



(10) **DE 10 2016 103 776 A1** 2016.09.08

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 103 776.1**

(22) Anmeldetag: **03.03.2016**

(43) Offenlegungstag: **08.09.2016**

(51) Int Cl.: **H01M 4/62 (2006.01)**

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(30) Unionspriorität:
2015-044444 06.03.2015 JP

(71) Anmelder:
TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA, Toyota-shi, Aichi-ken, JP

(74) Vertreter:
**KUHLEN & WACKER Patent- und
Rechtsanwaltsbüro, 85354 Freising, DE**

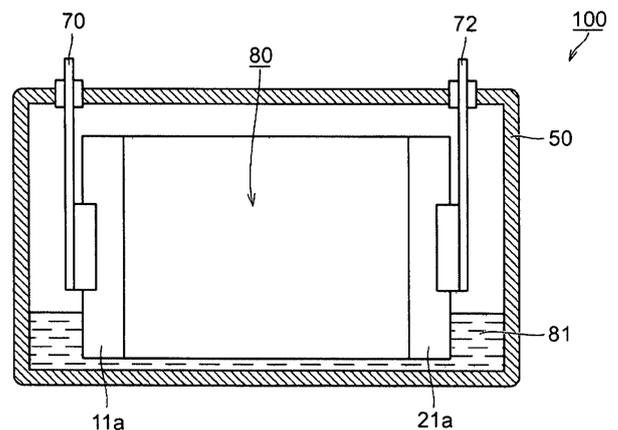
(72) Erfinder:
**Umeyama, Hiroya, Toyota-shi, Aichi-ken, JP;
Onodera, Naoto, Kadoma-shi, Osaka, JP; Wada,
Naoyuki, Kadoma-shi, Osaka, JP; Fukumoto,
Yusuke, Kadoma-shi, Osaka, JP; Hashimoto,
Tatsuya, Kadoma-shi, Osaka, JP; Yokoyama, Yuji,
Kadoma-shi, Osaka, JP; Sano, Hideki, Kadoma-
shi, Osaka, JP**

Prüfungsantrag gemäß § 44 Abs. 1 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Lithiumionen-Sekundärbatterie**

(57) Zusammenfassung: Eine Lithiumionen-Sekundärbatterie beinhaltet: eine Elektrodenmischschicht, die ein Elektrodenaktivmaterial und ein organisches Ferroelektrikum mit einer Dielektrizitätskonstante von 25 oder mehr enthält; und eine Elektrolytlösung, die Lithium-bis(floursulfonyl)imid und ein nicht-wässriges Lösungsmittel enthält. Ein Gehalt des organischen Ferroelektrikums beträgt 0,5 Massenteile bis 10 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Elektrodenaktivmaterials. Ein Anteil eines Lösungsmittels hoher Polarität mit einer Dielektrizitätskonstante von 10 oder mehr in dem nicht-wässrigen Lösungsmittel beträgt 10 Vol.-% oder weniger.



Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lithiumionen-Sekundärbatterie.

2. Beschreibung des verwandten Standes der Technik

[0002] Die japanische Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 2011-210694 (JP 2011-210694 A) offenbart eine Technik, bei der ein anorganisches Ferroelektrikum mit einer Dielektrizitätskonstante von 500 oder mehr auf eine Oberfläche eines Positivelektroden-Aktivmaterials gesintert wird.

[0003] Eine Elektrolytlösung für eine Lithiumionen-Sekundärbatterie ist ein Ionenleiter, bei dem ein Lithium-(Li-)Salz in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel gelöst ist. In der Elektrolytlösung wird das Li-Salz in Li-Ionen (Kationen) und Gegenanionen ionisiert. Jedoch findet tatsächlich eine Ionenassoziation statt, welche eine Umkehrreaktion zur Ionisation ist, und somit erfolgt keine vollständige Ionisation. In der Elektrolytlösung ist die Anzahl von ionisierten freien Ionen groß, und die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit schneller werdender Bewegung von freien Ionen zu.

[0004] Gemäß JP 2011-210694 A wird das anorganische Ferroelektrikum auf die Oberfläche des Positivelektroden-Aktivmaterials gesintert. Infolgedessen wird in einer Grenzfläche zwischen dem Positivelektroden-Aktivmaterial und der Elektrolytlösung die Ionisation des Li-Salzes gefördert, und Ausgabekennwerte einer Batterie bzw. eines Akkumulators werden verbessert. Jedoch reichen die Ausgabekennwerte nicht für eine Anwendung wie eine fahrzeugmontierte Batterie aus, bei der extrem hohe Ausgabekennwerte erforderlich sind.

KURZFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die Erfindung sieht eine Lithiumionen-Sekundärbatterie mit überlegenen Ausgabekennwerten vor.

[0006] Gemäß einem Aspekt der Erfindung ist eine Lithiumionen-Sekundärbatterie vorgesehen, die eine Elektrodenmischschicht beinhaltet, welche ein Elektrodenaktivmaterial und ein organisches Ferroelektrikum mit einer Dielektrizitätskonstante von 25 oder mehr enthält. Diese Lithiumionen-Sekundärbatterie beinhaltet ferner eine Elektrolytlösung, die Lithium-bis(floursulfonyl)imid und ein nicht-wässriges Lösungsmittel enthält. Ein Gehalt des organischen Ferroelektrikums beträgt 0,5 Massenteile bis 10 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Elektrodenaktivmaterials. Ein Anteil eines Lösungsmittels hoher Polarität mit einer Dielektrizitätskonstante von 10 oder mehr in dem nichtwässrigen Lösungsmittel beträgt 10 Vol.-% oder weniger.

[0007] Im verwandten Stand der Technik wird als ein nicht-wässriges Lösungsmittel einer Elektrolytlösung ein Lösungsmittelgemisch angewendet, in dem ein Lösungsmittel hoher Polarität mit einer hohen Dielektrizitätskonstante und ein Lösungsmittel niedriger Polarität mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante miteinander vermischt sind. Der Grund hierfür ist wie folgt. Wenn die Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels ansteigt, wird eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen Li-Ionen und Gegenanionen abgeschwächt, was die Ionisation eines Li-Salzes fördert. Jedoch besitzt das Lösungsmittel hoher Polarität aufgrund seiner hohen Polarität eine hohe Viskosität. Wenn daher der Anteil des Lösungsmittels hoher Polarität hoch ist, nimmt die Ionenbeweglichkeit ab und eine gewünschte elektrische Leitfähigkeit kann nicht erhalten werden. Somit werden durch Vermischen des Lösungsmittels niedriger Polarität und niedriger Viskosität mit dem Lösungsmittel hoher Polarität die Anzahl freier Ionen und die Ionenbeweglichkeit ausgewogen. Infolgedessen ist es notwendig, dass der Anteil eines Lösungsmittels hoher Polarität in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel einer Elektrolytlösung des verwandten Standes der Technik etwa 20 Vol.-% bis 40 Vol.-% beträgt.

[0008] In der erfindungsgemäßen Elektrolytlösung ist der Anteil des Lösungsmittels hoher Polarität ganz erheblich niedriger als jener im verwandten Stand der Technik. In der Erfindung beträgt der Anteil des Lösungsmittels hoher Polarität 10 Vol.-% oder weniger und kann 0 Vol.-% betragen. Infolgedessen ist die Viskosität des Lösungsmittels signifikant niedrig, und die Ionenbeweglichkeit ist verbessert.

[0009] Ferner wird in der Erfindung ein spezielles Li-Salz verwendet, und das organische Ferroelektrikum wird der Elektrodenmischschicht zugegeben. Infolgedessen ist die Anzahl ionisierter freier Ionen groß. In der Erfindung wird Lithium-bis(floursulfonyl)imid (nachstehend als „LiFSI“ abgekürzt) als das Li-Salz verwendet.

In LiFSI ist der Ionenradius von Gegenanionen größer als jener von Gegenanionen (z. B. PF_6) des verwandten Standes der Technik, und ein Auftreten von Ionenassoziation ist nicht wahrscheinlich. Dementsprechend steht durch Verwenden von LiFSI eine Verbesserung des Ionisationsgrades zu erwarten. Hier wird angenommen, dass die Ionenbeweglichkeit natürlich abnimmt, wenn der Ionenradius des Gegenanions groß ist. Wie vorstehend beschrieben, wird in der Erfindung ein Lösungsmittel mit niedriger Viskosität verwendet, bei dem der Anteil des Lösungsmittels hoher Polarität extrem niedrig ist. Infolgedessen lässt sich eine Abnahme der Ionenbeweglichkeit verhindern. Ferner fördert in der vorliegenden Erfindung das in der Elektrodenmischschicht enthaltene organische Ferroelektrikum zusätzlich die Ionisation von LiFSI. Infolgedessen lässt sich die Anzahl freier Ionen erhöhen, während eine Elektrolytlösung verwendet wird, bei der der Anteil des Lösungsmittels hoher Polarität extrem niedrig ist.

[0010] Das organische Ferroelektrikum ist in einem Lösungsmittel (zum Beispiel Wasser oder N-methyl-2-pyrrolidon) löslich, das während der Vorbereitung einer Elektrodenmischpaste verwendet wird. Daher kann durch Zugeben des organischen Ferroelektrikums zu einer Elektrodenmischpaste eine Elektrodenmischschicht gebildet werden, in der das organische Ferroelektrikum gleichmäßig dispergiert ist. Infolgedessen ist eine Elektrodenreaktion gleichmäßig, und eine hohe Ausgabeleistung kann beispielsweise in einer Niedrigtemperaturumgebung vorliegen.

[0011] Wenn dabei ein anorganisches Ferroelektrikum, wie etwa Bariumtitanat (BaTiO_3), anstelle des organischen Ferroelektrikums verwendet wird, ist die Wirkung äußerst begrenzt. Das anorganische Ferroelektrikum ist in dem oben beschriebenen Lösungsmittel schlecht löslich. Daher ist es schwierig, wenn eine geringe Menge des anorganischen Ferroelektrikums zugegeben wird, das anorganische Ferroelektrikum gleichmäßig in einer Elektrodenmischschicht zu dispergieren. Wenn die Verteilung des anorganischen Ferroelektrikums in der Elektrodenmischschicht ungleichmäßig ist, ist eine Elektrodenreaktion ungleichmäßig, und es kann keine hohe Ausgabeleistung vorliegen. Eine solche Tendenz ist insbesondere in einer Niedrigtemperaturumgebung von Bedeutung. Um das anorganische Ferroelektrikum in der Elektrodenmischschicht gleichmäßig zu dispergieren, ist es notwendig, dass eine hohe Menge des anorganischen Ferroelektrikums zugegeben wird. Das anorganische Ferroelektrikum wirkt als ein Isolator für DC- bzw. Gleichspannung. Wenn eine hohe Menge des anorganischen Ferroelektrikums zugegeben wird, nimmt daher die Elektronenleitfähigkeit ab, und die Ausgabekennwerte nehmen ab.

[0012] Gemäß einer Untersuchung der vorliegenden Erfinder kann eine hinreichende ionisationsfördernde Wirkung selbst dann vorliegen, wenn das organische Ferroelektrikum in einer geringen Menge von 0,5 Massenteilen bezogen auf 100 Massenteile des Elektrodenaktivmaterials zugegeben wird. Wenn jedoch der Gehalt des organischen Ferroelektrikums in der Elektrodenmischschicht höher ist als 10 Massenteile, wird eine aktive Stelle des Elektrodenaktivmaterials mit dem organischen Ferroelektrikum bedeckt, und die Überlegenheit von Ausgabekennwerten kann zunichte gemacht werden. Daher ist in der Erfindung der Gehalt des organischen Ferroelektrikums auf einen Bereich von 0,5 Massenteilen bis 10 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Elektrodenaktivmaterials begrenzt.

[0013] Hier bezieht sich die in der Erfindung beschriebene „Elektrodenmischschicht“ auf mindestens eine aus einer Positivelektroden-Mischschicht und einer Negativelektroden-Mischschicht. Wenn die Elektrodenmischschicht eine Positivelektroden-Mischschicht ist, bezieht sich das Elektrodenaktivmaterial auf ein Positivelektroden-Aktivmaterial. Wenn die Elektrodenmischschicht eine Negativelektroden-Mischschicht ist, bezieht sich das Elektrodenaktivmaterial auf ein Negativelektroden-Aktivmaterial.

[0014] Das organische Ferroelektrikum kann mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bromanilsäure, Phenazin-Chloranilsäure und Krokonsäure enthalten. Aufgrund des organischen Ferroelektrikums lässt sich eine signifikante ionisationsfördernde Wirkung erwarten.

[0015] Gemäß der oben beschriebenen Ausgestaltung kann eine Lithiumionen-Sekundärbatterie mit überlegenen Ausgabekennwerten bereitgestellt werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0016] Merkmale, Vorteile sowie die technische und industrielle Bedeutung beispielhafter Ausführungsformen der Erfindung werden nachstehend unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben, in denen gleiche Zeichen gleiche Elemente bezeichnen. Es zeigt:

[0017] Fig. 1 ist eine schematische Schnittansicht, die ein Ausgestaltungsbeispiel einer Lithiumionen-Sekundärbatterie gemäß einer Ausführungsform der Erfindung zeigt;

[0018] Fig. 2 ist eine schematische Darstellung, die ein Ausgestaltungsbeispiel eines Elektrodenkörpers gemäß der Ausführungsform der Erfindung zeigt;

[0019] Fig. 3 ist eine schematische Darstellung, die ein Ausgestaltungsbeispiel einer positiven Elektrode gemäß der Ausführungsform der Erfindung zeigt; und

[0020] Fig. 4 ist eine schematische Darstellung, die ein Ausgestaltungsbeispiel einer negativen Elektrode gemäß der Ausführungsform der Erfindung zeigt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0021] Nachstehend wird eine Ausführungsform der Erfindung (nachstehend als „die Ausführungsform“ bezeichnet) ausführlich beschrieben. Jedoch ist die Ausführungsform nicht auf die folgende Beschreibung beschränkt.

[Lithiumionen-Sekundärbatterie]

[0022] Fig. 1 ist eine schematische Schnittansicht, die ein Ausgestaltungsbeispiel einer Lithiumionen-Sekundärbatterie (nachstehend auch einfach als „Batterie“ bezeichnet) gemäß der Ausführungsform der Erfindung zeigt. Wie in Fig. 1 gezeigt, beinhaltet die Batterie **100** ein rechteckiges Gehäuse **50**. Das rechteckige Gehäuse **50** ist beispielsweise aus einer Aluminiumlegierung gebildet. Ein Positivelektrodenanschluss **70** und ein Negativelektrodenanschluss **72** sind an dem rechteckigen Gehäuse **50** vorgesehen. In dem rechteckigen Gehäuse **50** können beispielsweise ein Flüssigkeitseinspritzloch, ein Sicherheitsventil und eine Stromunterbrechungsvorrichtung vorgesehen sein (sämtlich nicht gezeigt). In dem rechteckigen Gehäuse **50** sind ein Elektrodenkörper **80** und eine Elektrolytlösung **81** aufgenommen. Der Elektrodenkörper **80** ist mit einem Positivelektrodenanschluss **70** und einem Negativelektrodenanschluss **72** verbunden. Die Elektrolytlösung **81** dringt in den Elektrodenkörper **80** ein.

[0023] Fig. 2 ist eine schematische Darstellung, die ein Ausgestaltungsbeispiel des Elektrodenkörpers **80** zeigt. Wie in Fig. 2 gezeigt, ist der Elektrodenkörper **80** ein gewickelter Elektrodenkörper. Das heißt, der Elektrodenkörper **80** wird erhalten, indem die positive Elektrode **10** und die negative Elektrode **20** mit dazwischen angeordneten Separatoren **40** laminiert werden, um ein Laminat zu erhalten, und das Laminat gewickelt wird. Die positive Elektrode **10** beinhaltet eine Positivelektroden-Mischschicht **12**. Die negative Elektrode **20** beinhaltet eine Negativelektroden-Mischschicht **22**. In der Ausführungsform enthält mindestens eine aus der Positivelektroden-Mischschicht **12** und der Negativelektroden-Mischschicht **22** ein organisches Ferroelektrikum, und es ist zu bevorzugen, dass sowohl die Positivelektroden-Mischschicht **12** als auch die Negativelektroden-Mischschicht **22** ein organisches Ferroelektrikum enthält.

[Positive Elektrode]

[0024] Fig. 3 ist eine schematische Darstellung, die ein Ausgestaltungsbeispiel der positiven Elektrode zeigt. Wie in Fig. 3 gezeigt, ist die positive Elektrode **10** ein längliches bandförmiges Flächenelement. Die positive Elektrode **10** beinhaltet: eine Positivelektroden-Stromkollektorfolie **11**; und eine Positivelektroden-Mischschicht **12**, die auf beiden Hauptoberflächen der Positivelektroden-Stromkollektorfolie **11** gebildet ist. Die Positivelektroden-Stromkollektorfolie ist beispielsweise aus Al-Folie gebildet. In der positiven Elektrode **10** ist ein Folieneinlegeabschnitt **11a**, an dem die Positivelektroden-Stromkollektorfolie **11** von der Positivelektroden-Mischschicht **12** freiliegt, ein Abschnitt zur Verbindung mit einem externen Anschluss (Positivelektrodenanschluss **70**) in dem Elektrodenkörper **80** (s. Fig. 1 und Fig. 2).

[0025] Die Positivelektroden-Mischschicht enthält ein Positivelektroden-Aktivmaterial (Elektrodenaktivmaterial). Das Positivelektroden-Aktivmaterial unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Als das Positivelektroden-Aktivmaterial kann beispielsweise LiCoO_2 , LiNiO_2 , eine Verbindung, die durch die Formel $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ repräsentiert wird (wobei $a + b = 1$, $0 < a < 1$ und $0 < b < 1$ gilt), LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , eine Verbindung, die durch die Formel $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ repräsentiert wird (wobei $a + b + c = 1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$ und $0 < c < 1$ gilt), oder LiFePO_4 verwendet werden. Hier kann als die Verbindung, die durch die Formel $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ repräsentiert wird, beispielsweise $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ verwendet werden. Die mittlere Teilchengröße des Positivelektroden-Aktivmaterials beträgt beispielsweise etwa $1 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$. In dieser Spezifikation bezieht sich

„mittlere Teilchengröße“ auf eine Teilchengröße (sogenannte d_{50}), die einem kumulativen Wert von 50% in einer Volumenpartikelgrößenverteilung entspricht, welche unter Verwendung eines Laserbeugungsstreuungsverfahrens gemessen wurde.

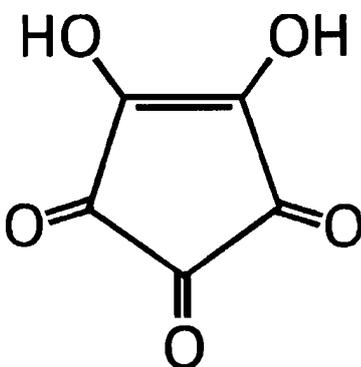
[0026] Neben dem Positivelektroden-Aktivmaterial und dem organischen Ferroelektrikum kann die Positivelektroden-Mischschicht ferner beispielsweise ein leitendes Material und ein Bindemittel enthalten. Das leitende Material kann beispielsweise ein Kohlenstoffruß, wie etwa Acetylen-Ruß (AB) oder Thermalruß, sein. Der Gehalt des leitenden Materials in der Positivelektroden-Mischschicht kann beispielsweise etwa 1 Massenteil bis 10 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Positivelektroden-Aktivmaterials betragen. Das Bindemittel kann beispielsweise Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) sein. Der Gehalt des Bindemittels in der Positivelektroden-Mischschicht kann beispielsweise etwa 1 Massenteil bis 10 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Positivelektroden-Aktivmaterials betragen.

[Organisches Ferroelektrikum]

[0027] Die Positivelektroden-Mischschicht kann ein organisches Ferroelektrikum enthalten. Das organische Ferroelektrikum gemäß der Ausführungsform ist eine organische Verbindung mit einer Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) von 25 oder mehr. Es ist zu bevorzugen, dass das organische Ferroelektrikum in einem Lösungsmittel wie Wasser oder N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) löslich ist. Durch Verwenden des organischen Ferroelektrikums, das eine hohe Löslichkeit in dem Lösungsmittel aufweist, kann die Elektrodenmischpaste während der Vorbereitung der Elektrodenmischpaste gleichmäßig dispergiert werden. Infolgedessen ist eine Elektrodenreaktion gleichmäßig, und eine Verbesserung von Ausgabekennwerten steht zu erwarten. Hier verändert sich die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums je nach der Messtemperatur. Ob die Dielektrizitätskonstante 25 oder mehr beträgt, wird basierend auf dem Messergebnis bei einer normalen Temperatur ($25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$) bestimmt. Mit steigender Dielektrizitätskonstante des organischen Ferroelektrikums steht eine Verbesserung einer ionisationsfördernden Wirkung zu erwarten. Der obere Grenzwert der Dielektrizitätskonstante unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Der obere Grenzwert der Dielektrizitätskonstante beträgt beispielsweise 10000.

[0028] Konkrete Beispiele des organischen Ferroelektrikums umfassen: Ein niedermolekulares organisches Ferroelektrikum wie etwa Krokonsäure oder Bromanilsäure; ein bimolekulares (auch als Donator-Akzeptor-Typ bezeichnetes) organisches Ferroelektrikum wie etwa Phenazin-Chloranilsäure; und ein imidazolbasiertes organisches Ferroelektrikum wie etwa 2-Methylbenzimidazol. Als ein organisches Ferroelektrikum des verwandten Standes der Technik ist PVDF bekannt, und die Dielektrizitätskonstante von PVDF ist niedriger als 25. Ein hochmolekulares organisches Ferroelektrikum wie PVDF besitzt ein hohes elektrisches Betriebsfeld und weist möglicherweise keine gewünschte ionisationsfördernde Wirkung in der Batterie auf.

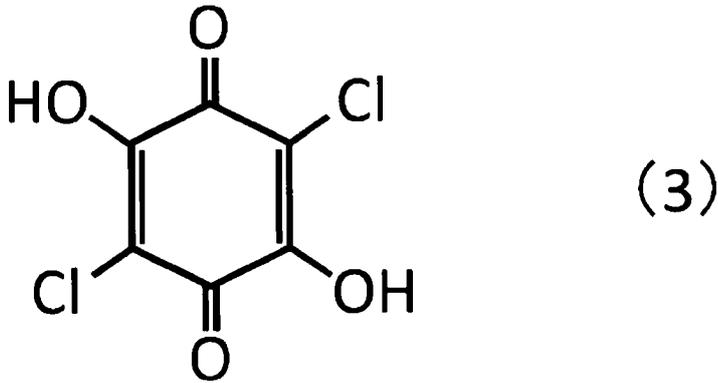
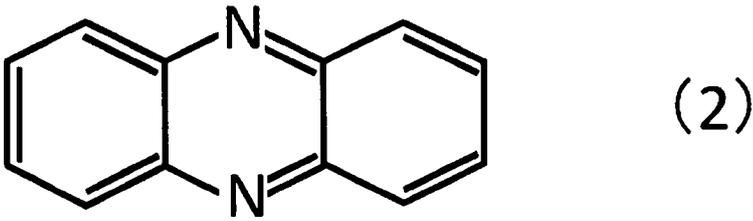
[0029] Krokonsäure ist eine Verbindung, die durch die folgende chemische Formel (1) repräsentiert wird, und weist eine Dielektrizitätskonstante von etwa 2000 bei einer normalen Temperatur auf. Aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstante ist Krokonsäure als das organische Ferroelektrikum gemäß der Ausführungsform besonders zu bevorzugen.



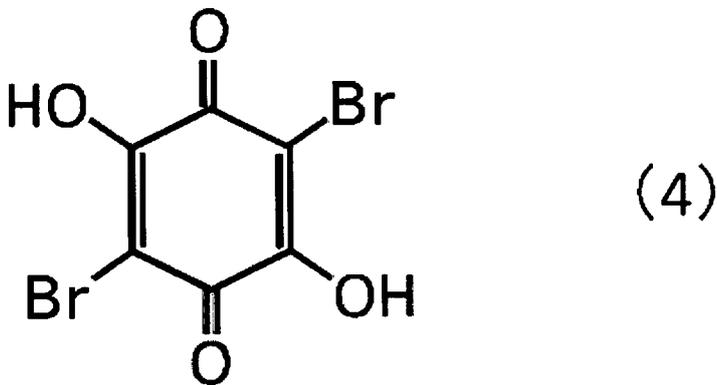
(1)

[0030] Phenazin-Chloranilsäure ist eine Verbindung, in der Phenazin, das durch die folgende chemische Formel (2) repräsentiert wird, und Chloranilsäure, das durch die folgende chemische Formel (3) repräsentiert wird, durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke miteinander verbunden sind. Phenazin-Chloranilsäure weist eine Dielektrizitätskonstante von etwa 100 bei einer normalen Temperatur und eine Dielektrizitätskonstante von etwa 300 bei einer niedrigen Temperatur (beispielsweise etwa -10°C) auf. Durch Verwenden eines solchen organischen Ferroelektrikums, bei dem die Dielektrizitätskonstante bei einer niedrigen Temperatur ansteigt,

steht eine Wirkung zu erwarten, wonach ein Rückgang der Ausgangsleistung der Batterie in einer Niedrigtemperaturumgebung abgeschwächt wird.



[0031] Bromanilsäure ist eine Verbindung, die durch die folgende chemische Formel (4) repräsentiert wird, und weist eine Dielektrizitätskonstante von etwa 30 bei einer normalen Temperatur auf. Bromanilsäure weist eine Charakteristik auf, wonach die Dielektrizitätskonstante in einem Bereich von einer normalen Temperatur zu einer niedrigen Temperatur ansteigt.



[0032] Wenn die Positivelektroden-Mischschicht das organische Ferroelektrikum enthält, beträgt der Gehalt des organischen Ferroelektrikums 0,5 Massenteile bis 10 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Positivelektroden-Aktivmaterials. Wie vorstehend beschrieben, variiert die Dielektrizitätskonstante in einem breiten Bereich je nach der Art des organischen Ferroelektrikums. Wenn der Gehalt des organischen Ferroelektrikums 0,5 Massenteile oder mehr beträgt, liegt eine gewünschte ionisationsfördernde Wirkung vor. Wenn jedoch der Gehalt des organischen Ferroelektrikums höher als 10 Massenteile ist, wird eine aktive Stelle des Elektrodenaktivmaterials mit dem organischen Ferroelektrikum bedeckt und eine Einlagerungs-/Freisetzungreaktion von Li-Ionen wird unterbunden. Unter dem Gesichtspunkt der Bedeckung ist zu bevorzugen, dass der Gehalt 0,5 Massenteile bis 5 Massenteile beträgt. Wenn der Gehalt des organischen Ferroelektrikums 0,5 Massenteile bis 10 Massenteile beträgt, kann die Dielektrizitätskonstante des organischen Ferroelektrikums beispielsweise etwa 25 bis 2500, etwa 30 bis 2500 oder etwa 100 bis 2000 betragen.

[Negative Elektrode]

[0033] Fig. 4 ist eine schematische Darstellung, die ein Ausgestaltungsbeispiel einer negativen Elektrode gemäß der Ausführungsform zeigt. Wie in Fig. 4 gezeigt, ist die negative Elektrode 20 ein längliches bandförmiges Flächenelement. Die negative Elektrode 20 beinhaltet: eine Negativelektroden-Stromkollektorfolie 21; und eine Negativelektroden-Mischschicht 22, die auf beiden Hauptoberflächen der Negativelektroden-Strom-

kollektorfolie **21** angeordnet ist. Die Negativelektroden-Stromkollektorfolie ist beispielsweise eine Kupfer-(Cu-)Folie. In der negativen Elektrode **20** ist ein Folienfreilegeabschnitt **21a**, an dem die Negativelektroden-Stromkollektorfolie **21** von der Negativelektroden-Mischschicht **22** freiliegt, ein Abschnitt zur Verbindung mit einem externen Anschluss (Negativelektrodenanschluss **72**) in dem Elektrodenkörper **80** (s. **Fig. 1** und **Fig. 2**).

[0034] Die Negativelektroden-Mischschicht enthält ein Negativelektroden-Aktivmaterial (Elektrodenaktivmaterial). Das Negativelektroden-Aktivmaterial unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Beispielsweise kann das Negativelektroden-Aktivmaterial ein Kohlenstoff-Negativelektrodenaktivmaterial sein, wie etwa Graphit oder Koks, oder ein Legierungs-Negativelektrodenaktivmaterial, das Silizium (Si), Zinn (Sn) und dergleichen enthält. Die mittlere Teilchengröße des Negativelektroden-Aktivmaterials beträgt beispielsweise etwa 1 µm bis 20 µm.

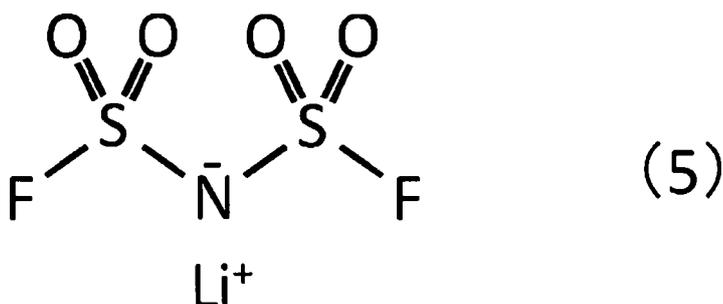
[0035] Die Negativelektroden-Mischschicht enthält das vorstehend beschriebene organische Ferroelektrikum. Wenn die Negativelektroden-Mischschicht das organische Ferroelektrikum enthält, beträgt der Gehalt des organischen Ferroelektrikums 0,5 Massenteile bis 10 Massenteile und bevorzugt 0,5 Massenteile bis 5 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Negativelektroden-Aktivmaterials.

[0036] Neben dem Negativelektroden-Aktivmaterial und dem organischen Ferroelektrikum kann die Negativelektroden-Mischschicht ferner beispielsweise ein Verdickungsmittel und ein Bindemittel enthalten. Das Verdickungsmittel kann beispielsweise Carboxymethylcellulose (CMC) sein. Der Gehalt des Verdickungsmittels in der Negativelektroden-Mischschicht kann beispielsweise etwa 0,5 Massenteile bis 2 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Negativelektroden-Aktivmaterials betragen. Das Bindemittel kann beispielsweise Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) sein. Der Gehalt des Bindemittels in der Negativelektroden-Mischschicht kann beispielsweise etwa 0,5 Massenteile bis 2 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Negativelektroden-Aktivmaterials betragen.

[Elektrolytlösung]

[0037] Die Elektrolytlösung enthält LiFSI und ein nicht-wässriges Lösungsmittel. Die Elektrolytlösung kann ferner weitere Komponenten enthalten, sofern sie die vorstehenden Komponenten enthält. Beispielsweise kann die Elektrolytlösung neben LiFSI ein weiteres Li-Salz, wie etwa LiPF₆, enthalten und kann verschiedene Additive, wie etwa ein Überladungsadditiv oder ein Feststoffelektrolytgrenzflächen(SEI)-Bildungsmittel, enthalten.

[0038] LiFSI ist ein Li-Salz, das durch die folgende chemische Formel (5) repräsentiert wird. Gemäß den IUPAC-Regeln kann LiFSI auch als Lithium-bis(floursulfonyl)imid bezeichnet werden.



[0039] In der Elektrolytlösung gemäß der Ausführungsform beträgt die Konzentration von LiFSI bevorzugt 0,1 mol/l bis 2,0 mol/l. In dem vorstehend beschriebenen Bereich werden die Anzahl ionisierter freier Ionen und die Viskosität der Elektrolytlösung (d. h. die Ionenbeweglichkeit) ausgewogen, und es liegt ohne Weiteres eine hohe elektrische Leitfähigkeit vor. Der untere Grenzwert der LiFSI-Konzentration beträgt bevorzugter 0,3 mol/l, noch bevorzugter 0,5 mol/l und am bevorzugtesten 0,9 mol/l. Der obere Grenzwert der LiFSI-Konzentration beträgt bevorzugter 1,8 mol/l, noch bevorzugter 1,5 mol/l und am bevorzugtesten 1,2 mol/l.

[0040] Wie vorstehend beschrieben, kann die Elektrolytlösung gemäß der Ausführungsform ein weiteres, von LiFSI verschiedenes Li-Salz enthalten. Beispiele für das weitere Li-Salz umfassen LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, Li[(CF₃SO₂)₂N] (auch als „LiTFSI“ bezeichnet) und Li[CF₃SO₃]. Wenn die Elektrolytlösung ein weiteres Li-Salz enthält, beträgt die Gesamtkonzentration von LiFSI und dem weiteren Li-Salz bevorzugt 0,1 mol/l bis 2,0 mol/l. Dann beträgt ein Verhältnis (LiFSI:weiteres Li-Salz) der Konzentration von LiFSI zu der Konzentration des weiteren Li-Salzes beispielsweise etwa 5:95 bis 95:5. Unter dem Gesichtspunkt des Ionisationsgrades ist es zu bevorzugen, dass ein Verhältnis der Konzentration von LiFSI zu der Gesamtkonzentration aller Li-Salze höher

ist. Das Verhältnis (LiFSI:weiteres Li-Salz) der Konzentration von LiFSI zu der Konzentration des weiteren Li-Salzes beträgt bevorzugt etwa 50:50 bis 100:0, bevorzugter etwa 70:30 bis 100:0 und noch bevorzugter 90:10 bis 100:0.

[0041] In der Ausführungsform ist das nicht-wässrige Lösungsmittel ein aprotisches organisches Lösungsmittel. Der Anteil eines Lösungsmittels hoher Polarität in dem nichtwässrigen Lösungsmittel beträgt 10 Vol.-% oder weniger, und der Rest ist aus einem Lösungsmittel niedriger Polarität gebildet. Das nicht-wässrige Lösungsmittel gemäß der Ausführungsform besteht nur aus einem Lösungsmittel niedriger Polarität. In dieser Spezifikation wird ein organisches Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante von 10 oder mehr bei einer normalen Temperatur ($25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) als ein „Lösungsmittel hoher Polarität“ bezeichnet; und ein organisches Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante von weniger als 10 bei einer normalen Temperatur wird als ein „Lösungsmittel niedriger Polarität“ bezeichnet. Der obere Grenzwert der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels hoher Polarität kann beispielsweise 200 oder 100 betragen. Das heißt, die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels hoher Polarität kann 10 bis 200 oder 10 bis 100 betragen. Der obere Grenzwert der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels niedriger Polarität kann beispielsweise 5 betragen. Das heißt, die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels niedriger Polarität kann höher als 0 und niedriger als 10 oder höher als 0 und 5 oder niedriger sein.

[0042] Beispiele für das Lösungsmittel hoher Polarität mit einer Dielektrizitätskonstante von 10 oder mehr umfassen Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat (BC), γ -Butyrolacton (GBL), γ -Valerolacton (GVL) und Sulfolan (SL). In den vorstehend beschriebenen Verbindungen kann Wasserstoff (H) zum Teil durch Fluor (F), Chlor (Cl) oder dergleichen substituiert sein, sofern die Dielektrizitätskonstante 10 oder mehr beträgt. Beispiele für eine derartige Verbindung umfassen Fluorethylencarbonat (FEC).

[0043] Beispiele für das Lösungsmittel niedriger Polarität umfassen Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Diethylcarbonat (DEC), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Methylformat (MF), Methylacetat (MA), Methylpropionat (MP), Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF), 1,3-Dioxolan (DOL) und 4-Methyl-1,3-dioxolan (4-MeDOL).

[0044] Unter dem Gesichtspunkt der Ionenbeweglichkeit ist es zu bevorzugen, dass der Anteil des Lösungsmittels hoher Polarität niedriger ist. In dem nicht-wässrigen Lösungsmittel gemäß der Ausführungsform beträgt der Anteil des Lösungsmittels hoher Polarität bevorzugt 8 Vol.-% oder weniger, bevorzugter 5 Vol.-% oder weniger, noch bevorzugter 3 Vol.-% oder weniger und am bevorzugtesten 0 Vol.-%.

[0045] Unter dem Gesichtspunkt der Ionenbeweglichkeit ist es zu bevorzugen, dass die Viskosität (η_0) des nicht-wässrigen Lösungsmittels niedriger ist. Bei der Elektrolytlösung gemäß der Ausführungsform beträgt die Viskosität des nicht-wässrigen Lösungsmittels beispielsweise 0,01 mPa·s bis 1,0 mPa·s, bevorzugt 0,1 mPa·s bis 0,9 mPa·s, bevorzugter 0,1 mPa·s bis 0,8 mPa·s und am bevorzugtesten 0,1 mPa·s bis 0,7 mPa·s. Dabei ist die Viskosität des nicht-wässrigen Lösungsmittels ein Wert, der bei 25°C unter Verwendung eines Kegel-Platte-Rotationsviskosimeters gemäß „JIS Z 8803:2011, Verfahren zur Viskositätsmessung von Flüssigkeit“ gemessen wird.

[Separator]

[0046] Der Separator ist ein Film- bzw. Schichtelement, das Kontakt zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode verhindert, während es die Elektrolytlösung veranlasst, in es einzudringen. Beispielsweise kann der Separator eine einschichtige oder mehrschichtige mikroporöse Membran sein, die aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder dergleichen gebildet ist. Auf einer Oberfläche des Separators kann eine wärmebeständige Schicht gebildet sein. Beispielsweise ist die wärmebeständige Schicht aus anorganischen Partikeln, wie etwa Aluminiumoxid, oder einem wärmebeständigen Harz, wie etwa Aramid, gebildet.

[0047] Vorstehend wurde die Ausführungsform am Beispiel der rechteckigen Batterie beschrieben. Die Ausführungsform ist jedoch nicht auf die rechteckige Batterie beschränkt. Natürlich kann die Ausführungsform beispielsweise auch auf eine zylindrische Batterie oder eine Laminatebatterie angewendet werden.

[0048] Nachstehend wird die Ausführungsform anhand von Beispielen beschrieben. Die Ausführungsform ist jedoch nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt.

[Vorbereitung einer Lithiumionen-Sekundärbatterie]

[0049] Lithiumionen-Sekundärbatterien (Nennkapazität: 4 Ah) gemäß den Proben A1 bis A8 und den Proben B1 bis B4 wurden folgendermaßen vorbereitet. Dabei entsprechen die Proben A1 bis A8 Beispielen, und die Proben B1 bis B4 entsprechen Vergleichsbeispielen.

[Probe A1]

1. Vorbereitung einer positiven Elektrode

[0050] Die folgenden Materialien wurden vorbereitet.

Positivelektroden-Aktivmaterial: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Leitendes Material: AB

Bindemittel: PVDF

Lösungsmittel: NMP

Organisches Ferroelektrikum: Krokonsäure (Lösung), Phenazin-Chloranilsäure

Anorganisches Ferroelektrikum: BaTiO_3

Positivelektroden-Stromkollektorfolie: Al-Folie (Dicke: 15 μm)

[0051] Das Positivelektroden-Aktivmaterial, das leitende Material, das Bindemittel und das organische Ferroelektrikum (Krokonsäure) wurden in einen Mischbehälter eines Planetenmischers gegeben und mit dem Lösungsmittel verknetet. Infolgedessen wurde eine Positivelektroden-Mischpaste erhalten. Ein Massenverhältnis (Positivelektroden-Aktivmaterial:leitendes Material:Bindemittel) der jeweiligen Komponenten in der Positivelektroden-Mischpaste betrug 90:8:2. Die Zugabemenge des organischen Ferroelektrikums betrug 0,5 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Positivelektroden-Aktivmaterials. Unter Verwendung eines Düsenbeschichters wurde die wie oben beschrieben erhaltene Positivelektroden-Mischpaste auf beide Hauptoberflächen der Positivelektroden-Stromkollektorfolie aufgetragen und getrocknet. Infolgedessen wurde eine Positivelektroden-Mischschicht gebildet. Die Positivelektroden-Mischschicht wurde unter Verwendung einer Walzanlage gewalzt, und der ganze Körper des Laminats wurde bearbeitet, um eine vorbestimmte Abmessung zu erhalten. Infolgedessen wurde die in **Fig. 3** gezeigte positive Elektrode 10 erhalten.

2. Herstellung einer negativen Elektrode

[0052] Die folgenden Materialien wurden vorbereitet.

Negativelektroden-Aktivmaterial: Graphit

Verdickungsmittel: CMC

Bindemittel: SBR

Lösungsmittel: Wasser

Negativelektroden-Stromkollektorfolie: Cu-Folie (Dicke: 10 μm)

[0053] Das Negativelektroden-Aktivmaterial, das Verdickungsmittel, das Bindemittel und das organische Ferroelektrikum (Krokonsäure) wurden in einen Mischbehälter eines Planetenmischers gegeben und mit dem Lösungsmittel verknetet. Infolgedessen wurde eine Negativelektroden-Mischpaste erhalten. Ein Massenverhältnis (Negativelektroden-Aktivmaterial:Verdickungsmittel:Bindemittel) der jeweiligen Komponenten in der Negativelektroden-Mischpaste betrug 98:1:1. Die Zugabemenge des organischen Ferroelektrikums betrug 0,5 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Negativelektroden-Aktivmaterials. Unter Verwendung eines Düsenbeschichters wurde die wie oben beschrieben erhaltene Negativelektroden-Mischpaste auf beide Hauptoberflächen der Negativelektroden-Stromkollektorfolie aufgetragen und getrocknet. Infolgedessen wurde eine Negativelektroden-Mischschicht gebildet. Die Negativelektroden-Mischschicht wurde unter Verwendung einer Walzanlage gewalzt, und der ganze Körper des Laminats wurde bearbeitet, um eine vorbestimmte Abmessung zu erhalten. Infolgedessen wurde die in **Fig. 4** gezeigte negative Elektrode 20 erhalten.

3. Vorbereitung einer Elektrolytlösung

[0054] Die folgenden Materialien wurden vorbereitet.

Lösungsmittel hoher Polarität: EC ($\epsilon_r = \text{etwa } 95,3$)

Lösungsmittel niedriger Polarität: DMC ($\epsilon_r = \text{etwa } 3,1$, $\eta_0 = \text{etwa } 0,59$)

EMC ($\epsilon_r = \text{etwa } 2,9$, $\eta_0 = \text{etwa } 0,65$)

Li-Salz: LiFSI, LiPF_6

[0055] Von den vorstehend beschriebenen Materialien wurden DMC und EMC in einem Volumenverhältnis (DMC:EMC) von 50:50 miteinander vermischt. Infolgedessen wurde ein Lösungsmittelgemisch erhalten. LiFSI wurde in dem Lösungsmittelgemisch derart gelöst, dass die Konzentration hiervon 1,0 mol/l betrug. Infolgedessen wurde eine Elektrolytlösung enthaltend LiFSI und das nicht-wässrige Lösungsmittel erhalten, wobei der Anteil des Lösungsmittels hoher Polarität mit einer Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) von 10 oder mehr in dem nicht-wässrigen Lösungsmittel 10 Vol.-% oder weniger (0 Vol.-%) beträgt.

4. Konstruktion

[0056] Ein Separator wurde vorbereitet, der beinhaltete: ein mikroporöses Membransubstrat; und eine auf einer einzigen Hauptoberfläche des mikroporösen Membransubstrats gebildete wärmebeständige Schicht. Das mikroporöse Membransubstrat war eine mikroporöse Membran mit einer dreischichtigen Struktur aus PP-Schicht/PE-Schicht/PP-Schicht. Die Dicke des mikroporösen Membransubstrats betrug 20 μm . Die wärmebeständige Schicht ist aus Aluminiumoxidpartikeln und einem Acrylharz gebildet. Die Dicke der wärmebeständigen Schicht betrug 4 μm .

[0057] Wie in **Fig. 2** gezeigt, werden die positive Elektrode **10** und die negative Elektrode **20** mit den dazwischen angeordneten Separatoren **40** laminiert, um ein Laminat zu erhalten, und das erhaltene Laminat wurde gewickelt. Infolgedessen wurde ein elliptischer gewickelter Körper erhalten. Dabei lag die wärmebeständige Schicht (nicht gezeigt) des Separators **40** der negativen Elektrode **20** gegenüber. Unter Verwendung einer Flachpressmaschine wurde der gewickelte Körper zu einer flachen Form ausgebildet, um den Elektrodenkörper **80** zu erhalten.

[0058] Wie in **Fig. 1** gezeigt, wurde der Elektrodenkörper **80** mit dem Positivelektrodenanschluss **70** und dem Negativelektrodenanschluss **72** verbunden und wurde sodann in dem rechteckigen Gehäuse **50** aufgenommen. Die wie vorstehend beschrieben vorbereitete Elektrolytlösung kann durch ein an dem rechteckigen Gehäuse **50** vorgesehene Flüssigkeitseinspritzloch (nicht gezeigt) eingespritzt werden. Nach dem Einspritzen wurde das Flüssigkeitseinspritzloch abgedichtet, um das Innere des rechteckigen Gehäuses **50** abzudichten.

5. Erstladen und -entladen

[0059] Nach der Konstruktion wurde die Batterie bei einem Stromwert von 4 A geladen, bis die Spannung 4,1 V erreichte. Als Nächstes wurde die Batterie bei einem Stromwert von 4 A entladen, bis die Spannung 3,0 V erreichte. Auf diese Weise wurde eine Lithiumionen-Sekundärbatterie gemäß Probe A1 erhalten.

[Probe A2, A3, A6 und A7]

[0060] Lithiumionen-Sekundärbatterien gemäß Probe A2, A3, A6 und A7 wurden unter Verwendung desselben Verfahrens wie bei Probe A1 vorbereitet, mit der Ausnahme, dass der Gehalt des organischen Ferroelektrikums in der Positivelektroden-Mischschicht oder der Negativelektroden-Mischschicht verändert wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

Probe	Elektrodenmischschicht		Elektrolytlösung				Ausgabekennwerte			
	Art von Ferroelektrikum	Gehalt des Ferroelektrikums bezogen auf 100 Massenteile des Elektrodenaktiv-materi- als	Li-Salz	Nicht-wässriges Lösungsmittel		Niedrige Temperatur	Normale Temperatur			
				Positiv- elektroden- Mischschicht	Negativ- elektroden- Mischschicht			Lösungsmittel hoher Polarität ($\epsilon_r \geq 10$)	Lösungsmittel niedriger Polarität ($\epsilon_r < 10$)	DCIR
		Massenteil(e)	Art	Konzentration	EC	DMC	EMC	DCIR	ACIMP	DCIR
		Massenteil(e)	-	mol/L	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	m Ω	m Ω	m Ω
A1	Krokonsäure	0,5	LiFSI	1,0	0	50	50	6,1	8,8	2,3
A2	Krokonsäure	0,5	LiFSI	1,0	0	50	50	6,9	9,3	2,5
A3	Krokonsäure	0	LiFSI	1,0	0	50	50	6,7	9,2	2,6
A4	Krokonsäure	0,5	LiFSI	1,0	10	45	45	6,3	9,1	2,8
A5	Krokonsäure	0,5	LiFSI:LiPF ₆	0,9:0,1	10	45	45	6,2	8,9	3,0
A6	Krokonsäure	5	LiFSI	1,0	0	50	50	6,4	8,7	2,6
A7	Krokonsäure	10	LiFSI	1,0	0	50	50	7,5	7,8	2,5
A8	Phenazin- Chloranil- säure	0,5	LiFSI	1,0	0	50	50	6,5	9,3	2,5
B1	-	0	LiFSI	1,0	0	50	50	9,2	12,3	2,7
B2	-	0	LiFSI	1,0	30	35	35	7,0	10,1	3,6
B3	BaTiO ₃	5	LiFSI	1,0	0	50	50	7,9	9,0	2,6
B4	BaTiO ₃	10	LiFSI	1,0	0	50	50	8,2	8,6	2,7

[Probe A4 und A5]

[0061] Lithiumionen-Sekundärbatterien gemäß den Proben A4 und A5 wurden unter Verwendung desselben Verfahrens wie bei Probe A1 vorbereitet, mit der Ausnahme, dass eine Elektrolytlösung mit einer in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzung unter Verwendung der in „3. Vorbereitung einer Elektrolytlösung“ aufgezeigten Materialien vorbereitet wurde. In Tabelle 1 stellt die Beschreibung von Probe A5 in Bezug auf den Punkt „Li-Salz“ dar, dass LiFSI (0,9 mol/l) und LiPF₆ (0,1 mol/l) in dem nicht-wässrigen Lösungsmittel gelöst waren.

[Probe A8]

[0062] Eine Lithiumionen-Sekundärbatterie gemäß Probe A8 wurde unter Verwendung desselben Verfahrens wie bei Probe A1 vorbereitet, mit der Ausnahme, dass anstelle von Krokonsäure Phenazin-Chloranilsäure als das organische Ferroelektrikum verwendet wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt.

[Probe B1]

[0063] Eine Lithiumionen-Sekundärbatterie gemäß Probe B1 wurde unter Verwendung desselben Verfahrens wie bei Probe A1 vorbereitet, mit der Ausnahme, dass der Elektrodenmischschicht keine Krokonsäure zugegeben wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt. Probe B1 ist ein Vergleichsbeispiel, in dem das organische Ferroelektrikum nicht enthalten war.

[Probe B2]

[0064] Eine Lithiumionen-Sekundärbatterie gemäß Probe B2 wurde unter Verwendung desselben Verfahrens wie bei Probe B1 vorbereitet, mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzung des nicht-wässrigen Lösungsmittels verändert wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt. Probe B2 ist ein Vergleichsbeispiel, in dem das organische Ferroelektrikum nicht enthalten war. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels in Probe B2 wurde in Anbetracht der Zusammensetzung eines Lösungsmittels in einer Elektrolytlösung des verwandten Standes der Technik eingestellt.

[Probe B3]

[0065] Eine Lithiumionen-Sekundärbatterie gemäß Probe B3 wurde unter Verwendung desselben Verfahrens wie bei Probe A6 vorbereitet, mit der Ausnahme, dass anstelle von Krokonsäure BaTiO₃-Feststoffpulver verwendet wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt. Probe B3 ist ein Vergleichsbeispiel, in dem das anorganische Ferroelektrikum verwendet wurde.

[Probe B4]

[0066] Eine Lithiumionen-Sekundärbatterie gemäß Probe B4 wurde unter Verwendung desselben Verfahrens wie bei Probe B3 vorbereitet, mit der Ausnahme, dass der Gehalt von BaTiO₃ in der Positivelektroden-Mischschicht oder der Negativelektroden-Mischschicht verändert wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt. Probe B4 ist ein Vergleichsbeispiel, in dem das anorganische Ferroelektrikum verwendet wurde.

[Beurteilung]

[0067] Die jeweiligen Batterien, die wie vorstehend beschrieben erhalten wurden, wurden unter Verwendung des folgenden Verfahrens beurteilt.

1. Messung des Niedrigtemperatur-DC(Gleichstrom)-Widerstands

[0068] Die Batteriespannung wurde auf 3,7 V eingestellt. Die Batterie wurde bei -10°C 0,1 Sekunden lang bei einem Stromwert von 20 A entladen, und dann wurde der maximale Spannungsabfallbetrag während des Entladens gemessen. Der maximale Spannungsabfallbetrag wurde durch den Entladungsstromwert dividiert, um einen DC-Widerstandswert zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. In Tabelle 1 repräsentiert „DCIR“ einen DC-Widerstand. In Tabelle 1 sind die Ausgabekennwerte umso höher, je niedriger die numerischen Werte in dem Punkt „Ausgabekennwerte“ sind.

2. Messung von Niedrigtemperatur-AC(Wechselstrom)-Impedanz

[0069] Die Batteriespannung wurde auf 3,7 V eingestellt. Die AC-Impedanz der Batterie wurde bei -10°C unter den folgenden Bedingungen gemessen.

Messfrequenzbereich: 0,01 Hz bis 100000 Hz

Spannungsamplitude: 5 mV

[0070] Die Messergebnisse wurden auf einer komplexen Ebene aufgetragen, in der die horizontale Achse den Realteil der Impedanz und die vertikale Achse den Imaginärteil der Impedanz repräsentiert, und der Durchmesser des gezogenen Halbkreises wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Basierend auf dem Durchmesser des Halbkreises kann der Reaktionswiderstand in der Elektrode geschätzt werden. In Tabelle 1 repräsentiert „ACIMP“ die AC-Impedanz.

3. Messung des Normaltemperatur-DC-Widerstands

[0071] Die Batteriespannung wurde auf 3,7 V eingestellt. Die Batterie wurde bei 25°C 10 Sekunden lang bei einem Stromwert von 40 A entladen, und dann wurde der maximale Spannungsabfallbetrag während des Entladens gemessen. Der maximale Spannungsabfallbetrag wurde durch den Entladungsstromwert dividiert, um einen DC-Widerstandswert zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Ergebnisse und Erörterung]

1. Probe B1

[0072] Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass in Probe B1, in der das Ferroelektrikum nicht der Elektrodenmischschicht zugegeben wird, der DC-Widerstand und die AC-Impedanz bei einer niedrigen Temperatur hoch sind. Der Grund hierfür ist wie folgt: Bei Probe B1 erfolgte die Ionisation des Li-Salzes nur schwerlich, und die Anzahl freier Ionen war gering.

2. Probe B2

[0073] Bei Probe B2 wurde das Lösungsmittel hoher Polarität (EC) der Elektrolytlösung in der Ausgestaltung von Probe B1 zugegeben. Aus Tabelle 1 wurde festgestellt, dass bei Probe B2 der DC-Widerstand und die AC-Impedanz bei einer niedrigen Temperatur niedriger waren als jene in Probe B1. Der Grund hierfür ist wie folgt: Aufgrund der Zugabe von EC mit einer hohen Dielektrizitätskonstante wurde die Ionisation des Li-Salzes gefördert. Dagegen war andererseits der DC-Widerstand bei einer normalen Temperatur hoch. Der Grund hierfür ist wie folgt: Aufgrund der Zugabe des Lösungsmittels hoher Polarität wurde die Viskosität des Lösungsmittels erhöht, und die Ionenleitfähigkeit wurde verringert.

3. Probe B3 und B4

[0074] Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass durch Zugabe des anorganischen Ferroelektrikums zu der Elektrodenmischschicht der DC-Widerstand und die AC-Impedanz bei einer niedrigen Temperatur verringert werden. Es lässt sich jedoch sagen, dass die Wirkungen beschränkt sind, wenn die nachstehend beschriebenen Proben A1 bis A8 miteinander verglichen werden. Als Grund hierfür wird Folgendes angenommen: Aufgrund einer schlechten Dispergierbarkeit des anorganischen Ferroelektrikums war die Verteilung des anorganischen Ferroelektrikums in der Elektrodenmischschicht ungleichmäßig, und die Elektrodenreaktion war ebenfalls ungleichmäßig.

[0075] Aus einem Vergleich zwischen Probe B3 und Probe B4 wird ersichtlich, dass der DC-Widerstand bei einer niedrigen Temperatur zunimmt, wenn die Zugabemenge des anorganischen Ferroelektrikums zunimmt. Als Grund hierfür wird Folgendes angenommen: Das anorganische Ferroelektrikum wirkt als ein Isolator für die DC-Spannung.

4. Probe A1 bis A8

[0076] Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass bei Probe A1 bis A8 der DC-Widerstand und die AC-Impedanz bei einer niedrigen Temperatur und der DC-Widerstand bei einer normalen Temperatur niedrig sind. Es wird davon ausgegangen, dass die überlegenen Ausgabekennwerte aufgrund einer synergistischen Wirkung der folgenden (a) bis (c) vorlagen.

- (a) Durch Zugeben des organischen Ferroelektrikums zu der Elektrodenmischschicht wurde die Ionisation des Li-Salzes in der Elektrodenmischschicht gefördert.
- (b) Durch Verwenden von LiFSI als das Li-Salz wurde der Ionisationsgrad des Li-Salzes verbessert.
- (c) Durch Einstellen des Anteils des Lösungsmittels hoher Polarität auf 10 Vol.-% oder weniger wurde die Viskosität des Lösungsmittels verringert, und die Ionenbeweglichkeit wurde verbessert.

5. Probe A5

[0077] Aus dem Ergebnis von Probe A5 in Tabelle 1 wird ersichtlich, dass selbst bei Vorliegen eines weiteren Li-Salzes (LiPF_6) in der Elektrolytlösung die gleiche Wirkung erhalten werden kann.

6. Probe A8

[0078] Aus dem Ergebnis von Probe A8 in Tabelle 1 wird ersichtlich, dass selbst bei Verwendung von Phenazin-Chloranilsäure anstelle von Krokonsäure die gleiche Wirkung erhalten werden kann.

7. Probe A1, A6 und A7

[0079] Aus einem Vergleich zwischen den Ergebnissen von Probe A1, A6 und A7 in Tabelle 1 wird ersichtlich, dass die Wirkung des Verbesserns von Ausgabekennwerten besonders bedeutsam ist, wenn der Gehalt des organischen Ferroelektrikums 0,5 Massenteile bis 5 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Elektrodenaktivmaterials beträgt. Daher beträgt der Gehalt des organischen Ferroelektrikums bevorzugt 0,5 Massenteile bis 5 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Elektrodenaktivmaterials.

[0080] Die Ausführungsform und Beispiele, die hierin offenbart sind, sind in jeder Hinsicht lediglich beispielhaft und unterliegen keinen besonderen Einschränkungen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2011-210694 A [0002, 0004]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- JIS Z 8803:2011, Verfahren zur Viskositätsmessung von Flüssigkeit [0045]

Patentansprüche

1. Lithiumionen-Sekundärbatterie, umfassend:
eine Elektrodenmischschicht, die ein Elektrodenaktivmaterial und ein organisches Ferroelektrikum mit einer Dielektrizitätskonstante von 25 oder mehr enthält; und
eine Elektrolytlösung, die Lithium-bis(fluorsulfonyl)imid und ein nicht-wässriges Lösungsmittel enthält, wobei ein Gehalt des organischen Ferroelektrikums 0,5 Massenteile bis 10 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Elektrodenaktivmaterials beträgt, und
ein Anteil eines Lösungsmittels hoher Polarität mit einer Dielektrizitätskonstante von 10 oder mehr in dem nicht-wässrigen Lösungsmittel 10 Vol.-% oder weniger beträgt.
2. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, wobei das organische Ferroelektrikum mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bromanilsäure, Phenazin-Chloranilsäure und Krokonsäure enthält.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

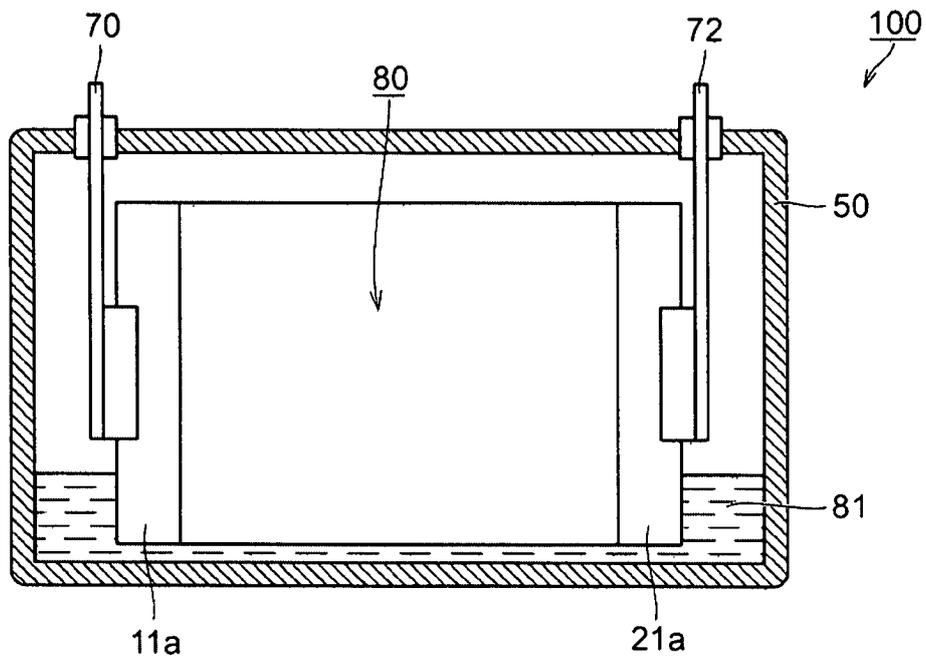


FIG. 2

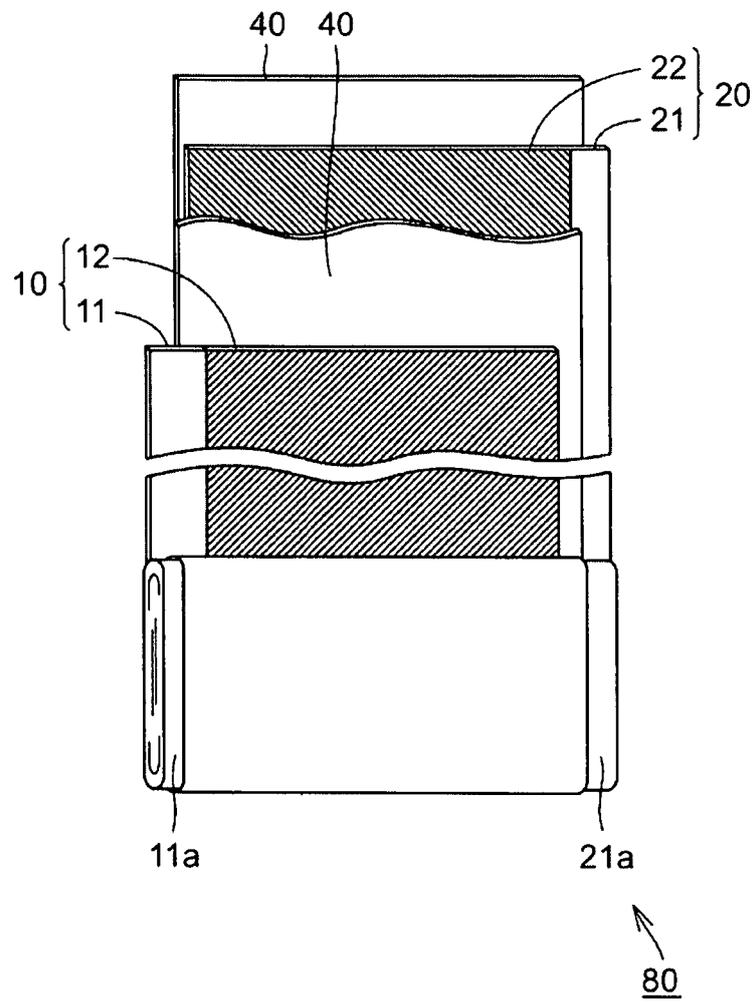


FIG. 3

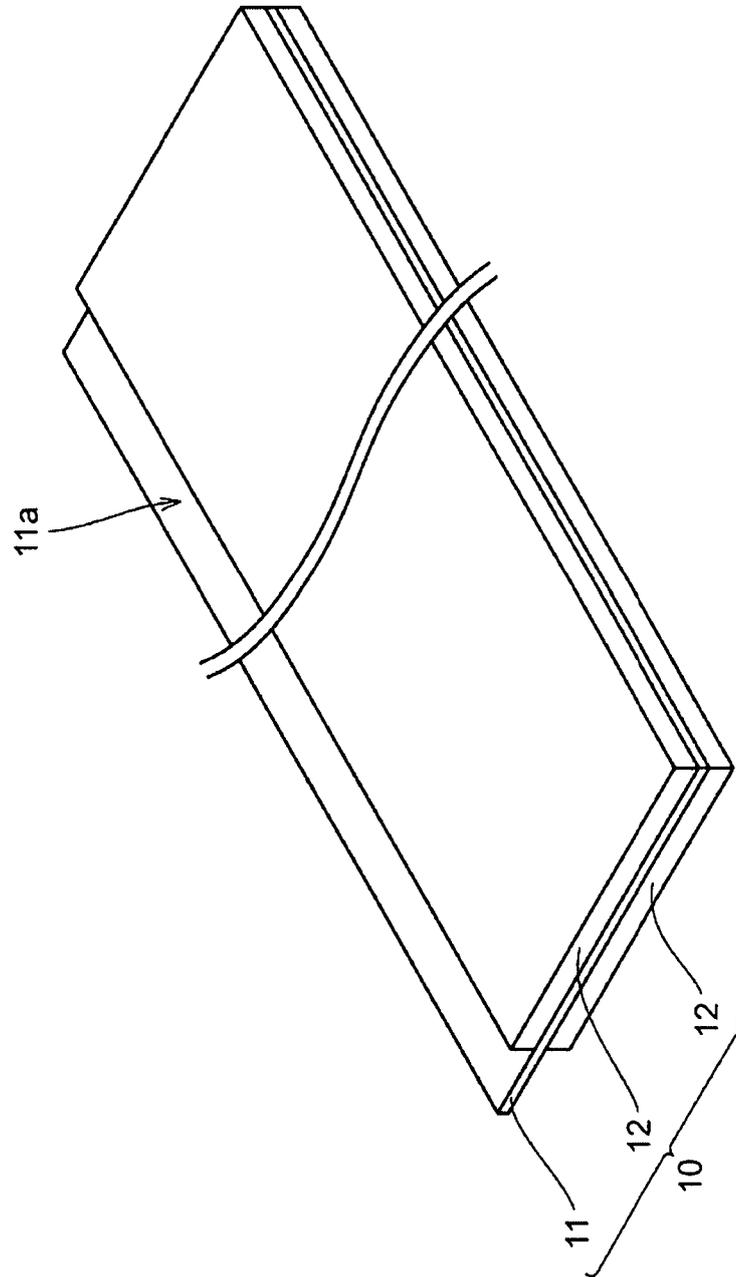


FIG. 4

