

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/JP2020/028819
International filing date:	28 July 2020 (28.07.2020)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: JP
	Number: 2019-159024
	Filing date: 30 August 2019 (30.08.2019)
Date of receipt at the International Bureau:	12 August 2020 (12.08.2020)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

CERTIFICATE OF AVAILABILITY OF A CERTIFIED PATENT DOCUMENT IN A DIGITAL LIBRARY

The International Bureau certifies that a copy of the patent application indicated below has been available to the WIPO Digital Access Service since the date of availability indicated, and that the patent application has been available to the indicated Office(s) as of the date specified following the relevant Office code:

Document details: Country/Office: JP

Filing date: 30 Aug 2019 (30.08.2019)

Application number: 2019-159024

Date of availability of document: 02 Sep 2019 (02.09.2019)

The following Offices can retrieve this document by using the access code:

AR, AU, BR, CA, CL, CN, DK, EA, EE, EP, ES, FI, GB, GE, IB, IL, IN,
JP, KR, MA, NL, NO, NZ, SE, US

Date of issue of this certificate: 13 Aug 2020 (13.08.2020)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application: 2019年 8月30日

出 願 番 号

Application Number: 特願2019-159024

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 1 9 - 1 5 9 0 2 4

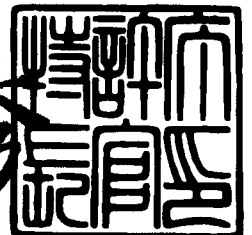
出 願 人

Applicant(s): パナソニックIPマネジメント株式会社

2020年 8月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

糟谷敏秀



【書類名】 特許願
【整理番号】 P102892501
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/052
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
【氏名】 寺田 尚志
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
【氏名】 蚊野 聡
【特許出願人】
【識別番号】 314012076
【氏名又は名称】 パナソニックIPマネジメント株式会社
【信託関係事項】 (信託の登録)
委託者(住所) 大阪府門真市大字門真1006番地
(名称) パナソニック株式会社
受託者(住所) 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(名称) パナソニックIPマネジメント株式会社
受益者(住所) 大阪府門真市大字門真1006番地
(名称) パナソニック株式会社
(信託の目的) 委託者は、信託財産を、受益者のために維持、管理及び処分させる目的で受託者に信託し、受託者はこれを引き受ける。
(受益者) 本信託の受益者は、委託者とする。
(信託財産の管理方法) 受託者は、委託者の指図により、信託財産を維持、管理及び処分する。
(信託の終了の理由) 本信託は、本契約の解約、信託財産の無効の確定、信託財産の満了その他事由による消滅、信託財産について委託者の指図に基づく第三者への譲渡、信託財産について本信託を終了させる旨の委託者及び受託者の合意、のいずれかの理由により終了する。
(その他の信託条項)
1. 受託者は、委託者に、信託財産について非独占的实施権を許諾する。
2. 信託財産の維持、管理及び処分に必要な費用は、委託者が負担する。
3. 委託者は、受託者に所定の信託報酬を支払う。
4. 本契約に定めのない事項又は解釈について疑義が生じた事項については、委託者、受益者及び受託者が誠実に協議の上、解決する。
【代理人】
【識別番号】 110002745
【氏名又は名称】 特許業務法人河崎・橋本特許事務所
【代表者】 河崎 眞一
【電話番号】 06-4707-8050
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 673583
【納付金額】 14,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 要約書 1
【物件名】 図面 1
【包括委任状番号】 1711528

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウム二次電池

【技術分野】

【0001】

本開示は、リチウム金属を負極活物質として用いるリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、例えば、パソコンおよびスマートフォン等のICT用、車載用、ならびに蓄電用等の用途に用いられている。このような用途において、非水電解質二次電池には、さらなる高容量化が求められる。高容量の非水電解質二次電池としては、リチウムイオン電池が知られている。リチウムイオン電池の高容量化は、負極活物質として、例えば、黒鉛とケイ素化合物等の合金活物質とを併用することにより達成され得る。しかし、リチウムイオン電池の高容量化は限界に達しつつある。

【0003】

リチウムイオン電池を超える高容量の非水電解質二次電池としては、リチウム二次電池が有望である。リチウム二次電池では、充電時に、負極にリチウム金属が析出し、このリチウム金属は放電時に非水電解質中に溶解する。なお、リチウム二次電池は、リチウム金属二次電池と呼ばれることがある。

【0004】

リチウム電池では、充電時に負極にリチウム金属が析出する。このとき、リチウム金属はデンドライト状に析出し得る。しかしながら、デンドライトが生成すると、負極の比表面積が増大して、副反応が増加する傾向がある。そのため、放電容量およびサイクル特性が低下し易い。

【0005】

非特許文献1では、電解質にセシウムイオンまたはルビジウムイオンを添加することで、デンドライトの析出が抑制されることが記載されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】 Fei Ding, et al., “Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism”, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, p. 4450-4456

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、非特許文献1においても、デンドライトの析出を抑制する効果は不十分であり、リチウム二次電池のサイクル特性の向上には限界がある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示の一側面は、正極と、負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解質と、前記正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、を備え、前記負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に前記リチウム金属が前記非水電解質中に溶解し、前記非水電解質は、カチオンと、アニオンと、を含み、前記カチオンは、リチウムイオンを含み、且つ、Na、K、Rb、Cs、Fr、Mg、Ca、Sr、BaおよびAlからなる群より選択される少なくとも1種のカチオンXを含み、前記アニオンは、オキサレート錯体アニオンYを含む、リチウム二次電池に関する。

【発明の効果】

【0009】

リチウム二次電池において、サイクル特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本開示の一実施形態に係るリチウム二次電池を模式的に示す縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示の一実施形態に係るリチウム二次電池は、正極と、負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解質と、正極と負極との間に配置されるセパレータと、を備える。負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が非水電解質中に溶解する。非水電解質は、カチオンと、アニオンとを含む。カチオンは、リチウムイオンを含み、且つ、Na、K、Rb、Cs、Fr、Mg、Ca、Sr、BaおよびAlからなる群より選択される少なくとも1種のカチオンXを含む。アニオンは、オキサレート錯体アニオンYを含む。カチオンXは、一般に Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Fr^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} などで示される。

【0012】

リチウム二次電池では、充放電により、負極においてリチウム金属の析出と溶解とが繰り返される。リチウム二次電池では、リチウム金属がほぼ常態的に負極に存在する。そのため、リチウム二次電池では、リチウムイオン電池に比べてリチウム金属と非水電解質との接触機会が多くなり、両者間の副反応が顕著になり易い。

【0013】

また、リチウム二次電池は、リチウムイオン電池に比べて、リチウム金属がデンドライト状に析出し易い。リチウム金属がデンドライト状に析出すると、リチウム金属の比表面積が増大する。これにより、リチウム金属と電解質との副反応がさらに増加する。その結果、放電容量の低下が顕著になり、サイクル特性が大きく低下し易い。

【0014】

本実施形態のリチウム二次電池においては、充電時に、電解質に含まれるカチオンXが優先的にリチウムイオンと一緒に共析し、負極にリチウムとカチオンXとを含む合金が析出する。このような共析は、リチウムイオンだけが電子を受け取って析出する場合に比べて安定的に進行するものと考えられる。

【0015】

また、電解質に含まれるオキサレート錯体アニオンYは、リチウムイオンとカチオンXを安定化させる作用を有し、リチウムイオンとカチオンXとの共析が局所的に進行することを阻害する役割を果たすと考えられる。その結果、デンドライトの析出が抑制され、サイクル特性が顕著に改善するものと考えられる。オキサレート錯体アニオンYがカチオンを内包するように配位しやすいことが、カチオンの安定化に影響しているものと考えられる。

【0016】

さらに、オキサレート錯体アニオンYが負極において分解されると、負極の表面に安定な被膜を形成する。オキサレート錯体アニオンYは、電解質中に含まれる他の成分よりも優先的に分解し、負極の表面に均一かつ柔軟な被膜を形成するものと考えられる。また、このような被膜に、互いにイオン半径の異なるリチウムイオンとカチオンXとが取り込まれることで、リチウム金属の析出起点が均一になるとともに、リチウムイオンとカチオンXとの共析が更に進行しやすくなるものと考えられる。その結果、デンドライトの析出がより一層抑制される。

【0017】

オキサレート錯体アニオンYには、例えば、 $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 、 $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-$ 、 $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ および $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ からなる群より選択される少なくとも1種を用い得る。これらは、リチウムイオンおよびカチオンXの共析を安定して進行させる作用が大きいと考えられる。中でもフッ素を含むオキサレート錯体アニオンYは、そのような作用が大きいと考えられる。

【0018】

カチオンXおよびオキサレート錯体アニオンYは、これらの塩として非水電解質に含ませてもよいし、カチオンXと他のアニオンとの塩、および、オキサレート錯体アニオンYのリチウム塩を非水電解質に含ませてもよい。

【0019】

以下に、リチウム二次電池の構成について、より具体的に説明する。

[負極]

負極は、通常、負極集電体を備える。例えば、金属箔を負極集電体として用い得る。負極は、少なくとも充電時において、リチウム金属を含む層（リチウム金属層もしくはリチウム合金層）を有する。満充電時における負極の開回路電位は、リチウム金属に対して、例えば、0V以上、70mV以下である。

【0020】

満充電時とは、電池の定格容量をCとするとき、例えば、 $0.98 \times C$ 以上の充電状態（SOC: State of Charge）となるまで電池を充電した状態である。満充電時における負極の開回路電位は、満充電状態の電池をアルゴン雰囲気下で分解して負極を取り出し、リチウム金属を対極としてセルを組み立てて測定すればよい。セルの非水電解質は、分解した電池中の非水電解質と同じ組成でもよく、例えば、後述する実施例1で用いる電解液をモデル電解液として用いてもよい。

【0021】

負極集電体を構成する金属としては、リチウム金属と反応しない金属が好ましく、例えば、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）およびこれらの金属元素を含む合金などが挙げられる。合金としては、銅合金、ステンレス鋼（SUS）等が好ましい。中でも導電性に優れる点で、銅および／または銅合金が好ましい。負極集電体中の銅の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であってもよい。負極集電体の厚みは特に限定されず、例えば、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0022】

負極は、負極集電体と、負極集電体に積層された複数の層を含んでもよい。複数の層は、例えば、第1層および第2層を含んでもよい。第1層は、リチウムイオンを吸蔵可能な材料を含み、第2層はリチウム金属を含む。この場合、第1層は第2層よりも負極集電体の近くに配置される。第1層は、負極集電体と充電の初期にリチウムイオンを負極集電体上に均一に析出させるのに役立つ。

【0023】

第1層に含まれるリチウムイオンを吸蔵可能な材料としては、例えば、リチウムイオン電池の負極活物質として用い得る材料を用いることができる。具体的には、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出可能な炭素材料、リチウムと合金化する金属、金属化合物などを用い得る。また、リチウムと合金化する金属の膜を第1層として形成してもよい。金属膜を形成する金属の具体例としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、珪素、スズなどが挙げられる。

【0024】

[正極]

正極は、正極活物質を含む正極合剤層と、正極集電体とを備える。正極合剤層は、正極活物質、結着剤および導電剤などを含む正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

【0025】

正極活物質がリチウムと遷移金属とを含む複合酸化物を含む場合、正極および負極が有するリチウムの合計量 M_{Li} と、正極が有する遷移金属の量 M_{TM} とのモル比： M_{Li} / M_{TM} は、1.1以下であってよい。つまり、リチウム二次電池（リチウム金属二次電池）においては、充放電に関与するリチウムは、ほとんど（もしくは全て）が正極活物質であるリチウムと遷移金属とを含む複合酸化物に由来する。

【0026】

ここで、正極および負極が有するリチウムの合計量 M_{Li} とは、単位面積の正極合剤層と、これに対向する単位面積の負極（より具体的には、第1層と第2層との合計）とが有するリチウムの合計量をいう。また、正極が有する遷移金属の量 M_{TM} とは、上記単位面積の正極合剤層が有する遷移金属量をいう。

【0027】

複合酸化物に含まれるリチウムと遷移金属とのモル比：リチウム／遷移金属は、例えば、0.9～1.1であつてもよい。

【0028】

このような正極活物質としては、層状岩塩型の複合酸化物が挙げられる。具体的には、正極活物質として、例えば、 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $Li_aCo_bNi_{1-b}O_2$ 、 $Li_aCo_bM_{1-b}O_c$ （Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBからなる群より選択される少なくとも1種）、 $Li_aNi_bM_{1-b}O_c$ （Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBからなる群より選択される少なくとも1種）、 $LiMPO_4$ （Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBからなる群より選択される少なくとも1種）が挙げられる。ここで、 $0 < a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ および $2 \leq c \leq 2.3$ である。なお、リチウムのモル比を示すa値は、充放電により増減する。

【0029】

中でも、ニッケル元素を含む層状岩塩型の複合酸化物が好ましい。このような複合酸化物は、 $Li_aNi_xM_{1-x}O_2$ （Mは、Mn、CoおよびAlからなる群より選択される少なくとも1種であり、 $0 < a \leq 1.1$ 、 $0.3 \leq x \leq 1$ を満たす。）で表される。高容量化の観点から、 $0.85 \leq x \leq 1$ を満たすことが好ましい。さらに、結晶構造の安定性の観点からは、MとしてCoおよびAlを含むリチウム-ニッケル-コバルト-アルミニウム複合酸化物（NCA）： $Li_aNi_xCo_yAl_zO_2$ （ $0 < a \leq 1.1$ 、 $0.85 \leq x < 1$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $0 < z \leq 0.1$ 、 $x + y + z = 1$ ）がさらに好ましい。NCAの具体例としては、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.18}Al_{0.02}O_2$ 、 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$ 等が挙げられる。

【0030】

結着剤としては、樹脂材料、例えば、PTFE、PVdFなどのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂；アラミド樹脂などのポリアミド樹脂；ポリイミド、ポリアミドイミドなどのポリイミド樹脂；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、エチレン-アクリル酸共重合体などのアクリル樹脂；PAN、ポリ酢酸ビニルなどのビニル樹脂；ポリビニルピロリドン；ポリエーテルサルフォン；スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBR）などのゴム状材料などが例示できる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0031】

導電剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛；アセチレンブラックなどのカーボンブラック類；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン；アルミニウムなどの金属粉末類；酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；フェニレン誘導体などの有機導電性材料などが例示できる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0032】

正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム（Al）、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。

【0033】

[非水電解質]

非水電解質は、リチウムイオン伝導性を有し、カチオンと、アニオンとを含む。ただし、カチオンは、リチウムイオンとカチオンXとを含み、アニオンは、オキサレート錯体アニオンYを含む。

【0034】

非水電解質は、溶媒を含む電解液（すなわち液状）であってもよいし、ゲル状であってもよいし、固体であってもよい。ゲル状の非水電解質は、液状の非水電解質（電解液）と、マトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。このようなポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、および／またはポリエーテル樹脂等が挙げられる。

【0035】

以下、電解液について、例示的に更に詳細に説明する。

電解液は、例えば、リチウム塩およびオキサレート錯体塩を溶媒に溶解させることにより調製し得る。リチウム塩は、1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。オキサレート錯体塩も、1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。このとき、リチウム塩の一部がオキサレート錯体塩であってもよく、オキサレート錯体塩の少なくとも一部がカチオンXの塩であってもよい。

【0036】

リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（ LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ など）、フッ素含有酸のリチウム塩（ LiPF_6 、 LiPF_2O_2 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 など）、リチウムハライド（ LiCl 、 LiBr 、 LiI など）などが使用できる。

【0037】

リチウム塩として、フッ素含有酸イミドのリチウム塩を用いてもよい。このような塩はフッ素含有イミドアニオンを含む。フッ素含有イミドアニオンとしては、例えば、ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオン（ $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ ）（ FSI とも称される）、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドアニオン（ $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ）（ TFSI とも称される）、ビス（パーフルオロエチルスルホニル）イミドアニオン（ $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ ）などが挙げられる。

【0038】

溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。また、環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）等が挙げられる。溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0039】

溶媒として、他に、環状エーテル類、鎖状エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類などが挙げられる。

【0040】

環状エーテルの例としては、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキササン、1, 4-ジオキササン、1, 3, 5-トリオキササン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

【0041】

鎖状エーテルの例としては、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、0-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

【0042】

電解液におけるリチウム塩、カチオンX、オキサレート錯体アニオンYの含有量は、例えば、NMR、イオンクロマトグラフィー等を用いることにより測定し得る。

【0043】

電解液におけるリチウムイオンの濃度は、例えば、0.5 mol/リットル以上、3.5 mol/リットル以下でもよく、1 mol/リットル以上、2 mol/リットル以下でもよく、1 mol/リットル以上、1.5 mol/リットル以下でもよい。リチウムイオン濃度を上記範囲とすることで、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する電解液を得ることができる。オキサレート錯体アニオンYもリチウム塩の形で電解液に添加され得る。

【0044】

電解液におけるカチオンXの濃度は、例えば、0.01 mol/リットル以上、0.5 mol/リットル以下でもよく、0.05 mol/リットル以上もしくは0.1 mol/リットル以上でもよい。この場合、十分な容量維持率の向上効果が得られる。また、十分なリチウムイオン伝導性が得られる。

【0045】

電解液におけるオキサレート錯体アニオンYの濃度は、例えば、0.5 mol/リットル以下でもよい。この場合、オキサレート錯体アニオンYの分解によるガス発生が顕著に抑制されるとともに、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する電解液を得やすくなる。サイクル特性の向上をより顕著にする観点から、電解液におけるオキサレート錯体アニオンYの濃度を、例えば、0.01 mol/リットル以上としてもよい。

【0046】

リチウムイオン伝導性が更に良好な電解液を得る観点から、例えば、電解液がリチウム塩としてLiPF₆を含む場合には、電解液に含まれるPF₆⁻イオンのモル基準の含有量に対するオキサレート錯体アニオンYのモル基準の含有量の割合を、0.1以上0.5以下としてもよい。

【0047】

[セパレータ]

正極と負極との間には、セパレータを介在させる。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布などを用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましい。

【0048】

[リチウム二次電池]

図3は、本発明の一実施形態に係る円筒型のリチウム二次電池の一例の縦断面図である。

リチウム二次電池100は、捲回式電極群40と、図示しない非水電解質とを含む捲回型電池である。捲回式電極群40は、帯状の正極10、帯状の負極20およびセパレータ30を含む。正極10には正極リード13が接続され、負極20には負極リード23が接続されている。

【0049】

正極リード13は、長さ方向の一端部が正極10に接続されており、他端部が封口板90に接続されている。封口板90は、正極端子15を備えている。負極リード23は、一端が負極20に接続され、他端が負極端子になる電池ケース70の底部に接続されている。電池ケース70は、有底円筒型の電池缶であり、長手方向の一端が開口し、他端の底部が負極端子となる。電池ケース（電池缶）70は、金属製であり、例えば鉄で形成されている。鉄製の電池ケース70の内面には、通常、ニッケルめっきが施されている。捲回式電極群40の上下には、それぞれ樹脂製の上部絶縁リング80および下部絶縁リング60が配置されている。

【0050】

図示例では、巻回型の電極群を備える円筒形のリチウム二次電池について説明したが、この場合に限らず、本実施形態は適用できる。リチウム二次電池の形状は、その用途等に依りて、円筒形の他に、コイン型、角型、シート型、扁平型等の各種形状から適宜選択することができる。電極群の形態も特に限定されず、積層型であってもよい。また、リチウム二次電池の負極以外の構成については、公知のものを特に制限なく利用できる。

【0051】

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[実施例1]

(1) 正極の作製

正極活物質であるリチウム含有複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンと、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) とを所定の質量比で混合し、正極スラリーを調製した。次に、正極集電体であるアルミニウム箔の表面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成した。

【0052】

(2) 負極の作製

電解銅箔 (厚み $10\ \mu\text{m}$) を所定の電極サイズに切断し、負極集電体を得た。

【0053】

(3) 電解液の調製

フルオロエチレンカーボネート (FEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、および、ジメチルエーテル (DME) を $4:1:15$ の体積比で含む混合溶媒に、リチウム塩として LiPF_6 、および、カチオン X とオキサレート錯体アニオン Y との塩としてセシウムジフルオロオキサレートボレート ($\text{CsBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$) (表1では CsFOB と表示する。) を加え、電解液を調製した。電解液における LiPF_6 の濃度は $1.0\ \text{mol/l}$ /リットルとした。電解液における $\text{CsBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ の濃度は $0.1\ \text{mol/l}$ /リットルとした。

【0054】

(4) 電池の作製

各電極にリードタブをそれぞれ取り付け、リードが最外周部に位置するように、セパレータを介して正極および負極を渦巻き状に巻回することにより電極群を作製した。アルミニウム箔をバリア層とするラミネートフィルム製の外装体内に電極群を挿入し、 105°C で2時間真空乾燥した後、電解液を注入し、外装体の開口部を封止して、電池A1を得た。

【0055】

[実施例2]

電解液の調製において、 $\text{CsBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ の代わりにマグネシウムジフルオロオキサレートボレート ($\text{Mg}(\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4))_2$) (表1では MgFOB_2 と表示する。) を用いた。電解液における $\text{Mg}(\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4))_2$ の濃度は $0.1\ \text{mol/l}$ /リットルとした。これ以外については、実施例1と同様にして、電池A2を得た。

【0056】

[比較例1]

電解液の調製において、 $\text{CsBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ の代わりに、 CsPF_6 を用いた。電解液における CsPF_6 の濃度は 0.1 mol/l ／リットルとした。これ以外については、実施例1と同様にして、電池B1を得た。

【0057】

[比較例2]

電解液の調製において、 $\text{CsBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ の代わりに、 $\text{Mg}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_2$ （表1では MgTFSI_2 と表示する。）を用いた。電解液における $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_2$ の濃度は 0.1 mol/l ／リットルとした。これ以外については、実施例1と同様にして、電池B2を得た。

【0058】

[比較例3]

電解液の調製において、 $\text{CsBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ を用いなかった。これ以外については、実施例1と同様にして、電池B3を得た。

【0059】

[評価1]

得られた電池A1、A2、B1～B3について、充放電試験を行った。

充放電試験では、 25°C の恒温槽内において、以下の条件で電池の充電を行った後、20分間休止して、以下の条件で放電を行った。この充電および放電を1サイクルとし、50サイクルの充放電試験を行い、50サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で割った値を容量維持率(%)とした。評価結果を表1に示す。

【0060】

(充電) 0.3 It の電流で電池電圧が 4.1 V になるまで定電流充電を行い、その後、 4.1 V の電圧で電流値が 0.02 It になるまで定電圧充電を行った。

【0061】

(放電) 0.3 It の電流で電池電圧が 2.85 V になるまで定電流放電を行った。

【0062】

【表1】

電池	カチオンX塩		リチウム塩		容量維持率(%)
	種類	濃度 (mol/L)	種類	濃度 (mol/L)	
A1	CsFOB	0.1	LiPF_6	1.0	63.6
A2	MgFOB_2	0.1	LiPF_6	1.0	62.2
B1	CsPF_6	0.1	LiPF_6	1.0	48.5
B2	MgTFSI_2	0.1	LiPF_6	1.0	37.3
B3	なし	—	LiPF_6	1.0	53.1

【0063】

表1において、電解液がカチオンXおよびオキサレート錯体アニオンYの両方を含む場合には、容量維持率が顕著に向上することが理解できる。一方、カチオンXだけを電解液に含ませた電池B1、B2では、カチオンXを含ませない電池B3よりも容量維持率がかえって低下している。

【0064】

[参考例1]

負極活物質である黒鉛と、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)と、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)と、水とを所定の質量比で混合し、負極スラリーを調製した。次に、負極集電体である銅箔の表面に負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の両面に負極合剤層を形成した。

【0065】

上記負極を用いたこと以外、実施例1と同様にして、電池R1を得た。

【0066】

[参考例2]

参考例1の負極を用いたこと以外、比較例3と同様にして、電解液がカチオンXもオキサレート錯体アニオンYも含まない電池R2を得た。

【0067】

[評価2]

得られた電池R1、R2について、評価1と同様に充放電試験を行った。評価結果を表2に示す。

【0068】

【表2】

電池	カチオンX塩		リチウム塩		容量維持率(%)
	種類	濃度 (mol/L)	種類	濃度 (mol/L)	
R1	CsFOB	0.1	LiPF ₆	1.0	96.5
R2	なし	—	LiPF ₆	1.0	95.2

【0069】

表2において、電池R1とR2とで容量維持率に明確な優位差は見られなかった。このことから、電解液がカチオンXおよびオキサレート錯体アニオンYの両方を含むことによる相乗効果は、負極で充電時にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が電解液中に溶解するリチウム二次電池に特有の効果であることが理解できる。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明に係るリチウム二次電池は、サイクル特性に優れるため、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末のような電子機器、ハイブリッド、プラグインハイブリッドを含む電気自動車、太陽電池と組み合わせた家庭用蓄電池などに用いることができる。

【符号の説明】

【0071】

- 10：正極
- 13：正極リード
- 15：正極端子
- 20：負極
- 23：負極リード
- 30：セパレータ
- 40：捲回式電極群
- 60：下部絶縁リング
- 70：電池ケース
- 80：上部絶縁リング
- 90：封口板
- 100：リチウム二次電池

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

正極と、負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解質と、前記正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、を備え、

前記負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に前記リチウム金属が前記非水電解質中に溶解し、

前記非水電解質は、カチオンと、アニオンと、を含み、

前記カチオンは、リチウムイオンを含み、且つ、Na、K、Rb、Cs、Fr、Mg、Ca、Sr、BaおよびAlからなる群より選択される少なくとも1種のカチオンXを含み、

前記アニオンは、オキサレート錯体アニオンYを含む、リチウム二次電池。

【請求項2】

前記オキサレート錯体アニオンYは、 $B(C_2O_4)_2^-$ 、 $BF_2(C_2O_4)^-$ 、 $P(C_2O_4)_3^-$ 、 $PF_2(C_2O_4)_2^-$ 、および $PF_4(C_2O_4)^-$ からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

前記オキサレート錯体アニオンYは、フッ素を含む、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

前記非水電解質中の前記オキサレート錯体アニオンYの濃度は、 0.5 mol/l 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】

前記非水電解質中の前記カチオンXの濃度は、 0.01 mol/l 以上、 0.5 mol/l 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】

前記非水電解質中の前記リチウムイオンの濃度は、 0.5 mol/l 以上、 3.5 mol/l 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】

前記正極は、正極活物質を含む正極合剤層と、正極集電体と、を備え、

前記正極活物質は、リチウムと遷移金属とを含む複合酸化物を含み、

前記正極および前記負極が有するリチウムの合計の量 M_{Li} と、前記正極が有する前記遷移金属の量 M_{TM} とのモル比： M_{Li}/M_{TM} は、1.1以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【書類名】要約書

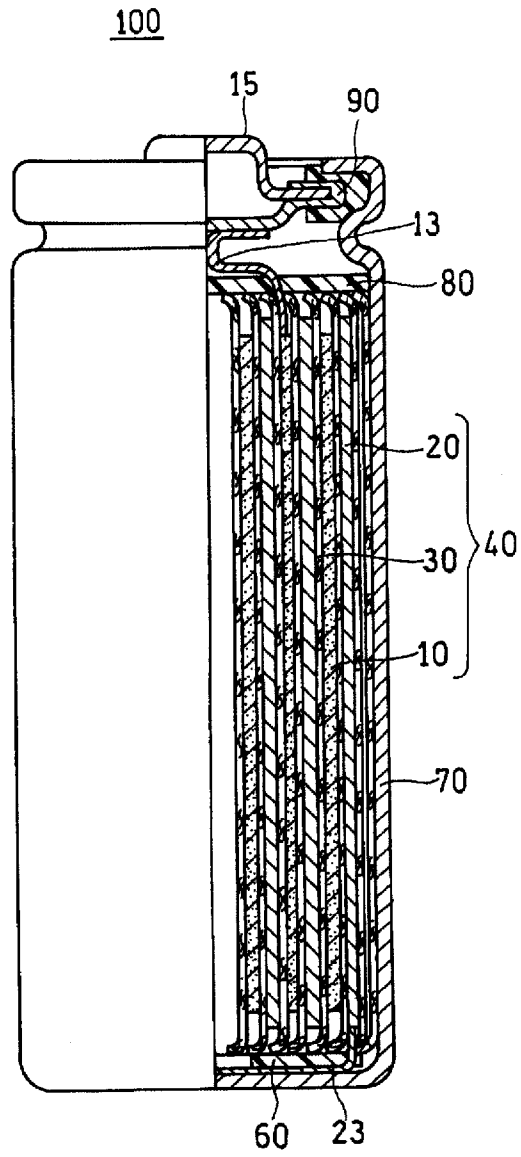
【要約】

【課題】 サイクル特性に優れるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極と、負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解質と、正極と負極との間に配置されるセパレータとを備え、負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が非水電解質中に溶解し、非水電解質は、カチオンと、アニオンとを含み、カチオンは、リチウムイオンを含み、且つ、Na、K、Rb、Cs、Fr、Mg、Ca、Sr、BaおよびAlからなる群より選択される少なくとも1種のカチオンXを含み、アニオンは、オキサレート錯体アニオンYを含む、リチウム二次電池。

【選択図】 図1

【書類名】 図面
【図 1】



出願人履歴

3 1 4 0 1 2 0 7 6

20140903

新規登録

大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号

パナソニックIPマネジメント株式会社