(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/195062 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 6/16 (2006.01) *H01M 4/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066548

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 3 日(03.06.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-112750 2015 年 6 月 3 日(03.06.2015) JP

(71) 出願人: 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 杉岡　優(SUGIOKA, Yu); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 三輪　鐵雄，外(MIWA, Tetsuo et al.); 〒5320002 大阪府大阪市淀川区東三国２丁目３４番４号　コーケンビル５０１号室 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/195062 A1

(54) **Title**: NONAQUEOUS ELECTROLYTE PRIMARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 非水電解液一次電池およびその製造方法

(57) **Abstract**: Provided are: a nonaqueous electrolyte primary battery which is provided with a negative electrode comprising lithium metal or a lithium alloy, and which has improved storage properties at high temperatures and excellent reliability; and a method for producing this nonaqueous electrolyte primary battery. The described problem is solved by a nonaqueous electrolyte primary battery which comprises a negative electrode comprising lithium metal or a lithium alloy, a positive electrode, a separator and a nonaqueous electrolyte solution, and which is characterized in that the nonaqueous electrolyte solution contains at least $LiClO_4$ as an electrolyte, while containing 0.1-5% by mass of $LiB(C_2O_4)_2$.

(57) 要約: 金属リチウムまたはリチウム合金を有する負極を備えた非水電解一次液電池の高温での貯蔵性を改善し、信頼性に優れた非水電解液一次電池と、その製造方法とを提供する。　金属リチウムまたはリチウム合金を有する負極、正極、セパレータおよび非水電解液を有する非水電解液一次電池であって、前記非水電解液は、少なくともＬｉＣｌＯ$_4$を電解質として含有し、かつ、ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$を０．１～５質量%含有することを特徴とする非水電解液一次電池により、前記課題を解決する。

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解液一次電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属リチウムまたはリチウム合金を含有する負極を有し、かつ信頼性に優れた非水電解液一次電池と、その製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 現在、非水電解液を有するリチウム一次電池やリチウムイオン二次電池などの非水電解液電池は、携帯機器の電源のほか、タイヤ内部の圧力センサーの電源のように、高温に晒されかつ大きな振動を受ける用途など、種々の分野で適用されているが、その用途の広がりを受けて、各種の特性の向上を図ることが試みられている。

[0003] 金属リチウムや、リチウム－アルミニウム合金などのリチウム合金を負極活物質とする非水電解液電池において、特にコイン形のリチウム一次電池では、イオン伝導度が高く優れた放電特性を実現することのできるＬｉＣｌＯ$_4$を電解質とする非水電解液が一般に用いられている。しかしながら、電池を高温で貯蔵した場合は、電解液と電極との反応が生じてしまい、電池の膨れなどの問題を生じるため、電池を高温環境下で使用する用途などでは、電解液と電極との反応を抑制する対策が求められている。

[0004] これに対し、正極または負極の表面に被膜を形成することにより、電解液との反応を抑制し、高温貯蔵時の電池の膨れを抑制することのできる添加剤として、プロパンスルトンなどのイオウ系化合物が知られている（特許文献１）。

[0005] しかし、電池の膨れ抑制に充分な効果を生じるように、前記化合物を一定以上の添加量で電解液に含有させた場合、電極表面に形成される被膜が放電反応を阻害してしまい、電池の内部抵抗を上昇させてしまうため、高温貯蔵後に放電特性が低下してしまうという問題が生じやすくなる。

[0006] 一方、特許文献２には、リチウムビスオキサレートボレート〔ＬｉＢ（Ｃ$_2$

$O_4)_2$〕と$LiBF_4$とを、モル比で２：８～５：５の範囲で含有する非水電解液を用いることにより、高温で正極活物質中から電解液に遊離する水分により生じる内部抵抗の上昇や、電解液の分解による内圧の上昇を防ぎ、低温でも高温でも優れた特性の得られる電池を構成できることが開示されている。

[0007] $LiBF_4$は比較的耐熱性に優れた電解質塩であり、$LiB(C_2O_4)_2$を共存させた非水電解液を用いることにより、１００℃程度までの温度範囲においては、貯蔵特性に優れる電池とすることができる。しかし、より高温の環境下では、$LiB(C_2O_4)_2$を含有していても、水分との反応による電池特性の低下が生じやすくなる。

[0008] 従って、より高温の厳しい条件下、例えば、１１０℃以上の高温環境下で電池が貯蔵された場合の特性劣化を防ぐには、更なる検討が必要であった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００４－４７４１３号公報

特許文献2：特開２００６－２６９１７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、金属リチウムまたはリチウム合金を有する負極を備えた非水電解液一次電池の高温での貯蔵性を改善し、信頼性に優れた非水電解液一次電池と、その製造方法とを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 前記目的を達成し得た本発明の非水電解液一次電池は、金属リチウムまたはリチウム合金を有する負極、正極、セパレータおよび非水電解液を有する非水電解液一次電池であって、前記非水電解液は、少なくとも$LiClO_4$を電解質として含有し、かつ、$LiB(C_2O_4)_2$を０．１～５質量％含有する

ことを特徴とするものである。

[0012] また、本発明の非水電解液一次電池の製造方法は、金属リチウムまたはリチウム合金を有する負極、正極、セパレータおよび非水電解液を外装体内部に収容する非水電解液一次電池の製造方法であって、電解質として少なくともＬｉＣｌＯ$_4$を含有し、かつ、ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$を０．１～５質量％含有する非水電解液を用いることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、高温貯蔵時の電池の膨れおよび内部抵抗の上昇を抑制し、信頼性に優れた非水電解液一次電池と、その製造方法とを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の非水電解液一次電池の一例を模式的に表す縦断面図である。

[図2]実施例１、２および比較例１の非水電解液一次電池の高温環境下での信頼性評価結果を表すグラフである。

[図3]実施例１および実施例３～５の非水電解液一次電池の低温での放電特性評価結果を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の非水電解液一次電池は、電解質として少なくともＬｉＣｌＯ$_4$を含有し、かつ、ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$を０．１～５質量％含有する非水電解液を用いて構成する。

[0016] 本発明に係る負極が有する金属リチウムまたはリチウム合金がＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$を含有する非水電解液と接することにより、負極表面に、電解液と負極表面との反応を抑制できる保護被膜が形成される。この保護被膜は、１１０℃以上の高温環境でも有効に作用するため、電池の組み立て時に電池内に持ち込まれた水分などと負極との反応を防ぐことができる。また、前記非水電解液に、ＬｉＣｌＯ$_4$を電解質として含有させることにより、高温環境下でも優れた特性を維持することができ、ガス発生による膨れが少なく、また放電に寄与しないＬｉの酸化物または水酸化物の生成による内部抵抗の上昇が

抑制された、高温環境下でも信頼性に優れた非水電解液一次電池とすることができる。

[0017] なお、負極活物質としてリチウム合金が用いられる場合、リチウム合金を形成するための合金元素（例えばアルミニウム）を電池内でリチウムと反応させてリチウム合金を形成することが一般的である。この場合、一般に粒子または膜の形状で使用される合金元素がリチウムと合金化する際に、体積膨張して微粉化するため、振動などの影響によって活物質が負極から脱離して短絡などの問題が生じやすくなる。

[0018] しかし、本発明の非水電解液一次電池では、ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$を０．１～５質量％の量で含有する非水電解液を用いることによって負極表面に形成される保護被膜が、リチウムと合金元素との電気化学的な反応を抑え、リチウム合金の形成に伴う多量の微粉末の生成を抑制するため、リチウム合金の微粉末が負極から脱離することによって生じ得る短絡などの問題を防止できると推測される。

[0019] 従って、不織布セパレータのように、空隙のサイズが比較的大きく、電極から脱落した活物質の微粉末が空隙を通過しやすいセパレータを用いた場合であっても、負極活物質の微粉化に伴う短絡が生じ難く、耐振動性に優れた非水電解液一次電池を構成できると考えられる。

[0020] 本発明の非水電解液一次電池に係る非水電解液には、有機溶媒に電解質を溶解させたものが使用できる。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、ジグライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）、トリグライム（トリエチレングリコールジメチルエーテル）、テトラグライム（テトラエチレングリコールジメチルエーテル）、メトキシエトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル；γ－ブチロラクトンなどの環状エステル；ニトリル；などが挙げられ、こ

れらのうちの１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。特に、前記のカーボネートとエーテルとを併用することが好ましい。

[0021] 非水電解液溶媒として、カーボネートとエーテルとを併用する場合には、全溶媒中のカーボネートとエーテルとの量比（混合比）は、体積比で、カーボネート：エーテル＝３０：７０～７０：３０とすることが好ましい。

[0022] また、非水電解液溶媒にはニトリルを使用することも好ましい。ニトリルは低粘度であり、かつ高誘電率であることから、これを非水電解液溶媒として用いることで、非水電解液一次電池の負荷特性をより高めることができる。

[0023] ニトリルの具体例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、アクリロニトリルなどのモノニトリル；マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、１，４－ジシアノヘプタン、１，５－ジシアノペンタン、１，６－ジシアノヘキサン、１，７－ジシアノヘプタン、２，６－ジシアノヘプタン、１，８－ジシアノオクタン、２，７－ジシアノオクタン、１，９－ジシアノノナン、２，８－ジシアノノナン、１，１０－ジシアノデカン、１，６－ジシアノデカン、２，４－ジメチルグルタロニトリルなどのジニトリル；ベンゾニトリルなどの環状ニトリル；メトキシアセトニトリルなどのアルコキシ置換ニトリル；などが挙げられる。これらの中でも、アセトニトリルが特に好ましい。

[0024] 非水電解液溶媒にニトリルを使用する場合、非水電解液溶媒全量中のニトリルの含有量は、ニトリルの使用による前記の効果をより良好に確保する観点から、５体積％以上であることが好ましく、８体積％以上であることがより好ましい。ただし、ニトリルは負極のリチウムとの反応性が高いため、ニトリルの使用量をある程度制限して、これらの間での過剰な反応を抑制することが好ましい。よって、非水電解液溶媒全量中のニトリルの含有量は、２０体積％以下であることが好ましく、１７体積％以下であることがより好ましい。

[0025] 非水電解液に溶解させる電解質としては、$LiClO_4$を用いるが、非水電解液中における$LiClO_4$の濃度は、０．３ｍｏｌ／ｌ以上であることが好ましく、０．４ｍｏｌ／ｌ以上であることがより好ましく、また、１ｍｏｌ／ｌ以下であることが好ましく、０．８ｍｏｌ／ｌ以下であることがより好ましく、０．７ｍｏｌ／ｌ以下であることが特に好ましい。

[0026] なお、非水電解液には、必要に応じて、$LiClO_4$以外の電解質を$LiClO_4$と併用することもできる。$LiClO_4$と併用可能な他の電解質としては、例えば、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（n≧１）〔$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$など〕、リチウムイミド塩〔$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$など〕、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiB_{10}Cl_{10}$、低級脂肪酸カルボン酸リチウム、$LiAlCl_4$、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、Ｌｉｌ、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどが挙げられる。

[0027] ただし、$LiClO_4$以外の電解質を$LiClO_4$と併用する場合、$LiClO_4$の特性を阻害しないためには、$LiClO_4$と併用する他の電解質の非水電解液における濃度と、$LiClO_4$の濃度との合計が、１ｍｏｌ／ｌ以下となるように調整することが好ましく、０．８ｍｏｌ／ｌ以下とすることがより好ましい。

[0028] また、$LiB(C_2O_4)_2$を$LiClO_4$と併用することによる電池の高温環境下での信頼性向上効果を良好に確保する観点から、電池に使用する非水電解液における$LiB(C_2O_4)_2$の含有量は、０．１質量％以上とすればよく、０．３質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることが特に好ましい。ただし、電池に使用する非水電解液中の$LiB(C_2O_4)_2$の量が多すぎると、負極表面に形成される$LiB(C_2O_4)_2$由来の被膜が厚くなり、電池の内部抵抗が増大して放電特性が低下する虞がある。よって、このような理由による電池の内部抵抗の増大を抑える観点から、電池に使用する非水電解液における$LiB($

$C_2O_4)_2$の含有量は、５質量％以下とし、３質量％以下であることが好ましく、２質量％以下であることがより好ましく、１．５質量％以下であることが特に好ましい。

[0029] 特に、前記効果をより得られやすくするためには、$LiClO_4$と$LiB(C_2O_4)_2$との割合を一定範囲とすることが好ましく、それらの総量中、$LiB(C_2O_4)_2$の割合が３ｍｏｌ％以上であることが好ましく、５ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、また、２０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、１８ｍｏｌ％以下であることがより好ましい。

[0030] 更に、非水電解液には、必要に応じて、$LiB(C_2O_4)_2$以外の添加剤を含有させることもできる。$LiB(C_2O_4)_2$と併用可能な添加剤としては、１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトンなどの飽和環状スルトン化合物；１，３－プロペンスルトンなどの不飽和環状スルトン化合物；無水マレイン酸、無水フタル酸などの酸無水物；スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリルなどのジニトリル；などが挙げられる。

[0031] なお、飽和環状スルトン化合物および不飽和環状スルトン化合物としては、電解液への溶解性などの点から、５員環～７員環の化合物が好ましく、５員環構造を有するものがより好ましく用いられる。

[0032] ただし、$LiClO_4$および$LiB(C_2O_4)_2$による前述の効果を阻害しないためには、$LiB(C_2O_4)_2$と併用する添加剤の非水電解液中での含有量は、$LiB(C_2O_4)_2$の含有量との合計で、５質量％以下とすることが好ましく、３質量％以下とすることがより好ましい。

[0033] また、非水電解液には、公知のゲル化剤を添加してゲル状としたもの（ゲル状電解質）を用いることもできる。

[0034] 本発明の非水電解液一次電池に係る負極は、金属リチウムまたはリチウム合金を含有するものである。金属リチウムを含有する負極としては、金属リチウム箔をそのまま使用できるほか、金属リチウム箔を集電体の片面または両面に圧着した構造のものを使用することもできる。

[0035] また、リチウム合金を含有する負極としては、リチウム合金箔をそのまま

使用できるほか、リチウム合金箔を集電体の片面または両面に圧着した構造のものを使用することもできる。

[0036] 更に、リチウム合金を含有する負極の場合、金属リチウム箔などで構成されるリチウム層（リチウムを含む層）の表面にリチウム合金を形成するための合金元素を含む層を圧着するなどして積層した積層体を使用し、この積層体を電池内で非水電解液と接触させることで、前記リチウム層の表面にリチウム合金を形成させて負極とすることもできる。このような負極の場合、リチウム層の片面のみに合金元素を含む層を有する積層体を用いてもよく、リチウム層の両面に合金元素を含む層を有する積層体を用いてもよい。前記積層体は、例えば、金属リチウム箔と合金元素で構成された箔とを圧着することで形成することができる。

[0037] また、電池内でリチウム合金を形成して負極とする場合にも集電体を使用することができ、例えば、負極集電体の片面にリチウム層を有し、かつリチウム層の負極集電体とは反対側の面に合金元素を含む層を有する積層体を用いてもよく、負極集電体の両面にリチウム層を有し、かつ各リチウム層の負極集電体とは反対側の面に合金元素を含む層を有する積層体を用いてもよい。負極集電体とリチウム層（金属リチウム箔）とは、圧着などにより積層すればよい。

[0038] リチウム合金を形成するための合金元素としては、アルミニウム、鉛、ビスマス、インジウム、ガリウムなどが挙げられるが、アルミニウムが好ましい。

[0039] 負極とするための前記積層体に係る前記合金元素を含む層には、例えば、これらの合金元素で構成された箔などが使用できる。前記合金元素を含む層の厚みは、１μｍ以上であることが好ましく、３μｍ以上であることがより好ましく、２０μｍ以下であることが好ましく、１２μｍ以下であることがより好ましい。

[0040] 負極とするための前記積層体に係るリチウム層には、例えば、金属リチウム箔などを用いることができる。リチウム層の厚みは、０．１～１．５ｍｍ

であることが好ましい。また、金属リチウムを含有する負極とする場合のリチウム層（その形成に使用する金属リチウム箔）の厚みも、０．１～１．５ｍｍであることが好ましい。

[0041] 負極集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼を素材とするものが挙げられ、その形態としては、平織り金網、エキスパンドメタル、ラス網、パンチングメタル、金属発泡体、箔（板）などが例示できる。集電体の厚みは、例えば、５～１００μｍであることが好ましい。このような集電体の表面には、カーボンペーストや銀ペーストなどのペースト状導電材を塗布しておくことも望ましい。

[0042] 本発明の非水電解液一次電池に係る正極には、例えば、正極活物質、導電助剤、バインダなどを含有する合剤（正極合剤）をペレット状などに成形した成形体や、前記正極合剤からなる層（正極合剤層）を集電体の片面または両面に有する構造のものを使用することができる。

[0043] 正極活物質としては、二酸化マンガン、$Li_xMn_3O_6$（$0<x<2$）、Li_xMnO_2（$0<x<1$）、$Li_xTi_{5/3}O_4$（$4/3\leqq x<7/3$）などのリチウム含有複合酸化物；バナジウム酸化物；ニオブ酸化物；チタン酸化物；二硫化鉄などの硫化物；フッ化黒鉛；などが挙げられる。

[0044] また、正極合剤に係る導電助剤としては、例えば、鱗片状黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラックなどが挙げられ、これらのうちの１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0045] 更に、正極合剤に係るバインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、六フッ化プロピレンの重合体などのフッ素樹脂などが挙げられ、これらのうちの１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0046] 正極は、正極合剤の成形体の場合には、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどを混合して調製した正極合剤を所定の形状に加圧成形することで製造することができる。

[0047] また、正極合剤層と集電体とを有する形態の正極の場合には、例えば、正

極活物質、導電助剤およびバインダなどを水またはＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）などの有機溶媒に分散させて正極合剤含有組成物（スラリー、ペーストなど）を調製し（バインダは溶媒に溶解していてもよい）、これを集電体上に塗布し乾燥し、必要に応じてカレンダ処理などのプレス処理を施す工程を経て製造することができる。

[0048] ただし、正極は、前記の各方法で製造されたものに限定されず、他の方法で製造したものであってもよい。

[0049] 正極に係る正極合剤中の組成としては、正極活物質の量が８０～９０質量％であることが好ましく、導電助剤の含有量が１．５～１０質量％であることが好ましく、バインダの含有量が０．３～１０質量％であることが好ましい。

[0050] 正極合剤の成形体の場合、その厚みは、０．１５～４ｍｍであることが好ましい。他方、正極合剤層と集電体とを有する形態の正極の場合、正極合剤層の厚み（集電体の片面あたりの厚み）は、３０～３００μｍであることが好ましい

[0051] 正極に集電体を用いる場合には、その集電体としては、例えば、ＳＵＳ３１６、ＳＵＳ４３０、ＳＵＳ４４４などのステンレス鋼を素材とするものが挙げられ、その形態としては、平織り金網、エキスパンドメタル、ラス網、パンチングメタル、金属発泡体、箔（板）などが例示できる。集電体の厚みは、例えば、０．０５～０．２ｍｍであることが好ましい。このような集電体の表面には、カーボンペーストや銀ペーストなどのペースト状導電材を塗布しておくことも望ましい。

[0052] 本発明の非水電解液一次電池において、集電体を有する負極（または負極用の積層体）と集電体を有する正極とを使用する場合は、セパレータを介して積層した積層体（積層電極体）や、この積層体を渦巻状に巻回した巻回体（巻回電極体）、更にこの巻回体を横断面が扁平状となるように成形した扁平状巻回体（扁平状巻回電極体）の形で使用することができる。また、正極合剤の成形体からなる正極と、集電体を有しない負極（または負極用の積層

体）とを使用する場合は、これらの間にセパレータを介在させつつ扁平形の電池ケース内に収容して使用することができる。

[0053] セパレータには不織布や微多孔膜（微多孔性フィルム）が使用されるが、その素材としては、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、エチレン－プロピレン共重合体などのポリオレフィンが使用できるほか、電池の用途との関係で耐熱性が要求される場合には、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルコキシエチレン共重合体（ＰＦＡ）などのフッ素樹脂、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリメチルペンテン、ポリアミド、ポリイミド、アラミド、セルロースなども使用することができる。不織布や微多孔膜の素材は、前記例示のもののうちの１種のみをもちいてもよく、２種以上を用いてもよい。また、セパレータとなる不織布や微多孔膜は、前記例示の素材で構成された単層構造のもののほか、例えば、異なる素材で構成された複数枚の不織布や微多孔膜を積層した積層構造のものを用いることもできる。

[0054] セパレータの厚みは、電池のエネルギー密度の低下を抑制する観点から、例えば、５００μｍ以下とすればよく、４５０μｍ以下であることが好ましく、３００μｍ以下であることがより好ましい。ただし、セパレータが薄すぎると、短絡を防止する機能が低下する虞があることから、その厚みは、不織布を用いる場合は、例えば、３０μｍ以上とすればよく、１００μｍ以上であることが好ましく、１５０μｍ以上であることがより好ましい。また、微多孔膜を用いる場合は、１０μｍ以上であることが好ましく、１５μｍ以上であることがより好ましい。

[0055] 本発明の非水電解液一次電池の形態については特に制限はなく、扁平形（コイン形、ボタン形を含む）、ラミネート形、筒形〔円筒形、角形（角筒形）〕など、種々の形態とすることが可能である。また、負極、正極、セパレータおよび非水電解液を内部に収容する外装体（電池ケース）としては、開口を有する金属製の缶（外装缶）と蓋（封口板）を組み合わせて用いたり、

金属ラミネートフィルムを用いたりすることができる。

[0056] 具体的には、外装缶と封口板とをガスケットを介してカシメ封口したり、外装缶と封口板とを溶接して封口したりすることにより、扁平形や筒形の電池を作製することができ、２枚の金属ラミネートフィルムを重ねるか、１枚の金属ラミネートフィルムを折り曲げ、周囲を貼り合わせて封口することにより、ラミネート形の電池を作製することができる。

[0057] なお、カシメ封口を行う形態の外装体を使用する場合、外装缶と封口板との間に介在させるガスケットの素材には、ＰＰ、ナイロンなどを使用できるほか、電池の用途との関係で耐熱性が要求される場合には、ＰＦＡなどのフッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル（ＰＥＥ）、ポリスルフォン（ＰＳＦ）、ポリアリレート（ＰＡＲ）、ポリエーテルスルフォン（ＰＥＳ）、ＰＰＳ、ＰＥＥＫなどの融点が２４０℃を超える耐熱樹脂を使用することもできる。また、電池が耐熱性を要求される用途に適用される場合、その封口には、ガラスハーメチックシールを利用することもできる。

実施例

[0058] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではない。

[0059] 実施例１

＜正極の作製＞

正極活物質である二酸化マンガンと、導電助剤であるカーボンブラックと、バインダであるＰＴＦＥとを、９３：３：４の質量比で混合して調製した正極合剤を成形して、直径１６ｍｍ、厚み１．８ｍｍの正極（正極合剤成形体）を得た。

[0060] ＜負極用積層体の作製＞

厚みが０．６ｍｍのリチウム箔の片面に、厚みが０．０１μｍのアルミニウム箔を圧着し、これを直径１６ｍｍの円形に打ち抜いて、負極用積層体を得た。

[0061] ＜非水電解液の調製＞

ＰＣとＤＭＥとを、体積比１：１で混合した混合溶媒に、ＬｉＣｌＯ$_4$を０．５ｍｏｌ／ｌの濃度で溶解させ、更に１質量％となる量のＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$を添加して、非水電解液を調製した。ＬｉＣｌＯ$_4$とＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$との総量中、ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$の割合は１０ｍｏｌ％であった。

[0062] ＜電池の組み立て＞

前記の正極と負極用積層体と非水電解液とを使用し、セパレータにＰＰＳ製の不織布（厚み１７０μｍ）を使用して、図１に示す構造で、直径２０ｍｍ、高さ３．２ｍｍの非水電解液一次電池を組み立てた。

[0063] 図１は、実施例１の非水電解液一次電池を模式的に表す縦断面図であり、実施例１の非水電解液一次電池１では、正極２が、ステンレス鋼を素材とする外装缶５の内側に収容され、その上にセパレータ４を介して負極３が配置されている。また、負極３は、リチウム層（リチウム箔）側の面で封口板６の内面に圧着されている。なお、図１では図示していないが、負極３のセパレータ４側の表面には、リチウム－アルミニウム合金が形成されている。更に、電池１の内部には非水電解液（図示しない）が注入されている。

[0064] 非水電解液一次電池１において、外装缶５は正極端子を兼ねており、封口板６は負極端子を兼ねている。そして、封口板６は、外装缶５の開口部に、ＰＰＳ製の絶縁ガスケット７を介して嵌合しており、外装缶５の開口端部が内方に締め付けられ、これにより絶縁ガスケット７が封口板６に当接することで、外装缶５の開口部が封口されて電池内部が密閉構造となっている。すなわち、非水電解液一次電池１は、外装缶５と封口板６と、これらの間に介在する絶縁ガスケット７とで形成され、密閉された電池ケース内に、正極２、セパレータ４および負極３を積層した電極体と、非水電解液とが収容されている。

[0065] 実施例２

ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$の添加量を５質量％とした以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液一次電池を作製した。ＬｉＣｌＯ$_4$とＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$との総量

中、ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$の割合は３６ｍｏｌ％であった。

[0066] 比較例１

ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$に代えて１，３－プロパンスルトン（ＰＳ）を２質量％となる量で添加した以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液一次電池を作製した。

[0067] ＜高温環境下での信頼性評価＞

実施例１、実施例２および比較例１の非水電解液一次電池について、１５ｋΩの抵抗を接続して、正極容量に対する放電深度が６０％になるまで放電を行った。放電後の各電池を１２０℃に調整した恒温槽内に入れ、表１に示す時間ごとに各電池の高さを測定し、電池製造直後の高さ（３．２ｍｍ）からの変化量（電池膨れ量）を求めた。

[0068] ＜高温貯蔵後の電池特性評価＞

実施例１、実施例２および比較例１の非水電解液一次電池について、下記の条件で、放電深度が６０％の電池に対する高温貯蔵後の電池特性の評価を行った。

[0069] 実施例１、実施例２および比較例１の各電池について、２０℃の環境下で、初度の内部抵抗および開回路電圧（ＯＣＶ）を測定した。次に、測定後の各電池に１５ｋΩの抵抗を接続して、設計容量の６０％を放電させた。更に、放電深度が６０％になった前記各電池を、１２０℃に調整した恒温槽内に入れて保持し、３２３時間経過した後に各電池を取り出し、放冷後に、２０℃の環境下で、高温貯蔵後の内部抵抗および開回路電圧（ＯＣＶ）を測定した。

[0070] 高温環境下での信頼性評価結果を表１および図２に示し、高温貯蔵後の電池特性の評価結果を表２に示す。図２は、電池製造直後の高さに対する前記変化量の割合の時間変化を表したグラフで、縦軸に電池の膨れの割合を示し、横軸に電池の貯蔵時間を示している。

[0071]

[表1]

貯蔵時間（時間）	電池膨れ量（mm）		
	実施例1	実施例2	比較例1
0	0	0	0
114	0.113	0.114	0.136
203	0.119	0.115	0.164
323	0.136	0.113	1.995
459	0.208	0.119	2.251
616	0.936	0.123	2.250

[0072] [表2]

	初度		放電深度60%、高温貯蔵後	
	内部抵抗（mΩ）	OCV（V）	内部抵抗（mΩ）	OCV（V）
実施例1	8	3.15	25	3.03
実施例2	8	3.20	18	3.04
比較例1	10	3.15	236	0.05

[0073] 表１および図２に示す通り、適量のＬｉＢ（C_2O_4）$_2$を含有する非水電解液を使用した実施例１、２の非水電解液一次電池は、貯蔵時間が経過しても良好に電池膨れが抑制されていたのに対し、ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$に代えてＰＳを含有する非水電解液を使用した比較例１の電池では、貯蔵時間が２０３時間を過ぎたあたりで、電池の膨れ量が急激に増大した。

[0074] また、表２に示す通り、適量のＬｉＢ（C_2O_4）$_2$を含有する非水電解液を使用した実施例１、２の非水電解液一次電池は、高温貯蔵時に特性が低下しやすい放電深度が４０％以上の状態においても、１２０℃の高温環境下での電池の特性低下を抑制することができた。

[0075] 実施例３

ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$の添加量を０．５質量％とした以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液一次電池を作製した。ＬｉＣｌO_4とＬｉＢ（C_2O_4）$_2$との総量中、ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$の割合は６ｍｏｌ％であった。

[0076] 実施例４

ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$の添加量を２質量％とした以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液一次電池を作製した。ＬｉＣｌO_4とＬｉＢ（C_2O_4）$_2$との総量中、ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$の割合は１８ｍｏｌ％であった。

[0077] 実施例５

ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$の添加量を３質量％とした以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして非水電解液一次電池を作製した。ＬｉＣｌO_4とＬｉＢ（C_2O_4）$_2$との総量中、ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$の割合は２５ｍｏｌ％であった。

[0078] ＜低温での放電特性評価＞

実施例１および実施例３～５の非水電解液一次電池について、下記の条件で、－１０℃での放電特性の評価を行った。

[0079] －１０℃の環境下で静置して冷却した後の各電池に５００Ωの抵抗を接続して放電させ、放電開始から５秒後の電池の閉回路電圧（ＣＣＶ）を測定した。

[0080] また、前記測定に用いたのとは別の各電池に対し、それぞれ１５ｋΩの抵抗を接続して、設計容量の４０％を放電させ、実施例１および実施例３～５の電池について、放電深度が４０％になった電池をそれぞれ用意した。そして、放電深度が４０％の電池について、前記と同様にして、－１０℃の環境下でのＣＣＶを測定した。

[0081] 更に、前記測定に用いたのとは別の電池に対し、それぞれ１５ｋΩの抵抗を接続して、設計容量の８０％を放電させ、実施例１および実施例３～５の電池について、放電深度が８０％になった電池をそれぞれ用意した。そして

、放電深度が８０％の電池について、前記と同様にして、－１０℃の環境下でのＣＣＶを測定した。

[0082] －１０℃での放電特性の評価結果を表３および図３に示す。図３は、表３に示す結果を、ＬｉＢ（C_2O_4）$_2$の添加量と、放電開始５秒後のＣＣＶとの関係で表したものである。

[0083] [表3]

	電池に使用した電解液における$LiB(C_2O_4)_2$の添加量（質量%）	低温での放電特性評価 放電開始から5秒後のCCV（V）		
		初度	放電深度40%	放電深度80%
実施例1	1	2.86	2.56	2.19
実施例3	0.5	2.89	2.57	2.21
実施例4	2	2.87	2.56	2.17
実施例5	3	2.83	2.52	2.13

[0084] 表３および図３に示す通り、電池に使用する電解液におけるＬｉＢ（C_2O_4）$_2$の添加量が多くなると、ＣＣＶが低くなり放電特性が低下するため、非水電解液中でのＬｉＢ（C_2O_4）$_2$の含有量は、５質量％以下とすればよく、３質量％以下とすることが望ましい。特に、２質量％以下である場合は、比較的放電深度が浅い場合の放電特性の低下が殆どなくなることから、２質量％以下とすることがより好ましい。

[0085] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の非水電解液一次電池は、放電特性が良好である上に高温環境下での信頼性に優れていることから、こうした特性を生かして、タイヤ内部の圧

力センサーの電源用途などの自動車用途のように、特に高温に曝されやすい用途に好適に用い得るほか、従来から知られている非水電解液電池（一次電池または二次電池）が採用されている各種用途と同じ用途にも適用することができる。

符号の説明

[0087] 1 非水電解液一次電池

2 正極

3 負極

4 セパレータ

5 外装缶

6 封口板

7 絶縁ガスケット

請求の範囲

[請求項1] 金属リチウムまたはリチウム合金を有する負極、正極、セパレータおよび非水電解液を有する非水電解液一次電池であって、

前記非水電解液は、少なくともＬｉＣｌＯ$_4$を電解質として含有し、かつ、ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$を０．１～５質量％含有することを特徴とする非水電解液一次電池。

[請求項2] 前記非水電解液中のＬｉＣｌＯ$_4$の含有量が、０．３～１ｍｏｌ／ｌである請求項１に記載の非水電解液一次電池。

[請求項3] 前記非水電解液におけるＬｉＣｌＯ$_4$とＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$との総量中、ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$の割合が３～２０ｍｏｌ％である請求項１または２に記載の非水電解液一次電池。

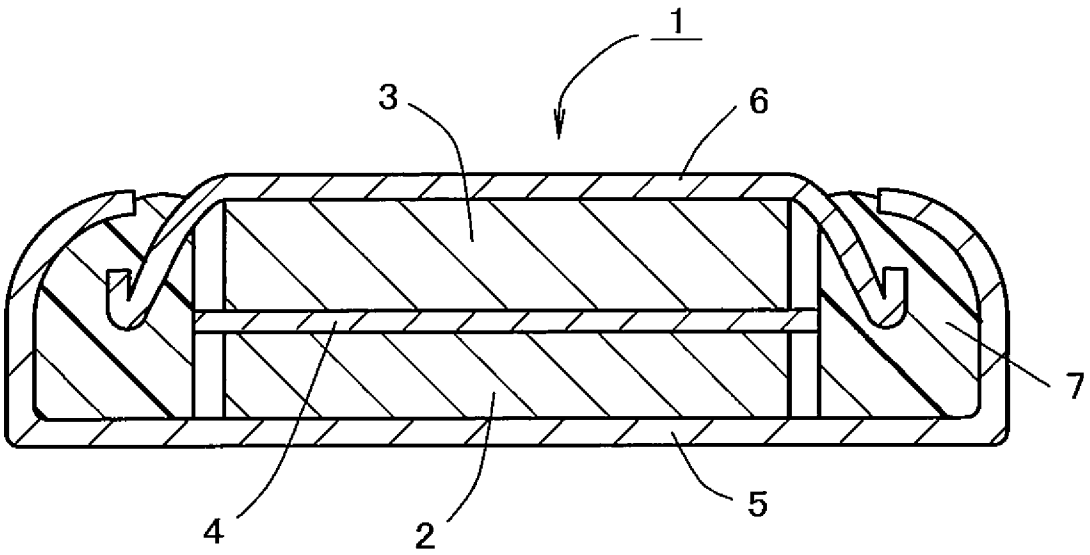
[請求項4] 金属リチウムまたはリチウム合金を有する負極、正極、セパレータおよび非水電解液を外装体内部に収容する非水電解液一次電池の製造方法であって、

電解質として少なくともＬｉＣｌＯ$_4$を含有し、かつ、ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$を０．１～５質量％含有する非水電解液を用いることを特徴とする非水電解液一次電池の製造方法。

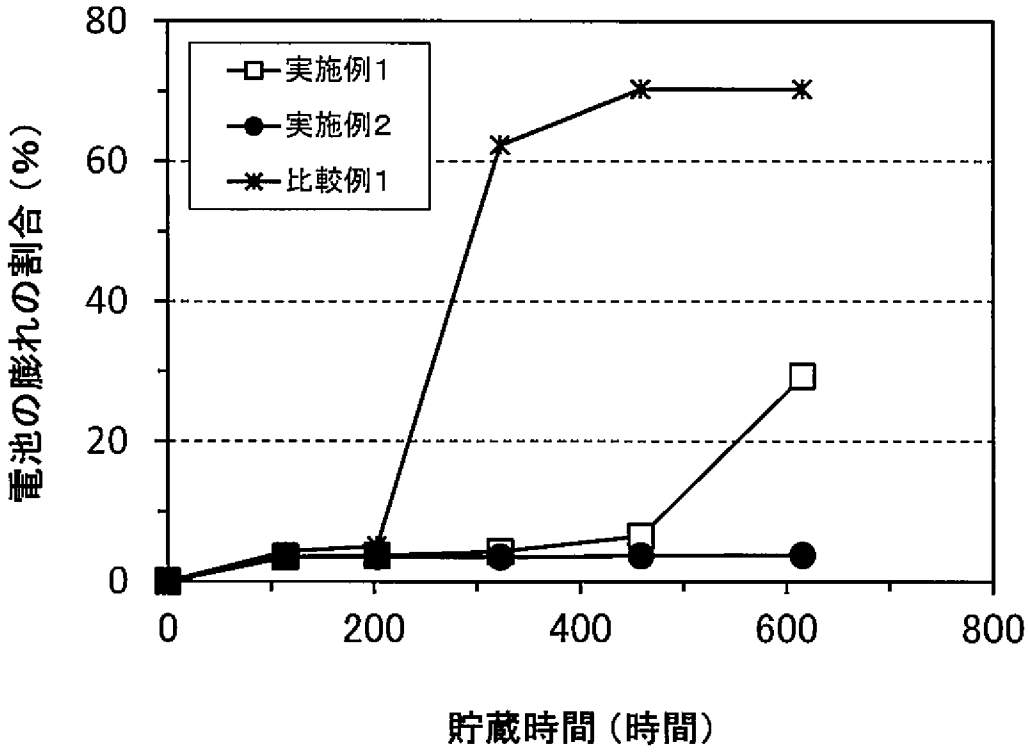
[請求項5] 前記非水電解液中のＬｉＣｌＯ$_4$の含有量が、０．３～１ｍｏｌ／ｌである請求項４に記載の非水電解液一次電池の製造方法。

[請求項6] 前記非水電解液におけるＬｉＣｌＯ$_4$とＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$との総量中、ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$の割合が３～２０ｍｏｌ％である請求項４または５に記載の非水電解液一次電池の製造方法。

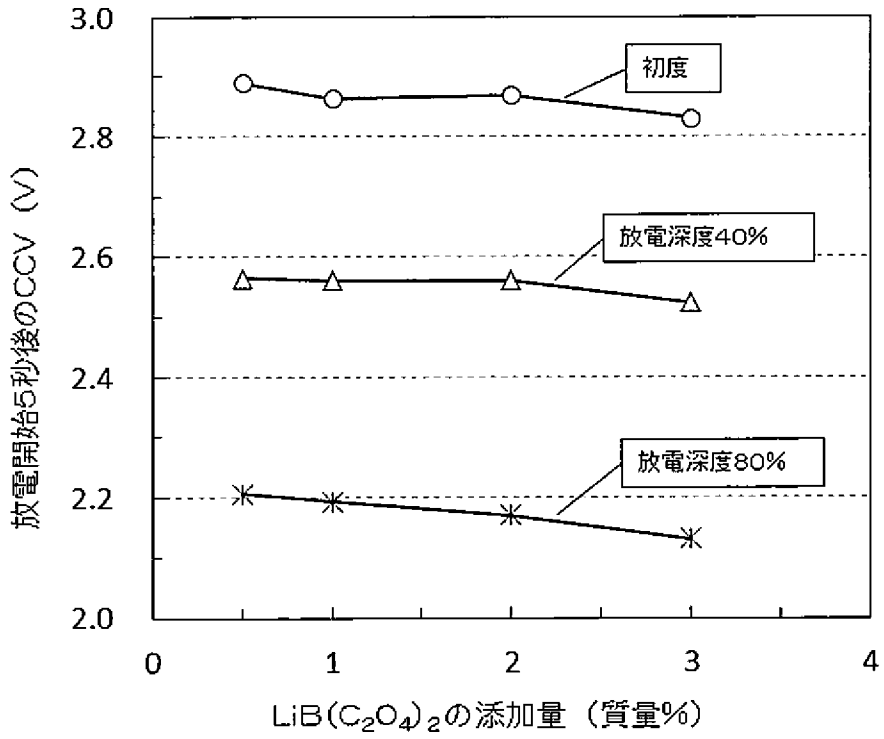
[図1]


1
3
6
7
4
2
5

[図2]


80
60
40
20
0
0
200
400
600
800
実施例1
実施例2
比較例1
電池の膨れの割合（%）
貯蔵時間（時間）

[図3]


3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
0
1
2
3
4
放電開始5秒後のCCV（V）
LiB(C2O4)2の添加量（質量%）
初度
放電深度40%
放電深度80%

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/066548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M6/16(2006.01)i, *H01M4/06*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M6/16, H01M4/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-252681 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), (Family: none)	1-6
A	JP 2011-514628 A (The Gillette Co.), 06 May 2011 (06.05.2011), & US 2009/208849 A1 & WO 2009/101590 A1 & EP 2243180 A & CN 101953002 A	1-6
A	JP 2015-22985 A (FDK Corp.), 02 February 2015 (02.02.2015), (Family: none)	1-6
A	JP 2007-273438 A (Sony Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)	23 August 2016 (23.08.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６６５４８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M6/16(2006.01)i, H01M4/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M6/16, H01M4/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-252681 A（三菱化学株式会社）2009.10.29, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2011-514628 A（ザ　ジレット　カンパニー）2011.05.06, & US 2009/208849 A1 & WO 2009/101590 A1 & EP 2243180 A & CN 101953002 A	1-6
A	JP 2015-22985 A（ＦＤＫ株式会社）2015.02.02,（ファミリーなし）	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１６．０８．２０１６	２３．０８．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３６４１
渡部　朋也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2007-273438 A（ソニー株式会社）2007.10.18,（ファミリーなし）	1-6