



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I616012 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：103117739

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 21 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/05 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)**H01M4/131 (2010.01)**H01M4/36 (2006.01)**H01M4/48 (2010.01)**H01M10/0568(2010.01)**H01M10/0569(2010.01)**H01M10/058 (2010.01)*

(30)優先權：2013/09/05 日本

2013-183742

(71)申請人：石原產業股份有限公司 (日本) ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小柴信晴 KOSHIBA, NOBUHARU (JP)；神代善正 KUMASHIRO, YOSHIMASA (JP)；赤川和廣 AKAGAWA, KAZUHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 1369926A

CN 101743678A

US 2010/0092872A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 58 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池及其製造方法

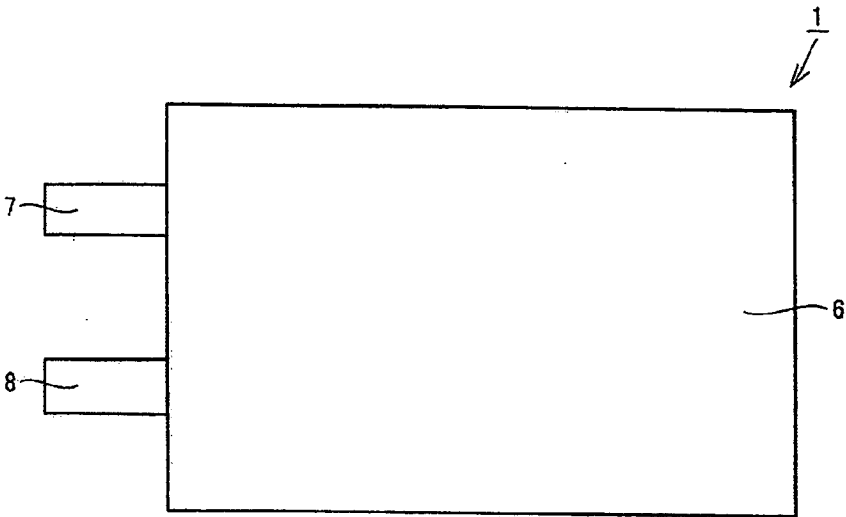
NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)摘要

一種非水電解質二次電池，係具備：正極；負極，係含有活物質，該活物質含有鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於 Li/Li⁺)以上之鈦氧化物；電解質，係含有鋰鹽，該鋰鹽包括六氟化磷酸鋰及四氟化硼酸鋰；以及非水溶媒，係含有碳酸仲乙酯、環狀羧酸酯或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯；其中，前述碳酸仲乙酯為非水溶媒全體之 5 至 20 體積%，前述四氟化硼酸鋰濃度相對於非水電解液為 0.05 至 0.5 莫耳/升。

A non-aqueous electrolyte secondary battery, comprising: a positive electrode; a negative electrode containing active material which comprises a lithium titanium oxide having a lithium ion occlusion potential of 1.2 V(for Li/Li⁺) or higher; an electrolyte containing a lithium salt which comprises a lithium hexafluorophosphate and a lithium tetrafluoroborate; a non-aqueous solvent containing ethylene carbonate, cyclic carboxylic acid ester or cyclic carbonate having a number of carbon atoms of ≥ 4 and chain carbonate; wherein, the non-aqueous solvent has 5~20 vol% ethylene carbonate, and the lithium tetrafluoroborate has a concentration of 0.05~0.5 mol/l to the non-aqueous solvent.

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 非水電解質二次電池

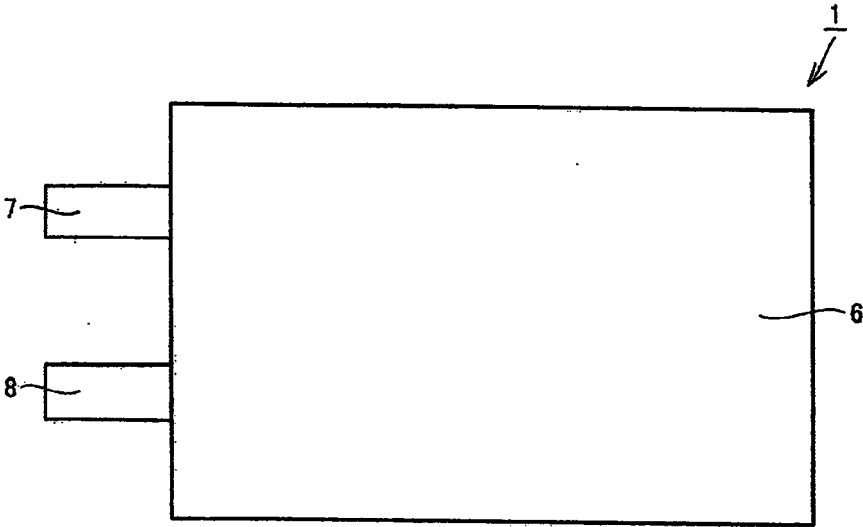
6 . . . 外裝構件

7 . . . 正極端子

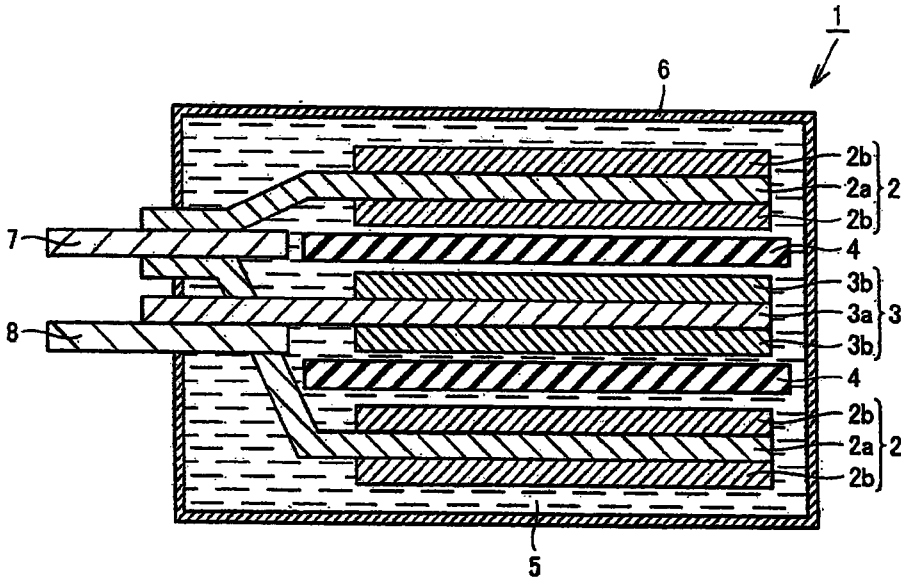
8 . . . 負極端子

第1圖

圖式



第1圖



第2圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質二次電池及其製造方法

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY

BATTERY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於非水電解質二次電池及其製造方法。更詳細而言，係關於一種非水電解質二次電池以及其製造方法，該非水電解質二次電池係負極活物質使用鈦氧化物者，可抑制在高溫環境下使用所伴隨產生之氣體及電池容量的降低，且低溫充放電特性優異。

【先前技術】

【0002】 藉由鋰離子在負極與正極移動而進行充放電之非水電解質電池，係作為高能量密度電池而積極進行研究開發，現在有一種使用鋰過渡金屬複合氧化物作為正極活物質、使用碳系物質作為負極活物質之非水電解質電池係已商用化，多使用於小型行動機器。

【0003】 再者，近來係期待將非水電解質電池中、大型化，並適用於電力儲藏設備用電源或 HEV 等車用動力電源。如此用途中，係設想電池會使用在較民生用途更廣之溫度範圍，尤其要求即使在低溫也具有充分充放電特性，並要求高溫信賴性。

【0004】 近年來，作為負極活物質，與碳系物質相

比鋰離子儲藏釋出電位較高的鈦氧化物係備受矚目(例如專利文獻 1)。鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於 Li/Li^+)以上的鈦氧化物，其鋰離子儲藏電位與金屬鋰析出電位有很大的差異，即使在急速充電時或以低溫充電時本質上也難以析出金屬鋰。又，例如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 幾乎不會伴隨充放電而造成結晶之單位晶格改變，故構造劣化非常慢。因此，使用鈦氧化物作為負極活物質之電池係安全性高，且可期待優異電池特性，尤其是循環壽命特性。

【0005】 但前述鈦氧化物之鋰離子儲藏釋出電位為 1.2V(相對於 Li/Li^+)以上較高的值，故與碳系活物質之情形不同，難以在其表面形成稱為 SEI 被膜之安定的保護被膜，有持續進行非水電解液還元分解並產生氣體之問題。尤其在高溫環境下充放電(高溫循環)時容易產生氣體，又會降低電池容量。若產生大量氣體，則有電池內壓上昇或造成電池膨脹之虞，此外會加速電池容量的降低並降低壽命性能。

【0006】 對於該問題，已提出藉由改良非水電解液之各種解決方案。例如專利文獻 2 中揭示一種非水電解質二次電池，係正極使用含鋰之鎳複合氧化物，負極使用含鋰之鈦氧化物，且在非水電解液之溶媒中以特定比例含有環狀碳酸酯與鏈狀，係藉由抑制過度放電提升循環特性。但是使用此揭示之電解液，低溫充放電特性不足，此外以高溫進行循環試驗時無法充分減少氣體之產生。

【0007】 專利文獻 3 揭示一種非水電解質二次電

池，係具備含有以鋁取代一部分之錳酸鋰之正極、含有鈦酸鋰之負極、以及含有環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯之非水電解液，其中，非水電解液之溶媒所含之環狀碳酸酯的比例為 25 體積%以下，係在高溫至低溫之廣溫度範圍顯示優異充放電循環性能。使用此揭示之電解液時，可使低溫特性提升一定左右，且在 45℃ 之充放電循環試驗中顯示優異特性。但得知若以如 55℃ 以上之高溫度進行循環試驗，則明顯會產生氣體。

【0008】 專利文獻 4 揭示一種非水電解質電池，係具備具有負極活物質之負極，該負極活物質係以 1.2V 以上的電位插入、脫離鋰離子，其中，使前述非水溶媒所含有之不具有碳-碳雙鍵之碳酸酯的體積為 100、該碳酸酯中的環狀碳酸酯之體積為 a、碳酸二甲酯之體積為 b、碳酸乙基甲酯之體積為 c、碳酸二乙酯之體積為 d 時，同時滿足 $0 \leq a \leq 30$ 、 $0 \leq b < 60$ 、 $0 < c \leq 100$ 及 $0 \leq d < 10$ ，具有優異之 -30℃ 低溫輸出特性，且高溫保存後輸出特性的降低較少。但是，使用此揭示之電解液時，在 -40℃ 左右之極低溫的充放電特性還不充分，又，在較放置試驗更嚴苛條件之高溫循環試驗中，可知無法充分降低氣體產生。又，本文獻中，若將環狀碳酸酯使用於高電位負極則會使各種電池性能降低。

【0009】 其他係提出因應同時使用之活物質的各種非水電解液(例如專利文獻 5 等)。非水電解液係即使是組合公知溶媒、公知電解質、添加劑等時，也會因組合方式而使該等成分相互作用，而有無法預期之優異效果，又，

根據同時使用之活物質種不同，例如鋰離子儲藏電位不同等而會使其效果相異，即使所屬技術領域中具有通常知識者也難以推測會獲得何種效果。

先行技術文獻

專利文獻

【0010】

專利文獻 1：日本專利第 3502118 號

專利文獻 2：特再公表 WO98/057386

專利文獻 3：日本特開 2007-294164 號公報

專利文獻 4：日本特開 2009-129632 號公報

專利文獻 5：特再公表 WO2004/012284

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

【0011】 本發明的目的為提供一種非水電解質二次電池，係負極活物質使用鈦氧化物之非水電解質二次電池，其可減少在高溫環境使用，尤其是在高溫環境重複充放電(高溫循環)伴隨產生之氣體，及可抑制電池容量之降低，且低溫充放電特性優異。

(用以解決課題之手段)

【0012】 本發明人等為了解決上述課題而精心檢討，結果發現藉由特定之非水電解質電池所使用之非水電解質的組成，而可解決上述課題，從而完成本發明，該非水電解質電池具備含有活物質之負極，該活物質含有鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於 Li/Li⁺)以上之鈦氧化物。

【0013】 亦即，本發明(1)為一種非水電解質二次電池，係具備：正極；負極，係含有活物質，該活物質含有鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於 Li/Li^+)以上之鈦氧化物；非水電解液，係含有鋰鹽與溶解其之非水溶媒所成；

其中，前述非水溶媒至少含有下述(a)、(b)及(c)之 3 種，

(a)碳酸仲乙酯；

(b)環狀羧酸酯或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯；

(c)鏈狀碳酸酯；

前述鋰鹽至少含有六氟化磷酸鋰及四氟化硼酸鋰，

前述碳酸仲乙酯為非水溶媒全體之 5 至 20 體積%，

前述四氟化硼酸鋰濃度相對於非水電解液為 0.05 至 0.5 莫耳/升。

【0014】 又，本發明(2)為(1)所述之非水電解質二次電池，其中，使非水溶媒中之前述溶媒(a)的比例為 a(體積%)、前述溶媒(b)的比例為 b(體積%)時，前述 a 及前述 b 滿足 $b \geq a$ 。

【0015】 又，本發明(3)為(1)或(2)所述之非水電解質二次電池，其中，非水溶媒中之前述溶媒(c)的比例為 c(體積%)時，前述 a、前述 b 及前述 c 滿足 $(a+b) \leq c$ 。

【0016】 又，本發明(4)為(1)至(3)中任一項所述之非水電解質二次電池，其中，非水電解液中六氟化磷酸鋰之莫耳濃度為 0.5 至 1.4 莫耳/升。

【0017】 又，本發明(5)為(1)至(4)中任一項所述之非

水電解質二次電池，其中，前述溶媒(b)含有熔點為 -30°C 以下且比電容率為 30 以上之環狀碳酸酯或環狀羧酸酯，前述溶媒(c)含有熔點為 -40°C 以下之鏈狀碳酸酯。

【0018】 又，本發明(6)為(1)至(5)中任一項所述之非水電解質二次電池，其中，前述溶媒(b)係含有由碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯、碳酸伸戊酯、 γ -丁內酯及 γ -戊內酯所選擇至少 1 種，前述溶媒(c)係含有碳酸乙基甲酯及碳酸二乙酯所選擇之至少 1 種。

【0019】 又，本發明(7)為(1)至(6)中任一項所述之非水電解質二次電池，其中，前述非水電解質二次電池之充電容量係由負極所限制。

【0020】 又，本發明(8)為(1)至(7)中任一項所述之非水電解質二次電池，其中，前述鈦氧化物係選自尖晶石構造之鈦酸鋰、直錳礦構造之鈦酸鋰，單斜晶系鈦酸化合物、單斜晶系鈦氧化物及鈦酸氫鋰。

【0021】 又，本發明(9)為(1)至(8)中任一項所述之非水電解質二次電池，其中，前述鈦氧化物係選自 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{12+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、通式 $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ 所示之鈦酸化合物、青銅型氧化鈦(x 為滿足 $0 \leq x \leq 3$ 之實數， n 為 4 以上之偶數)。

【0022】 又，本發明(10)為(1)至(9)中任一項所述之非水電解質二次電池，其中，前述非水電解液進一步含有由二腈化合物、碳酸乙烯酯、亞硫酸伸乙酯及 1,3-丙烷磺內酯所選擇之至少 1 種。

【0023】 又，本發明(11)為(1)至(10)中任一項所述之非水電解質二次電池，其中，前述正極之活物質為磷酸鐵鋰。

【0024】 又，本發明(12)為一種非水電解質二次電池之製造方法，係包括：

將正極、具有含有鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於Li/Li⁺)以上之鈦氧化物之活物質之負極、以及含有鋰鹽與溶解其之非水溶媒所成之非水電解液，收容於外裝構件，並將外裝構件開口部密封而獲得密封二次電池之步驟；以及

將前述密封二次電池充電之步驟；

其中，前述非水溶媒至少含有下述(a)、(b)及(c)3種，

(a)碳酸仲乙酯

(b)環狀羧酸酯、或碳數為4以上之環狀碳酸酯

(c)鏈狀碳酸酯

前述鋰鹽至少含有六氟化磷酸鋰及四氟化硼酸鋰，前述碳酸仲乙酯為非水溶媒全體之5至20體積%，前述四氟化硼酸鋰濃度相對於非水電解液為0.05至0.5莫耳/升。

【0025】 又，本發明(13)一種非水電解質二次電池之製造方法，係包括：

將正極、具有含有鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於Li/Li⁺)以上之鈦氧化物之活物質之負極、以及含有鋰鹽與溶解其之非水溶媒所成之非水電解液，收容於外裝構件，並將外裝構件開口部暫時密封而獲得暫時密封二次電池之

步驟；

前述暫時密封二次電池之負極電位調整至高於 0.8V 且 1.4V 以下之電位(相對於 Li/Li^+)，並在 50°C 以上且未達 80°C 之氣氛中儲藏之步驟；

將前述暫時密封二次電池開封並排出內部氣體，接著將前述外裝構件實際密封之步驟；

其中，前述非水溶媒至少下述(a)、(b)及(c)3種，

(a)碳酸仲乙酯

(b)環狀羧酸酯，或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯

(c)鏈狀碳酸酯

前述鋰鹽至少含有六氟化磷酸鋰及四氟化硼酸鋰，

前述碳酸仲乙酯為非水溶媒全體之 5 至 20 體積%，

前述四氟化硼酸鋰濃度相對於非水電解液為 0.05 至 0.5 莫耳/升。

【0026】 又，本發明(14)為(13)所述之製造方法，其係在開迴路進行前述儲藏。

(發明的效果)

【0027】 本發明可提供一種非水電解質二次電池，係負極活物質使用鈦氧化物之非水電解質二次電池，其可減低在高溫環境使用，尤其是伴隨高溫循環所產生之氣體，及可抑制電池容量降低，且低溫充放電特性優異。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示本發明實施形態之非水電解質二次電池的平面圖。

第 2 圖係表示本發明實施形態之非水電解質二次電池的剖面圖。

【實施方式】

【0028】 進一步詳細說明本發明之非水電解質二次電池。

本發明非水電解質二次電池 1 係如第 1 圖及第 2 圖所示，具有正極 2、負極 3、隔板 4、非水電解液 5 及外裝構件 6。

【0029】 負極 3 至少含有負極集電器 3a 及負極活物質層 3b。負極活物質層係形成於負極集電器之單面或兩面。負極活物質層至少含有負極活物質，視需要也可含有導電劑、黏結劑、其他材料。負極集電器中例如可使用鋁或鋁合金、銅或銅合金。

【0030】 負極活物質使用鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於 Li/Li^+) 以上之鈦氧化物。如此活物質的例子包括尖晶石構造的鈦酸鋰 ($\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x 為滿足 $0 \leq x \leq 3$ 之實數)，儲藏電位：1.55V 相對於 Li/Li^+)、直錳礦構造的鈦酸鋰 ($\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (x 為滿足 $0 \leq x \leq 3$ 之實數)、儲藏電位：1.6V 相對於 Li/Li^+)、單斜晶系鈦氧化物、及鈦酸氫鋰。單斜晶系鈦氧化物的例子包括通式 $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ 所示之單斜晶系鈦酸化合物 (n 為 4 以上的偶數。例如 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ ，儲藏電位：1.55V 相對於 Li/Li^+)、通式 $\text{Li}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ 所示之單斜晶系鈦酸鋰 (n 為 4 以上的偶數。例如 $\text{Li}_2\text{Ti}_{18}\text{O}_{37}$ 等)、及青銅型氧化鈦 ($\text{TiO}_2(\text{B})$)，儲藏電位：1.6V 相對於 Li/Li^+)。鈦酸氫鋰可舉

出將前述鈦酸鋰的鋰元素一部分以氫取代者。例如通式 $H_xLi_{y-x}Ti_zO_4$ (x 、 y 、 z 為滿足 $y \geq x > 0$ 、 $0.8 \leq y \leq 2.7$ 、 $1.3 \leq z \leq 2.2$ 之實數。例如 $H_xLi_{4/3-x}Ti_{5/3}O_4$ ， a 為滿足 $0 < 4/3$ 之實數) 所示之鈦酸氫鋰、及通式 $H_{2-x}Li_xTi_nO_{2n+1}$ 所示之鈦酸氫鋰 (n 為 4 以上的偶數， x 為滿足 $0 < x < 2$ 之實數。例如 $H_{2-x}Li_xTi_{12}O_{25}$)。該等化學式中，鋰或鈦、氧的一部分可以其他元素取代，不僅是化學計量組成者，也可為部分元素缺少或過剩所成之非化學計量組成者。上述鈦氧化物可單獨使用，也可混合二種以上使用。又，可將會藉由充放電而成為鋰鈦複合氧化物之鈦氧化物(例如 TiO_2)使用作為活物質。可將該等混合使用。另外，鈦氧化物之鋰離子儲藏電位上限並不限於此，較佳為 2V。負極可含有鈦氧化物以外之公知負極活物質，但鈦氧化物較佳為占負極容量的 50% 以上，更佳為 80% 以上。

【0031】 若使用由 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ 、 $Li_{2+x}Ti_3O_7$ 、通式 $H_2Ti_nO_{2n+1}$ 所示之鈦酸化合物、青銅型氧化鈦所選擇之鈦氧化物作為前述鈦氧化物，二腈化合物容易有效地作用，故為較佳。另外， x 為滿足 $0 \leq x \leq 3$ 之實數， n 為 4 以上的偶數。

【0032】 鋰離子儲藏電位(相對於 Li/Li^+)，是指使用對極為鋰金屬箔之鈕扣型電池，在 25℃ 環境下以 0.25C 定電流充電使電池電壓為 1.0V 後，以 0.25C 定電流放電使電池電壓到達 3.0V，在此容量測定中描繪充電時電位-容量曲線時，為對應容量的中點之電位。

【0033】 鈦氧化物較佳為平均一次粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以下。若平均一次粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以下則可充分確保提供電極反應之有效面積，可獲得良好之大電流放電特性。平均一次粒徑可使用掃描電子顯微鏡而測定 100 個一次粒子的粒子長徑，並求其平均。又，可為將一次粒子以公知方法造粒等之二次粒子。平均二次粒徑較佳為 0.1 至 $30\mu\text{m}$ 。平均二次粒徑可藉由雷射繞射/散射法而測定。

【0034】 又，鈦氧化物較佳為比表面積為 1 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。若比表面積為 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上則可充分確保提供電極反應之有效面積，可獲得良好之充放電特性。即使比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上也可獲得本發明的效果，但在電極製造中，有時會有負極合劑漿液中活物質的分散性或合劑漿液對集電器的塗布性、活物質層與集電器的密著性等處理面之問題的情形，故比表面積較佳為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。通常，若使用比表面積為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上之類之比表面積大的鈦氧化物，則在充放電循環或保存中會產生大量氣體，但適用本發明則可減少氣體產生，尤其可明顯減少隨著高溫循環所產生之氣體。其結果可將比表面積大之鈦氧化物使用於負極活物質，因此可獲得具有良好低溫充放電特性或大電流放電特性之非水電解質二次電池。比表面積可藉由以氮吸附之 BET 單點法而求。

【0035】 前述導電劑係用以對負極賦予導電性而使用者，在構成之電池中不會引起化學變化之導電性材料皆可使用，其例子可使用包括天然石墨、人造石墨、炭黑、

乙炔黑、科琴黑(Ketjenblack)、碳纖維之類之碳系物質；銅、鎳、鋁、銀等的金屬粉末或金屬纖維之類之金屬系物質；聚伸苯基衍生物等導電性聚合物或該等的混合物之導電性材料等。

【0036】 黏結劑例如可使用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、氟系橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、及羧甲纖維素(CMC)等。

【0037】 負極活物質層可含有之其他材料可舉出公知之各種添加劑。

【0038】 負極活物質、導電劑及黏結劑的摻配比較佳為負極活物質 70 至 95 質量%、導電劑 0 至 25 質量%、黏結劑 2 至 10 質量%的範圍。

【0039】 將負極活物質、導電劑及黏結劑懸濁於適當溶媒而調製漿液，將該漿液塗布於集電器單面或兩面並乾燥，藉此可製作負極。

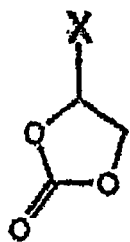
【0040】 所使用之非水電解液，係在非水溶媒溶解鋰鹽而藉此所調製之液體狀非水電解質(非水電解液)，其中，非水溶媒至少含有溶媒(a)碳酸伸乙酯、溶媒(b)環狀羧酸酯或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯、溶媒(c)鏈狀碳酸酯 3 種，鋰鹽至少含有六氟化磷酸鋰及四氟化硼酸鋰，溶媒(a)碳酸伸乙酯為非水溶媒全體之 5 至 20 體積%，四氟化硼酸鋰濃度相對於非水電解液為 0.05 至 0.5 莫耳/升。

【0041】 如此，認為藉由將碳酸伸乙酯與四氟化硼酸鋰以個別特定量併用，而即使在使用高電位之鈦氧化物

作為負極活物質之情形，意外地會在負極表面形成相當於 SEI 之被膜。該被膜之鋰離子傳導性優異且安定性優異，可防止鈦氧化物與電解液成分直接接觸，並阻礙電子從鈦氧化物往電解液成分移動等，而認為可抑制電解液成分分解，並抑制氣體產生。又，本發明之至少含有 5 種成分之組成之電解液認為即使在低溫域也具有充分鋰離子傳導性，使用其之電池系顯示優異低溫充放電特性。但該推定並不限制本發明。

【0042】 前述環狀羧酸酯可使用公知之環狀羧酸酯溶媒。例如可舉出 γ -丁內酯 (GBL)、丁位癸內酯 (decanolide)、戊內酯 (valerolacton)、甲羥戊酸內酯 (mevalonolactone)、己內酯 (caprolactone) 等。

【0043】 前述碳數為 4 以上之環狀碳酸酯可使用下式所示者。其中，X 表示烴基，尤其 X 較佳為碳數 1 至 3 之烷基。如此物質例如可舉出碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯、碳酸伸戊酯。



【0044】 前述鏈狀碳酸酯可使用公知之鏈狀碳酸酯溶媒，較佳為使用 $C_nH_{2n+1}(OCOO)C_mH_{2m+1}$ (其中， m 、 n 分別為 1 至 3 之整數) 所示者。具體而言可舉出碳酸乙基甲酯、碳酸二乙酯。

【0045】 本發明中，使前述非水電解液所含之碳酸

伸乙酯為非水溶媒全體之 5 至 20 體積%，且使四氟化硼酸鋰濃度相對於非水電解液為 0.05 至 0.5 莫耳/升。又，較佳為在所述摻配範圍內使四氟化硼酸鋰(LiBF_4)與碳酸伸乙酯(EC)之質量比(LiBF_4/EC)為 0.015 以上且未達 0.72。藉由如此摻配方式，如前述，推測藉由使四氟化硼酸鋰與碳酸伸乙酯在鈦氧化物表面協調並反應，而可在負極表面形成厚度適當之鋰離子傳導性高且可在廣泛為溫度域安定存在之被膜，可獲得高溫循環特性與低溫充放電特性進一步提升之非水電解質二次電池。質量比(LiBF_4/EC)較佳為 0.03 至 0.15。

【0046】 若碳酸伸乙酯之摻配量少，則高溫循環時抑制氣體產生之效果不充分。推測若摻配量過多則反而容易產生氣體，此外在負極表面會過剩地形成被膜，但也推測會加快高溫循環時容量維持率的降低，並降低低溫下電解液之鋰離子傳導性，而使低溫充放電特性惡化。推測若四氟化硼酸鋰之摻配量少則會降低負極表面被膜的安定性，高溫循環時之氣體產生抑制效果並不充分。推測若摻配量過多則會在負極表面會過剩地形成被膜，但也推測會加快高溫循環時容量維持率的降低，並降低低溫下電解液之鋰離子傳導性，而使低溫充放電特性惡化。碳酸伸乙酯之摻配量較佳為非水溶媒全體之 5 至 20 體積%，更加為 5 至 10 體積%。四氟化硼酸鋰濃度相對於非水電解液較佳為 0.05 至 0.5 莫耳/升，更佳為 0.05 至 0.3 莫耳/升，又更佳為 0.05 至 0.2 莫耳/升。

【0047】 另外，認為四氟化硼酸鋰與碳酸仲乙酯兩者都會隨著在負極表面形成被膜而消耗，故推測電解液中兩者之濃度會在電池組裝後漸漸減少。本發明所使用電解液之組成，只要至少在電池組裝時滿足該組成即可，其後使用之結果，在電解液中可不含有四氟化硼酸鋰與碳酸仲乙酯。電池製造後之電解液中，若四氟化硼酸鋰與碳酸仲乙酯的殘留量多則容易產生前述問題，因此較佳為減少殘留量至個別的缺點不會明顯表現之程度。

【0048】 又，使前述非水溶媒中(a)碳酸仲乙酯的比例為 a(體積%)、(b)環狀羧酸酯或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯的比例為 b(體積%)時，前述 a 及前述 b 較佳為滿足 $b \geq a$ 。藉此可提升低溫下電解液之鋰離子傳導性，並更提升低溫充放電特性。b/a 較佳為 1 至 9，更佳為 3 至 7。

【0049】 使前述非水溶媒中(c)鏈狀碳酸酯的比例為 c(體積%)時，前述 a、前述 b 及前述 c 較佳為滿足 $(a+b) \leq c$ 。藉此即使在極低溫域也可維持高的電解液之鋰離子傳導性，可進一步提升低溫充放電特性。c/(a+b)較佳為 1 至 9，更佳為 1 以上且未達 3，又更佳為 1.5 至 2.4。

【0050】 前述非水電解液中六氟化磷酸鋰之莫耳濃度較佳為 0.5 至 1.4 莫耳/升。藉此可使伴隨高溫循環之容量維持率降低速度減緩，並可維持高的電解液之鋰離子傳導性，可進一步提升低溫充放電特性。六氟化磷酸鋰之莫耳濃度較佳為 0.8 至 1.4。

【0051】 非水電解液中的鋰鹽可僅為六氟化磷酸鋰

與四氟化硼酸鋰 2 種，也可含有其他。如此鋰鹽之例子包括六氟化磷酸鋰(LiPF_6)、四氟化硼酸鋰(LiBF_4)、六氟化砷鋰(LiAsF_6)、過氯酸鋰(LiClO_4)、鋰雙三氟甲烷磺醯基醯亞胺($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiTSFI)及三氟甲基磺酸鋰(LiCF_3SO_3)。亦可將該等中的 1 種或 2 種以上進一步混合使用。

【0052】 非水溶媒中鋰鹽之濃度較佳為 0.7 至 1.5 莫耳/升。藉由成為 0.7 莫耳/升以上，而可減少電解液之鋰離子傳導電阻，可提升充放電特性。另一方面，藉由成為 1.5 莫耳/升以下而可抑制電解液之熔點或黏度上昇，在常溫下為液狀。特佳為 0.85 至 1.45 莫耳/升。

【0053】 非水電解液較佳為含有熔點為 -30°C 以下且比電容率為 30 以上之環狀碳酸酯或環狀羧酸酯作為前述溶媒(b)，並含有熔點為 -40°C 以下之鏈狀碳酸酯作為前述溶媒(c)。藉由選擇如此溶媒種而可為低溫鋰離子傳導性優異之電解液。熔點及比電容率例如可參照「鋰二次電池-材料及應用(芳尾真幸著 日刊工業新聞公司 1996 年)」。未記載者係以交流阻抗法而求。又，前述溶媒(c)係使用黏度為 0.5 至 $0.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ 者，如此可提高鋰離子之移動度故為較佳。黏度自根據 JIS K 7117-2 而使用 E 型旋轉式黏度計而在 20°C 測定。

【0054】 如前述之溶媒(b)可舉出由碳酸伸丙酯($\text{mp}:-49^\circ\text{C}$ ， $\epsilon_r:65$)、碳酸伸丁酯($\text{mp}:-53^\circ\text{C}$ ， $\epsilon_r:53$)、碳酸伸戊酯($\text{mp}:-45^\circ\text{C}$ ， $\epsilon_r:46$)、 γ -丁內酯($\text{mp}:-44^\circ\text{C}$ ， $\epsilon_r:39$)及 γ -戊內酯($\text{mp}:-31^\circ\text{C}$ ， $\epsilon_r:34$)所選擇至少 1 種，

如前述之溶媒(c)可舉出由碳酸乙基甲酯($\text{mp} : -53^{\circ}\text{C}$, $\eta_0 :$ $0.65\text{mPa} \cdot \text{s}$)及碳酸二乙酯($\text{mp} : -43^{\circ}\text{C}$, $\eta_0 : 0.75\text{mPa} \cdot \text{s}$)所選擇之至少 1 種。其中 mp 表示熔點, ϵ_r 表示比電容率, η_0 表示黏度。

【0055】 非水電解液中之非水溶媒可包括前述(a)至(c)以外者。如此非水系有機溶媒的例子可使用酯系酯系、酯系、醚系、酮系、醇系或非質子性溶媒。該等溶媒較佳為非水溶媒全體之 20 體積%以下。

【0056】 前述酯系溶媒可使用醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸二甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等。

【0057】 前述醚系溶媒可使用二丁醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氫呋喃、四氫呋喃等。

【0058】 前述酮系溶媒可使用環己酮等。

【0059】 前述醇系溶媒可使用乙醇、異丙醇等。

【0060】 前述非質子性溶媒可使用 R-CN (R 為 C_2 至 C_{20} 的直鏈狀、分支狀或環構造的烴基, 且可含有雙鍵芳香環或醚鍵結)等的腈類、二甲基甲醯胺等的醯胺類、1,3-雙環氧乙烷等的雙環氧乙烷類、環丁砜(sulfolane)類等。

【0061】 前述電解液可進一步含有可提升鋰電池低溫特性等之添加劑。前述添加劑的例子可使用二腈化合物、碳酸酯系物質、亞硫酸伸乙酯(ES)或 1,3-丙烷磺內酯(Propane sultone, PS)。

【0062】 例如, 前述二腈化合物可使用任意之有機

二腈化合物。其中，構造式 $\text{NC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ (但 $n \geq 1, n$ 為整數。)所示之在鏈式飽和烴化合物兩末端鍵結有腈基之二腈化合物，係容易溶解於電解液，此點來看為較佳。尤其若考慮入手容易度及成本，較佳為 $n=1$ 至 10 左右的二腈化合物，亦即丙二腈 ($n=1$)、丁二腈 ($n=2$)、戊二腈 ($n=3$)、己二腈 ($n=4$)、庚二腈 ($n=5$)、辛二腈 ($n=6$)、壬二腈 ($n=7$)、癸二腈 ($n=8$)、十一烷基二腈 ($n=9$)、十二烷基二腈 ($n=10$) 中的任一項，特佳為丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈中的任一項，

【0063】 例如，前述碳酸酯系物質可由以下群組選擇：具有由碳酸乙烯酯(VC)、鹵素(例如、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等)、氰基(CN)及硝基($-\text{NO}_2$)所成群組所選擇之一個以上取代基的碳酸乙烯酯衍生物；以及具有由鹵素(例如、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等)、氰基($-\text{CN}$)及硝基($-\text{NO}_2$)所成群組所選擇一個以上取代基的碳酸仲乙酯衍生物。

【0064】 前述添加劑可僅為 1 種物質，也可為 2 種以上物質。具體而言，前述電解液可進一步包括由丁二腈(SCN)、碳酸乙烯酯(VC)、氟代碳酸仲乙酯(FEC)、亞硫酸仲乙酯(ES)及 1,3-丙烷磺內酯(PS)所成群組所選擇的一種以上之添加劑。推測該等物質具有以下作用，藉由與本案發明之溶媒及鋰鹽組合使用，而在負極之鈦氧化物形成更安定之被膜，可進一步提升本案發明在高溫環境下之氣體產生抑制效果。

【0065】 含有前述添加劑時，其含有量相對於前述

非水系有機溶媒與鋰鹽之總量 100 質量份較佳為 10 質量份以下，更佳為 0.1 至 10 質量份。若為該範圍則可提升高溫環境之電池特性。前述添加劑之含有量更佳為 1 至 5 質量份。

【0066】 電解液中溶媒及鋰鹽之種類及濃度的測定可使用公知方法。溶媒分析例如可使用氣相色譜質量分析法，溶媒、鋰鹽之分析例如可使用 NMR。

【0067】 如第 2 圖所示，正極 2 至少包括正極集電器 2a、正極活物質層 2b。正極活物質層係形成於正極集電器之單面或兩面並至少含有正極活物質，視需要也可含有導電劑、黏結劑、其他材料。正極集電器例如可使用鋁或鋁合金。

【0068】 相對於作為負極活物質使用之鈦氧化物，正極活物質可使用具有作為正極之機能的公知電極活物質。具體而言，鋰離子儲藏電位為 1.6V(相對於 Li/Li^+)以上即可，更佳為 2.0V(相對於 Li/Li^+)以上。如此活物質可使用各種氧化物及硫化物。例如可使用二氧化錳(MnO_2)、氧化鐵、氧化銅、氧化鎳、鋰・錳複合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 Li_xMnO_2)、鋰・鎳複合氧化物(例如 Li_xNiO_2)、鋰・鈷複合氧化物(Li_xCoO_2)、鋰・鎳・鈷複合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、鋰・錳・鈷複合氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、鋰・鎳・錳・鈷複合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$)、具有尖晶石構造之鋰・錳・鎳複合氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、具有橄欖石構造之鋰磷氧化物(Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4 、

Li_xMnPO_4 等)或鋰矽氧化物($\text{Li}_{2x}\text{FeSiO}_4$ 等)、硫酸鐵($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、釩氧化物(例如 V_2O_5)、及 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ (M 、 M' 為同種或異種之 1 種或 2 種以上的金屬元素)所示之固溶體系複合氧化物等。該等可混合使用。另外，上述中 x 、 y 、 z 較佳為分別在 0 至 1 的範圍。

【0069】 又，正極活物質也可使用聚苯胺或聚吡咯等的導電性聚合物材料、二硫醚系聚合物材料、硫(S)、氟化碳等的有機材料及無機材料。

【0070】 上述正極活物質中，較佳為使用鋰離子儲藏電位高之活物質。例如適合使用具有尖晶石構造之鋰・錳複合氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)、鋰・鎳複合氧化物(Li_xNiO_2)、鋰・鈷複合氧化物(Li_xCoO_2)、鋰・鎳・鈷複合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、鋰・錳・鈷複合氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、鋰・鎳・錳・鈷複合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$)、具有尖晶石構造之鋰・錳・鎳複合氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、鋰磷酸鐵(Li_xFePO_4)等，尤其適合使用鋰・鎳・錳・鈷複合氧化物與磷酸鐵鋰。另外，上述中 x 、 y 、 z 較佳為分別在 0 至 1 的範圍。

【0071】 導電劑例如可使用乙炔黑、炭黑或石墨等。

【0072】 黏結劑例如可使用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、氟系橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、及羧甲纖維素(CMC)等。

【0073】 在正極活物質層可含有之其他材料可舉出各種添加劑，例如可使用二腈化合物、氟代碳酸仲乙酯、

碳酸乙烯酯、1,3-丙烷磺內酯、亞硫酸仲乙酯等。

【0074】 正極活物質、導電劑及黏結劑的摻配比，較佳為正極活物質 80 至 95 質量%、導電劑 3 至 18 質量%、黏結劑 2 至 10 質量%的範圍。

【0075】 可將正極活物質、導電劑及黏結劑懸浮於適當溶媒而調製漿液，將該漿液塗布於集電器單面或兩面並乾燥，藉此而製作正極。

【0076】 隔板係配置於正極與負極之間，並防止正極與負極接觸。隔板係由絕緣性材料構成。又，隔板具有電解質可在正極及負極之間移動之形狀。

【0077】 隔板的例子可舉出合成樹脂製不織布、聚乙烯多孔質膜、聚丙烯多孔質膜、及纖維素系的隔板。

【0078】 外裝構件可使用層合製膜或金屬製容器。層合製膜係使用以樹脂膜被覆金屬箔所構成之多層膜。形成樹脂膜之樹脂可使用聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、尼龍、及聚對苯二甲酸乙二酯(PET)之類之高分子。層合膜製外裝構件的內面可藉由 PP 及 PE 之類之熱可塑性樹脂而形成。

【0079】 層合膜的厚度較佳為 0.2mm 以下。

【0080】 又，本發明非水電解質二次電池可為藉由負極限制其充電之構成。藉由如此構成，可進一步減少隨著高溫循環所產生之氣體，及可進一步抑制電池容量降低，且可提供低溫充放電特性更優異之非水電解質二次電池。

【0081】 從防止充電時析出金屬鋰的觀點來看，在

使用碳系物質等鋰離子儲藏電位低之負極活物質之以往非水電解質電池中，負極容量比正極容量多並限制正極。另一方面，如本發明(7)之方式，由負極限制正負極容量比之設定時，尤其是由負極限制充電側時，在正常使用時正極電位會維持在較低之狀態，故比較不容易因非水電解液中之溶媒或鋰鹽、添加物等之電解液構成成分的氧化反應而在正極形成被膜。因此推測電解液構成成分會適度分配於正極與含有鈦氧化物之負極，並分別作用於正負電極，藉此可抑制負極中電解液的還元分解，也可充分抑制氣體產生。又推測因為正極電位不會過高而不易產生電解液的氧化分解，而減少正極的氣體產生量。同時推測因正極電位不會過高，藉此也可抑制正極活物質本身結晶構造劣化，故可進一步減少隨著高溫循環所產生之氣體，及可進一步抑制電池容量的降低。

【0082】 尤其使正極實際電容量為 P、負極實際電容量為 N 時，正負極容量比 $R=N/P$ 較佳為 $0.7 \leq R < 1.0$ 。R 即使未達 0.7 亦可獲得本發明效果，但作為電池的放電容量會降低。P、N 值可由以下方式而求。

【0083】 在乾燥氬氣中，將形狀符合鈕扣型電池用的前述正極與鋰金屬箔透過隔板而相對向。將該等構件放入鈕扣型電池並注入電解液，在隔板與電極充分含浸於電解液之狀態下密閉鈕扣型電池。另外，電解液使用在以體積比率 1：3：6 混合碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丙酯(PC)與碳酸二甲酯(DMC)之混合溶媒中溶解 1.0 莫耳/升電解質之

LiPF₆ 者。對於所製作之鈕扣型電池，在 25℃ 環境下用 0.25C 定電流充電至電池電壓成為 4.2V 後，用 0.25C 定電流放電至電池電壓到達 3.0V 為止。將該放電時的電容量除以鈕扣型電池之正極活物質層的面積，藉此可算出在 25℃ 環境下每正極單位面積的實際電容量 $P(\text{mAh}/\text{cm}^2)$ 。使用恆溫槽 (Yamato 科學恆溫槽，型號 IN804 型) 等而形成用以測定實際電容量之溫度環境。

【0084】 除了使用形狀符合鈕扣型電池用的前述負極取代前述正極以外，以相同手法製作鈕扣型電池。相對於所製作之鈕扣型電池，在 25℃ 環境下，用 0.25C 定電流充電至電池電壓成為 1.0V 後，用 0.25C 定電流放電至電池電壓到達 3.0V 為止。將該放電時的電容量除以鈕扣型電池之負極活物質層的面積，藉此可算出在 25℃ 環境下每負極單位面積的實際電容量 $N(\text{mAh}/\text{cm}^2)$ 。另外，N 的測定中，鋰離子儲藏於活物質之方向稱為充電，脫離之方向稱為放電。

【0085】 接著說明本發明(12)之非水電解質二次電池之製造方法。該方法係包括：將前述正極、含有鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於 Li/Li⁺)以上的鈦氧化物之負極、及至少含有鋰鹽與解其之非水溶媒所成之非水電解液，收容於外裝構件，並將外裝構件的開口部密封而獲得二次電池之步驟；以及將前述密封二次電池充電之步驟。其中，前述非水溶媒至少含有下述(a)、(b)及(c)3種，

(a)碳酸仲乙酯；

(b)環狀羧酸酯，或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯；

(c)鏈狀碳酸酯；

前述鋰鹽至少含有六氟化磷酸鋰及四氟化硼酸鋰，

(a)碳酸仲乙酯為非水溶媒全體之 5 至 20 體積%，

四氟化硼酸鋰濃度相對於非水電解液為 0.05 至 0.5 莫耳/升。如此可製造本發明之非水電解質二次電池。詳細內容係與含有後述調節步驟之非水電解質二次電池的製造方法一項一併說明。

【0086】 本發明的非水電解質二次電池的製造方法較佳為含有如下之調節步驟。該方法係包括將收容有前述正極、負極、及非水電解質之外裝構件的開口部暫時密封，而獲得暫時密封二次電池之步驟；將前述暫時密封二次電池的負極電位調整為高於 0.8V 且 1.4V 以下的電位(相對於 Li/Li^+)，並在 50°C 以上且未達 80°C 的氣氛中儲藏之步驟；以及開封前述暫時密封二次電池並將內部氣體排出，接著實際密封前述外裝構件之步驟。

【0087】 電池具備具有含有鈦氧化物之活物質的負極、及前述特定摻配之非水電解液，藉由在該電池的製造方法中加入如此調節，而可進一步減少隨著高溫循環所產生之氣體。其作用機構尚不明確且並不限制本發明，但本發明人等推測如下。亦即，鈦氧化物表面吸附有水或二氧化碳等。若在使負極電位低於鋰離子儲藏電位，亦即超過 SOC 100%且再進一步充電時，該等雜質容易成為氣體釋出。又，認為若在高溫儲藏則四氟化硼酸鋰與碳酸仲乙酯

會更充分地分解並形成良好之被膜，添加前述二腈化合物、碳酸酯系物質、亞硫酸仲乙酯(ES)或 1,3-丙烷磺內酯(PS)作為添加劑時，該等添加物也同樣地容易分解，認為會在四氟化硼酸鋰與碳酸仲乙酯與鈦氧化物上協調並形成良好之被膜。尤其以使負極電位為 1.4V 以下(相對於 Li/Li^+)的狀態之方式，將電池第一次充電並與高溫儲藏組合，藉此可促進吸附的水或二氧化碳等脫離，在該狀態下，四氟化硼酸鋰與碳酸仲乙酯可作用於負極表面而形成些許被膜，故認為可提高抑制氣體產生的效果。又，藉由進行如此調節也可促進四氟化硼酸鋰與碳酸仲乙酯伴隨著被膜形成之消耗，故可適度降低電池製造後四氟化硼酸鋰與碳酸仲乙酯之殘留量。

【0088】 (第 1 步驟)

第 1 步驟中係製作暫時密封二次電池。首先在外裝構件內收容電極群。電極群係由正極、負極及隔板所構成。具體而言，例如依序積層正極、隔板、負極及隔板，將該積層體卷為扁平狀藉此而形成扁平型的電極群。其他方法可例如將正極與負極透過隔板積層一組或複數組，並形成電極群。視需要可將該電極群以絕緣膠帶卷包固定。在電極群形成後及/或形成前，可追加將電極群或各構成構件加熱及/或真空乾燥而降低吸附水分之步驟。

【0089】 如第 1 圖及第 2 圖所示，正極 2 與帶狀的正極端子 7 電性連接。負極 3 係與帶狀的負極端子 8 電性連接。正負極端子可分別與正負極集電器一體形成。或者可

將與集電器分開形成之端子與集電器連接。在卷包積層體前，正負極端子可分別與正負極連接。或者可在卷包積層體後連接。

【0090】 將層合膜從熱可塑性樹脂膜側拉出加工或沖壓加工而形成杯狀之電極群收容部後，以熱可塑性樹脂膜側為內側曲折 180°而成為蓋體，藉此可形成層合膜製外裝構件。金屬製容器之情形例如可藉由將金屬板沖壓加工而形成。以下使用層合膜製外裝構件之情形作為代表例說明。

【0091】 將電極群配置於外裝構件的電極群收容部，並將正負極端子延伸出容器外部。接著將外裝構件的正負極端子所延伸出的上端部與垂直於該上端部之一個端部熱密封，而形成密封部。藉此使一邊成為開口部，而形成開口狀態的外裝構件。在此可追加將各構成構件加熱及/或真空乾燥而降低吸附水分之步驟。

【0092】 接著從開口部注入非水電解液，並將電極群含浸於非水電解液。在此，為了促進電解液的含浸，可對電池厚度方向加壓並儲藏，也可將電極內部減壓再注入非水電解液。

【0093】 其後將開口部熱密封而形成暫時密封部，藉此可獲得將電極群及含浸電極群之非水電解質密封之暫時密封二次電池。不進行調節時，藉由將其實際密封而可獲得密封二次電池。

【0094】 (第 2 步驟)

接著進行第 2 步驟。在暫時密封二次電池的正極端子與負極端子之間流通電流，並進行第一次充電使負極電位在高於 0.8V 且 1.4V 以下的電位(相對於 Li/Li^+)的範圍。較佳為以負極電位比負極活物質的鋰離子儲藏電位低 350mV 以上之方式而進行第一次充電。

【0095】 若將電池第一次充電使負極電位成為 1.4V 以下(相對於 Li/Li^+)的狀態，可更減少在高溫環境下使用產生之氣體，也可更抑制電池容量的降低，故為較佳，更佳為 1.2V(相對於 Li/Li^+)以下。推測若將電池第一次充電至負極電位為 0.8V 以下(相對於 Li/Li^+)的狀態，則負極表面會形成過剩被膜，但因為會使電池之放電容量降低，故較不佳。又，負極集電器使用鋁時，若將負極電位降低至 0.4V 以下(相對於 Li/Li^+)則集電器鋁會與鋰合金化，故較不佳。

【0096】 從製作前述暫時密封電池後到進行第一次充電為止的期間並無特別限制，可配合生產排程等而任意設定，例如可為 1 小時至 1 個月。又，前述第一次充電及後述高溫儲藏並非限定於暫時密封電池製作後最初的充電，只要可在其後開封並排出氣體，亦可在進行一次或複數次充放電或儲藏後進行。

【0097】 負極電位的調整係例如在相同電池構成的電池中，使用參考電極，並事前計算使負極電位成為高於 0.8V 且 1.4V 以下(相對於 Li/Li^+)範圍之所求電位的充電電量，將該電量充電至前述暫時密封電池，藉此可調整負極電位。或可在相同電池構成的電池中，使用參考電極，並

以相同條件充電至使負極電位成為高於 0.8V 且 1.4V 以下 (相對於 Li/Li^+) 範圍之所求電位，確認此時的電池電壓，藉由使前述暫時密封電池之第一次充電終止電壓成為該確認電池電壓的值之方式而調整。其他方法可為如下方式。將非水電解質二次電池所使用之正極切出而作為作用極，對極為金屬鋰箔，電解液與隔板使用與該電池相同者，而製作鈕扣型電池。對該鈕扣型電池以與該電池第一次充電相同之 C 率、溫度條件進行充電，並描繪縱軸為電位、橫軸為容量的充電曲線。至於負極，係切出與前述正極評價時同尺寸之負極作為作用極，根據前述正極評價之方法，而描繪包括所求電位負極電位之鋰離子儲藏側的電位-容量曲線。將如此所得正極、負極各別之電位-容量曲線重疊在一個圖中，讀取與負極到達所求負極電位時之容量相對應之正極電位，並由其正負極電位差求取電池電壓，將其電池電壓作為第一次充電終止電壓。

【0098】 另外，使用鋰・鎳・錳・鈷複合氧化物作為正極活物質時，調整前述暫時密封電池的負極電位時較佳為使電池電壓為 2.7 至 3.3V，更佳為 2.9 至 3.3V。使用鋰磷酸鐵作為正極活物質時，調整前述暫時密封電池的負極電位時較佳為使電池電壓為 2.1 至 2.7V，更佳為 2.3 至 2.7V。

【0099】 進行第一次充電之溫度可任意設定，但較佳為 20 至 45℃ 左右，也可在常溫(20 至 30℃)進行。若在常溫進行則可使設備簡略化，故為較佳。

【0100】 充電電流值可任意設定。若為 1C 以下則容易獲得本發明在高溫環境下抑制氣體產生的效果，更佳為 0.5C 以下。又，充電中可改變電流值，例如可進行 CC-CV 充電。另外，可使 1C 容量=電池的標稱容量。

【0101】 暫時密封二次電池若為略扁平狀之形狀，可將該電池體一邊在厚度方向加壓一邊進行第一次充電。加壓方法並無特別限制，例如可舉出將該電池模壓並進行第一次充電之方法，或將電池收容在與電池前面及背面接觸並可固定電池之支架而進行第一次充電之方法。

【0102】 將本發明(12)之密封二次電池充電之步驟其充電條件並無特別限制，可使用上述本發明(13)所記載之充電條件。

【0103】 接著，將第一次充電至前述負極電位之暫時密封二次電池儲藏在溫度 50℃ 以上且未達 80℃ 的氣氛中。

【0104】 氣氛溫度未達 50℃ 時，從電極群釋出水或二氧化碳等較花費時間，故工業上較不利，又，推測雖然在負極表面不會形成適度被膜，但電池的高溫特性會變得充分。推測氣氛溫度在 80℃ 以上時，正極或負極的表面中容易產生非水電解質反應而形成過剩的被膜，但電池的放電容量降低且高溫循環時容量維持率亦大幅降低。氣氛溫度更佳的範圍為 50 至 70℃。

【0105】 將暫時密封二次電池儲藏在溫度 50℃ 以上且未達 80℃ 氣氛中的時間，只要是氣體可從負極充分釋出

的時間即可。例如可為 5 小時至 10 日但並不限定於此，較佳可為 1 日至 8 日。該儲藏時間可因應正極活物質種而調整，例如，正極活物質使用鋰-過渡金屬複合氧化物時可為 5 小時至 8 日，較佳可為 1 至 7 日。又，例如，正極活物質使用鋰磷酸鐵時可為 5 小時至 10 日，較佳為 5 至 8 日。從進行第一次充電至開始高溫儲藏為止的時間並無特別限制，可任意設定。

【0106】 前述高溫儲藏期間中，若將暫時密封二次電池在開迴路狀態儲藏，則會因自體放電而使負極電位持續提高。在此，若藉由在儲藏中對該電池略持續地充電而可用定電位儲藏，則會使儲藏後電池容量大幅降低，故較佳為不進行以定電位之儲藏，例如涓流充電或浮動充電。為了填補部分自體放電容量，可在前述儲藏中間斷地進行自體放電量 10% 左右的充電，但最佳是在開迴路狀態儲藏。

【0107】 另外，本發明的「將暫時密封二次電池的負極電位調整至高於 0.8V 且 1.4V 以下的電位，並在 50℃ 以上且未達 80℃ 的氣氛中儲藏」，並不是指前述高溫儲藏期間中必需將負極電位維持在前述範圍，若充電終止時的負極電位在前述電位範圍，則也包括儲藏期間中負極電位上昇並超過前述電位範圍外者。如此情形也可獲得本發明的效果。

【0108】 (第 3 步驟)

接著將外裝構件的一部分裁切或開孔，將第 2 步驟中滯留於外裝構件中的氣體排出至外部。例如將暫時密封部

內側未熱密封的部分開封部之任一位置的層合膜裁切，藉此可將外裝構件開封。開封較佳為在減壓下進行，又，較佳為在惰性氣氛下或乾燥空氣中進行。

【0109】 開封外裝構件後，可使用減壓室等使非水電解質二次電池在減壓氣氛下，或者可使用抽吸噴嘴從外裝構件的開封口或孔抽吸氣體。藉由該等方法可將外裝構件內部的氣體更確實地排出。

【0110】 排出氣體後，在較開封部之裁切部內側將外裝構件熱密封，藉此形成實際密封部，並將電極群及非水電解質再度密封。進一步在實際密封部外側裁切開封部。藉此獲得非水電解質二次電池。此時較佳為在減壓下密封。或者可在外裝構件開孔處黏貼黏著膠帶等並密封。即使於不進行調節時，也可在充電步驟後開封去除氣體並進行再密封。

【0111】 所得之非水電解質二次電池可任意進行 1 次以上之充放電。又可在常溫或高溫進一步儲藏。調節處理(第 2 步驟、或第 2 步驟+第 3 步驟)可進行複數次。

【0112】 以下藉由實施例更具體說明本發明。

【0113】 實驗 1

(實施例 1)

<製作正極>

將作為正極活物質之磷酸鐵鋰(LiFePO_4)粉末、乙炔黑、及聚偏氟乙烯(PVdF)之 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液，以質量比 LiFePO_4 ：乙炔黑：PVdF=83：10：7 之方式混合，

並加入 NMP 而調製正極合劑漿液。將該正極合劑漿液以片面活物質量為 $9.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 之方式，塗布在厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的鋁箔所構成之集電器兩面。塗布後乾燥、模壓，並以合劑密度為 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 之方式製作正極。其後在 130°C 減壓乾燥 8 小時。

【0114】 <製作負極>

將作為負極活物質之具有尖晶石構造之鈦酸鋰 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，鋰離子儲藏電位= 1.55V 相對於 Li/Li^+ ，比表面積= $10.9\text{m}^2/\text{g}$ ，平均二次粒徑= $7.4\text{ }\mu\text{m}$ ，平均一次粒徑= $0.8\text{ }\mu\text{m}$) 的粉末、乙炔黑、及聚偏氟乙烯 (PVdF) 之 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液，以質量比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：乙炔黑：PVdF= 87.0 ： 4.3 ： 8.7 之方式混合，加入 NMP 而調製負極合劑漿液。將該漿液以使片面活物質量成為 $8.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 之方式塗布在厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的鋁箔所構成之集電器兩面。塗布後乾燥並模壓，以合劑密度成為 1.8 至 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之方式製作負極。其後在 130°C 進行 8 小時減壓乾燥。活物質平均二次粒徑係以雷射繞射法(堀場製作所製雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置 LA-950)測定。一次粒子係以電子顯微鏡法(日立 High-Technologies 製掃描電子顯微鏡 S-4800，100 個的平均)而求。比表面積係使用比表面積測定裝置(MONOSORB：Quantachrome Instruments 公司製)，以氮吸附之 BET 單點法而求。

【0115】 <製作電極群>

將薄片狀正極、厚度 $50\text{ }\mu\text{m}$ 之螺縲所構成之隔板、上

述製作之薄片狀負極、及隔板，依序交互積層並以絕緣膠帶固定。固定後在正極及負極的集電器熔接厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔所構成之導片(lead tab)。所得電極群為寬 36mm、厚度 3.9mm 之扁平狀電極群。

【0116】 <非水電解液汁調製>

在溶媒(a)碳酸伸乙酯(EC)與溶媒(b)碳酸伸丙酯(PC)與溶媒(c)碳酸甲基乙酯(MEC)之混合溶媒(混合體積比 5：35：60)，以鋰鹽之六氟化磷酸鋰(LiPF_6)成為 0.5 莫耳/升、四氟化硼酸鋰(LiBF_4) 成為 0.2 莫耳/升之方式溶解，而調製溶液。將其作為電解液 A。

【0117】 <第 1 步驟>

作為第 1 步驟，係將上述製作電極群以正負極端子從一邊伸出之狀態，收容在層合膜所構成之外裝構件，並在 80°C 真空乾燥 8 小時。其後在該外裝構件中注入非水電解液 A，並含浸電極群。接著藉由熱密封將層合膜的開口部暫時密封而密封，而獲得暫時密封二次電池。

【0118】 以上述方法測定該暫時密封電池所使用正極實際電容量 P 與負極實際電容量 N 之結果， $P=1.42\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、 $N=1.33\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。因此，該暫時密封電池係正負極容量比 $R=N/P=0.94$ ，設計容量為 460mAh。

【0119】 <第 2 步驟>

作為第 2 步驟，係將暫時密封二次電池夾於 2 片壓板並以夾子固定藉此加壓並放置 3 小時後，在常溫下(25°C)進行充電，在其負極端子與正極端子之間以 0.25C(115mA)

流通電流直到負極電位成為 1.0V 為止。此時電池電壓為 2.5V。

【0120】 接著將前述第一次充電完成之暫時密封二次電池，在溫度 55℃ 氣氛(恒溫槽)中以開迴路狀態儲藏 168 小時。

【0121】 作為第 3 步驟，係將儲藏後之暫時密封二次電池冷卻至周圍溫度，並將層合膜之一部分切下放入減壓室並排出氣體。接著，將層合膜之一部分藉由熱密封再度密封(實際密封)。如此，將暫時密封電池經過製作及調節，而製作寬 60mm、厚度 3.9mm 且高 83mm 之實施例 1 之非水電解質二次電池。

【0122】 (實施例 2 至 27、比較例 1 至 18)

除了使用表 1、2 所記載之非水電解液 B 至 AA、AB 至 AS 作為非水電解質以外，以與實施例 1 相同方法製造實施例 2 至 27、比較例 1 至 18 之非水電解質二次電池。表 1 中，電解液中六氟化磷酸鋰(LiPF_6)之濃度為 x 莫耳/升、四氟化硼酸鋰(LiBF_4)之濃度為 y 莫耳/升、溶媒(a)碳酸伸乙酯(EC)在溶媒所占濃度為 a 體積%、溶媒(b)碳酸伸丙酯(PC)在溶媒所占濃度為 b 體積%，溶媒(c)碳酸甲基乙酯(MEC)在溶媒所占濃度為 c 體積%。使 $a+b+c=100$ 體積%。實施例 12 中，溶媒(b)係使用 b 體積%之 γ -丁內酯取代碳酸伸丙酯，實施例 13 中，溶媒(c)係使用 c 體積%之碳酸二乙酯取代碳酸甲基乙酯。另外，作為添加劑實施例 21 為乙烯酯(VC)，實施例 22 為丁二腈(SCN)，實施例 23 為亞

硫酸伸乙酯(ES)，實施例 24 為 1,3-丙烷磺內酯(PS)，分別相對於電解液而添加 2 質量%。

【0123】 [表 1]

	電解液	x	y	a	b	c	添加劑
實施例 1	A	0.5	0.2	5	35	60	—
實施例 2	B	0.5	0.5	5	35	60	—
實施例 3	C	0.5	0.2	10	30	60	—
實施例 4	D	0.5	0.5	10	30	60	—
實施例 5	E	0.5	0.2	20	20	60	—
實施例 6	F	0.5	0.5	20	20	60	—
實施例 7	G	1.0	0.05	5	35	60	—
實施例 8	H	1.0	0.2	5	35	60	—
實施例 9	I	1.0	0.5	5	35	60	—
實施例 10	J	1.0	0.05	10	30	60	—
實施例 11	K	1.0	0.2	10	30	60	—
實施例 12	L	1.0	0.2	10	30	60	—
實施例 13	M	1.0	0.2	10	30	60	—
實施例 14	N	1.0	0.5	10	30	60	—
實施例 15	O	1.0	0.05	20	20	60	—
實施例 16	P	1.0	0.2	20	20	60	—
實施例 17	Q	1.0	0.5	20	20	60	—
實施例 18	R	1.4	0.05	5	35	60	—
實施例 19	S	1.4	0.05	10	30	60	—
實施例 20	T	1.4	0.05	20	20	60	—
實施例 21	U	1.0	0.2	10	30	60	VC
實施例 22	V	1.0	0.2	10	30	60	SCN
實施例 23	W	1.0	0.2	10	30	60	ES
實施例 24	X	1.0	0.2	10	30	60	PS
實施例 25	Y	1.2	0.5	10	30	60	—
實施例 26	Z	1.0	0.2	20	40	40	—
實施例 27	AA	1.0	0.2	20	10	70	—

【0124】 [表 2]

	電解液	x	y	a	b	c	添加劑
比較例 1	AB	0.5	0.2	30	10	60	—
比較例 2	AC	0.5	0.5	30	10	60	—
比較例 3	AD	1.0	0.05	30	10	60	—
比較例 4	AE	1.0	0.2	30	10	60	—
比較例 5	AF	1.0	0.5	30	10	60	—
比較例 6	AG	1.4	0.05	30	10	60	—
比較例 7	AH	0.5	0.7	5	35	60	—
比較例 8	AI	0.5	0.7	10	30	60	—
比較例 9	AJ	0.5	0.7	20	20	60	—
比較例 10	AK	0.5	0.7	30	10	60	—
比較例 11	AL	1.0	0.2	50	50	0	—
比較例 12	AM	1.0	0.2	40	0	60	—
比較例 13	AN	0	1.0	10	30	60	—
比較例 14	AO	1.0	0.2	0	40	60	—
比較例 15	AP	1.0	0	10	30	60	—
比較例 16	AQ	1.0	0.2	100	0	0	—
比較例 17	AR	1.0	0.2	0	100	0	—
比較例 18	AS	1.0	0.2	0	0	100	—

【0125】 <測定>

對上述方式製作之實施例 1 至 27 及比較例 1 至 18 之非水電解質二次電池進行以下測定。

【0126】 <放電容量測定>

將非水電解質二次電池保存於溫度 25℃ 的恆溫槽，並使溫度安定化後，放電至 SOC 0% 為止一次(1C、終止電壓

1.0V)。停止 30 分鐘後，以 1C 定電流充電至 2.5V 為止，停止 30 分鐘後，以 1C 放電至 1.0V 為止，以此時的容量作為放電容量。以該條件進行放電容量測定並作為初期容量。

【0127】 <高溫循環試驗>

將非水電解質二次電池投入溫度 55℃ 的恒溫槽，並以與前述容量測定相同之充放電條件(充電：1C-終止電壓 2.5V，停止：30 分，放電：1C-終止電壓 1.0V，停止：30 分)進行 500 次充放電循環。第 500 次循環後再次進行前述放電容量測定並求循環後容量，算出放電容量維持率(=循環後容量/初期容量)。結果示於表 3、4。

【0128】 <氣體產生量測定>

將非水電解質二次電池放入加入 500 毫升水之量筒內，測定電池體積。測定前述初期容量測定後、及前述高溫循環試驗 500 次循環後之電池體積，並將其體積改變量作為氣體產生量。其結果亦合併示於表 3、4。

【0129】 [表 3]

	氣體產生量 (毫升)	放電容量維持率 (%)
實施例 1	1.5	94
實施例 2	1.0	92
實施例 3	1.3	93
實施例 4	0.8	94
實施例 5	1.0	92
實施例 6	0.6	93
實施例 7	1.2	94
實施例 8	0.6	93
實施例 9	0.5	94
實施例 10	1.2	93
實施例 11	0.8	91
實施例 12	0.5	90
實施例 13	0.9	93
實施例 14	0.4	96
實施例 15	0.9	95
實施例 16	0.2	93
實施例 17	0.3	95
實施例 18	1.0	93
實施例 19	0.7	92
實施例 20	0.5	95
實施例 21	0.2	98
實施例 22	0.3	97
實施例 23	0.3	96
實施例 24	0.4	95
實施例 25	0.3	90
實施例 26	0.4	92
實施例 27	0.4	93

【0130】 [表 4]

	氣體產生量 (毫升)	放電容量維持率 (%)
比較例 1	0.7	94
比較例 2	0.6	90
比較例 3	0.7	93
比較例 4	0.4	92
比較例 5	0.4	92
比較例 6	0.7	94
比較例 7	0.4	82
比較例 8	0.3	85
比較例 9	0.3	81
比較例 10	0.2	82
比較例 11	0.4	93
比較例 12	0.5	94
比較例 13	0.3	84
比較例 14	3.1	89
比較例 15	3.7	92
比較例 16	—	—
比較例 17	3.5	78
比較例 18	3.8	73

【0131】 由表 3、4 明顯可知，不含有碳酸伸乙酯之比較例 14、不含有四氟化硼酸鋰之比較例 15、不含有碳酸伸乙酯與鏈狀碳酸酯之比較例 17、不含有碳酸伸乙酯與環狀碳酸酯之比較例 18 中，確認產生超過 3 毫升之氣體。另外，比較例 16 並無作為電池之機能。其他實施例及比較例中，氣體產生量為 1.5 毫升以下，大氣體之產生大幅減少。

又，實施例在 500 循環後放電容量維持率皆為 90%以上，且氣體產生亦減少，可知高溫循環特性優異。另一方面，含有超過 0.5 莫耳/升之四氟化硼酸鋰之比較例 7 至 10 及 13 中，雖然確認氣體產生量減少，但 500 循環後之放電容量維持率低於 90%，有容量降低有較快的傾向。

【0132】 實驗 2

(實施例 28)

<製作正極>

將作為正極活物質之鋰・鎳・錳・鈷複合氧化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 粉末、乙炔黑、及聚偏氟乙烯(PVdF)之 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液，以質量比 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: 乙炔黑 : PVdF=92 : 4 : 4 之方式混合，並加入 NMP 而調製正極合劑漿液。將該正極合劑漿液以片面活物質量成為 $9.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 之方式塗布於厚度 $20\mu\text{m}$ 鋁箔所構成之集電器兩面。塗布後乾燥、模壓，以使合劑密度成為 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之方式製作正極。其後在 130°C 進行 8 小時減壓乾燥。

【0133】 除了使用鋰・鎳・錳・鈷複合氧化物作為活物質之前步驟所製作之正極、電解液，並使<第 1 步驟>之設計容量為 400mAh，<第 2 步驟>中用 0.25C(100mA)充電並使充電電壓為 3.1V(此時負極電位為 1.0V)、放電電壓為 1.4V 以外，以與實施例 1 相同方法製作實施例 28 之非水電解質二次電池。

【0134】 (比較例 19)

除了使用電解液 AO 以外，以與實施例 28 相同方法製

作比較例 19 之非水電解質二次電池。

【0135】 (比較例 20)

除了使用電解液 AP 以外は，以與實施例 28 相同方法製作比較例 20 之非水電解質二次電池。

【0136】 <測定>

對於上述製作之實施例 28、比較例 19、20 之非水電解質二次電池進行以下測定。

【0137】 <放電容量測定>

將非水電解質二次電池保存於溫度 25℃ 的恒溫槽，並使溫度安定化後，放電至 SOC 0%為止一次(1C、終止電壓 1.4V)。停止 30 分鐘後，以 1C 定電流充電至 3.1V 為止，停止 30 分鐘後，以 1C 放電至 1.4V 為止，以此時的容量作為放電容量。以該條件調節後進行放電容量測定者作為初期容量。

【0138】 <高溫循環試驗>

將非水電解質二次電池投入溫度 55℃ 的恒溫槽，並以與前述容量測定相同之充放電條件(充電：1C-終止電壓 3.1V，停止：30 分，放電：1C-終止電壓 1.4V，停止：30 分)進行 500 次充放電循環。500 次循環後再度進行前述放電容量測定，並算出放電容量維持率(=循環後容量/初期容量)。結果示於表 5。

【0139】 <氣體產生量測定>

以與實驗 1 相同方法進行測定。結果合併示於表 5。

【0140】 [表 5]

	電解液	氣體產生量 (毫升)	放電容量維持率 (%)
實施例 28	K	1.0	92
比較例 19	AO	3.5	83
比較例 20	AP	4.0	88

【0141】 可知實施例 28 藉此使用分別含有適量碳酸伸乙酯及四氟化硼酸鋰之電解液，而可抑制氣體產生，且放電容量維持率高。另一方面，比較例 19 為不含碳酸伸乙酯之電解液之情形，比較例 20 為不含四氟化硼酸鋰之電解液之情形，與實施例 28 相比兩者皆確認產生大量氣體。又，500 循環後之放電容量維持率低於 90%，有容量降低較快之傾向。從表 3 與表 5 之對比可確認，即使使用鋰・鎳・錳・鈷複合氧化物作為正極活物質，係與正極活物質使用磷酸鐵鋰(LiFePO_4)之實驗 1 時顯示同傾向特性。即使使用其他種類之正極活物質也可期待相同之效果。

【0142】 實驗 3

(實施例 29)

<作用極的製作>

混合作為活物質之同實驗 1 使用之具有尖晶石構造之鈦酸鋰之粉末、及作為導電劑之乙炔黑後，加入聚偏氟乙烯(PVdF)之 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液並混合，加入 NMP 後，用攪拌脫氣裝置(THINKY：THINKY 股份有限公司製)

以 2000rpm 攪拌 3 分鐘，並以 2200rpm 進行 30 秒脫氣 2 次。其後以 2000rpm 攪拌 5 分鐘，並以 2200rpm 進行 30 秒脫氣 1 次，而調製合劑漿液。質量比為 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：乙炔黑：PVdF=89.3：4.5：6.2。接著在厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔所構成之集電器，將所得合劑漿液以片面活物質量為 $3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 之方式塗布於片面。乾燥後以合劑密度成為 1.8 至 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之方式模壓，將電極材料切出直徑 12mm 的圓形，並製作作用極。其後以 130°C 進行 8 小時減壓乾燥。

【0143】 <非水電解液的調製>

使用表 1 之電解液 A。

【0144】 <評價電池的製作>

將該作用極在露點 -70°C 以下的手套箱中裝入於可密閉之鈕扣型評價用電池。評價用電池系使用材質為不鏽鋼製(SUS316)之外徑 20mm、高度 3.2mm 者。對極(兼參考電極)使用將厚度 0.5mm 的金屬鋰箔成形為直徑 12mm 的圓形者。上述製作之作用極係置於評價用電池的下部罐，並於其上將厚度 $20\mu\text{m}$ 的聚丙烯製微多孔膜、前述金屬鋰箔，依此順序以作用極之合劑層隔著隔板而與金屬鋰箔相對向之方式積層後，從其上滴下非水電解液，並將電極群含浸於非水電解質。進一步於其上放置厚度調整用之 0.5mm 厚度隔片及彈簧(皆為 SUS316 製)，蓋上裝有聚丙烯製墊片之上部罐並將外周緣部接合密封，而組裝評價電池。設計容量為 0.497mAh。

【0145】 將前述組裝之電池放置 3 小時後，在 25°C

充電，在其作用極端子與對極端子之間以 $0.25C(0.124mA)$ 流通電流並使電池電壓到達 $1V$ 為止。其後在 $25^{\circ}C$ 放電，以 $0.25C(0.124mA)$ 流通電流使電池電壓到達 $3V$ 為止。將其進行 2 次並作為評價電池。另外，實驗 3 中，將使鋰離子儲藏在鈦酸鋰之方面稱為充電。

【0146】 (實施例 30 至 55、比較例 21 至 38)

除了以表 1、2 所記載之非水電解液 B 至 AA、AB 至 AS 取代電解液 A 而作為非水電解質以外，以與實施例 29 相同方法製作實施例 30 至 55、比較例 21 至 38 之評價電池。

【0147】 <低溫充放電特性評價>

對於上述順序製作之實施例 29 至 55 及比較例 21 至 38 之評價電池，首先求 $25^{\circ}C$ 之放電容量。具體而言係以電流值 $0.5C(0.248mA)$ 定電流充電 $1V$ 為止，停止 30 分鐘後，以 $0.5C(0.248mA)$ 定電流放電至 $3V$ 為止。此時之放電容量為 $25^{\circ}C$ 容量。接著求測定溫度 $-40^{\circ}C$ 之放電容量。將評價電池投入 $-40^{\circ}C$ 之恒溫槽並保持 6 小時候，以 $0.5C(0.248mA)$ 定電流充電 $1V$ 為止，停止 30 分鐘後，以 $0.5C$ 定電流放電至 $3V$ 為止。此時之放電容量為 $-40^{\circ}C$ 容量。接著算出容量維持率 $= -40^{\circ}C$ 容量 / $25^{\circ}C$ 容量。結果示於表 6、7。

【0148】 [表 6]

	電解液	容量維持率 (%)
實施例 29	A	51
實施例 30	B	50
實施例 31	C	48
實施例 32	D	47
實施例 33	E	47
實施例 34	F	46
實施例 35	G	58
實施例 36	H	55
實施例 37	I	51
實施例 38	J	59
實施例 39	K	57
實施例 40	L	54
實施例 41	M	56
實施例 42	N	49
實施例 43	O	51
實施例 44	P	48
實施例 45	Q	47
實施例 46	R	56
實施例 47	S	54
實施例 48	T	50
實施例 49	U	56
實施例 50	V	55
實施例 51	W	54
實施例 52	X	54
實施例 53	Y	44
實施例 54	Z	42
實施例 55	AA	40

【0149】 [表 7]

	電解液	容量維持率(%)
比較例 21	AB	34
比較例 22	AC	32
比較例 23	AD	35
比較例 24	AE	34
比較例 25	AF	30
比較例 26	AG	29
比較例 27	AH	33
比較例 28	AI	32
比較例 29	AJ	31
比較例 30	AK	28
比較例 31	AL	20
比較例 32	AM	14
比較例 33	AN	26
比較例 34	AO	53
比較例 35	AP	52
比較例 36	AQ	—
比較例 37	AR	18
比較例 38	AS	25

【0150】 可知實施例皆容量維持率為 40%以上且低溫特性優異。另一方面，碳酸伸乙酯摻配量超過 20 體積%之比較例 21 至 26 及 30 至 32、四氟化硼酸鋰濃度超過 0.5 莫耳/升之比較例 27 至 30 及 33 之的容量維持率未達 35%未達，可知與實施例相比-40℃之放電特性劣化。比較例 34、35 雖然容量維持率高，但如實驗 1 所示在高溫循環時明顯確認氣體產生，可知無法兼具高溫特性。另外，比較

例 36 並無作為電池之機能。

【0151】 由實驗 1 至 3 之結果可知，使用高電位之鈦氧化物作為負極活物質時，可兼具抑制高溫循環時產生氣體，及抑制容量維持率之降低，並兼具低溫充放電特性，故適合本發明之電解液。

【0152】 又，可知若使用(a)碳酸仲乙酯的比例 a 與(b)環狀羧酸酯或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯的比例 b 為 $b \geq a$ 之電解液 A 至 Z，係特別可提升低溫充放電特性。

【0153】 再者，可知若使用(c)鏈狀碳酸酯的比例 c 滿足前述 a、b 為 $(a+b) \leq c$ 之電解液 A 至 Y，可更提升低溫充放電特性。

【0154】 其中，碳酸仲乙酯之摻配量 a 為 5 至 10 體積%、四氟化硼酸鋰濃度為 0.05 至 0.3 莫耳/升之電解液 G、H、J、K、R 及 S，係特別可高品質地兼具高溫循環時容量維持率與低溫充放電特性。

【0155】 又，可知分別添加作為電解液添加劑之 VC、SCN、ES 或 PS 之電解液 S 至 V，係可更減少高溫循環時之氣體產生量。

【0156】 雖說明本發明的數種實施形態，但該等實施形態係作為例子而揭示，並不代表限定發明的範圍。該等新型實施形態可以其他各種形態實施，在不脫離發明主旨之範圍內，可進行各種省略、取代、變更。該等實施形態或其變形係包含於發明的範圍或主旨，且也包含於專利請求範圍所記載之發明及與其均等之範圍。

(產業上之可利用性)

【0157】 藉由本發明的非水電解質二次電池，可提供降低隨著高溫循環所產生之氣體，及抑制電池容量的降低，且低溫充放電特性優異之非水電解質二次電池。因此，本發明的非水電解質二次電池係可使用於公知之各種用途。具體例例如可舉出筆記型電腦、感應筆輸入電腦、行動式電腦、電子書播放器、行動電話、行動傳真機、行動複印機、行動影印機、攜帶音樂撥放器、手持式放映機、液晶電視、手持式清潔機、行動式 CD、迷你光碟、無線收發機、電子筆記本、電子計算機、記憶卡、行動磁帶記錄器、收音機、備用電源、馬達、汽車、機車、附有原動機之腳踏車、腳踏車、照明器具、玩具、遊戲機、鐘錶、電動工具、閃光燈、相機、負荷平準化用電源、自然能量儲藏電源等。

【符號說明】

【0158】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 正極
- 2a 正極集電器
- 2b 正極活物質層
- 3 負極
- 3a 負極集電器
- 3b 負極活物質層
- 4 隔板

- 5 非水電解液
- 6 外裝構件
- 7 正極端子
- 8 負極端子

發明摘要

※ 申請案號：103117739

※ 申請日：103/05/21

※IPC 分類：

H01M 10/05 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質二次電池及其製造方法

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY

BATTERY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

【中文】

一種非水電解質二次電池，係具備：正極；負極，係含有活物質，該活物質含有鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於 Li/Li⁺)以上之鈦氧化物；電解質，係含有鋰鹽，該鋰鹽包括六氟化磷酸鋰及四氟化硼酸鋰；以及非水溶媒，係含有碳酸仲乙酯、環狀羧酸酯或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯；其中，前述碳酸仲乙酯為非水溶媒全體之 5 至 20 體積%，前述四氟化硼酸鋰濃度相對於非水電解液為 0.05 至 0.5 莫耳/升。

【英文】

A non-aqueous electrolyte secondary battery, comprising:
a positive electrode; a negative electrode containing active material which comprises a lithium titanium oxide having a lithium ion occlusion potential of 1.2 V(for Li/Li+) or higher;
a electrolyte containing a lithium salt which comprises a lithium hexafluorophosphate and a lithium tetrafluoroborate; a non-aqueous solvent containing ethylene carbonate, cyclic carboxylic acid ester or cyclic carbonate having a number of carbon atoms of ≥ 4 and chain carbonate; wherein, the non-aqueous solvent has 5~20 vol% ethylene carbonate, and the lithium tetrafluoroborate has a concentration of 0.05~0.5 mol/l to the non-aqueous solvent.

申請專利範圍

1. 一種非水電解質二次電池，係具備：

正極；

負極，係含有活物質，該活物質含有鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於 Li/Li^+)以上之鈦氧化物；

非水電解液，係含有鋰鹽與溶解其之非水溶媒所成；

其中，前述非水溶媒至少含有下述(a)、(b)及(c)3種，

(a)碳酸伸乙酯；

(b)環狀羧酸酯或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯；

(c)鏈狀碳酸酯；

前述鋰鹽至少含有六氟化磷酸鋰及四氟化硼酸鋰，

前述碳酸伸乙酯為非水溶媒全體之 5 至 20 體積%，

前述四氟化硼酸鋰濃度相對於非水電解液為 0.05 至 0.5 莫耳/升，

正極實際電容量為 P、負極實際電容量為 N 時，正負極容量比 $R=N/P$ 為 $0.7 \leq R < 1.0$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之非水電解質二次電池，其中，使非水溶媒中之前述溶媒(a)的比例為 a(體積%)、前述溶媒(b)的比例為 b(體積%)時，前述 a 及前述 b 滿足 $b \geq a$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質二次電

- 池，其中，非水溶媒中之前述溶媒(c)的比例為 c (體積%)時，前述 a 、前述 b 及前述 c 滿足 $(a+b) \leq c$ 。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質二次電池，其中，非水電解液中六氟化磷酸鋰之莫耳濃度為 0.5 至 1.4 莫耳/升。
 5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質二次電池，其中，前述溶媒(b)含有熔點為 -30°C 以下且比電容率為 30 以上之環狀碳酸酯或環狀羧酸酯，前述溶媒(c)含有熔點為 -40°C 以下之鏈狀碳酸酯。
 6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質二次電池，其中，前述溶媒(b)係含有由碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯、碳酸伸戊酯、 γ -丁內酯及 γ -戊內酯所選擇至少 1 種，前述溶媒(c)係含有碳酸乙基甲酯及碳酸二乙酯所選擇之至少 1 種。
 7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質二次電池，其中，前述非水電解質二次電池之充電容量係由前述負極所限制。
 8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質二次電池，其中，前述鈦氧化物係由尖晶石構造之鈦酸鋰、直錳礦構造之鈦酸鋰，單斜晶系鈦酸化合物、單斜晶系鈦氧化物及鈦酸氫鋰所選擇之至少 1 種。
 9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質二次電池，其中，前述鈦氧化物係由 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、通式 $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ 所示之鈦酸化合物、青銅型氧化鈦所選

擇之至少 1 種， x 為滿足 $0 \leq x \leq 3$ 之實數， n 為 4 以上之偶數。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質二次電池，其中，前述非水電解液進一步含有由二腈化合物、碳酸乙烯酯、亞硫酸仲乙酯及 1,3-丙烷磺內酯所選擇之至少 1 種。
11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之非水電解質二次電池，其中，前述正極之活物質為磷酸鐵鋰。
12. 一種非水電解質二次電池之製造方法，係包括：

將正極、具有含有鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於 Li/Li⁺)以上之鈦氧化物之活物質之負極、以及含有鋰鹽與溶解其之非水溶媒所成之非水電解液，收容於外裝構件，並將外裝構件開口部密封而獲得密封二次電池之步驟；以及

將前述密封二次電池充電之步驟；

其中，前述非水溶媒至少含有下述(a)、(b)及(c)3種，

(a)碳酸仲乙酯

(b)環狀羧酸酯、或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯

(c)鏈狀碳酸酯

前述鋰鹽至少含有六氟化磷酸鋰及四氟化硼酸鋰，

前述碳酸仲乙酯為前述非水溶媒全體之 5 至 20 體積%，

前述四氟化硼酸鋰濃度相對於前述非水電解液為
0.05 至 0.5 莫耳/升，

正極實際電容量為 P、負極實際電容量為 N 時，正
負極容量比 $R=N/P$ 為 $0.7 \leq R < 1.0$ 。

13. 一種非水電解質二次電池之製造方法，係包括：

將正極、具有含有鋰離子儲藏電位為 1.2V(相對於
 Li/Li^+)以上之鈦氧化物之活物質之負極、以及含有鋰鹽
與溶解其之非水溶媒所成之非水電解液，收容於外裝
構件，並將外裝構件開口部暫時密封而獲得暫時密封
二次電池之步驟；

將前述暫時密封二次電池之負極電位調整至高於
0.8V 且 1.4V 以下之電位(相對於 Li/Li^+)，並在 50°C 以
上且未達 80°C 之氣氛中儲藏之步驟；

將前述暫時密封二次電池開封並排出內部氣體，
接著將前述外裝構件實時密封之步驟；

其中，前述非水溶媒至少下述(a)、(b)及(c)3種，

(a)碳酸仲乙酯

(b)環狀羧酸酯，或碳數為 4 以上之環狀碳酸酯

(c)鏈狀碳酸酯

前述鋰鹽至少含有六氟化磷酸鋰及四氟化硼酸
鋰，

前述碳酸仲乙酯為前述非水溶媒全體之 5 至 20 體
積%，

前述四氟化硼酸鋰濃度相對於前述非水電解液為

0.05 至 0.5 莫耳/升，

正極實際電容量為 P、負極實際電容量為 N 時，正
負極容量比 $R=N/P$ 為 $0.7 \leq R < 1.0$ 。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之非水電解質二次電池之
製造方法，其係在開迴路進行前述儲藏。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|---|-----------|
| 1 | 非水電解質二次電池 |
| 6 | 外裝構件 |
| 7 | 正極端子 |
| 8 | 負極端子 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。