

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-133282

(P2018-133282A)

(43) 公開日 平成30年8月23日(2018.8.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 5 0
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2017-27731 (P2017-27731)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成29年2月17日 (2017.2.17)		T D K 株式会社
			東京都港区芝浦三丁目9番1号
		(72) 発明者	長谷川 智彦
			東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株式会社内
		F ターム (参考)	5H029 AJ12 AK01 AL02 AL03 AL06
			AL07 AL11 AL12 AM03 AM05
			AM07 BJ04 HJ02 HJ10
			5H050 AA15 BA16 BA17 CA01 CB02
			CB03 CB07 CB08 CB11 CB12
			HA02 HA10

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】

サイクル経過によるガス発生を抑制することが可能なリチウムイオン二次電池を提供すること。

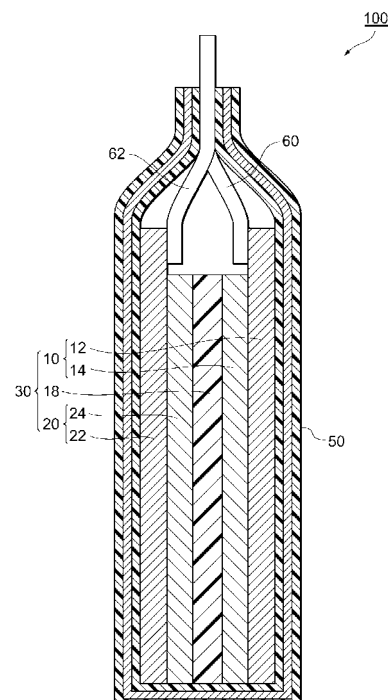
【解決手段】

正極と、負極と、上記正極と上記負極の間に位置するセパレータと、電解液とを備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極が $\text{Li}_a(\text{M})_b(\text{PO}_4)_c$ (ただし、 $\text{M} = \text{VO}$ または V 、かつ、 $0.9 \leq a \leq 3.3$ 、 $0.9 \leq b \leq 2.2$ 、 $0.9 \leq c \leq 3.3$) で表されるリチウムバナジウム化合物を含み、

前記電解液がモノフルオロリン酸塩またはジフルオロリン酸塩から選択される添加剤を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、前記正極と前記負極の間に位置するセパレータと、電解液とを備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極が $\text{Li}_a(\text{M})_b(\text{PO}_4)_c$ (ただし、 $\text{M} = \text{VO}$ または V 、かつ、 $0.9 < a < 3.3$ 、 $0.9 < b < 2.2$ 、 $0.9 < c < 3.3$) で表されるリチウムバナジウム化合物を含み、

前記電解液がモノフルオロリン酸塩またはジフルオロリン酸塩から選択される添加剤を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

10

前記添加剤が前記、電解液中に $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 含まれることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記添加剤がジフルオロリン酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記リチウムバナジウム化合物が LiVOPO_4 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウムイオン二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度であるという特長を有している。

【0003】

従来、リチウムイオン二次電池の正極材料（正極活物質）として LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等の層状化合物や LiMn_2O_4 等のスピネル化合物が用いられてきた。近年では、 LiFePO_4 に代表されるオリビン型構造の化合物が注目されている。オリビン構造を有する正極材料は高温での熱安定性が高く、安全性が高いことが知られている。

30

【0004】

しかし、 LiFePO_4 を用いたリチウムイオン二次電池は、その充放電電圧が 3.5 V 程度と低く、エネルギー密度が低くなるという欠点を有する。そのため、高い充放電電圧を実現し得るリン酸系正極材料として、 LiCoPO_4 や LiNiPO_4 等が提案されている。しかし、これらの正極材料を用いたリチウムイオン二次電池においても、十分な容量が得られていないのが現状である。

【0005】

上記リン酸系正極材料の中でも 4 V 級の充放電電圧を実現し得る化合物として、 LiVOPO_4 や $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の構造を持つバナジウムホスフェート化合物が知られている。しかしながら、これらの化合物ではガス発生が顕著という問題が存在し、特に金属ラミネート外装体を用いた電池では形状安定性が損なわれてしまう課題があった。

40

【0006】

そこで、特許文献 1 では電解液中にフッ酸を加えることで、ガス発生の原因となるバナジウムイオンと反応させ、ガス発生を抑制させることが報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2013 - 229303 号

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、従来技術の方法では未だ諸特性は満足されず、特にラミネート電池で問題となる、サイクル経過によるガス発生の抑制が求められている。

【0009】

本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、サイクル経過によるガス発生を抑制することが可能なリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するため、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、上記正極と上記負極の間に位置するセパレータと、電解液とを備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極が $\text{Li}_a(\text{M})_b(\text{PO}_4)_c$ (ただし、 $\text{M} = \text{VO}$ または V 、かつ、 $0.9 < a < 3.3$ 、 $0.9 < b < 2.2$ 、 $0.9 < c < 3.3$) で表されるリチウムバナジウム化合物を含み、

前記電解液がモノフルオロリン酸塩またはジフルオロリン酸塩から選択される添加剤を含むことを特徴とする。

【0011】

これによれば、上記添加剤は正極上で良好な皮膜を形成するために、正極上での電解液の分解が抑制される。加えて、モノフルオロリン酸アニオンまたはジフルオロリン酸アニオンが正極から溶出するバナジウムイオンをトラップするため、サイクル経過によるガス発生を抑制することができる。

【0012】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記添加剤が、電解液中に $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 含まれることが好ましい。

【0013】

これによれば、添加量として好適であり、サイクル経過によるガス発生を更に抑制することができる。

【0014】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記添加剤がジフルオロリン酸リチウムであることが好ましい。

【0015】

これによれば、添加剤としてより好適であり、サイクル経過によるガス発生を更に抑制することができる。

【0016】

本発明に係るリチウムイオン二次電池はさらに、上記リチウムバナジウム化合物が LiVOPO_4 であることが好ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、サイクル経過によるガス発生を抑制することが可能なリチウムイオン二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本実施形態のリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、図面を参照しながら本発明に係る好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに以下に記載した構成

10

20

30

40

50

要素は、適宜組み合わせることができる。

【0020】

<リチウムイオン二次電池>

図1に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、互いに対向する板状の負極20及び板状の正極10と、負極20と正極10との間に隣接して配置される板状のセパレータ18と、を備える積層体30と、リチウムイオンを含む電解質溶液と、これらを密閉した状態で収容するケース50と、負極20に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出されるリード62と、正極10に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出されるリード60とを備える。

10

【0021】

正極10は、正極集電体12と、正極集電体12上に形成された正極活物質層14と、を有する。また、負極20は、負極集電体22と、負極集電体22上に形成された負極活物質層24と、を有する。セパレータ18は、負極活物質層24と正極活物質層14との間に位置している。

【0022】

<正極>

本発明に係る正極は、 $Li_a(M)_b(PO_4)_c$ （ただし、 $M = VO$ または V 、かつ、 $0.9 \leq a \leq 3.3$ 、 $0.9 \leq b \leq 2.2$ 、 $0.9 \leq c \leq 3.3$ ）で表されるリチウムバナジウム化合物を含むものである。

20

（正極集電体）

正極集電体12は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム又はそれらの合金、ステンレス等の金属薄板（金属箔）を用いることができる。

【0023】

（正極活物質層）

正極活物質層14は、正極活物質、正極用バインダー、および正極用導電助剤から主に構成されるものである。

【0024】

（正極活物質）

本実施形態に係る正極活物質は、 $Li_a(M)_b(PO_4)_c$ （ただし、 $M = VO$ または V 、かつ、 $0.9 \leq a \leq 3.3$ 、 $0.9 \leq b \leq 2.2$ 、 $0.9 \leq c \leq 3.3$ ）で表されるリチウムバナジウム化合物を含む。

30

【0025】

上記正極活物質からは、サイクル経過に伴い、ガス発生の原因であるバナジウムイオンが溶出する。このため、本実施形態に係る電解液と組み合わせた際に、サイクル経過によるガス発生の抑制効果が得られる。

【0026】

本実施形態に係る正極活物質はさらに、 $LiVOPO_4$ であることが好ましい。

【0027】

（正極用バインダー）

正極用バインダーとしては、正極活物質同士を結合すると共に、正極活物質層14と正極用集電体12とを結合している。バインダーは、上述の結合が可能なものであればよく、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）等のフッ素樹脂や、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等を用いてもよい。また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン、ポリチオフエン、ポリアニリン等が挙げられる。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物と、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 等のリチウム塩とを複合化させたもの等が挙げられる。

40

50

【0028】

正極活物質層14中のバインダーの含有量は特に限定されないが、添加する場合には正極活物質の質量に対して0.5～5質量部であることが好ましい。

【0029】

(正極用導電助剤)

正極用導電助剤としては、正極活物質層14の導電性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、黒鉛、カーボンブラック等の炭素系材料や、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

【0030】

10

<負極>

(負極集電体)

負極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、銅等の金属薄板(金属箔)を用いることができる。

【0031】

(負極活物質層)

負極活物質層24は、負極活物質、負極用バインダー、および負極用導電助剤から主に構成されるものである。

【0032】

20

(負極活物質)

負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)を可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質を使用できる。例えば、グラファイト、ハードカーボン等の炭素系材料、酸化シリコン(SiO_x)金属シリコン(Si)等の珪素系材料、チタン酸リチウム(LTO)等の金属酸化物、リチウム、スズ、亜鉛等の金属材料が挙げられる。

【0033】

負極活物質として金属材料を用いない場合、負極活物質層24は更に、負極用バインダーおよび負極用導電助剤を含んでいてもよい。

【0034】

30

(負極用バインダー)

負極用バインダーとしては特に限定は無く、上記で記載した正極用バインダーと同様のものを用いることができる。

【0035】

(負極用導電助剤)

負極用導電助剤としては特に限定は無く、上記で記載した正極用導電助剤と同様のものを用いることができる。

【0036】

<電解液>

本実施形態に係る電解液は、モノフルオロリン酸塩またはジフルオロリン酸塩から選択される添加剤を含むものである。

40

【0037】

これによれば、上記添加剤は正極上で良好な皮膜を形成するために、正極上での電解液の分解が抑制される。加えて、モノフルオロリン酸アニオンまたはジフルオロリン酸アニオンが正極から溶出するバナジウムイオンをトラップするため、サイクル経過によるガス発生を抑制することができる。

【0038】

本実施形態に係る電解液はさらに、上記添加剤が、電解液中に $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 含まれることが好ましい。

【0039】

50

これによれば、添加量として好適であり、サイクル経過によるガス発生をさらに抑制す

ることができる。

【0040】

本実施形態に係る電解液はさらに、上記添加剤がジフルオロリン酸リチウムであることが好ましい。

【0041】

これによれば、添加剤としてより好適であり、サイクル経過によるガス発生をさらに抑制することができる。

【0042】

(溶媒)

電解液の溶媒としては、一般にリチウムイオン二次電池に用いられている溶媒であれば特に限定はなく、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)等の環状カーボネート化合物、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等の鎖状カーボネート化合物、 γ ブチロラクトン等の環状エステル化合物、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸エチル、酢酸エチル等の鎖状エステル化合物、等を任意の割合で混合して用いることができる。

【0043】

(電解質)

電解質は、リチウムイオン二次電池の電解質として用いられるリチウム塩であれば特に限定は無く、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビスオキサレートボラート等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 等の有機酸陰イオン塩等を用いることができる。

【0044】

以上、本発明に係る好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0045】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより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。

【0046】

[実施例1]

(正極の作製)

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 70質量部、リチウムバナジウム化合物として LiVOPO_4 15質量部、カーボンブラック5質量部、PVDF 10質量部をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させ、正極活物質層形成用のスラリーを調整した。このスラリーを、厚さ20 μm のアルミ金属箔の一面に、正極活物質の塗布量が9.0 mg/cm^2 となるように塗布し、100℃で乾燥することで正極活物質層を形成した。その後、ローラープレスによって加圧成形し、正極を作製した。

【0047】

(負極の作製)

天然黒鉛90質量部、カーボンブラック5質量部、PVDF 5質量部をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させ、負極活物質層形成用のスラリーを調整した。上記スラリーを、厚さ20 μm の銅箔の一面に、負極活物質の塗布量が6.0 mg/cm^2 となるように塗布し、100℃で乾燥することで負極活物質層を形成した。その後、ローラープレスによって加圧成形し、負極を作製した。

【0048】

(電解液の作製)

体積比で $\text{EC}/\text{DEC}=3/7$ となるように混合し、これに1 mol/L の濃度となるように LiPF_6 を溶解させた。その後、この溶液に対し、添加剤としてジフルオロリン酸リチウム(LiPO_2F_2)を1.0 $\times 10^{-2}$ mol/L の濃度となるように添加し、電解液を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製した正極および負極と、それらの間にポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを挟んでアルミラミネートパックに入れた。このアルミラミネートパックに、上記で作製した電解液を注入した後、真空シールし、評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 5 0 】

(5 0 0 サイクル後ガス発生量の測定)

上記で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、二次電池充放電試験装置 (北斗電工株式会社製) を用い、充電レート 1 . 0 C (2 5 で定電流充電を行ったときに 1 時間で充電終了となる電流値) の定電流充電で電池電圧が 4 . 2 V となるまで充電を行い、放電レート 1 . 0 C の定電流放電で電池電圧が 2 . 8 V となるまで放電を行った。上記充放電終了後、アルミラミネートパックの一部に切れ込みを入れてガス抜きを行い、再び真空シールした。この電池の体積をアルキメデス法にて測定し、サイクル試験前の電池体積 V_1 を求めた。

10

【 0 0 5 1 】

上記で電池体積 V_1 を求めた電池を、再び二次電池充放電試験装置を用い、充電レート 1 . 0 C の定電流充電で電池電圧が 4 . 2 V となるまで充電を行い、放電レート 1 . 0 C の定電流放電で電池電圧が 2 . 8 V となるまで放電を行った。上記充放電を 1 サイクルとカウントし、5 0 0 サイクルの充放電を行った。その後、再びアルキメデス法にて電池体積を測定し、5 0 0 サイクル後の電池体積 V_2 を求めた。

20

【 0 0 5 2 】

上記で求めた体積 V_1 、 V_2 から、式 (3) に従い、5 0 0 サイクル後のガス発生量 V を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

$$V = V_2 - V_1 \quad \cdots (3)$$

【 0 0 5 3 】

[実施例 2 ~ 5]

電解液の作製で用いた添加剤の添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 2 ~ 5 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

30

【 0 0 5 4 】

[実施例 6 ~ 1 0]

電解液の作製で用いた添加剤および添加量を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 6 ~ 1 0 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。ここで、 Li_2PO_3F はモノフルオロリン酸リチウムである。

【 0 0 5 5 】

[実施例 1 1 ~ 1 2]

正極の作製で用いたリチウムバナジウム化合物を、表 1 に示した通りに変更した以外は実施例 1 と同様として、実施例 1 1 および 1 2 の評価用のリチウムイオン二次電池を作製した。

40

【 0 0 5 6 】

[比較例 1]

表 1 の通り、電解液の作製で添加剤を加えなかったこと以外は実施例 1 と同様として、比較例 1 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 5 7 】

実施例 2 ~ 1 2、および比較例 1 で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、実施例 1 と同様に、5 0 0 サイクル後ガス発生量の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

実施例 1 ~ 1 2 はいずれも、添加剤を加えなかった比較例 1 に対し、5 0 0 サイクル後ガス発生量が抑制された。また、実施例 4 および 5 の結果から、添加剤の添加利用を最適化することで、5 0 0 サイクル後ガス発生量をより抑制する効果が得られることが確認さ

50

れた。さらに、実施例 6 ~ 10 の結果から、添加剤として LiPO_2F_2 を用いると、500 サイクル後ガス発生量をより抑制する効果が得られることが確認された。

【0059】

また、実施例 11 および 12 の結果から、リチウムバナジウム化合物として、 LiVOPO_4 を用いると、500 サイクル後ガス発生量をより抑制する効果が得られることが確認された。

【0060】

【表 1】

	リチウムバナジウム化合物	添加剤	添加量 [mol/L]	V [mL]
実施例1	LiVOPO_4	LiPO_2F_2	1.0×10^{-2}	0.33
実施例2	LiVOPO_4	LiPO_2F_2	1.0×10^{-3}	0.32
実施例3	LiVOPO_4	LiPO_2F_2	3.0×10^{-1}	0.35
実施例4	LiVOPO_4	LiPO_2F_2	3.1×10^{-1}	0.76
実施例5	LiVOPO_4	LiPO_2F_2	4.0×10^{-1}	0.77
実施例6	LiVOPO_4	$\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$	1.0×10^{-2}	0.42
実施例7	LiVOPO_4	$\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$	1.0×10^{-3}	0.41
実施例8	LiVOPO_4	$\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$	3.0×10^{-1}	0.45
実施例9	LiVOPO_4	$\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$	3.1×10^{-1}	0.89
実施例10	LiVOPO_4	$\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$	4.0×10^{-1}	0.86
実施例11	LiVPO_4	LiPO_2F_2	1.0×10^{-2}	0.49
実施例12	$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	LiPO_2F_2	1.0×10^{-2}	0.49
比較例1	LiVOPO_4	—	—	1.25

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明により、サイクル経過によるガス発生を抑制することが可能なリチウムイオン二次電池が提供される。

【符号の説明】

【0062】

10 ... 正極、12 ... 正極集電体、14 ... 正極活物質層、18 ... セパレータ、20 ... 負極、22 ... 負極集電体、24 ... 負極活物質層、30 ... 積層体、50 ... ケース、60, 62 ... リード、100 ... リチウムイオン二次電池。

40

【 図 1 】

