられる。

【0055】

4. セパレータ

セパレータとしては、強度が充分でしかも非水電解質を多く保持できるものがよく、そのような観点から、5～50 μm の厚さで、ポリプロピレン製、ポリエチレン製、プロピレンとエチレンとの共重合体などポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布などが好ましく用いられる。特に、5～20 μm と薄いセパレータを用いた場合には、充放電サイクルや高温貯蔵などにおいて電池の特性が劣化しやすくなるが、本発明のリン酸鉄リチウムは安定性に優れているため、このような薄いセパレータを用いても安定して電池を機能させることができる。

20

【0056】

リン酸鉄リチウム正極は熱的安定性が高いことから、上記のポリオレフィン系セパレータを用いても熱的安定性の高いリチウムイオン電池を提供することができるが、そのポリオレフィン系セパレータの表面に酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、二酸化珪素などの酸化物を3～5 μm 塗布して150以上での熱収縮を抑えた機能性セパレータを適用することで、そのリチウムイオン電池の熱的安定性をさらに向上させることができる。

30

【実施例】

【0057】

以下に本発明の実施例に関して説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0058】

実施例 1

組成式 LiFePO_4 で表されるリン酸鉄リチウムは、107gの LiH_2PO_4 （アルドリッチ製）と175gの $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （高純度化学社製）と16.4gのデキストリン（和光純薬社製）を、ジルコニア製ポットにジルコニア製粉碎用ボールを投入し、遊星型ボールミル（フリッチェ社製）を用いて、回転数は3レベルで30分間混合した。その混合粉体をアルミナ製ルツボに投入して、0.3L/minのアルゴン流下で、400で10時間仮焼成を行った。再度、ジルコニア製ポットにジルコニア製粉碎用ボールを投入し、回転数は1レベルで1分間回転させ、解砕し、再度アルミナ製ルツボへ投入して、0.3L/minのアルゴン流下で、700で10時間本焼成を行った後、得られた粉体をジルコニア製ポットにジルコニア製粉碎用ボールを投入し、回転数は1レベルで1分間回転させ、解砕し、45 μm のメッシュの篩で粒度調整を行い、目的の材料を得た。ICP測定（島津製作所社製）により、組成分析を実施した結果、 $\text{Li}_{1.0}\text{F}$

40

50

$e_{0.98}P_{1.02}O_4$ (炭素含有率: 3.0重量%)であった。非晶質炭素で被覆されたことは、走査型電子顕微鏡(日立製作所社製)と、粉末X線回折装置(リガク社製)を用いて確認した。B.E.T法によって低温低湿条件下での窒素吸着量から、その比表面積を測定した結果、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ であった。測定には、全自動BET比表面積測定装置(マウンテック社製)を用い、前処理として真空脱気を300で6時間行い、液体窒素(77°K)温度下で窒素吸着量から求めた。また、水分量は、カールフィッシャー水分量計(京都電子工業社製)を用いて測定した結果、80 真空乾燥後の水分量は600 ppmであった。ここで、水酸化リチウムの代わりに炭酸リチウムを用いてもよい。

【0059】

リン酸鉄リチウム、炭素、バインダがそれぞれ85重量%、8重量%、7重量%となるように配合するために、炭素被覆リン酸鉄リチウムを87重量%、被覆炭素以外の導電助剤としてアセチレンブラックを6重量%、PVdFバインダを7重量%使用した。

10

【0060】

小型混練機を用いて、炭素被覆リン酸鉄リチウムとアセチレンブラックを混合し、PVdF含有のNMP溶液を加えて、塗料化させたものを、アルミ箔上に $150\text{ g}/\text{m}^2$ 塗布し、120で乾燥させた。その後、電極密度を $1.7\text{ g}/\text{cm}^3$ になるようにプレスし、所定のサイズに裁断し正極を作製した。

【0061】

負極は、粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の天然黒鉛材を用い、バインダとしてカルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムを水溶液中に分散した負極スラリーを $80\text{ g}/\text{m}^2$ 塗布し、100で乾燥させた。その後、 $1.5\text{ g}/\text{cm}^3$ になるようにプレスし、所定のサイズに裁断し負極を作製した。

20

【0062】

電池評価は、18650サイズの円筒型電池(径: 18mm、高さ: 65mm)を用いた。所定のサイズに裁断した正極、負極に各々アルミニウムとニッケル製の集電リードを溶接し、セパレータは $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚みのポリオレフィン系多孔質膜を用いて、捲回し、組立てた。

【0063】

電解液として、 $1\text{ M LiPF}_6\text{ EC/DMC}(1/3)$ 1重量%VC溶液中にHF抑制剤としてN,N-ジメチルアセトアミドを0.5重量%加えたものを検討した。その電解液量は5~6mlになるように調整した。

30

【0064】

上記の構成で得られた18650円筒型評価電池を用いて、負荷特性を評価するために直流抵抗値を下記手法で測定し、高温保存時の容量維持率を求め、保存特性の評価を行った。

【0065】

室温で充電は電流値 0.5 C A として、上限電圧を 3.6 V とし、 0.1 C A の終止電流値になるまで充電した。放電は 1.0 C A の電流値で 2.0 V まで通電させた。その時の容量を放電深度0%として、再度同じ条件で充電した際の容量を充電深度100%とした。放電深度50%に放電し、1時間放置し、開回路電圧としてから、室温で 1 C A 、 2 C A 、 3 C A パルス放電し、5秒目閉回路電圧を用いて直線近似で直流抵抗を求めた。

40

【0066】

高温保存特性は、上記充電条件で満充電状態(充電深度100%)まで充電し、50の恒温槽に10日間保管し、その後の 1 C A での容量を測定し、初期容量を100%として容量維持率を求めた。

【0067】

以下、実施例及び比較例を示すが、実施例1と同じ正極及び負極を用い、両電極の作製方法及び評価方法も実施例1と同じくした。

【0068】

実施例 2

50

実施例 1 と同じ手順で、電解液として、1 M LiPF_6 、EC / DMC (1 / 3) 1 重量 % VC 溶液中に HF 抑制剤として N, N - ジメチルアセトアミドを 0 . 1 重量 % 加えたものを検討した。作製した 1 8 6 5 0 型試作電池は、実施例 1 に記述した方法で、直流抵抗値と高温保存特性を評価した。

【 0 0 6 9 】

比較例 1

実施例 1 と同じ手順で、電解液として、1 M LiPF_6 、EC / DMC (1 / 3) 1 重量 % VC 溶液を検討した。作製した 1 8 6 5 0 型試作電池は、実施例 1 に記述した方法で、直流抵抗値と高温保存特性を評価した。

【 0 0 7 0 】

比較例 2

実施例 1 と同じ手順で、電解液として、1 M LiPF_6 、EC / DMC (1 / 3) 1 重量 % VC 溶液中に HF 抑制剤として N, N - ジメチルアセトアミドを 1 . 0 重量 % 加えたものを検討した。作製した 1 8 6 5 0 型試作電池は、実施例 1 に記述した方法で、直流抵抗値と高温保存特性を評価した。

【 0 0 7 1 】

比較例 3

実施例 1 と同じ手順で、電解液として、1 M LiPF_6 、EC / DMC (1 / 3) 1 重量 % VC 溶液中に HF 抑制剤として N, N - ジメチルアセトアミドを 2 . 0 重量 % 加えたものを検討した。作製した 1 8 6 5 0 型試作電池は、実施例 1 に記述した方法で、直流抵抗値と高温保存特性を評価した。

【 0 0 7 2 】

比較例 4

実施例 1 と同じ手順で、電解液として、1 M LiPF_6 、EC / DMC (1 / 3) 溶液中に N, N - ジメチルアセトアミドを 0 . 5 重量 % 加えたものを検討した。作製した 1 8 6 5 0 型試作電池は、実施例 1 に記述した方法で、直流抵抗値と高温保存特性を評価した。

【 0 0 7 3 】

実施例と比較例の結果を表 1 にまとめる。また、その直流抵抗値は、比較例 1 を基準 (1 . 0 0) として、その抵抗値を比較した値をまとめた。高温保存特性として、容量維持率をまとめた。電解液中に添加剤として VC を 1 % 含有した状態で、DMA の含有率の効果を見るために、実施例 1 から比較例 3 について、DMA 含有率と直流抵抗値との関係を図 2 に、容量維持率との関係を図 3 に示す。

【 0 0 7 4 】

図 2 から見て取れるように、DMA の含有率が 0 % (比較例 1) である場合、直流抵抗値は最も低い。そして、0 . 5 % までは直流抵抗値は大幅に大きくなり、1 . 0 3 で保持している。そして、DMA 含有率が 1 % (比較例 2) では、その値は 1 . 1 0 となり、さらに、DMA 含有率が 2 % (比較例 3) の場合、直流抵抗値は 1 . 2 5 と急激に大きくなるのがわかった。つまり、DMA 含有率が 0 . 5 % 以下であれば、DMA による直流抵抗値は若干大きくなるものの、大幅な上昇は認められず、負荷特性が低下することはない。一方で、DMA の含有率が 0 . 5 % より大きい場合、直流抵抗値は極端に上昇し、負荷特性は大幅に低下する傾向がある。これは、所定量の DMA がフッ酸抑制に機能し、残った DMA が電極上で分解し、被膜を形成するためであると考えている。

【 0 0 7 5 】

一方で、高温保存特性は、図 3 に示すように、DMA 含有率が 0 % (比較例 1) から 0 . 5 % (実施例 1) まで増加させた場合、容量維持率は 8 5 から 9 2 % まで向上し、さらに DMA 含有率を増加させた場合、逆に容量維持率は低下し、DMA 含有率が 1 % (比較例 2) では 8 0 %、DMA 含有率が 2 % (比較例 3) の場合には 7 0 % にまで低下することがわかった。以上のことから、DMA 含有率が 0 . 5 % 以下までは、高温保存特性が改善するが、それ以上では低下する傾向がある。DMA 含有率が約 1 . 0 % では、DMA の

10

20

30

40

50

効果は無くなり、その容量維持率は含有率が0%の時とほぼ同じ値を示した。つまり、DMAがフッ酸抑制に機能し、残ったDMAは、図2に示すように直流抵抗が増加させるため、1CA電流で取り出せる容量が減り、結果として容量維持率が低下したと考えている。

【0076】

さらに、表1にまとめた実施例1と比較例4の結果から、電解液中にVCを含有する場合としない場合では、VC自体が直流抵抗値及び高温保存特性に影響を与えるため、DMAの効果は異なる。DMAが0.5%含有率では、直流抵抗値上昇に関わるVCの依存度が大きいため、VCを含有しない場合、直流抵抗値は低くなる。一方で、高温保存特性に関するVCの依存度が高いために、VCを含有しない場合、容量維持率は低下する。以上

10

【0077】

以上の結果を検討すると、オリビン型リン酸鉄リチウム正極と黒鉛負極で構成される電池系に、VCを含んだ電解液中にフッ酸抑制剤としてN,N-ジメチルアセトアミド(DMA)を0.01~0.7重量%、好ましくは0.05~0.7重量%、特に好ましくは0.1~0.7重量%含有させることで、直流抵抗値を維持し、出力特性と高温保存特性を両立させた電池を提供することができる。

【表1】

表1 実施例と比較例まとめ

20

	DMA 含有率 (%)	VC 含有率 (%)	初期抵抗値 (mΩ)	高温保存後の容量維持率 (%)
実施例1	0.5	1.0	1.03	92
実施例2	0.1	1.0	1.02	90
比較例1	0	1.0	1.00	85
比較例2	1.0	1.0	1.10	80
比較例3	2.0	1.0	1.25	70
比較例4	0.5	0	0.95	80

30

【0078】

本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として本明細書に取り入れるものとする。

【符号の説明】

【0079】

- 1・・・電池缶
- 2・・・ガスケット
- 3・・・上蓋
- 4・・・上蓋ケース
- 5・・・正極集電部品
- 6・・・負極集電部品
- 7・・・軸芯
- 8・・・電極群
- 12・・・正極タブ
- 13・・・負極タブ
- 14・・・正極電極
- 15・・・負極電極
- 16・・・正極合剤
- 17・・・負極合剤

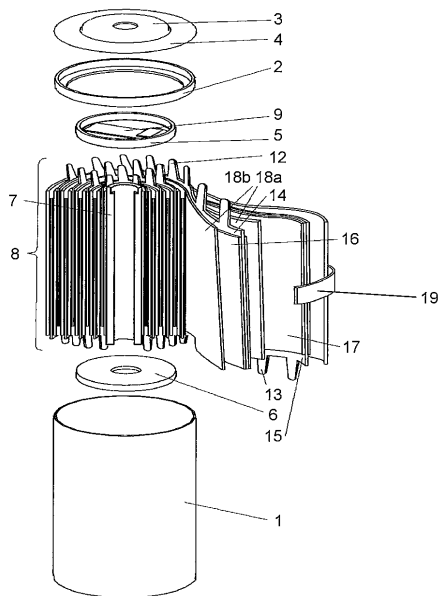
40

50

18a, 18b . . . セパレータ
19 . . . テープ

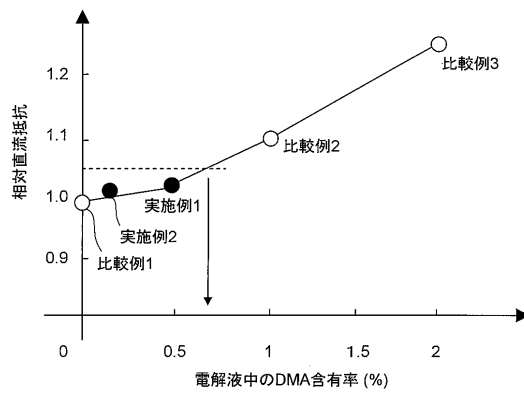
【図1】

図1



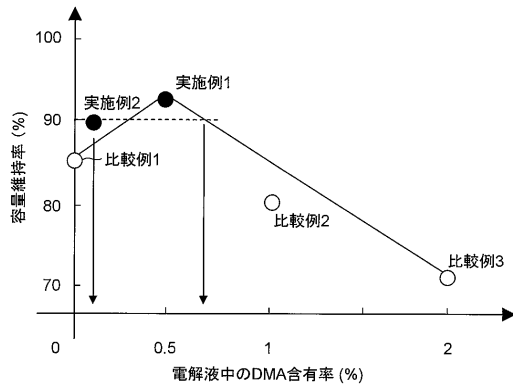
【図2】

図2



【 図 3 】

図 3



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0525 (2010.01) H 0 1 M 10/0525

(56)参考文献 特開2010-86681(JP,A)
特開2002-110162(JP,A)
特許第4183403(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5