

(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2019-212618

(P2019-212618A)

(43) 公開日 令和1年12月12日 (2019. 12. 12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2019-95701 (P2019-95701)	(71) 出願人	314012076
(22) 出願日	令和1年5月22日 (2019.5.22)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2018-106150 (P2018-106150)		大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(32) 優先日	平成30年6月1日 (2018.6.1)	(74) 代理人	110002745
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		特許業務法人河崎・橋本特許事務所
		(72) 発明者	坂本 純一
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		(72) 発明者	蚊野 聡
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		Fターム (参考)	5H029 AJ05 AK01 AK03 AK16 AL01
			AL02 AL06 AL07 AL11 AL12
			AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
			HJ01 HJ02 HJ10
			最終頁に続く

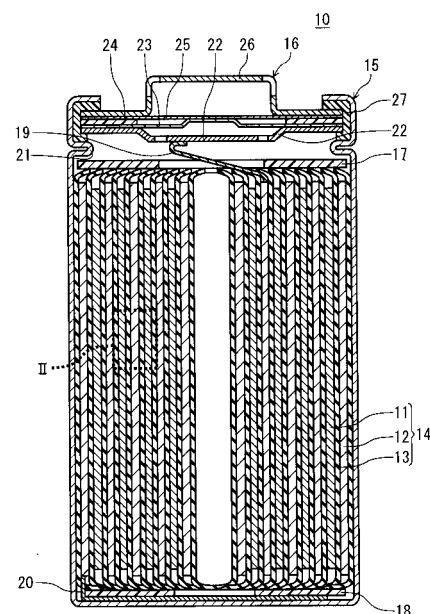
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性に優れるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池10は、正極11、負極12、およびリチウムイオン伝導性を有する非水電解質を備える。ここで、リチウム二次電池10の充電時に負極12の表面にリチウム金属が析出し、かつリチウム二次電池10の放電時に負極12の表面からリチウム金属が非水電解質中に溶出する。非水電解質は、溶媒およびリチウム塩を含有する。リチウム塩は、第1リチウム塩および第2リチウム塩を含む。第2リチウム塩は、第1リチウム塩とは異なる。第1リチウム塩は、リチウムイオンおよびアート型錯体アニオンから構成される。非水電解質に含有される第1リチウム塩および第2リチウム塩の濃度の合計は、3.0mol/L以上である。

【選択図】 図1A



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池であって、

正極、

負極、および

リチウムイオン伝導性を有する非水電解質

を備え、

ここで、

前記リチウム二次電池の充電時に前記負極の表面にリチウム金属が析出し、

前記リチウム二次電池の放電時に前記負極の表面から前記リチウム金属が前記非水電
10 解質中に溶出し、

前記非水電解質は、溶媒およびリチウム塩を含有し、

前記リチウム塩は、第 1 リチウム塩および第 2 リチウム塩を含み、

前記第 2 リチウム塩は、第 1 リチウム塩とは異なり、

前記第 1 リチウム塩は、リチウムイオンおよびアート型錯体アニオンから構成され、
かつ

前記非水電解質に含有される前記第 1 リチウム塩および前記第 2 リチウム塩の濃度の
合計は、 3.0 mol/L 以上である、

リチウム二次電池。

【請求項 2】

20

請求項 1 に記載のリチウム二次電池であって、

前記溶媒は、主溶媒としてエーテルを含有する、

リチウム二次電池。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のリチウム二次電池であって、

前記溶媒に対する前記エーテルの体積比は 60% 以上である、

リチウム二次電池。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 に記載のリチウム二次電池であって、

前記エーテルは、化学式 $R^1-O-R^3-O-R^2$ により表される、

30

リチウム二次電池。

ここで、

R^1 は、1 以上 4 以下の炭素数を有するアルキル基であり、

R^2 は、1 以上 4 以下の炭素数を有するアルキル基であり、かつ

R^3 は、2 以上 4 以下の炭素数を有するアルキレン基である。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池であって、

前記非水電解質に含有される前記第 1 リチウム塩の濃度は、 0.01 mol/L 以上 2
40 mol/L 以下である、

リチウム二次電池。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池であって、

前記アート型錯体アニオンは、ホウ素原子を含む、

リチウム二次電池。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のリチウム二次電池であって、

前記アート型錯体アニオンは、ビスオキサレートボレートアニオンおよびジフルオロオ
キサレートボレートアニオンからなる群より選択される少なくとも一つである、

リチウム二次電池。

【請求項 8】

50

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池であって、
前記第 2 リチウム塩は、リチウムイオンおよびイミドのアニオンから構成される、
リチウム二次電池。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のリチウム二次電池であって、
前記非水電解質に含有される前記第 2 リチウム塩の濃度は、 1.5 mol/L 以上である、
リチウム二次電池。

【請求項 10】

請求項 2 に記載のリチウム二次電池であって、
前記非水電解質に含有される前記第 2 リチウム塩の濃度は、 1.5 mol/L 以上である、
リチウム二次電池。

10

【請求項 11】

請求項 8 または 9 に記載のリチウム二次電池であって、
前記イミドのアニオンは、化学式 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})^-$ （ここで、 m および n は、それぞれ独立して、0 以上の整数である）で表される、
リチウム二次電池。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池であって、
前記非水電解質は、さらに、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、およびビニルエチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つを含む、
リチウム二次電池。

20

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池であって、
前記正極は、空間群 $R-3m$ に属する結晶構造を有する正極活物質を具備する、
リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本開示は、リチウム金属を負極活物質として用いるリチウム二次電池に関する。より詳しくは、本開示は、リチウム二次電池における非水電解質の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池では、充電時に負極にリチウム金属が析出する。一方、放電時に、リチウム金属は非水電解質中に溶解する。

【0003】

リチウム金属は高い還元力を有するので、充電時に負極に析出したリチウム金属および非水電解質の間で副反応が容易に生じる。当該副反応は、リチウム二次電池のサイクル特性を低下させる。負極で析出したリチウム金属のデンドライトは、サイクル特性をさらに低下させる。

40

【0004】

特許文献 1 は、リチウム金属のデンドライトが析出することを抑制するために、負極集電体のリチウム金属析出面の十点平均粗さ R_z を $10 \mu\text{m}$ 以下にすることを開示している。

【0005】

一方、リチウム二次電池に用いられる非水電解質は、溶媒および当該溶媒に溶解したりチウム塩を一般的に含む。特許文献 1 は、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネ

50

ートの混合溶媒（体積比 1 : 1）に、 LiPF_6 が 1 mol/L の濃度で溶解されている非水電解質を開示している。特許文献 2 は、 $0.7 \sim 4 \text{ mol/L}$ の濃度のリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、0 % を超えて 15 % 以下の体積比の環状カーボネート、および 85 % 以上 99 % 以下の体積比の鎖状カーボネートを含有する電解液を開示している。

【0006】

特許文献 3 は、 LiPF_6 のような第 1 リチウム塩、第 2 リチウム塩、および第 3 級カルボン酸エステルを含有する非水電解液を有する蓄電デバイスを開示している。第 2 リチウム塩の例は、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、および $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩からなる群より選ばれる少なくとも二種である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2001-243957 号公報

【特許文献 2】特開 2015-79636 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2016/017809 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本開示は、サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本開示によるリチウム二次電池は、

正極、

負極、および

リチウムイオン伝導性を有する非水電解質

を備え、

ここで、

前記リチウム二次電池の充電時に前記負極の表面にリチウム金属が析出し、

前記リチウム二次電池の放電時に前記負極の表面から前記リチウム金属が前記非水電
解質中に溶出し、

30

前記非水電解質は、溶媒およびリチウム塩を含有し、

前記リチウム塩は、第 1 リチウム塩および第 2 リチウム塩を含み、

前記第 2 リチウム塩は、第 1 リチウム塩とは異なり、

前記第 1 リチウム塩は、リチウムイオンおよびアート型錯体アニオンから構成され、
かつ

前記非水電解質に含有される前記第 1 リチウム塩および前記第 2 リチウム塩の濃度の
合計は、 3.0 mol/L 以上である。

【発明の効果】

【0010】

リチウム二次電池において、優れたサイクル特性が得られる。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1 A】図 1 A は、実施形態に係るリチウム二次電池の縦断面図を示す。

【図 1 B】図 1 B は、リチウム二次電池の完全放電状態において、図 1 A に含まれる線 I
I に沿って切断した拡大断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、実施形態によるリチウム二次電池が、図面を参照しながら、説明される。本実施
形態によるリチウム二次電池は、正極、負極、およびリチウムイオン伝導性を有する非水

50

電解質を備えている。

【0013】

(非水電解質)

非水電解質は、リチウムイオン伝導性を有する。非水電解質は、リチウム塩および溶媒を含有する。リチウム塩は、リチウムイオンおよびアニオンから構成される。リチウム塩は溶媒に溶解している。通常、リチウム塩は非水電解質中で解離し、リチウムイオンおよびアニオンとして存在している。非水電解質は、通常、液状である。

【0014】

液状の非水電解質は、リチウム塩を溶媒に溶解させることにより調製される。リチウム塩が溶媒中に溶解することにより、リチウムイオンおよびアニオンが生成するが、解離していないリチウム塩が非水電解質には含まれていてもよい。

10

【0015】

負極の表面におけるリチウムイオンの拡散性が阻害されない限り、非水電解質は、液状の非水電解質だけでなく、さらにマトリックスポリマーを含んでもよい。マトリックスポリマーの例は、溶媒を吸収して増粘するポリマー材料である。当該ポリマー材料の例は、フッ素樹脂、アクリル樹脂、またはポリエーテル樹脂である。非水電解質は、2種以上のポリマー材料を含み得る。

【0016】

本実施形態によるリチウム二次電池では、非水電解質に含有されるリチウム塩は、第1リチウム塩および第2リチウム塩を含む。第1リチウム塩は、リチウムイオンおよびアート型錯体アニオンから構成される。第2リチウム塩は、第1リチウム塩以外のリチウム塩である。すなわち、第2リチウム塩は、第1リチウム塩とは異なる組成を有する。

20

【0017】

第1リチウム塩および第2リチウム塩の濃度の合計は、 3.0 mol/L 以上である。以下、第1リチウム塩および第2リチウム塩の濃度の合計は、「合計濃度」と呼ばれる。合計濃度が 3.0 mol/L 以上であるため、多量のリチウムイオンが負極の表面に供給される。その結果、リチウムイオンの高い拡散性が確保される。リチウムイオンが負極の表面に多量に供給されることで、第1リチウム塩の作用が効果的に発揮され、より均一で膜質の良好な固体電解質相間被膜（以下、「SEI被膜」という）が形成される。SEI被膜は充放電反応をより均一に進行させる。その結果、高いサイクル特性を有するリチウム二次電池が提供される。

30

【0018】

(溶媒)

溶媒としては、通常、非水溶媒が使用される。非水溶媒の例は、エーテル、エステル、ニトリル、アミド、またはこれらのハロゲン置換体である。2種以上の非水溶媒が非水電解質のために用いられ得る。ハロゲン置換体は、エーテル、エステル、ニトリル、またはアミドに含まれる少なくとも1つの水素原子をハロゲン原子で置換した化学構造を有する。ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子を意味する。ハロゲン置換体は、2種以上のハロゲン原子を含み得る。

【0019】

溶媒はエーテルを含むことが好ましい。エーテル骨格に含まれる酸素原子は、リチウムイオンと強く相互作用する。そのため、エーテルのリチウムイオンに対する脱溶媒和エネルギーは増加する。エーテルの脱溶媒和エネルギーが大きい場合、エーテル分子によりリチウムイオンが捕捉される。その結果、全体的に、負極の表面上でリチウムイオンはリチウム金属に還元され難くなる。しかし、本実施形態では、第1リチウム塩および第2リチウム塩の合計濃度は 3.0 mol/L 以上という高い値なので、負極の表面に多量のリチウムイオンが供給される。そのため、負極の表面上でのリチウムイオンの拡散律速が軽減され、かつリチウムイオンの輸送特性が向上する。これにより、エーテルを含有する溶媒を用いる場合でも、リチウムイオンがエーテル分子により溶媒和されにくくなる。その結果、充放電が容易により均一に進行する。

40

50

【0020】

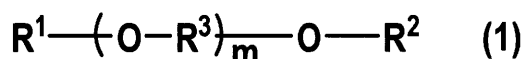
エーテルの最低空軌道（以下、「LUMO」という）は、高いエネルギー準位に存在する。そのため、エーテルが、強い還元力を有するリチウム金属と接触しても還元分解されにくい。よって、エーテルを含有する溶媒を用いる場合でも、第1リチウム塩を用いたSEI被膜の形成の効果が十分に発揮される。このような観点から、エーテルを含有する溶媒を用いる場合に、サイクル特性を向上する効果がさらに高められる。当該効果は、主溶媒としてエーテルを含む溶媒を用いる場合に顕著に発揮される。エーテルを主溶媒として含有する溶媒を用いると、第1リチウム塩および第2リチウム塩の溶解性が向上する。

【0021】

エーテルの例は、以下の化学式（1）により表される化合物である。

10

【化1】



（式中、 R^3 はアルキレン基であり、かつ m は0以上の整数である。）

【0022】

R^1 は、炭化水素基であってもよく、ヘテロ原子を含有する有機基であってもよい。 R^2 もまた、炭化水素基であってもよく、ヘテロ原子を含有する有機基であってもよい。炭化水素基の例は、アルキル基のような脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、または芳香族炭化水素基である。有機基に含まれるヘテロ原子の例は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、またはケイ素原子である。有機基は、ヘテロ原子を含有する脂肪族有機基であってもよく、ヘテロ原子を環の構成原子として含む複素環基であってもよい。

20

【0023】

R^3 は、炭化水素基であってもよく、アルキレン基であってもよい。アルキレン基の炭素数は、例えば、1以上4以下であり、2以上4以下であり、または2以上3以下である。

【0024】

m の値は、高いイオン伝導性の観点から、0以上6以下の整数であってもよく、0以上3以下の整数であってもよい。

【0025】

非水電解質の高い流動性の観点から、例えば、ジアルコキシアルカンが用いられてもよい。ジアルコキシアルカンは、化学式（1）において、 R^1 および R^2 が炭化水素基であり、かつ m が1に等しい化学構造を有する。ジアルコキシアルカンでは、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも1つが上記の有機基を有していてもよい。高い流動性の観点から、 $R^1 \sim R^3$ のいずれにも有機基を有さないものを用いてもよい。 R^1 および R^2 のアルキル基の炭素数は、それぞれ、例えば、1以上6以下、1以上4以下、または1以上2以下である。ジ C_{1-4} アルコキシ C_{2-4} アルカン（すなわち、 R^1 が1以上4以下の炭素数を有するアルキル基であり、 R^2 が1以上4以下の炭素数を有するアルキル基であり、 R^3 が2以上4以下の炭素数を有するアルキレン基であり、かつ m が1に等しいエーテル）は高い流動性を有する。そのため、ジ C_{1-4} アルコキシ C_{2-4} アルカンの溶媒に含まれるリチウム塩の濃度が高められても、非水電解質は高いイオン伝導性を有する。

30

40

【0026】

エーテルの例は、環状エーテルまたは鎖状エーテルである。2種以上のエーテルが組み合わせて用いられてもよい。エーテルは還元に対する高い耐性を有するため、負極の表面上で低電位環境に晒された場合でも、エーテルは分解され難い。そのため、エーテルが非水電解質として用いられると、非水電解質およびリチウム金属の間に生じる副反応が抑制されるという効果を高められる。

【0027】

環状エーテルの例は、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、

50

フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、またはクラウンエーテルである。

【0028】

鎖状エーテルの例は、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、 α -ジメトキシベンゼン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、またはテトラエチレングリコールジメチルエーテルである。

10

【0029】

エステルは、炭酸エステルまたはカルボン酸エステルである。

【0030】

環状炭酸エステルの例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、またはビニレンカーボネートである。

【0031】

鎖状炭酸エステルの例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、またはメチルイソプロピルカーボネートである。

20

【0032】

環状カルボン酸エステルの例は、 γ -ブチロラクトンまたは γ -バレロラクトンである。

【0033】

鎖状カルボン酸エステルの例は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、またはフルオロプロピオン酸メチルである。

【0034】

負極の表面においてより均一な膜質を有するSEI被膜を容易に形成する観点から、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、およびビニルエチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つが用いられてもよい。

30

【0035】

ニトリルの例は、アセトニトリル、プロピオニトリル、またはベンゾニトリルである。

【0036】

アミドの例は、ジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミドである。

【0037】

非水電解質の溶媒は、主溶媒として、エーテルを含んでもよい。「エーテルが主溶媒である」とは、溶媒全体に対するエーテルの体積比が50%以上であることを意味する。当該体積比は、60%以上、70%以上、80%以上、または90%以上である。溶媒はエーテルのみから構成されていてもよい。

40

【0038】

本実施形態において、溶媒全体に対する溶媒の体積比は、摂氏25℃における体積比である。

【0039】

(リチウム塩)

(第1リチウム塩)

第1リチウム塩のアニオンは、アート型錯体のアニオンである。アート型錯体のアニオンの例は、ホウ素原子およびリン原子からなる群から選択される少なくとも1つを含むアニオンである。アート錯体型のアニオンおよびリチウムイオンから構成される塩は、化学

50

式 LiBX_4 または LiPX_6 により表される。ここで、X は、高い電気陰性度を有する配位子である。X の例は、フッ素原子または酸素含有配位子である。X は単座配位子であってもよい。これに代えて、X は多座配位子であってもよい。酸素含有配位子の例は、化学式 $^-\text{OOC}-\text{COO}^-$ により表されるオキサレート配位子である。オキサレート配位子を有するアート錯体型のアニオンの例は、化学式 $[\text{B}(\text{OOC}-\text{COO})_2]^-$ により表されるビスオキサレートボレートアニオンである。

【0040】

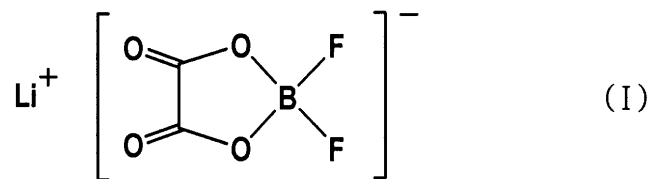
第1リチウム塩のアニオンの例は、化学式 $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ により表されるビスオキサレートボレートアニオンまたは化学式 $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ により表されるジフルオロオキサレートボレートアニオンである。薄く緻密なSEI被膜を形成する観点から、フッ素原子を含むアニオンを用いてもよい。フッ素原子を含むアニオンを用いると、フッ素原子を含有するSEI被膜が形成される。

10

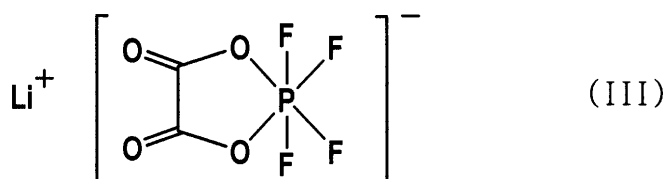
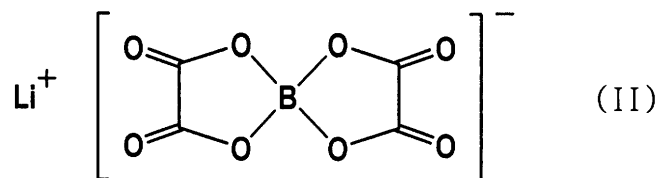
【0041】

アート型錯体のアニオンの例は、以下の化学式 (I) ~ (IV) により表される。

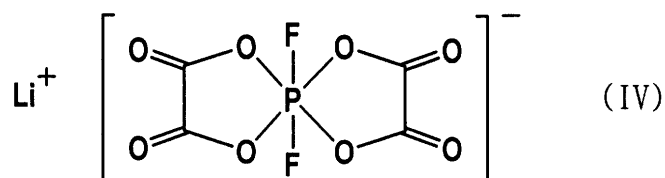
【化2】



20



30



40

【0042】

第1リチウム塩は、1種類のアート型錯体イオンを含んでいてもよい。これに代えて、第1リチウム塩は、2種類以上のアート型錯体イオンを含んでいてもよい。第1リチウム塩を用いることで、アニオンとリチウムの相互作用により、リチウム金属が比較的大きく、比較的均一な粒子状で析出しやすくなる。リチウム金属が比較的大きな粒子状で均一に析出する効果が高まる観点から、ビスオキサレートボレートアニオンおよび $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ からなる群から選択される少なくとも1つが用いられてもよい。

【0043】

非水電解質中の第1リチウム塩の濃度は、 0.01mol/L 以上、 0.05mol/L 以上、 0.3mol/L 以上、または 0.5mol/L 以上であってもよい。第1リチ

50

ウム塩の濃度が 0.01 mol/L 以上である場合、より均一な SEI 被膜が容易に形成される。第 2 リチウム塩の高い溶解性の観点から、非水電解質中の第 1 リチウム塩の濃度は、 2 mol/L 以下、 1.5 mol/L 以下、または 1.0 mol/L 以下であってもよい。

【0044】

(第 2 リチウム塩)

第 2 リチウム塩の組成は、第 1 リチウム塩の組成と異なる。第 2 リチウム塩として、リチウム二次電池の非水電解質に利用される公知のリチウム塩が使用され得る。第 2 リチウム塩のアニオンの例は、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 SCN^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、またはイミドのアニオン（すなわち、化学式 $\text{R}_1\text{CON}^-\text{COR}_2$ で表されるアニオン、ここで R_1 および R_2 はそれぞれ独立して有機基である）である。非水電解質は、イミドのアニオンを一種含んでもいてもよく、二種以上含んでもよい。

10

【0045】

イミドのアニオンの例は、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})^-$ (m および n は、それぞれ独立して 0 以上の整数である。) である。 m および n の値は、それぞれ独立して、0 以上 3 以下であってもよい。 m および n の値は、それぞれ独立して、0、1 または 2 であってもよい。イミドのアニオンの例は、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、または $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ である。以下、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ は FSI^- と呼ばれる。 FSI^- およびリチウムイオンから構成される塩は LiFSI と呼ばれる。

20

【0046】

第 2 リチウム塩は一種のリチウム塩から構成されていてもよい。あるいは、第 2 リチウム塩は、2 種以上のリチウム塩の混合物であってもよい。

【0047】

(第 1 リチウム塩および第 2 リチウム塩の濃度の合計)

非水電解質に含有される第 1 リチウム塩および第 2 リチウム塩の濃度の合計（すなわち、「合計濃度」）は、 3.0 mol/L 以上である。当該合計濃度は、 3.5 mol/L 以上であってもよい。合計濃度が 3.0 mol/L 以上である場合、第 1 リチウム塩の作用が容易に発揮され、より均一で緻密な SEI 被膜が容易に形成される。このようにして、サイクル特性の効果がさらに向上する。非水電解質の適切な粘度の観点からは、非水電解質に含有される第 1 リチウム塩および第 2 リチウム塩の合計濃度は、 5 mol/L 以下であってもよい。合計濃度は 4.5 mol/L 以下であってもよい。

30

【0048】

非水電解質中の第 2 リチウム塩の濃度は、 1.5 mol/L 以上、 2 mol/L 以上、 2.5 mol/L 以上、または 3.0 mol/L 以上であってもよい。第 2 リチウム塩の濃度が 1.5 mol/L 以上である場合、多量のリチウムイオンが負極の表面に供給される。その結果、リチウムイオンの拡散性を容易に高められ、かつ充電時にリチウム金属が負極上でより均一に析出される。さらに、第 1 リチウム塩に由来する SEI 被膜がより均一に形成される。このように、第 1 リチウム塩の被膜形成効果が十分に発揮される。非水電解質に含有される第 2 リチウム塩の濃度は、 4.5 mol/L 以下であってもよい。当該濃度は、 4.0 mol/L 以下であってもよい。

40

【0049】

リチウムイオンおよびイミドのアニオンから構成される塩が第 2 リチウム塩として用いられた場合、第 1 リチウム塩および第 2 リチウム塩の合計濃度が 3.0 mol/L 以上という高い値でも、非水電解液がゲル化することが容易に抑制されるので、リチウムイオン伝導性を容易に向上できる。リチウムイオンおよびイミドのアニオンから構成される塩は、エーテルを主溶媒として含有する溶媒に容易に溶解する。そのため、非水電解質が高濃度で当該塩を含有する場合でも、非水電解質がゲル化されることが抑制されるので、イオン伝導性を向上できる。エーテルを主溶媒として含有するリチウム二次電池の非水電解質

50

において、リチウムイオンおよびイミドのアニオンから構成される塩の濃度が 1.5 mol/L 以上の場合における第1リチウム塩のサイクル特性に対する作用は、当該濃度が 1.5 mol/L 未満の場合における当該作用とは全く異なる。そのため、リチウムイオンおよびイミドのアニオンから構成される塩の濃度は、 1.5 mol/L 以上、 2 mol/L 以上、 2.5 mol/L 以上、または 3.0 mol/L 以上であってもよい。

【0050】

リチウムイオンとイミド類のアニオン以外のアニオンから構成される塩が第2リチウム塩として用いられた場合、第2リチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/L 以下、 0.1 mol/L 以下、または 0.01 mol/L 以下である。非水電解質は、第2リチウム塩として、リチウムイオンおよびイミドのアニオンから構成される塩のみを含んでもよい。これらの場合、第1リチウム塩および第2リチウム塩によって得られる効果をより発揮させることができ、サイクル特性をさらに向上できる。このような効果は、特に、エーテルを主溶媒として含有する溶媒を用いた場合に効果的に発揮される。

10

【0051】

非水電解質中の各リチウム塩の濃度は、解離したリチウム塩に由来するリチウムイオン（すなわちイオン化されたリチウム原子）の濃度および未解離のリチウム塩（すなわち、イオン化されていないリチウム原子）の濃度の合計である。

【0052】

（その他）

非水電解質は、添加剤を含んでもよい。添加剤の例は、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、またはビニルエチレンカーボネートである。1種類の添加剤が用いられ得る。これに代えて、2種類以上の添加剤が用いられ得る。

20

【0053】

添加剤は、第1リチウム塩が分解するときの電位よりも低い電位で分解して、負極上に薄膜を形成し得る。添加剤に由来する薄膜が負極上に形成され、このようにして充放電反応がさらに均一に進行する。添加剤に由来する薄膜が第1リチウム塩に由来するSEI被膜上に形成されると、SEI被膜の均一性をさらに向上できる。その結果、充放電反応がさらに均一に進行する。よって、デンドライトの生成が抑制されるので、充放電に伴う負極の体積変化が抑制される。その結果、本実施形態によるリチウム二次電池は高い放電容量を有し、かつ、本実施形態によるリチウム二次電池のサイクル特性が低下することがさらに抑制される。

30

【0054】

（本開示の基礎となった知見）

リチウム二次電池では、非水電解質中に含有されるイオンが、充電時に、負極において電子を受け取り、負極でリチウム金属が析出する。析出したリチウム金属は、放電時に非水電解質中に溶解する。このようなリチウム金属の析出と溶解とが行われることで、充放電が行われる。リチウム金属は、極めて高い還元力を有しており、非水電解質と副反応を起こし易い。リチウム二次電池では、完全放電状態を除き、リチウム金属がほぼ常態的に負極に存在することになる。そのため、リチウム二次電池では、リチウム金属と非水電解質との接触機会が多くなり、両者間の副反応が顕著になり易い。

40

【0055】

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

【0056】

リチウム金属がデンドライト状に析出する原因として、第1に、負極でのリチウムイオンの拡散が不均一になり易い点が挙げられる。充電時に起きる負極でのリチウム金属の電析反応は、負極の表面へのリチウムイオンの拡散過程と、負極の表面における電子移動過程との2つに分けられる。電子移動過程に比べて、拡散過程の速度が非常に遅い状態を示

50

す拡散律速の場合、電析反応に利用されるリチウムイオンが局所的に枯渇することがある。この場合、電析反応は、リチウムイオンが存在する部分で優先的に起こり、リチウム金属がデンドライト状に析出し易い傾向がある。

【0057】

また、第2に、充電時に負極に形成されるSEI被膜の厚みが不均一になり易い点が挙げられる。SEI被膜は、電解質に含まれる成分の分解および／または反応により形成される。リチウム二次電池の負極では、充電時に、リチウム金属が析出しながら、SEI被膜が形成されることになる。そのため、SEI被膜の厚みが不均一になり易い。また、SEI被膜に結晶欠陥が生じる場合もある。

【0058】

SEI被膜に結晶欠陥が存在すると、この箇所では、抵抗が小さくなる。そのため、充電時に、リチウムイオンが、この抵抗が小さい箇所から内側に入り込み、負極集電体または負極活物質に到達して、リチウム金属が析出することになる。負極においてリチウム金属が不均一に析出すると、析出したリチウム金属により、SEI被膜に局所的に応力が加わる。この応力によって、SEI被膜の脆弱な箇所が優先的に破壊される。SEI被膜が破壊された箇所から、リチウム金属が押し出されるように析出することで、デンドライト状のリチウム金属が形成される。

【0059】

負極の表面におけるリチウムイオンの拡散をより均一化する観点から、多量のリチウムイオンを負極の表面に供給できるように、非水電解質中のリチウム塩の濃度を高めることが考えられる。しかし、リチウム塩の濃度を高めると、粘度が過度に高くなり、イオン伝導度が低下する場合がある。また、高濃度のリチウム塩を含む非水電解質を用いると、SEI被膜の膜質が不均一になり、SEI被膜が脆弱になり易い。そのため、リチウム金属の局所的な析出により応力が加わることで、SEI被膜の破壊を伴って、SEI被膜がより不均一になる傾向がある。これにより、リチウム金属の析出がさらに不均一になる。

【0060】

一方、従来のリチウム二次電池では、特許文献1のように、非水電解質に、LiPF₆などの解離し易いリチウム塩が使用され、溶媒としては主にカーボネートが利用されている。カーボネートは、特許文献2にも示されるように、リチウムイオン電池でも非水電解質の溶媒として多用されている。特許文献2では、イミド類のリチウム塩が非水電解質に利用されている。特許文献3では、高温保存後のインピーダンスの増加を抑制する観点から、シュウ酸骨格やリン酸骨格を有する2種以上のリチウム塩を所定濃度で、LiPF₆などのリチウム塩と組み合わせて用いている。

【0061】

しかし、本発明者らの鋭意検討の結果、非水電解質中のリチウム塩の濃度によって、リチウム塩の作用が異なり、サイクル特性の挙動が大きく変化することが明らかとなった。以下により具体的に説明する。

【0062】

アート型錯体アニオンとリチウムイオンとの第1リチウム塩を用いる場合、第1リチウム塩とは異なる第2リチウム塩と組み合わせても、第1リチウム塩と第2リチウム塩との合計濃度が3.0 mol/L未満の場合には、サイクル特性が低下する。ところが、第1リチウム塩と第2リチウム塩との合計濃度が3.0 mol/L以上になると、第1リチウム塩と第2リチウム塩を併用する場合のサイクル特性が、合計濃度が3.0 mol/L未満の場合に比べて大きく向上することが明らかとなった。このように、リチウム二次電池の非水電解質では、第1リチウム塩と第2リチウム塩との合計濃度によって、サイクル特性の挙動が大きく異なる場合がある。

【0063】

第1リチウム塩と第2リチウム塩とを含み、これらのリチウム塩の合計濃度が3.0 mol/L未満である非水電解質を用いる場合にサイクル特性が低下する理由の詳細は定かではないが、次のような理由によるものと推測される。

10

20

30

40

50

【0064】

リチウム二次電池では、リチウム金属と非水電解質との接触機会が多くなり、副反応が顕著になり易い。リチウム塩の濃度が低いと、負極の表面に十分な量のリチウムイオンが速やかに供給され難くなる。このような状態では、負極の表面において、局所的にリチウム金属の析出が起こり易く、リチウム金属と非水電解質との接触面積が大きくなり易い。第1リチウム塩は、良好なSEI被膜を生成し易いが、負極の表面におけるリチウム金属の析出状態が不均一である場合には、第1リチウム塩の還元分解が起こり易いことに加え、第1リチウム塩に由来するSEI被膜も不均一になり易い。不均一なSEI被膜が形成されると、リチウム金属の析出もさらに不均一になる。よって、サイクル特性が大きく低下すると考えられる。

10

【0065】

なお、リチウム二次電池では、上述のように負極におけるリチウム金属の析出および溶解により充放電が行われるため、充放電の負極の膨張収縮に伴う体積変化が特に顕著である。充電時に負極が大きく膨張すると、膨張により発生する応力の影響で、電極に亀裂が生じたり、および／または電極が切断されたりすることがある。このような電極の損傷によっても、サイクル特性が低下することがある。

【0066】

そして、本発明者らは、上記の課題とサイクル特性における挙動の相違に基づいて、本開示に係るリチウム二次電池に想到した。

【0067】

本開示の一局面に係るリチウム二次電池は、正極と、負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を備える。負極では、充電によりリチウム金属が析出し、リチウム金属は放電により非水電解質中に溶出する。非水電解質は、溶媒と、リチウム塩とを含む。リチウム塩は、第1リチウム塩と、第2リチウム塩とを含む。第1リチウム塩は、リチウムイオンと、アート型錯体アニオンとの塩である。非水電解質中の第1リチウム塩と第2リチウム塩との合計濃度は、 3.0 mol/L 以上である。

20

【0068】

上記局面によれば、リチウム二次電池において、第1リチウム塩と、第2リチウム塩とを併用するとともに、これらのリチウム塩の合計濃度を 3.0 mol/L 以上とする。これにより、サイクル特性が大幅に向上する。サイクル特性が向上する理由の詳細は、定かではないが、おそらく次のような理由によるものと考えられる。

30

【0069】

第1リチウム塩および第2リチウム塩の合計濃度が高くなることで、負極の表面に多量のリチウムイオンが供給されることになる。そのため、負極の表面におけるリチウムイオンの拡散律速を軽減でき、リチウムイオンの輸送特性が向上する。よって、リチウム金属の局所的な析出が低減される。また、負極の表面に多量のリチウム塩が供給されることで、第2リチウム塩による効果が十分に発揮され、負極の表面に、より均一で緻密な薄いSEI被膜が形成されると考えられる。そのため、リチウム金属の析出起点をより均一化することができ、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る。よって、リチウム金属と非水電解質との接触面積が過度に大きくなることが抑制され、第2リチウム塩の還元分解が抑制される。その結果、充放電反応がより均一に行われることになる。また、充放電反応がより均一化されること、およびデンドライト状のリチウム金属の生成が抑制されることにより、電極の膨張収縮による体積変化も抑制できる。これらの理由により、サイクル特性が向上すると考えられる。

40

【0070】

(リチウム二次電池の構造)

リチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解質と、を備える。正極と負極との間には、通常、セパレータが配置される。以下に、リチウム二次電池の構造が、図面を参照しながら説明される。

【0071】

50

図 1 A は、実施形態に係るリチウム二次電池の縦断面図を示す。図 1 B は、リチウム二次電池の完全放電状態において、図 1 A に含まれる線 I I に沿って切断した拡大断面図を示す。

【0072】

リチウム二次電池 10 は、円筒形の電池ケース、電池ケース内に収容された巻回式の電極群 14、および非水電解質（図示せず）を備える円筒形電池である。電池ケースは、有底円筒形の金属製容器であるケース本体 15、およびケース本体 15 の開口部を封口する封口体 16 から構成される。ケース本体 15 および封口体 16 の間にはガスケット 27 が配置されており、これにより電池ケースの密閉性が確保されている。ケース本体 15 内において、巻回式の電極群 14 の一方および他方の側面には、絶縁板 17、18 がそれぞれ配置されている。

10

【0073】

ケース本体 15 は、例えば、ケース本体 15 の側壁を部分的に外側からプレスして形成された段部 21 を有する。段部 21 は、ケース本体 15 の側壁に、ケース本体 15 の周方向に沿って環状に形成されていてもよい。この場合、段部 21 の開口部側の面で封口体 16 が支持される。

【0074】

封口体 16 は、フィルタ 22、下弁体 23、絶縁部材 24、上弁体 25、およびキャップ 26 を備えている。封口体 16 では、これらの部材がこの順序で積層されている。封口体 16 は、キャップ 26 がケース本体 15 の外側に位置し、かつフィルタ 22 がケース本体 15 の内側に位置するように、ケース本体 15 の開口部に装着される。封口体 16 を構成する上記の各部材は、例えば、円板形状またはリング形状である。絶縁部材 24 を除く各部材は、互いに電氣的に接続されている。

20

【0075】

電極群 14 は、正極 11、負極 12、およびセパレータ 13 を有する。正極 11、負極 12、およびセパレータ 13 は、いずれも帯状である。帯状の正極 11 および負極 12 の幅方向が巻回軸と平行となるように、正極 11 および負極 12 は、これらの電極の間にセパレータ 13 が介在された状態で渦巻状に巻回されている。電極群 14 の巻回軸に垂直な断面においては、正極 11 および負極 12 は、これらの電極間にセパレータ 13 が介在された状態で、電極群 14 の半径方向に交互に積層されている。

30

【0076】

正極 11 は、正極リード 19 を介して、正極端子を兼ねるキャップ 26 と電氣的に接続されている。正極リード 19 の一端部は、帯状の正極 11 に電氣的に接続されている。正極 11 から延出した正極リード 19 は、絶縁板 17 に形成された貫通孔（図示せず）を通して、フィルタ 22 まで延びている。正極リード 19 の他端は、フィルタ 22 の電極群 14 側の面に溶接されている。

【0077】

負極 12 は、負極リード 20 を介して、負極端子を兼ねるケース本体 15 と電氣的に接続されている。負極リード 20 の一端部は、帯状の負極 12 に電氣的に接続されている。負極リード 20 の他端部は、ケース本体 15 の内底面に溶接されている。

40

【0078】

図 1 B に示されるように、正極 11 は、正極集電体 30、および正極集電体 30 の双方の表面に配置された正極合材層 31 を備える。負極 12 は、負極集電体 32 を備えている。リチウム二次電池 10 の負極 12 では、充電によりリチウム金属が析出する。一方、析出したリチウム金属は、放電により、非水電解質中に溶解する。

【0079】

（正極 11）

正極 11 は、例えば、正極集電体 30 と、正極集電体 30 上に形成された正極合材層 31 とを備える。正極合材層 31 は、正極集電体 30 の双方の表面に形成されていてもよい。正極合材層 31 は、正極集電体 30 の一方の表面に形成されていてもよい。

50

【0080】

正極合材層31は、正極活物質を必須成分として含有する。正極合材層31は、導電材、結着材、および添加剤を含有していてもよい。正極集電体30および正極合材層31の間には、導電性の炭素材料が配置されてもよい。

【0081】

正極11は、例えば、正極合材層31の構成成分および分散媒を含有するスラリーを、正極集電体30の表面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延することにより得られる。分散媒の例は、水、有機媒体、またはこれらの混合物である。正極集電体30の表面には、導電性の炭素材料が塗布されてもよい。

【0082】

正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出する。正極活物質の例は、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン、フッ素化ポリアニオン、または遷移金属硫化物である。高い平均放電電圧および低コストの観点から、正極活物質はリチウム含有遷移金属酸化物であることが望ましい。

【0083】

リチウム含有遷移金属酸化物に含まれる遷移金属元素の例は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、またはWである。リチウム含有遷移金属酸化物は、1種類の遷移金属元素を含んでもよい。これに代えて、リチウム含有遷移金属酸化物は、2種類以上の遷移金属元素を含んでもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、典型金属元素を含んでもよい。典型金属元素の例は、Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sb、Pb、またはBiである。リチウム含有遷移金属酸化物は、1種類の典型金属元素を含んでもよい。これに代えて、リチウム含有遷移金属酸化物は、2種類以上の典型金属元素を含んでもよい。

【0084】

正極活物質の結晶構造は制限されない。正極活物質の結晶構造の例は、空間群R-3mに属する結晶構造である。空間群R-3mに属する結晶構造を有する正極活物質は、非水電解質中でも劣化しにくい。なぜなら、空間群R-3mに属する結晶構造の充放電に伴う格子の膨張収縮が比較的小さいからである。その結果、優れたサイクル特性が容易に得られる。

【0085】

本実施形態によるリチウム二次電池は、放電状態で組み立てられることができる。空間群R-3mに属する結晶構造を有する正極活物質は、Ni、Co、Mn、およびAlからなる群から選択される少なくとも1つを含む酸化物であってもよい。このような酸化物から形成される正極活物質において、Ni、Co、Mn、およびAlの原子数の合計に対するNiの原子数の比率は、0.5以上であってもよい。例えば、正極活物質がNi、Co、およびAlを含む場合、当該Niの原子数の比率は、0.5以上または0.8以上であってもよい。正極活物質が、Ni、CoおよびMnを含む場合、当該Niの原子数の比率は、0.5以上であってもよい。

【0086】

導電材の例は、炭素材料である。炭素材料の例は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、または黒鉛である。カーボンブラックの例は、アセチレンブラックまたはケッチェンブラックである。正極合材層31は、1種類の導電材を含んでもよい。これに代えて、正極合材層31は、2種類以上の導電材を含んでもよい。これらの炭素材料から選択された少なくとも一種が、正極集電体30および正極合材層31の間に存在させる導電性の炭素材料として用いられてもよい。

【0087】

結着材の例は、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはゴム状重合体である。フッ素樹脂の例は、ポリテトラフルオロエチレンまたはポリフッ化ビニリデンである。1種類の結着材が正極合材層31に含まれてもよい。これに代えて、2種類以上の結着材が正極合材層31に含まれてもよい。

10

20

30

40

50

【0088】

正極集電体30の材質の例は、Al、Ti、Fe、Al合金、Ti合金、またはFe合金のような金属またはその合金である。Fe合金は、SUSと呼ばれるステンレス鋼であってもよい。正極集電体30の形状の例は、箔またはフィルムである。正極集電体30は、多孔質であってもよい。例えば、金属メッシュが正極集電体30として用いられてもよい。

【0089】

(負極12)

リチウム二次電池10の負極12では、充電によりリチウム金属が析出する。より具体的には、非水電解質に含まれるリチウムイオンが、充電により、負極12で電子を受け取ってリチウム金属になり、負極12に析出する。負極12で析出したリチウム金属は、放電により非水電解質中にリチウムイオンとして溶解する。非水電解質に含まれるリチウムイオンは、非水電解質に添加されたリチウム塩に由来するリチウムイオンおよび充電により正極活物質から供給されるリチウムイオンからなる群から選択される少なくとも1つのリチウムイオンである。

10

【0090】

負極12は、負極集電体32を備えている。負極集電体32は、通常、導電性シートから構成される。導電性シートは、リチウム金属またはリチウム合金から構成されてもよい。これに代えて、導電性シートは、リチウム金属およびリチウム合金以外の導電性材料から構成されてもよい。導電性材料は、金属または合金のような金属材料であってもよい。金属材料は、リチウムと反応しない材料であってもよい。このような材料は、リチウム金属ともリチウムイオンとも反応しない材料であり、より具体的には、リチウムと合金および金属間化合物のいずれも形成しない材料であってもよい。このような金属材料は、例えば、銅、ニッケル、鉄、およびこれらの金属元素を含む合金などである。合金としては、銅合金、SUS等でもよい。高導電性、高容量、および高充放電効率の観点から、金属材料は、銅および／または銅合金であってもよい。導電性シートは、これらの導電性材料を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

20

【0091】

導電性シートとしては、箔、フィルムなどが利用される。導電性シートは、多孔質であってもよい。高い導電性の観点から、導電性シートは、金属箔でもよく、あるいは銅を含む金属箔でもよい。このような金属箔は、銅箔または銅合金箔でもよい。金属箔に含有される銅の含有量は、50質量%以上または80質量%以上であってもよい。金属箔としては、特に、金属元素としては実質的に銅のみを含む銅箔を用いてもよい。

30

【0092】

高い体積エネルギー密度の観点から、負極12は、リチウム二次電池の完全放電状態において、負極集電体32のみを含んでいてもよい。この場合、負極集電体32は、リチウムと反応しない材料から構成してもよい。高い充放電効率の観点から、完全放電状態において、負極は、負極集電体および負極集電体の表面に配された負極活物質層を備えていてもよい。電池を組み立てる際に、負極集電体32のみを負極12として用いてもよく、負極活物質層と負極集電体とを備える負極を用いてもよい。

40

【0093】

負極活物質層に含有される負極活物質の例は、(i)金属リチウム、(ii)リチウム合金、または(iii)リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する材料である。リチウム合金の例は、リチウム-アルミニウム合金である。リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する材料の例は、炭素材料または合金材料である。炭素材料の例は、黒鉛材料、ソフトカーボン、ハードカーボン、または非晶質炭素である。合金材料の例は、ケイ素またはスズを含む材料である。ケイ素を含む材料の例は、ケイ素単体、ケイ素合金、またはケイ素化合物である。スズを含む材料の例は、スズ単体、スズ合金、またはスズ化合物である。ケイ素化合物の例は、ケイ素酸化物またはケイ素窒化物である。スズ化合物の例は、スズ酸化物またはスズ窒化物である。

50

【0094】

負極活物質層は、電析または蒸着のような気相法を利用して負極活物質を負極集電体の表面に堆積させることにより形成されてもよい。負極活物質層は、負極活物質および結着材を含有する負極合剤を負極集電体の表面に塗布することにより形成してもよい。負極合剤は、必要に応じて、導電剤、増粘剤、および添加剤の少なくとも1つを含有してもよい。

【0095】

負極活物質層の厚みは、限定されない。負極活物質層の厚みは、リチウム二次電池の完全放電状態において、例えば、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。負極集電体32の厚みは、例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

10

【0096】

本明細書において、リチウム二次電池の完全放電状態とは、電池の定格容量をCとするとき、 $0.05 \times C$ 以下の充電状態（以下、「SOC」または「State of Charge」という。ここで、Cは電池の定格容量を表す）となるまでリチウム二次電池を放電させた状態を言う。例えば、リチウム二次電池の完全放電状態とは、 $0.05C$ の定電流で下限電圧までリチウム二次電池を放電させた状態をいう。下限電圧の例は、 2.5 V である。

【0097】

負極12は、さらに保護層を含むことができる。保護層は、負極集電体32の表面に形成されてもよい。負極12が負極活物質層を有する場合には、保護層は負極活物質層の表面に形成されてもよい。保護層は、電極の表面反応をより均一にする効果がある。保護層は、負極においてリチウム金属がより均一に析出することを容易にする。保護層は、例えば、有機物および無機物からなる群から選択される少なくとも1つから構成される。保護層の材料として、リチウムイオン伝導性を阻害しない材料が選択される。有機物の例は、リチウムイオン伝導性を有するポリマーである。当該ポリマーの例は、ポリエチレンオキサライドまたはポリメタクリル酸メチルである。無機物の例は、セラミックスまたは固体電解質である。セラミックスの例は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、または MgO である。

20

【0098】

保護層を構成する固体電解質の材料は制限されない。保護層を構成する固体電解質の材料の例は、硫化物系固体電解質、リン酸系固体電解質、ペロブスカイト系固体電解質、またはガーネット系固体電解質である。低コストおよび入手容易性の観点から、当該固体電解質は、硫化物系固体電解質またはリン酸系固体電解質であることが望ましい。

30

【0099】

硫化物系固体電解質は、硫黄成分を含有し、かつリチウムイオン伝導性を有する。硫化物系固体電解質は、例えば、S、Li、および第3元素を含んでもよい。第3元素の例は、P、Ge、B、Si、I、Al、Ga、およびAsからなる群より選択される少なくとも1つである。硫化物系固体電解質の材料の例は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、または $\text{LiGe}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ である。

【0100】

リン酸系固体電解質は、リン酸成分を含有し、かつリチウムイオン伝導性を有する。リン酸系固体電解質の材料の例は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ここで、 $0 < x < 2$ 、例えば、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ）または $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ である。Xの値は1以下であり得る。

40

【0101】

（セパレータ13）

セパレータ13として、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの例は、微多孔フィルム、織布、または不織布である。セパレータの材質は、限定されない。セパレータの材質の例は、高分子材料である。当該高分子材料の例は、オレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、またはセルロースである。オレフィン樹脂の例は、

50

(i) ポリエチレン、(ii) ポリプロピレン、または(iii) エチレンおよびプロピレンの少なくとも1つをモノマー単位として含むオレフィン系共重合体である。セパレータ13は、添加剤を含んでもよい。添加剤の例は、無機フィラーである。

【0102】

セパレータ13は、積層体であってもよい。積層体の例は、(i) ポリエチレン微多孔フィルムおよびポリプロピレン微多孔フィルムの積層体、または(ii) セルロース繊維を含む不織布および熱可塑性樹脂繊維を含む不織布の積層体である。積層体の他の例は、微多孔フィルム、織布、または不織布の表面に、ポリアミド樹脂から形成された塗膜が積層された積層体である。このようなセパレータ13は高い耐久性を有するため、セパレータ13が複数の凸部と接触した状態でセパレータ13に圧力が加わっても、セパレータ13が損傷することが抑制される。耐熱性および強度からなる群から選択される少なくとも1つの観点から、セパレータ13は、正極11と対向する表面および負極12と対向する表面上に、無機フィラーを含む層を備えていてもよい。

【0103】

(その他)

図1Aでは、リチウム二次電池は、円筒形の電池ケースを備えた円筒形のリチウム二次電池である。しかし、本開示に係るリチウム二次電池は図1Aに示されるリチウム二次電池に限定されない。本開示に係るリチウム二次電池は、例えば、角形の電池ケースを備えた角形電池であってもよい。本開示に係るリチウム二次電池は、アルミニウムラミネートシートのような樹脂外装体を備えたラミネート電池であってもよい。電極群も巻回されている必要はない。電極群は、例えば、複数の正極層および複数の負極層が、各正極層および各負極層の間にセパレータが介在するように交互に積層された積層型電極群であってもよい。

【0104】

巻回型電極群を具備するリチウム二次電池では、充電に伴う負極の膨張による応力の影響で、電極に亀裂が生じたり、または電極が切断されたりすることがある。積層型電極群を具備するリチウム二次電池の電極の厚みが、充電に伴う負極の大きな膨張の影響で大幅に増加する。しかし、本開示に係るリチウム二次電池では、上記のような非水電解質が用いられるので、負極が膨張することを抑制できる。そのため、巻回型電極群および積層型電極群のいずれを用いる場合でも、サイクル特性を含め、負極の膨張に伴う電池特性の低下を抑制することができる。

【0105】

[実施例]

以下、本開示が以下の実施例および比較例に基づいてさらに詳細に説明される。

【0106】

(実施例1～8、比較例1～7、および参考例1～3)

以下の手順で、図1Aに示す構造を有するリチウム二次電池を作製した。

【0107】

(1) 正極11の作製

正極活物質、アセチレンブラック、およびポリフッ化ビニリデンを、95:2.5:2.5の質量比で混合し、混合物を得た。アセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデンは、それぞれ、導電材および結着材として機能した。混合物に、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン適量加え、次いで攪拌し、正極合材スラリーを調製した。正極活物質としては、Ni、CoおよびAlを含み、かつ空間群R-3mに属する結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を用いた。

【0108】

正極合材スラリーを、正極集電体30として用いられたアルミニウム箔の両面に塗布し、次いで乾燥させた。このようにして、積層体を得た。積層体を、ローラーを用いて厚み方向に圧縮した。このようにして圧縮された積層体を、所定の電極サイズに切断することにより、正極集電体30の両面に正極合材層31を備える正極11を作製した。正極11

の一部の領域に、正極合材層 31 を有さない正極集電体 30 の露出部を形成した。正極集電体 30 の露出部に、アルミニウムから形成された正極リード 19 の一端部を溶接により取り付けた。

【0109】

(2) 負極 12 の作製

厚み $10\ \mu\text{m}$ の電解銅箔を、所定の電極サイズに切断することにより、負極集電体 32 を形成した。この負極集電体 32 を負極 12 として電池の作製に用いた。負極集電体 32 には、ニッケルから形成された負極リード 20 の一端部を溶接により取り付けた。

【0110】

(3) 非水電解質の調製

表 1 に示されるように、溶媒にリチウム塩を溶解させた。このようにして、液状の非水電解質を調製した。表 1 中に示す溶媒の混合比は、体積比である。

【0111】

表 1 に示す溶媒およびリチウム塩は以下の通りである。

(a) DME：化学式 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ により表される 1, 2-ジメトキシエタン

(b) FEC：化学式 $\text{C}_3\text{H}_3\text{FO}_3$ により表されるフルオロエチレンカーボネート

(c) EMC：化学式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$ により表されるエチルメチルカーボネート

(d) DMC：化学式 $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$ により表されるジメチルカーボネート

(e) LiDFOB：化学式 $\text{Li}^+[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{BF}_2]^-$ により表されるリチウムジフルオロオキサレートボレート

(f) LiBOB：化学式 $\text{Li}^+[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]^-$ により表されるリチウムビス(オキサレート)ボレート

(g) LiFSI：化学式 $\text{Li}^+[\text{FSO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{F}]$ により表されるリチウムビスフルオロスルホニルイミド

(h) LiPF₆：化学式 LiPF_6 により表されるリチウムヘキサフルオロホスフェート

【0112】

(4) 電池の作製

不活性ガス雰囲気中で、項目 (1) で得られた正極 11、ポリエチレン製の微多孔フィルム（すなわち、セパレータ 13）、および項目 (2) で得られた負極 12 をこの順で積層し、積層体を得た。このようにして得られた積層体を、渦巻状に巻回することにより電極群 14 を得た。得られた電極群 14 を、A1 層を備えるラミネートシートから形成される袋状の外装体に収容した。次いで、外装体に非水電解質を注入し、次いで外装体を封止した。このようにしてリチウム二次電池を作製した。

【0113】

(5) 評価

実施例、比較例、および参考例によるリチウム二次電池の放電容量およびサイクル特性が、下記の手順で行われた充放電試験に基づいて評価された。まず、摂氏 25 度に維持された恒温槽内において、リチウム二次電池の充電を、以下の条件で行い、次いで、リチウム二次電池を 20 分間放置した。続けて、以下の条件でリチウム二次電池の放電を行った。

【0114】

(充電)

電池電圧が $4.1\ \text{V}$ になるまで、 $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度でリチウム二次電池を充電した。次いで、電流密度が $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ になるまで、 $4.1\ \text{V}$ の定電圧でリチウム二次電池を充電した。

(放電)

電池電圧が 3.0 V になるまで、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度でリチウム二次電池を放電した。

【0115】

充放電は 50 回（すなわち、50 サイクル）繰り返された。1 サイクルは、1 回の充電および 1 回の放電から構成される。1 サイクル目の放電容量を初回放電容量として測定した。50 サイクル目の放電容量が最終放電容量として測定された。初回放電容量に対する最終放電容量の比率を、サイクル特性の指標として用いられる容量維持率（%）として算出した。

【0116】

以下の表 1 は、実施例 1～実施例 8、比較例 1～比較例 7、および参考例 1～参考例 3 の結果を示す。表 1 において、T1～T8、C1～C7、および R1～R3 は、それぞれ、実施例 1～実施例 8、比較例 1～比較例 7、および参考例 1～参考例 3 を意味する。

【0117】

【表 1】

	溶媒	第 1 リチウム塩		第 2 リチウム塩		容量維持率 (%)
		略称	(mol/L)	略称	(mol/L)	
T1	DME	LiDFOB	0.5	LiFSI	3.5	91.2
T2					3.0	86.2
T3					2.5	80.4
T4			1.5		1.5	80.0
T5			0.05		3.0	80.8
T6			0.1		3.0	83.5
T7		LiBOB	0.1		3.0	80.3
T8			0.05		3.0	80.5
C1	DME	LiDFOB	-	LiFSI	3.5	72.0
C2			-		3.0	70.8
C3			-		2.0	55.0
C4			-		1.0	41.0
C5			0.5		1.0	31.0
C6			0.5		2.0	71.3
C7			1.5		1.0	54.3
R1	FEC/EMC/DMC 20/5/75(v/v/v)	LiDFOB	0.5	LiPF ₆	1.0	77.6
R2	FEC/EMC/DMC 20/5/75(v/v/v)	LiDFOB	0.5	LiFSI	1.0	76.6
R3	FEC/DME 20/80(v/v)	LiDFOB	0.5	LiPF ₆	1.0	52.3

【0118】

実施例 1～実施例 8 を比較例 5～比較例 7 と比較すると明らかなように、第 1 リチウム塩および第 2 リチウム塩の合計濃度が $3.0 \text{ mol} / \text{L}$ 以上の場合には、合計濃度が $3.0 \text{ mol} / \text{L}$ 未満の場合と比較して、サイクル特性は大きく向上している。実施例 1～実施例 8 では、80%を超える高い容量維持率が得られている。実施例 1～実施例 8 における容量維持率は、第 1 リチウム塩が用いられなかった（すなわち、第 2 リチウム塩のみが用いられた）比較例 1～比較例 4 における容量維持率より高い。比較例 5 に示されるように、第 1 リチウム塩および第 2 リチウム塩の合計濃度が $1.5 \text{ mol} / \text{L}$ の場合には、第 1 リチウム塩の濃度が $0.5 \text{ mol} / \text{L}$ であっても、容量維持率は、実施例 1～実施例 8 に比べて極めて低い 31.0% という値である。

【0119】

比較例 1～比較例 3 に示されるように、溶媒としてエーテルを用いた場合には、カーボ

ネットを用いる場合と比較して、容量維持率が低下する。しかし、第1リチウム塩および第2リチウム塩との合計濃度が 3.0 mol/L 以上である場合には、エーテルを用いた場合でも、実施例1～実施例8に示されるように、容量維持率は高い。主溶媒としてエーテルを用い、かつ第2リチウム塩の濃度が 1 mol/L である場合には、比較例5に示されるように、容量維持率は31%と極めて低い値である。比較例5における31%という容量維持率は、第1リチウム塩を用いない比較例4の容量維持率（すなわち、41.0%）よりも10%も低い。

【0120】

このように、主溶媒としてエーテルを用い、第2リチウム塩の濃度が 1 mol/L である場合には、第1リチウム塩を添加することで、容量維持率が10%も低下する。第2リチウム塩の濃度を高めた場合には、比較例6に示されるように、容量維持率はある程度高まるが、不十分である。ところが、実施例1～実施例8に示されるように、第2リチウム塩の濃度が 1.5 mol/L 以上である場合には、第2リチウム塩を添加することにより、容量維持率が大きく向上する。実施例1～実施例3における容量維持率は、比較例1～比較例3の容量維持率よりも、15.4～25.4%も高い。比較例1～比較例3の第1リチウム塩の濃度は、それぞれ、実施例1～実施例3における第1リチウム塩の濃度と同じであるが、比較例1～比較例3では、第1リチウム塩が含まれないことに留意せよ。このように、エーテルを主溶媒として用いる場合、 1.5 mol/L 以上の濃度の第2リチウム塩は容量維持率を高める。

【0121】

（実施例9～実施例12）

実施例9～実施例12においては、表2に示す溶媒を用いて、非水電解質を調製した。このように調製された非水電解質を用いたこと以外は、実施例2の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0122】

表2に示す溶媒は、以下の通りである。

（i）DEE：化学式 $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ により表される1,2-ジエトキシエタン

（j）THF：化学式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ により表されるテトラヒドロフラン

（k）FEC：化学式 $\text{C}_3\text{H}_3\text{FO}_3$ により表されるフルオロエチレンカーボネート

（m）VC：化学式 $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$ により表されるビニレンカーボネート

【0123】

表2において、T9～T12は、それぞれ、実施例9～実施例12を意味する。参考のため、表2は実施例2（すなわち、T2）の結果も含む。

【0124】

【表2】

	溶媒	第1リチウム塩		第2リチウム塩		容量維持率 (%)
		略称	(mol/L)	略称	(mol/L)	
T2	DME	LIDFOB	0.5	LiFSI	3.0	86.2
T9	DEE					83.8
T10	THF					85.6
T11	DME/FEC 90/10(v/v)					88.8
T12	DME/VC 95/5(v/v)					87.1

【0125】

表2に示されるように、溶媒としてDEEまたはTHFを用いた場合でも、他の実施例の場合と同様に、容量維持率は高い。DMEをFECまたはVCと共に用いた場合でも、容量維持率は高い。FECおよびVCは、負極の表面にSEI被膜を形成するため、実施

例 1 1 および実施例 1 2 の容量維持率は、実施例 2 の容量維持率よりも高いと本発明者らは考えた。

【産業上の利用可能性】

【0 1 2 6】

本開示に係るリチウム二次電池は、優れたサイクル特性を有する。本開示に係るリチウム二次電池は、(i) 携帯電話、スマートフォン、またはタブレット端末のような電子機器、(i i) ハイブリッドまたはプラグインハイブリッドを含む電気自動車、または(i i i) 太陽電池と組み合わせた家庭用蓄電池のような様々な用途に有用である。

【符号の説明】

【0 1 2 7】

1 0 リチウム二次電池

1 1 正極

1 2 負極

1 3 セパレータ

1 4 電極群

1 5 ケース本体

1 6 封口体

1 7、1 8 絶縁板

1 9 正極リード

2 0 負極リード

2 1 段部

2 2 フィルタ

2 3 下弁体

2 4 絶縁部材

2 5 上弁体

2 6 キャップ

2 7 ガスケット

3 0 正極集電体

3 1 正極合材層

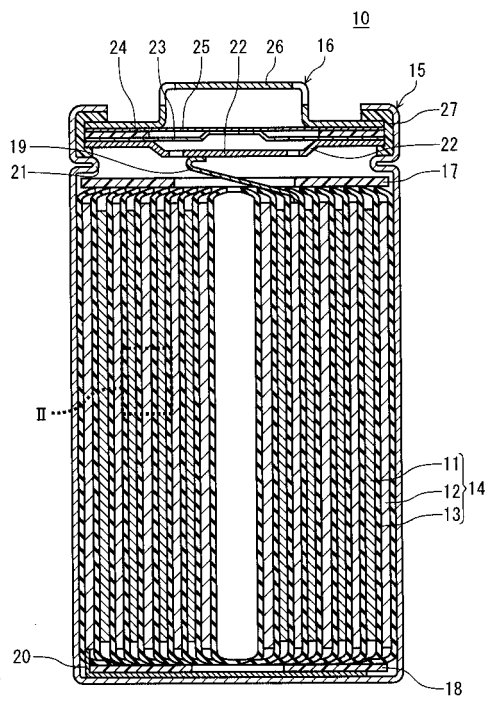
3 2 負極集電体

10

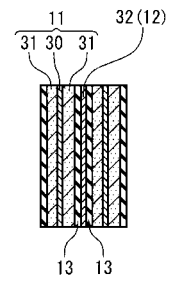
20

30

【図 1 A】



【図 1 B】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA17 CA01 CA02 CA07 CA20 CB01 CB07 CB08 CB11
CB12 DA13 HA01 HA02 HA10