

(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2019-175568
(P2019-175568A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019. 10. 10)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5HO29
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5HO50
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2018-59261 (P2018-59261)	(71) 出願人	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22) 出願日	平成30年3月27日 (2018. 3. 27)	(74) 代理人	110000800 特許業務法人創成国際特許事務所
		(72) 発明者	松本 和明 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社 本田技術研究所内
		Fターム(参考)	5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK18 AL11 AL12 AM03 AM04 AM07 AM09 BJ12 DJ06 DJ14 EJ01 5H050 AA07 AA08 BA16 CA07 CA08 CA09 CB11 CB12 DA03 DA09 EA02 FA02 FA10

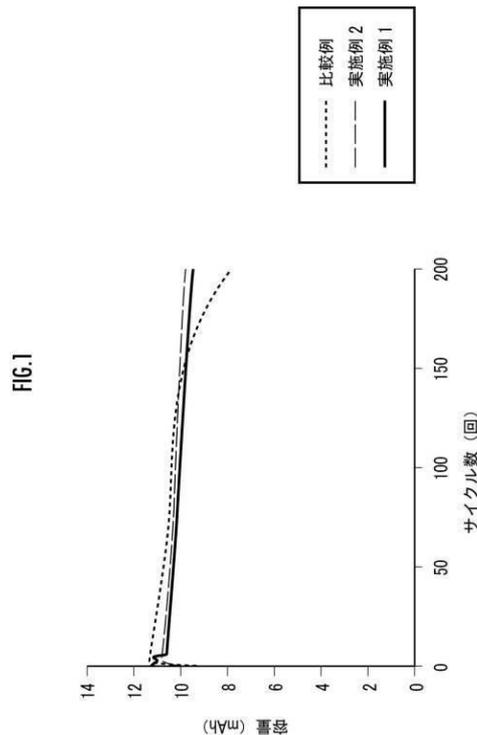
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電池として十分な容量を備える一方、優れたサイクル特性を備えるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオン二次電池は、正極と、金属リチウムを含む負極と、該正極と該負極との間に位置し電解液を含むセパレータとを備える。前記負極はリチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層を備える。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極と、金属リチウムを含む負極と、該正極と該負極との間に位置し電解液を含むセパレータとを備えるリチウムイオン二次電池において、

該負極はリチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池において、前記被覆層はリチウムイオンが通過可能なメッシュ状金属からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池において、前記被覆層はリチウムと反応する金属の箔からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池において、前記電解液はフルオロエチレンカーボネートを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、微細化したリチウム合金をプレス成型したものを負極としたリチウムイオン二次電池が知られている。前記負極を備えるリチウムイオン二次電池では、充放電サイクルを数百回繰り返すと、該負極の周辺部及びその近傍の粒子が崩壊して脱落するため、性能が低下するという問題がある。前記問題は、前記負極がプレス成型の結果、中央が薄く周辺部が厚くなっているため、該周辺部に電流が集中するためと考えられる。

【0003】

そこで、微細化したリチウム合金をプレス成型した負極の周辺をステンレス箔等の金属箔で被覆したリチウムイオン二次電池が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】

特許文献 1 記載のリチウムイオン二次電池によれば、前記金属箔により負極周辺部の崩壊及び負極粒子の脱落を防止することができ、該リチウムイオン二次電池を長寿命化することができることされている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開平 1 - 2 9 8 6 4 3 号公報

【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、負極が金属リチウムを含むリチウムイオン二次電池では、該負極をステンレス箔等の金属箔で被覆すると、金属リチウムが反応せず負極として機能しないか、或いは金属リチウムが反応しても該金属箔がリチウムイオンの移動を阻害して、電池としての容量を得ることができないことがあるという不都合がある。

【0007】

本発明は、かかる不都合を解消して、電池として十分な容量を備える一方、優れたサイクル特性を備えるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

かかる目的を達成するために、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、金属リチ

10

20

30

40

50

ウムを含む負極と、該正極と該負極との間に位置し電解液を含むセパレータとを備えるリチウムイオン二次電池において、該負極はリチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層を備えることを特徴とする。

【0009】

本発明のリチウムイオン二次電池は、前記金属リチウムを含む負極がリチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層を備えるので、充放電時にリチウムイオンと負極活物質である金属リチウムとの反応が妨げられることがなく、電池として十分な容量を確保することができる。一方、前記金属リチウムは充放電時にデンドライトが生成することが懸念されるが、前記負極は前記被覆層を備えることによりデンドライトの成長を物理的に抑制することができるので、本発明のリチウムイオン二次電池は、デンドライトにより電極間の短絡を生じることがなく、優れたサイクル特性を得ることができる。

10

【0010】

本発明のリチウムイオン二次電池において、前記被覆層はリチウムイオンが通過可能なメッシュ状金属からなることが好ましい。前記メッシュ状金属は物理的に貫通孔を有するので、前記被覆層が該メッシュ状金属からなる本発明のリチウムイオン二次電池は、充放電時に前記電解液中のリチウムイオンと負極活物質である金属リチウムとが反応しやすくなるという効果を得ることができる。また、本発明のリチウムイオン二次電池では、充放電時に前記メッシュ状金属上に金属リチウムが堆積することになるため、反応面積が向上し抵抗が下がるという効果も得ることができる。

20

【0011】

また、本発明のリチウムイオン二次電池において、前記被覆層はリチウムと反応する金属の箔からなることが好ましい。前記金属箔は、初回の充電時、或いは電解液を充填した瞬間に負極活物質である金属リチウムと反応し、微粒子化やアイランド化が進行して、リチウムイオンが通過可能な間隙が形成される。従って、前記被覆層が前記金属箔からなる本発明のリチウムイオン二次電池では、充放電時にリチウムイオンと負極活物質である金属リチウムとの反応が妨げられることがなく、電池として十分な容量を確保することができる。

【0012】

また、本発明のリチウムイオン二次電池において、前記電解液はフルオロエチレンカーボネートを含むことが好ましい。前記電解液がフルオロエチレンカーボネートを含む本発明のリチウムイオン二次電池によれば、充放電サイクルにおける充放電効率が高くなり、さらに優れたサイクル特性を得ることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0014】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0015】

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極と、金属リチウムを含む負極と、該正極と該負極との間に位置し電解液を含むセパレータとを備え、該負極はリチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層を備えている。

40

【0016】

前記正極は、集電体と、該集電体上に形成された正極合剤層とからなり、該正極合剤層は正極活物質を含んでいる。

【0017】

前記集電体は、導電性のある材料であればよく、特に限定されるわけではないが、アルミニウム、銅、ステンレス、チタン等の金属を用いることができる。前記集電体の厚さは電池のエネルギー密度を向上させるためには薄い方が好ましいが、薄過ぎると取扱いが難しく、生産性が低くなるため、1～50 μmの範囲の厚さであることが好ましい。

50

【0018】

前記正極合剤層は、前記正極活物質と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のバインダーとからなる。前記正極活物質としては、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)等の層状構造を持つマンガン酸リチウム又はスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 又はこれらの遷移金属の一部を他の金属で置き換えたもの、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の特定の遷移金属が半数を超えないリチウム遷移金属酸化物、これらのリチウム遷移金属酸化物において化学量論組成よりもLiを過剰にしたもの、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiMnFePO_4 等のオリビン構造を有するもの等を挙げることができる。また、これらの金属酸化物に、Al、Fe、P、Ti、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La等により一部置換した材料も用いることができる。特に、 LiNiCoAlO_2 ($1 \leq x \leq 2$ 、 $x + y = 1$ 、 $x = 0.7$ 、 $y = 0.2$)または LiNiCoMnO_2 ($1 \leq x \leq 1.2$ 、 $x + y = 1$ 、 $x = 0.3$)が好ましい。前記正極活物質は、前記化合物のいずれか1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【0019】

前記正極合剤層は、前記正極活物質と、ポリフッ化ビニリデン等のバインダーとを適量混合し、N-メチルピロリドンで希釈しながら調製したスラリーを、前記集電体上に塗工、塗布する方法により形成することができる。前記正極活物質と、前記バインダーとを混合するときには、該正極活物質の比率が高いほうが望ましく、該正極活物質と該バインダーとの合計量の85質量%以上であることが好ましい。また、前記正極活物質と前記バインダーの他に、導電助剤を加えてもよい。また、前記正極合剤層は、前記集電体上に前記正極活物質をスパッタ又は蒸着すること等により形成してもよい。

20

【0020】

前記負極は、集電体と、該集電体上に形成された負極活物質層と、該負極活物質層を被覆する被覆層とからなり、該被覆層はリチウムイオンが通過可能な金属からなる。

【0021】

前記集電体は、導電性のある材料であればよく、特に限定されるわけではないが、アルミニウム、銅、ステンレス、チタン、スズ、鉛、亜鉛等の金属を用いることができる。前記集電体の厚さは電池のエネルギー密度を向上させるためには薄い方が好ましいが、薄過ぎると取扱いが難しく、生産性が低くなるため、1~50 μm の範囲の厚さであることが好ましい。

30

【0022】

前記負極活物質層は、負極活物質として金属リチウムを含む。前記金属リチウムは、箔であってもよく、粒子であってもよい。前記金属リチウムが箔である場合、その厚さは電池のエネルギー密度を向上させるために薄い方が好ましく、具体的には、0.005~1mmの範囲の厚さであることが好ましく、0.001~0.1mmの範囲の厚さであることがより好ましい。

【0023】

一方、前記金属リチウムが粒子である場合、粒子サイズは大きくても小さくてもよいが、100nm~1mmの範囲の粒子サイズであることが好ましい。また、前記金属リチウムが粒子である場合には、該金属リチウム粒子と、アセチレンブラック、カーボンブラック、カーボンナノチューブ(CNT)等の炭素材料からなる導電助剤と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリイミド(PI)等のバインダーとを混合して調製したスラリーを前記集電体上に塗工することにより、前記負極活物質層を形成してもよい。

40

【0024】

前記被覆層は、リチウムイオンが通過可能なメッシュ状金属からなるものであってもよく、リチウムと反応する金属の箔からなるものであってもよい。

【0025】

前記被覆層を形成するメッシュ状金属としては、Al、Cu、Ti、Au、Ag、Ni

50

、Sn、Pb、Zn、In、ステンレス、Fe等の金属からなるメッシュを挙げることができ、メッシュの形態は、穴あき金属でもよくエキスパンドメタルでもよい。メッシュのサイズは、0.05nm~10mmの範囲であることが好ましく、リチウムのイオン径である0.06nmより大きく、デンドライトの曲率半径である0.1mmより小さい範囲であることがより好ましい。

【0026】

一方、前記被覆層を形成するリチウムと反応する金属の箔としては、Al、Sn、Pb、Zn、In等の金属箔を挙げることができ、その厚さは電池のエネルギー密度を向上させるために薄い方が好ましく、具体的には、0.005~1mmの範囲の厚さであることが好ましく、0.005~0.1mmの範囲の厚さであることがより好ましい。

10

【0027】

前記メッシュ状金属又は前記金属箔は、前記負極活物質層上に圧延又は、一部分を超音波、あるいは、はんだによって接着することにより前記被覆層を形成することができる。また、前記負極活物質としての前記金属リチウムが箔である場合には、前記メッシュ状金属又は前記金属箔を袋状として、その中に金属リチウムの箔を入れることにより前記被覆層を形成してもよい。また、袋状の前記メッシュ状金属又は前記金属箔の中に金属リチウムの箔を入れる場合には、該メッシュ状金属又は該金属箔は、前記集電体を兼ねることもできる。

【0028】

前記電解液としては、溶媒中に支持塩を溶解させたものを用いることができる。

20

【0029】

前記溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、カーボネート系溶媒、リン酸エステル、イオン液体、ホスファゼン、エーテル基を有するグリム等を挙げることができる。また、前記溶媒は、添加剤としてフルオロエチレンカーボネート(FEC)を含むことが好ましく、サイクル特性の向上を図ることができる。また、前記溶媒は、フルオロエチレンカーボネートに代えて、ジフルオロエチレンカーボネートや他のフッ素化カーボネートを添加剤として含むものであってもよい。前記溶媒は、その全量に対して前記添加剤を0.01~50質量%の範囲の濃度で含むことが好ましい。

【0030】

前記支持塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 Li_3PO_4 、 Li_2HPO_4 、 LiH_2PO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、イミドアニオンからなる $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、5員環構造を有する $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2(\text{CF}_2)$ 、6員環構造を有する $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2(\text{CF}_2)_2$ 等を挙げることができる。また、 LiPF_6 の少なくとも1つのフッ素原子をフッ化アルキル基で置換した $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 等のリチウム塩を挙げることができる。

30

【0031】

前記電解液における前記支持塩の濃度は、0.1~3mol/Lの範囲であることが好ましく、0.6~1.5mol/Lの範囲であることがより好ましい。

40

【0032】

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、例えば、前記正極と前記負極との間にセパレータを配置し、該セパレータに前記電解液を含浸させ、封止することにより製造することができる。

【0033】

次に、本発明の実施例及び比較例を示す。

【実施例】

【0034】

50

〔実施例 1〕

本実施例では、まず、厚さ 10 μm の銅箔を集電体とし、該集電体上に金属リチウムを圧延することにより厚さ 0.1 mm の負極活物質層を形成したものを、44 mm \times 54 mm の大きさに切断した。次に、前記負極活物質層上に、厚さ 15 μm 、メッシュサイズ 0.5 mm の銅メッシュ箔を積層して、リチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層を形成し、負極とした。

【0035】

次に、厚さ 15 μm のアルミニウム箔を集電体とし、該集電体上に、正極活物質としての LiCoO_2 と、導電助剤と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを 92 : 4 : 4 の質量比で混合して調製したスラリーを、ドクターブレード法により塗工して正極合剤層を形成したものを、30 mm \times 40 mm の大きさに切断して正極とした。

10

【0036】

次に、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを、EC : DEC = 30 : 70 の体積比で混合した混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度で溶解し、さらに添加剤としてフルオロエチレンカーボネート (FEC) を 3 質量% の濃度で混合して電解液を調製した。

【0037】

次に、前記リチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層と前記正極合剤層とが対向するように配置した前記負極と前記正極との間に、厚さ 20 μm のポリエチレンセパレータを 50 mm \times 60 mm の厚さに切断したものを配設し、該ポリエチレンセパレータ前記電解液を含浸させた後、ラミネートセルに真空封止して、リチウムイオン二次電池を作製した。

20

【0038】

次に、本実施例で得られたリチウムイオン二次電池を用い、25 $^{\circ}\text{C}$ の環境下、0.1 C の充電電流で、上限電圧 4.15 V まで充電を行い、10 分間の休止の後、3.0 V まで放電を行った。その後、1 C の充電電流で、上限電圧 4.15 V まで充電し、10 分間該上限電圧に維持した後、1 C の放電電流で 3.0 V まで放電する操作を 1 サイクルとし、該操作を 200 サイクル繰り返して、充放電容量の変化を測定した。結果を図 1 に示す。

【0039】

〔実施例 2〕

本実施例では、前記負極活物質層上に、前記銅メッシュ箔に代えて厚さ 0.01 mm のアルミニウム箔を積層し、該アルミニウム箔を集電体としての前記銅箔と超音波溶接により接着して、リチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層を形成したこと以外は、実施例 1 と全く同一にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0040】

本実施例で得られたリチウムイオン二次電池では、前記電解液を注液すると、負極活物質層の金属リチウムと、被覆層のアルミニウム箔とが短絡することにより化学反応が起き、アルミニウムとリチウムとが合金化する。アルミニウムとリチウムの合金化により、アルミニウム箔に体積膨張が起き、その結果、該アルミニウム箔に亀裂が発生する。形成された亀裂に電解液が染み込むことにより、リチウムイオンが通過可能な被覆層が形成される。

40

【0041】

次に、本実施例で得られたリチウムイオン二次電池を用いたこと以外は、実施例 1 と全く同一にして充放電を繰り返したときの充放電容量の変化を測定した。結果を図 1 に示す。

【0042】

〔比較例〕

本比較例では、前記負極活物質層上にリチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層を全く形成しなかったこと以外は、実施例 1 と全く同一にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

50

【 0 0 4 3 】

次に、本比較例で得られたリチウムイオン二次電池を用いたこと以外は、実施例 1 と全く同一にして充放電を繰り返したときの充放電容量の変化を測定した。結果を図 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

図 1 から、前記負極活物質層上にリチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層を備える実施例 1 及び実施例 2 のリチウムイオン二次電池によれば、電池として十分な容量を備える一方、充放電を 150 サイクル以上繰り返しても急激に容量が低下することがなく、優れたサイクル特性を備えることが明らかである。

【 0 0 4 5 】

これに対して、前記負極活物質層上にリチウムイオンが通過可能な金属からなる被覆層を全く備えていない比較例のリチウムイオン二次電池によれば、電池として十分な容量は備えるものの、充放電を 150 サイクル繰り返した時点で容量が急激に低下し、実施例 1 及び実施例 2 のリチウムイオン二次電池よりもサイクル特性に劣ることが明らかである。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 6 】

符号なし。

【 図 1 】

