

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 31 日(31.07.2014)



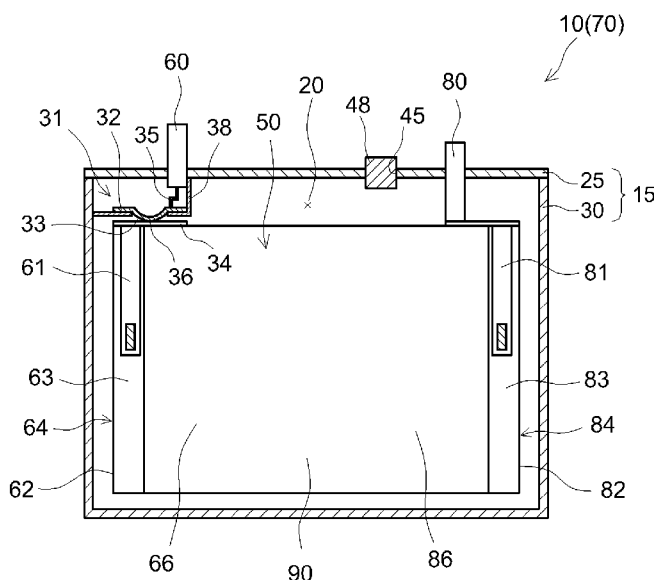
(10) 国際公開番号
WO 2014/115403 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/34 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080684
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 13 日(13.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-010394 2013 年 1 月 23 日(23.01.2013) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 三橋 利彦(MITSUHASHI, Toshihiko); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠(ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目 20 番 3 号 47 K T ビル 10 階 特許業務法人協働特許事務所 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池及びその製造方法

FIG.2



(57) Abstract: This nonaqueous-electrolyte secondary battery (10) is provided with an electrode body (50), a nonaqueous electrolyte, and a battery case (15) that contains said electrode body and nonaqueous electrolyte. The electrode body contains the following: a positive electrode (64) that contains a positive-electrode active material; and a negative electrode (84) that contains a negative-electrode active material. The nonaqueous electrolyte contains a complex, a component of which is copper(I) chloride, which is capable of adsorbing carbon monoxide and carbon dioxide. A coating that contains phosphorus and/or boron is formed on the surface of the negative-electrode active material.

(57) 要約: 本発明の非水電解液二次電池 10 は、正極活物質を含む正極 64 および負極活物質を含む負極 84 を有する電極体 50 と、非水電解液と、上記電極体と上記非水電解液とを収容する電池ケース 15 と、を備え、上記非水電解液は、少なくとも一酸化炭素および二酸化炭素を吸着可能な塩化銅 (I) を構成要素とする錯体を含み、上記負極活物質の表面には、リンおよびホウ素の少なくとも一方を含む被膜が形成されている。

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は非水電解液二次電池とその製造方法に関する。

本出願は、2013年1月23日に出願された日本国特許出願2013-010394号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池その他の非水電解液二次電池は、車両搭載用電源あるいはパソコンや携帯端末等の電源として重要性が高まっている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池は、車両搭載用高出力電源として好ましい。

[0003] ところで、リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池では、充電の際に非水電解液の一部が分解され、負極活物質（例えば天然黒鉛粒子）の表面にその分解物からなる被膜、即ちSEI（Solid Electrolyte Interface）膜が形成され得る。SEI膜は負極活物質を保護する役割を果たすが、非水電解液中の電荷担体（例えばリチウムイオン）を消費して形成される。即ち、電荷担体がSEI膜中に固定されることによって、電荷担体はもはや電池容量に寄与できなくなる。このため、SEI膜の量が多いと容量維持率を低下（サイクル特性の低下）させる要因となる。

[0004] かかる問題に対応すべく、SEI膜に代えて負極活物質の表面に予め安定的な被膜を形成するために、非水電解液中に各種の添加剤を含有させることが行われている。添加剤の分解によって形成された被膜を備える非水電解液二次電池では、反応抵抗が低減されると共に電池寿命が向上することが知られている。例えば特許文献1には、オキサラト錯体をアニオンとする化合物（以下、「オキサラト錯体化合物」とする。）を含有する二次電池用非水電解液が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許出願公開2010-198858号公報

特許文献2：日本国特許出願公開2012-59489号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、添加剤としてオキサト錯体化合物を含有する非水電解液二次電池では、初期充放電時にオキサト錯体化合物を分解させることによって、負極活物質の表面に安定的な被膜を形成させることができる。ここで、非水電解液に含まれるオキサト錯体化合物の濃度が高いほど、負極活物質の表面に好ましい態様の被膜が形成される傾向にある。しかし、被膜が形成される際にはオキサト錯体化合物の還元分解に基づいて主として一酸化炭素（CO）と二酸化炭素（CO₂）とが発生する。このため、非水電解液に含まれるオキサト錯体化合物の濃度が高くなるほど、電池ケース内にはオキサト錯体化合物の還元分解に基づくCOとCO₂とが多く存在する。この結果、電池ケースの内圧が上昇し得る。電池ケースの内圧が大きくなりすぎると、非水電解液二次電池内の容積が増大してしまい、電池ケースが厚み方向に拡大する虞がある。このように、電池ケースが厚み方向に拡大してしまうと、非水電解液二次電池（単電池）を複数個拘束して所定の形状の組電池を構築することが困難となる。

[0007] 本発明は、上述した従来の課題を解決すべく創出されたものであり、その目的は、電池ケースの内圧の上昇を抑制することによって該電池ケースの所定の形状（即ち所定の厚み）が保持されると共に、負極活物質の表面に好ましい態様の被膜を備える非水電解液二次電池およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を実現すべく、本発明により、正極活物質を含む正極および負極

活物質を含む負極を有する電極体と、非水電解液と、上記電極体および上記非水電解液を収容する電池ケースと、を備える非水電解液二次電池を製造する方法が提供される。即ちここで開示される非水電解液二次電池の製造方法は、正極活物質を含む正極及び負極活物質を含む負極を準備すること、上記準備した正極及び負極を用いて電極体を作製すること、上記電極体を電池ケース内に収容し、リンおよびホウ素の少なくとも一方を構成元素として含有するオキサラト錯体化合物と、少なくとも一酸化炭素（分子）および二酸化炭素（分子）を吸着可能な塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体（以下、「塩化銅（Ⅰ）錯体」とする。）と、を含む非水電解液を上記電池ケース内に注入して組立体を作製すること、上記組立体に対して所定の充電電圧まで初期充電を行うこと、を包含する。

[0009] なお、本明細書において「非水電解液二次電池」とは、非水電解液（典型的には、非水溶媒（有機溶媒）中に支持塩（支持電解質）を含む電解液）を備えた電池をいう。

また、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、リチウムイオン二次電池等のいわゆる化学電池ならびに電気二重層キャパシタ等の物理電池を包含する用語である。

[0010] 本発明によって提供される非水電解液二次電池の製造方法によると、組立体に対して所定の充電処理を施すことにより、非水電解液に含まれているリンおよびホウ素の少なくとも一方を構成元素として含有するオキサラト錯体化合物は分解されて、該オキサラト錯体化合物に基づく被膜が負極活物質の表面に形成される。かかる被膜を備える非水電解液二次電池は優れた電池特性（低い反応抵抗や高い容量維持率）を示す。また、上記充電処理のとき、オキサラト錯体化合物の分解により主としてCOおよびCO₂が発生し、COおよびCO₂が電池ケース内に拡散していく。しかし、本発明では、非水電解液中には、塩化銅（Ⅰ）錯体が含まれているため、COおよびCO₂は塩化銅（Ⅰ）錯体に吸収（吸着）される。これにより、電池ケースの内圧の上昇を抑制することができる。このため、ガスの発生に伴う電池ケースの形状（特

に厚み方向の形状)の変形が防止され、予め設定している拘束力で組電池を安定して構築することが可能な非水電解液二次電池を製造することができる。また、かかる製造方法によると、オキサト錯体化合物の分解に基づくガス(典型的にはCOやCO₂)を電池ケースから抜く工程が不要となる。好ましくは、上記塩化銅(I)を構成要素とする錯体として、塩化銅(I)-ピリジン錯体を用いる。塩化銅(I)-ピリジン錯体は、COおよびCO₂の吸収(吸着)に特に優れている。

なお、特許文献2には、電極群を収容する収納部のコーナ一部の内面にガス吸着剤が配置されたラミネート電池(リチウムイオン電池)が記載されているが、ガス吸着剤は電極群の外部に配置されたものであって、上述した本発明の構成とは異なるものである。

[0011] ここで開示される製造方法の好適な一態様では、上記非水電解液は、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得るガス発生剤をさらに含み、上記電池ケースは、上記ガスの発生に伴って上記電池ケース内の圧力が上昇した際に作動する電流遮断機構を備える。

非水電解液二次電池の電池電圧が所定の電池電圧を超えたときには、ガス発生剤が分解されガスが発生する。発生したガスによって電池ケース内の内圧が高まる。電池ケース内の内圧が所定の値より大きくなると電流遮断機構が作動される。このとき、非水電解液中の塩化銅(I)錯体(例えば塩化銅(I)-ピリジン錯体)に吸着(吸収)されているCOやCO₂は、塩化銅(I)錯体から電池ケース内に放出されることとなる。このため、非水電解液二次電池の電池電圧が所定の電池電圧を超えたときに、電池ケース内に存在し得るガス量は増加する。この結果、電流遮断機構を迅速に作動させることができる。以上より、電池電圧が所定の電池電圧を超えたときにおいて、十分なガス量の発生が確保された信頼性の高い非水電解液二次電池を製造することができる。また、電池電圧が所定の電池電圧を超えたときには、塩化銅(I)錯体に吸着されているCOやCO₂が電池ケース内に放出され電池ケース内の内圧を増加させることができる。このため、非水電解液中のガス発生

剤の添加量を減らすことができる。

[0012] ここで開示される製造方法の好適な他の一態様では、上記非水電解液中の上記錯体の濃度は、上記オキサラト錯体化合物 1 mol/L 当たり少なくとも 16 mol/L である。

かかる構成によると、塩化銅 (I) 錯体は、オキサラト錯体化合物の還元分解によって発生する CO や CO_2 をより効果的に吸着することができる。

[0013] ここで開示される製造方法の好適な他の一態様では、上記非水電解液中の前記オキサラト錯体化合物の濃度は、 $0.02 \text{ mol/L} \sim 0.04 \text{ mol/L}$ である。

かかる構成によると、反応抵抗が低減されると共に、容量維持率に優れる非水電解液二次電池を作製することができる。

[0014] ここで開示される製造方法の好適な他の一態様では、上記オキサラト錯体化合物として、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ を用いる。かかる構成によると、負極活物質の表面に好ましい態様の被膜を形成することができる。

[0015] また、本発明によると、上記目的を実現する他の側面として、非水電解液二次電池が提供される。即ちここで開示される非水電解液二次電池は、正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極を有する電極体と、非水電解液と、上記電極体と上記非水電解液とを収容する電池ケースと、を備えている。上記非水電解液は、少なくとも一酸化炭素および二酸化炭素を吸着（吸収）可能な塩化銅 (I) を構成要素とする錯体を含んでいる。上記負極活物質の表面には、リンおよびホウ素の少なくとも一方を含む被膜が形成されている。

[0016] 本発明によって提供される非水電解液二次電池では、負極活物質の表面には、リンおよびホウ素の少なくとも一方を含む被膜が形成されており、非水電解液は、塩化銅 (I) 錯体を含んでいる。

かかる構成によると、負極活物質の表面にリンおよびホウ素の少なくとも一方を含む被膜が形成される際に発生する CO や CO_2 は、非水電解液中の塩化銅 (I) 錯体に吸着される。これにより、電池ケースの内圧の上昇は抑制

されている。このため、ガスの発生に伴う電池ケースの形状（特に厚み方向の形状）の変形は防止されており、予め設定している拘束力で組電池を安定して構築することができる非水電解液二次電池となり得る。また、負極活物質の表面には、リンおよびホウ素の少なくとも一方を含む被膜が好ましい態様で形成されているため、かかる非水電解液二次電池は優れた電池特性を示す。好ましくは、上記塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体は、塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体である。塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体は、COおよびCO₂の吸収（吸着）に特に優れている。

[0017] ここで開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、上記非水電解液は、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得るガス発生剤をさらに含み、上記電池ケースは、上記ガスの発生に伴って上記電池ケース内の圧力が上昇した際に作動する電流遮断機構を備える。好ましくは、上記塩化銅（Ⅰ）錯体にはCOおよび／またはCO₂が吸着されている。

かかる構成によると、非水電解液二次電池の電池電圧が所定の電池電圧を超えたときには、ガス発生剤が分解されてガスが発生する。発生したガスによって電池ケース内の内圧が高まる。電池ケース内の内圧が所定の値より大きくなると電流遮断機構が作動される。非水電解液中の塩化銅（Ⅰ）錯体にCOやCO₂が吸着されているときには、塩化銅（Ⅰ）錯体から電池ケース内に放出されることとなる。このため、非水電解液二次電池の電池電圧が所定の電池電圧を超えたときに電池ケース内に存在し得るガス量は増加する。このため、電流遮断機構を迅速に作動させることができる。以上より、電池電圧が所定の電池電圧を超えたときにおいて十分なガス量の発生が確保された信頼性の高い非水電解液二次電池となり得る。

[0018] また、本発明は、他の側面として、ここで開示される非水電解液二次電池を構築するための構造物、即ち正極および負極を有する電極体と、非水電解液と、上記電極体と上記非水電解液とを収容する電池ケースと、を備える初期充電前の非水電解液二次電池組立体を提供する。かかる組立体において、上記非水電解液は、リンおよびホウ素の少なくとも一方を構成元素として含

有するオキサラト錯体化合物と、少なくとも一酸化炭素および二酸化炭素を吸着可能な塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体と、を含む。

[0019] かかる組立体では、非水電解液中に塩化銅（Ⅰ）錯体が含まれている。このため、該組立体に対して所定の充電電圧まで初期充電を行うと、オキサラト錯体化合物の還元分解によって発生するガス（典型的にはCOやCO₂）は、塩化銅（Ⅰ）錯体に吸着される。これにより、電池ケースの内圧の上昇が抑制された非水電解液二次電池であって、オキサラト錯体化合物の還元分解に基づいて負極活物質の表面に好ましい態様の被膜が形成された非水電解液二次電池を得ることができる。好ましくは、上記塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体は、塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体である。塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体は、COおよびCO₂の吸収（吸着）に特に優れている。

[0020] ここで開示される組立体の好適な一態様では、上記非水電解液は、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得るガス発生剤をさらに含み、上記電池ケースは、上記ガスの発生に伴って上記電池ケース内の圧力が上昇した際に作動する電流遮断機構を備える。

かかる構成によると、該組立体に対して所定の充電電圧まで初期充電を行うと、オキサラト錯体化合物の還元分解によって発生するCOやCO₂は、塩化銅（Ⅰ）錯体（例えば塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体）に吸着される。これにより、電池ケースの内圧の上昇が抑制された非水電解液二次電池が得られる。さらに、得られた非水電解液二次電池の電池電圧が所定の電池電圧を超えたときには、ガス発生剤が分解されてガスが発生する。発生したガスによって電池ケース内の内圧が高まる。電池ケース内の内圧が所定の値より大きくなると電流遮断機構が作動される。このとき、塩化銅（Ⅰ）錯体に吸着されているCOやCO₂は、塩化銅（Ⅰ）錯体から電池ケース内に放出されることとなる。このため、非水電解液二次電池の電池電圧が所定の電池電圧を超えたときに電池ケース内に存在し得るガス量は増加し、電流遮断機構を迅速に作動させることができる。

[0021] ここで開示される組立体の好適な他の一態様では、上記非水電解液中の上

記錯体の濃度は、上記オキサト錯体化合物 1 mol/L 当たり少なくとも 16 mol/L である。

かかる構成によると、非水電解液中に塩化銅 (I) 錯体が多く存在する。このため、初期充電を行った際に発生する CO や CO_2 は、塩化銅 (I) 錯体にほぼ吸着されることとなる。

[0022] ここで開示される組立体の好適な他の一態様では、上記非水電解液中の上記オキサト錯体化合物の濃度は、 $0.02 \text{ mol/L} \sim 0.04 \text{ mol/L}$ である。

かかる組立体に対して初期充電を行うと、反応抵抗が低減されると共に、容量維持率に優れる非水電解液二次電池を得ることができる。

[0023] ここで開示される組立体の好適な他の一態様では、上記オキサト錯体化合物は、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ である

かかる組立体に対して初期充電を行うと、負極活物質の表面に好ましい態様の被膜が形成された非水電解液二次電池を得ることができる。

[0024] 上述のように、ここで開示されるいずれかの非水電解液二次電池或いはここで開示されるいずれかの製造方法により得られた非水電解液二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）では、負極活物質の表面に好ましい態様の被膜が形成されているため電池性能に優れると共に、電池ケースの内圧の上昇が抑制されることによって、該電池ケースの所定の形状が保持された非水電解液二次電池となり得る。このため、ここで開示されるいずれかの非水電解液二次電池或いはここで開示されるいずれかの製造方法により得られた非水電解液二次電池は、複数個（例えば40～80個）の電池が所定の拘束力によって接続された（典型的には直列に接続された）組電池として用いることができる。また、車両（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車）の駆動電源として用いることができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1] 図1は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池の外形を模式的

に示す斜視図である。

[図2]図2は、図1中のⅠⅠ-ⅠⅠ線に沿う断面図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池の製造方法を説明するためのフローチャートである。

[図4]図4は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池を複数組み合わせた組電池を模式的に示す斜視図である。

[図5]図5は、本発明に係る非水電解液二次電池を備えた車両（自動車）を模式的に示す側面図である。

[図6]図6は、塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体濃度とガス発生量との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 濃度と反応抵抗との関係を示すグラフである。

[図8]図8は、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 濃度と容量維持率との関係を示すグラフである。

[図9]図9は、過充電時の電池ケース内圧の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、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項は、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。以下、リチウムイオン二次電池である場合を典型例としてより詳しく説明する場合があるが、本発明の適用対象をかかると電池に限定する意図ではない。

[0027] ここで開示される非水電解液二次電池を製造する方法の好適な実施形態の一つとして、リチウムイオン二次電池を製造する方法を例にして詳細に説明するが、本発明の適用対象をかかると種類の二次電池に限定することを意図したものではない。例えば、他の金属イオン（例えばマグネシウムイオン）を電荷担体とする非水電解液二次電池にも適用することができる。

[0028] ここで開示されるリチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）の製造方法は、図3に示すように、正負極準備工程（S10）と、電極体作製工程（S20）と、組立体作製工程（S30）と、初期充電工程（S40）と、を包含する。

[0029] ≪正負極準備工程（S10）≫

まず、正負極準備工程（S10）について説明する。本実施形態においては、正負極準備工程として、正極活物質を含む正極及び負極活物質を含む負極を準備する。好適な一実施形態においては、上記正極と上記負極との間に配置されるセパレータをさらに準備することを包含する。

[0030] ここで開示されるリチウムイオン二次電池の負極は、負極集電体と、該負極集電体の表面上に形成された少なくとも負極活物質を含む負極合材層と、を備えている。負極合材層は、負極活物質の他に、結着剤、増粘剤等の任意成分を必要に応じて含有し得る。

[0031] 上記負極集電体としては、従来のリチウムイオン二次電池の負極に用いられている集電体と同様、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。例えば、銅やニッケル或いはそれらを主体とする合金を用いることができる。負極集電体の形状は、リチウムイオン二次電池の形状等に応じて異なり得るため、特に制限はなく、箔状、シート状、棒状、板状等の種々の形態であり得る。

[0032] 上記負極活物質としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる材料の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。例えば、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（或いは球状、鱗片状）の炭素材料、リチウム遷移金属複合酸化物（（例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等のリチウムチタン複合酸化物）、リチウム遷移金属複合窒化物等が挙げられる。炭素材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛（人工黒鉛）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）等が挙げられる。負極活物質の平均粒径は、例えば凡そ $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ （通常は $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ）の範囲内である。なお、平均粒径とは、市販されている

種々のレーザー回折・散乱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から導き出せるメジアン径（D50：50%体積平均粒子径）をいう。また、上記負極活物質の表面を非晶質炭素膜で被覆してもよい。例えば、負極活物質にピッチを混ぜて焼くことによって、少なくとも一部が非晶質炭素膜で被覆された負極活物質を得ることができる。

[0033] 上記結着剤としては、一般的なりチウムイオン二次電池の負極に使用される結着剤と同様のものを適宜採用することができる。例えば、負極合材層を形成するために水系のペースト状の組成物を用いる場合には、水溶性のポリマー材料または水分散性のポリマー材料を好ましく採用し得る。水分散性のポリマーとしては、スチレンブタジエンゴム（SBR）等のゴム類；ポリエチレンオキサイド（PEO）、酢酸ビニル共重合体等が例示される。好ましくはスチレンブタジエンゴムが用いられる。

[0034] 「水系のペースト状組成物」とは、負極活物質の分散媒として水または水を主体とする混合溶媒を用いた組成物を指す概念である。かかる混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶媒（低級アルコール、低級ケトン等）の一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。

[0035] 上記増粘剤としては、例えば、水溶性又は水分散性のポリマーを採用し得る。水溶性のポリマーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、酢酸フタル酸セルロース（CAP）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）等のセルロース系ポリマー；ポリビニルアルコール（PVA）；等が挙げられる。また、上記結着剤として挙げられる材料と同様のものを適宜採用することができる。

[0036] ここで開示される負極は、例えば概ね以下の手順で好適に製造することができる。上述した負極活物質と、他の任意の成分（結着剤、増粘剤等）とを適当な溶媒（例えば水）に分散させてなるペースト状の負極合材層形成用組成物を調製する。調製した組成物を負極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮（プレス）することによって、負極集電体と該負極集電体上に形成された

負極合材層とを備える負極を作製することができる。

[0037] ここで開示されるリチウムイオン二次電池の正極は、正極集電体と、該正極集電体の表面上に形成された少なくとも正極活物質を含む正極合材層と、を備えている。正極合材層は、正極活物質の他に、導電材、結着剤（バインダ）等の任意の成分を必要に応じて含有し得る。

[0038] 上記正極集電体としては、従来のリチウムイオン二次電池の正極に用いられている正極集電体と同様、アルミニウム又はアルミニウムを主体とするアルミニウム合金が用いられる。正極集電体の形状は、負極集電体の形状と同様であり得る。

[0039] 上記正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な材料であって、リチウム元素と一種または二種以上の遷移金属元素を含むリチウム含有化合物（例えばリチウム遷移金属複合酸化物）が挙げられる。例えば、リチウムニッケル複合酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（例えば LiCoO_2 ）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば LiMn_2O_4 ）、或いは、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）のような三元系リチウム含有複合酸化物が挙げられる。

また、一般式が LiMPO_4 或いは LiMVO_4 或いは Li_2MSiO_4 （式中のMはCo、Ni、Mn、Feのうちの少なくとも一種以上の元素）等で表記されるようなポリアニオン系化合物（例えば LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFeVO_4 、 LiMnVO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ ）を上記正極活物質として用いてもよい。

[0040] 上記導電材としては、従来この種のリチウムイオン二次電池で用いられているものであればよく、特定の導電材に限定されない。例えば、カーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料を用いることができる。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等）、グラファイト粉末等のカーボン粉末を用いることができる。なかでも好ましいカーボン粉末としてアセチ

レンブラック（ＡＢ）が挙げられる。このような導電材は、一種を単独で、または二種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

[0041] 上記結着剤（バインダ）としては、一般的なりチウムイオン二次電池の正極に使用される結着剤と同様のものを適宜採用することができる。例えば、上記正極合材層を形成する組成物として溶剤系のペースト状組成物（ペースト状組成物には、スラリー状組成物及びインク状組成物が包含される。）を用いる場合には、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリ塩化ビニリデン（ＰＶＤＣ）等の、有機溶媒（非水溶媒）に溶解するポリマー材料を用いることができる。あるいは、水系のペースト状組成物を用いる場合には、水溶性（水に溶解する）のポリマー材料又は水分散性（水に分散する）のポリマー材料を好ましく採用し得る。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、カルボキシメチルセルローズ（ＣＭＣ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）等が挙げられる。なお、上記で例示したポリマー材料は、結着剤として用いられる他に、上記組成物の増粘剤その他の添加剤として使用されることもあり得る。

[0042] ここで、「溶剤系のペースト状組成物」とは、正極活物質の分散媒が主として有機溶媒（非水溶媒）である組成物を指す概念である。有機溶媒としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等を用いることができる。

[0043] ここで開示される正極は、例えば概ね以下の手順で好適に製造することができる。上述した正極活物質、導電材、および有機溶媒に対して可溶性である結着剤等を有機溶媒に分散させてなるペースト状の正極合材層形成用組成物を調製する。調製した組成物を正極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮（プレス）することによって、正極集電体と該正極集電体上に形成された正極合材層とを備える正極を作製することができる。

[0044] ここで開示されるセパレータは、従来公知のものを特に制限なく使用することができる。例えば、樹脂からなる多孔性シート（微多孔質樹脂シート）を好ましく用いることができる。ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（

PP)等の多孔質ポリオレフィン系樹脂シートが好ましい。例えば、PE単層のシート、PP単層のシート、PE層とPP層とが積層された二層構造（PE／PP構造）のシート、PE層の両側にPP層が積層された三層構造（PP／PE／PP構造）のシート等を好適に使用し得る。

[0045] 《電極体作製工程（S20）》

次に、電極体作製工程（S20）について説明する。電極体作製工程では、上記準備した正極及び負極を用いて電極体を作製する。典型的には、上記準備した正極、負極及びセパレータを用いて電極体を作製する。

[0046] ここで開示されるリチウムイオン二次電池の電極体（例えば積層型の電極体或いは捲回型の電極体）は、正極と、負極と、正極及び負極の間に介在されたセパレータとを備えている。ここでは、シート状に形成された上記正極と、シート状に形成された上記負極と、上記セパレータを備える捲回型の電極体（捲回電極体）を例にして説明するが、かかる形態に限定することを意図したものではない。

[0047] 図2は、本実施形態に係る捲回電極体50である。図2に示すように、捲回電極体50は、シート状の正極64とシート状の負極84とを計二枚の長尺なセパレータ90を介在して積層させた状態で長手方向に捲回して、次いで得られた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作製された扁平形状の捲回電極体50である。

上記積層の際には、正極64の正極合材層非形成部分（即ち正極合材層66が形成されずに正極集電体62が露出した部分）63と、負極84の負極合材層非形成部分（即ち負極合材層86が形成されずに負極集電体82が露出した部分）83と、がセパレータ90の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極64と負極84とを幅方向にややずらして重ね合わせる。その結果、捲回電極体50の捲回方向に対する横方向において、正極64および負極84の電極合材層非形成部分63、83がそれぞれ捲回コア部分（すなわち正極64の正極合材層66と負極84の負極合材層86と二枚のセパレータ90とが密に捲回された部分）から外方にはみ出ている。かかる正極

合材層非形成部分 63 に正極集電板 61 を介して正極端子 60（例えばアルミニウム製）を接合して、上記扁平形状に形成された捲回電極体 50 の正極 64 と正極端子 60 とを電氣的に接続する。同様に負極合材層非形成部分 83 に負極集電板 81 を介して負極端子 80（例えばニッケル製）を接合して、負極 84 と負極端子 80 とを電氣的に接続する。なお、正負極端子 60、80 と正負極集電板 62、82 とは、例えば、超音波溶接、抵抗溶接等によりそれぞれ接合することができる。

[0048] ≪組立体作製工程（S30）≫

次に、組立体作製工程（S30）について説明する。本実施形態においては、上記作製された捲回電極体 50 を電池ケース 15 内に収容し、所定の非水電解液を電池ケース 15 内に注入して組立体（非水電解液二次電池組立体）70 を作製する。

[0049] 図 1 及び図 2 に示すように、本実施形態の電池ケース 15 は、金属製（例えばアルミニウム製。また、樹脂製又はラミネートフィルム製も好適である。）の電池ケースであって、上端が開放された有底の扁平な箱型形状（典型的には直方体形状）のケース本体（外装ケース）30 と、該ケース本体 30 の開口部 20 を塞ぐ蓋体 25 とを備えている。電池ケース 15 の上面（すなわち蓋体 25）には、上記捲回電極体 50 の正極 64 と電氣的に接続する正極端子 60 および該捲回電極体 50 の負極 84 と電氣的に接続する負極端子 80 が設けられている。また、蓋体 25 には、捲回電極体 50 が収容されたケース本体 30（電池ケース 15）内に後述する非水電解液を注入するための注入口 45 が形成されている。注入口 45 は、非水電解液が注入された後に封止栓 48 によって封止される。さらに、蓋体 25 には、従来のリチウムイオン二次電池のケースと同様に、電池異常の際に電池ケース 15 内部で発生したガスを電池ケース 15 の外部に排出するための安全弁 40 が設けられている。捲回電極体 50 の捲回軸が横倒しとなる姿勢（すなわち、捲回電極体 50 の捲回軸の法線方向に上記開口部 20 が形成されている。）で捲回電極体 50 をケース本体 30 内に収容する。その後ケース本体 30 の開口部 2

0を蓋体25によって封止することで組立体70を作製する。蓋体25とケース本体30とは溶接等によって接合する。

[0050] 本実施形態に係る電池ケース15の内部には、電池ケース15内の圧力が上昇した際に作動する電流遮断機構(CID)31が設けられている。電流遮断機構31は、電池ケース15の内圧が上昇した場合に少なくとも一方の電極端子から電極体50に至る導電経路(例えば、充電経路)を切断するように構成されていればよく、特定の形状に限定されない。図2に示す実施形態では、電流遮断機構31は蓋体25に固定した正極端子60と電極体50との間に設けられ、電池ケース15の内圧が上昇した場合に正極端子60から電極体50に至る導電経路を切断するように構成されている。

[0051] より具体的には、上記電流遮断機構31は例えば第一部材32と第二部材34とを含み得る。そして、電池ケース15の内圧が上昇した場合に第一部材32および第二部材34の少なくとも一方が変形して他方から離隔することにより上記導電経路を切断するように構成されている。図2に示す実施形態では、第一部材32は変形金属板であり、第二部材34は上記変形金属板32に接合された接続金属板である。変形金属板(第一部材)32は、中央部分が下方へ湾曲したアーチ形状を有し、その周縁部分が集電リード端子35を介して正極端子60の下面と接続されている。また、変形金属板32の湾曲部分33の先端が接続金属板34の上面と接合されている。接続金属板34の下面(裏面)には正極集電板61が接合され、かかる正極集電板61が電極体50の正極64(正極集電体62)に接続されている。このようにして、正極端子60から電極体50に至る導電経路が形成されている。

[0052] また、電流遮断機構31は、プラスチック等により形成された絶縁ケース38を備えている。該絶縁ケース38は変形金属板32を囲むように設けられ、変形金属板32の上面を気密に密閉している。この気密に密閉された湾曲部分33の上面には電池ケース15の内圧が作用しない。また、絶縁ケース38は変形金属板32の湾曲部分33を嵌入する開口部を有しており、該開口部から湾曲部分33の下面を電池ケース15の内部に露出している。こ

の電池ケース 15 の内部に露出した湾曲部分 33 の下面には電池ケース 15 の内圧が作用する。かかる構成の電流遮断機構 31 において、電池ケース 15 の内圧が高まると該内圧が変形金属板 32 の湾曲部分 33 の下面に作用し、下方へ湾曲した湾曲部分 33 が上方へ押し上げられる。この湾曲部分 33 の上方への押し上げは電池ケース 15 の内圧が上昇するに従い増大する。そして、電池ケース 15 の内圧が設定圧力を超えると湾曲部分 33 が上下反転し上方へ湾曲するように変形する。かかる湾曲部分 33 の変形によって、変形金属板 32 と接続金属板 34 との接合点 36 が切断される。このことにより、正極端子 60 から電極体 50 に至る導電経路が切断され、過充電電流が遮断されるようになっている。

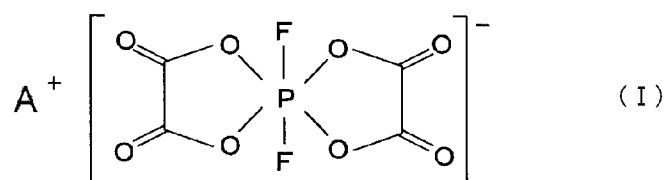
[0053] なお、電流遮断機構 31 は正極端子 60 側に限らず、負極端子 80 側に設けてもよい。また、電流遮断機構 31 は、上述した変形金属板 32 の変形を伴う機械的な切断に限定されず、例えば、電池ケース 50 の内圧をセンサで検知し、該センサで検知した内圧が設定圧力を超えると充電電流を遮断するような外部回路を電流遮断機構として設けることもできる。

[0054] ここで開示される非水電解液は、添加剤としてリンおよびホウ素の少なくとも一方を構成元素として含有するオキサト錯体化合物（以下、「BP - オキサト化合物」とする。）と、少なくとも一酸化炭素および二酸化炭素を吸着可能な塩化銅（I）を構成要素とする錯体（例えば塩化銅（I） - ピリジン錯体）と、非水溶媒（有機溶媒）を少なくとも含んでいる。典型的には、これらに加えて、非水溶媒に溶解してリチウムイオンを供給し得るリチウム化合物（支持塩）をさらに含む非水電解液が用いられる。ここで開示される非水電解液は、好ましくは、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得るガス発生剤をさらに含む。

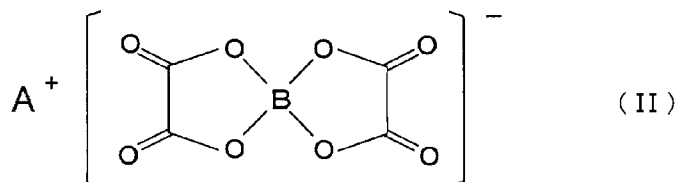
[0055] ここで開示される BP - オキサト化合物は、少なくとも一つのシュウ酸イオン（ $C_2O_4^{2-}$ ）がリン（P）またはホウ素（B）に配位した構造部分を有するオキサト錯体である。上記 BP - オキサト化合物としては、公知の方法により作製したもの、あるいは市販品の購入等により入手したものを

特に限定せず一種または二種以上用いることができる。好ましいB Pーオキサラト化合物として、下記式（I）で表されるリン含有オキサラト錯体化合物が例示される。また、好ましいB Pーオキサラト化合物として、下記式（II）で表されるホウ素含有オキサラト錯体化合物が例示される。

[0056] [化1]



[0057] [化2]



[0058] ここで、式（I）、（II）中のA⁺は、無機カチオンおよび有機カチオンのいずれでもよい。無機カチオンの具体例としては、Li、Na、K等のアルカリ金属のカチオン；Be、Mg、Ca等のアルカリ土類金属のカチオン；その他、Ag、Zn、Cu、Co、Fe、Ni、Mn、Ti、Pb、Cr、V、Ru、Y、ランタノイド、アクチノイド等の金属のカチオン；プロトン；等が挙げられる。有機カチオンの具体例としては、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン等のテトラアルキルアンモニウムイオン；トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン等のトリアルキルアンモニウムイオン；その他、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルスルホニウムイオン、トリエチルスルホ

ニウムイオン；等が挙げられる。好ましいカチオンの例として、リチウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンおよびプロトンが挙げられる。

[0059] BP-オキサラト化合物としては、式(1)で表される化合物が好ましく用いられる。なかでも、式(1)で表される $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ が好ましく用いられる。また、式(11)で表されるリチウムビス(オキサラト)ボレート($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)が好ましく用いられる。

[0060] 非水電解液中のBP-オキサラト化合物(例えば $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)の濃度は、例えば、 0.01 mol/L 以上 0.1 mol/L 以下である。好ましくは、 0.02 mol/L 以上 0.06 mol/L 以下である。さらに好ましくは、 0.02 mol/L 以上 0.04 mol/L 以下である。BP-オキサラト化合物の濃度が上記範囲にある場合、本願発明の効果をより発揮することができ、より高い電池性能を実現し得る。

[0061] ここで開示される塩化銅(I)を構成要素とする錯体(塩化銅(I)錯体)は、少なくとも一酸化炭素(分子)および二酸化炭素(分子)を吸着(吸収)可能な錯体である。例えば、塩化銅(I)-ピリジン錯体、塩化銅(I)-N、N、N'、N'-テトラメチル-1、2-エタンジアミン錯体、塩化銅(I)-メチルピリジン錯体等が挙げられる。塩化銅(I)-ピリジン錯体が好ましく用いられる。塩化銅(I)-ピリジン錯体は、常温(例えば 20°C ~ 30°C)において一酸化炭素(CO)や二酸化炭素(CO_2)等のガスを吸収(吸着)することができ、 70°C 以上になると吸収(吸着)したガスを放出することができる。非水電解液中の塩化銅(I)錯体(例えば塩化銅(I)-ピリジン錯体)の濃度は、例えば、 0.01 mol/L 以上 1 mol/L である。好ましくは、 0.1 mol/L 以上 0.8 mol/L 以下である。塩化銅(I)錯体の濃度が上記範囲にある場合、BP-オキサラト化合物の分解に基づいて発生する CO や CO_2 を十分に吸収(吸着)することができる。また、非水電解液中の塩化銅(I)錯体の濃度は、オキサラト錯体化合物 1 mol/L 当たり少なくとも 16 mol/L であることが好ましい。これにより、BP-オキサラト化合物の分解に基づいて発生するほぼす

すべてのCOやCO₂は、塩化銅（I）錯体に吸収（吸着）されることとなる。

[0062] 上記非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の非プロトン性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）等のカーボネート類が例示される。かかる有機溶媒は、一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。

また、上記支持塩（リチウム化合物）としては、例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、Li(CF₃SO₂)₂N、LiBF₄、LiCF₃SO₃等のリチウム塩が例示される。かかる支持塩は、一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。特にLiPF₆が好ましい。支持塩の濃度は特に制限されないが、極端に低すぎると非水電解液に含まれる電荷担体（典型的にはリチウムイオン）の量が不足し、イオン伝導性が低下する傾向がある。またかかる濃度が極端に高すぎると、室温以下の温度域（例えば0℃～30℃）において非水電解液の粘度が高くなり、イオン伝導性が低下する傾向がある。このため、該支持塩の濃度は例えば、0.1 mol/L以上（例えば0.8 mol/L以上）であって、2 mol/L以下（例えば1.5 mol/L以下）とすることが好ましい。

[0063] 上記ガス発生剤としては、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得る化合物（即ち、酸化電位がリチウムイオン二次電池（密閉型非水電解質二次電池）の作動電圧以上であって、該電池が過充電状態となった場合に分解してガスを発生するような化合物）であれば、同様の用途で用いられているもののなかから一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。具体的には、ビフェニル化合物、アルキルビフェニル化合物、シクロアルキルベンゼン化合物、アルキルベンゼン化合物、有機リン化合物、フッ素原子置換芳香族化合物、カーボネート化合物、環状カルバメート化合物、脂環式炭化水素等の芳香族化合物が挙げられる。より具体的な化

物（および該化合物の有する酸化電位（ $v.s. Li/Li^+$ ））としては、ビフェニル（4.5 V）、シクロヘキシルベンゼン（4.6 V）、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン（4.8 V）、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン（4.8 V）等が例示される。なかでもシクロヘキシルベンゼンやビフェニルを好ましく用いることができる。

[0064] ガス発生剤の添加量は特に限定されないが、極端に少なすぎる場合は過充電時におけるガス発生量が少なくなり、電流遮断機構が正常に作動しない虞がある。また信頼性を重視するあまり過剰量を添加すると電池性能が低下する虞がある。従って、非水電解液100質量%に対するガス発生剤の添加量は、0.1質量%以上（典型的には0.5質量%以上、例えば1質量%以上）であって、10質量%以下（典型的には5質量%以下、例えば4質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下）とすることが好ましい。ガス発生剤の添加量を上記範囲とすることで、高い信頼性と優れた電池性能とを両立させることができる。なお、ガス発生剤としてシクロヘキシルベンゼン（CHB）およびビフェニル（BP）を用いる場合には、シクロヘキシルベンゼンの非水電解液に対する添加量〔質量%〕をAとし、ビフェニルの非水電解液に対する添加量〔質量%〕をBとしたときの比であるA/Bが1～4（例えばA/Bは3）であることが好ましい。A/Bが上記範囲にある場合には、電池ケース内の圧力上昇時にはシクロヘキシルベンゼンおよびビフェニルの分解に基づくガスが良好に発生するため、電流遮断機構を迅速に作動させることができる。

[0065] 本実施形態に係る組立体70は、図2に示すように、正極64および負極84を含む積層若しくは捲回された電極体（捲回電極体）50と、非水電解液とを備える初期充電前の非水電解液二次電池組立体70である。非水電解液は、リンおよびホウ素の少なくとも一方を構成元素として含有するオキサラト錯体化合物と、少なくとも一酸化炭素および二酸化炭素を吸着可能な塩化銅（I）を構成要素とする錯体と、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得るガス発生剤と、を少なくとも含んでいる。

[0066] 《初期充電工程（S40）》

次に、初期充電工程（S40）について説明する。本実施形態においては、組立体70に対して所定の充電電圧まで初期充電を行うことによって、BP-オキサト化合物由来の被膜を負極合材層86中の負極活物質の表面に形成する。

[0067] 本工程では、例えば、組立体70に対して凡そ0.1C～2Cの充電レートで電池使用時の上限電圧（例えば3.7V～4.1V）まで充電を行う。この初回充電中に、BP-オキサト化合物が分解され、BP-オキサト化合物由来の被膜が負極合材層86中の負極活物質の表面に形成される。BP-オキサト化合物の分解により電池ケース15内にはCOやCO₂が発生するが、非水電解液中には塩化銅（I）錯体が含まれているため、発生したCOやCO₂は塩化銅（I）錯体に吸収（吸着）される。これにより、電池ケース15の内圧の上昇を抑制することができる。この結果、COやCO₂の発生に伴う電池ケース15の形状（特に厚み方向の形状）の変形は防止される。従って、充放電工程の後に電池ケース15内で発生したガスを抜く必要がない。組立体70に対して上記充電を行った後に、凡そ0.1C～2Cの放電レートで所定の電圧（例えば3V～3.2V）まで放電を行う。また、上記充放電を複数回（例えば3回）繰り返すことが好ましい。このように組立体70に対して充放電処理を行うことによって該組立体70は使用可能な電池、即ちリチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）10となる（図1及び図2参照）。なお、「1C」とは正極の理論容量より予測した電池容量（Ah）を1時間で充電できる電流量を意味する。

[0068] 次に、ここで開示される製造方法によって製造されたりチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）10について説明する。

[0069] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10は、図2に示すように、正極64および負極84とセパレータ90を含む積層若しくは捲回された電極体（ここでは捲回電極体）50と、非水電解液と、電極体50と非水電解液とを収容する電池ケース15とを備えている。非水電解液中には、少なくとも

も一酸化炭素および二酸化炭素を吸着可能な塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体（例えば塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体）と、上記充放電工程において分解されなかったBP-オキサト化合物が残存し得る。正極64は、正極集電体62と、該正極集電体62の表面上に形成された少なくとも正極活物質を含む正極合材層66と、を備えている。負極84は、負極集電体82と、該負極集電体82の表面上に形成された少なくとも負極活物質を含む負極合材層86と、を備えている。

[0070] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10は、上記初期充電工程S40において、BP-オキサト化合物の還元分解によって生じたCOやCO₂を吸収（吸着）した塩化銅（Ⅰ）錯体を非水電解液中に含んでいる。このため、電池ケース15の内圧の上昇は抑制されており、電池ケース15の形状（特に厚み方向の形状）の変形は防止されている。また、負極活物質の表面には、リンおよびホウ素の少なくとも一方を含む被膜が好ましい態様で形成されているため、かかるリチウムイオン二次電池10は優れた電池特性を示す。なお、被膜に含まれるリン（P）又はホウ素（B）の量は、被膜をICP（高周波誘導結合プラズマ）発光分析、イオンクロマトグラフィ等により分析することによって把握することができる。さらに、リチウムイオン二次電池10の電池電圧が所定の電池電圧を超えたときには、非水電解液中のガス発生剤が分解され、生じたガスによって電池ケース15内の内圧が高まることによって電流遮断機構31が作動される。このとき、非水電解液中の塩化銅（Ⅰ）錯体に吸着されているCOやCO₂は塩化銅（Ⅰ）錯体から電池ケース15内に放出されることとなる。このため、リチウムイオン二次電池10の電池電圧が所定の電池電圧を超えたときに電池ケース15内に存在し得るガス量は増加し、電流遮断機構31を迅速に作動させることができる。

[0071] 次に、上記リチウムイオン二次電池10を単電池とし、該単電池を複数備えてなる組電池（典型的には複数の単電池が直列に接続されてなる組電池）200の一例を説明する。本実施形態に係る単電池10では、ガスの発生に伴う電池ケース15の形状（特に厚み方向の形状）の変形が防止されている

ため、予め設定している拘束力で組電池 200 を安定して構築することができる。

図 4 に示すように、この組電池 200 は、複数個（典型的には 10 個以上、好ましくは 40 ～ 80 個程度、例えば 50 個）のリチウムイオン二次電池（単電池） 10 を、それぞれの正極端子 60 および負極端子 80 が交互に配置されるように一つずつ反転させつつ、電池ケース 15 の幅広な面が対向する方向（積層方向）に配列されている。当該配列された単電池 10 間には、所定形状の冷却板 110 が挟み込まれている。この冷却板 110 は、使用時に各単電池 10 内で発生する熱を効率よく放散させるための放熱部材として機能するものであって、好ましくは単電池 10 間に冷却用流体（典型的には空気）を導入可能な形状（例えば、長方形の冷却板の一辺から垂直に延びて対向する辺に至る複数の平行な溝が表面に設けられた形状）を有する。熱伝導性の良い金属製もしくは軽量で硬質なポリプロピレンその他の合成樹脂製の冷却板が好適である。

[0072] 上記配列させた単電池 10 および冷却板 110 の両端には、一対のエンドプレート（拘束板） 120、120 が配置されている。また、上記冷却板 110 とエンドプレート 120 との間には、長さ調整手段としてのシート状スペーサ部材 150 を一枚又は複数枚挟み込んでいてもよい。上記配列された単電池 10、冷却板 110 およびスペーサ部材 150 は、両エンドプレート 120、120 の間を架橋するように取り付けられた締め付け用の拘束バンド 130 によって、該積層方向に所定の拘束圧が加わるように拘束されている。より詳しくは、拘束バンド 130 の端部をビス 155 によりエンドプレート 120 に締付且つ固定することによって、上記単電池等は、その配列方向に所定の拘束圧が加わるように拘束されている。これにより、各単電池 10 の電池ケース 15 の内部に收容されている捲回電極体 50 にも拘束圧がかかる。本実施形態の単電池 10 では、電池ケース 15 の形状の変形が防止されているため、各単電池 10 には実質的に同一の拘束圧が加わっている。そして、隣接する単電池 10 間において、一方の正極端子 60 と他方の負極端

子80とが、接続部材（バスバー）140によって電氣的に接続されている。このように各単電池10を直列に接続することにより、所望する電圧の組電池200が構築されている。

[0073] 以下、本発明に関する実施例を説明するが、本発明をかかる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。

[0074] [試験例1]

<例1>

[正極の準備]

正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ と、導電材としてのアセチレンブラック（AB）と、結着剤としてのPVDFとの質量比が90：8：2となるように秤量し、これら材料をNMPに分散させてペースト状の正極合材層形成用組成物を調製した。該組成物を厚さ $15\mu\text{m}$ の正極集電体（アルミニウム箔）上に片面当たり塗布量 $25\text{mg}/\text{cm}^2$ で塗布して乾燥させた後、プレス処理を行って正極集電体上に合材密度が $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ の正極合材層が形成されたシート状の正極Aを作製した。

[0075] [負極の準備]

天然黒鉛と、結着剤としてのSBRと、増粘材としてのCMCとの質量比が98：1：1となるように秤量し、これら材料をイオン交換水に分散させてペースト状の負極合材層形成用組成物を調製した。該組成物を厚さ $10\mu\text{m}$ の負極集電体（銅箔）上に片面当たり塗布量 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 塗布して乾燥させた後、プレス処理を行って負極集電体上に合材密度が $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 負極合材層が形成されたシート状の負極Aを作製した。

[0076] [セパレータの準備]

多孔質ポリエチレン層の両面に多孔質ポリプロピレン層が形成された三層構造のセパレータAを準備した。セパレータAの厚みは $20\mu\text{m}$ 、セパレータAの長手方向の長さは 1334mm 、セパレータAの幅方向の長さは 61mm であった。

[0077] [リチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）の作製]

上記準備した正極Aと負極Aとの間にセパレータAを介在させて楕円状に捲回して例1に係る捲回電極体を作製した。この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、縦75mm、幅120mm、厚さ15mm、ケースの厚み1mmのアルミ製電池ケース内に該捲回電極体を収容した。次いで、上記電池ケース内に例1に係る非水電解液を注入して例1に係る組立体を作製した。例1に係る非水電解液は、ECとDMCとEMCとの体積比が3:4:3の非水溶媒に、添加剤として $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と、塩化銅(I)-ピリジン錯体と、支持塩として LiPF_6 とを溶解させたものを使用した。例1に係る非水電解液中の $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度は 0.0125mol/L であり、塩化銅(I)-ピリジン錯体の濃度は、 0.12mol/L であり、 LiPF_6 の濃度は 1mol/L であった。注入後に、例1に係る組立体に対して初回充放電を行った。即ち、 25°C の温度条件下、 1C (4A)の充電レートで4.1Vまで定電流定電圧で充電を行い10分間の休止の後、 1C (4A)の放電レートで3Vまで定電流で放電を行い10分間の休止をした。このようにして、負極活物質の表面に $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 由来の被膜が形成された負極を備える、例1に係るリチウムイオン二次電池を作製した。

[0078] <例2～例40>

電池ケース内に注入する非水電解液中の $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度および塩化銅(I)-ピリジン錯体の濃度を表1に示すものに変更した他は例1と同様にして、例2～例40に係る組立体およびリチウムイオン二次電池を作製した。なお、例8、16、24、32および40に係る非水電解液には、塩化銅(I)-ピリジン錯体を添加しなかった。

[0079]

[表1]

表 1

例	$\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 濃度 [mol/L]	塩化銅(I) - ピリジン錯体 濃度 [mol/L]	ガス発生量 [mL]
1	0.0125	0.12	0.7
2	0.0125	0.2	0.33
3	0.0125	0.3	0.33
4	0.0125	0.4	0.26
5	0.0125	0.5	0.26
6	0.0125	0.6	0.32
7	0.0125	0.7	0.22
8	0.0125	0	1.26
9	0.025	0.12	1.31
1 0	0.025	0.2	0.89
1 1	0.025	0.3	0.66
1 2	0.025	0.4	0.44
1 3	0.025	0.5	0.31
1 4	0.025	0.6	0.24
1 5	0.025	0.7	0.21
1 6	0.025	0	2.18
1 7	0.0375	0.12	2.78
1 8	0.0375	0.2	2.37
1 9	0.0375	0.3	1.7
2 0	0.0375	0.4	1.17
2 1	0.0375	0.5	0.94
2 2	0.0375	0.6	0.36
2 3	0.0375	0.7	0.315
2 4	0.0375	0	3.74
2 5	0.05	0.12	3.85
2 6	0.05	0.2	3.63
2 7	0.05	0.3	2.96
2 8	0.05	0.4	2.56
2 9	0.05	0.5	1.93
3 0	0.05	0.6	1.22
3 1	0.05	0.7	1.04
3 2	0.05	0	4.85
3 3	0.075	0.12	6.11
3 4	0.075	0.2	5.85
3 5	0.075	0.3	5.07
3 6	0.075	0.4	4.63
3 7	0.075	0.5	3.78
3 8	0.075	0.6	3.7
3 9	0.075	0.7	3
4 0	0.075	0	6.97

[0080] [ガス発生量の測定]

上記作製した例1～例40に係る組立体について、アルキメデス法にて各組立体の体積を測定した。その後、初回充放電後の例1～例40に係るリチウムイオン二次電池について、アルキメデス法にて電池の体積を測定した。そして、初回充放電後の各例に係るリチウムイオン二次電池の体積A [mL] から、各例に係る組立体の体積B [mL] をそれぞれ差し引いて、初回充放電後におけるガス発生量 (A - B) [mL] を算出した。測定結果を表1に示す。また、初回充放電後におけるガス発生量 [mL] とガス吸着剤 [mmol/g] との関係を図6に示す。なお、アルキメデス法とは、測定対象物（本例では、組立体とリチウムイオン二次電池）を、媒液（例えば、蒸留水やアルコール等）に浸漬し、測定対象物が受ける浮力を測定することにより、該測定対象物の体積を求める手法である。

[0081] 表1および図6に示すように、非水電解液中に塩化銅 (I) - ピリジン錯体を添加することによって、ガス発生量が減少していることが確認された。すなわち、非水電解液中に塩化銅 (I) - ピリジン錯体を添加することによって、電池ケースの内圧の上昇が抑制されていることが確認された。これは、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の分解に基づいて発生したCOやCO₂が塩化銅 (I) - ピリジン錯体に吸着（吸収）されたからである。

また、上記アルミ製電池ケースを備える電池では、ガス発生量が2.2 mLを超えると、電池ケースの形状（特に厚み方向の形状）が変形してしまい、該電池を複数個使用して予め設定した拘束力で組電池を構築することは困難であった。このため、該アルミ製電池ケース内に注入する非水電解液中の $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度は0.025 mol/L以下である必要があった。しかしながら、非水電解液中にCa[N(SO₂CF₃)₂]を添加することによって、電池ケース内に注入する非水電解液中の $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度を0.025 mol/Lよりもさらに高くしても電池ケース内には少量のガスしか存在せず、電池ケースの内圧の上昇を抑えることができることが確認された。

[0082] [試験例2]

<例 4 1 ～例 4 6>

電池ケース内に注入する非水電解液中の塩化銅 (I) - ピリジン錯体の濃度を 0.2 mol/L とし、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度を表 2 に示すものに変更した他は例 1 と同様にして、例 4 1 ～例 4 6 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。なお、例 4 6 に係る非水電解液には、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ を添加しなかった。

[0083] [表2]

表 2

例	$\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 濃度 [mol/L]	塩化銅(I) - ピリジン錯体 濃度 [mol/L]	容量維持率 [%]	初期 反応抵抗 [Ω]	保存後 反応抵抗 [Ω]
4 1	0.02	0.2	88	0.62	0.61
4 2	0.03	0.2	88.5	0.63	0.61
4 3	0.04	0.2	88.8	0.65	0.59
4 4	0.05	0.2	87.5	0.77	0.59
4 5	0.07	0.2	87	0.99	0.61
4 6	0	0.2	86	0.73	0.82

[0084] [初期反応抵抗測定]

上記のように作製した例 4 1 ～例 4 6 に係るリチウムイオン二次電池に対して、 25°C の温度条件下において適当なコンディショニング処理 (0.1 C の充電レートで 4.1 V まで定電流定電圧で充電する操作と、 0.1 C の放電レートで 3.0 V まで定電流定電圧放電させる操作を 3 回繰り返す初期充放電処理) を行った後、SOC 40% の充電状態に調整した。そして、例 2 9 ～例 3 4 のリチウムイオン二次電池に対して -30°C の温度条件下、周波数 $0.001 \text{ Hz} \sim 100000 \text{ Hz}$ にて交流インピーダンス測定を行い、得られた $\text{Cole} - \text{Cole}$ プロットの $0.01 \text{ Hz} \sim 30 \text{ Hz}$ における円弧 (半円) の直径を測定し、その値を初期反応抵抗 [Ω] とした。得られた抵抗値を表 2 および図 7 に示す。

[0085] [保存後反応抵抗測定]

上記初期反応抵抗を測定した後の例 4 1 ～例 4 6 に係るリチウムイオン二次電池について、SOC 90% に調整した後、 60°C の温度条件下で 30 日

間保存した。保存後の例4 1～例4 6に係るリチウムイオン二次電池をSOC 40%に調整した後、 -30°C の温度条件下、周波数 $0.001\text{ Hz} \sim 100000\text{ Hz}$ にて交流インピーダンス測定を行い、得られたCole-Coleプロットの $0.01\text{ Hz} \sim 30\text{ Hz}$ における円弧（半円）の直径を測定し、その値を保存後反応抵抗 $[\Omega]$ とした。得られた抵抗値を表2および図7に示す。

[0086] [容量維持率測定]

上記例4 1～例4 6に係るリチウムイオン二次電池について、 60°C の温度条件下で30日間保存した後の容量維持率 $[\%]$ を測定した。まず、 25°C の温度条件下、上記例4 1～例4 6に係るリチウムイオン二次電池を1Cの充電レートで4.1Vまで定電流定電圧を3時間行い、10分間休止した。次に、 $1/3\text{ C}$ の放電レートで3Vまで定電流放電を6時間行い、10分間休止した。更に、 $1/3\text{ C}$ の放電レートで3Vまで定電流定電圧放電を4時間行い、10分間休止した。このときに得られる容量を初期電池容量とした。次に、初期電池容量を測定した各リチウムイオン二次電池について、SOC 90%に調整した後、 60°C の温度条件下で30日間保存した。保存後の例4 1～例4 6に係るリチウムイオン二次電池について、上記初期電池容量を測定した方法と同様の方法で、保存後の電池容量（保存後電池容量）を測定した。ここで、次式： $\{(\text{保存後電池容量}) / (\text{初期電池容量})\} \times 100$ ；を、30日保存後の容量維持率 $[\%]$ とした。測定結果を表2および図8に示す。

[0087] 表2および図7に示すように、初期反応抵抗については、非水電解液中に含まれる $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度が $0.02\text{ mol/L} \sim 0.04\text{ mol/L}$ の場合に低い値を示すことが確認された。また、保存後反応抵抗については、非水電解液中に含まれる $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度が 0.02 mol/L 以上の場合に低い値を示すことが確認された。また、表2および図8に示すように、容量維持率については、非水電解液中に含まれる $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度が $0.02\text{ mol/L} \sim 0.04\text{ mol/L}$ の場合に高い値を

示すことが確認された。以上より、非水電解液中に含まれる $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度が $0.02\text{ mol/L} \sim 0.04\text{ mol/L}$ のときに、高い電池性能を示すことが確認された。

[0088] [試験例3]

<例47>

[リチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）の作製]

上記準備した正極Aと負極Aとの間にセパレータAを介在させて楕円状に捲回して例47に係る捲回電極体を作製した。この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、縦75mm、幅120mm、厚さ15mm、ケースの厚み1mmのアルミ製電池ケース内に該捲回電極体を収容した。電池ケースの開口部付近に、該電池ケースの内圧が $7.7 \times 10^5\text{ Pa}$ を超えたときに作動する圧力作動型の電流遮断機構を設置したものを用いた。次いで、上記電池ケース内に例47に係る非水電解液を注入して例47に係る組立体を作製した。例47に係る非水電解液は、ECとDMCとEMCとの体積比が3:4:3の非水溶媒に、添加剤として $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と、塩化銅(I)-ピリジン錯体と、支持塩として LiPF_6 と、ガス発生剤としてビフェニル(BP)とシクロヘキシルベンゼン(CHB)を溶解させたものを使用した。例47に係る非水電解液中の $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度は 0.025 mol/L であり、塩化銅(I)-ピリジン錯体の濃度は、 0.2 mol/L であり、 LiPF_6 の濃度は 1 mol/L であった。例47に係る非水電解液100質量%に対して、ビフェニルを2質量%、シクロヘキシルベンゼンを2質量%添加した。注入後に、例47に係る組立体に対して初回充放電を行った。即ち、25℃の温度条件下、1C(4A)の充電レートで4.1Vまで定電流定電圧で充電を行い10分間の休止の後、1C(4A)の放電レートで3Vまで定電流で放電を行い10分間の休止をした。このようにして、負極活物質の表面に $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 由来の被膜が形成された負極を備える、例47に係るリチウムイオン二次電池を作製した。

[0089] <例 4 8～例 5 1>

電池ケース内に注入する非水電解液中の塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体の濃度と、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の濃度と、ガス発生剤の添加量とを表 3 に示すものに変更した他は例 4 7 と同様にして、例 4 8～例 5 1 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。なお、例 4 9 に係るリチウムイオン二次電池については、1 g のセパレータ A に対して 1 mmol の塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体を担持させた。セパレータ A の質量は 1.55 g であった。

[0090] [表 3]

表 3

例	$\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 濃度 [mol/L]	塩化銅(Ⅰ)- ピリジン錯体 濃度 [mol/L]	塩化銅(Ⅰ)- ピリジン錯体 担持量 [mmol/g]	ガス発生剤		CID 作動時の SOC [%]
				BP [質量%]	CHB [質量%]	
4 7	0.025	0.2	—	2	2	137
4 8	0.025	0.2	—	1	1	149
4 9	0.025	—	1	2	2	144
5 0	0.025	—	—	2	2	155
5 1	0.025	0.2	—	—	—	—

[0091] [過充電試験]

上記作製した例 4 7～例 5 1 に係るリチウムイオン二次電池に適当なコンディショニング処理（例えば、正極理論容量の $1/10\text{C}$ の充電レートで 3 時間の定電流（CC）充電を行い、さらに $1/3\text{C}$ の充電レートで 4.1 V まで定電流で充電する操作と、 $1/3\text{C}$ の放電レートで 3.0 V まで定電流放電させる操作とを 2～3 回繰り返す初期充放電処理）を行った後、SOC 100% の充電状態に調整した。上記調整後の各リチウムイオン二次電池に対して、25℃の温度条件下において、1C の充電レートで SOC 200% を上限として SOC 160% まで定電流充電を行い（即ち、充電が完了した後のリチウムイオン二次電池に強制的に充電電流を流し続ける試験である。）各電池の電流遮断機構（CID）が作動したときの SOC を確認した。その結果を表 3 および図 9 に示す。なお、例 5 1 に係るリチウムイオン二次電池では、電流遮断機構が作動する前に不具合（熱暴走による発煙）が発生し

た。

[0092] 表3および図9に示すように、例50に係る塩化銅(I) - ピリジン錯体を含まないリチウムイオン二次電池では、SOCが155%以上にならないと電流遮断機構が作動しないことが確認された。一方、例47に係る非水電解液中に塩化銅(I) - ピリジン錯体を含むリチウムイオン二次電池では、SOCが137%ときに電流遮断機構が作動し、SOCが140%以下の電流遮断機構の作動を実現することができた。例47と例49に係るリチウムイオン二次電池によると、塩化銅(I) - ピリジン錯体をセパレータに担持させるよりも非水電解液中に添加した場合に、電流遮断機構がより早く作動することが確認された。また、例48に係る非水電解液中に塩化銅(I) - ピリジン錯体を含むリチウムイオン二次電池では、ガス発生剤の添加量が例50に係るリチウムイオン二次電池と比較して半分であるにもかかわらず、SOCが149%ときに電流遮断機構が作動することが確認された。すなわち、非水電解液中に塩化銅(I) - ピリジン錯体を含むリチウムイオン二次電池では、従来のリチウムイオン二次電池と比較して、ガス発生剤の添加量を減少させることができる。なお、例51に係るリチウムイオン二次電池では、電流遮断機構が作動する前に不具合(熱暴走による発煙)が発生した。

[0093] 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、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明に係る製造方法によって得られる非水電解液二次電池は、電池抵抗の低減を実現すると共に、電池ケース内の圧力上昇時において十分なガス量の発生が確保された信頼性の高いものであることから、特に自動車等の車両に搭載される駆動用電源として好適に使用し得る。従って本発明は、図5に模式的に示すように、かかる非水電解液二次電池10(典型的には当該電池10を複数個直列接続してなる組電池200)を電源として備える車両(典

型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車、燃料自動車のよう
な電動機を備える自動車） 1 0 0 を提供する。

符号の説明

- [0095] 1 0 リチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）
3 1 電流遮断機構
4 0 安全弁
5 0 捲回電極体
6 2 正極集電体
6 4 正極
6 6 正極合材層
7 0 組立体
8 2 負極集電体
8 4 負極
8 6 負極合材層
9 0 セパレータ

請求の範囲

- [請求項1] 非水電解液二次電池であって、
正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極を有する電極体と、非水電解液と、前記電極体と前記非水電解液とを収容する電池ケースと、を備えており、
前記非水電解液は、少なくとも一酸化炭素および二酸化炭素を吸着可能な塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体を含み、
前記負極活物質の表面には、リンおよびホウ素の少なくとも一方を含む被膜が形成されている、非水電解液二次電池。
- [請求項2] 前記塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体は、塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体である、請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項3] 前記非水電解液は、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得るガス発生剤をさらに含み、
前記電池ケースは、前記ガスの発生に伴って前記電池ケース内の圧力が上昇した際に作動する電流遮断機構を備える、請求項1又は2に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項4] 正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極を有する電極体と、非水電解液と、前記電極体および前記非水電解液を収容する電池ケースと、を備える非水電解液二次電池の製造方法であって、
正極活物質を含む正極及び負極活物質を含む負極を準備すること、
前記準備した正極及び負極を用いて電極体を作製すること、
前記電極体を電池ケース内に収容し、リンおよびホウ素の少なくとも一方を構成元素として含有するオキサト錯体化合物と、少なくとも一酸化炭素および二酸化炭素を吸着可能な塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体と、を含む非水電解液を前記電池ケース内に注入して組立体を作製すること、
前記組立体に対して所定の充電電圧まで初期充電を行うこと、
を包含する、非水電解液二次電池の製造方法。

- [請求項5] 前記塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体として、塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体を用いる、請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記非水電解液は、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得るガス発生剤をさらに含み、
前記電池ケースは、前記ガスの発生に伴って前記電池ケース内の圧力が上昇した際に作動する電流遮断機構を備える、請求項4又は5に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記非水電解液中の前記錯体の濃度は、前記オキサト錯体化合物 1 mol/L 当たり少なくとも 16 mol/L である、請求項4から6のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記非水電解液中の前記オキサト錯体化合物の濃度は、 $0.02\text{ mol/L} \sim 0.04\text{ mol/L}$ である、請求項4から7のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記オキサト錯体化合物として、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ を用いる、請求項4から8のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項10] 正極および負極を有する電極体と、非水電解液と、前記電極体と前記非水電解液とを収容する電池ケースと、を備える初期充電前の非水電解液二次電池組立体であって、
前記非水電解液は、リンおよびホウ素の少なくとも一方を構成元素として含有するオキサト錯体化合物と、少なくとも一酸化炭素および二酸化炭素を吸着可能な塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体と、を含む、非水電解液二次電池組立体。
- [請求項11] 前記塩化銅（Ⅰ）を構成要素とする錯体は、塩化銅（Ⅰ）-ピリジン錯体である、請求項10に記載の非水電解液二次電池組立体。
- [請求項12] 前記非水電解液は、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得るガス発生剤をさらに含み、
前記電池ケースは、前記ガスの発生に伴って前記電池ケース内の圧力が上昇した際に作動する電流遮断機構を備える、請求項10又は1

1 に記載の非水電解液二次電池組立体。

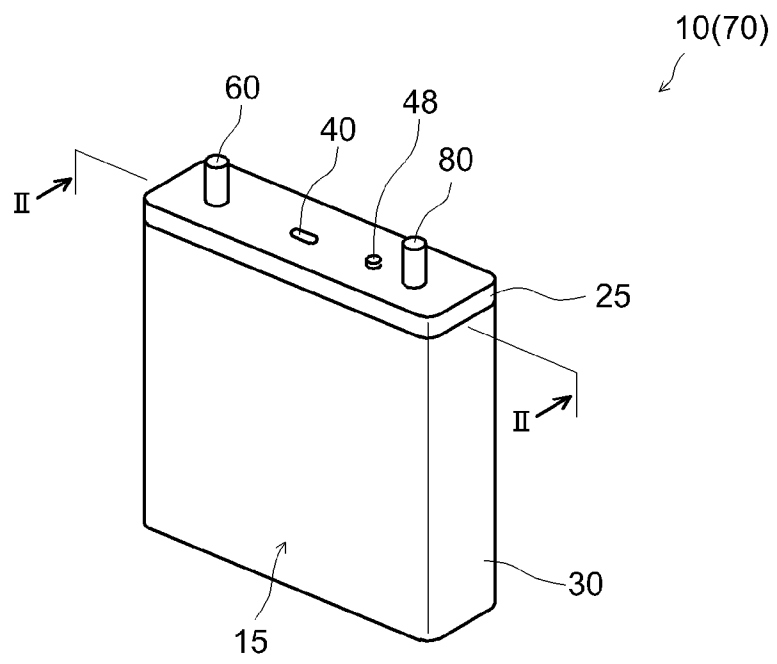
[請求項13] 前記非水電解液中の前記濃度は、前記オキサト錯体化合物 1 mol/L 当たり少なくとも 16 mol/L である、請求項 10 から 12 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池組立体。

[請求項14] 前記非水電解液中の前記オキサト錯体化合物の濃度は、 $0.02 \text{ mol/L} \sim 0.04 \text{ mol/L}$ である、請求項 10 から 13 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池組立体。

[請求項15] 前記オキサト錯体化合物は、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ である、請求項 10 から 14 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池組立体。

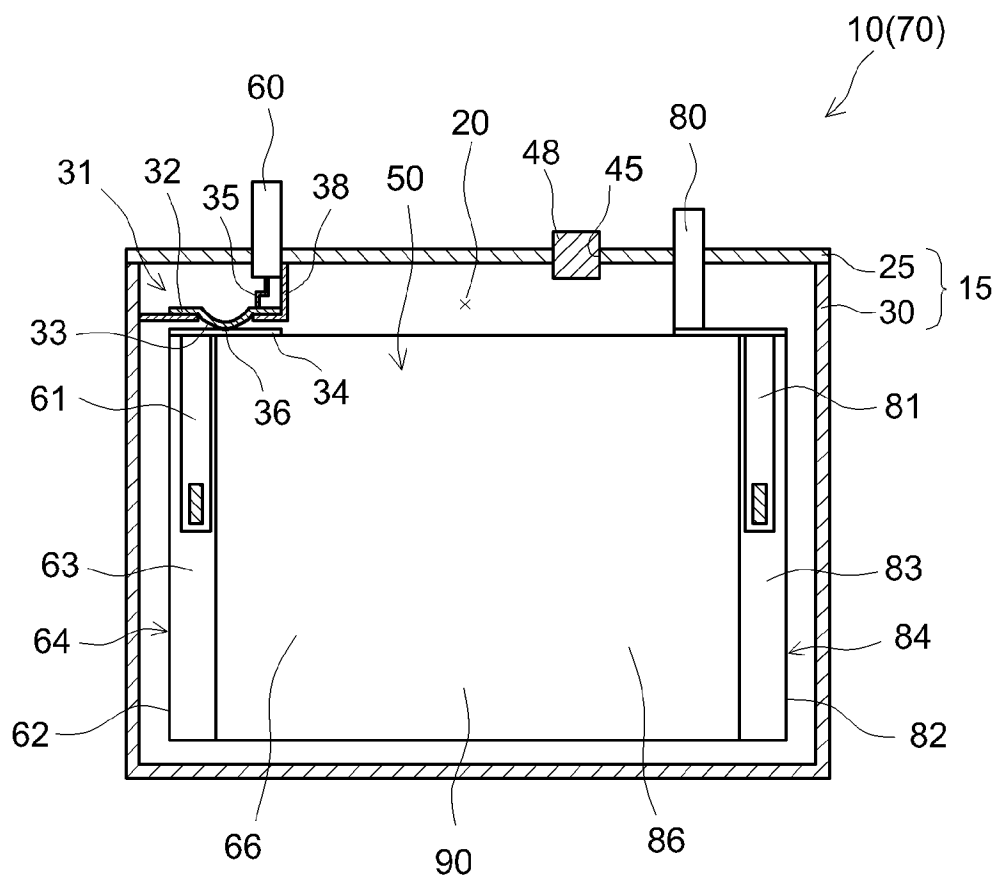
[図1]

FIG.1



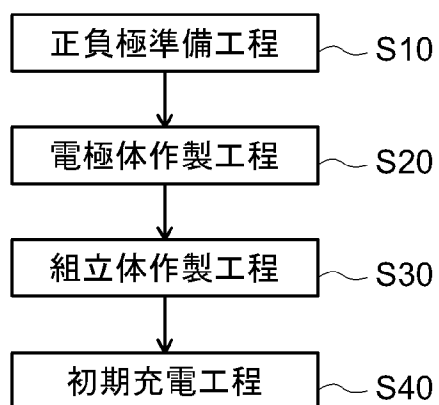
[図2]

FIG.2



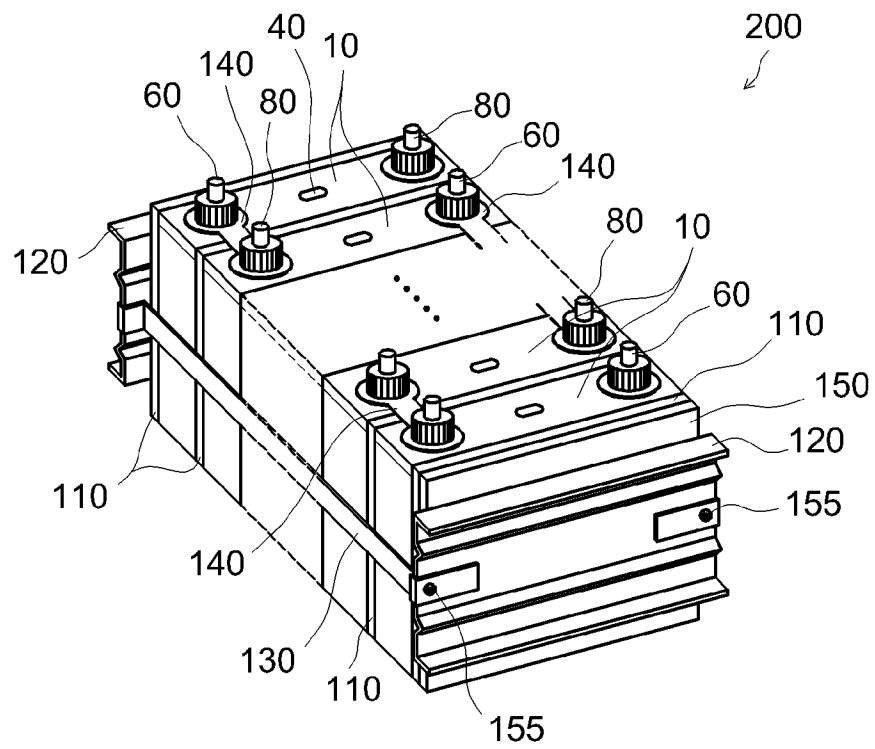
[図3]

FIG.3



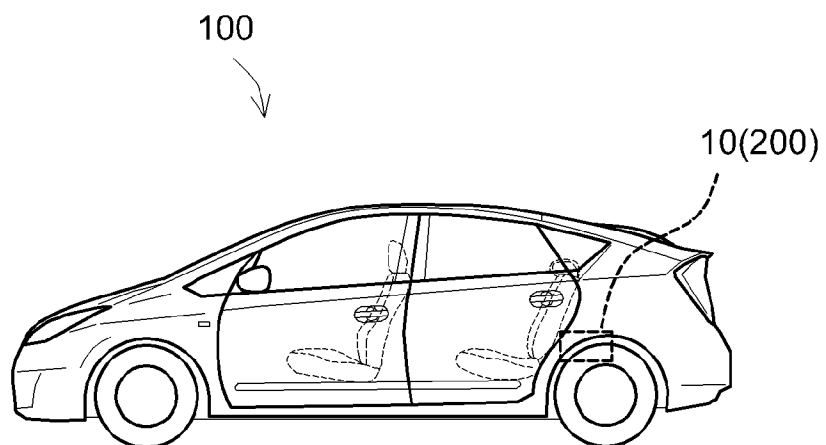
[図4]

FIG.4



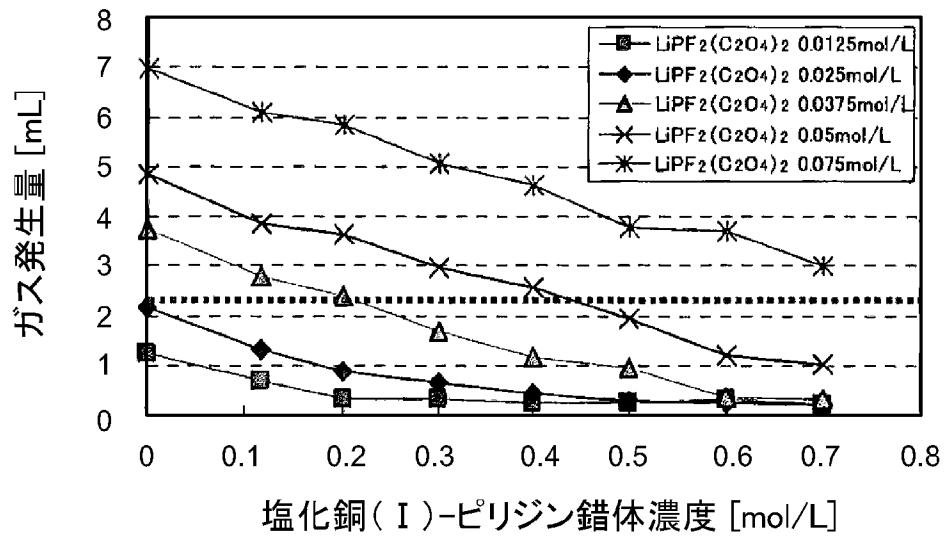
[図5]

FIG.5



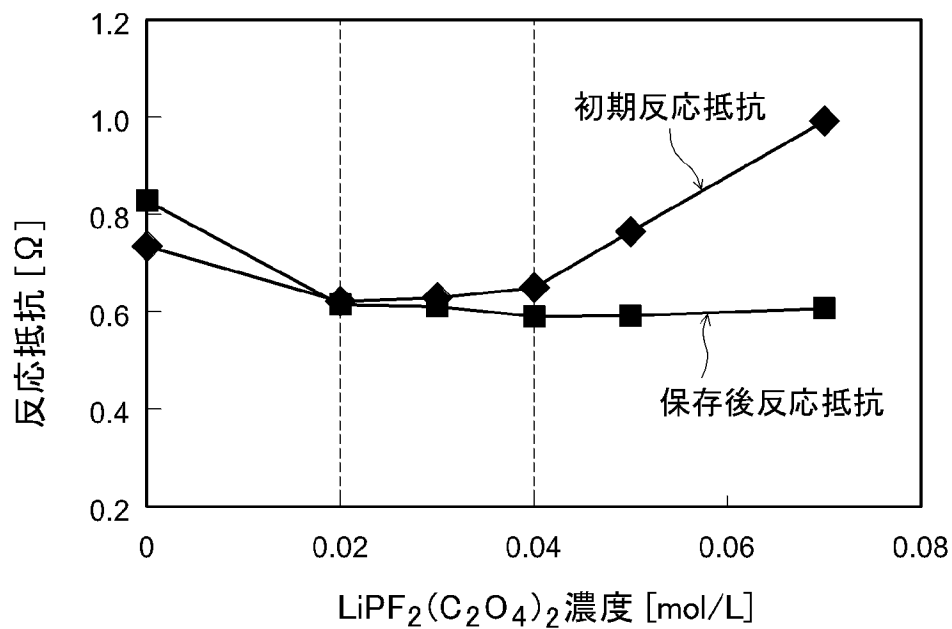
[図6]

FIG.6



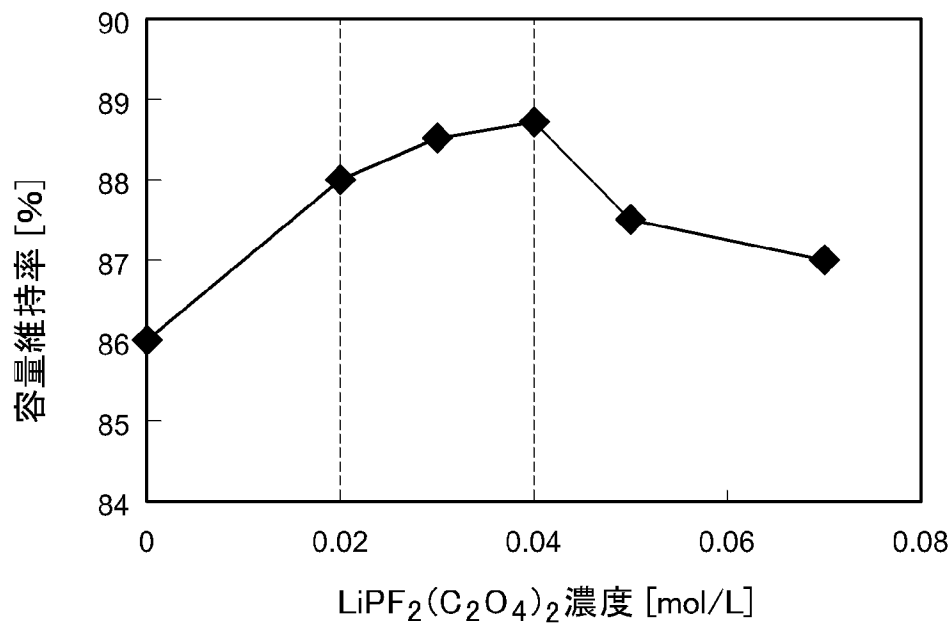
[図7]

FIG.7



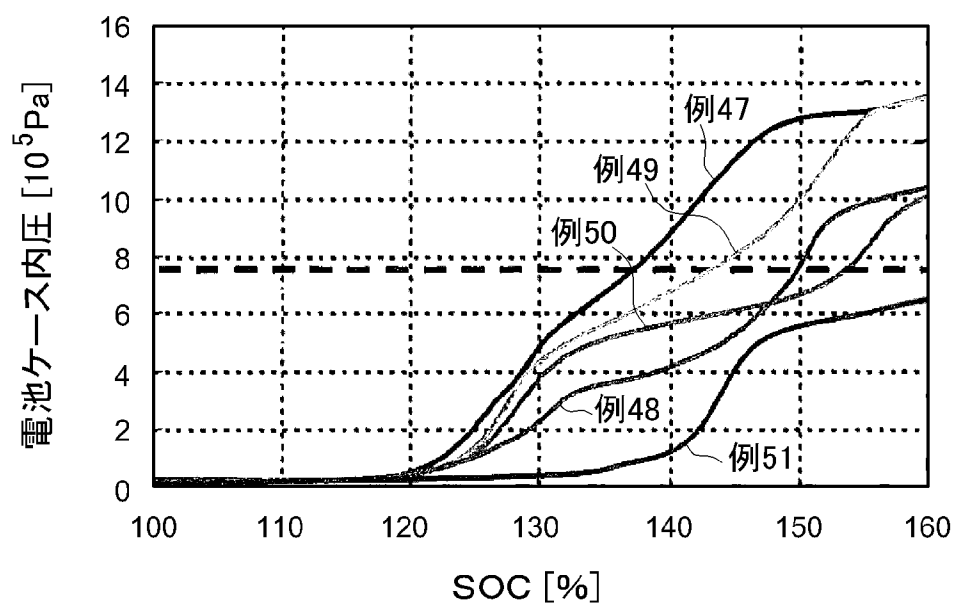
[図8]

FIG.8



[図9]

FIG.9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01M2/34, H01M4/13, H01M10/052, H01M10/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-527495 A (Commissariat a l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives), 27 October 2011 (27.10.2011), claim 1 & US 2011/0151317 A1 & EP 2301093 A & WO 2010/004012 A1	1-15
A	JP 2004-047416 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), claim 1 (Family: none)	1-15
A	JP 2010-198858 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 09 September 2010 (09.09.2010), claim 1 (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2013 (03.12.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080684

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-059489 A (Panasonic Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), claim 1 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/058(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567, H01M2/34, H01M4/13, H01M10/052, H01M10/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-527495 A (コミサリア ア レネルジ ア トミック エ オエネルギー ア ルテルナティヴ) 2011. 10. 27, 請求項 1 & US 2011/0151317 A1 & EP 2301093 A & WO 2010/004012 A1	1-15
A	JP 2004-047416 A (三洋電機株式会社) 2004. 02. 12, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

赤樫 祐樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 4 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-198858 A (株式会社豊田中央研究所) 2010. 09. 09, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2012-059489 A (パナソニック株式会社) 2012. 03. 22, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-15