

(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2016-122579

(P2016-122579A)

(43) 公開日 平成28年7月7日(2016.7.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 E 0 7 8
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	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 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-261924 (P2014-261924)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成26年12月25日 (2014.12.25)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100117606
			弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100154449
			弁理士 谷 征史
		(72) 発明者	山崎 裕司
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	長尾 友子
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		最終頁に続く	

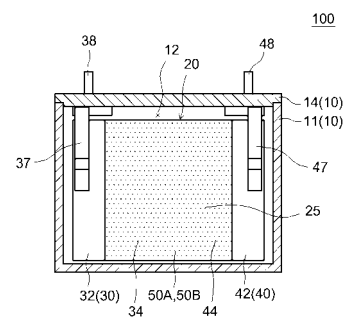
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】良好な電池特性を保持しつつ、高温保存時における抵抗上昇が抑制された非水電解質二次電池の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明により、非水電解質二次電池の製造方法が提供される。この製造方法は、正極と負極と非水電解質とを用意する工程；および前記正極と前記負極と前記非水電解質とを電池ケース内に収容する工程；を含む。ここで、前記非水電解質は、フッ素原子含有支持塩とベンゾチオフェンオキシド化合物を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極と非水電解質とを用意する工程；および

前記正極と前記負極と前記非水電解質とを電池ケース内に収容する工程；

を含み、

ここで、

前記非水電解質は、フッ素原子含有支持塩とベンゾチオフェンオキシド化合物とを含み

、
前記非水電解質における前記ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加量は 0.2 ～ 1.0 重量％であり、

10

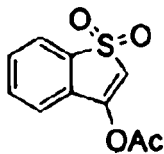
前記負極は、負極集電体と、該負極集電体上に設けられた負極合材層と、を備え、

前記負極合材層の BET 比表面積は 2.0 ～ 4.9 m² / g である、非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 2】

前記ベンゾチオフェンオキシド化合物は、式 (1)：

【化 1】



(1)

20

；で表わされる化合物である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

正極と、負極と、該正極および該負極を収容した電池ケースと、を備えており、

前記電池ケース内には非水電解質が収容されており、

前記電池ケース内に収容される非水電解質は、フッ素原子含有支持塩とベンゾチオフェンオキシド化合物とを含み、

前記電池ケース内に収容される非水電解質における前記ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加量は 0.2 ～ 1.0 重量％であり、

30

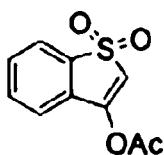
前記負極は、負極集電体と、該負極集電体上に設けられた負極合材層と、を備え、

前記負極合材層の BET 比表面積は 2.0 ～ 4.9 m² / g である、非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記ベンゾチオフェンオキシド化合物は、式 (1)：

【化 2】



(1)

40

；で表わされる化合物である、請求項 3 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。詳しくは、車両搭載用電源に適用可能な非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

非水電解質二次電池は、電気を駆動源とする車両搭載用電源や、パソコン、携帯端末等の電気製品に搭載される電源など幅広い分野で利用されている。例えば、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車等の車両搭載用高出力電源として好ましく用いられている。上記リチウム二次電池その他の非水電解質二次電池では、代表的な非水電解質として、エチレンカーボネート等のカーボネート系の非水溶媒と LiPF_6 等のリチウム塩とを含む非水電解質が用いられている。この種の従来技術を開示する文献として特許文献 1 が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

10

【特許文献 1】特開 2005-71865 号公報

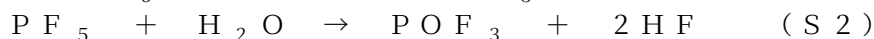
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記のような非水電解質二次電池は、高温で保存した場合に容量が低下することがある。その主たる原因として、高温保存により高抵抗性の被膜が負極活物質表面に形成されることが考えられる。具体的には、 LiPF_6 等のフッ素原子含有支持塩を含む非水電解質は、例えば 50°C 以上の高温条件では、電池構築時に電解質中に微量含まれる水分と反応し、これによりフッ酸 (HF) が生成する。例えば、 LiPF_6 の場合だと下記の反応によりフッ酸が生成する。

20



生成したフッ酸は、正極活物質の構成成分の溶出を加速し、この溶出物に由来して負極活物質の表面に高抵抗性の被膜が形成される。この被膜が抵抗上昇をもたらし、容量低下の原因となっていると考えられる。

【0005】

上記の理解に基づき、本発明者らは、高温保存時の抵抗上昇を抑制する手法について鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の目的は、良好な電池特性を保持しつつ、高温保存時における抵抗上昇が抑制された非水電解質二次電池の製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、上記非水電解質二次電池を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するため、本発明により、非水電解質二次電池の製造方法が提供される。この製造方法は、正極と負極と非水電解質とを用意する工程；および前記正極と前記負極と前記非水電解質とを電池ケース内に収容する工程；を含む。ここで、前記非水電解質は、フッ素原子含有支持塩とベンゾチオフェンオキシド化合物とを含む。前記非水電解質における前記ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加量は、典型的には $0.2 \sim 1.0$ 重量％であり得る。また、前記負極は、負極集電体と、該負極集電体上に設けられた負極合材層と、を備える。前記負極合材層の BET 比表面積は $2.0 \sim 4.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

40

上記の構成によると、非水電解質に含まれるベンゾチオフェンオキシド化合物が、フッ素原子含有支持塩のフッ素原子に起因する高温保存時の抵抗上昇を抑制する。具体的には、非水電解質におけるベンゾチオフェンオキシド化合物の添加量を所定の範囲内に設定することにより、ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加効果が充分に発揮されて高温保存時の抵抗上昇が抑制される。また、上記化合物の過剰添加を原因とする高温保存時の抵抗上昇も抑制される。また、負極合材層の BET 比表面積を所定の範囲内に設定することにより、初期抵抗が充分に抑制され、優れた容量維持率（典型的には高温保存時の容量維持率）が実現される。したがって、本発明の製造方法によると、良好な電池特性を保持しつつ、高温保存時における抵抗上昇が抑制された非水電解質二次電池が提供される。

50

【0007】

また、本発明によると、正極と、負極と、該正極および該負極を収容した電池ケースと、を備えた非水電解質二次電池が提供される。この二次電池において、前記電池ケース内には非水電解質が収容されている。ここで、前記電池ケース内に収容される非水電解質は、フッ素原子含有支持塩とベンゾチオフェンオキシド化合物とを含む。前記電池ケース内に収容される非水電解質（換言すると、電池ケース内に収容するときの非水電解質、以下同じ。）における前記ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加量は、典型的には0.2～1.0重量％であり得る。また、前記負極は、負極集電体と、該負極集電体上に設けられた負極合材層と、を備える。前記負極合材層のBET比表面積は2.0～4.9 m²/gであることが好ましい。上記のように構成された非水電解質二次電池によると、良好な電池特性を保持しつつ、高温保存時における抵抗上昇を抑制することができる。

10

【0008】

さらに、本明細書によると、二次電池用非水電解質（典型的には非水電解液）が提供される。この非水電解質は、フッ素原子含有支持塩とベンゾチオフェンオキシド化合物とを含む。また、前記ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加量（含有量）は、典型的には0.2～1.0重量％であり得る。上記非水電解質によると、高温保存時における二次電池の抵抗上昇を抑制することができる。

【0009】

さらに、本明細書によると、非水電解質に添加されるベンゾチオフェンオキシド化合物が提供される。この化合物を非水電解質用添加剤として使用することにより、上記非水電解質を用いて構築された二次電池の高温保存時における抵抗上昇は抑制される。

20

【0010】

なお、本明細書においてベンゾチオフェンオキシド化合物とは、ベンゾチオフェン環を有し、かつチオフェン環を構成する硫黄原子（S）にオキシ基（=O）が結合した構造を有する化合物をいうものとする。

【0011】

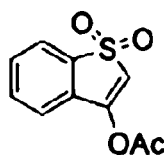
ここに開示される技術の好ましい一態様では、前記非水電解質は、非水溶媒としてカーボネート系溶媒を含む。このような非水電解質を用いる構成において、本発明の効果が好ましく発揮される。より好ましい一態様では、前記非水電解質は、非水溶媒として、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートのうち少なくとも一方と、を含む。また、フッ素原子含有支持塩は、典型的にはフッ素原子含有リチウム塩であり得る。

30

【0012】

ここに開示される技術の好ましい一態様では、前記ベンゾチオフェンオキシド化合物は、式（1）：

【化1】



(1)

40

；で表わされる化合物である。上記構造を有するベンゾチオフェンオキシド化合物を使用することにより、本発明の効果が好ましく発揮される。なお、式（1）中、Acはアセチル基（CH₃CO-）である。

【0013】

ここに開示される技術の好ましい一態様では、前記負極（典型的には負極合材層）は、負極活物質として炭素材料を含む。上記炭素材料としては天然黒鉛が好ましく用いられる。

【0014】

50

ここに開示される技術の好ましい一態様では、前記正極は、正極集電体と、該正極集電体上に設けられた正極合材層と、を備える。前記正極（典型的には正極合材層）は、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を含む。リチウム遷移金属複合酸化物としては、一般式： LiMO_2 （式中、Mは、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）およびマンガン（Mn）のうち1種または2種以上の遷移金属元素を含む。）；で表わされる化合物が好ましく用いられる。

【0015】

ここに開示される非水電解質二次電池は、その非水電解質にベンゾチオフェンオキシド化合物が添加されることにより、優れた高温耐久性を発揮する。また、初期抵抗が低くなるなど電池特性も良好に保持され得る。そのため、長期に亘って入出力性能が維持され、耐久性に優れたものとなり得る。このような非水電解質二次電池は、車両の駆動電源（例えば、ハイブリッド自動車（HV）やプラグインハイブリッド自動車（PHV）、電気自動車（EV）等の車両の駆動電源）として好ましく利用され得る。本発明によると、ここに開示されるいずれかの非水電解質二次電池（複数の電池が接続された組電池の形態であり得る。）を搭載した車両が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】一実施形態に係るリチウム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】

【0017】

以下、図面を参照しながら本発明による実施形態を説明する。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、正極および負極を備えた電極体の構成および製法、セパレータの構成および製法、電池（ケース）の形状等、電池の構築に係る一般的技術等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0018】

以下、リチウム二次電池に係る好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充放電可能な電池一般をいい、リチウム二次電池等の蓄電池のほか、電気二重層キャパシタ等のキャパシタを包含する。また、本明細書において「リチウム二次電池」とは、電解質イオンとしてリチウムイオン（Liイオン）を利用し、正負極間におけるLiイオンに伴う電荷の移動により充放電が実現される二次電池をいう。一般にリチウムイオン二次電池と称される電池は、本明細書におけるリチウム二次電池に包含される典型例である。

【0019】

図1に示すように、非水電解質二次電池（以下、「二次電池」と略す場合がある。）100は、電池ケース10と、電池ケース10内に収容される捲回電極体20と、を備える。電池ケース10の電池ケース本体11は上面に開口部12を有しており、この開口部12は、捲回電極体20を開口部12から電池ケース10内に収容した後、蓋体14によって封止される。電池ケース10内にはまた、非水電解液25が収容されている。蓋体14には、外部接続用の外部正極端子38と外部負極端子48とが設けられており、それら端子38、48の一部は蓋体14の表面側に突出している。外部正極端子38の一部は電池ケース10内部で内部正極端子37に接続されており、外部負極端子48の一部は電池ケース10内部で内部負極端子47に接続されている。これら内部端子37、47は、捲回電極体20を構成する正極30、負極40にそれぞれ接続されている。電池ケース（蓋体を包含する。）の材質は、アルミニウム等の金属材料、ポリフェニレンサルファイド等の樹脂材料であり得る。電池ケースの形状は特に限定されず、直方体、円筒形等であり得る。

【0020】

捲回電極体 20 は、長尺シート状の正極（正極シート）30 と、長尺シート状の負極（負極シート）40 と、を備える。正極シート 30 は、長尺状の正極集電体 32 と、その少なくとも一方の表面（典型的には両面）に形成された正極合材層 34 と、を備える。負極シート 40 は、長尺状の負極集電体 42 と、その少なくとも一方の表面（典型的には両面）に形成された負極合材層 44 と、を備える。捲回電極体 20 はまた、長尺シート状の 2 枚のセパレータ（セパレータシート）50A、50B を備える。正極シート 30 および負極シート 40 は、2 枚のセパレータシート 50A、50B を介して積層されている。該積層体は、長尺方向に捲回されることによって捲回体とされ、さらにこの捲回体を側面方向から押しつぶして拉げさせることによって扁平形状に成形されている。なお、電極体は捲回電極体に限定されない。電池の形状や使用目的に応じて、例えばラミネート型等、適切な形状、構成を適宜採用することができる。

10

【0021】

次に、二次電池を構成する各構成要素について説明する。二次電池の正極（例えば正極シート）を構成する正極集電体としては、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。そのような導電性部材としては、例えば、アルミニウムまたはアルミニウムを主成分とする合金を用いることができる。正極集電体の形状は、電池の形状等に応じて異なり得るため、特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。正極集電体の厚さも特に限定されず、例えば $5 \sim 30 \mu\text{m}$ とすることができる。

【0022】

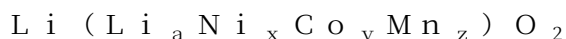
20

正極合材層に含まれる正極活物質としては、リチウム二次電池の正極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料を、特に限定なく使用することができる。典型的には、リチウム（Li）と少なくとも 1 種の遷移金属元素とを構成金属元素として含むリチウム遷移金属化合物等を用いることができる。例えば、スピネル構造または層状構造（層状岩塩構造）のリチウム遷移金属複合酸化物、ポリアニオン型（例えばオリビン型）のリチウム遷移金属化合物等を用いることができる。

【0023】

好ましい一態様では、正極活物質として、Li と、Ni、Co および Mn のうちの少なくとも 1 種と、を含むリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。上記複合酸化物としては、例えば、上記遷移金属元素を 1 種含むいわゆる一元系リチウム遷移金属複合酸化物、上記遷移金属元素を 2 種含むいわゆる二元系リチウム遷移金属複合酸化物、遷移金属元素として Ni、Co および Mn を構成元素として含むいわゆる三元系リチウム遷移金属複合酸化物、固溶型のリチウム過剰遷移金属複合酸化物が挙げられる。これらは 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。正極活物質として、一般式が LiM_xAO_4 （ここで M は、鉄（Fe）、Co、Ni および Mn からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素であり、A は、リン（P）、ケイ素（Si）、硫黄（S）およびバナジウム（V）からなる群から選択される元素である。）で表わされるポリアニオン型化合物も好ましく用いられる。なかでも、上記三元系リチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。この三元系リチウム遷移金属複合酸化物の典型例としては、一般式：

30



40

（上記一般式中の a、x、y、z は $a + x + y + z = 1$ を満足する実数）；で表わされる三元系リチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0024】

正極活物質は、当該正極活物質に含まれる遷移金属の合計を 100mol% としたときに、Mn の占める割合が 10mol% 以上（例えば 30mol% 以上）であり得る。例えば、高温環境下で比較的溶出しやすい Mn を上記割合で含む正極活物質を用いる構成において、ここに開示される技術を適用することにより、高温保存時の抵抗上昇抑制が好ましく発揮され得る。

【0025】

また正極活物質は、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（S

50

r)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、鉄(Fe)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pb)、白金(Pt)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、スズ(Sn)、ランタン(La)、セリウム(Ce)等の金属元素(Ni, Co, Mn以外の金属元素)の1種または2種以上を含んでもよい。上記金属元素の添加量(配合量)は特に限定されず、通常0.01~5mol%(例えば0.05~2mol%、典型的には0.1~0.8mol%)であり得る。

【0026】

正極活物質の形状としては、通常、平均粒径1~20 μm (例えば2~10 μm)程度の粒子状が好ましい。なお、本明細書中において「平均粒径」とは、特記しない限り、レーザ散乱・回折法に基づく粒度分布測定装置に基づいて測定した粒度分布における積算値50%での粒径、すなわち50%体積平均粒子径を意味するものとする。

【0027】

正極合材層は、正極活物質の他、必要に応じて導電材、結着材(バインダ)等の添加材を含有し得る。導電材としては、カーボン粉末やカーボンファイバー等の導電性粉末材料が好ましく用いられる。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック、例えばアセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、グラファイト粉末が好ましい。また、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等を、1種を単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。

【0028】

結着材としては、各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物(活物質粒子の分散媒として水または水を主成分とする混合溶媒を用いた組成物)を用いて正極合材層を形成する場合には、水溶性または水分散性のポリマー材料を結着材として好ましく採用し得る。水溶性または水分散性のポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)等のセルロース系ポリマー；ポリビニルアルコール(PVA)；ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂；酢酸ビニル重合体；スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリル酸変性SBR樹脂(SBR系ラテックス)等のゴム類；が例示される。

【0029】

あるいは、溶剤系の組成物(活物質粒子の分散媒が主として有機溶媒である組成物)を用いて正極合材層を形成する場合には、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のハロゲン化ビニル樹脂；ポリエチレンオキサ이드(PEO)等のポリアルキレンオキサイド；等のポリマー材料を用いることができる。このような結着材は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、上記で例示したポリマー材料は、結着材として用いられる他に増粘材、分散材その他の添加材として使用されることもあり得る。

【0030】

正極合材層に占める正極活物質の割合は凡そ50重量%を超え、凡そ70~97重量%(例えば75~95重量%)であることが好ましい。また、正極合材層に占める添加材の割合は特に限定されないが、導電材の割合は、正極活物質100重量部に対して凡そ1~20重量部(例えば2~12重量部)とすることが好ましい。結着材の割合は、正極活物質100重量部に対して凡そ0.8~10重量部(例えば1~5重量部)とすることが好ましい。

【0031】

正極集電体上への正極合材層の単位面積当たりの目付量(正極合材層形成用組成物の固形分換算の塗布量)は、特に限定されるものではないが、電池容量等の観点から、正極集電体の片面当たり3mg/cm²以上(例えば10mg/cm²以上、典型的には20mg/cm²以上)であり、100mg/cm²以下(例えば70mg/cm²以下、典型的には50mg/cm²以下)とすることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0032】

正極の作製方法は特に限定されず、従来の方法を適宜採用することができる。例えば下記の方法が採用される。まず、正極活物質、必要に応じて導電材、結着材等を適当な溶媒で混合してスラリー状の正極合材層形成用組成物を調製する。混合操作は、例えば適当な混練機（プラネタリーミキサー等）を用いて行うことができる。上記組成物を調製するために用いられる溶媒としては、水系溶媒および非水系溶媒のいずれも使用可能であり、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いることができる。そして、調製した上記組成物を正極集電体に付与し、上記組成物に含まれる溶媒を除去する。正極集電体に付与された組成物は、所望の厚さ、目付量となるよう必要に応じて圧縮され得る。このようにして、正極合材層が正極集電体上に形成された正極が得られる。正極集電体上記組成物を付与する方法としては、例えばダイコーター等の適当な塗布装置を使用すればよい。上記溶媒の除去は、一般的な乾燥手段（加熱乾燥や真空乾燥等）を採用すればよい。

10

【0033】

負極（例えば負極シート）を構成する負極集電体としては、従来のリチウム二次電池と同様に、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。そのような導電性部材としては、例えば銅または銅を主成分とする合金を用いることができる。負極集電体の形状は、電池の形状等に応じて異なり得るため特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。負極集電体の厚さも特に限定されず、5～30 μm程度とすることができる。

20

【0034】

負極合材層には、電荷担体となるLiイオンを吸蔵および放出可能な負極活物質が含まれる。負極活物質の組成や形状に特に制限はなく、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の1種または2種以上を使用することができる。負極活物質の好適例としては炭素材料が挙げられる。上記炭素材料の代表例としては、グラファイトカーボン（黒鉛）、アモルファスカーボン等が挙げられる。少なくとも一部にグラファイト構造（層状構造）を含む粒子状の炭素材料（カーボン粒子）が好ましく用いられる。なかでも天然黒鉛を主成分とする炭素材料の使用が好ましい。上記天然黒鉛は鱗片状の黒鉛を球形化したものであり得る。また、黒鉛の表面にアモルファスカーボンがコートされた炭素質粉末を用いてもよい。その他、負極活物質として、チタン酸リチウム等の酸化物、ケイ素材料、スズ材料等の単体、合金、化合物、上記材料を併用した複合材料を用いてもよい。負極合材層に占める負極活物質の割合は凡そ50重量%を超え、凡そ90～99重量%（例えば95～99重量%、典型的には97～99重量%）であることが好ましい。

30

【0035】

負極合材層は、負極活物質の他に、一般的なリチウム二次電池の負極合材層に配合され得る1種または2種以上の結着材、増粘材その他の添加材を、必要に応じて含有することができる。結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物または溶剤系の組成物に対して、正極合材層に含有され得るものを好ましく用いることができる。そのような結着材は、結着材として用いられる他に負極合材層形成用組成物の増粘材その他の添加材として使用されることもあり得る。負極合材層に占めるこれら添加材の割合は、特に限定されないが、凡そ0.8～10重量%（例えば凡そ1～5重量%、典型的には1～3重量%）であることが好ましい。

40

【0036】

負極活物質の性状は特に限定されないが、典型的には粒子状や粉末状である。上記粒子状負極活物質のBET比表面積は、初期抵抗、容量維持率等の観点から適切な範囲のものが選定される。上記BET比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（典型的には $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、例えば $2.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上）であり、また $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下（典型的には $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、例えば $3.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以下）であり得る。

【0037】

ここに開示される負極合材層のBET比表面積は、 $2\sim 4.9\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。上記BET比表面積を所定値以上にすることにより、初期抵抗が十分に抑制され

50

る。また、上記 B E T 比表面積を所定値以下にすることにより、不可逆容量の増大が抑制され、優れた容量維持率が実現される。上記 B E T 比表面積は、高温保存時の抵抗上昇抑制を重視する場合には特に限定されず、初期抵抗、容量維持率等の要求性能に応じて、凡そ $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上）であり、また $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下（例えば $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下）であり得る。あるいは、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、また $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。負極合材層の B E T 比表面積は、負極活物質の B E T 比表面積に基づいて調節することができる。

【0038】

負極合材層の B E T 比表面積の測定方法は次のとおりである。すなわち、まず負極（典型的には負極シート）を適量切り出す。二次電池を分解して負極を取り出す場合には、負極をエチルメチルカーボネート等の非水溶媒で洗浄する。切り出した負極から負極合材層をスパチュラ等を用いて採取し、これをサンプルとして用いる。比表面積測定装置（例えば、島津製作所社製の「S A P 2 0 1 0」）を用い、予備乾燥（脱気条件）は 110°C 、1 時間とし、吸着ガスには窒素を用いて、比表面積を測定する。後述の実施例においても同様の方法が採用される。

【0039】

負極集電体上への負極合材層の単位面積当たりの目付量（負極合材層形成用組成物の固形分換算の塗布量）は、特に限定されるものではないが、電池容量等の観点から、負極集電体の片面当たり $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上（例えば $5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上、典型的には $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上）であり、 $50 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下（例えば $30 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下、典型的には $20 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下）とすることが好ましい。

【0040】

負極の作製方法は、特に限定されず、例えば下記の方法が採用される。まず、負極活物質を結着材等とともに上記適当な溶媒で混合して、スラリー状の負極合材層形成用組成物を調製する。上記溶媒としては、水性溶媒および有機溶媒のいずれも使用可能であり、例えば水を用いることができる。次いで、調製した上記組成物を負極集電体に付与し、上記組成物に含まれる溶媒を除去し、必要に応じて圧縮（プレス）する。このようにして、負極合材層が負極集電体上に形成された負極が得られる。なお、その他の事項（乾燥等）については、上述の正極の作製と同様の手段を採用することができる。

【0041】

正極と負極とを隔てるように配置されるセパレータ（セパレータシート）は、正極合材層と負極合材層とを絶縁するとともに、電解質の移動を許容する部材であればよい。セパレータの好適例としては、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成されたものが挙げられる。例えば、厚さ $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度の合成樹脂製の多孔質セパレータシートを好ましく使用し得る。そのようなセパレータシートは、例えばポリエチレン（P E）、ポリプロピレン（P P）、またはこれらを組み合わせた二層以上の構造を有するポリオレフィン製シートであり得る。セパレータシートには、例えば無機フィラーを主成分とする耐熱層が設けられていてもよい。なお、液状の電解質に代えて、例えば上記電解質にポリマーが添加されたような固体状（ゲル状）電解質を使用する場合には、電解質自体がセパレータとして機能し得るため、セパレータが不要になることがあり得る。

【0042】

二次電池内に収容される非水電解質は、ベンゾチオフェンオキシド化合物を含むことによって特徴づけられる。上記ベンゾチオフェンオキシド化合物は、上述のとおり、ベンゾチオフェン環を有する。また、チオフェン環を構成する硫黄原子（S）に 1 または 2 のオキシ基（=O）が結合した構造（チオフェンオキシド構造ともいう。）を有する。上記 S には、典型的には 2 つのオキシ基が結合している。その場合、上記化合物は、 $-\text{S}(\text{O}_2)-$ で表わされるスルホニル基を含む。チオフェン環を構成する S は上記スルホニル基の S となる。上記化合物がチオフェンオキシド構造を有することにより、上記化合物に由来する被膜が負極活物質の表面に形成され、当該被膜が高温保存時の抵抗上昇を抑制する。その理由を明らかにする必要はないが、上記抵抗上昇の抑制は、チオフェンオキシド構造

に基づく電子吸引力、熱的安定性等によって実現されていると考えられる。

【0043】

また、ベンゾチオフェンオキシド化合物は、ベンゾチオフェン環内に炭素－炭素二重結合を有する。炭素－炭素二重結合は、典型的には上記化合物のチオフェン環内（例えば2位と3位との間）に存在し得る。これにより、上記化合物に由来する被膜が負極活物質の表面に良好に形成される。より具体的には、特に限定して解釈されるものではないが、上記化合物は、非水電解質中において、例えばエージング時等に反応（重合）して、高抵抗性被膜の形成よりも先に負極活物質表面にて被膜になると考えられる。上記高抵抗性被膜は、非水電解質に含まれるフッ素原子に起因して形成される被膜であり、劣化して負極活物質表面から剥離した場合には、その部分に新たな高抵抗性被膜の形成を招く点でも好ましくない。ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加により、上記のような高抵抗性被膜の形成が阻害されることが考えられる。

10

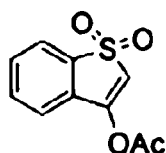
【0044】

ここに開示されるベンゾチオフェンオキシド化合物において、ベンゾチオフェン環は、本発明の効果を損なわない範囲で置換基を有してもよい。上記置換基としては、炭素原子数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基（例えばメチル基、エチル基）やアルケニル基（ビニル基等）、フェニル基等の芳香族基、プロモ基等のハロゲン基、オキシ基等が挙げられる。上記アルキル基、アルケニル基、芳香族基は、エーテル（－O－）、エステル（－OOC－）を介してベンゾチオフェン環に結合していてもよい。ベンゾチオフェンオキシド化合物が上記のような置換基を有する場合、上記置換基の数は、1，2または3程度であり得る。上記置換基は、合成性等の観点から、例えば3位炭素に結合したものであり得る。上記化合物は、チオフェン環と一辺を共有するかたちでベンゼン環をさらに備えるジベンゾチオフェンオキシド構造を有するものであってもよい。

20

【0045】

特に好ましい一態様では、上記ベンゾチオフェンオキシド化合物として、式（1）：
【化2】



(1)

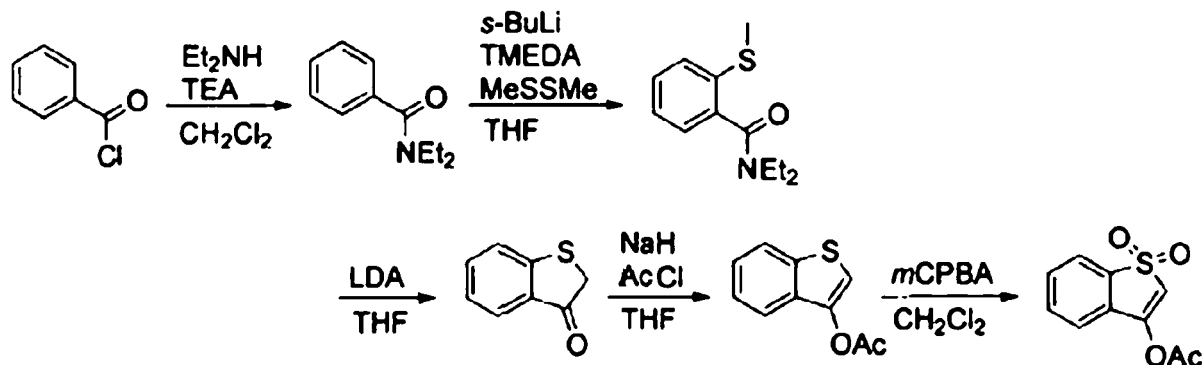
30

；で表わされる化合物が用いられる。

【0046】

上記のような構造を有するベンゾチオフェンオキシド化合物は、例えば下記に示す手順で合成することができる。

【化3】



40

【0047】

二次電池に收容される非水電解質（二次電池に收容するときの非水電解質。以下同じ。

50

）における上記ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加量は、典型的には0.2～1.0重量％であることが好ましい。上記添加量を所定値以上にするにより、ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加効果が充分に発揮されて高温保存時の抵抗上昇が抑制される。上記添加量を所定値以下にするにより、上記化合物の過剰添加を原因とする抵抗上昇が抑制される。上記添加量は、抵抗上昇抑制の観点から、好ましくは0.3重量％以上、より好ましくは0.4重量％以上、さらに好ましくは0.5重量％以上、特に好ましくは0.7重量％以上である。また、抵抗上昇抑制と他の電池特性とのバランスを考慮して、上記添加量は、0.8重量％以下（例えば0.6重量％以下）程度としてもよい。

【0048】

高温保存時の抵抗上昇抑制と他の電池特性（容量維持率、初期抵抗等）とをバランスよく両立する観点から、負極合材層のBET比表面積を $X \text{ (m}^2/\text{g)}$ とし、二次電池に收容される非水電解質における上記ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加量を $Y \text{ (重量\%)}$ としたとき、 X と Y とは、式： $Y \leq 0.21X - 0.02$ ；の関係を満足することが好ましい。また上記 X と Y とは、式： $Y \geq 0.1X$ ；の関係を満足することが好ましい。

【0049】

二次電池内に收容される非水電解質は非水溶媒と支持塩とを含み得る。典型例としては、適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成を有する非水電解液が挙げられる。上記非水電解液は常温（例えば25℃）で液状を呈し、好ましい一態様では電池の使用環境下（例えば0℃～60℃の温度環境下）で常に液状を呈する。

【0050】

非水溶媒としては、一般的な非水電解質二次電池の電解液に用いられる各種のカーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の有機溶媒を用いることができる。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）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、これらのフッ素化物（好ましくは、モノフルオロエチレンカーボネート（M FEC）、ジフルオロエチレンカーボネート（D FEC）のようなフッ素化カーボネート）等が例示される。これらは1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0051】

非水溶媒の好適例としてはカーボネート系溶媒が挙げられる。ここでカーボネート系溶媒とは、カーボネート類の合計体積が非水溶媒全体の体積の60体積％以上（より好ましくは75体積％以上、さらに好ましくは90体積％以上であり、実質的に100体積％であつてもよい。）を占める非水溶媒をいうものとする。

【0052】

カーボネート類としては、電気伝導率、電気化学的安定性等の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの併用系が好ましい。例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合比は、体積基準で20：80～40：60の範囲内とすることが好ましい。環状カーボネートとしてはEC、PCが好ましく、なかでもECが特に好ましい。鎖状カーボネートとしてはDEC、DMC、EMCが好ましく、なかでもDMC、EMCが特に好ましい。鎖状カーボネートとしてDMCおよび／またはEMCを使用する場合、DMCとEMCとの混合比は、体積基準で0：100～100：0であり、好ましくは20：80～80：20（例えば40：60～70：30、典型的には50：50～65：35）である。

【0053】

支持塩としては、フッ素原子を有する支持塩（例えば、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩）が用いられる。ここに開示される技術によると、フッ素原子含有支持塩を含む非

10

20

30

40

50

水電解質を用いる構成において、ベンゾチオフェンオキシド化合物を添加することにより、高温保存時における抵抗上昇が抑制される。リチウム二次電池の場合、上記支持塩は、典型的にはフッ素原子含有リチウム塩（リチウム化合物）である。フッ素原子含有リチウム塩の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiSiF_6 等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。典型例としては LiPF_6 、 LiBF_4 が挙げられる。なお、ここに開示される非水電解質は、上記フッ素原子含有支持塩に加えて、フッ素原子非含有の支持塩を含んでもよい。

【0054】

上記非水電解質に含まれる支持塩の濃度は、当業者の技術常識に基づき適切に設定すればよい。その濃度は、凡そ $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ （例えば $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ 、典型的には $0.8 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ ）の範囲内とすることが好ましい。

【0055】

非水電解質は、本発明の効果を損なわない限度で、必要に応じて任意の添加剤を含んでもよい。上記添加剤は、例えば、電池の出力性能の向上、保存性の向上（保存中における容量低下の抑制等）、サイクル特性の向上、初期充放電効率の向上等の1または2以上の目的で使用され得る。好ましい添加剤の例として、フルオロリン酸塩（好ましくはジフルオロリン酸塩。例えば、 LiPO_2F_2 で表わされるジフルオロリン酸リチウム）や、リチウムビスオキサレートボレート（ LiBOB ）等が挙げられる。また例えば、過充電対策で用いられ得るシクロヘキシルベンゼン、ビフェニル等の添加剤が使用されていてもよい。

【0056】

ここに開示される非水電解質を用いて構築された二次電池は、ベンゾチオフェンオキシド化合物に由来する被膜が負極活物質の表面に形成されている。これによって、高抵抗性被膜を原因とする高温保存時の抵抗上昇を抑制することができる。上記高抵抗性被膜は、非水電解質に含まれるフッ素原子に起因して形成されていると考えられることから、フッ素原子を含む非水電解質を用いる二次電池に対して、ここに開示される技術による効果は適切に発揮される。ここに開示される技術によると、正極と、負極と、該正極および該負極を収容した電池ケースと、を備えた非水電解質二次電池が提供される。この二次電池において、上記電池ケース内には非水電解質が収容されている。上記負極は負極活物質を備える。そして、上記負極活物質の表面には、ベンゾチオフェンオキシド化合物に由来する被膜が形成されている。

【0057】

なお、ここに開示されるベンゾチオフェンオキシド化合物に由来する被膜（析出物）の有無は、例えば負極表面から試料を採取し、適当な溶媒（例えばEMC）を用いて洗浄したものにつき、従来公知の誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES：Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry）を行う等して確認することができる。

【0058】

次に、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明を実施例に示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の説明において「部」および「%」は、特に断りがない限り重量基準である。

【0059】

<例1～8>

[正極の作製]

正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ と、導電材としてのアセチレンブラックと、結着材としてのPVdFとを、これらの材料の重量比が90：8：2となるようにNMPを用いて混合して、スラリー状の正極合材層形成用組成物を調製した。この組成物を、アルミニウム箔（厚さ $15 \mu\text{m}$ ）の両面に塗布した後、該塗布物

を乾燥させ、プレスすることにより、正極集電体の両面に正極合材層が設けられた正極シートを作製した。上記正極合材層の片面当たりの目付量は 30 mg/cm^2 （固形分基準）であった。

【0060】

〔負極の作製〕

負極活物質としての天然黒鉛粉末と、結着材としての SBR と、分散材としての CMC とを、これら材料の重量比が $98:1:1$ となるようにイオン交換水を用いて混合して、スラリー状の負極合材層形成用組成物を調製した。この組成物を、銅箔（厚さ $10 \mu\text{m}$ ）の両面に塗布した後、該塗布物を乾燥させ、プレスすることにより、負極集電体の両面に負極合材層が設けられた負極シートを作製した。上記負極合材層の片面当たりの目付量は 15 mg/cm^2 であった。また、各例に係る負極合材層の BET 比表面積は、表 1 に示す値となるよう BET 比表面積の異なる負極活物質を用いて調節した。

10

【0061】

〔リチウム二次電池の構築〕

上記で作製した正極シートと負極シートとを、2 枚のセパレータシートとともに捲回して捲回電極体を作製した。セパレータシートとしては、PE 層の両面に PP 層が積層された三層構造のものを用いた。上記捲回電極体の正負の電極集電体の端部にそれぞれ電極端子を接合し、アルミ製の電池ケース内に収容した。次いで、非水電解液を注入して密封することにより、18650 円筒型リチウム二次電池を作製した。

非水電解液としては、EC と DMC と EMC とを $\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}=30:40:30$ の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を 1.1 mol/L の濃度で溶解させ、さらに上記式 (1) で表わされるベンゾチオフェンオキシド化合物を表 1 に示す添加量で添加したものをを用いた。

20

【0062】

〔初期容量の測定〕

各例に係る二次電池につき、エージング処理を行った後、温度 25°C 、 3.0 V から 4.1 V の電圧範囲で、以下の手順 1～3 にしたがって初期容量を測定した。

（手順 1） $1/3 \text{ C}$ の定電流放電によって 3.0 V に到達後、定電圧放電にて 2 時間放電し、その後、10 分間休止する。

（手順 2） $1/3 \text{ C}$ の定電流充電によって 4.1 V に到達後、電流が $1/100 \text{ C}$ となるまで定電圧充電し、その後、10 分間休止する。

30

（手順 3） $1/3 \text{ C}$ の定電流放電によって、 3.0 V に到達後、電流が $1/100 \text{ C}$ となるまで定電圧放電し、その後、10 分間停止する。

そして、手順 3 における定電流放電から定電圧放電に至る放電における放電容量（CCV 放電容量）を初期容量とした。

【0063】

〔初期抵抗（IV 抵抗）の測定〕

各例に係る二次電池につき、温度 25°C で SOC が 60% の状態まで CC 充電を行った。SOC 60% に調整した各電池に対し、 10 C の放電レートで 3 V まで CC 放電を行い、放電から 10 秒間の電圧降下を測定した。測定された電圧降下の値（V）を、対応する電流値で除して IV 抵抗（ $\text{m}\Omega$ ）を算出し、その平均値を初期抵抗とした。結果を表 1 に示す。

40

【0064】

〔高温保存試験〕

各例に係る二次電池につき、温度 25°C で SOC が 85% の状態まで CC 充電を行った。SOC 85% に調整した各電池を、温度 60°C の恒温槽内で 90 日間保存した。試験終了後、恒温槽から取り出して、 25°C の温度環境下で、初期の場合と同様にして電池容量および IV 抵抗を測定した。高温保存試験後の値を初期値で除して、容量維持率（%）および抵抗上昇率（%）を算出した。結果を表 1 に示す。

【0065】

50

【表 1】

表1

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8
ベンゾチオフェンオキシド 化合物添加量(wt%)	0.2	0.4	0.5	1.0	0.1	1.2	0.4	1.0
負極合材層 BET比表面積(m ² /g)	2.0	2.0	4.9	4.9	3.0	3.0	1.0	5.5
初期抵抗(mΩ)	24	23	22	21	20	22	60	24
高温保存後 抵抗上昇率(%)	105	103	104	103	152	124	103	105
高温保存後 容量維持率(%)	89	91	92	92	87	92	91	80

10

【0066】

表1に示されるように、例1～4に係る二次電池は、初期抵抗が低く抑制され、高温保存後の容量維持率に優れ、かつ高温保存時における抵抗上昇が抑制された。一方、ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加量が0.2重量%未満であった例5では、高温保存時における抵抗上昇が認められた。ベンゾチオフェンオキシド化合物の添加量が1.0重量%を超えた例6でも、高温保存後における抵抗上昇率は比較的高い値を示した。また、負極合材層のBET比表面積が2.0m²/g未満であった例7では、例1～4と比べて2倍以上の初期抵抗を示した。負極合材層のBET比表面積が4.9m²/gを超えた例8では、高温保存後の容量維持率が低下する傾向が認められた。

20

これらの結果から、非水電解質に所定量のベンゾチオフェンオキシド化合物を添加することにより、上記ベンゾチオフェンオキシド化合物に由来する被膜が負極活物質の表面に形成され、高温保存時の抵抗上昇が抑制されたと推察される。

30

【0067】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。ここに開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれ得る。

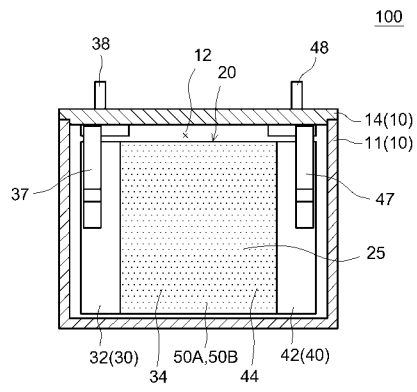
【符号の説明】

【0068】

10 電池ケース
 25 非水電解液
 30 正極（正極シート）
 32 正極集電体
 34 正極合材層
 40 負極（負極シート）
 42 負極集電体
 44 負極合材層
 50A、50B セパレータ
 100 リチウム二次電池

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 G 11/62 (2013.01) H 0 1 G 11/62

(72)発明者 中野 智弘
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 橋本 達也
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

Fターム(参考) 5E078 AB02 DA05

5H029 AJ04 AK01 AK03 AL03 AL06 AL07 AL11 AM02 AM03 AM04
AM07 HJ01 HJ02 HJ07
5H050 AA10 BA15 BA17 CA01 CA08 CA09 CB03 CB07 CB08 CB11
DA03 EA10 EA23 EA24 EA28 HA01 HA02 HA07