

(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
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

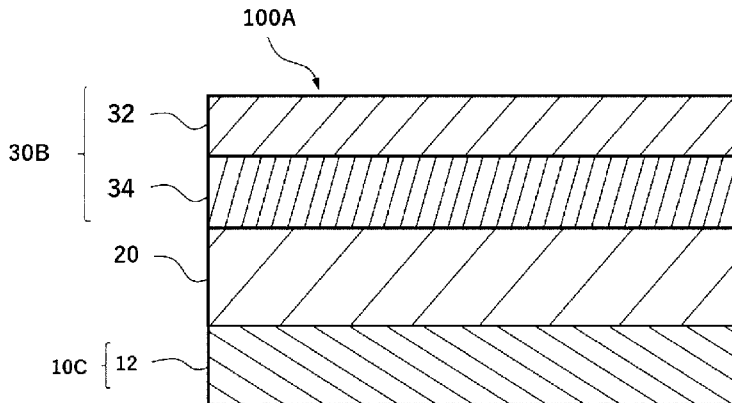
WO 2024/252593 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/021245
- (22) 国際出願日: 2023年6月7日(07.06.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: Tera Watt Technology 株式会社(TERAWATT TECHNOLOGY K.K.) [JP/JP]; 〒2260026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259-3 東工大横浜ベンチャープラザW301 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 大山 剛輔(OYAMA, Gosuke); 〒2260026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259-3 東工大横浜ベンチャープラザW301 Tera Watt Technology 株式会社内 Kanagawa (JP). 瀧本 一樹(TAKIMOTO, Kazuki); 〒2260026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259-3 東工大横浜ベンチャープラザW301 Tera Watt Technology 株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム2次電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a lithium secondary battery that achieves both high safety and excellent high-temperature performance stability. The present invention pertains to a lithium secondary battery comprising: a positive electrode having a positive electrode current collector and a positive electrode active material layer; a negative electrode having a negative electrode current collector; an electrolyte solution; and a separator, wherein the positive electrode current collector and/or the negative electrode current collector have a current collector film including a resin layer containing polyethylene terephthalate and a metal layer disposed on both surfaces of the resin layer, the positive electrode active material layer contains at least one compound represented by general formula: $\text{Li}_z\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_{2+\alpha}$ (where $0.5 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.9 \leq z \leq 1.3$, $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$, and M is at least one element selected from the group consisting of Mn, Al, V, Mg, Mo, Nb, Ti, Zr, Fe, Cu, Cr, Zn, F, and B), and the electrolyte solution contains a chain carbonate and/or a chain ether, a vinylene

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

carbonate, and a lithium difluorophosphate.

(57) 要約: 本発明は、高い安全性及び高温における優れた性能安定性を両立させるリチウム2次電池を提供する。本発明は、正極集電体と正極活物質層とを有する正極と、負極集電体を有する負極と、電解液と、セパレータとを有し、前記正極集電体及び/又は前記負極集電体が、ポリエチレンテレフタレートを含む樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムを有し、前記正極活物質層が、一般式: $Li_zNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2+\alpha}$ (ただし、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。) で表される化合物を1種以上含み、前記電解液が、鎖状カーボネート及び/又は鎖状エーテル、ビニレンカーボネート、並びにジフルオロリン酸リチウムを含む、リチウム2次電池に関する。

明 細 書

発明の名称：リチウム2次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム2次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、太陽光又は風力等の自然エネルギーを電気エネルギーに変換する技術が注目されている。これに伴い、安全性が高く、かつ多くの電気エネルギーを蓄えることができる蓄電デバイスとして、様々な2次電池が開発されている。

[0003] その中でも、正極及び負極の間をリチウムイオンが移動することで充放電を行うリチウム2次電池は、高電圧及び高エネルギー密度を示すことが知られている。典型的なりチウム2次電池として、正極及び負極にリチウム元素を保持することのできる活物質を有し、当該正極活物質及び負極活物質の間でのリチウムイオンの授受によって充放電をおこなうリチウムイオン2次電池（LIB：Lithium-ion battery）が知られている。

[0004] 例えば、特許文献1には、アノードと、カソードと、アノードおよびカソードの間に設けられた、少なくとも一つのセパレーターと、電解物と、アノードおよびカソードのうち、少なくとも一方に接触する、少なくとも一つの薄膜状の集電体と、少なくとも一つの薄膜状の集電体に取り付けられた、少なくとも一つのタブと、を備え、タブは、接続手段を介して、集電体に取り付けられ、接続手段は、タブの露出面および薄膜状の集電体の間を、電氣的に接続し、アノードおよびカソードのうち、いずれか一方は、薄膜状の集電体の少なくとも一部およびセパレーターの間を介在し、集電体は、非導電材料基材を覆う導電材を備え；蓄電装置の動作電圧において、短絡時に、集電体は伝導を停止し、電圧は、少なくとも2.0ボルトである、ことを特徴とする、蓄電装置が開示されている。

[0005] また、特許文献2には、絶縁層を導電層で挟んだ多層構造を有する集電体

であって、その端部を2回以上同方向に折り返した折り返し領域を有し、折り返し領域において絶縁層を挟む各導電層が互いに電氣的に接続されており、折り返し領域を形成する集電体端部の内面同士が、離間している、または、一部で接触していることを特徴とする、集電体が開示されている。

[0006] また、特許文献3には、活物質を結着材を介して集電体に付着させてなる正極および負極を備えるリチウムイオン二次電池において、正極および負極のうち少なくとも一方の集電体が、電池の異常発熱時に溶融する樹脂からなる低融点層と、低融点層と活物質との間に介在し活物質と電荷のやり取りを行う金属層と、を備えていることを特徴とするリチウムイオン二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表2022-527140号公報

特許文献2：特開2013-016321号公報

特許文献3：特開平11-102711号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 安全性や軽量性の観点から、特許文献1～3に記載の集電体において、樹脂フィルムの両面に金属層が形成された集電体フィルムが用いられており、該樹脂フィルムの材料としては、機械的特性及び加工性に優れるポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましい。

[0009] しかしながら、充電状態のリチウム2次電池を高温下で保存している際に、電解液成分である鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテルとPETが化学反応し、リチウム2次電池の性能が劣化するという問題が発生することを見出した。特に、ニッケル比率が一定以上に高い正極活物質を用いた場合に、上記劣化が顕著になるという問題が発生することを見出した。

[0010] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、リチウム2次電池にお

いて、高い安全性、高温における優れた性能安定性を有するリチウム2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

- [0011] 本発明の一実施形態に係るリチウム2次電池は、正極集電体と正極活物質層とを有する正極と、負極集電体を有する負極と、電解液と、セパレータとを有し、上記正極集電体及び／又は上記負極集電体が、ポリエチレンテレフタラートを含む樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムを有し、上記正極活物質層が、一般式： $Li_zNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。）で表される化合物を1種以上含み、上記電解液が、鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテル、ビニレンカーボネート、並びにジフルオロリン酸リチウムを含む。
- [0012] 本発明者らは、リチウム2次電池において、正極集電体及び／又は負極集電体が、ポリエチレンテレフタラートを含む樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムを有することにより、高い安全性を有することを見出した。また、正極活物質層が、一般式： $Li_zNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。）で表される化合物を1種以上含み、電解液が、鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテルを含む場合であっても、電解液が、ビニレンカーボネート及びジフルオロリン酸リチウムを含むことにより、充電状態のリチウム2次電池を高温下で保存している際であっても、電解液成分である鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテルとPETが化学反応することを抑制し、リチウム2次電池の高い性能を維持できることを見出した。よって、上述した各成分がリチウム2次電池の高い安全性、高

温における優れた性能安定性を両立させると推測される。但し、その要因は上述のものに限定されない。

[0013] 本発明の一実施形態に係るリチウム2次電池において、好ましくは、上記正極活物質層が、一般式： $Li_zNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.7 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。）で表される化合物を1種以上含む。そのような態様によれば、リチウム2次電池は、高温における優れた性能安定性を有する傾向にある。

[0014] 本発明の一実施形態に係るリチウム2次電池において、好ましくは、上記電解液が、上記鎖状カーボネートを含み、上記鎖状カーボネートが、エチルメチルカーボネート及び／又はジメチルカーボネートを含む。そのような態様によれば、リチウム2次電池は、高温におけるより優れた性能安定性を有する傾向にある。

[0015] 本発明の一実施形態に係るリチウム2次電池において、好ましくは、上記ビニレンカーボネートの含有量が、上記電解液の総量に対して、0.1～5.0質量%であり、上記ジフルオロリン酸リチウムの含有量が、上記電解液の総量に対して、0.1～5.0質量%である。そのような態様によれば、リチウム2次電池は、高温におけるより優れた性能安定性を有する傾向にある。

[0016] 本発明の一実施形態に係るリチウム2次電池において、好ましくは、上記電解液が、六フッ化リン酸リチウム及び／又はリチウムビス（フルオロスルホン）イミドを更に含む。そのような態様によれば、リチウム2次電池は、高温におけるより優れた性能安定性を有する傾向にある。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、高い安全性及び高温における優れた性能安定性を両立させるリチウム2次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一の実施形態に係るリチウム2次電池の概略断面図の一例である。

[図2]本発明の一の実施形態に係る正極の概略断面図の一例である。

[図3]本発明の一の実施形態に係る負極の概略断面図の一例である。

[図4]本発明の一の実施形態に係るリチウム2次電池の概略断面図の他の例である。

[図5]本発明の一の実施形態に係る負極の概略断面図の他の例である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右などの位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0020] 1. リチウム2次電池

本実施形態のリチウム2次電池の種類としては、リチウムの酸化還元反応により充放電が行われるものであれば特に限定されないが、例えば、アノードフリー型リチウム2次電池、リチウムイオン電池、リチウム金属電池、リチウム硫黄電池、リチウム酸素電池、リチウム空気電池等が挙げられる。

[0021] 本実施形態のリチウム2次電池が有する電池の形状は、特に限定されず、例えば、シート型、積層シート型、薄型形状、有底筒型形状、有底角型形状等であってもよい。本実施形態による効果を一層有効かつ確実に奏する観点からは、シート型、積層シート型、又は薄型形状であることが好ましい。

[0022] 以下、必要に応じて、本実施形態のリチウム2次電池の一例であるアノードフリー型リチウム2次電池（以下、単に「アノードフリー型電池」や「AFB」ともいう。）を例として、本実施形態のリチウム2次電池について詳説する。

[0023] [アノードフリー型リチウム２次電池]

図１は、本発明の一実施形態に係るアノードフリー型リチウム２次電池の断面構造の一例を示す図である。

[0024] 図１に示す本発明の一実施形態に係るアノードフリー型リチウム２次電池１００Ａは、正極集電体３２と正極活物質層３４とを有する正極３０Ｂと、負極集電体１２を有する負極１０Ｃと、電解液と、セパレータ２０とを有し、上記正極集電体３２及び／又は上記負極集電体１２が、ポリエチレンテレフタレートを含む樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムを有し、上記正極活物質層３４が、一般式： $Li_zNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、 M は、 Mn 、 Al 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 、 Ti 、 Zr 、 Fe 、 Cu 、 Cr 、 Zn 、 F 、及び B からなる群より選ばれる１種以上の元素である。）で表される化合物を１種以上含み、上記電解液が、鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテル、ビニレンカーボネート、並びにジフルオロリン酸リチウムを含む。なお、アノードフリー型リチウム２次電池１００Ａを含む、本実施形態のリチウム２次電池を、リチウム２次電池１００と称する。

[0025] 図２に示すように、正極活物質層３４を、正極集電体３２の少なくとも一面に形成して正極３０Ｂとしてもよく、図示しないが、正極活物質層３４を、正極集電体３２の両面に形成して正極３０としてもよい。なお、本明細書において、正極３０Ｂを含む、本実施形態の正極を、正極３０と称する。

[0026] 図３に示すように、負極活物質層１４を有さず、負極集電体１２のみからなる負極１０Ｃを含む、本実施形態の負極を、負極１０と称する。

[0027] 図２は、正極集電体３２が、樹脂層３２０と、当該樹脂層３２０の両面に設けられた金属層３２２とを備えるが、正極集電体３２は、樹脂層３２０を有さずに金属層３２２を有してもよい。また、図３では、負極集電体１２が、樹脂層１２０と、当該樹脂層１２０の両面に設けられた金属層１２２とを備えるが、負極種電体１２は、樹脂層１２０を有さずに金属層１２２を有し

てもよい。また、正極集電体 3 2 及び負極集電体 1 2 の少なくとも一方は、樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルム（以下、単に「集電体フィルム」ともいう。）を有する。

[0028] 正極集電体及び／又は負極集電体が、集電体フィルムを有する場合、過充電状態や高温状態で異常発熱が発生した場合等に樹脂層が熔融し、電池内部の短絡電流を遮断するように機能し得る。これにより、電池内部の急激な温度上昇を抑制し、電池の発火を抑制し、高い安全性に寄与する傾向にある。

[0029] また、正極集電体及び／又は負極集電体が、金属層のみを有する場合と比較して、集電体フィルムを有する場合、比重が小さくなるため、単位重量あたりのエネルギー密度が向上する傾向にある。

[0030] リチウム 2 次電池においては、上述の利点等を考慮し、集電体フィルムがよく用いられる。また、樹脂層の材料としては、機械的特性及び加工性に優れたポリエチレンテレフタレート（PET）がよく用いられる。また、電解液としては、リチウム 2 次電池の性能（エネルギー密度、サイクル特性、容量残存率等）を向上させるために、鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテルがよく用いられる。

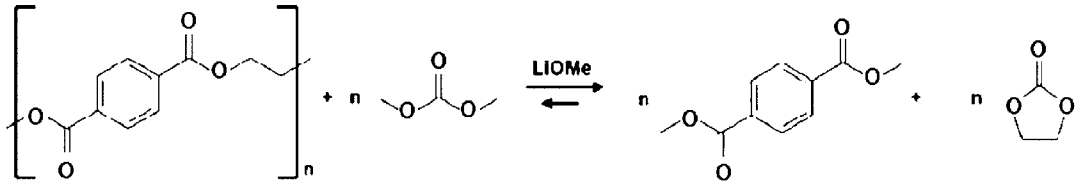
[0031] しかしながら、充電状態のリチウム 2 次電池を高温下で保存している際に、電解液成分である鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテルと PET が化学反応し、リチウム 2 次電池の性能が劣化する傾向にある。特に、ニッケル比率が一定以上に高い正極活物質を用いた場合に、上記劣化が顕著になる傾向にある。

[0032] 本発明者らは、鋭意検討した結果、ビニレンカーボネート及びジフルオロリン酸リチウムを含むことにより、充電状態のリチウム 2 次電池を高温下で保存した場合にも、電解液成分である鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテルと PET が化学反応することを抑制し、リチウム 2 次電池の高い性能を維持できることを見出した。その要因は、以下のように推測されるが、これに限定されない。

[0033] PET と、電解液成分である鎖状カーボネートの一例であるジメチルカー

ボネートとは、正極及び負極において、以下のようなレドックスシャトル反応が起きていると推測される。

[0034] [化1]



[0035] 上述のレドックスシャトル反応は、特に、充電状態のリチウム2次電池を高温下で保存している際に顕著になると推測される。また、正極活物質が、一般式： $Li_zNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。）で表される化合物である場合、上述のレドックスシャトル反応がより顕著になると推測される。

[0036] 上述のレドックスシャトル反応により、電解液成分の組成が変化し、且つ、電解液成分の質量が減少するため、容量残存率等のリチウム2次電池の性能が劣化すると推測される。なお、上述のレドックスシャトル反応は、ジメチルカーボネートに限らず、エチルメチルカーボネート及びエチレンカーボネート等の鎖状カーボネート、並びにジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメトキシプロパン、ジメトキシブタン、及びジエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテルにおいても発生すると推測される。

[0037] ここで、ビニレンカーボネートを電解液に添加剤として添加することにより、ビニレンカーボネートが負極で分解し、負極に被膜を生成し、負極において上述のレドックスシャトル反応が発生することを抑制すると推測される。また、ジフルオロリン酸リチウムを電解液に添加剤として添加することにより、ジフルオロリン酸リチウムが正極で分解し、正極に被膜を生成し、正極において上述のレドックスシャトル反応が発生することを抑制すると推測

される。その結果、電解液成分の組成が変化し、質量が減少することを抑制できると推測される。したがって、充電状態のリチウム２次電池を高温下で保存した場合にも、容量残存率等のリチウム２次電池の高い性能を維持できると推測される。

[0038] したがって、本実施形態のリチウム２次電池は、高い安全性、高温における優れた性能安定性を両立させることが可能になると考えられる。但し、その要因は上述のものに限定されない。

[0039] １．１．正極

本実施形態の正極３０は、正極集電体３２と正極活物質層３４とを有する。

[0040] アノードフリー型電池の正極３０の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、 $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、 $30\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下であり、 $40\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下である。ただし、正極３０の平均厚さは、所望する電池の容量に応じて適宜調整することができる。

[0041] １．１．１．正極集電体

本実施形態の正極集電体３２は、ポリエチレンテレフタラートを含む樹脂層３２０と、当該樹脂層３２０の両面に設けられた金属層３２２とを備える集電体フィルムを有してもよく、樹脂層３２０を有さず金属層３２２を有してもよい。集電体フィルムを備える場合、金属層３２２は、樹脂層３２０の両側の表面に、蒸着、スパッタリング、電解めっき、又は接着剤などで貼り合わせることで形成される。

[0042] １．１．１．１．樹脂層

本実施形態の正極集電体３２の樹脂層３２０は、絶縁体であり、当該樹脂層３２０の両面に設けられた金属層３２２同士が導通することを防止する。樹脂層３２０を構成する樹脂は、特に限定されないが、例えば、シート状（フィルム状）又は繊維状の樹脂で構成されてもよい。樹脂としては、ポリエチレンテレフタラート（PET）を含み、その他の樹脂を更に含んでもよい。その他の樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィ

ン樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル又はポリアミド等の熱可塑性樹脂が挙げられる。その他の樹脂は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0043] 樹脂層320は、上述の樹脂のほか、所望の物性に応じて適宜その他の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、特に限定されないが、例えば、着色剤、難燃剤、界面活性剤等が挙げられる。

[0044] 樹脂の含有量は、特に限定されないが、例えば、樹脂層320の総量に対して、60質量%以上100質量%以下であってよく、80質量%以上100質量%以下であってよく、90質量%以上100質量%以下であってよく、95質量%以上100質量%以下であってよく、100質量%であってよい。

[0045] PETの含有量は、特に限定されないが、例えば、樹脂層320の総量に対して、60質量%以上100質量%以下であってよく、80質量%以上100質量%以下であってよく、90質量%以上100質量%以下であってよく、95質量%以上100質量%以下であってよく、100質量%であってよい。

[0046] PETの含有量は、特に限定されないが、例えば、樹脂の総量に対して、80質量%以上100質量%以下であってよく、85質量%以上100質量%以下であってよく、90質量%以上100質量%以下であってよく、95質量%以上100質量%以下であってよく、98質量%以上100質量%以下であってよく、100質量%であってよい。

[0047] 樹脂層320の厚さは、特に限定されないが、例えば、2 μ m以上15 μ m以下であり、3 μ m以上12 μ m以下であり、4 μ m以上10 μ m以下である。

[0048] 1. 1. 1. 2. 金属層

本実施形態の正極集電体32の金属層322は、正極活物質層34に物理的及び／又は電氣的に接触し、正極活物質層34に対して電子を授受するように機能する。金属層322は、電池においてリチウムと反応しない金属な

どの導電体から構成される。金属層322を構成する金属としては、特に限定されないが、アルミニウム、チタン、ステンレス、ニッケル及びこれらの合金からなる群から選択される少なくとも一種である。このなかでも、アルミニウム又はアルミニウム合金が好ましく、アルミニウムが特に好ましい。金属としては、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、本明細書中、「リチウムと反応しない金属」とは、リチウム2次電池の動作条件においてリチウムイオン又はリチウム金属と反応して合金化することがない金属を意味する。

[0049] 正極集電体32が集電体フィルムを有するとき、金属層322の厚さは、特に限定されないが、例えば、0.1 μm 以上4.0 μm 以下であり、0.2 μm 以上3.0 μm 以下であり、0.3 μm 以上2.5 μm 以下であり、0.4 μm 以上2.0 μm 以下である。

[0050] 正極集電体32が、樹脂層320を有さず金属層322を有するとき、金属層322の厚さは、特に限定されないが、例えば、4.0 μm 以上20.0 μm 以下であり、6.0 μm 以上17.5 μm 以下であり、8.0 μm 以上15.0 μm 以下である。

[0051] 1.1.2. 正極活物質

本実施形態の正極活物質は、特に限定されないが、例えば、バインダー、導電助剤、犠牲正極剤、その他の添加剤を含む正極活物質組成物に含まれ、正極活物質組成物が、正極集電体32上の少なくとも一面、又は、両面に塗布され、プレス成形されることにより、正極活物質層34が、正極集電体32上の少なくとも一面、又は両面に配置される。

[0052] 正極集電体32上に正極活物質層34を配置する方法としては、プレス成形に限定されず、例えば、正極活物質組成物に熱硬化性化合物を含ませて加熱することで硬化させる方法、正極活物質組成物に光硬化性化合物を含ませて照射することで硬化させる方法、正極活物質組成物を2液硬化型組成物として、2液混合することで硬化させる方法、等が挙げられる。

[0053] 本実施形態の正極活物質層34は、一般式： $\text{Li}_z\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_{2+}$

α (ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)で表される化合物を1種以上含む。

[0054] また、好ましくは、正極活物質層34は、一般式： $Li_z Ni_x Co_y M_{1-x-y} O_{2+\alpha}$ (ただし、 $0.7 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)で表される化合物を1種以上含む。ニッケル比率が高い上述の化合物を正極活物質として含むことにより、リチウム2次電池のエネルギー密度がより向上する傾向にある。また、ニッケル比率が高くなると、上述のレドックスシャトル反応がより起こりやすくなるが、電解液が下記で詳説する添加剤を含むことにより、該反応を抑制し、高温における優れた性能安定性を有する傾向にある。

[0055] 正極活物質としては、上述の化合物以外の、その他の正極活物質を含んでもよい。正極活物質とは、正極において電極反応、すなわち酸化反応及び還元反応を生じる物質である。具体的には、本実施形態のその他の正極活物質としてはリチウム元素(典型的には、リチウムイオン)の宿主物質が挙げられる。そのようなその他の正極活物質としては、特に限定されないが、例えば、金属酸化物及び金属リン酸塩が挙げられる。上記金属酸化物としては、特に限定されないが、例えば、酸化コバルト系化合物、酸化マンガン系化合物、及び酸化ニッケル系化合物等が挙げられる。上記金属リン酸塩としては、特に限定されないが、例えば、リン酸鉄系化合物、及びリン酸コバルト系化合物が挙げられる。典型的なその他の正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_xMn_yO$ ($x+y=1$)、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiFeOF$ 、 $LiNiOF$ 、及び TiS_2 が挙げられる。その他の正極活物質は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0056] 正極活物質の含有量は、正極活物質組成物の総量に対して、特に限定されないが、例えば、60質量%以上100質量%以下であり、70質量%以上99質量%以下であり、80質量%以上98質量%以下であり、85質量%以上97質量%以下であり、90質量%以上96質量%以下である。

[0057] 1. 1. 3. バインダー

本実施形態の正極活物質組成物は、バインダーを含んでもよい。バインダーを含むことにより、正極活物質層34が正極集電体32により結着しやすくなり、また、正極活物質層34を正極集電体32上に配置した後に、柔軟性が向上する。

[0058] 本実施形態のバインダーとしては、特に限定されないが、例えば、ポリビニリデンフロライド；ポロビニリデンフロライドに水酸基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシ基、フェニル基、メチル基等の官能基を導入した変性ポリビニリデンフロライド；ポリテトラフルオロエチレン；ポリテトラフルオロエチレンに水酸基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシ基、フェニル基、メチル基等の官能基を導入した変性ポリテトラフルオロエチレン；テトラフルオロエチレンを構成単位として有するブロック共重合体、ランダム共重合体、又はグラフト共重合体；スチレンブタジエンゴム；カルボキシメチルセルロース；アクリル樹脂；ポリイミド樹脂等が挙げられる。バインダーは、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0059] バインダーの含有量は、正極活物質組成物の総量に対して、特に限定されないが、例えば、0.5質量%以上10.0質量%以下であり、1.0質量%以上8.0質量%以下であり、2.0質量%以上6.0質量%以下である。

[0060] 1. 1. 4. 導電助剤

本実施形態の正極活物質組成物は、導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、特に限定されないが、例えば、カーボンブラック、シングルウォールカーボンナノチューブ（SWCNT）、マルチウォールカーボンナノチューブ（MWCNT）、カーボンナノファイバー（CF）、及びアセチレンブ

ラックが挙げられる。導電助剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ
て用いてもよい。

[0061] 導電助剤の含有量は、正極活物質組成物の総量に対して、特に限定されな
いが、例えば、0.5質量%以上30.0質量%未満である。

[0062] 1. 1. 5. 犠牲正極剤

本実施形態の正極活物質組成物は、犠牲正極剤を含んでもよい。本実施形
態の犠牲正極剤とは、正極活物質の充放電電位範囲において酸化反応を生じ
、かつ、還元反応を実質的に生じないリチウム含有化合物である。正極が犠
牲正極剤を含む場合、該正極を備えるリチウム2次電池を初期充電すると、
正極活物質及び犠牲正極剤はリチウムイオンを放出すると共に酸化反応を生
じ、外部回路を通じて負極に電子を放出する。その結果、正極活物質及び犠
牲正極剤に由来するリチウムイオンは、負極の表面に析出する。また、その
ようなりチウム2次電池を初期充電完了後に放電する（すなわち、初期放電
する）と、負極表面に析出したリチウム金属が電解溶出し、外部回路を通じ
て負極から正極に電子が移動する。それに伴い、正極活物質は、リチウムイ
オンを受け取ると共に還元反応を生じる一方で、犠牲正極剤は、正極活物質
の放電電位の範囲内では還元反応を実質的に生じず、酸化反応を生じる前の
状態に戻ることが実質的に不可能である。したがって、上記リチウム2次電
池を初期充電の後に放電させると、正極活物質に由来するリチウム金属が負
極上から電解溶出するのに対し、犠牲正極剤に由来するリチウム金属は、そ
のほとんどが負極上に残留することとなり、電池の放電完了後においても、
負極上に一部のリチウム金属が残留することとなる。当該残留リチウム金属
は、初期放電に続く充電ステップにおいて、更なるリチウム金属が負極上に
析出する際の足場となるため、初期放電後の充電ステップにおいてリチウム
金属が負極上に均一に析出しやすくなる。その結果、リチウム2次電池はサ
イクル特性により優れる傾向にある。

[0063] 犠牲正極剤としては、特に限定されないが、例えば、 Li_2O_2 のようなり
チウム酸化物； Li_3N のようなりチウム窒化物； $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 Li_2S

-LiCl、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}$ 、及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ のようなりチウム硫化物系固溶体； $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.25$ 、 $0.4 < y \leq 0.9$)、 $\text{Li}_{2-x}\text{Ti}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq x < 2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.95$)、 Li_5FeO_4 のような鉄系リチウム酸化物等が挙げられる。犠牲正極剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0064] 犠牲正極剤の含有量は、正極活物質組成物の総量に対して、特に限定されないが、例えば、1.0質量%以上30.0質量%以下であり、2.0質量%以上20.0質量%以下であり、3.0質量%以上15.0質量%以下である。

[0065] また、正極活物質と犠牲正極剤の総量は、正極活物質組成物の総量に対して、特に限定されないが、例えば、60質量%以上100質量%以下であり、70質量%以上99質量%以下であり、80質量%以上98質量%以下であり、85質量%以上97質量%以下であり、90質量%以上96質量%以下である。

[0066] 1.1.6. 正極の製造方法

本実施形態の正極30は、特に限定されないが、例えば、以下のようにして製造する。樹脂層320の両側の表面に、蒸着、スパッタリング、電解めっき、又は接着剤によって貼り合わせることで金属層322を形成して集電体フィルムを形成し、本実施形態の正極集電体32を得る。そして、必要に応じて、上述した正極活物質と、バインダーと、犠牲正極剤と、その他の添加剤とを混合し、正極活物質組成物を得る。正極活物質又は得られた正極活物質組成物を、上記正極集電体32の両面又は片面に塗布し、プレス成形して、正極集電体32の両面又は片面に正極活物質層34を形成し、成型体を得る。得られた成型体を打ち抜き加工により、所定のサイズに打ち抜き、本実施形態の正極30を得る。

[0067] また、上述の製造方法において、集電体フィルムを有する正極集電体32の代わりに、樹脂層320を有さず金属層322を有する正極集電体32を

用いることも可能である。

[0068] 1. 2. 負極

本実施形態の負極10は、負極集電体12を有する。

[0069] 1. 2. 1. 負極集電体

本実施形態の負極集電体12は、ポリエチレンテレフタレートを含む樹脂層120と、当該樹脂層120の両面に設けられた金属層122とを備える集電体フィルムを有してもよく、樹脂層120を有さず金属層122を有してもよい。集電体フィルムを備える場合、金属層122は、樹脂層120の両側の表面に、蒸着、スパッタリング、電解めっき、又は接着剤などで貼り合わせることで形成される。

[0070] 1. 2. 1. 1. 樹脂層

本実施形態の負極集電体12の樹脂層120は、絶縁体であり、当該樹脂層120の両面に設けられた金属層122同士が導通することを防止する。樹脂層120を構成する樹脂は、特に限定されないが、例えば、シート状（フィルム状）又は繊維状の樹脂で構成されてもよい。樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）を含み、その他の樹脂を更に含んでもよい。その他の樹脂としては、正極集電体32の樹脂層320と同様のものが挙げられる。また、樹脂層120は、上述の樹脂のほか、所望の物性に応じて適宜その他の添加剤を含んでもよく、その他の添加剤としては、正極集電体32の樹脂層320と同様のものが挙げられる。

[0071] 樹脂の含有量及びPETの含有量は、正極集電体32における樹脂の含有量及びPETの含有量と同様であってよい。

[0072] 樹脂層120の厚さは、正極集電体32における樹脂層320の厚さと同様であってよい。

[0073] 1. 2. 1. 2. 金属層

本実施形態の負極集電体12の金属層122を構成する金属としては、集電体として用いることができるものであれば特に限定されず、例えば、銅、ニッケル、チタン、鉄、その他リチウムと反応しない金属、及びこれらの合

金、並びにステンレス鋼（SUS）からなる群より選択される少なくとも1種からなるものが挙げられ、好ましくは、銅、ニッケル、及びこれらの合金、並びにSUSからなる群より選択される少なくとも1種からなるものが挙げられる。

[0074] 負極集電体12が集電体フィルムを有するとき、金属層122の厚さは、集電体フィルムを有する正極集電体32における金属層322の厚さと同様であってよい。

[0075] 負極集電体12が、樹脂層120を有さず金属層122を有するとき、金属層122の厚さは、樹脂層320を有さず金属層322を有する正極集電体32における金属層322の厚さと同様であってよい。

[0076] 1. 2. 2. 負極活物質

負極活物質とは、負極において電極反応、すなわち酸化反応及び還元反応を生じる物質である。具体的には、本実施形態の負極活物質としては、リチウム金属、及びリチウム元素（リチウムイオン又はリチウム金属）のホスト物質が挙げられる。リチウム元素のホスト物質とは、リチウムイオン又はリチウム金属を負極に保持するために設けられる物質を意味する。そのような保持の機構としては、例えば、インターカレーション、合金化、及び金属クラスタの吸蔵等が挙げられ、典型的には、インターカレーションである。

[0077] 負極活物質としては、特に限定されないが、例えば、リチウム金属及びリチウム金属を含む合金、炭素系物質、金属酸化物、並びにリチウムと合金化する金属及び該金属を含む合金等が挙げられる。上記炭素系物質としては、特に限定されず、例えば、グラフェン、グラファイト、ハードカーボン、カーボンナノチューブ等が挙げられる。上記金属酸化物としては、特に限定されず、例えば、酸化チタン系化合物、酸化コバルト系化合物等が挙げられる。上記リチウムと合金化する金属としては、特に限定されず、例えば、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、アルミニウム、及びガリウムが挙げられる。

[0078] 本実施形態のアノードフリー型リチウム2次電池は、その負極10が、負極活物質を有しない負極集電体12からなるものであり、電解液として後述

のものを用いる。

[0079] アノードフリー型電池は、電池の初期充電前において、負極10が負極活物質を有せず、負極集電体12のみからなる。よって、その初期充電後に、負極10上にリチウム金属が析出し、及び、その析出したリチウム金属が電解溶出することにより充放電が行われる。したがって、アノードフリー型電池は、負極活物質が占める体積及び負極活物質の質量が削減され、電池全体の体積及び質量が小さくなるため、エネルギー密度が原理的に高いという利点がある。

[0080] 本明細書のアノードフリー型電池において、負極が「負極活物質を有しない」とは、負極が負極活物質を有しないか、実質的に有しないことを意味する。負極が負極活物質を実質的に有しないとは、負極における負極活物質の含有量が、負極全体に対して10.0質量%以下であることを意味する。アノードフリー型電池の負極10における負極活物質の含有量は、負極10全体に対して、好ましくは、5.0質量%以下であり、1.0質量%以下であり、0.1質量%以下であり、0.0質量%である。負極10が負極活物質を有せず、又は、負極10における負極活物質の含有量が上記の範囲内にあることにより、リチウム2次電池のエネルギー密度が高いものとなる。

[0081] また、本明細書のアノードフリー型電池において、電池が「初期充電前である」とは、電池が組み立てられてから第1回目の充電をするまでの状態を意味する。また、電池が「放電終了時である」とは、電池の電圧が、好ましくは、1.0V以上3.8V以下であり、1.0V以上3.0V以下である状態を意味する。

[0082] 本実施形態のアノードフリー型電池は、電池の電圧が1.0V以上3.5V以下である場合において、リチウム金属の含有量が、負極10全体に対して、10.0質量%以下であってもよく（好ましくは、5.0質量%以下であり、1.0質量%以下である。）；電池の電圧が1.0V以上3.0V以下である場合において、リチウム金属の含有量が、負極10全体に対して、10.0質量%以下であってもよく（好ましくは、5.0質量%以下であり

、1.0質量%以下である。) ;又は、電池の電圧が1.0V以上2.5V以下である場合において、リチウム金属の含有量が、負極10全体に対して、10.0質量%以下であってもよい(好ましくは、5.0質量%以下であり、1.0質量%以下であってもよい。)

[0083] また、本実施形態のアノードフリー型電池において、電池の電圧が4.2Vの状態において負極10上に析出しているリチウム金属の質量 $M_{4.2}$ に対する、電池の電圧が3.0Vの状態において負極10上に析出しているリチウム金属の質量 $M_{3.0}$ の比 $M_{3.0}/M_{4.2}$ は、好ましくは、40.0%以下であり、38.0%以下であり、35.0%以下である。比 $M_{3.0}/M_{4.2}$ は、1.0%以上であってもよく、2.0%以上であってもよく、3.0%以上であってもよく、4.0%以上であってもよい。

[0084] アノードフリー型電池の負極10の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、3.0 μm 以上30.0 μm 以下である。アノードフリー型電池における負極10の占める体積を減少させ、エネルギー密度を向上させる観点から、負極10の平均厚さは、好ましくは、4.0 μm 以上20.0 μm 以下であり、5.0 μm 以上18.0 μm 以下であり、6.0 μm 以上15 μm 以下である。

[0085] 1.2.3. 負極の製造方法

本実施形態の負極10は、特に限定されないが、例えば、以下のようにして製造する。樹脂層120の両側の表面に、蒸着、スパッタリング、電解めっき、又は接着剤によって貼り合わせることで金属層122を形成して集電体フィルムを形成し、本実施形態の負極集電体12を得る。アノードフリー型リチウム2次電池においては、負極活物質を有しないため、上記負極集電体12をもって本実施形態の負極10とすることができる。

[0086] また、上述の製造方法において、集電体フィルムを有する負極集電体12の代わりに、樹脂層120を有さず金属層122を有する負極集電体12を用いることも可能である。

[0087] 1.3. セパレータ

本実施形態のセパレータ20としては、正極30と負極10とを物理的及び／又は電氣的に隔離する機能、及びリチウムイオンのイオン伝導性を確保する機能を有するものであれば、特に限定されない。そのようなものとしては、例えば、絶縁性の多孔質部材、ポリマー電解質、ゲル電解質、及び無機固体電解質が挙げられ、典型的には絶縁性を有する多孔質の部材、ポリマー電解質、及びゲル電解質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。また、セパレータ20として、1種の部材を単独で用いてもよく、2種以上の部材を組み合わせ用いてもよい。

[0088] セパレータ20としては、好ましくは絶縁性の多孔質部材、ポリマー電解質、又はゲル電解質を1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いる。なお、セパレータ20として絶縁性の多孔質部材を単独で用いる場合、リチウム2次電池は電解液を更に備える必要がある。

[0089] 上記のポリマー電解質としては、特に限定されないが、例えば高分子及び電解質を主に含む固体ポリマー電解質、並びに高分子、電解質、及び可塑剤を主に含む半固体ポリマー電解質が挙げられる。

上記のゲル電解質としては、特に限定されないが、例えば高分子及び液体電解質（すなわち、溶媒と電解質）を主に含むものが挙げられる。

[0090] ポリマー電解質及びゲル電解質が含み得る高分子としては、特に限定されないが、例えばエーテル及びエステル等の酸素原子を含む官能基、ハロゲン基、並びにシアノ基のような極性基を含む高分子が挙げられる。具体的には、ポリエチレンオキサイド（PEO）のような主鎖及び／又は側鎖にエチレンオキサイドユニットを有する樹脂、ポリプロピレンオキサイド（PPO）のような主鎖及び／又は側鎖にプロピレンオキサイドユニットを有する樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、エステル樹脂、ナイロン樹脂、ポリビニリデンフロライド（PVdF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリシロキサン、ポリホスファゼン、ポリメタクリル酸メチル、ポリアミド、ポリイミド、アラミド、ポリ乳酸、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、及びポリテトラ

フクロエチレンが挙げられる。上記のような樹脂は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0091] ポリマー電解質及びゲル電解質に含まれる電解質としては、Li、Na、K、Ca、及びMgの塩等が挙げられる。典型的には本実施形態において、ポリマー電解質及びゲル電解質はリチウム塩を含む。

リチウム塩としては、特に限定されないが、例えば、LiI、LiCl、LiBr、LiF、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSO₃CF₃、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂CF₃CF₃)₂、LiB(O₂C₂H₄)₂、LiB(C₂O₄)₂、LiB(O₂C₂H₄)F₂、LiB(OCOCF₃)₄、LiNO₃、及びLi₂SO₄が挙げられ、好ましくはLiPF₆、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、及びLiN(SO₂CF₃CF₃)₂からなる群より選択される少なくとも1種である。上記のような塩、又はリチウム塩は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0092] ポリマー電解質及びゲル電解質における高分子とリチウム塩との配合比は、高分子の有する極性基と、リチウム塩の有するリチウム原子の比によって定めてもよい。例えば高分子が酸素原子を有する場合、高分子の有する酸素原子の数と、リチウム塩の有するリチウム原子の数の比（[Li] / [O]）によって定めてもよい。ポリマー電解質及びゲル電解質において、高分子とリチウム塩との配合比は、上記比（[Li] / [O]）が、例えば、0.02以上0.20以下、0.03以上0.15以下、又は0.04以上0.12以下になるように調整することができる。

[0093] ゲル電解質に含まれる溶媒としては、特に限定されないが、例えば後述する電解液に含まれ得る溶媒を、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。好ましい溶媒の例についても後述する電解液におけるものと同様である。

半固体ポリマー電解質に含まれる可塑剤としては、特に限定されないが、例えばゲル電解質に含まれ得る溶媒と同様の成分、及び種々のオリゴマーが

挙げられる。

- [0094] セパレータ20が絶縁性の多孔質部材を含む場合、かかる部材の細孔にイオン伝導性を有する物質が充填されることにより、かかる部材はイオン伝導性を発揮する。よって、本実施形態においては、例えば本実施形態の電解液、及び本実施形態の電解液を含むゲル電解質等が充填される。
- [0095] 絶縁性の多孔質部材を構成する材料としては、特に限定されず、例えば絶縁性高分子材料が挙げられ、具体的には、ポリエチレン(PE)、及びポリプロピレン(PP)が挙げられる。すなわち、セパレータ20は、多孔質のポリエチレン(PE)膜、多孔質のポリプロピレン(PP)膜、又はこれらの積層構造であってよい。
- [0096] セパレータ20は、セパレータ被覆層により被覆(コーティング)されていてもよい。セパレータ被覆層は、セパレータ20の両面を被覆していてもよく、片面のみを被覆していてもよい。本実施形態におけるリチウム2次電池のサイクル特性を向上させる観点からは、セパレータ20の両面を被覆することが好ましい。なお、本実施形態におけるセパレータ被覆層は、均一に連続する膜状の被覆層であって、例えば、セパレータ20表面の50%以上の面積において均一に連続する膜状の被覆層である。
- [0097] セパレータ被覆層としては、特に限定されず、例えば、ポリビニリデンフロライド(PVdF)、スチレンブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースの合材(SBR-CMC)、及びポリアクリル酸(PAA)のようなバインダーを含むものが好ましい。セパレータ被覆層は、上記バインダーにシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、水酸化マグネシウム等の無機粒子を添加させてもよい。
- [0098] セパレータ被覆層を含めたセパレータ20の平均厚さとしては、特に限定されないが、例えば、3.0 μ m以上40.0 μ m以下である。リチウム2次電池において、正極30と負極10とを確実に隔離しつつ、電池におけるセパレータ20の占める体積を減少させる観点から、セパレータ20の平均厚さは、好ましくは、5.0 μ m以上30.0 μ m以下であり、7.0 μ m

以上10.0 μm以下であり、10.0 μm以上20.0 μm以下である。

[0099] 1. 4. 電解液

本実施形態の電解液は、鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテル、ビニレンカーボネート、並びにジフルオロリン酸リチウムを含む。電解液は、セパレータ20に浸潤させてもよく、負極10、セパレータ20、正極30の積層体と共に電解液を封入してもよい。

[0100] 1. 4. 1. 電解質

本実施形態の電解質は、ポリマー電解質及びゲル電解質に含まれ得る電解質、特に上述のリチウム塩を1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。好ましいリチウム塩は、六フッ化リン酸(LiPF₆)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiN(SO₂F)₂)からなる群より選択される少なくとも1種である。これらの電解質を含む電解液を用いたリチウム2次電池は、サイクル特性等の電池性能に優れる傾向にある。

[0101] 本実施形態の電解質の、電解液における濃度は、特に限定されないが、例えば、0.1 M以上6.0 M以下であり、0.2 M以上5.0 M以下であり、0.3 M以上4.0 M以下であり、0.4 M以上3.0 M以下であり、0.5 M以上2.0 M以下である。

[0102] 1. 4. 2. 溶媒

本実施形態の電解液の溶媒は、鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテルを含む。鎖状カーボネートとは、芳香環、脂環、単素環、複素環等の環状構造を有さないカーボネートである。鎖状カーボネートとしては、特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、及びこれらのカーボネートの水素の一部又は全てがフッ素に置換した化合物が挙げられる。この中でも、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。鎖状エーテルとは、芳香環、脂環、単素環、複素環等の環状構造を有さないエーテルである。鎖状エーテルとしては、特に限定されないが、例えば、1, 1, 2, 2-テトラフルオ

ロエチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、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、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメトキシプロパン、ジメトキシブタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。

[0103] 本実施形態の電解液の溶媒は、上述の鎖状カーボネート及び鎖状エーテル以外のその他の溶媒を含んでもよい。その他の溶媒としては、特に限定されないが、例えば、フッ素原子を有する非水溶媒（以下、「フッ素化溶媒」という。）及びフッ素原子を有しない非水溶媒（以下、「非フッ素溶媒」という。）が挙げられる。

[0104] その他の溶媒としてのフッ素化溶媒としては、特に限定されないが、例えば、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルの誘導体、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテルの誘導体、及び1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテルの誘導体等が挙げられる。

[0105] その他の溶媒としての非フッ素溶媒としては、特に限定されないが、例えば、アセトニトリル、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、及び12-クラウン-4等が挙げられる。

[0106] 溶媒が鎖状エーテルを含まず、鎖状カーボネートを含むとき、鎖状カーボネートの含有量は、電解液の総量に対して、好ましくは、40体積%以上100体積%以下であり、50体積%以上100体積%以下であり、60体積%以上100体積%以下であり、70体積%以上100体積%以下である。また、100体積%であることが好ましい。

[0107] 溶媒が鎖状カーボネートを含まず、鎖状エーテルを含むとき、鎖状エーテ

ルの含有量は、電解液の総量に対して、好ましくは、40体積%以上100体積%以下であり、50体積%以上100体積%以下であり、60体積%以上100体積%以下であり、70体積%以上100体積%以下である。また、100体積%であることが好ましい。

[0108] 溶媒が鎖状カーボネート及び鎖状エーテルを含むとき、鎖状カーボネート及び鎖状エーテルの総量は、電解液の総量に対して、好ましくは、40体積%以上100体積%以下であり、50体積%以上100体積%以下であり、60体積%以上100体積%以下であり、70体積%以上100体積%以下である。また、100体積%であることが好ましい。

[0109] 上記その他の溶媒としてのフッ素化溶媒及び／又は非フッ素溶媒は1種を単独で、又は2種以上を任意の割合で自由に組み合わせて用いることができる。フッ素化溶媒と非フッ素溶媒の含有量は特に限定されず、溶媒全体に対するフッ素化溶媒の割合が0体積%以上60体積%以下であってもよく、溶媒全体に対する非フッ素溶媒の割合が0体積%以上60体積%以下であってもよい。

[0110] 1. 4. 3. 添加剤

本実施形態の電解液は、ビニレンカーボネート及びジフルオロリン酸リチウムを含む。ビニレンカーボネートの含有量は、溶媒の総量に対して、好ましくは、0.1質量%以上5.0質量%以下であり、0.2質量%以上4.5質量%以下であり、0.3質量%以上4.0質量%以下であり、0.4質量%以上3.5質量%以下であり、0.5質量%以上3.0質量%以下であり、0.6質量%以上2.5質量%以下である。ビニレンカーボネートの含有量が上記範囲内であることにより、高温におけるより優れた性能安定性を有する傾向にある。

[0111] また、ジフルオロリン酸リチウムの含有量は、溶媒の総量に対して、好ましくは、0.1質量%以上5.0質量%以下であり、0.2質量%以上4.5質量%以下であり、0.3質量%以上4.0質量%以下であり、0.4質量%以上3.5質量%以下であり、0.5質量%以上3.0質量%以下であ

り、0.6質量%以上2.5質量%以下である。ジフルオロリン酸リチウムの含有量が上記範囲内であることにより、高温におけるより優れた性能安定性を有する傾向にある。

[0112] リチウムビス（フルオロスルホニル）イミドを添加することによっても、上述のレドックスシャトル反応が発生することを抑制し、充電状態のリチウム2次電池を高温下で保存した場合に、容量残存率等のリチウム2次電池の高い性能を維持できる傾向にある。

[0113] リチウムビス（フルオロスルホニル）イミドの含有量は、溶媒の総量に対して、好ましくは、0.1質量%以上12.0質量%以下であり、0.5質量%以上10.0質量%以下であり、1.0質量%以上6.0質量%以下である。

[0114] 1.5. 使用態様

アノードフリー型電池をはじめとするリチウム2次電池の1つの使用態様について説明する。リチウム2次電池の1つの使用態様においては、正極集電体32及び負極集電体12に、電池を外部回路に接続するための正極端子および負極端子がそれぞれ接合される。リチウム2次電池は、負極端子を外部回路の一端に、正極端子を外部回路のもう一端に接続して充放電が行われる。正極端子及び負極端子において、負極端子（負極）から外部回路を通り正極端子（正極）へと電流が流れるような電圧を印加することでリチウム2次電池が充電される。充電後のリチウム2次電池については、所望の外部回路を介して正極端子及び負極端子を接続するとリチウム2次電池が放電される。

[0115] アノードフリー型電池では、初期充電により、負極10の表面（負極10とセパレータ20との界面）に固体電解質界面層（SEI層）が形成されると推察されるが、電池はSEI層を有していなくてもよい。アノードフリー型電池を充電することにより、負極10とSEI層との界面、負極10とセパレータ20との界面、及び／又はSEI層とセパレータ20との界面にリチウム金属の析出が生じる。また、アノードフリー型電池は、放電により、

負極 10 上に生じたりチウム金属の析出が電解溶出する。電池に SEI 層が形成されている場合、負極 10 と SEI 層との界面、及び／又は SEI 層とセパレータ 20 との界面の少なくともいずれかに生じたりチウム金属の析出が電解溶出する。

[0116] 1. 6. 製造方法

アノードフリー型電池の製造方法としては、上述の構成を備えるリチウム 2 次電池を製造することができる方法であれば特に限定されず、例えば、以下の方法が挙げられる。

[0117] まず、上述した正極の製造方法により本実施形態の正極 30 を得る。

[0118] 次に、上述した負極の製造方法により本実施形態の負極 10 を得る。なお、アノードフリー型電池の負極 10 は負極活物質を有しない。

[0119] 本実施形態の正極集電体 32 及び負極集電体 12 は、いずれもポリエチレンテレフタラートを含む樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムを有してもよく、正極集電体 32 のみが該集電体フィルムを有し、負極集電体 12 は樹脂層 120 を有さず金属層 122 を有してもよく、負極集電体 12 のみが該集電体フィルムを有し、正極集電体 32 は樹脂層 320 を有さず金属層 322 を有してもよい。

[0120] 次に、上述した構成を有するセパレータ 20 を準備する。セパレータ 20 は従来公知の方法で製造してもよく、市販のものを用いてもよい。また、セパレータ 20 と負極 10 との間にはファイバ状又は多孔質状のものであり、リチウム金属の溶解・析出に伴う体積膨張・収縮を緩和する機能緩衝層を設けてもよい。機能緩衝層はイオン伝導性、または、電気伝導性を有していることが好ましいが、有していなくとも良い。

[0121] 以上のようにして得られる、正極 30、セパレータ 20、負極 10 を、正極 30 とセパレータ 20 とが対向するように、この順に積層することで積層体を得る。得られた積層体を、電解液と共に密閉容器に封入することでアノードフリー型電池を得ることができる。密閉容器としては、特に限定されないが、例えば、ラミネートフィルムが挙げられる。

[0122] 正極30と負極10との間にセパレータ20を挟むようにして、正極30及び負極10を、交互に複数枚積層してもよく、そうすることにより、エネルギー密度等の電池性能がより向上する傾向にある。

[0123] [リチウムイオン電池]

本実施形態のリチウム2次電池の一例であるリチウムイオン電池100Bは、例えば、図4に示すように、正極集電体32と正極活物質層34とを有する正極30と、負極集電体12と負極活物質層14とを有する負極10と、電解液と、セパレータ20とを有し、上記正極集電体32及び／又は上記負極集電体12が、ポリエチレンテレフタレートを含む樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムを有し、上記正極活物質層34が、一般式： $Li_zNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。）で表される化合物を1種以上含み、上記電解液が、鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテル、ビニレンカーボネート、並びにジフルオロリン酸リチウムを含む。

[0124] リチウムイオン電池（以下、「LIB」ともいう。）は、その負極において、リチウム元素（リチウムイオン又はリチウム金属）のホスト物質を有し、電池の充電によりかかる物質にリチウム元素が充填され、ホスト物質がリチウム元素を放出することにより電池の放電が行われる。LIBは、特に負極がリチウム元素のホスト物質を有する点で、アノードフリー型電池とは異なる。正極30、電解液、セパレータ20、負極10の材料、構成及びその好ましい態様は後述する点を除き、上述のものと同様である。

[0125] LIBの負極10としては、負極活物質としてリチウム元素（リチウムイオン又はリチウム金属）のホスト物質を有するものであれば特に限定されず、上述の材料、構成等を用いることができる。

[0126] 図5に示すように、負極活物質層14を、負極集電体12の少なくとも一

面に形成して負極10Bとしてもよく、図示しないが、負極活物質層14を、負極集電体12の両面に形成して負極10としてもよい。

[0127] LIBの負極10の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、5.0 μ m以上100.0 μ m以下である。電池の容量及び／又はエネルギー密度の向上の観点からは、好ましくは、8.0 μ m以上50.0 μ m以下であり、10.0 μ m以上40.0 μ m以下であり、10.0 μ m以上20.0 μ m以下である。

[0128] LIBは、公知の材料及び公知の作製方法により作製してもよく、負極10にリチウム元素のホスト物質を用いる以外、上述したアノードフリー型電池の製造方法と同様にして作製してもよい。

[0129] 負極活物質を有する負極10の製造方法は、特に限定されないが、例えば、以下のとおりである。必要に応じて、上述した負極活物質と、下記で詳説するバインダーと、導電助剤と、その他の添加剤とを混合し、負極活物質組成物を得る。負極活物質又は得られた負極活物質組成物を、上記負極集電体12の両面又は片面に塗布し、プレス成形して、負極集電体12の両面又は片面に負極活物質層14を形成し、成型体を得る。得られた成型体を打ち抜き加工により、所定のサイズに打ち抜き、本実施形態の負極10を得る。

[0130] また、上述の製造方法において、集電体フィルムを有する負極集電体12の代わりに、金属層122のみからなる負極集電体12を用いることも可能である。

[0131] 負極活物質の含有量は、負極活物質組成物の総量に対して、特に限定されないが、例えば、60質量%以上100質量%以下であり、70質量%以上99質量%以下であり、80質量%以上98質量%以下である。

[0132] 本実施形態の負極活物質組成物のバインダーとしては、特に限定されないが、例えば、正極活物質組成物のバインダーと同様のものが挙げられる。また、負極活物質組成物のバインダーの含有量は、特に限定されないが、例えば、正極活物質組成物のバインダーの含有量と同程度である。

[0133] 本実施形態の負極活物質組成物の導電助剤としては、特に限定されないが

、例えば、正極活物質組成物の導電助剤と同様のものが挙げられる。また、負極活物質組成物の導電助剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、正極活物質組成物の導電助剤の含有量と同程度である。

[0134] 負極集電体 1 2 上に負極活物質層 1 4 を配置する方法としては、プレス成形に限定されず、例えば、負極活物質組成物に熱硬化性化合物を含ませて加熱することで硬化させる方法、負極活物質組成物に光硬化性化合物を含ませて照射することで硬化させる方法、負極活物質組成物を 2 液硬化型組成物として、2 液混合することで硬化させる方法、等が挙げられる。

[0135] [リチウム金属電池]

本実施形態のリチウム 2 次電池の一例であるリチウム金属電池（以下、「LMB」ともいう。）は、その表面にリチウム金属又はリチウム金属合金を有する電極か、或いはリチウム金属単体を負極として用いて製造されるものである。LMB は、アノードフリー型電池と同様に、負極の表面にリチウム金属が析出し、及び、その析出したリチウムが電解溶出することにより充放電が行われる。

[0136] LMB は、電池の初期充電前に、負極が負極活物質であるリチウム金属を有する点で、アノードフリー型電池とは異なる。

[0137] 本実施形態のリチウム金属電池は、正極 3 0 と、正極 3 0 と対向するリチウム金属を有する負極 1 0 と、正極 3 0 及び負極 1 0 の間に配置されるセパレータ 2 0 と、電解液と、を備える。正極 3 0、電解液、セパレータ 2 0、負極 1 0 の材料、構成及びその好ましい態様は後述する点を除き、上述のものと同様である。

[0138] LMB の負極 1 0 としては、負極活物質としてリチウム金属又はリチウム金属合金を含むものであれば特に限定されず、上述の材料、構成等を用いることができる。LMB は、比容量が大きく、酸化還元電位の低いリチウム金属又はリチウム金属合金を有する負極 1 0 を用いるため、一般にリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を有する電池となる。そのような負極 1 0 としては、例えば、リチウム金属電極、銅のような導電性の金属箔の表面

に圧延したリチウム金属箔を貼り合わせクラッド材とした電極、予め電気化学的にリチウム金属を銅のような金属箔表面に析出させた電極、金属リチウムを真空蒸着した電極等が挙げられる。本実施形態の効果を一層向上させる観点からは、銅のような導電性の金属の表面にリチウム金属箔を貼り合わせた電極、又は電気化学的にリチウム金属を析出させた電極が好ましく、銅のような導電性の金属の表面にリチウム金属箔を貼り合わせた電極がより好ましい。

[0139] 図5に示すように、負極活物質層14を、負極集電体12の少なくとも一面に形成して負極10Bとしてもよく、図示しないが、負極活物質層14を、負極集電体12の両面に形成して負極10としてもよい。

[0140] LMBの負極10の平均厚さは、特に限定されないが、例えば、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上 $100.0\ \mu\text{m}$ 以下である。電池の容量及び／又はエネルギー密度の向上の観点からは、好ましくは、 $8.0\ \mu\text{m}$ 以上 $50.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $40.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $20.0\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0141] LMBは、公知の材料及び公知の作製方法により作製してもよく、負極10に負極活物質としてリチウム金属又はリチウム金属合金を用いる以外、上述したアノードフリー型電池の作製方法と同様にして作製してもよい。

[0142] 負極活物質を有する負極10の製造方法は、特に限定されないが、例えば、以下のとおりである。必要に応じて、上述した負極活物質と、下記で詳説するバインダーと、導電助剤と、その他の添加剤とを混合し、負極活物質組成物を得る。負極活物質又は得られた負極活物質組成物を、上記負極集電体12の両面又は片面に塗布し、プレス成形して、負極集電体12の両面又は片面に負極活物質層14を形成し、成型体を得る。得られた成型体を打ち抜き加工により、所定のサイズに打ち抜き、本実施形態の負極10を得る。

[0143] また、上述の製造方法において、集電体フィルムを有する負極集電体12の代わりに、金属層122のみからなる負極集電体12を用いることも可能である。

- [0144] 負極活物質の含有量は、負極活物質組成物の総量に対して、特に限定されないが、例えば、60質量%以上100質量%以下であり、70質量%以上99質量%以下であり、80質量%以上98質量%以下である。
- [0145] 本実施形態の負極活物質組成物のバインダーとしては、特に限定されないが、例えば、正極活物質組成物のバインダーと同様のものが挙げられる。また、負極活物質組成物のバインダーの含有量は、特に限定されないが、例えば、正極活物質組成物のバインダーの含有量と同程度である。
- [0146] 本実施形態の負極活物質組成物の導電助剤としては、特に限定されないが、例えば、正極活物質組成物の導電助剤と同様のものが挙げられる。また、負極活物質組成物の導電助剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、正極活物質組成物の導電助剤の含有量と同程度である。
- [0147] 負極集電体12上に負極活物質層14を配置する方法としては、プレス成形に限定されず、例えば、負極活物質組成物に熱硬化性化合物を含ませて加熱することで硬化させる方法、負極活物質組成物に光硬化性化合物を含ませて照射することで硬化させる方法、負極活物質組成物を2液硬化型組成物として、2液混合することで硬化させる方法、等が挙げられる。

実施例

- [0148] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。また、特に記載がない限り、室温（25℃）、 10^5 Paで行われた。

- [0149] 1. リチウムイオン2次電池の作製

以下のようにして、実施例及び比較例のリチウムイオン2次電池を作製した。

- [0150] 1. 1. 負極の作製

負極集電体12として、樹脂層120である6 μ m厚のフィルム状のポリエチレンテレフタレート（PET）の両面に金属層122であるCuを1.0 μ m蒸着した集電体フィルムを準備した。そして溶剤としての水に、負極活物質としてグラファイトを97.0質量部、導電助剤としてカーボンブラ

ックを0.5質量部、およびバインダーとして、カルボキシメチルセルロース(CMC)を1.5質量部、スチレンブタジエンゴム(SBR)を1.0質量部混合した負極活物質組成物を準備した。この負極活物質組成物を負極集電体12の片面にそれぞれ目付が 15 mg/cm^2 となるように塗布、押圧して、負極集電体12の片面に負極活物質層14を形成し、成型体を得た。この成型体を所定のサイズ($4\times 4\text{ cm}$)に切り抜いた。これにより負極10を得た。なお、表1中、この負極10を「集電体フィルムタイプ」と称する。

[0151] または、負極集電体12として、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔を準備し、これの片面に上記負極活物質組成物を、上記同様に塗布、押圧して、負極集電体12の片面に負極活物質層14を形成し、成型体を得た。この成型体を所定のサイズ($4\times 4\text{ cm}$)に切り抜いた。これにより負極10を得た。なお、表1中、この負極10を「金属タイプ」と称する。

[0152] 1. 2. 正極の作製

正極集電体32として、樹脂層320である $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 厚のフィルム状のPETの両面に金属層322であるAlを $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 蒸着した集電体フィルムを用いた。そして溶剤としてのN-メチルピロリドン(NMP)に、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を96質量部、導電助剤としてカーボンブラックを2質量部、及びバインダーとしてポリビニリデンフロライド(PVDF)を2質量部混合した正極活物質組成物を準備した。この正極活物質組成物を正極集電体32の片面にそれぞれ目付が 23 mg/cm^2 で塗布、押圧して、正極集電体32の片面に正極活物質層34を形成し、成型体を得た。この成型体を所定のサイズ($4\times 4\text{ cm}$)に切り抜いた。これにより正極30を得た。なお、表1中、この正極30を「集電体フィルムタイプ」と称する。

[0153] 1. 3. セパレータの準備

ポリビニリデンフロライド(PVDF)及び Al_2O_3 の混合物で表面がコーティングされたポリエチレン微多孔膜のシート(厚み: $15\text{ }\mu\text{m}$ 、 4×4

c m) をセパレータ 20 として準備した。

[0154] 1. 4. 電解液の調製

エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、及びエチルメチルカーボネート (EMC) からなる群より選ばれる 1 種以上を表 1 に記載の体積割合で混合した溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) 及びリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI) からなる群より選ばれる 1 種以上を表 1 に記載の濃度で溶解した。また、上記溶媒の総量 (LiPF_6 及び LiFSI を含まない、EC、DMC、及び EMC からなる群より選ばれる 1 種以上の総質量) に対する含有量割合が表 1 に記載の値となるように、ジフルオロリン酸リチウム (LiPO_2F_2) 及びビニレンカーボネート (VC) からなる群より選ばれる 1 種以上を溶媒に添加した。こうして、電解液を調整した。

[0155] 1. 5. 電池の組み立て

以上のようにして得られた正極 30、セパレータ 20、及び負極 10 を、この順に、正極 30 がセパレータ 20 と対向するように積層することで積層体を得た。更に、正極集電体 32 及び負極集電体 12 に、それぞれ $100\ \mu\text{m}$ の A1 端子及び $100\ \mu\text{m}$ の Ni 端子を超音波溶接で接合した後、ラミネートの外装体に挿入した。次いで、上記のようにして得られた電解液を上記の外装体に注入した。外装体を封止することにより、実施例及び比較例のリチウムイオン 2 次電池を得た。

[0156] 2. 評価

2. 1. 容量残存率 (高温における性能安定性)

実施例及び比較例のリチウムイオン 2 次電池を、 25°C の恒温槽内で、 $6\ \text{mA}$ の電流で、電圧が $4.2\ \text{V}$ になるまで CC 充電した後、 $4.2\ \text{V}$ で保持して、充電電流が $3\ \text{mA}$ になるまで CV 充電した。その後、 $6\ \text{mA}$ の電流で、電圧が $2.7\ \text{V}$ になるまで CC 放電し、得られた放電容量を定格容量 (mAh) とした。なお、CC 充電とは、一定の電流値で行う充電であり、CC 放電とは、一定の電流値で行う放電であり、CV 充電とは、一定の電圧で行

う充電である。

[0157] 次に、実施例及び比較例のリチウムイオン2次電池を、25℃の恒温槽内で、6mAの電流で、電圧が4.2VになるまでCC充電した後、4.2Vで保持して、充電電流が3mAになるまでCV充電した。その後、端子に短絡防止用のテープを貼って、25℃の恒温槽から取り出し、60℃の恒温槽内に入れた。60℃の恒温槽内で2週間静置後、実施例及び比較例のリチウムイオン2次電池を60℃の恒温槽から取り出して、6mAの電流で、電圧が2.7VになるまでCC放電し、得られた放電容量を残存容量(mAh)とし、 $[\text{残存容量}] / [\text{定格容量}] \times 100$ を高温保存後の容量残存率(%)とし、表1中の、容量残存率の欄に記載した。

[0158] [表1]

実施例	電解液							正極	負極	容量残存率
	EC (体積%)	DMC (体積%)	EMC (体積%)	LiPF ₆ (M)	LiFSI (M)	LiPO ₂ F ₂ (重量%)	VC (重量%)			
実施例 1	30	70	0	1	0	1	2	集電体フィルムタイプ	金属タイプ	83%
実施例 2	30	70	0	1	0	1	1	集電体フィルムタイプ	金属タイプ	80%
実施例 3	30	70	0	1	0	0.3	2	集電体フィルムタイプ	金属タイプ	80%
実施例 4	30	35	35	1	0	1	3	集電体フィルムタイプ	金属タイプ	82%
実施例 5	30	70	0	1	0	1	2	集電体フィルムタイプ	集電体フィルムタイプ	83%
実施例 6	30	35	35	0.7	0.3	1	2	集電体フィルムタイプ	金属タイプ	86%
比較例 1	30	70	0	1	0	0	0	集電体フィルムタイプ	金属タイプ	59%
比較例 2	30	70	0	1	0	0	2	集電体フィルムタイプ	金属タイプ	72%
比較例 3	30	70	0	1	0	1	0	集電体フィルムタイプ	金属タイプ	70%

[0159] 3. 評価結果

表1から、正極集電体32と正極活物質層34とを有する正極30と、負極集電体12を有する負極10と、電解液と、セパレータ20とを有し、上記正極集電体32及び／又は上記負極集電体12が、ポリエチレンテレフタラートを含む樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集

電体フィルムを有し、上記正極活物質層34が、一般式： $Li_zNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。）で表される化合物を1種以上含み、上記電解液が、鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテル、ビニレンカーボネート、並びにジフルオロリン酸リチウムを含む、リチウム2次電池での実施例1～6が、そうでないリチウム2次電池での比較例と比較して、充電状態のリチウム2次電池を高温下で保存した場合にも、優れた容量残存率を示すことがわかる。

産業上利用可能性

[0160] 本発明に係るリチウム2次電池は、高温下で保存した場合にも、優れた容量残存率を示すため、様々な用途に用いられる蓄電デバイスとして、産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0161] 100、100A、100B…リチウム2次電池、10、10B、10C…負極、12…負極集電体、120…樹脂層、122…金属層、14…負極活物質層、20…セパレータ、30、30B…正極、32…正極集電体、320…樹脂層、322…金属層、34…正極活物質層

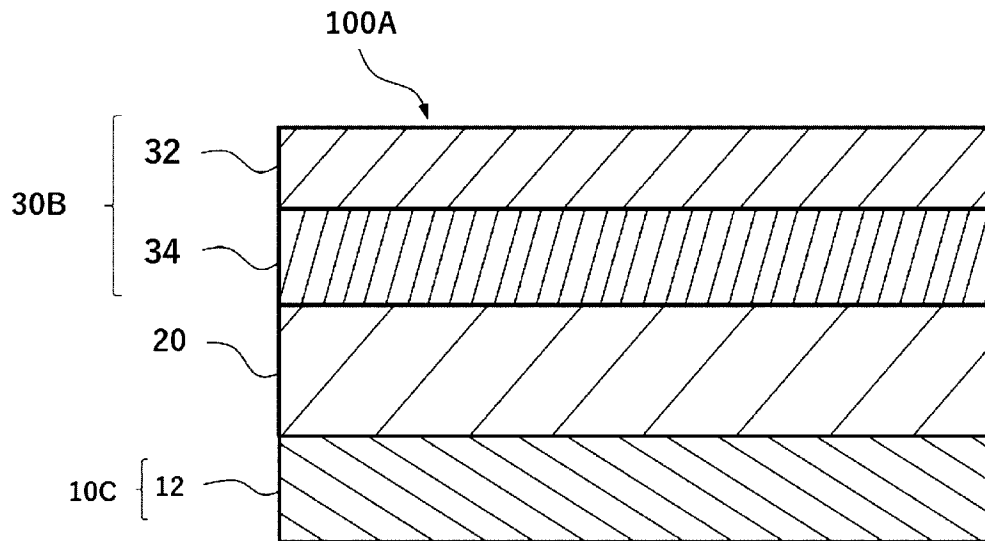
請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体と正極活物質層とを有する正極と、負極集電体を有する負極と、電解液と、セパレータとを有し、
- 前記正極集電体及び／又は前記負極集電体が、ポリエチレンテレフタレートを含む樹脂層と、当該樹脂層の両面に設けられた金属層とを備える集電体フィルムを有し、
- 前記正極活物質層が、一般式： $Li_zNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。）で表される化合物を1種以上含み、
- 前記電解液が、鎖状カーボネート及び／又は鎖状エーテル、ビニレンカーボネート、並びにジフルオロリン酸リチウムを含む、
- リチウム2次電池。
- [請求項2] 前記正極活物質層が、一般式： $Li_zNi_xCo_yM_{1-x-y}O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.7 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.9 \leq z \leq 1.3$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、Al、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr、Fe、Cu、Cr、Zn、F、及びBからなる群より選ばれる1種以上の元素である。）で表される化合物を1種以上含む、
- 請求項1に記載のリチウム2次電池。
- [請求項3] 前記電解液が、前記鎖状カーボネートを含み、
- 前記鎖状カーボネートが、エチルメチルカーボネート及び／又はジメチルカーボネートを含む、
- 請求項1に記載のリチウム2次電池。
- [請求項4] 前記ビニレンカーボネートの含有量が、前記電解液に含まれる溶媒の総量に対して、0.1質量%以上5.0質量%以下であり、

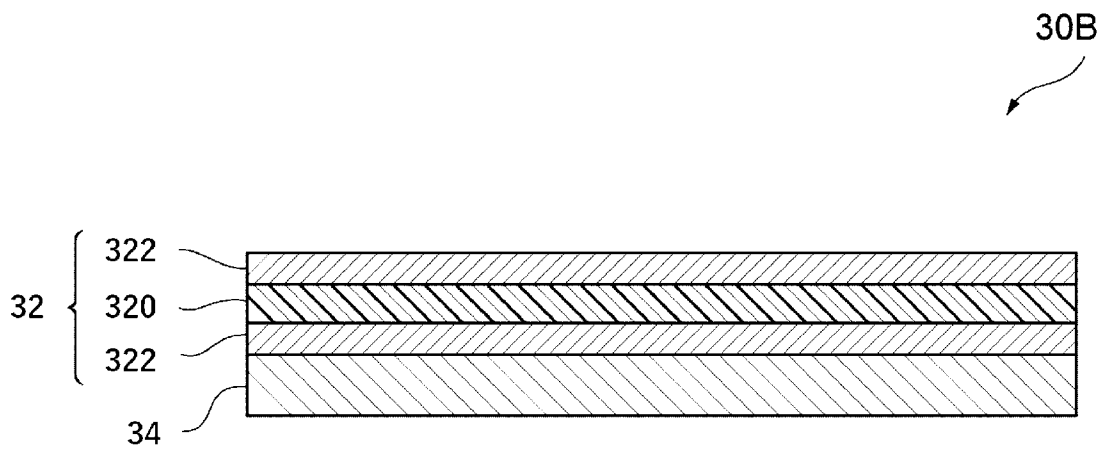
前記ジフルオロリン酸リチウムの含有量が、前記電解液に含まれる溶媒の総量に対して、0.1質量%以上5.0質量%以下である、請求項1に記載のリチウム2次電池。

[請求項5] 前記電解液が、六フッ化リン酸リチウム及び／又はリチウムビス（フルオロスルホニル）イミドを更に含む、請求項1に記載のリチウム2次電池。

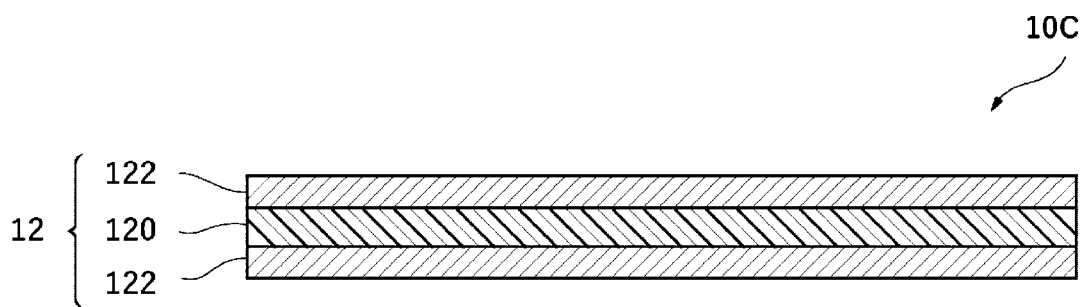
[図1]



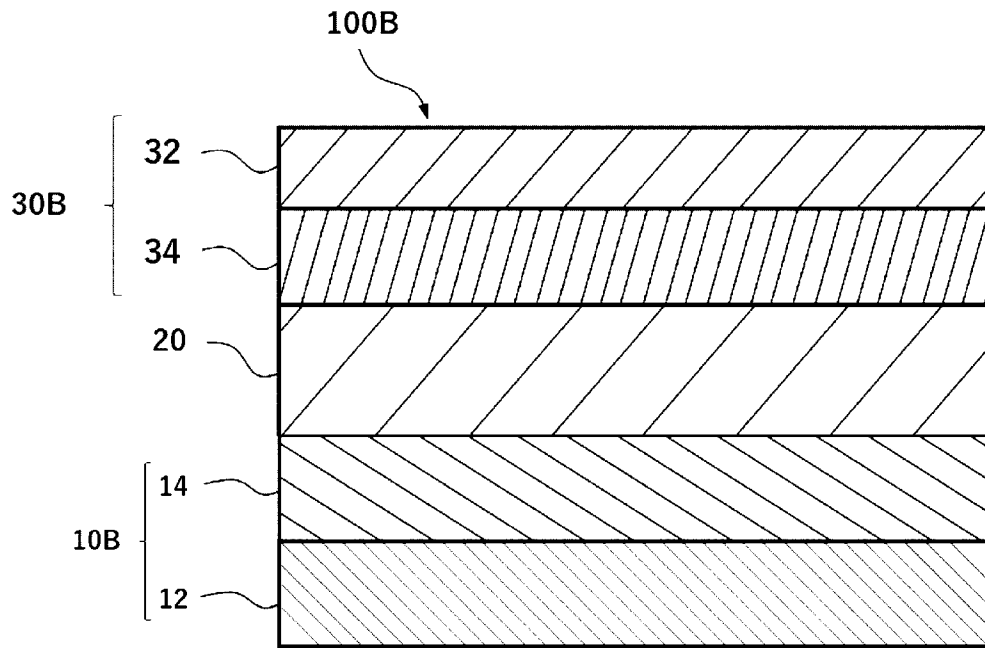
[図2]



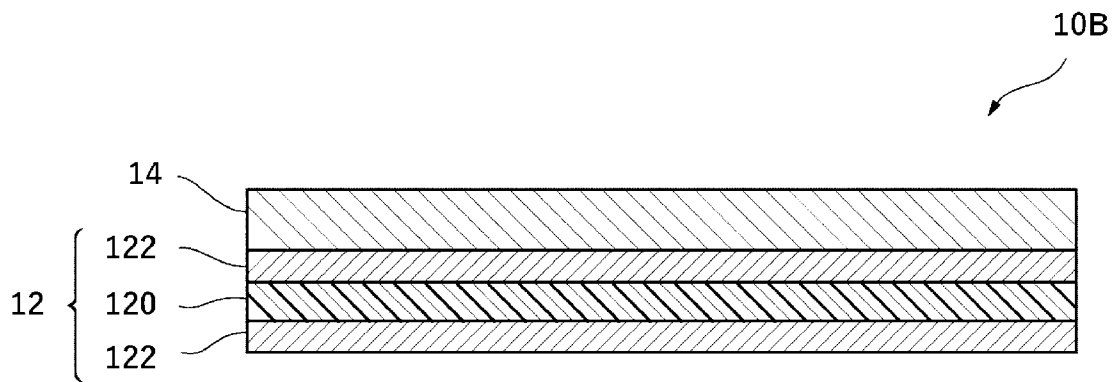
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/021245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0567 (2010.01)i; H01M 4/131 (2010.01)i; H01M 4/525 (2010.01)i; H01M 4/66 (2006.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0569 (2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M10/0569; H01M4/66 A; H01M4/131; H01M4/525; H01M10/052		
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) H01M10/0567; H01M4/131; H01M4/525; H01M4/66; H01M10/052; H01M10/0569		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
Y	CN 116207351 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 02 June 2023 (2023-06-02) claims, paragraphs [0055], [0064]-[0065], [0090]-[0091], [0094], [0100], examples	1-5
Y	JP 9-283149 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 31 October 1997 (1997-10-31) claims, paragraph [0009]	1-5
Y	CN 111211353 A (TIANJIN EV ENERGIES CO., LTD.) 29 May 2020 (2020-05-29) claims, examples	1-5
Y	US 2022/0255120 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 August 2022 (2022-08-11) claims, examples	1-5
Y	CN 114122493 A (SHENZHEN XINCOPORAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 March 2022 (2022-03-01) claims, examples	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 August 2023		Date of mailing of the international search report 29 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/021245

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-067270 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 09 March 1999 (1999-03-09) claims, examples	1-5
Y	WO 2021/131258 A1 (PANASONIC CORPORATION) 01 July 2021 (2021-07-01) claims, examples	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/021245

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 116207351 A	02 June 2023	(Family: none)	
JP 9-283149 A	31 October 1997	(Family: none)	
CN 111211353 A	29 May 2020	(Family: none)	
US 2022/0255120 A1	11 August 2022	WO 2021/018244 A1	claims, examples
		CN 112310466 A	
CN 114122493 A	01 March 2022	WO 2022/042374 A1	claims, examples
JP 11-067270 A	09 March 1999	(Family: none)	
WO 2021/131258 A1	01 July 2021	US 2023/0038509 A1	claims, examples
		EP 4084145 A1	
		CN 114846664 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M10/0569; H01M4/66 A; H01M4/131; H01M4/525; H01M10/052</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/0567; H01M4/131; H01M4/525; H01M4/66; H01M10/052; H01M10/0569</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 116207351 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 02.06.2023 (2023 - 06 - 02) クレーム、段落0055、0064~0065、0090~0091、0094、0100、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 9-283149 A (日本電池株式会社) 31.10.1997 (1997 - 10 - 31) 特許請求の範囲、段落0009</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111211353 A (TIANJIN EV ENERGIES CO., LTD.) 29.05.2020 (2020 - 05 - 29) クレーム、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2022/0255120 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 11.08.2022 (2022 - 08 - 11) クレーム、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 114122493 A (SHENZHEN XINCOPORAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 01.03.2022 (2022 - 03 - 01) クレーム、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			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	Y	CN 116207351 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 02.06.2023 (2023 - 06 - 02) クレーム、段落0055、0064~0065、0090~0091、0094、0100、実施例	1-5	Y	JP 9-283149 A (日本電池株式会社) 31.10.1997 (1997 - 10 - 31) 特許請求の範囲、段落0009	1-5	Y	CN 111211353 A (TIANJIN EV ENERGIES CO., LTD.) 29.05.2020 (2020 - 05 - 29) クレーム、実施例	1-5	Y	US 2022/0255120 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 11.08.2022 (2022 - 08 - 11) クレーム、実施例	1-5	Y	CN 114122493 A (SHENZHEN XINCOPORAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 01.03.2022 (2022 - 03 - 01) クレーム、実施例	1-5
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																		
Y	CN 116207351 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 02.06.2023 (2023 - 06 - 02) クレーム、段落0055、0064~0065、0090~0091、0094、0100、実施例	1-5																		
Y	JP 9-283149 A (日本電池株式会社) 31.10.1997 (1997 - 10 - 31) 特許請求の範囲、段落0009	1-5																		
Y	CN 111211353 A (TIANJIN EV ENERGIES CO., LTD.) 29.05.2020 (2020 - 05 - 29) クレーム、実施例	1-5																		
Y	US 2022/0255120 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 11.08.2022 (2022 - 08 - 11) クレーム、実施例	1-5																		
Y	CN 114122493 A (SHENZHEN XINCOPORAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 01.03.2022 (2022 - 03 - 01) クレーム、実施例	1-5																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>17.08.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>29.08.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>佐宗 千春 4X 5578</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																			

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 11-067270 A (三洋電機株式会社) 09.03.1999 (1999 - 03 - 09) クレーム、実施例	1-5
Y	WO 2021/131258 A1 (パナソニック株式会社) 01.07.2021 (2021 - 07 - 01) クレーム、実施例	1-5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/021245

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 116207351 A	02.06.2023	(ファミリーなし)	
JP 9-283149 A	31.10.1997	(ファミリーなし)	
CN 111211353 A	29.05.2020	(ファミリーなし)	
US 2022/0255120 A1	11.08.2022	WO 2021/018244 A1 クレーム、実施例 CN 112310466 A	
CN 114122493 A	01.03.2022	WO 2022/042374 A1 クレーム、実施例	
JP 11-067270 A	09.03.1999	(ファミリーなし)	
WO 2021/131258 A1	01.07.2021	US 2023/0038509 A1 クレーム、実施例 EP 4084145 A1 CN 114846664 A	