

(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2018-133283

(P2018-133283A)

(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 0 2 9
 HO 1 M 10/052 (2010.01) HO 1 M 10/052

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2017-27732(P2017-27732)
 (22) 出願日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(71) 出願人 000003067
 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 AJ04 AJ07 AK01 AK03 AL02
 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11
 AM01 AM02 AM03 AM05 AM06
 AM07 BJ04 BJ12 HJ01 HJ10

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いた非水電解液電池

(57) 【要約】

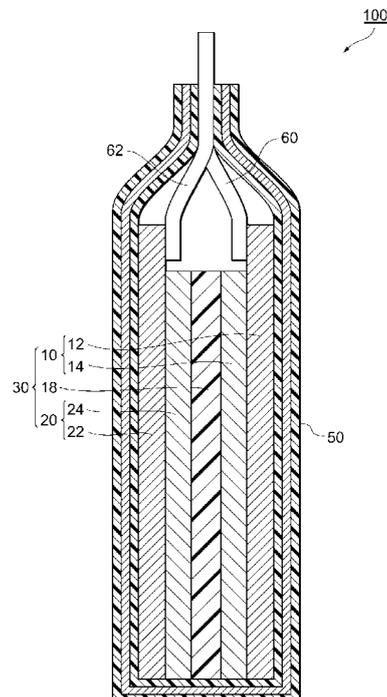
【課題】

高温保存試験時のガス発生を抑制することが可能な非水電解液およびそれを用いた非水電解液電池を提供すること。

【解決手段】

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および、第5族元素を含むことを特徴とする非水電解液。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

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および、第 5 族元素を含むことを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】

前記第 5 族元素が、電解液中に $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 含まれることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 3】

前記第 5 族元素がバナジウムであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水電解液。

【請求項 4】

前記添加剤が、電解液中に $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 含まれることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の非水電解液。

【請求項 5】

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 乃至 4 のいずれか一項に記載の非水電解液。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の非水電解液を有する、非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、非水電解液およびそれを用いた非水電解液電池に関する。

【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】

リチウムイオン二次電池用の電解液は、電解質であるリチウム塩と非水系の有機溶媒とから構成される。非水系の有機溶媒は、リチウム塩を解離させるために高い誘電率を有すること、広い温度領域で高いイオン伝導度を発現させること、及び電池中で安定であることが要求される。これらの要求を一つの溶媒で達成することは困難であるので、通常はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等に代表される高沸点溶媒と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の低沸点溶媒とを組み合わせ使用している。

【0004】

また、初期容量、レート特性、サイクル特性、高温保存特性、連続充電特性、自己放電特性、過充電防止特性等、種々の電池特性を改善するために、添加剤を電解液に添加することも数多く検討されてきた。例えば、高温下での自己放電を抑制する方法として、フルオロリン酸リチウム類を添加することが報告されている。（特許文献 1）

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開平 11 - 67270 号

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

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、高温保存試験時のガス発生の抑制が求められている。

【0007】

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、高温保存試験時のガ

10

20

30

40

50

ス発生を抑制することが可能な非水電解液およびそれを用いた非水電解液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】

【0008】

上記課題を解決するため、本発明に係る非水電解液は、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および、第5族元素を含むことを特徴とする。

【0009】

これによれば、電解液中に上記添加剤および第5族元素を含むことで、相乗効果が発現し、高温保存試験時のガス発生を抑制することができる。

【0010】

こうした相乗効果が発現する要因について詳細は明らかではないが、以下のように考えられる。すなわち、第5族元素は多様な酸化数を取れるため、上記添加剤が分解して形成する皮膜中に取り込まれた際に、架橋点の役割を担い、三次元に強固なネットワークを有する皮膜を形成することができる。この安定な皮膜により、電極と電解液との反応が抑制され、高温保存試験時のガス発生を抑制することができる。

【0011】

本発明に係る非水電解液はさらに、上記第5族元素が、電解液中に $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 含まれることが好ましい。

【0012】

これによれば、添加量として好適であり、高温保存試験時のガス発生をさらに抑制することができる。

【0013】

本発明に係る非水電解液はさらに、上記第5族元素がバナジウムであることが好ましい。

【0014】

これによれば、元素としてより好適であり、高温保存試験時のガス発生を更に抑制することができる。

【0015】

本発明に係る非水電解液はさらに、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。

【0016】

これによれば、添加量として好適であり、高温保存試験時のガス発生をさらに抑制することができる。

【0017】

本発明に係る非水電解液はさらに、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。

【0018】

これによれば、添加剤としてより好適であり、高温保存試験時のガス発生を更に抑制することができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、高温保存試験時のガス発生を抑制することが可能な非水電解液およびそれを用いた非水電解液電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【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】

【0021】

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

10

20

30

40

50

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要素は、適宜組み合わせることができる。

【0022】

<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非水電解液と、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

【0023】

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。

【0024】

<正極>

(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。

20

【0025】

(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、正極用導電助剤、および正極用添加剤から主に構成されるものである。

【0026】

(正極活物質)

正極活物質としては、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)、又は、該リチウムイオンのカウンターアニオン(例えば、 PF_6^-)のドーブ及び脱ドーブ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、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、リチウムマンガンスピネル(LiMn_2O_4)、及び、化学式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{MaO}_2$ ($x+y+z+a=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 1$ 、MはAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素)で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 $\text{Li}_a(\text{M})_b(\text{PO}_4)_c$ (ただし、 $M = \text{VO}$ またはV、かつ、 $0.9 < a < 3.3$ 、 $0.9 < b < 2.2$ 、 $0.9 < c < 3.3$)、オリビン型 LiMPO_4 (ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素又はVOを示す)、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < x+y+z < 1.1$)等の複合金属酸化物が挙げられる。

30

40

【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

50

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。

【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。

10

【0030】

<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。

20

【0032】

(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。

30

【0034】

(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】

<非水電解液>

本実施形態に係る非水電解液は、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および、第5族元素を含むものである。

40

【0037】

これによれば、電解液中に上記添加剤および第5族元素を含むことで、相乗効果が発現し、高温保存試験時のガス発生を抑制することができる。

【0038】

こうした相乗効果が発現する要因について詳細は明らかではないが、以下のように考えられる。すなわち、第5族元素は多様な酸化数を取れるため、上記添加剤が分解して形成する皮膜中に取り込まれた際に、架橋点の役割を担い、三次元に強固なネットワークを有する皮膜を形成することができる。この安定な皮膜により、電極と電解液との反応が抑制

50

され、高温保存試験時のガス発生を抑制することができる。

【0039】

本実施形態に係る非水電解液はさらに、上記第5族元素が、電解液中に $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 含まれることが好ましい。

【0040】

これによれば、添加量として好適であり、高温保存試験時のガス発生をさらに抑制することができる。

【0041】

本実施形態に係る非水電解液はさらに、上記第5族元素がバナジウムであることが好ましい。

【0042】

これによれば、元素としてより好適であり、高温保存試験時のガス発生を更に抑制することができる。

【0043】

本実施形態に係る非水電解液はさらに、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。

【0044】

これによれば、添加量として好適であり、高温保存試験時のガス発生をさらに抑制することができる。

【0045】

本実施形態に係る非水電解液はさらに、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。

【0046】

これによれば、添加剤としてより好適であり、高温保存試験時のガス発生を更に抑制することができる。

【0047】

(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。

【0048】

(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ポレ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。

【0049】

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】

【0050】

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。

【0051】

[実施例1]

(正極の作製)

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 85質量部、カーボンブラック 5

10

20

30

40

50

質量部、P V D F 10 質量部を N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 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。

【0052】

(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、P V D F 5 質量部を N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 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。

10

【0053】

(電解液の作製)

体積比で E C / D E C = 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 L i P F₆ を溶解させた。その後、この溶液に対し、第 5 族元素として五フッ化バナジウム (V F₅) を 1.0 $\times 10^{-6}$ mol/L 、添加剤としてジフルオロリン酸リチウム (L i P O₂ F₂) 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。

20

【0054】

(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。

【0055】

(高温保存試験時のガス発生量の測定)

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 0.5 C (25 で定電流充電を行ったときに 2 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った。充電終了後、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、高温保存試験前の電池体積 V_1 を求めた。

30

【0056】

上記で電池体積 V_1 を求めた電池を、温度を 85 に設定した恒温槽 (エスベック株式会社製) 内で 4 時間静置させた。4 時間後、電池を取り出して室温で 15 分間放熱させた後、再びアルキメデス法にて電池体積を測定し、高温保存試験後の電池体積 V_2 を求めた。

【0057】

上記で求めた高温保存試験前後の体積 V_1 、 V_2 から、式 (3) に従い、高温保存試験時のガス発生量 V を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

40

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

【0058】

[実施例 2 ~ 6]

電解液の作製で用いた第 5 族元素の添加量を、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 ~ 6 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0059】

[実施例 7 ~ 13]

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 7 ~ 13 の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。ここで

50

、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ はモノフルオロリン酸リチウムである。

【0060】

[実施例14~19]

電解液の作製で用いた第5族元素を、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14~19の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。ここで、 NbF_5 は五フッ化ニオブ、 TaF_5 は五フッ化タンタルである。

【0061】

[比較例1]

表1の通り、電解液の作製で第5族元素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。

10

【0062】

[比較例2]

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2の評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0063】

実施例2~19、および比較例1、2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、高温保存試験時のガス発生量の測定を行った。結果を表1に示す。

【0064】

実施例1~19はいずれも、第5族元素を加えなかった比較例1、および添加剤を加えなかった比較例2に対し、高温保存試験時のガス発生量が抑制されており、第5族元素と添加剤を加えたことによる相乗効果が明らかとなった。実施例1~6、および実施例7~10の結果から、第5族元素および添加剤の添加量を最適化することで、高温保存試験時のガス発生量がより抑制する効果が得られることが確認された。さらに、実施例3, 7, 8の結果から、第5族元素と添加剤の添加量の比率を最適化することで、高温保存試験時のガス発生量がさらに抑制する効果が得られることが確認された。

20

【0065】

また、実施例11~13の結果から、添加剤として LiPO_2F_2 を用いると、高温保存試験時の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。

【0066】

実施例14~19の結果から、第5族元素として Nb (NbF_5)、および Ta (TaF_5)を用いても、高温保存試験時のガス発生量が抑制する効果が得られることが確認された。

30

【0067】

【表 1】

	第五族元素化合物	第五族元素 添加量 [mol/L]	添加剤	添加剤添加量 [mol/L]	高温保存試験時 ガス発生量 [mL]
実施例1	VF ₅	1.0 × 10 ⁻⁶	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.33
実施例2	VF ₅	1.0 × 10 ⁻⁵	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.34
実施例3	VF ₅	1.0 × 10 ⁻⁴	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.25
実施例4	VF ₅	3.0 × 10 ⁻³	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.35
実施例5	VF ₅	3.1 × 10 ⁻³	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.67
実施例6	VF ₅	5.0 × 10 ⁻³	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.64
実施例7	VF ₅	1.0 × 10 ⁻⁴	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻³	0.36
実施例8	VF ₅	1.0 × 10 ⁻⁴	LiPO ₂ F ₂	3.0 × 10 ⁻¹	0.39
実施例9	VF ₅	1.0 × 10 ⁻⁴	LiPO ₂ F ₂	3.1 × 10 ⁻¹	0.70
実施例10	VF ₅	1.0 × 10 ⁻⁴	LiPO ₂ F ₂	4.1 × 10 ⁻¹	0.69
実施例11	VF ₅	1.0 × 10 ⁻⁵	Li ₂ PO ₃ F	1.0 × 10 ⁻²	0.42
実施例12	VF ₅	1.0 × 10 ⁻⁴	Li ₂ PO ₃ F	1.0 × 10 ⁻²	0.38
実施例13	VF ₅	3.0 × 10 ⁻³	Li ₂ PO ₃ F	1.0 × 10 ⁻²	0.44
実施例14	NbF ₅	1.0 × 10 ⁻⁵	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.38
実施例15	NbF ₅	1.0 × 10 ⁻⁴	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.32
実施例16	NbF ₅	3.0 × 10 ⁻³	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.37
実施例17	TaF ₅	1.0 × 10 ⁻⁵	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.39
実施例18	TaF ₅	1.0 × 10 ⁻⁴	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.35
実施例19	TaF ₅	3.0 × 10 ⁻³	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.40
比較例1	-	-	LiPO ₂ F ₂	1.0 × 10 ⁻²	0.97
比較例2	VF ₅	1.0 × 10 ⁻⁴	-	-	0.99

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明により、高温保存試験後のガス発生を抑制することが可能な非水電解液およびそれを用いた非水電解液電池が提供される。

【符号の説明】

【0069】

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。

【 図 1 】

