(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7262061号
(P7262061)

(45)発行日　令和5年4月21日(2023.4.21)

(24)登録日　令和5年4月13日(2023.4.13)

(51)国際特許分類

Ｈ０１Ｍ　10/0567(2010.01)	Ｈ０１Ｍ	10/0567	
Ｈ０１Ｍ　10/052(2010.01)	Ｈ０１Ｍ	10/052	
Ｈ０１Ｍ　10/0568(2010.01)	Ｈ０１Ｍ	10/0568	
Ｈ０１Ｍ　4/66　(2006.01)	Ｈ０１Ｍ	4/66	Ａ
Ｈ０１Ｍ　4/525(2010.01)	Ｈ０１Ｍ	4/525	

ＦＩ

請求項の数　9　（全14頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-507423(P2020-507423)
(86)(22)出願日　平成31年2月13日(2019.2.13)
(86)国際出願番号　PCT/JP2019/004947
(87)国際公開番号　WO2019/181278
(87)国際公開日　令和1年9月26日(2019.9.26)
審査請求日　令和3年11月5日(2021.11.5)
(31)優先権主張番号　特願2018-57011(P2018-57011)
(32)優先日　平成30年3月23日(2018.3.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　314012076
パナソニックＩＰマネジメント株式会社
大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号
(74)代理人　110002745
弁理士法人河崎特許事務所
(72)発明者　定兼　拓也
大阪府門真市大字門真１００６番地　パナソニック株式会社内
審査官　小森　利永子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　リチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

正極と、セパレータと、前記セパレータを介して前記正極と対向する負極と、電解液と、を有し、

前記負極には、充電によりリチウム金属が析出し、

前記電解液は、

オキサレート錯体をアニオンとし、リチウムイオンをカチオンとするオキサレート塩、および、

チアゾール環と、前記チアゾール環と一辺を共有する芳香環と、を有する多環式化合物を含み、

前記電解液中の前記オキサレート塩に対する前記多環式化合物の質量割合：多環式化合物／オキサレート塩が０．０２～２である、リチウム二次電池。

【請求項２】

前記多環式化合物は、前記電解液に０．１質量％以上、５質量％以下含まれる、請求項１に記載のリチウム二次電池。

【請求項３】

前記オキサレート塩は、前記電解液に１質量％以上、２０質量％以下含まれる、請求項１または２に記載のリチウム二次電池。

【請求項４】

前記多環式化合物は、ベンゾチアゾールおよびその誘導体の少なくとも一方を含む、請

求項１～３のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。
【請求項５】
前記オキサレート塩は、リチウムジフルオロオキサレートボレートを含む、請求項１～４のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。
【請求項６】
前記負極は、負極集電体を備え、
前記負極集電体は、リチウム金属と反応しない金属材料を備える、請求項１～５のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。
【請求項７】
前記金属材料は、銅または銅合金である、請求項６に記載のリチウム二次電池。
【請求項８】
前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体の表面に形成された正極合剤層と、を備え、
前記正極合剤層は、正極活物質として、ニッケル元素を含む層状岩塩型の複合酸化物を含む、請求項１～７のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。
【請求項９】
前記充電時の電圧は、４．２Ｖより高い、請求項１～８のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。
【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、パソコン、スマートフォン等のＩＣＴ用、車載用、蓄電用等として広く用いられている。このような用途に用いられる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、黒鉛とシリコン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、リチウム二次電池が有望である。リチウム二次電池では、充電時にリチウム金属が負極上に析出し、放電時に当該リチウム金属が電解液中に溶解する。特許文献１は、リチウム金属をアノードとして用いる二次電池に、アニオンとしてオキサレート錯体を含む電解液を用いることを提案している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特表２０１８－５０１６１５号公報
【発明の概要】
【０００５】
特許文献１によれば、サイクル動作による容量の減衰が抑制される。しかし、その効果は十分ではない。
【０００６】
本発明の一側面は、正極と、セパレータと、前記セパレータを介して前記正極と対向する負極と、電解液と、を有し、前記負極には、充電によりリチウム金属が析出し、前記電解液は、オキサレート錯体をアニオンとし、リチウムイオンをカチオンとするオキサレート塩、および、チアゾール環と、前記チアゾール環と一辺を共有する芳香環と、を有する多環式化合物を含む、リチウム二次電池に関する。
【０００７】

本発明のリチウム二次電池は、サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

本実施形態に係るリチウム二次電池は、正極と、セパレータと、セパレータを介して正極と対向する負極と、電解液と、を有する。負極には、充電によりリチウム金属が析出する。負極に析出したリチウム金属は、放電により電解液中にリチウムイオンとして溶解する。

【００１０】

一般にリチウム二次電池では、負極にリチウム金属がデンドライト状に析出し易い。これにより副反応が増加して充放電効率が低下し、サイクル特性が低下することがある。電解液が、オキサレート錯体をアニオンとし、リチウムイオンをカチオンとするオキサレート塩を含む場合、オキサレート錯体であるアニオンとリチウムとの相互作用により、リチウム金属が細かい粒子状で均一に析出し易くなる。よって、デンドライトの生成は抑制され易い。

【００１１】

ところが、オキサレート塩は正極の劣化を促すことが判明した。このメカニズムは明確ではないが、オキサレート塩の分解によって生じるシュウ酸が、正極を劣化させていると考えられる。特に、正極活物質がニッケル（Ｎｉ）を含む層状岩塩型の複合酸化物である場合、正極は劣化し易い。

【００１２】

このオキサレート塩による正極の劣化は、特定の構造を有するチアゾール化合物によって抑制できることが見いだされた。正極の劣化を抑制するチアゾール化合物は、チアゾール環と、チアゾール環と一辺を共有する芳香環と、を有する多環式化合物（以下、多環式チアゾール化合物と称する場合がある。）である。多環式チアゾール化合物が、オキサレート塩による正極の劣化を抑制するメカニズムもまた明確ではない。例えば、リチウム二次電池の充放電により、負極表面には、ＳＥＩ（Solid Electrolyte Interphase）被膜と言われる電解液の成分の分解物による被膜が形成される。このＳＥＩ皮膜が、多環式チアゾール化合物あるいはその分解物を含むことにより、オキサレート塩の過剰な分解が抑制されることが考えられる。これにより、シュウ酸の生成が抑制されて、正極の劣化が抑制される。

【００１３】

すなわち、本実施形態において、電解液は、オキサレート塩と多環式チアゾール化合物とを含む。これにより、負極上におけるデンドライトの生成を抑制しながら、正極の劣化を抑制する。よって、充放電効率が向上し、サイクル特性も向上する。

【００１４】

（オキサレート塩）

オキサレート塩は、オキサレート錯体をアニオンとし、リチウムイオンをカチオンとする。

【００１５】

オキサレート塩は特に限定されず、例えば、ホウ素（Ｂ）およびリン（Ｐ）の少なくとも一方を含んでいてもよい。このようなオキサレート塩としては、リチウムジフルオロオキサレートボレート（$LiBF_2(C_2O_4)$、ＬｉＦＯＢ）、リチウムビスオキサレートボレート（$LiB(C_2O_4)_2$、ＬｉＢＯＢ）、$LiB(CN)_2(C_2O_4)$、$LiPF_4(C_2O_4)$、$LiPF_2(C_2O_4)_2$等が挙げられる。なかでも、デンドライトの生成の抑制効果が高い点で、オキサレート塩はＬｉＦＯＢであってもよい。

【００１６】

電解液中のオキサレート塩の濃度は、１質量％以上、２０質量％以下（０．１モル／リ

ットル以上、２モル／リットル以下）が好ましく、３質量％以上、１０質量％以下がより好ましく、３質量％以上、８質量％以下が特に好ましい。オキサレート塩の濃度がこの範囲であると、リチウム金属がデンドライト状に析出することが抑制され易くなる。

【００１７】

（多環式チアゾール化合物）

多環式チアゾール化合物は、チアゾール環と、チアゾール環と一辺を共有する芳香環と、を有する。

【００１８】

芳香環は特に限定されない。例えば、芳香環は、炭素のみからなる６員環（ベンゼン環）以上の芳香族炭化水素であってもよいし、炭素以外に窒素、酸素、硫黄原子など含む５員環以上のヘテロ環であってもよい。なかでも、ベンゼン環が好ましい。

【００１９】

多環式チアゾール化合物としては、具体的には、ベンゾチアゾールおよびそれらの誘導体等が挙げられる。これらは、単独あるいは２種以上を組み合わせて用いてもよい。誘導体としては、チアゾール環の２位あるいは芳香環に、脂肪族炭化水素基（例えば、Ｃ１～Ｃ４の飽和炭化水素基あるいは不飽和炭化水素基）、芳香族炭化水素基、メルカプト基、ハロゲン元素、水酸基、アルコキシ基、アミノ基が付加している化合物が挙げられる。なかでも、ベンゾチアゾール誘導体としては、チアゾール環の２位に、炭素数Ｃ１またはＣ２の脂肪族炭化水素基が付加された化合物（例えば、２－メチルベンゾチアゾール）が好ましい。

【００２０】

電解液中の多環式チアゾール化合物の濃度は、０．１質量％以上、５質量％以下が好ましく、０．５質量％以上、３質量％以下がより好ましく、０．８質量％以上、１．５質量％以下が特に好ましい。多環式チアゾール化合物の濃度がこの範囲であると、オキサレート塩による正極の劣化が抑制され易くなる。

【００２１】

電解液中のオキサレート塩と多環式チアゾール化合物との質量割合は特に限定されない。オキサレート塩によるデンドライトの生成抑制および正極の劣化抑制を考慮すると、電解液中のオキサレート塩に対する多環式チアゾール化合物の質量割合：多環式チアゾール化合物／オキサレート塩は、０．０２～２が好ましく、０．１～１がより好ましく、０．１～０．５が特に好ましい。

【００２２】

次に、本発明の実施形態に係るリチウム二次電池について詳述する。リチウム二次電池は、例えば、以下のような負極と、セパレータと、正極と、電解液とを備える。

【００２３】

［負極］

負極は、充電時にリチウム金属が析出する電極である。析出するリチウム金属は電解液中のリチウムイオンに由来し、放電により、再び電解液に溶解する。電解液に含まれるリチウムイオンは、電解液に添加したリチウム塩に由来するものであってもよく、充電により正極活物質から供給されるものであってもよく、これらの双方であってもよい。

【００２４】

負極は、例えば、金属リチウムおよび／またはリチウム合金により構成される。あるいは、負極は、リチウム金属と反応しない金属材料で構成される負極集電体を備えていてもよい。この場合、負極集電体に、リチウム金属を含む負極活物質層が形成されてもよい。負極活物質層は、例えば、箔状のリチウム金属の貼り付け、リチウム金属の電析または蒸着等によって形成される。

【００２５】

ただし、電池の完全放電状態において、負極は、実質的に放電可能なリチウム金属を有さなくてもよい。電池の体積エネルギー密度が高まるためである。つまり、負極は、負極集電体を備える一方、完全放電状態において負極活物質層を備えていなくてもよい。この

場合、電池の放電後、負極は負極集電体のみにより構成されており、充電により、負極集電体の表面にリチウム金属が析出して、負極活物質層（リチウム金属層）が形成される。

【００２６】

電池の完全放電状態とは、リチウム二次電池が使用される機器分野での所定の電圧範囲において、最も低い電圧までリチウム二次電池を放電した状態である。完全放電状態において、負極が実質的に放電可能なリチウム金属を有さないことは、下記のようにして調べることが可能である。例えば、完全放電状態のリチウム二次電池を分解して負極を取り出し、エステル等の非水溶媒で洗浄し、乾燥する。得られた負極と、対極としてリチウム金属とを備える試験電池を作製して、負極の放電ができない場合、負極は完全放電状態であるといえる。

【００２７】

負極集電体を構成する金属材料としては、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。金属材料としては、導電性の点で、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％以上が好ましく、８０質量％以上であってもよい。金属材料の形態は、例えば、箔状である。負極集電体の厚みは特に限定されず、例えば、５μｍ～２０μｍである。

【００２８】

［正極］

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを具備する。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。

【００２９】

正極活物質としては、層状岩塩型の複合酸化物を用いることができる。例えば、Li_aCoO_2、Li_aNiO_2、Li_aMnO_2、$Li_aCo_bNi_{1-b}O_2$、$Li_aCo_bM_{1-b}O_c$、$Li_aNi_bM_{1-b}O_c$、$Li_aMn_2O_4$、$Li_aMn_{2-b}M_bO_4$、$LiMPO_4$、Li_2MPO_4F（Ｍは、Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂのうち少なくとも一種である。）が挙げられる。ここで、ａ＝０～１．２、ｂ＝０～０．９、ｃ＝２．０～２．３である。なお、リチウムのモル比を示すａ値は、活物質作製直後の値であり、充放電により増減する。

【００３０】

なかでも、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、$Li_aNi_bM_{1-b}O_2$（Ｍは、Ｍｎ、ＣｏおよびＡｌよりなる群から選択された少なくとも１種であり、０＜ａ≦１．２であり、０．３≦ｂ≦１である。）で表される。高容量化の観点から、０．８５≦ｂ≦１を満たすことがより好ましい。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）：$Li_aNi_bCo_cAl_dO_2$（０＜ａ≦１．２、０．８５≦ｂ＜１、０＜ｃ＜０．１５、０＜ｄ≦０．１、ｂ＋ｃ＋ｄ＝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。

【００３１】

ＮＣＡ以外のニッケル元素を含む層状岩塩型の複合酸化物の具体例としては、リチウム－ニッケル－コバルト－マンガン複合酸化物（$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$等）、リチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物（$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$等）、リチウム－ニッケル－コバルト複合酸化物（$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$等）が挙げられる。

【００３２】

結着剤としては、樹脂材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（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；ポリアクリロニトリル、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て用いてもよい。

【００３３】

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ィスカー類；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て用いてもよい。

【００３４】

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、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。

【００３５】

［電解液］

電解液は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解したリチウム塩と、上記の多環式チアゾール化合物と、を含む。リチウム塩は、上記のオキサレート塩を含む。

【００３６】

電解液におけるオキサレート塩を含む全リチウム塩の濃度は、例えば５質量％以上、２０質量％以下（０．５モル／リットル以上、２モル／リットル以下）が好ましい。全リチウム塩濃度を上記範囲に制御することで、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。ただし、全リチウム塩濃度は上記に限定されない。

【００３７】

オキサレート塩以外のリチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（$LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$など）、フッ素含有酸のリチウム塩（$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$など）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$など）、フルオロスルホン酸のリチウム塩（$LiSO_3F_2$など）、モノフルオロリン酸またはジフルオロリン酸のリチウム塩（$LiPO_2F_2$など）、リチウムハライド（ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩなど）などが使用できる。これら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。なかでも、$LiPF_6$が好ましい。オキサレート塩と$LiPF_6$とを併用することで、良質なＳＥＩ被膜が形成され易くなって、シュウ酸の生成がさらに抑制され易くなる。

【００３８】

リチウム塩としてオキサレート塩および$LiPF_6$を含む場合、オキサレート塩と$LiPF_6$との合計に占めるオキサレート塩の割合は、好ましくは１０質量％以上、６０質量％以下であり、より好ましくは２０質量％以上、４０質量％以下である。

【００３９】

リチウム塩としてオキサレート塩および$LiPF_6$に加え、他のリチウム塩が含まれる場合、リチウム塩に占めるオキサレート塩と$LiPF_6$との合計量の割合は、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましい。リチウム塩に占めるオキサレート塩と$LiPF_6$との合計量の割合を上記範囲に制御することで、サイクル特性に優れた電池が得られ易くなる。

【００４０】

非水溶媒としては、特に限定されないが、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状

カルボン酸エステル、環状スルホン、環状エーテル、鎖状エーテル等が挙げられる。環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等が挙げられる。環状スルホンとしては、スルホラン、メチルスルホラン等が挙げられる。環状エーテルとしては、１，３－ジオキソラン等が挙げられる。鎖状エーテルとしては、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン等が挙げられる。

【００４１】

なかでも、充放電効率が向上する点で、フッ素を含む環状カーボネートが好ましい。フッ素含有環状カーボネートとしては、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。また、負極集電体上での電解液の分布が均一になり易い点で、鎖状カーボネートが好ましく、ＤＭＣ、ＥＭＣがより好ましい。

【００４２】

非水溶媒は、特に、フッ素含有環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒であることが好ましい。特に好ましい電解液は、例えば、ＦＥＣ、ＥＭＣさらにはＤＭＣを含む非水溶媒と、上記の多環式チアゾール化合物と、電解質塩として$LiPF_6$およびオキサレート塩を含む。

【００４３】

［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。

【００４４】

［リチウム二次電池］

以下、本実施形態にかかるリチウム二次電池の構成を、図面を参照しながら説明する。図１は、本発明の一実施形態に係る角形のリチウム二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

【００４５】

電池は、有底角形の電池ケース６と、電池ケース６内に収容された電極群９および電解液（図示せず）とを備えている。電極群９は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群９は、負極、正極、およびセパレータを、平板状の巻芯を中心にして捲回し、巻芯を抜き取ることにより形成される。

【００４６】

リチウム二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と、電解液とが外装体に収容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群など、他の形態の電極群が適用されてもよい。リチウム二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

【００４７】

負極の負極集電体には、負極リード１４の一端が溶接などにより取り付けられている。正極の正極集電体には、正極リード１１の一端が溶接などにより取り付けられている。負極リード１４の他端は、封口板５に設けられた負極端子１３に電気的に接続される。正極リード１１の他端は、正極端子を兼ねる電池ケース６に電気的に接続される。電極群９の上部には、電極群９と封口板５とを隔離するとともに負極リード１４と電池ケース６とを隔離する樹脂製の枠体４が配置されている。そして、電池ケース６の開口部は、封口板５で封口される。

【００４８】
リチウム二次電池は、４．２Ｖより高い電圧で充電されてもよい。このような高電圧で充電する場合であっても、負極におけるデンドライト析出を抑制しながら、正極の劣化も抑制される。よって、良好なサイクル特性が得られる。充電電圧は、４．３Ｖ以上であってもよい。
【００４９】
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。
【００５０】
［実施例１］
（１）正極の作製
リチウムニッケル複合酸化物（$LiNi_{0.8}Co_{0.18}Al_{0.02}O_2$）と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、９５：２．５：２．５の質量比で混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を添加した後、混合機（プライミクス社製、Ｔ．Ｋ．ハイビスミックス）を用いて撹拌し、正極スラリーを調製した。次に、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、密度３．６ｇ／ｃｍ^{3}の正極合剤層が形成された正極（２ｃｍ×４．５ｃｍ）を作製した。
【００５１】
（２）負極の作製
電解銅箔（厚み８μｍ）を２．７ｃｍ×７．７ｃｍの電極サイズに切断して、負極とした。
【００５２】
（３）電解液の調製
ＦＥＣとＥＭＣとＤＭＣとを、ＦＥＣ：ＥＭＣ：ＤＭＣ＝２０：５：７５の容積比で混合した。得られた混合溶媒に、ＬｉＦＯＢを０．５モル／リットル、ベンゾチアゾールを１質量％、$LiPF_6$を１モル／リットルとなるようにそれぞれ溶解させて、電解液を調製した。
【００５３】
（４）電池の作製
上記で得られた正極に、Ａｌ製のタブを取り付けた。上記で得られた負極に、Ｎｉ製のタブを取り付けた。不活性ガス雰囲気中で、正極と負極とをポリエチレン薄膜（セパレータ）を介して渦巻状に捲回し、捲回型の電極体を作製した。得られた電極体を、Ａｌ層を備えるラミネートシートで形成される袋状の外装体に収容し、上記電解液を注入した後、外装体を封止してリチウム二次電池Ｔ１を作製した。
【００５４】
［実施例２］
電解液の調製（３）において、ベンゾチアゾールに替えて２－メチルベンゾチアゾールを添加したこと以外は、実施例１と同様にしてリチウム二次電池Ｔ２を作製した。
【００５５】
［比較例１］
電解液の調製（３）において、ＬｉＦＯＢおよびベンゾチアゾールをいずれも添加しなかったこと以外は、実施例１と同様にしてリチウム二次電池Ｒ１を作製した。
【００５６】
［比較例２］
電解液の調製（３）において、ベンゾチアゾールを添加しなかったこと以外は、実施例１と同様にしてリチウム二次電池Ｒ２を作製した。
【００５７】
［比較例３］
電解液の調製（３）において、ベンゾチアゾールに替えてチアゾールを添加したこと以

外は、実施例１と同様にしてリチウム二次電池Ｒ３を作製した。

【００５８】

［評価］

得られた電池Ｔ１、Ｔ２、電池Ｒ１～Ｒ３について、充放電試験を行い、充放電特性を評価した。

【００５９】

充放電試験では、２５℃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。

【００６０】

（充電）１０ｍＡの電流で電池電圧が４．３Ｖになるまで定電流充電を行い、その後、４．３Ｖの電圧で電流値が１ｍＡになるまで定電圧充電を行った。

【００６１】

（放電）１０ｍＡの電流で電池電圧が２．５Ｖになるまで定電流放電を行った。

【００６２】

上記充電および放電を１サイクルとし、４０サイクルの充放電試験を行った。２０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R_{20}（％）とし、４０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R_{40}（％）とした。評価結果を表１に示す。

【００６３】

【表１】

	負極	オキサレート塩（質量%）	多環式チアゾール化合物①ベンゾチアゾール（質量%）	多環式チアゾール化合物②2-メチルベンゾチアゾール（質量%）	チアゾール（質量%）	容量維持率R_{20}（%）	容量維持率R_{40}（%）
T1	Cu集電体	5	1	0	0	91.8	83.4
T2	Cu集電体	5	0	1	0	94.4	80.5
R1	Cu集電体	0	0	0	0	87.9	75.7
R2	Cu集電体	5	0	0	0	90.4	76.1
R3	Cu集電体	5	0	0	1	92.2	70.8

【００６４】

［実施例３］

負極の作製（２）において、リチウム箔（厚み３００μｍ）を所定の電極サイズに切断して、負極としたこと以外は、実施例１と同様にしてリチウム二次電池Ｔ３を作製し、評価した。評価結果を表２に示す。

【００６５】

［比較例４］

電解液の調製（３）において、ベンゾチアゾールを添加しなかったこと以外は、実施例２と同様にしてリチウム二次電池Ｒ４を作製し、評価した。評価結果を表２に示す。

【００６６】
【表２】

	負極	オキサレート塩（質量％）	多環式チアゾール化合物①（質量％）	容量維持率R_{20}（％）	容量維持率R_{40}（％）
T3	Li金属箔	5	1	96.1	85.0
R4	Li金属箔	5	0	89.3	74.0

【００６７】
表１に示すように、電池Ｔ１およびＴ２は電池Ｒ１～Ｒ３に比較してサイクル特性に優れている。電池Ｔ３も、電池Ｒ４に比較してサイクル特性に優れている。リチウム箔を負極に用いた電池Ｔ３およびＲ４の評価結果（表２）には、正極の劣化がより顕著に表れる。つまり、電池Ｔ３では、多環式チアゾール化合物の添加により、正極の劣化が抑制されていることがわかる。
【産業上の利用可能性】
【００６８】
本発明のリチウム二次電池は、放電容量およびサイクル特性に優れるため、携帯電話、

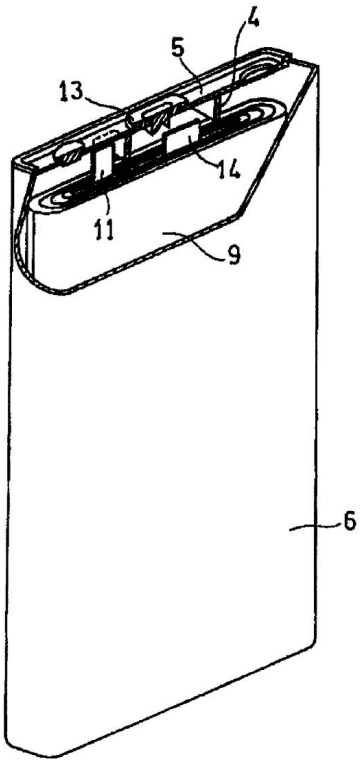
スマートフォン、タブレット端末のような電子機器、ハイブリッド、プラグインハイブリッドを含む電気自動車、太陽電池と組み合わせた家庭用蓄電池などに用いることができる。

【符号の説明】

【００６９】

４：枠体
５：封口板
６：電池ケース
９：電極群、
１１：正極リード
１３：正極端子
１４：負極リード

【図面】
【図１】



フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｈ０１Ｍ　4/38 (2006.01)　　Ｈ０１Ｍ　4/38　Ｚ

(56)参考文献　特表２０１３－５１３９２３（ＪＰ，Ａ）
特表２０１８－５０１６１５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１５／０７３４１９（WO，Ａ１）
特開２００１－２７３９２７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　１０／０５６６－１０／０５６９
Ｈ０１Ｍ　１０／０５２
Ｈ０１Ｍ　４／１３－４／６２
Ｈ０１Ｍ　４／６６