

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6232070号
(P6232070)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48

請求項の数 13 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-535342 (P2015-535342)
 (86) (22) 出願日 平成26年5月21日 (2014.5.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/063485
 (87) 国際公開番号 W02015/033620
 (87) 国際公開日 平成27年3月12日 (2015.3.12)
 審査請求日 平成28年12月13日 (2016.12.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-183742 (P2013-183742)
 (32) 優先日 平成25年9月5日 (2013.9.5)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000354
 石原産業株式会社
 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
 (74) 代理人 110001586
 特許業務法人アイミー国際特許事務所
 (72) 発明者 小柴 信晴
 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内
 (72) 発明者 神代 善正
 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内
 (72) 発明者 赤川 和廣
 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、

リチウムイオン吸蔵電位が1.2V(対Li/Li⁺)以上のチタン酸化物を含有する活物質を含む負極と、

リチウム塩とこれを溶解する非水溶媒を含有してなる非水電解液と、

を備えた非水電解質二次電池であって、

前記非水溶媒が、下記(a)、(b)及び(c)の3種を少なくとも含み、

(a) エチレンカーボネート

(b) 環状カルボン酸エステル又は炭素数が4以上の環状カーボネート

(c) 鎖状カーボネート

前記リチウム塩が、六フッ化リン酸リチウム及び四フッ化硼酸リチウムを少なくとも含み、

前記エチレンカーボネートが前記非水溶媒全体の5~20体積%であり、前記四フッ化硼酸リチウムの濃度が前記非水電解液に対し0.05~0.5モル/リットルであり、正極実電気容量をP、負極実電気容量をNとしたとき、正負極容量比R=N/Pが0.7<R<1.0である、非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記非水溶媒中の前記(a)の割合をa(体積%)、前記(b)の割合をb(体積%)とした際、前記a及び前記bがb>aを満たす請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記非水溶媒中の前記(c)の割合をc(体積%)とした際、前記a、前記b及び前記cが $(a + b) - c$ を満たす請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記非水電解液中の六フッ化リン酸リチウムのモル濃度が、 $0.5 \sim 1.4$ モル/リットルである請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記(b)は、融点が -30 以下で比誘電率が 30 以上の環状カーボネート又は環状カルボン酸エステルを含み、前記(c)は、融点が -40 以下の鎖状カーボネートを含む請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

10

【請求項 6】

前記(b)は、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ペンチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及び γ -バレロラクトンから選ばれる少なくとも1種を含み、前記(c)は、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートから選ばれる少なくとも1種を含む請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記チタン酸化物は、スピネル構造のチタン酸リチウム、ラムスデライト構造のチタン酸リチウム、単斜晶系チタン酸化合物、単斜晶系チタン酸化物及びチタン酸水素リチウムから選ばれる少なくとも1種である請求項1～6のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記チタン酸化物は、 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ 、 $Li_{2+x}Ti_3O_7$ 、一般式 $H_2Ti_nO_{2n+1}$ で表されるチタン酸化合物、ブロンズ型酸化チタンから選ばれる少なくとも1種である請求項1～7のいずれかに記載の非水電解質二次電池。(xは $0 < x < 3$ を満たす実数であり、nは4以上の偶数である。)

20

【請求項 9】

前記非水電解液が、ジニトリル化合物、ビニレンカーボネート、エチレンサルファイト及び1,3-プロパンスルホンから選択される少なくとも1種をさらに含む請求項1～8のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 10】

前記正極の活物質がリン酸鉄リチウムである請求項1～9のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

30

【請求項 11】

正極と、

リチウムイオン吸蔵電位が $1.2V$ (対 Li/Li^+)以上のチタン酸化物を含有する活物質を含む負極と、

リチウム塩とこれを溶解する非水溶媒を含有してなる非水電解液と、

を外装部材に収容し、外装部材の開口部を封止して封止二次電池を得る工程と、

前記封止二次電池を充電する工程と、

を含む、非水電解質二次電池の製造方法であって、

前記非水溶媒が、下記(a)、(b)及び(c)の3種を少なくとも含み、

(a)エチレンカーボネート

(b)環状カルボン酸エステル、又は炭素数が4以上の環状カーボネート

(c)鎖状カーボネート

前記リチウム塩が、六フッ化リン酸リチウム及び四フッ化硼酸リチウムを少なくとも含み、

前記エチレンカーボネートが前記非水溶媒全体の $5 \sim 20$ 体積%であり、

前記四フッ化硼酸リチウム濃度が前記非水電解液に対し $0.05 \sim 0.5$ モル/リットルであり、正極実電気容量をP、負極実電気容量をNとしたとき、正負極容量比 $R = N/P$ が $0.7 < R < 1.0$ である、

非水電解質二次電池の製造方法。

40

50

【請求項 1 2】

正極と、

リチウムイオン吸蔵電位が 1.2 V (対 Li / Li^+) 以上のチタン酸化物を含有する活物質を含む負極と、

リチウム塩とこれを溶解する非水溶媒を含有してなる非水電解液と、

を外装部材に収容し、外装部材の開口部を仮封止して仮封止二次電池を得る工程と、

前記仮封止二次電池の負極電位を 0.8 V より高く 1.4 V 以下の電位 (対 Li / Li^+) で、かつ、チタン複合酸化物のリチウムイオン吸蔵電位よりも 350 mV 以上低い電位に調整し、 50 以上 80 未満の雰囲気中で貯蔵する工程と、

前記仮封止二次電池を開封して内部の気体を排出し、次いで、前記外装部材を本封止する工程と

10

を含み、正極実電気容量を P 、負極実電気容量を N としたとき、正負極容量比 $R = N / P$ が $0.7 < R < 1.0$ とする、非水電解質二次電池の製造方法であって、

前記非水溶媒が、下記 (a)、(b) 及び (c) の 3 種を少なくとも含み、

(a) エチレンカーボネート

(b) 環状カルボン酸エステル、又は炭素数が 4 以上の環状カーボネート

(c) 鎖状カーボネート

前記リチウム塩が、六フッ化リン酸リチウム及び四フッ化硼酸リチウムを少なくとも含み、

前記エチレンカーボネートが前記非水溶媒全体の $5 \sim 20$ 体積%であり、

20

前記四フッ化硼酸リチウム濃度が前記非水電解液に対し $0.05 \sim 0.5$ モル/リットルである、

非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 1 3】

前記貯蔵を開回路で行う請求項 1 2 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【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及びその製造方法に関する。より詳しくは、負極活物質にチタン酸化物を用いた非水電解質二次電池において、高温環境での使用に伴うガス発生と電池容量低下の抑制が可能で、低温充放電特性に優れる非水電解質二次電池及びその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオンが負極と正極とを移動することにより充放電が行われる非水電解質電池は、高エネルギー密度電池として盛んに研究開発が進められており、現在、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極活物質として炭素系物質を用いる非水電解質電池が商用化され、小型携帯機器等に多用されている。

【0003】

さらに、最近、非水電解質電池を中・大型化して、電力貯蔵設備用電源や H E V 等の車載用動力電源として適用することへの期待が高まっている。このような用途では、民生用途よりも広い温度範囲での電池使用が想定されており、とりわけ、低温でも十分な充放電特性を有すること、高温での信頼性が求められる。

40

【0004】

近年、炭素系物質に比べてリチウムイオン吸蔵放出電位が高いチタン酸化物が負極活物質として注目されている (例えば特許文献 1)。リチウムイオン吸蔵電位が 1.2 V (対 Li / Li^+) 以上のチタン酸化物は、そのリチウムイオン吸蔵電位が金属リチウム析出電位と大きな差をもつため、急速充電を行った場合や低温で充電を行った場合であっても本質的に金属リチウムが析出しづらい。また、例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は充放電に伴う結晶の単位格子の変化がほとんど無いため構造劣化が極めて遅い。よって、チタン酸化物

50

を負極活物質として用いた電池は、安全性が高く、且つ、優れた電池特性、特にサイクル寿命特性が期待されている。

【0005】

しかし、前述したチタン酸化物はリチウムイオン吸蔵放出電位が1.2V(対Li/Li⁺)以上と高いために、炭素系活物質の場合と異なり、SEI被膜と呼ばれる安定な保護被膜がその表面に形成され難く、非水電解液の還元分解が継続的に進行しガスが発生するという問題がある。特に、高温環境下で充放電(高温サイクル)を行ったときにガスが発生しやすく、また、電池容量の低下が起こる。多量のガスが発生すると、電池内圧の上昇や電池の膨れをもたらす恐れがあり、また電池容量の低下が加速され、寿命性能が低下する。

10

【0006】

この問題に対し、非水電解液の改良による解決が各種提案されている。例えば、特許文献2には、正極にリチウム含有ニッケル複合酸化物、負極にリチウム含有チタン酸化物、非水電解液における溶媒に環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを特定の割合で含む非水電解質二次電池が開示されており、過放電を抑制することでサイクル特性を向上できるとされている。しかしながら、ここで開示された電解液を用いた場合、低温充放電特性が充分でなく、また、サイクル試験を高温で行ったときのガス発生量の低減も充分でない。

【0007】

特許文献3には、アルミニウム一部置換マンガン酸リチウムを含有する正極とチタン酸リチウムを含有する負極と、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に含まれる環状カーボネートの割合が25体積%以下である非水電解質二次電池が開示されており、高温から低温までの広い温度範囲で優れた充放電サイクル性能を示す非水電解質二次電池が提供できるとされている。ここで開示された電解液を用いた場合、低温特性をある程度向上させることができ、45度の充放電サイクル試験では優れた特性を示した。しかし、55度以上のように高い温度でサイクル試験を行うと、著しいガス発生が起こることがわかった。

20

【0008】

特許文献4には、1.2V以上の電位にてリチウムイオンが挿入・脱離する負極活物質を有する負極を備えた非水電解質電池において、前記非水溶媒が含有する炭素-炭素二重結合を有さない炭酸エステルの体積を100とし、該炭酸エステルのうち環状炭酸エステルの体積をa、ジメチルカーボネートの体積をb、エチルメチルカーボネートの体積をc、ジエチルカーボネートの体積をdとしたとき、 $0 < a < 30$ 、 $0 < b < 60$ 、 $0 < c < 100$ 及び $0 < d < 10$ を同時に満たすことを特徴とする非水電解質電池が開示されており、優れた-30度低温出力特性、さらには、高温保存後においても出力特性の低下の少ない非水電解質電池を提供できるとされている。しかしながら、ここで開示された電解液を用いた場合、-40度レベルの極低温での充放電特性としてはいまだ充分ではなく、また、放置試験よりも過酷な条件である高温サイクル試験では、ガス発生を充分低減することができないことがわかった。また、本文献では、環状炭酸エステルを高電位負極に用いると各種電池性能が低下するとされている。

30

【0009】

その他、同時に使用される活物質に応じた種々の非水電解液が提案されている(例えば、特許文献5など)。非水電解液は、たとえ公知の溶媒と公知の電解質、添加剤などを組み合わせた場合であっても、組み合わせ方によってはそれら成分の相互作用により予想外の優れた効果がみられることがあり、また、同時に使用される活物質種によっても、例えばリチウムイオン吸蔵電位の違いなどにより、その効果は異なるため、どのような効果が得られるか当業者であっても推測は困難である。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特許第3502118号

50

【特許文献2】特再公表W O 9 8 / 0 5 7 3 8 6
 【特許文献3】特開2 0 0 7 - 2 9 4 1 6 4 号公報
 【特許文献4】特開2 0 0 9 - 1 2 9 6 3 2 号公報
 【特許文献5】特再公表W O 2 0 0 4 / 0 1 2 2 8 4
 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 1】

本発明の目的は、負極活物質にチタン酸化物を用いた非水電解質二次電池において、高温環境での使用、特に高温環境で充放電の繰り返し（高温サイクル）に伴うガス発生の低減及び電池容量の低下の抑制が可能であり、かつ低温充放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 2】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、リチウムイオン吸蔵電位が1.2V（対Li/Li⁺）以上のチタン酸化物を含有する活物質を含む負極を備えた非水電解質電池に用いる非水電解質の組成を特定のものとするにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明に至った。

【0 0 1 3】

すなわち、本発明（1）は、正極と、リチウムイオン吸蔵電位が1.2V（対Li/Li⁺）以上のチタン酸化物を含有する活物質を含む負極と、リチウム塩とこれを溶解する非水溶媒を含有してなる非水電解液と、を備えた非水電解質二次電池であって、前記非水溶媒が、下記（a）、（b）及び（c）の3種を少なくとも含み、

20

（a）エチレンカーボネート

（b）環状カルボン酸エステル又は炭素数が4以上の環状カーボネート

（c）鎖状カーボネート

前記リチウム塩が、六フッ化リン酸リチウム及び四フッ化硼酸リチウムを少なくとも含み、
 前記エチレンカーボネートが非水溶媒全体の5～20体積%であり、
 前記四フッ化硼酸リチウム濃度が非水電解液に対し0.05～0.5モル/リットルである、非水電解質二次電池である。

30

【0 0 1 4】

また、本発明（2）は、非水溶媒中の前記溶媒（a）の割合をa（体積%）、前記溶媒（b）の割合をb（体積%）としたとき、前記a及び前記bがb-aを満たす（1）の非水電解質二次電池である。

【0 0 1 5】

また、本発明（3）は、非水溶媒中の前記溶媒（c）の割合をc（体積%）としたとき、前記a、前記b及び前記cが（a+b）-cを満たす（1）又は（2）の非水電解質二次電池である。

【0 0 1 6】

また、本発明（4）は、非水電解液中の六フッ化リン酸リチウムのモル濃度が、0.5～1.4モル/リットルである（1）～（3）のいずれかに記載の非水電解質二次電池である。

40

【0 0 1 7】

また、本発明（5）は、前記溶媒（b）が、融点が-30以下で比誘電率が30以上の、環状カーボネート又は環状カルボン酸エステルを含み、前記溶媒（c）が、融点が-40以下の鎖状カーボネートを含む（1）～（4）のいずれかに記載の非水電解質二次電池である。

【0 0 1 8】

また、本発明（6）は、前記溶媒（b）が、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ペンチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及び γ -バレロラクトンから選ば

50

れる少なくとも1種を含み、前記溶媒(c)が、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートから選ばれる少なくとも1種を含む(1)~(5)のいずれかに記載の非水電解質二次電池である。

【0019】

また、本発明(7)は、前記非水電解質二次電池の充電容量は負極によって規制される(1)~(6)のいずれかに記載の非水電解質二次電池である。

【0020】

また、本発明(8)は、前記チタン酸化物は、スピネル構造のチタン酸リチウム、ラムステライト構造のチタン酸リチウム、単斜晶系チタン酸化合物、単斜晶系チタン酸化物及びチタン酸水素リチウムから選択される(1)~(7)のいずれかに記載の非水電解質二次電池である。

10

【0021】

また、本発明(9)は、前記チタン酸化物は、 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ 、 $Li_{2+x}Ti_3O_7$ 、一般式 $H_2Ti_nO_{2n+1}$ で表されるチタン酸化合物、ブロンズ型酸化チタンから選択される(1)~(8)のいずれかに記載の非水電解質二次電池である。(xは0<x<3を満たす実数であり、nは4以上の偶数である。)

【0022】

また、本発明(10)は、前記非水電解液が、ジニトリル化合物、ビニレンカーボネート、エチレンサルファイト及び1,3-プロパンスルトンから選択される少なくとも1種をさらに含む(1)~(9)のいずれかに記載の非水電解質二次電池である。

20

【0023】

また、本発明(11)は、前記正極の活物質がリン酸鉄リチウムである(1)~(10)のいずれかに記載の非水電解質二次電池である。

【0024】

また、本発明(12)は、正極と、リチウムイオン吸蔵電位が1.2V(対Li/Li⁺)以上のチタン酸化物を含有する活物質を含む負極と、リチウム塩とこれを溶解する非水溶媒を含有してなる非水電解液と、を外装部材に収容し、外装部材の開口部を封止して封止二次電池を得る工程と、前記封止二次電池を充電する工程とを含む、非水電解質二次電池の製造方法であって、前記非水溶媒が、下記(a)、(b)及び(c)の3種を少なくとも含み、

30

(a) エチレンカーボネート

(b) 環状カルボン酸エステル、又は炭素数が4以上の環状カーボネート

(c) 鎖状カーボネート

前記リチウム塩が、六フッ化リン酸リチウム及び四フッ化硼酸リチウムを少なくとも含み、前記エチレンカーボネートが非水溶媒全体の5~20体積%であり、前記四フッ化硼酸リチウム濃度が非水電解液に対し0.05~0.5モル/リットルである、非水電解質二次電池の製造方法である。

【0025】

また、本発明(13)は、正極と、リチウムイオン吸蔵電位が1.2V(対Li/Li⁺)以上のチタン酸化物を含有する活物質を含む負極と、リチウム塩とこれを溶解する非水溶媒を含有してなる非水電解液と、を外装部材に収容し、外装部材の開口部を仮封止して仮封止二次電池を得る工程と、

40

前記仮封止二次電池の負極電位を0.8Vより高く1.4V以下の電位(対Li/Li⁺)に調整し、50以上80未満の雰囲気中で貯蔵する工程と、

前記仮封止二次電池を開封して内部の気体を排出し、次いで、前記外装部材を本封止する工程と

を含む、非水電解質二次電池の製造方法であって、

前記非水溶媒が、下記(a)、(b)及び(c)の3種を少なくとも含み、

(a) エチレンカーボネート

(b) 環状カルボン酸エステル、又は炭素数が4以上の環状カーボネート

50

(c) 鎖状カーボネート

前記リチウム塩が、六フッ化リン酸リチウム及び四フッ化硼酸リチウムを少なくとも含み、
前記エチレンカーボネートが非水溶媒全体の5～20体積%であり、
前記四フッ化硼酸リチウム濃度が非水電解液に対し0.05～0.5モル/リットルである、
非水電解質二次電池の製造方法である。

【0026】

また、本発明(14)は、前記貯蔵を開回路で行う(13)に記載の非水電解質二次電池の製造方法である。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、負極活物質にチタン酸化物を用いた非水電解質二次電池において、高温環境での使用、特に高温サイクルに伴うガス発生の低減及び電池容量の低下の抑制が可能であり、かつ低温充放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の実施の形態における非水電解質二次電池を示す平面図である。

【図2】本発明の実施の形態における非水電解質二次電池を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

本発明にかかわる非水電解質二次電池をさらに詳しく説明する。

【0030】

本発明の非水電解質二次電池1は、図1及び図2に示すように、正極2と、負極3と、セパレータ4と、非水電解液5と、外装部材6とを有する。

【0031】

負極3は、負極集電体3aと負極活物質層3bを少なくとも含む。負極活物質層は、負極集電体の片面もしくは両面に形成される。負極活物質層は、負極活物質を少なくとも含み、必要に応じて導電剤、結着剤、その他の材料も含んでよい。負極集電体には、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金や銅又は銅合金を用いることができる。

【0032】

負極活物質にはリチウムイオン吸蔵電位が1.2V(対Li/Li⁺)以上であるチタン酸化物を用いる。そのような活物質の例には、スピネル構造のチタン酸リチウム(Li_{4+x}Ti₅O₁₂(xは0<x<3を満たす実数である)、吸蔵電位:1.55V対Li/Li⁺)、ラムスデライト構造のチタン酸リチウム(Li_{2+x}Ti₃O₇(xは0<x<3を満たす実数である)、吸蔵電位:1.6V対Li/Li⁺)、単斜晶系チタン酸化物及びチタン酸水素リチウムが含まれる。単斜晶系チタン酸化物の例には、一般式H₂Ti_nO_{2n+1}で表される単斜晶系チタン酸化合物(nは4以上の偶数である。例えばH₂Ti₁₂O₂₅、吸蔵電位:1.55V対Li/Li⁺)、一般式Li₂Ti_nO_{2n+1}で表される単斜晶系チタン酸リチウム(nは4以上の偶数である。例えばLi₂Ti₁₈O₃₇等)及びブロンズ型酸化チタン(TiO₂(B)、吸蔵電位:1.6V対Li/Li⁺)が含まれる。チタン酸水素リチウムとしては、前記のチタン酸リチウムのリチウム元素の一部を水素で置換したものが挙げられる。例えば、一般式H_xLi_{y-x}Ti_zO₄(x、y、zは、y-x>0、0.8<y<2.7、1.3<z<2.2を満たす実数である。例えばH_aLi_{4/3-a}Ti_{5/3}O₄、aは0<a<4/3を満たす実数)で表されるチタン酸水素リチウム及び一般式H_{2-x}Li_xTi_nO_{2n+1}で表されるチタン酸水素リチウム(nは4以上の偶数であり、xは0<x<2を満たす実数である。例えばH_{2-x}Li_xTi₁₂O₂₅)が含まれる。これらの化学式において、リチウムやチタン、酸素の一部が他の元素に置換されていてもよいし、化学量論組成のものだけでなく、一部の元素が欠損又は過剰となる非化学量論組成のものでもよい。上記の

10

20

30

40

50

チタン酸化物は、単独で用いてもよいが、二種以上を混合して用いてもよい。また、充放電によりリチウム・チタン複合酸化物となるチタン酸化物（例えば TiO_2 ）を活物質として用いてもよい。これらを混合して用いてもよい。なお、チタン酸化物のリチウムイオン吸蔵電位の上限は、これに限定されないが、2Vであることが好ましい。負極にはチタン酸化物以外の公知の負極活物質を含んでもよいが、チタン酸化物が負極容量の50%以上を占めることが好ましく、80%以上であるとより好ましい。

【0033】

前記チタン酸化物として、 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ 、 $Li_{2+x}Ti_3O_7$ 、一般式 $H_2Ti_nO_{2n+1}$ で表されるチタン酸化合物、ブロンズ型酸化チタンから選択されるチタン酸化物を用いると、ジニトリル化合物が効果的に作用しやすいので好ましい。尚、xは0 < x < 3を満たす実数であり、nは4以上の偶数である。

10

【0034】

リチウムイオン吸蔵電位（対 Li/Li^+ ）とは、対極をリチウム金属箔としたコインセルを用いて、25℃環境下、0.25Cで、セル電圧が1.0Vになるまで定電流で充電した後、0.25Cで、セル電圧が3.0Vに到達するまで定電流で放電させる容量測定において充電時の電位-容量曲線を描いたときに、容量の midpoint に対応する電位のことを言う。

【0035】

チタン酸化物は、平均一次粒子径が2μm以下であることが好ましい。平均一次粒子径が2μm以下であると、電極反応に寄与する有効面積が十分確保でき、良好な大電流放電特性を得ることができる。平均一次粒子径は、走査電子顕微鏡を用いて一次粒子100個の粒子長径を測定し、その平均として求めることができる。また、一次粒子を公知の方法で造粒するなどした二次粒子としてもよい。平均二次粒子径は、0.1~30μmとするのが好ましい。平均二次粒子径はレーザー回折/散乱法により測定することができる。

20

【0036】

また、チタン酸化物は、比表面積が1~20m²/gであることが好ましい。比表面積が1m²/g以上であると、電極反応に寄与する有効面積が十分確保でき、良好な充放電特性を得ることができる。比表面積が20m²/g以上であっても本願発明の効果は得られるが、電極の製造において、負極合剤スラリー中の活物質の分散性や合剤スラリーの集電体への塗工性、活物質層と集電体との密着性などのハンドリング面で問題が生じる場合があるため、比表面積を20m²/g以下とするのが好ましい。通常、比表面積が5m²/g以上のような比表面積の大きいチタン酸化物を用いると、充放電サイクルや保存中に大量のガス発生が起こるが、本発明を適用すればガス発生を低減可能であり、特に高温サイクルに伴うガス発生を顕著に低減することができる。その結果として、比表面積の大きいチタン酸化物を負極活物質に用いることができるようになるため、良好な低温充放電特性や大電流充放電特性を示す非水電解質二次電池が得られる。比表面積は窒素吸着によるBET一点法により求めることができる。

30

【0037】

前記導電剤は、負極に導電性を付与するために使われるものであり、構成される電池において、化学変化を引き起こさない導電性材料であるならば、いかなるものでも使用可能であり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素ファイバのような炭素系物質、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末又は金属ファイバのような金属系物質、ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー、又はそれらの混合物を含む導電性材料などを用いることができる。

40

【0038】

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、及びカルボキシメチルセルロース（CMC）などを用いることができる。

【0039】

負極活物質層に含ませることができるその他の材料としては公知の種々添加剤が挙げら

50

れる。

【0040】

負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質70～95質量%、導電剤0～25質量%、結着剤2～10質量%の範囲であることが好ましい。

【0041】

負極は、負極活物質、導電剤、及び結着剤を適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを集電体の片面もしくは両面に塗布し、乾燥することにより作製することができる。

【0042】

非水電解液には、非水溶媒にリチウム塩を溶解することにより調製される液体状非水電解質（非水電解液）であって、非水溶媒が、溶媒（a）エチレンカーボネート、溶媒（b）環状カルボン酸エステル又は炭素数が4以上の環状カーボネート、溶媒（c）鎖状カーボネートの3種を少なくとも含み、リチウム塩が、六フッ化リン酸リチウム及び四フッ化硼酸リチウムを少なくとも含み、溶媒（a）エチレンカーボネートが非水溶媒全体の5～20体積%であり、四フッ化硼酸リチウム濃度が非水電解液に対し0.05～0.5モル/リットルである非水電解液を用いる。

【0043】

このように、エチレンカーボネートと四フッ化硼酸リチウムとをそれぞれ特定量で併用することにより、高電位であるチタン酸化物を負極活物質として用いた場合であっても、意外にも、負極表面にSEIに相当する被膜が形成されるものと考えられる。この被膜は、リチウムイオン伝導性に優れるとともに安定性にも優れており、チタン酸化物と電解液成分との直接の接触を防いだり、チタン酸化物から電解液成分への電子移動を阻害するなどして、電解液成分の分解を抑制し、ガス発生を抑制していることが考えられる。また、本発明の少なくとも5種の成分を含む組成の電解液は低温域でも充分なりチウムイオン伝導性を有すると考えられ、これを用いた電池は優れた低温充放電特性を示す。ただし、この推定は本発明を限定するものではない。

【0044】

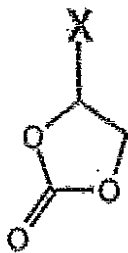
前記環状カルボン酸エステルとしては、公知の環状カルボン酸エステル溶媒を用いることができる。例えば、 γ -ブチロラクトン（GBL）、デカノリド（decanolide）、バレロラクトン（Valerolactone）、メバロノラクトン（mevalonolactone）、カプロラクトン（caprolactone）が挙げられる。

【0045】

前記炭素数が4以上の環状カーボネートとしては、下記式で表されるものを用いることができる。ここで、Xは炭化水素基をあらわし、特に、Xが炭素数1～3のアルキル基であると好ましい。このような物質としては、例えば、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ペンチレンカーボネートが挙げられる。

【0046】

【化1】



【0047】

前記鎖状カーボネートとしては、公知の鎖状カーボネート溶媒を用いることができ、 $C_n H_{2n+1} (O C O O) C_m H_{2m+1}$ （ここで、m、nはそれぞれ1～3の整数）で

10

20

30

40

50

表されるものを用いることが好ましい。具体的には、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートが挙げられる。

【0048】

本発明では、前記非水電解液に含まれるエチレンカーボネートを非水溶媒全体の5～20体積%とし、且つ、四フッ化硼酸リチウム濃度を非水電解液に対し0.05～0.5モル/リットルとする。また、前記配合範囲で四フッ化硼酸リチウム(LiBF₄)とエチレンカーボネート(EC)の質量比(LiBF₄/EC)を0.015以上0.72未満とすると好ましい。このような配合にすることで、前述の通り、四フッ化硼酸リチウムとエチレンカーボネートがチタン酸化物表面で協調して反応することにより、リチウムイオン伝導性が高く、幅広い温度域で安定に存在できる被膜を負極表面に適度な厚さで形成できると推測され、高温サイクル特性と低温充放電特性がさらに向上した非水電解質二次電池が得られる。質量比(LiBF₄/EC)は0.03～0.15とするとより好ましい。

10

【0049】

エチレンカーボネートは、その配合量が少ないと、高温サイクル時のガス発生抑制効果が充分でなくなる。配合量が多すぎると、逆にガス発生が起こりやすくなり、また、負極表面に被膜が過剰に形成されるためと推測されるが、高温サイクル時の容量維持率の低下が早まるとともに、低温での電解液のリチウムイオン伝導性が低下するものと推測されるが、低温充放電特性が悪化する。四フッ化硼酸リチウムは、その配合量が少ないと、負極表面の被膜の安定性が低くなるためと推測されるが、高温サイクル時のガス発生抑制効果が充分でなくなる。配合量が多すぎると、負極表面に被膜が過剰に形成されると推測されるが、高温サイクル時の容量維持率の低下が早まるとともに、低温での電解液のリチウムイオン伝導性が低下するものと推測されるが、低温充放電特性が悪化する。エチレンカーボネートの配合量は非水溶媒全体の5～20体積%とするのが好ましく、5～10体積%とするとより好ましい。四フッ化硼酸リチウム濃度は非水電解液に対し0.05～0.5モル/リットルとするのが好ましく、0.05～0.3モル/リットルとするとより好ましく、0.05～0.2モル/リットルとするとさらに好ましい。

20

【0050】

なお、四フッ化硼酸リチウムとエチレンカーボネートは、どちらも負極表面への被膜形成に伴い消費されると考えられるため、電解液中のそれぞれの濃度は、電池の組み立て以降漸減していくものと推測される。本発明に用いる電解液の組成は、少なくとも電池の組み立て時において当該組成を満たしていればよく、その後の使用の結果、電解液中に四フッ化硼酸リチウムとエチレンカーボネートが含まれなくなってもよい。電池製造後に電解液中の四フッ化硼酸リチウムとエチレンカーボネートの残存量が多いと前述の問題が生じやすくなるため、それぞれの欠点が顕著に表れない程度に残存量を減らすことが好ましい。

30

【0051】

また、前記非水溶媒中の(a)エチレンカーボネートの割合をa(体積%)、(b)環状カルボン酸エステル又は炭素数が4以上の環状カーボネートの割合をb(体積%)とした際、前記a及び前記bがb/aを満たすようにするのが好ましい。このようにすることで、低温での電解液のリチウムイオン伝導性が高まり、低温充放電特性をより高めることができる。b/aは1～9とすると好ましく、3～7とするとより好ましい。

40

【0052】

前記非水溶媒中の(c)鎖状カーボネートの割合をc(体積%)とした際、前記a、前記b及び前記cが(a+b)/cを満たすようにするのが好ましい。このようにすることで、極低温域でも電解液のリチウムイオン伝導性を高く維持することができ、低温充放電特性をより高めることができる。c/(a+b)は1～9とすると好ましく、1以上3未満とするとより好ましく、1.5～2.4とすると一層好ましい。

【0053】

前記非水電解液中の六フッ化リン酸リチウムのモル濃度が、0.5～1.4モル/リッ

50

トルとするのが好ましい。このようにすることで、高温サイクルに伴う容量維持率低下速度を遅くすることができるとともに、電解液のリチウムイオン伝導性を高く維持することができ、低温充放電特性をより高めることができる。六フッ化リン酸リチウムのモル濃度は0.8~1.4とすると好ましい。

【0054】

非水電解液中のリチウム塩は、六フッ化リン酸リチウムと四フッ化硼酸リチウムの2種のみとしてもよく、他のものを含んでもよい。そのようなリチウム塩の例には、六フッ化ヒ素リチウム(LiAsF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(LiN(CF₃SO₂)₂、LiTFSI)及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)が含まれる。これらのうち1種又は2種以上をさらに混合して用いても良い。

10

【0055】

非水溶媒中のリチウム塩の濃度は、0.7~1.5モル/リットルであることが好ましい。0.7モル/リットル以上であることにより、電解液のリチウムイオン伝導抵抗を低下させ、充放電特性を向上させることができる。一方、1.5モル/リットル以下であることにより、電解液の融点や粘度の上昇を抑制し、常温で液状とすることができる。0.85~1.45モル/リットルとするのが特に好ましい。

【0056】

非水電解液は、前記溶媒(b)として、融点が-30以下で比誘電率が30以上である、環状カーボネート又は環状カルボン酸エステルを含み、前記溶媒(c)として、融点が-40以下の鎖状カーボネートを含むことが好ましい。このような溶媒種を選択することで、低温でもリチウムイオン伝導性に優れた電解液とすることができる。融点及び比誘電率は、例えば、「リチウム二次電池-材料と応用(芳尾真幸著 日刊工業新聞社 1996年)」を参照してよい。記載のないものは、交流インピーダンス法で求める。また、前記溶媒(c)は、粘度が0.5~0.8mPa・sのものを用いると、リチウムイオンの移動度が高まるためより好ましい。粘度は、JIS K 7117-2に準じて、E型回転式粘度計を用いて20で測定する。

20

【0057】

前記のような溶媒(b)としては、プロピレンカーボネート(mp:-49、 ϵ_r :65)、ブチレンカーボネート(mp:-53、 ϵ_r :53)、ペンチレンカーボネート(mp:-45、 ϵ_r :46)、 γ -ブチロラクトン(mp:-44、 ϵ_r :39)及び δ -バレロラクトン(mp:-31、 ϵ_r :34)から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、前記のような溶媒(c)としては、エチルメチルカーボネート(mp:-53、 η_0 :0.65mPa・s)及びジエチルカーボネート(mp:-43、 η_0 :0.75mPa・s)から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。ここで、mpは融点、 ϵ_r は比誘電率、 η_0 は粘度を表す。

30

【0058】

非水電解液中の非水溶媒には前記(a)~(c)以外のものを含んでもよい。このような非水系有機溶媒の例としては、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、又は非プロトン性の溶媒を用いることができる。これらの溶媒は、非水溶媒全体の20体積%以下とするのが好ましい。

40

【0059】

前記エステル系溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、n-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどを用いることができる。

【0060】

前記エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどを用いることができる。

【0061】

50

前記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどを用いることができる。

【0062】

前記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどを用いることができる。

【0063】

前記非プロトン性溶媒としては、R-CN（Rは、C2-C20の直鎖状、分枝状又は環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環又はエーテル結合を含むことができる）などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキサランなどのジオキサラン類、スルホラン（sulfolane）類、などを用いることができる。

【0064】

前記電解液は、リチウム電池の低温特性などを向上させることができる添加剤をさらに含むことができる。前記添加剤の例として、ジニトリル化合物、カーボネート系物質、エチレンサルファイト（ES）又は1,3-プロパンスルトン（Propanesultone、PS）を用いることができる。

【0065】

例えば、前記ジニトリル化合物は、任意の有機ジニトリル化合物を用いることができる。中でも、構造式 $\text{NC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ （ただし、 $n \geq 1$ 、 n は整数である。）で表される、鎖式飽和炭化水素化合物の両末端にニトリル基が結合したジニトリル化合物が電解液に溶解しやすい点で好ましい。特に、入手のし易さ及びコストを考慮すると、 $n = 1 \sim 10$ 程度のジニトリル化合物、すなわち、マロニトリル（ $n = 1$ ）、スクシニトリル（ $n = 2$ ）、グルタロニトリル（ $n = 3$ ）、アジポニトリル（ $n = 4$ ）、ピメロニトリル（ $n = 5$ ）、スペロニトリル（ $n = 6$ ）、アゼラニトリル（ $n = 7$ ）、セバコニトリル（ $n = 8$ ）、ウンデカンニトリル（ $n = 9$ ）、ドデカンニトリル（ $n = 10$ ）のいずれかが好ましく、マロニトリル、スクシニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリルのいずれかが特に好ましい。

【0066】

例えば、前記カーボネート系物質は、ビニレンカーボネート（VC）、ハロゲン（例えば、-F、-Cl、-Br、-Iなど）、シアノ基（CN）及びニトロ基（-NO₂）からなる群から選択された一つ以上の置換基を有するビニレンカーボネート誘導体、ハロゲン（例えば、-F、-Cl、-Br、-Iなど）、シアノ基（-CN）及びニトロ基（-NO₂）からなる群から選択された一つ以上の置換基を有するエチレンカーボネート誘導体、からなる群から選択することができる。

【0067】

前記添加剤は、1種の物質のみでもよく、2種以上の物質であってもよい。具体的には、前記電解液は、スクシニトリル（SCN）、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、エチレンサルファイト（ES）及び1,3-プロパンスルトン（PS）からなる群から選択された一つ以上の添加剤をさらに含ませることができる。これらの物質は、本願発明の溶媒及びリチウム塩と組み合わせて用いることで、負極のチタン酸化物に更に安定な被膜を形成する作用をもつと推測され、本願発明の高温環境下でのガス発生抑制効果が更に向上する。

【0068】

前記添加剤を含有させる場合、その含有量は、前記非水系有機溶媒とリチウム塩との総量100質量部当たり10質量部以下とするのが好ましく、0.1~10質量部とするより好ましい。この範囲であると高温環境での電池特性を向上させることができる。前記添加剤の含有量は、1~5質量部とすると更に好ましい。

【0069】

電解液中の溶媒およびリチウム塩の種類及び濃度の測定には、公知の方法を用いることができる。溶媒の分析としては、例えば、ガスクロマトグラフ質量分析法を用いることができ、溶媒、リチウム塩の分析には、例えば、NMRを用いることができる。

【0070】

10

20

30

40

50

図2に示すように、正極2は、正極集電体2aと正極活物質層2bを少なくとも含む。正極活物質層は、正極集電体の片面もしくは両面に形成され、正極活物質を少なくとも含み、必要に応じて導電剤、結着剤、その他の材料も含んでよい。正極集電体には、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金を用いることができる。

【0071】

正極活物質としては、負極活物質として用いるチタン酸化物に対して正極として機能しうる公知の電極活物質を用いることができる。具体的には、リチウムイオン吸蔵電位が1.6V(対Li/Li⁺)より大きいものであればよく、2.0V(対Li/Li⁺)以上であればより好ましい。そのような活物質として、種々の酸化物及び硫化物を用いることができる。例えば、二酸化マンガン(MnO₂)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウム・マンガン複合酸化物(例えばLi_xMn₂O₄又はLi_xMnO₂)、リチウム・ニッケル複合酸化物(例えばLi_xNiO₂)、リチウムコバルト複合酸化物(Li_xCoO₂)、リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物(例えばLi_xNi_{1-y}Co_yO₂)、リチウム・マンガン・コバルト複合酸化物(Li_xMn_yCo_{1-y}O₂)、リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物(Li_xNi_yMn_zCo_{1-y-z}O₂)、スピネル構造を有するリチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物(Li_xMn_{2-y}Ni_yO₄)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物(Li_xFePO₄、Li_xFe_{1-y}Mn_yPO₄、Li_xCoPO₄、Li_xMnPO₄など)やリチウムケイ酸化物(Li_{2-x}FeSiO₄など)、硫酸鉄(Fe₂(SO₄)₃)、バナジウム酸化物(例えばV₂O₅)、xLi₂MO₃・(1-x)LiM'O₂(M、M'は同種又は異種の1種又は2種以上の金属)で表される固溶体系複合酸化物などを用いることができる。これらを混合して用いてもよい。なお、上記においてx、y、zはそれぞれ0~1の範囲であることが好ましい。

【0072】

また、正極活物質としてポリアニリンやポリピロールなどの導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料、イオウ(S)、フッ化カーボンなどの有機材料及び無機材料を用いることもできる。

【0073】

上記正極活物質の中でも、リチウムイオン吸蔵電位が高い活物質を用いるのが好ましい。例えば、スピネル構造を有するリチウム・マンガン複合酸化物(Li_xMn₂O₄)、リチウム・ニッケル複合酸化物(Li_xNiO₂)、リチウム・コバルト複合酸化物(Li_xCoO₂)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(Li_xNi_{1-y}Co_yO₂)、リチウム・マンガン・コバルト複合酸化物(Li_xMn_yCo_{1-y}O₂)、リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物(Li_xNi_yMn_zCo_{1-y-z}O₂)、スピネル構造を有するリチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物(Li_xMn_{2-y}Ni_yO₄)、リン酸鉄リチウム(Li_xFePO₄)などが好適に用いられ、特にリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物とリン酸鉄リチウムが好適に用いられる。なお、上記においてx、y、zはそれぞれ0~1の範囲であることが好ましい。

【0074】

導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、又は黒鉛等を用いることができる。

【0075】

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、及びカルボキシメチルセルロース(CMC)などを用いることができる。

【0076】

正極活物質層に含ませることができるその他の材料としては種々添加剤が挙げられ、例えば、ジニトリル化合物、フルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,3-プロパンスルトン、エチレンサルファイトなどを用いることができる。

【0077】

10

20

30

40

50

正極活物質、導電剤、及び結着剤の配合比は、正極活物質 80 ~ 95 質量%、導電剤 3 ~ 18 質量%、結着剤 2 ~ 10 質量%の範囲であることが好ましい。

【0078】

正極は、正極活物質、導電剤、及び結着剤を適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを集電体の片面もしくは両面に塗布し、乾燥することにより作製することができる。

【0079】

セパレータは、正極と負極の間に配置され、正極と負極が接触するのを防止する。セパレータは、絶縁性材料で構成される。また、セパレータは、正極及び負極の間を電解質が移動可能な形状を有する。

【0080】

セパレータの例には、合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム、及び、セルロース系のセパレータを挙げることができる。

【0081】

外装部材としてはラミネート製フィルムや金属製容器を用いることができる。ラミネート製フィルムには、樹脂フィルムで被覆された金属箔からなる多層フィルムが用いられる。樹脂フィルムを形成する樹脂には、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート (PET) のような高分子を用いることができる。ラミネートフィルム製外装部材の内面は、PP 及び PE のような熱可塑性樹脂により形成される。

【0082】

ラミネートフィルムの厚さは 0.2 mm 以下であることが好ましい。

【0083】

また、本発明の非水電解質二次電池は、その充電が負極によって規制される構成とすることができる。このような構成とすることで、高温サイクルに伴うガス発生さらなる低減及び電池容量の低下をさらに抑制することが可能であり、かつ低温充放電特性に一層優れた非水電解質二次電池を提供できる。

【0084】

充電時の金属 Li 析出防止の観点から、炭素系物質等のリチウムイオン吸蔵電位の低い負極活物質を用いる従来の非水電解質電池では、負極容量を正極容量より多くし、正極規制としている。一方、本発明 (7) のように、正負極容量比設定を負極規制、特に充電側を負極規制とする場合、通常使用時には正極の電位は比較的低い状態に維持されるため、非水電解液中の溶媒やリチウム塩、添加物等の電解液構成成分の酸化反応による正極への被膜形成は比較的起こりづらい。そのため、電解液構成成分が、正極とチタン酸化物を含む負極とに適度に分配され、正負それぞれの電極に作用することで、負極での電解液の還元分解が抑制され、ガス発生も充分抑制されると推察される。また、正極の電位が高くなりすぎないことで、電解液の酸化分解が起こりづらくなり、正極でのガス発生量が低減されると推察される。同時に、正極の電位が高くなりすぎないことで、正極活物質自体の結晶構造劣化も抑制できるため、高温サイクルに伴うガス発生さらなる低減及び電池容量の低下をさらに抑制することが可能となると推察される。

【0085】

特に、正極実電気容量を P、負極実電気容量を N としたとき、正負極容量比 $R = N / P$ が $0.7 < R < 1.0$ とすると好ましい。R が 0.7 未満であっても本発明の効果は得られるが、電池としての放電容量が低くなる。P、N の値は次のようにして求めることができる。

【0086】

乾燥アルゴン中で、コインセル用に形状を合わせた前記正極とリチウム金属箔とをセパレータを介して対向させる。これらの部材をコインセルに入れ、電解液を注ぎ、セパレータと電極に十分に電解液が含浸された状態で、コインセルを密閉する。なお、電解液には、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) とメチルエチルカー

10

20

30

40

50

ボネート（MEC）が体積比率1：3：6で混合された混合溶媒に電解質としての六フッ化リン酸リチウムを1.0モル/リットルと四フッ化硼酸リチウムを0.2モル/リットル溶解させたものを使用する。作製したコインセルに対して、25℃環境下、0.25Cで、セル電圧が4.2Vになるまで定電流で充電した後、0.25Cで、セル電圧が3.0Vに到達するまでの定電流で放電させる。この放電時の電気容量をコインセルの正極活物質層の面積で除することにより、正極の単位面積当りの25℃環境下での実電気容量P（mAh/cm²）を算出する。実電気容量の測定のための温度環境は、恒温槽（ヤマト科学 恒温槽 型番IN804型）等を用いて形成される。

【0087】

前記正極に代えて、コインセル用に形状を合わせた前記負極を用いた以外は同様の手法でコインセルを作製する。作製したコインセルに対して、25℃環境下、0.25Cで、セル電圧が1.0Vになるまで定電流で充電した後、0.25Cで、セル電圧が3.0Vに到達するまで定電流で放電させた。この放電時の電気容量をコインセルの負極活物質層の面積で除することにより、負極の単位面積当りの25℃環境下での実電気容量N（mAh/cm²）を算出する。なお、Nの測定においては、リチウムイオンが活物質に吸蔵される側を充電と、脱離する側を放電と称する。

【0088】

次に、本発明（12）の非水電解質二次電池の製造方法を説明する。該方法は、前記正極、リチウムイオン吸蔵電位が1.2V（対Li/Li⁺）以上のチタン酸化物を含有する活物質を含む負極、リチウム塩とこれを溶解する非水溶媒を含有してなる非水電解液を外装部材に収容し、外装部材の開口部を封止して二次電池を得る工程、前記封止二次電池を充電する工程、を含み、前記非水溶媒が、下記（a）、（b）及び（c）の3種を少なくとも含み、

（a）エチレンカーボネート

（b）環状カルボン酸エステル、又は炭素数が4以上の環状カーボネート

（c）鎖状カーボネート

前記リチウム塩が、六フッ化リン酸リチウム及び四フッ化硼酸リチウムを少なくとも含み、

（a）エチレンカーボネートが非水溶媒全体の5～20体積%であり、

四フッ化硼酸リチウム濃度が非水電解液に対し0.05～0.5モル/リットルである。このようにして本発明の非水電解質二次電池を製造することができる。詳細は後述のコンディショニング工程を含む非水電解質二次電池の製造方法の項で合わせて説明する。

【0089】

本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、次のようなコンディショニング工程を含むことが好ましい。該方法は、前記正極、負極及び非水電解質を収容した外装部材の開口部を仮封止して仮封止二次電池を得る工程、前記仮封止二次電池の負極電位を0.8Vより高く1.4V以下の電位（対Li/Li⁺）に調整し、50℃以上80℃未満の雰囲気中で貯蔵する工程、前記仮封止二次電池を開封して内部の気体を排出し、次いで、前記外装部材を本封止する工程を含む。

【0090】

このようなコンディショニングを、チタン酸化物を含有する活物質を含む負極と前記特定配合の非水電解液を備えた電池の製造方法に組み込むことにより、高温サイクルに伴うガス発生をさらに低減することができる。その作用機構は明らかではなく、本発明を限定するものでもないが、本発明者は以下のように推定している。すなわち、チタン酸化物の表面には、水や二酸化炭素などが吸着されている。これらの不純物は、負極電位をリチウムイオン吸蔵電位より低くする、つまり、SOC100%を超えてさらに充電を行うと、ガスとして放出されやすい。また、高温で貯蔵を行うと、四フッ化硼酸リチウムとエチレンカーボネートがさらに十分に分解し、良好な被膜が形成すると考えられ、添加剤として前記ジニトリル化合物、カーボネート系物質、エチレンサルファイト（ES）又は1,3-プロパンスルトン（PS）を添加した場合にはそれら添加物も同様に分解しやすくなり

10

20

30

40

50

、四フッ化硼酸リチウムとエチレンカーボネートとチタン酸化物上で協調して良好な被膜を形成すると考えられる。特に、負極電位が1.4V以下(対Li/Li⁺)の状態になるように電池を初充電し、高温貯蔵と組み合わせることにより、吸着した水や二酸化炭素などの脱離が促進でき、その状態で、負極表面に四フッ化硼酸リチウムとエチレンカーボネートが作用したり、何らかの被膜を形成できるため、ガス発生抑制の効果がさらに高まるものと考えられる。また、このようなコンディショニングを行うことにより、被膜形成に伴う四フッ化硼酸リチウムとエチレンカーボネートの消費も促進されるため、電池製造後の四フッ化硼酸リチウムとエチレンカーボネートの残存量も適度に低減することができる。

【0091】

10

(第1の工程)

第1の工程において、仮封止二次電池を作製する。まず、外装部材内に電極群を収容する。電極群は正極、負極、及びセパレータから構成される。具体的には、例えば、正極、セパレータ、負極、及びセパレータを順に積層し、この積層体を扁平形状に捲回することにより扁平型の電極群が形成される。別の方法として、例えば、正極と負極とを、セパレータを介して一組又は複数組積層して電極群を形成してもよい。必要に応じて、該電極群を絶縁テープで捲回して固定してもよい。電極群の形成後及び/又は形成前に電極群や各構成部材を加熱及び/又は真空乾燥して吸着水分を低減させる工程を追加してもよい。

【0092】

図1及び図2に示すように、正極2には帯状の正極端子7が電氣的に接続されている。負極3には帯状の負極端子8が電氣的に接続されている。正負極端子は、それぞれ、正負極集電体と一体に形成されていてもよい。或いは、集電体とは別個に形成された端子を集電体と接続してもよい。正負極端子は、積層体を捲回する前に正負極のそれぞれと接続してもよい。或いは、積層体を捲回した後に接続してもよい。

20

【0093】

ラミネートフィルム製外装部材は、ラミネートフィルムを、熱可塑性樹脂フィルム側から張り出し加工又は深絞り加工をしてカップ状の電極群収容部を形成した後、熱可塑性樹脂フィルム側を内側にして180°折り曲げて蓋体とすることにより形成することができる。金属製容器の場合は、例えば金属板を絞り加工することにより形成することができる。以下では、代表例としてラミネートフィルム製外装部材を用いた場合について説明する。

30

【0094】

電極群を外装部材の電極群収容部に配置し、正負極端子を容器外部に延出させる。次いで、外装部材の正負極端子が延出している上端部と、該上端部と直交する端部の一つをヒートシールし、封止部を形成する。これにより、一辺が開口部として開口した状態の外装部材が形成される。ここで各構成部材を加熱及び/又は真空乾燥して吸着水分を低減させる工程を追加してもよい。

【0095】

次いで、開口部から非水電解液を注入し、電極群に非水電解液を含浸させる。ここで、電解液の含浸を促進させるため、電池を厚さ方向に加圧して貯蔵してもよく、電極内部を減圧してから電解液を注入してもよい。

40

【0096】

その後、開口部をヒートシールして仮封止部を形成することにより、電極群及び電極群に含浸された非水電解質が密封された仮封止二次電池を得る。コンディショニングを行わない場合は、ここで本封止することで封止二次電池が得られる。

【0097】

(第2の工程)

次いで、第2の工程を行う。仮封止二次電池の正極端子と負極端子の間に電流を流し、負極電位が0.8Vより高く1.4V以下の電位(対Li/Li⁺)の範囲になるように初充電する。負極活物質のリチウムイオン吸蔵電位よりも負極電位が350mV以上低く

50

なるように初充電するとより好ましい。

【0098】

負極電位が1.4V以下(対Li/Li⁺)の状態になるように電池を初充電すると、高温環境での使用に伴うガス発生をより低減でき、電池容量の低下をより抑制できるため好ましく、1.2V(対Li/Li⁺)以下とするとより好ましい。負極電位が0.8V以下(対Li/Li⁺)の状態になるまで電池を初充電してしまうと、負極表面に過剰の被膜が形成されるものと推測されるが、電池の放電容量が低下するので好ましくない。また、負極集電体にアルミニウムを用いた場合、負極電位を0.4V以下(対Li/Li⁺)まで下げると集電体アルミニウムがリチウムと合金化してしまうので好ましくない。

【0099】

前記仮封止電池の作製後、初充電を行うまでの期間には特に制限は無く、生産スケジュール等に合わせて任意に設定することができ、例えば、1時間~1ヶ月としてよい。また、前記初充電及び後述の高温貯蔵は、仮封止電池作製後最初の充電に限られるものではなく、その後に関封して気体を排出可能であれば、充放電や貯蔵を一度又は複数回行った後に行ってもよい。

【0100】

負極電位の調整は、例えば、同一の電池構成のセルにおいて、参照極を用いて負極電位が0.8Vより高く1.4V以下(対Li/Li⁺)の範囲の所望の電位となるような充電電気を事前に算出しておき、その電気を前記仮封止電池に充電することによって調整することができる。又は、同一の電池構成のセルにおいて、参照極を用いて負極電位が0.8Vより高く1.4V以下(対Li/Li⁺)の範囲の所望の電位となるまで同条件で充電し、その時のセル電圧を確認しておき、前記仮封止電池の初充電終止電圧を該確認したセル電圧の値とすることによって調整することができる。別の方法として、次のようにしてもよい。非水電解質二次電池に用いる正極を切り出して作用極とし、対極に金属リチウム箔を、電解液とセパレータには該電池と同種のものを用いてコインセルを作製する。このコインセルに該電池の初充電と同C率・温度条件で充電を行い、縦軸：電位 - 横軸：容量の充電曲線を描く。負極についても、前記正極評価時と同寸法に切り出した負極を作用極として、前記正極評価に準じた方法で、所望の負極電位を含むLi吸蔵側の電位 - 容量曲線を描く。こうして得られた正極、負極それぞれの電位 - 容量曲線を一つの図に重ね合わせ、負極が所望の負極電位に到達した時の容量に対応する正極の電位を読み取り、その正負極電位差からセル電圧を求め、そのセル電圧を初充電終止電圧とする。

【0101】

なお、正極活物質としてリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物を用いる場合、前記仮封止電池の負極電位を調整するときセル電圧が2.7~3.3Vとなるようにすることが好ましく、2.9~3.3Vとなるようにすることがより好ましい。正極活物質としてリン酸鉄リチウムを用いる場合、前記仮封止電池の負極電位を調整するとき、セル電圧が2.1~2.7Vとなるようにすることが好ましく、2.3~2.7Vとなるようにすることがより好ましい。

【0102】

初充電を行う温度は任意に設定することができるが、20~45 程度とすると好ましく、常温(20~30)で行ってもよい。常温で行うと、設備を簡略化できるため好ましい。

【0103】

充電電流値は任意に設定することができる。1C以下とすると本発明の高温環境下でのガス発生抑制の効果が得られやすく、0.5C以下とするとより好ましい。また、充電中に電流値を変更してもよく、例えば、CC-CV充電を行ってもよい。なお、1C容量 = 電池の公称容量としてよい。

【0104】

仮封止二次電池が略偏平状の形状であれば、該電池体を厚み方向に加圧しながら初充電を行ってもよい。加圧の方法には特に制限は無く、例えば、該電池をプレスして初充電を

10

20

30

40

50

行ったり、電池の前面及び背面と接触して電池を固定できるホルダーに電池を収容して初充電を行う方法が挙げられる。

【0105】

本発明(12)の封止二次電池を充電する工程について、その充電条件には特に制限は無いが、上述の本発明(13)に記載の充電条件を用いるのがよい。

【0106】

次に、前記負極電位まで初充電された仮封止二次電池を、温度50以上80未満の雰囲気中において貯蔵する。

【0107】

雰囲気温度が50未満である場合、電極群からの水や二酸化炭素などの放出に時間がかかるため工業的でなく、また、負極表面に適度な被膜が形成されないためと推測されるが、電池の高温特性が充分でなくなる。雰囲気温度が80以上の場合、正極や負極の表面における非水電解質の反応が生じやすくなり、過剰の被膜が形成されるものと推測されるが、電池の放電容量が低下し、高温サイクル時の容量維持率の低下も大きくなる。雰囲気温度のより好ましい範囲は50~70である。

【0108】

仮封止二次電池を温度50以上80未満の雰囲気中において貯蔵する時間は、負極からガスが十分に放出される時間であればよい。これに限定されないが、例えば、5時間~10日とすることができ、好ましくは1日~8日とすることができる。この貯蔵時間は正極活物質種に応じて調整してよく、例えば、正極活物質としてリチウム-遷移金属複合酸化物を用いる場合、5時間~8日とすることができ、好ましくは1~7日とすることができる。また、例えば、正極活物質としてリン酸鉄リチウムを用いる場合、5時間~10日とすることができ、好ましくは5~8日とすることができる。初充電を行ってから高温貯蔵を開始するまでの時間には特に制限は無く、任意に設定することができる。

【0109】

前記高温貯蔵期間中、仮封止二次電池を開回路状態で貯蔵すると自己放電により負極電位は高くなっていく。ここで、貯蔵中該電池を略継続的に充電することによって定電位で貯蔵すると、貯蔵後に電池容量が大きく低下してしまうため、定電位での貯蔵、例えば、トリクル充電やフロート充電は行わない方が好ましい。自己放電容量の一部を補填するために、前記貯蔵中に自己放電量の10%程度の充電を間欠的に行ってもよいが、開回路状態で貯蔵することが最も好ましい。

【0110】

なお、本発明の「仮封止二次電池の負極電位を0.8Vより高く1.4V以下の電位に調整し、50以上80未満の雰囲気中で貯蔵する」とは、前記高温貯蔵期間中、負極電位を前記範囲に維持する必要があることを意味するものではなく、充電終止時の負極電位を前記電位範囲としておけば、貯蔵期間中に負極電位が上昇して前記電位範囲外となるものも包含する。このような場合であっても本願発明の効果が得られる。

【0111】

(第3の工程)

次に、外装部材の一部を切断するか、又は穴を開け、第2の工程において外装部材の中に滞留した気体を外部に排出する。例えば、仮封止部の内側であってヒートシールされていない部分である開封部の何れかの位置においてラミネートフィルムを切断することにより、外装部材を開封することができる。開封は減圧下で行うことが好ましく、また、不活性雰囲気下又は乾燥空気中で行うことが好ましい。

【0112】

外装部材を開封した後、減圧チャンバーなどを用いて非水電解質二次電池を減圧雰囲気下においてもよく、或いは、吸引ノズルを用いて外装部材の開封口又は穴から気体を吸引してもよい。これらの方法によれば、外装部材内部の気体をより確実に排出することができる。

【0113】

10

20

30

40

50

気体を排出した後、開封部の切断部より内側で外装部材をヒートシールすることにより本封止部を形成して、電極群及び非水電解質を再び密封する。さらに、本封止部の外側で開封部を切断する。これにより非水電解質二次電池が得られる。このとき、減圧下で密封することが好ましい。或いは、外装部材の穴をあけた箇所には粘着テープなどを貼り付けて密封してもよい。コンディショニングを行わない場合であっても、充電工程後に開封、ガス抜き、再封止を行ってもよい。

【0114】

得られた非水電解質二次電池は、任意に、充放電を1回以上行ってもよい。また、常温や高温でさらに貯蔵をおこなってもよい。コンディショニング処理（第2の工程、又は、第2の工程+第3の工程）を複数回行ってもよい。

10

【0115】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0116】

実験1

(実施例1)

<正極の作製>

正極活物質としてリン酸鉄リチウム(LiFePO_4)粉末、アセチレンブラック、及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)のN-メチルピロリドン(NMP)溶液を、質量比が LiFePO_4 :アセチレンブラック:PVdF=83:10:7となるように混合し、NMPを加えて正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体に片面あたりの活物質量が $9.5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように両面に塗布した。塗布後に、乾燥、プレスして合剤密度が $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ になるように正極を作製した。その後130℃で8時間減圧乾燥を行った。

20

【0117】

<負極の作製>

負極活物質としてスピネル構造を有するチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、リチウム吸蔵電位=1.55V対 Li/Li^+ 、比表面積= $10.9\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径= $7.4\mu\text{m}$ 、平均一次粒径= $0.8\mu\text{m}$)の粉末、アセチレンブラック、及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)のN-メチルピロリドン(NMP)溶液を、質量比が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:アセチレンブラック:PVdF=87.0:4.3:8.7となるように混合し、NMPを加えて負極合剤スラリーを調製した。このスラリーを厚さが $20\mu\text{m}$ のアルミ箔からなる集電体に片面あたりの活物質量が $8.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように両面に塗布した。塗布後、乾燥、プレスして合剤密度が $1.8\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ になるように負極を作製した。その後130℃で8時間減圧乾燥を行った。活物質の平均二次粒子径はレーザー回折法(堀場製作所製レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置LA950)にて測定し、一次粒子は電子顕微鏡法(日立ハイテクノロジーズ製走査電子顕微鏡S4800、100個の平均)で求めた。比表面積については、比表面積測定装置(モノゾープ:Quantachrome Instruments社製)を用いて、窒素吸着によるBET一点法にて測定した。

30

【0118】

<電極群の作製>

シート状正電極と、厚さ $50\mu\text{m}$ のレーヨンからなるセパレータと、上記で作製したシート状負電極と、セパレータとを、この順序で交互に積層して絶縁テープで固定した。固定後に正極、及び負極の集電体に厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなるリードタブを溶接した。得られた電極群は幅が 36mm で、厚さが 3.9mm の扁平状電極群だった。

40

【0119】

<非水電解液の調製>

溶媒(a)エチレンカーボネート(EC)と溶媒(b)プロピレンカーボネート(PC)と溶媒(c)メチルエチルカーボネート(MEC)の混合溶媒(混合体積比5:35:60)に、リチウム塩として六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を0.5モル/リッ

50

トル、四フッ化硼酸リチウム (LiBF_4) を 0.2 モル/リットルとなるように溶解した溶液を調製した。これを電解液 A とした。

【0120】

< 第 1 の工程 >

第 1 の工程として、ラミネートフィルムからなる外装部材に、上記で作製した電極群を、その正負極端子が一辺から延出した状態で収容し、80℃で 8 時間真空乾燥した。該外装部材中に非水電解液 A を注入し、電極群に含浸させた。次いで、ラミネートフィルムの開口部をヒートシールにより仮封止して密封し、仮封止二次電池を得た。

【0121】

この仮封止電池に用いた正極の実電気容量 P と負極の実電気容量 N を上述した方法で測定した結果、 $P = 1.42 \text{ mA h / cm}^2$ 、 $N = 1.33 \text{ mA h / cm}^2$ であった。従って、この仮封止電池は正負極容量比 $R = N / P = 0.94$ であり、設計容量は 460 mA h である。

10

【0122】

< 第 2 の工程 >

第 2 の工程として、仮封止二次電池を 2 枚の押し板で挟みクリップで固定することで加圧をして 3 時間放置後、その負極端子と正極端子の間に電流を流し 0.25 C (115 mA) で負極電位が 1.0 V になるまで、常温下 (25℃) で充電を行った。このときのセル電圧は 2.5 V であった。

【0123】

引き続き、前記初充電済みの仮封止二次電池を温度 55℃ の雰囲気 (恒温槽) 中、開回路状態で 168 時間貯蔵した。

20

【0124】

第 3 の工程として、貯蔵後の仮封止二次電池を周囲温度まで冷却し、ラミネートフィルムの一部を切り取って減圧チャンパーに入れ、気体を排出した。次いで、ラミネートフィルムの一部をヒートシールにより再度密封 (本封止) した。このようにして、仮封止電池の作製及びコンディショニングを経た、幅が 60 mm で、厚さが 3.9 mm、かつ高さが 83 mm である、実施例 1 の非水電解質二次電池を作製した。

【0125】

(実施例 2 ~ 27、比較例 1 ~ 18)

非水電解質として、表 1、2 に記載の非水電解液 B ~ AA、AB ~ AS を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法にて実施例 2 ~ 27、比較例 1 ~ 18 の非水電解質二次電池を製造した。表 1 中、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) の電解液中の濃度を x モル/リットル、四フッ化硼酸リチウム (LiBF_4) の濃度を y モル/リットル、溶媒 (a) エチレンカーボネート (EC) の溶媒に占める濃度を a 体積%、溶媒 (b) プロピレンカーボネート (PC) の溶媒に占める濃度を b 体積%、溶媒 (c) メチルエチルカーボネート (MEC) の溶媒に占める濃度を c 体積% で表す。 $a + b + c = 100$ 体積% となるようにした。実施例 12 では、溶媒 (b) としてプロピレンカーボネートに代えて γ -ブチロラクトンを b 体積% 用い、実施例 13 では、溶媒 (c) としてメチルエチルカーボネートに代えてジエチルカーボネートを c 体積% 用いた。なお、添加剤として、実施例 21 には

30

40

【0126】

ビニレンカーボネート (VC)、実施例 22 にはスクシノニトリル (SCN)、実施例 23 にはエチレンサルファイド (ES)、実施例 24 には 1,3-プロパンスルホン (PS) をそれぞれ電解液に対して 2 質量% 添加した。

【表 1】

	電解液	x	y	a	b	c	添加剤
実施例 1	A	0.5	0.2	5	3.5	6.0	—
実施例 2	B	0.5	0.5	5	3.5	6.0	—
実施例 3	C	0.5	0.2	1.0	3.0	6.0	—
実施例 4	D	0.5	0.5	1.0	3.0	6.0	—
実施例 5	E	0.5	0.2	2.0	2.0	6.0	—
実施例 6	F	0.5	0.5	2.0	2.0	6.0	—
実施例 7	G	1.0	0.05	5	3.5	6.0	—
実施例 8	H	1.0	0.2	5	3.5	6.0	—
実施例 9	I	1.0	0.5	5	3.5	6.0	—
実施例 10	J	1.0	0.05	1.0	3.0	6.0	—
実施例 11	K	1.0	0.2	1.0	3.0	6.0	—
実施例 12	L	1.0	0.2	1.0	3.0	6.0	—
実施例 13	M	1.0	0.2	1.0	3.0	6.0	—
実施例 14	N	1.0	0.5	1.0	3.0	6.0	—
実施例 15	O	1.0	0.05	2.0	2.0	6.0	—
実施例 16	P	1.0	0.2	2.0	2.0	6.0	—
実施例 17	Q	1.0	0.5	2.0	2.0	6.0	—
実施例 18	R	1.4	0.05	5	3.5	6.0	—
実施例 19	S	1.4	0.05	1.0	3.0	6.0	—
実施例 20	T	1.4	0.05	2.0	2.0	6.0	—
実施例 21	U	1.0	0.2	1.0	3.0	6.0	VC
実施例 22	V	1.0	0.2	1.0	3.0	6.0	SCN
実施例 23	W	1.0	0.2	1.0	3.0	6.0	ES
実施例 24	X	1.0	0.2	1.0	3.0	6.0	PS
実施例 25	Y	1.2	0.5	1.0	3.0	6.0	—
実施例 26	Z	1.0	0.2	2.0	4.0	4.0	—
実施例 27	AA	1.0	0.2	2.0	1.0	7.0	—

10

20

30

【 0 1 2 7 】

【表 2】

	電解液	x	y	a	b	c	添加剤
比較例 1	A B	0.5	0.2	30	10	60	—
比較例 2	A C	0.5	0.5	30	10	60	—
比較例 3	A D	1.0	0.05	30	10	60	—
比較例 4	A E	1.0	0.2	30	10	60	—
比較例 5	A F	1.0	0.5	30	10	60	—
比較例 6	A G	1.4	0.05	30	10	60	—
比較例 7	A H	0.5	0.7	5	35	60	—
比較例 8	A I	0.5	0.7	10	30	60	—
比較例 9	A J	0.5	0.7	20	20	60	—
比較例 10	A K	0.5	0.7	30	10	60	—
比較例 11	A L	1.0	0.2	50	50	0	—
比較例 12	A M	1.0	0.2	40	0	60	—
比較例 13	A N	0	1.0	10	30	60	—
比較例 14	A O	1.0	0.2	0	40	60	—
比較例 15	A P	1.0	0	10	30	60	—
比較例 16	A Q	1.0	0.2	100	0	0	—
比較例 17	A R	1.0	0.2	0	100	0	—
比較例 18	A S	1.0	0.2	0	0	100	—

10

20

【0128】

<測定>

上記のようにして作製した実施例 1 ~ 27 及び比較例 1 ~ 18 の非水電解質二次電池について、以下の測定を行った。

【0129】

<放電容量測定>

非水電解質二次電池を、温度 25 の恒温槽に保存して温度を安定化させた後、一度 SOC 0% まで放電する (1C、終止電圧 1.0V)。30分休止させた後、1C で 2.5V まで定電流充電し、30分休止させた後、1C で 1.0V まで放電したときの容量を放電容量とする。この条件で、コンディショニング工程後に放電容量測定を行ったものを初期容量とした。

30

【0130】

<高温サイクル試験>

非水電解質二次電池を、温度 55 の恒温槽に投入し、前記容量測定と同じ充放電条件 (充電: 1C - 終止電圧 2.5V、休止: 30分、放電: 1C - 終止電圧 1.0V、休止: 30分) で 500 サイクルの充放電を行った。500 サイクル後に再度前記放電容量測定を行ってサイクル後容量を求め、放電容量維持率 (= サイクル後容量 / 初期容量) を算出した。結果を表 3、4 に示す。

40

【0131】

<ガス発生量測定>

非水電解質二次電池を 500 ミリリットルの水の入ったメスシリンダー内にいれて、電池の体積を測定した。前記初期容量測定後と前記高温サイクル試験 500 サイクル後に電池体積を測定し、その体積変化量をガス発生量とした。その結果も合わせて表 3、4 に示す。

【0132】

【表 3】

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

10

20

30

【 0 1 3 3 】

【表 4】

	ガス発生量 (ミリリットル)	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

10

20

【0134】

表 3、4 からわかるように、エチレンカーボネート含有しない比較例 14、四フッ化硼酸リチウム含有しない比較例 15、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートを含まない比較例 17、エチレンカーボネートと環状カーボネートを含まない比較例 18 では 3 ミリリットルを超えるガス発生が認められた。なお、比較例 16 は電池として機能しなかつた。その他の実施例及び比較例では、ガス発生量は 1.5 ミリリットル以下であり、大幅にガス発生が低減されていた。また、実施例は、いずれも 500 サイクル後の放電容量維持率が 90% 以上であり、ガス発生の低減と合わせ、高温サイクル特性に優れることがわかる。一方、0.5 モル/リットルを超える四フッ化硼酸リチウムを含む比較例 7 ~ 10 及び 13 では、ガス発生量の低減は認められたものの、500 サイクル後の放電容量維持率が 90% を下回っており、容量低下が早い傾向が見られた。

30

【0135】

実験 2

(実施例 28)

<正極の作製>

正極活物質としてリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 粉末、アセチレンブラック、及びポリフッ化ビニリデン (PVdF) の N-メチルピロリドン (NMP) 溶液を、質量比が $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: アセチレンブラック : PVdF = 92 : 4 : 4 となるように混合し、NMP を加えて正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを厚さ 20 μm のアルミニウム箔からなる集電体に片面あたりの活物質量が 9.8 mg/cm^2 となるように両面に塗布した。塗布後に、乾燥、プレスして合剤密度が 2.5 g/cm^3 になるように正極を作製した。その後 130 で 8 時間減圧乾燥を行った。

40

【0136】

リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物を活物質として用いた前工程で作

50

製した正極と、電解液 K を使用し、＜第 1 の工程＞で設計容量を 400 mAh としたこと、＜第 2 の工程＞で、充電を 0.25 C (100 mA) で行い、充電電圧を 3.1 V (このときの負極電位は 1.0 V)、放電電圧を 1.4 V とした、こと以外は、実施例 1 と同様の方法にて実施例 28 の非水電解質二次電池を作製した。

【0137】

(比較例 19)

電解液 A O を使用したこと以外は、実施例 28 と同様の方法にて比較例 19 の非水電解質二次電池を作製した。

【0138】

(比較例 20)

電解液 A P を使用したこと以外は、実施例 28 と同様の方法にて比較例 20 の非水電解質二次電池を作製した。

【0139】

<測定>

上記のようにして作製した実施例 28、比較例 19、20 の非水電解質二次電池について、以下の測定を行った。

【0140】

<放電容量測定>

非水電解質二次電池を、温度 25 の恒温槽に保存して温度を安定化させた後、一度 SOC 0% まで放電する (1 C、終止電圧 1.4 V)。30 分休止させた後、1 C で 3.1 V まで定電流充電し、30 分休止させた後、1 C で 1.4 V まで放電したときの容量を放電容量とする。この条件でコンディショニング後に放電容量測定を行ったものを初期容量とした。

【0141】

<高温サイクル試験>

非水電解質二次電池を、温度 55 の恒温槽に投入し、前記容量測定と同じ充放電条件 (充電: 1 C - 終止電圧 3.1 V、休止: 30 分、放電: 1 C - 終止電圧 1.4 V、休止: 30 分) で 500 サイクルの充放電を行った。500 サイクル後に再度前記放電容量測定を行ってサイクル後容量を求め、放電容量維持率 (= サイクル後容量 / 初期容量) を算出した。結果を表 5 に示す。

【0142】

<ガス発生量測定>

実験 1 と同様の方法で測定を行った。結果を表 5 に合わせて示す。

【0143】

【表 5】

	電解液	ガス発生量 (ミリリットル)	放電容量維持率 (%)
実施例 28	K	1.0	92
比較例 19	A O	3.5	83
比較例 20	A P	4.0	88

【0144】

実施例 28 はエチレンカーボネート及び四フッ化硼酸リチウムをそれぞれ適量含有する電解液を用いることで、ガス発生を抑制でき、放電容量維持率も高いことがわかる。一方、比較例 19 はエチレンカーボネートを含まない電解液の場合、比較例 20 は四フッ化硼酸リチウムを含まない電解液の場合であるが、いずれの場合も実施例 28 と比較して多量のガス発生が認められた。また、500 サイクル後の放電容量維持率が 90% を下回っており、容量低下が早い傾向が見られた。表 3 と表 5 の対比からわかるように、正極活物質

としてリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物を用いた場合であっても、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) を正極活物質に用いた実験 1 の場合と同傾向の特性を示すことが認められた。他の種類の正極活物質を用いた場合でも、同様の効果が期待される。

【0145】

実験 3

(実施例 29)

<作用極の作製>

活物質として、実験 1 で用いたものと同じスピネル構造を有するチタン酸リチウムの粉末、導電剤としてのアセチレンブラックを混合した後に、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) の N - メチルピロリドン (NMP) 溶液を加えて混合し、NMP を加えたのち、撹拌・脱泡装置 (あわとり練太郎: (株) シンキー社製) で、2000 rpm で 3 分間撹拌し、2200 rpm で 30 秒間脱泡を 2 回行った。その後、2000 rpm で 5 分間撹拌し、2200 rpm で 30 秒間脱泡を 1 回を行い、合剤スラリーを調製した。質量比は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: アセチレンブラック : PVdF = 89.3 : 4.5 : 6.2 である。次に、得られた合剤スラリーを、厚さが 20 μm のアルミ箔からなる集電体に、片面当りの活物質量が 3.0 mg/cm^2 となるように片面に塗布した。乾燥後、合剤密度が 1.8 ~ 2.0 g/cm^3 になるようにプレスし、電極材料を直径 12 mm の円形に切り出して作用極を作製した。その後 130 $^\circ\text{C}$ で 8 時間減圧乾燥を行った。

10

【0146】

<非水電解液の調製>

表 1 の電解液 A を使用した。

20

【0147】

<評価セルの作製>

この作用極を露点 - 70 $^\circ\text{C}$ 以下のグローブボックス中で、密閉可能なコイン型評価用セルに組み込んだ。評価用セルには、材質がステンレス製 (SUS316) で外径 20 mm、高さ 3.2 mm のものを用いた。対極 (兼参照極) には厚み 0.5 mm の金属リチウム箔を直径 12 mm の円形に成形したものを用いた。上記で作製した作用極は評価用セルの下部缶に置き、その上に、厚さ 20 μm のポリプロピレン製の微多孔膜と、前記金属リチウム箔とを、この順序で、作用極の合剤層がセパレータを介して金属リチウム箔に向き合うように積層した後、その上から非水電解液を滴下し、電極群に非水電解質を含浸させた。さらにその上に厚み調整用の 0.5 mm 厚スペーサー及びスプリング (いずれも SUS316 製) をのせ、ポリプロピレン製ガasketのついた上部缶を被せて外周縁部をかきつけて密封し、評価セルを組み立てた。設計容量は、0.497 mAh だった。

30

【0148】

前記組み立てたセルを、3 時間放置後、その作用極端子と対極端子の間に 0.25 C (0.124 mA) で電流を流しセル電圧が 1 V になるまで、25 $^\circ\text{C}$ で充電を行った。その後 0.25 C (0.124 mA) で電流を流しセル電圧が 3 V になるまで、25 $^\circ\text{C}$ で放電を行った。これを 2 度行い、評価セルとした。なお、実験 3 においては、チタン酸リチウムにリチウムイオンが吸蔵される側を充電と呼ぶ。

40

【0149】

(実施例 30 ~ 55、比較例 21 ~ 38)

非水電解質として、電解液 A に代えて表 1、2 に記載の非水電解液 B ~ AA、AB ~ AS を用いた以外は、実施例 29 と同様な方法にて実施例 30 ~ 55、比較例 21 ~ 38 の評価セルを製造した。

【0150】

<低温充放電特性評価>

上記手順で作製した実施例 29 ~ 55 及び比較例 21 ~ 38 の評価セルに対し、まず、25 $^\circ\text{C}$ での放電容量を求める。具体的には、電流値 0.5 C (0.248 mA) で 1 V まで定電流充電し、30 分休止後、0.5 C (0.248 mA) で 3 V まで定電流放電した

50

。この時の放電容量を25容量とした。次に、測定温度-40での放電容量を求める。評価セルを-40の恒温槽に投入し6時間保持したあとに、0.5C(0.248mA)で1Vまで定電流充電し、30分休止後、0.5Cで3Vまで定電流放電した。この時の放電容量を-40容量とした。そして、容量維持率=-40容量/25容量を算出した。結果を表6、7に示す。

【0151】

【表6】

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

【0152】

10

20

30

40

【表 7】

	電解液	容量維持率 (%)
比較例 2 1	A B	3 4
比較例 2 2	A C	3 2
比較例 2 3	A D	3 5
比較例 2 4	A E	3 4
比較例 2 5	A F	3 0
比較例 2 6	A G	2 9
比較例 2 7	A H	3 3
比較例 2 8	A I	3 2
比較例 2 9	A J	3 1
比較例 3 0	A K	2 8
比較例 3 1	A L	2 0
比較例 3 2	A M	1 4
比較例 3 3	A N	2 6
比較例 3 4	A O	5 3
比較例 3 5	A P	5 2
比較例 3 6	A Q	—
比較例 3 7	A R	1 8
比較例 3 8	A S	2 5

10

20

【0153】

実施例は、いずれも容量維持率が40%以上であり低温特性に優れることがわかる。一方、エチレンカーボネート配合量が20体積%を超える比較例21~26及び30~32、四フッ化硼酸リチウムの濃度が0.5モル/リットルを超える比較例27~30及び33の容量維持率は35%未満であり、実施例と比較して-40での放電特性に劣ることがわかる。比較例34、35は容量維持率が高いものの、実験1で示した通り高温サイクル時に著しいガス発生が認められており、高温特性と両立できないことがわかる。なお、比較例36は電池として機能しなかった。

30

【0154】

実験1~3の結果から、負極活物質として高電位のチタン酸化物を用いたときに、高温サイクル時のガス発生抑制及び容量維持率低下抑制と、低温充放電特性を両立するためには、本発明の電解液が好適であることがわかる。

【0155】

また、(a)エチレンカーボネートの割合aと(b)環状カルボン酸エステル又は炭素数が4以上の環状カーボネートの割合bが $b > a$ である電解液A~Zを用いると、特に低温充放電特性が高まることわかる。

【0156】

さらに、(c)鎖状カーボネートの割合cと、前記a, bが $(a + b) > c$ を満たす電解液A~Yを用いると、一層低温充放電特性が高まることわかる。

40

【0157】

なかでも、エチレンカーボネートの配合量aが5~10体積%であり、四フッ化硼酸リチウム濃度が0.05~0.3モル/リットルである電解液G, H, J, K, R及びSでは、高温サイクル時の容量維持率と低温充放電特性を特に高度に両立できることわかる。

【0158】

また、電解液添加剤としてVC, SCN, ES又はPSをそれぞれ添加した電解液S~Vでは、一層高温サイクル時のガス発生量を低減することができることわかる。

50

【0159】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

【産業上の利用可能性】

【0160】

本発明の非水電解質二次電池により、高温サイクルに伴うガス発生の低減及び電池容量の低下の抑制が可能であり、かつ、低温充放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供できる。そのため、本発明の非水電解質二次電池は、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、バイク、原動機付自転車、自転車、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、電動工具、ストロボ、カメラ、負荷平準化用電源、自然エネルギー貯蔵電源等が挙げられる。

10

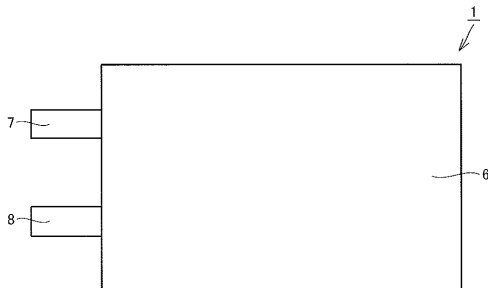
【符号の説明】

20

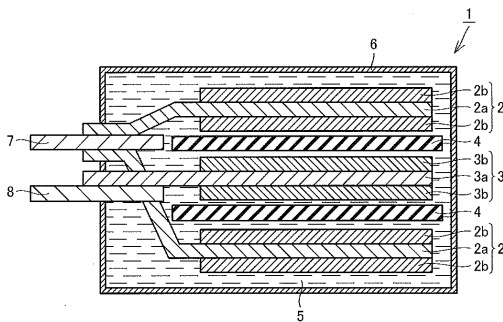
【0161】

1 非水電解質二次電池、2 正極、2a 正極集電体、2b 正極活物質層、3 負極、3a 負極集電体、3b 負極活物質層、4 セパレータ、5 非水電解液、6 外装部材、7 正極端子、8 負極端子。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
H 0 1 M	4/485	(2010.01)	H 0 1 M	4/485
H 0 1 M	4/58	(2010.01)	H 0 1 M	4/58
H 0 1 M	10/058	(2010.01)	H 0 1 M	10/058

審査官 式部 玲

(56)参考文献 特開2005-101003(JP,A)
特開2010-165688(JP,A)
特開2007-172986(JP,A)
特開2010-153258(JP,A)
特表2010-530122(JP,A)
国際公開第2012/043810(WO,A1)
国際公開第2008/088050(WO,A1)
国際公開第2013/031253(WO,A1)
特開平09-213329(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 3 4