

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6323723号
(P6323723)

(45) 発行日 平成30年5月16日(2018.5.16)

(24) 登録日 平成30年4月20日(2018.4.20)

(51) Int.Cl.		F I
HO 1 M 10/058 (2010.01)		HO 1 M 10/058
HO 1 M 10/0567 (2010.01)		HO 1 M 10/0567
HO 1 M 4/133 (2010.01)		HO 1 M 4/133
HO 1 M 4/1393 (2010.01)		HO 1 M 4/1393

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-153691 (P2015-153691)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成27年8月3日(2015.8.3)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2017-33803 (P2017-33803A)	(74) 代理人	100117606 弁理士 安部 誠
(43) 公開日	平成29年2月9日(2017.2.9)	(74) 代理人	100136423 弁理士 大井 道子
審査請求日	平成29年2月9日(2017.2.9)	(74) 代理人	100142239 弁理士 福富 俊輔
		(72) 発明者	山崎 裕司 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	橋本 達也 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の製造方法および電池組立体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解液二次電池を製造する方法であって：

負極活物質として炭素材料を含む負極合材層を備える負極と、正極合材層を備える正極とを用意する工程；

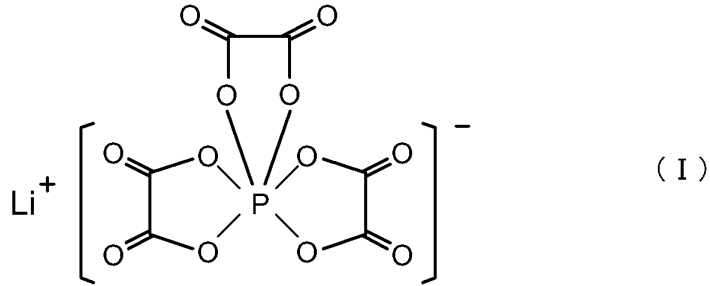
前記正極および前記負極を非水電解液とともに電池ケース内に収容し、電池組立体を構築する工程；および、

前記電池組立体に対して初期充電処理を行う初期充電工程；
を含み、

ここで、

前記非水電解液は、下記式(I)：

【化 1】



10

で表される化合物 (I) を含み、

前記負極合材層の BET 比表面積を X (m^2 / g) とし、前記非水電解液の全量に対する前記化合物 (I) の添加量を Y (質量%) としたときに、以下の関係：

$$\begin{aligned} & 3 \quad X \quad 4 \quad . \quad 3 ; \\ & \frac{1 \quad . \quad 3}{(Y / X)} \quad Y \quad 1 \quad . \quad 5 ; \\ & \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0 \quad . \quad 3 \quad 5 ; \end{aligned}$$

を満たす、非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 2】

非水電解液二次電池を構築するための初期充電前の電池組立体であって、

負極活物質として炭素材料を含む負極合材層を備える負極と、

正極合材層を備える正極と、

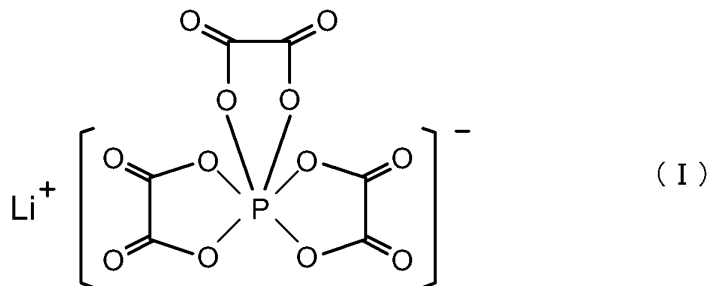
非水電解液と、

前記正極と前記負極と前記非水電解液とを収容した電池ケースと

を備え、

前記非水電解液は、下記式 (I) :

【化 2】



30

で表される化合物 (I) を含み、

前記負極合材層の BET 比表面積を X (m^2 / g) とし、前記非水電解液の全量に対する前記化合物 (I) の添加量を Y (質量%) としたときに、以下の関係：

$$\begin{aligned} & 3 \quad X \quad 4 \quad . \quad 3 \\ & \frac{1 \quad . \quad 3}{(Y / X)} \quad Y \quad 1 \quad . \quad 5 ; \\ & \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0 \quad . \quad 3 \quad 5 ; \end{aligned}$$

40

を満たす、電池組立体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池の製造方法ならびに当該電池を構築するための初期充電前の電池組立体に関する。

【背景技術】

【0002】

50

リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池では、初期充電の際に非水電解液の一部が分解され、負極の表面にその分解物を含む保護皮膜（Solid Electrolyte Interface 膜：SEI膜）が形成される。かかるSEI膜によって負極と非水電解液との界面が安定化され、電池の耐久性（例えばサイクル特性）が向上し得る。これに関連する先行技術文献として特許文献1が挙げられる。例えば特許文献1には、非水電解液にフルオロ酸塩添加剤を含ませることで負極の表面にフルオロ酸塩由来の成分を含んだSEI膜を形成し、電池の耐久性を向上し得ることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

10

【特許文献1】特開2011-187440号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、本発明者らの検討によれば、上記技術を例えば10年以上の長期にわたって高い入出力密度や容量維持率を求められる電池（例えば車載用電池）に適用する場合、更なる改善の余地が認められた。すなわち、上記SEI膜は電池を使用し続けるうちに劣化したり負極表面から剥離したりすることがあり、SEI膜を長期にわたって安定的に維持することは難しい。また、SEI膜の劣化した箇所では新たなSEI膜が形成される。その際、典型的には非水電解液が消費され、これによって電池容量が低下し得る。したがって、電池の使用期間が長くなればなるほど、抵抗が増大したり容量維持率が低下したりする課題がある。一方で、例えば抵抗の増大を抑制するような設計にすると、初期特性（例えば初期抵抗）が低下することがある。つまり、電池の初期特性と耐久性とを両立することは困難である。

20

【0005】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、優れた電池特性を長期にわたって維持発揮し得る非水電解液二次電池の製造方法を提供することである。関連する他の目的は、当該電池を構築するための電池組立体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

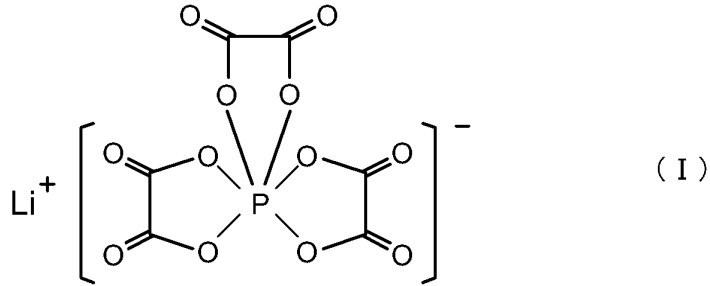
30

本発明者らは、負極の表面に低抵抗且つ高耐久なSEI膜を形成することを考えた。そして、鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

本発明により、非水電解液二次電池の製造方法が提供される。この製造方法は、負極活物質として炭素材料を含む負極合材層を備える負極と、正極合材層を備える正極とを用意する工程を含む。また、前記正極および前記負極を非水電解液とともに電池ケース内に収容する工程を含む。前記非水電解液は、下記式（I）：

40

【化 1】



10

で表される化合物 (I) を含む。また、前記負極合材層の B E T 比表面積を X (m^2 / g) とし、前記非水電解液の全量に対する前記化合物 (I) の添加量を Y (質量 %) としたときに、以下の関係： $3 < X < 4.3$; $0.4 < Y < 1.5$; $(Y / X) < 0.35$; を満たす。

【 0 0 0 7 】

上記の構成によると、前記化合物 (I) 添加の効果がいかんなく発揮される。つまり、初期充電処理の際に、負極の表面に、前記化合物 (I) 由来の成分を含んだ良質な S E I 膜が適正に形成される。このことにより低抵抗且つ高耐久な S E I 膜が実現され、負極と非水電解液との界面が高度に安定化される。したがって、初期の電池特性がより高く、且つ、長期間使用し続けても抵抗の増大や容量維持率の低下がより少ない非水電解液二次電池を製造することができる。

20

【 0 0 0 8 】

ここに開示される技術の他の一の側面として、非水電解液二次電池を構築するための初期充電前の電池組立体が提供される。この電池組立体は、負極活物質として炭素材料を含む負極合材層を備える負極と、正極合材層を備える正極と、非水電解液と、前記正極と前記負極と前記非水電解液とを収容した電池ケースとを備える。前記非水電解液は、前記式 (I) で表される化合物 (I) を含む。また、前記負極合材層の B E T 比表面積を X (m^2 / g) とし、前記非水電解液の全量 (1 0 0 質量 %) に対する前記化合物 (I) の添加量を Y (質量 %) としたときに、以下の関係： $3 < X < 4.3$; $0.4 < Y < 1.5$; $(Y / X) < 0.35$; を満たす。

30

上記構成の電池組立体によれば、初期の抵抗が低減され、且つ、優れた電池特性 (例えば入出力密度やエネルギー密度) を長期にわたって維持発揮し得る非水電解液二次電池を好適に実現することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 一実施形態に係る非水電解液二次電池の製造フローを示す図である。

【 図 2 】 一実施形態に係る非水電解液二次電池の模式断面図である。

【 図 3 】 負極合材層の B E T 比表面積と化合物 (I) の添加量を示すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

40

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

【 0 0 1 1 】

非水電解液二次電池の製造方法

ここで開示される非水電解液二次電池の製造方法は、図 1 に示すように、(i) 用意工

50

程；(ii)電池組立体構築工程；(iii)初期充電工程；を包含する。なお(i)，(ii)は、電池組立体の製造方法としても把握され得る。各工程について順に説明する。なお、以下では、リチウムイオン二次電池を製造する場合を説明するが、本発明の適用対象を限定する意図ではない。

【0012】

i. 用意工程

用意工程では、負極活物質として炭素材料を含む負極合材層を備える負極と、正極合材層を備える正極とを用意する。

【0013】

<正極>

正極は、正極集電体上に正極活物質を含む正極合材層が保持された構成を有する。正極を構成する正極集電体としては、従来と同様に、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。導電性部材としては、例えばアルミニウムを用いることができる。正極集電体の厚さは、例えば $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ 程度とすることができる。

【0014】

正極合材層は、正極活物質を含む。正極活物質としては、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料を特に限定なく使用することができる。正極活物質の好適例としては、リチウムと少なくとも1種の遷移金属元素とを含むリチウム遷移金属化合物等が挙げられる。好ましい一態様では、正極活物質として、Liと、Ni、CoおよびMnのうちの少なくとも1種と、を含むリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。

【0015】

正極活物質は、該正極活物質に含まれる遷移金属の合計を $100\text{mol}\%$ としたときに、Mnの占める割合が $10\text{mol}\%$ 以上(例えば $30\text{mol}\%$ 以上)であり得る。Mnは高温環境下で比較的溶出し易い傾向にある。このため、例えば上記割合でMnを含む正極活物質を用いる場合には、ここに開示される技術を適用することが好ましい。つまり、上記割合でMnを含む正極活物質を用いる電池においては、耐久性(高温保存特性)向上の効果がより好ましく発揮され得る。

【0016】

正極活物質の性状は特に限定されないが、典型的には粒子状や粉末状である。上記粒子状正極活物質の平均粒径は、通常 $1\sim 20\mu\text{m}$ (例えば $2\sim 10\mu\text{m}$)程度であり得る。なお、本明細書において「平均粒径」とは、レーザー回折・光散乱法に基づく体積基準の粒度分布において、粒径の小さい側から累積 50% に相当する粒径(D_{50} 、メジアン径)をいう。

【0017】

正極合材層は、正極活物質の他に、必要に応じて導電材、結着材(バインダ)等の添加材を含有し得る。導電材としては、カーボン粉末やカーボンファイバー等の導電性粉末材料が好ましく用いられる。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック、例えばアセチレンブラックが好ましい。

【0018】

結着材としては、各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物(分散媒が水または水を主成分とする混合溶媒である組成物)を用いて正極合材層を形成する場合には、水溶性または水分散性のポリマー材料を用いることができる。水溶性または水分散性のポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)等のセルロース系ポリマー；ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂；スチレンブタジエンゴム(SBR)等のゴム類；が例示される。あるいは、溶剤系の組成物(分散媒が主として有機溶媒である組成物)を用いて正極合材層を形成する場合には、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のハロゲン化ビニル樹脂；ポリエチレンオキサイド(PEO)等のポリアルキレンオキサイド；等のポリマー材料を用いることができる。このような結着材は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。なお、上記で例示した

10

20

30

40

50

ポリマー材料は、結着材として用いられる他に増粘材、分散材その他の添加材として使用されることもあり得る。

【0019】

正極合材層全体に占める正極活物質の割合は凡そ50質量%を超え、凡そ70～97質量%（例えば75～95質量%）であることが好ましい。また、正極合材層全体に占める導電材の割合は、凡そ2～20質量%（例えば3～10質量%）であることが好ましい。また、正極合材層全体に占める結着材の割合は、凡そ0.5～10質量%（例えば1～5質量%）であることが好ましい。

【0020】

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

【0021】

正極集電体上への正極合材層の単位面積当たりの目付量（正極合材層形成用組成物の固形分換算の塗布量）は特に限定されないが、高エネルギー密度と高入出力密度とを両立する観点等から、正極集電体の片面当たり3mg/cm²以上（例えば10mg/cm²以上、典型的には20mg/cm²以上）であり、100mg/cm²以下（例えば70mg/cm²以下、典型的には50mg/cm²以下）であることが好ましい。

【0022】

<負極>

負極は、負極集電体上に負極活物質を含む負極合材層が保持された構成を有する。負極を構成する負極集電体としては、従来と同様に、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。導電性部材としては、例えば銅を用いることができる。負極集電体の厚さは、例えば5μm～30μm程度とすることができる。

【0023】

負極合材層は、負極活物質として炭素材料を含む。炭素材料の代表例としては、グラファイトカーボン（黒鉛）、アモルファスカーボン等が挙げられる。なかでも黒鉛を主成分とする炭素材料（黒鉛系炭素材料）の使用が好ましい。黒鉛は鱗片状の黒鉛を球形化したものであり得る。また、黒鉛の表面にはアモルファスカーボンがコートされ得る。炭素材料は、例えばチタン酸リチウム等の酸化物やケイ素材料等の化合物に比べて、充放電時の体積変化（膨張収縮）が少なく耐久性に優れる。このため、負極活物質が炭素材料である場合、耐久性向上の効果がより高いレベルで発揮され得る。特に、黒鉛は六角網面構造の配向性（黒鉛化度）に優れる。このため、炭素材料のなかではエネルギー密度が高い。したがって、負極活物質が黒鉛である場合、初期特性（例えばエネルギー密度）と耐久性とをより高いレベルで両立することができる。その一方で、黒鉛はその高い配向性の背反として、充放電以外の副反応を生じ易い傾向にある。つまり、負極活物質の表面で非水電解液が還元分解され易い傾向にある。したがって、負極活物質が黒鉛である場合、本構成の適用が特に高い効果を発揮し得る。

【0024】

負極活物質の性状は特に限定されないが、典型的には粒子状や粉末状である。上記粒子状負極活物質のBET比表面積は、通常1m²/g以上（典型的には2.5m²/g以上、例えば2.8m²/g以上）であり、また10m²/g以下（典型的には3.5m²/

10

20

30

40

50

g以下、例えば $3.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下)であり得る。なお、本明細書において「活物質のBET比表面積」とは、窒素吸着法で測定された活物質粉末の表面積をBET法(例えばBET1点法)で解析した値をいう。

【0025】

負極合材層は、負極活物質の他に、必要に応じて結着材等の添加材を含有し得る。結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物または溶剤系の組成物に対して、正極合材層に含有され得るものを好ましく用いることができる。そのような結着材は、結着材として用いられる他に増粘材、分散材その他の添加材として使用されることもあり得る。

【0026】

負極合材層全体に占める負極活物質の割合は凡そ50質量%を超え、凡そ90~99質量%(例えば95~99質量%、典型的には97~99質量%)であることが好ましい。また、負極合材層全体に占める添加材の割合は、凡そ1~10質量%(例えば1~5質量%、典型的には1~3質量%)であることが好ましい。

【0027】

ここに開示される技術では、負極合材層のBET比表面積が、 $3 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 4.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ (例えば $3.2 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 4.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、例えば $3.5 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 4 \text{ m}^2 / \text{g}$)である。BET比表面積を所定値以上により、電荷担体(リチウムイオン二次電池の場合、リチウムイオン)との反応場が適切に確保され、初期抵抗が十分に低減され得る。その結果、高い入出力特性を実現し得る。また、BET比表面積を所定値以下により、負極における非水電解液の還元分解が抑えられ、不可逆容量の増大が抑制される。その結果、高い容量維持率が実現され得る。さらに、ここに開示される技術によれば、負極合材層の表面が適正な量および質のSEI膜で覆われる。その結果、上述の優れた電池特性を長期にわたって安定的に維持發揮することができる。なお、負極合材層のBET比表面積は、例えば負極活物質のBET比表面積に基づいて調節することができる。

【0028】

負極合材層のBET比表面積は、例えば次のように求めるものとする。すなわち、まず負極を適量切り出す。リチウムイオン二次電池を分解して負極を取り出した場合は、切り出した負極をエチルメチルカーボネート等の非水溶媒で洗浄する。次に、スパチュラ等を用いて上記負極から負極合材層を採取し、これをサンプルとする。次に、比表面積測定装置(例えば、島津製作所社製の「SAP2010」)を用いて、予備乾燥(脱気条件)を110で1時間行った後、窒素吸着法で(吸着質として窒素ガスを用いて)比表面積を測定する。得られた比表面積をBET法(例えばBET1点法)で解析し、BET比表面積(m^2 / g)を算出する。後述の実施例においても同様の方法が採用される。

【0029】

負極の作製方法は特に限定されず、従来の方法を適宜採用することができる。例えば下記の方法が採用される。まず、負極活物質を結着材等とともに上記適当な溶媒で混合して、スラリー状の負極合材層形成用組成物を調製する。上記溶媒としては、水性溶媒および有機溶媒のいずれも使用可能であり、例えば水を用いることができる。次に、調製した上記組成物を負極集電体に付与し、上記組成物に含まれる溶媒を除去し、必要に応じて圧縮(プレス)する。このようにして、負極合材層が負極集電体上に形成された負極が得られる。なお、負極作製時の操作(組成物の混合や付与、溶媒の除去等)は、上述した正極の作製と同様にして行うことができる。

【0030】

負極集電体上への負極合材層の単位面積当たりの目付量(負極合材層形成用組成物の固形分換算の塗布量)は特に限定されないが、高エネルギー密度と高入出力密度とを両立する観点等から、負極集電体の片面当たり $2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上(例えば $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上、典型的には $10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上)であり、 $50 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下(例えば $30 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下、典型的には $20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下)であることが好ましい。

【0031】

ii. 電池組立体構築工程

電池組立体構築工程では、上記正極および上記負極を非水電解液とともに電池ケース内に収容し、電池組立体を構築する。ここで、電池組立体とは、電池の製造工程において、初期充電工程を行う前の形態にまで組み立てられた電池をいう。電池ケースの材質は、アルミニウム等の金属材料、ポリフェニレンサルファイド等の樹脂材料であり得る。電池ケースの形状は特に限定されず、直方体、円筒形等であり得る。

【0032】

<非水電解液>

電池組立体の電池ケースに収容される非水電解液は、常温（例えば25℃）で液状を呈する。好ましい一態様では、上記非水電解液は電池の使用環境下（例えば-20～+60℃の温度環境下）で常に液状を呈する。かかる非水電解液は、非水溶媒と支持塩とトリス（オキサラト）リン酸リチウムとを含む。

10

【0033】

支持塩としては、リチウムイオン二次電池の非水電解液に支持塩（リチウム塩）として使用し得ることが知られている各種の材料を特に限定なく使用することができる。支持塩の好適例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiSiF_6 、 LiClO_4 等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。なかでも LiPF_6 や LiBF_4 が好ましい。上記電池ケース内に収容される非水電解液での支持塩の濃度は、凡そ0.1～5mol/L（例えば0.5～3mol/L、典型的には0.8～2mol/L）の範囲内であることが好ましい。トリス（オキサラト）リン酸リチウムを用いることによる効果をより良く発揮させる観点から、支持塩の濃度は、好ましくは1mol/L以上（例えば1～5mol/L）、より好ましくは1.05mol/L以上（例えば1.05～3mol/L）、さらに好ましくは1.1mol/L以上（例えば1.1～2mol/L）である。

20

【0034】

非水溶媒としては、一般的なりチウムイオン二次電池の非水電解液に用いられる各種のカーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の有機溶媒を用いることができる。例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、これらのフッ素化物（例えば、モノフルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネートのようなフッ素化カーボネート）等が例示される。これらは1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

30

【0035】

非水溶媒の好適例としてはカーボネート系溶媒が挙げられる。ここでカーボネート系溶媒とは、カーボネート類の合計体積が非水溶媒全体の体積の60体積%以上（より好ましくは75体積%以上、さらに好ましくは90体積%以上であり、実質的に100体積%であってもよい。）を占める非水溶媒をいう。カーボネート系溶媒とトリス（オキサラト）リン酸リチウム塩とを含む構成では、負極の表面に、より抵抗の低減されたSEI膜が形成され得る。したがって、本構成の効果がより一層好ましく発揮され得る。

40

【0036】

カーボネート類としては、電気伝導率、電気化学的安定性等の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの併用系が好ましい。例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合比は、体積基準で20：80～40：60の範囲内であることが好ましい。環状カーボネートとしてはEC、PCが好ましく、なかでもECが特に好ましい。鎖状

50

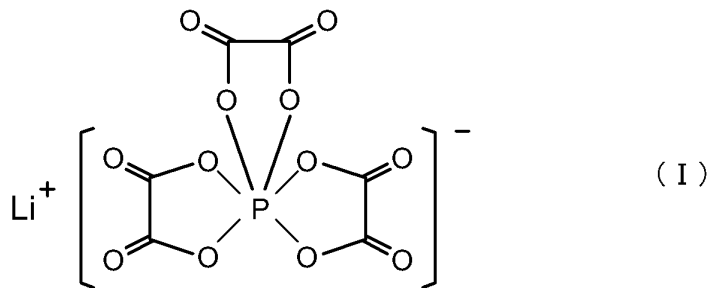
カーボネートとしてはDEC、DMC、EMCが好ましく、なかでもDMC、EMCが特に好ましい。鎖状カーボネートとしてDMCおよび/またはEMCを使用する場合、DMCとEMCとの混合比は、体積基準で0：100～100：0であり、好ましくは20：80～80：20（例えば40：60～70：30、典型的には50：50～65：35）である。

【0037】

<トリス（オキサラト）リン酸リチウム>

電池組立体に収容される非水電解液は、下記式（I）：

【化2】



10

で表されるトリス（オキサラト）リン酸リチウム（以下、化合物（I）とも称する。）を含むことによって特徴づけられる。上記化合物（I）は、後述する初期充電の際に負極に引き寄せられ、負極表面のSEI膜に取り込まれ得る。また、上記化合物（I）は負極の表面で化学的もしくは電気的に分解され、その分解物が負極の表面に付着（吸着、結合）し得る。このようにして、負極表面に上記化合物（I）由来の成分を含んだ良質なSEI膜が形成される。かかるSEI膜は低抵抗且つ高耐久であり得る。

20

【0038】

つまり、化合物（I）の構造は、1つのリン原子（P）に3つのオキサレート（C₂O₄）が結合している。化合物（I）由来の成分は、かかる構造を介して電極表面に強固に付着（吸着、結合）し得る。その結果、例えば上記構造を有しない従来の添加剤を用いる場合と比べて、電極表面に耐久性の高いSEI膜を形成することができる。換言すれば、電極表面のSEI膜を長期にわたって安定的に維持することができる。また、化合物（I）はSEI膜の抵抗上昇につながり得るフッ素原子等のハロゲンを含まない。このため、例えば特許文献1に記載されるような添加剤を使用した場合に比べて、長期使用後のSEI膜の抵抗上昇を抑制し得る。したがって、ここに開示される技術によれば、例えば10年以上の長期にわたって交換せずに使用し続ける態様にあっても、優れた長期耐久性（例えば高い容量維持率や低抵抗）を実現することができる。このメカニズムは定かではないが、例えば化合物（I）の構造に基づく電子求引性、構造安定性等によって抵抗上昇が抑制されることが推察される。

30

【0039】

ここに開示される技術において、化合物（I）の添加量は、負極合材層の性状（例えばBET比表面積）に応じて決定される。つまり、負極合材層のBET比表面積が3 m² / g ~ 4 . 3 m² / g の場合は、電池組立体に収容される非水電解液の全量を100質量%としたときに、化合物（I）の割合（添加量）が、0 . 4 質量%以上（例えば0 . 7 質量%以上、例えば0 . 8 質量%以上）である。上記添加量を所定値以上にすることにより、負極表面のSEI膜に化合物（I）由来成分が十分に含有される。その結果、化合物（I）の添加効果が十分に発揮されて、例えば高温保存時の抵抗上昇が一層高いレベルで抑制され、耐久性が好適に高められ得る。

40

また、化合物（I）の割合（添加量）の上限值は、例えば非水溶媒への溶解度や負極合材層の性状（例えばBET比表面積）を考慮して決定される。つまり、負極合材層のBET比表面積が3 m² / g ~ 4 . 3 m² / g の場合は、電池組立体に収容される非水電解液の全量を100質量%としたときに、化合物（I）の割合（添加量）が、1 . 5 質量%以

50

下（例えば1.3質量%以下、例えば1質量%未満）である。上記添加量を所定値以下にすることにより、化合物（I）の過剰添加を原因とする抵抗上昇が高度に抑制され得る。また、析出などの不具合が生じ難い均質な非水電解液を実現し得る。

【0040】

さらに、ここに開示される技術では、負極合材層の単位質量当たりのBET比表面積を X (m^2/g)とし、電池組立体に収容される非水電解液の全量に対する化合物（I）の添加量を Y （質量%）としたときに、次の式： $(Y/X) < 0.35$ ；を満たす。換言すれば、負極合材層のBET比表面積当たりの化合物（I）の添加量を所定値以下とする。これにより、負極合材層の表面に皮膜が形成され過ぎたり、化合物（I）の残渣が副反応したりすることを抑制する。その結果、化合物（I）の過剰添加を原因とする抵抗上昇が抑制される。例えば $(Y/X) < 0.3$ であり、典型的には $(Y/X) < 0.25$ であり、 $(Y/X) < 0.15$ でもよい。

10

【0041】

ここで開示される好ましい一態様では、上記 X と上記 Y とが、次の式： $Y < 0.6154X - 1.1462$ ；を満たす。これにより、耐久性向上（例えば高温保存時の抵抗上昇抑制）と他の電池特性（容量維持率、初期抵抗）とを、より高いレベルで両立することができる。

好ましい他の一態様では、上記 X と上記 Y とが、次の式： $Y < 0.6923X - 1.6769$ ；を満たす。これにより本構成の効果をより高いレベルで発揮することができる。

【0042】

20

電池組立体に収容される非水電解液は、本発明の効果を損なわない限度で、必要に応じて任意の添加剤を含んでもよい。上記添加剤は、例えば、電池の入出力特性の向上、保存特性の向上、サイクル特性の向上、初期充放電効率の向上等の1または2以上の目的で使用され得る。好ましい添加剤の例として、フルオロリン酸塩（好ましくはジフルオロリン酸塩。例えば、 $LiPO_2F_2$ で表わされるジフルオロリン酸リチウム）や、リチウムビスオキサレートポレート（ $LiBOB$ ）等のいわゆる皮膜形成剤が挙げられる。また例えば、過充電対策で用いられ得るシクロヘキシルベンゼン、ピフェニル等の添加剤が使用されていてもよい。かかる非水電解液は、 Li^+ 以外のアルカリ金属イオンを含まないことが好ましい。

【0043】

30

< iii . 初期充電工程 >

初期充電工程では、上記電池組立体に対して初期充電を行う。典型的には、該電池組立体の正極（正極端子）と負極（負極端子）の間に外部電源を接続し、所定の電圧範囲まで充電（典型的には定電流充電）を行う。これによって、負極表面に前記化合物（I）由来の成分を含んだ良質なSEI膜が形成される。

【0044】

初期充電の電圧は、例えば非水溶媒のうち少なくとも1種が電気的に分解されるよう設定するとよい。一例として、負極活物質が炭素材料であり、かつ非水溶媒がカーボネート系溶媒である場合、正負極端子間の電圧が概ね3.5V以上、例えば4V~4.2Vとなるまで充電するとよい。かかる充電は、充電開始から電池電圧が所定の値に達するまで定電流充電する方式（CC充電）で行ってもよく、上記所定の電圧に達した後に定電圧充電する方式（CC-CV充電）で行ってもよい。また、定電流充電時の充電レートは、通常1C以下、好ましくは0.1C~0.2Cとするとよい。本発明者の知見によれば、1C以下の低レートで充電すると、非水電解液の一部（例えば非水溶媒や化合物（I））が比較的穏やかに分解される。そして、非水電解液の成分を含んだSEI膜が、好適な緻密性で（例えば、低抵抗且つ非水電解液との反応性を十分に抑制可能となるよう）負極の表面に形成される。したがって、本構成の効果をより高いレベルで発揮することができる。なお、充電は1回でもよく、例えば放電を挟んで2回以上繰り返し行うこともできる。

40

【0045】

好適な一態様では、上記充電処理の後に、当該電池組立体を40以上（例えば40~

50

60) の高温環境下で一定期間保持(エージング)する。電池組立体を昇温して保持する手段としては、例えば温度制御恒温槽や赤外線ヒーター等を用いることができる。また、高温保持時の電池の充電状態(State of Charge)は、通常SOC70%以上(好ましくはSOC80%以上、例えばSOC80~100%、より好ましくはSOC90%以上)とするとよい。また、電池組立体を高温保持する時間(エージング時間)は、例えば上記保持温度や充電状態、あるいは非水電解液の構成等にもよるため特に限定されない。一好適例では、昇温開始からの合計時間を概ね10~48時間(例えば24時間程度)とするとよい。本発明者の知見によれば、このように高SOC且つ高温で所定の期間電池を保存することで、上記充電時に負極表面に形成されたSEI膜の成長が促進される。その結果、例えば電池を低SOCおよび/または室温以下の温度で保存した場合やエージングを行わない電池に比べて、化合物(I)を添加した効果がより良く発揮される。このため、上述の抵抗低減の効果や耐久性向上の効果が更に高いレベルで実現される。

10

【0046】

なお、上記化合物(I)由来の成分の有無は、例えば次のようにして確認することができる。例えば非水電解液を評価する場合には、電池ケースの上面に穴をあけて、そこから非水電解液を採取し、測定試料とする。また、例えば負極表面のSEI膜を評価する場合には、負極を採取して、適当な溶媒(例えば50%アセトニトリル水溶液)中に所定の時間浸漬する。これにより、溶媒中に皮膜成分(例えば、 Li^+ や PO_4^{3-} 等のP原子含有基)を抽出して、測定試料とする。次に、この測定試料を従来公知のIC(Ion Chromatography)、GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)、LC-MS(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)、XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)、ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)等の測定に供する。これら測定により、皮膜成分の定性・定量を行うことができる。なお、測定手法は、例えば測定対象とする元素種等に応じて適宜選択し得る。

20

【0047】

このようにして、ここで開示される非水電解液二次電池を製造することができる。

【0048】

ここに開示される技術によると、正極活物質を備える正極と、負極活物質として炭素材料を備える負極と、該正極および該負極を収容した電池ケースと、を備えた非水電解液二次電池が提供される。この非水電解液二次電池において、上記電池ケース内には非水電解液が収容されている。そして、少なくとも上記負極の表面には、上記化合物(I)由来の成分を含む良質なSEI膜が形成されている。これによって、電池の初期特性と耐久性とをバランス良く両立する。その結果、初期の電池特性が高く、且つ、長期間使用し続けても抵抗の増大や容量維持率の低下が少ないという顕著な効果を奏する。

30

【0049】

以下、本実施形態の製造方法により得られた非水電解液二次電池の概略構成として、扁平に捲回された電極体(捲回電極体)と非水電解液とを扁平な直方体形状の容器(電池ケース)に収容した形態の非水電解液二次電池を例として説明するが、本発明をかかると実施形態に限定することを意図したものではない。

【0050】

図2は、非水電解液二次電池100の断面構造を模式的に示す縦断面図である。非水電解液二次電池100は、長尺状の正極シート10と長尺状の負極シート20とが長尺状のセパレータシート40を介して扁平に捲回された形態の電極体(捲回電極体)80が、図示しない非水電解液とともに扁平な箱型形状の電池ケース50内に収容された構成を有する。

40

【0051】

電池ケース50は、上端が開放された扁平な直方体形状(箱型)の電池ケース本体52と、その開口部を塞ぐ蓋体54とを備えている。電池ケース50の上面(すなわち蓋体54)には、捲回電極体80の正極と電氣的に接続する外部接続用の正極端子70、および捲回電極体80の負極と電氣的に接続する負極端子72が設けられている。蓋体54には

50

また、従来の非水電解液二次電池の電池ケースと同様に、電池ケース50の内部で発生したガスをケース50の外部に排出するための安全弁55が備えられている。

【0052】

捲回電極体80は、組み立てる前段階において、長尺シート状の正極（正極シート）10と、長尺シート状の負極（負極シート）20とを備えている。正極シート10は、長尺状の正極集電体と、その少なくとも一方の表面（典型的には両面）に長手方向に沿って形成された正極合材層14とを備えている。負極シート20は、長尺状の負極集電体と、その少なくとも一方の表面（典型的には両面）に長手方向に沿って形成された負極合材層24とを備えている。また、正極合材層14と負極合材層24との間には、両者の直接接触を防ぐ絶縁層が配置されている。ここでは、上記絶縁層として2枚の長尺シート状のセパレータ40を使用している。このような捲回電極体80は、例えば、正極シート10、セパレータシート40、負極シート20、セパレータシート40の順に重ね合わせた積層体を長手方向に捲回し、得られた捲回体を側面方向から押圧して上げさせることによって扁平形状に成形することにより作製することができる。

10

【0053】

捲回電極体80の捲回軸方向の一の端部から他の一の端部に向かう方向として規定される幅方向において、その中央部分には、正極集電体の表面に形成された正極合材層14と負極集電体の表面に形成された負極合材層24とが重なり合って密に積層された捲回コア部分が形成されている。また、捲回電極体80の捲回軸方向の両端部では、正極シート10の正極合材層非形成部および負極シート20の負極合材層非形成部が、それぞれ捲回コア部分から外方にはみ出ている。そして、正極側はみ出し部分には正極リード端子が、負極側はみ出し部分には負極リード端子が、それぞれ付設され、正極端子70および上記負極端子72とそれぞれ電氣的に接続されている。

20

【0054】

ここに開示される非水電解液二次電池は各種用途に利用可能であるが、非水電解液に上記化合物(I)が添加される効果により、初期抵抗が低く電池特性も良好に保持される。そのため、ここに開示される非水電解液二次電池では、長期にわたって高い入出力特性が維持され、また優れた耐久性をも実現し得る。このような非水電解液二次電池は、例えば、ハイブリッド自動車(HV)やプラグインハイブリッド自動車(PHV)、電気自動車(EV)等の車両に搭載されるモーター用の動力源(駆動用電源)として好ましく利用され得る。したがって、本構成によると、ここに開示されるいずれかの非水電解液二次電池(複数の電池が接続された組電池の形態であり得る。)を搭載した車両が提供される。

30

【0055】

次に、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明を実施例に示すものに限定的ことを意図したものではない。

【0056】

[正極の作製]

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、結着材としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、これらの材料の質量比が90:8:2となるようにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いて混合して、スラリー状の正極合材層形成用組成物を調製した。この組成物を、アルミニウム箔(厚さ $15\mu\text{m}$)の両面に、片面当たりの目付量が $30\text{mg}/\text{cm}^2$ (固形分基準)となるように塗布した。その塗布物を乾燥させ、プレスすることにより、正極集電体の両面に正極合材層が設けられた正極シートを作製した。

40

【0057】

[負極の作製]

負極活物質としての天然黒鉛粉末と、結着材としてのスチレンブタジエンゴム(SBR)と、分散材としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)とを、これら材料の質量比が98:1:1となるようにイオン交換水を用いて混合して、スラリー状の負極合材層形成用組成物を調製した。この組成物を、銅箔(厚さ $10\mu\text{m}$)の両面に、片面当たりの目

50

付量が 15 mg/cm^2 となるように塗布した。その塗布物を乾燥させ、プレスすることにより、負極集電体の両面に負極合材層が設けられた負極シートを作製した。なお、各例に係る負極合材層の BET 比表面積 $X (\text{m}^2/\text{g})$ は、表 1 に示す値となるよう BET 比表面積の異なる負極活物質を用いて調節した。

【0058】

[リチウムイオン二次電池の作製]

上記で作製した正極シートと負極シートとを、2枚のセパレータシートとともに巻回して巻回電極体を作製した。セパレータシートとしては、ポリエチレン (PE) 層の両面にポリプロピレン (PP) 層が積層された三層構造のもの (PP/PE/PP) を用いた。上記巻回電極体の正負の電極集電体の端部にそれぞれ電極端子を接合し、アルミ製の電池

10

ケース内に収容した。次いで、非水電解液を注入して密封することにより、18650型の円筒型の電池組立体を構築した。
非水電解液としては、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とを $\text{EC} : \text{DMC} : \text{EMC} = 30 : 40 : 30$ の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を 1.1 mol/L の濃度で溶解させ、さらに前記式 (I) で表わされるトリス (オキサト) リン酸リチウム (化合物 (I)) を表 1 に示す添加量 Y (質量%) で添加したものをを用いた。

図 3 には、試験例における、負極合材層の BET 比表面積と化合物 (I) の添加量を示している。

【0059】

20

上記構築した電池組立体に 0.1 C の定電流で正負極間の端子電圧が 4.1 V に達するまで CC 充電した (初期充電工程)。

次に、上記初期充電処理後の電池組立体を SOC 90% に調整した後、温度制御恒温槽内に設置して 40°C まで昇温した。そして、SOC 90% の状態を維持したままで、昇温開始からの経過時間が 24 時間になるまで 40°C で高温保持した (エージング)。

これにより各例に係るリチウムイオン二次電池を作製した。

【0060】

[初期容量の測定]

上記前処理後のリチウムイオン二次電池につき、温度 25°C で、以下の手順 1 ~ 3 にしたがって初期容量を測定した。

30

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

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

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

そして、手順 3 における放電容量 (CCCV 放電容量) を初期容量とした。

【0061】

[初期抵抗 (IV 抵抗) の測定]

各例に係るリチウムイオン二次電池につき、温度 25°C で、SOC が 60% の状態に調整した。SOC 60% に調整した各電池に対し、 10 C のレートで 10 秒間の CC 放電を行い、その間の電圧降下を測定した。測定された電圧降下量を CC 放電時の電流値で除して IV 抵抗 ($m\Omega$) を算出し、初期抵抗とした。結果を表 1 に示す。

40

【0062】

[高温保存試験]

各例に係るリチウムイオン二次電池につき、温度 25°C で、SOC が 85% の状態に調整した。SOC 85% に調整した各電池を、温度 60°C の恒温槽内で 30 日間保存した。試験終了後、恒温槽から取り出して、温度 25°C で、初期の場合と同様にして電池容量および IV 抵抗を測定した。高温保存試験後の測定値を初期の値で除して、容量維持率 (%) および抵抗上昇率 (%) を算出した。結果を表 1 に示す。

50

【 0 0 6 3 】

【 表 1 】

表1

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
化合物(I) 添加量Y(質量%)	0.4	0.2	1.4	1.5	0	0.4	0.7	1.3	1.5
負極合材層 BET比表面積 X(m ² /g)	1	4	3.5	5	3.5	3	3	4.3	4.3
Y/X	0.40	0.05	0.40	0.30	0.00	0.13	0.23	0.30	0.35
抵抗上昇率(%)	105	124	135	105	130	103	102	102	101
容量維持率(%)	93	94	92	85	92	93	94	92	92
初期抵抗(mΩ)	101	94	96	96	93	80	82	79	81

10

【 0 0 6 4 】

表1および図3に示されるように、化合物(I)の添加量が0.4質量%未満であった例2および例5では、高温保存後の抵抗上昇が顕著に認められた。つまり、負極合材層のBET比表面積に対して化合物(I)の添加の絶対量が少なすぎる場合、本構成の効果が薄くなることがある。一方で、今回使用した非水電解液では、化合物(I)の添加量が1.5質量%を超えたあたりで溶解度限界をむかえた。つまり、化合物(I)の添加量を溶解度以下とすることで、より均質な非水電解液を維持することができる。

また、負極合材層のBET比表面積が1 m² / gであった例1では、他の例と比べて大きい初期抵抗を示した。つまり、負極合材層のBET比表面積が小さすぎる場合、初期抵抗が大きくなる傾向がある。一方で、負極合材層のBET比表面積が5 m² / gであった例4では、高温保存後の容量維持率が低下した。つまり、負極合材層のBET比表面積が大きすぎる場合、容量維持率が悪化する傾向がある。

20

また、負極合材層のBET比表面積Xに対する化合物(I)の添加量Yの比(Y/X)が0.35を超えた例3でも、高温保存後の抵抗上昇率が高い値を示した。つまり、負極合材層のBET比表面積に対して化合物(I)の添加量が多すぎる場合、負極合材層の単位比表面積当たりに形成される皮膜の量が多く(皮膜が厚く)なり得る。あるいは、化合物(I)の残渣が副反応を生じて、SEI膜の質が低下し得る。このため、本構成の効果が薄くなることがある。

30

これらに対して、例6~例9では、初期抵抗が低く抑制され、高温保存後の容量維持率に優れ、且つ高温保存時の抵抗上昇も抑制されていた。ここで供試した電池の場合、非水電解液に化合物(I)を添加し、かつ、負極合材層のBET比表面積Xと化合物(I)の添加量Yとそれらの比(Y/X)を所定の範囲内に設定することで、高温保存時の抵抗上昇率は103%以下という極めて低い値に抑制されていた。

【 0 0 6 5 】

以上の結果から、非水電解液に化合物(I)を添加することにより、高温保存時の抵抗上昇が抑制される。また、負極合材層のBET比表面積Xと化合物(I)の添加量Yとそれらの比(Y/X)を所定の範囲内に設定することで、初期抵抗が十分に抑制され、且つ、優れた耐久性(容量維持率の維持や抵抗上昇の抑制)が実現される。これらの効果により、良好な電池特性(例えば入出力特性)を長期にわたって維持発揮することができる(高耐久性な)非水電解液二次電池が実現される。

40

【 0 0 6 6 】

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

【 符号の説明 】

【 0 0 6 7 】

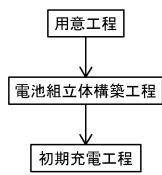
10 正極シート

14 正極合材層

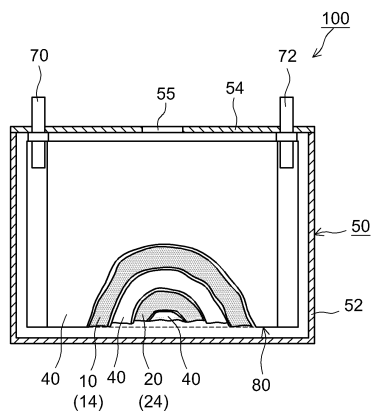
50

- 2 0 負極シート
- 2 4 負極合材層
- 4 0 セパレータシート
- 5 0 電池ケース
- 8 0 捲回電極体
- 1 0 0 非水電解液二次電池

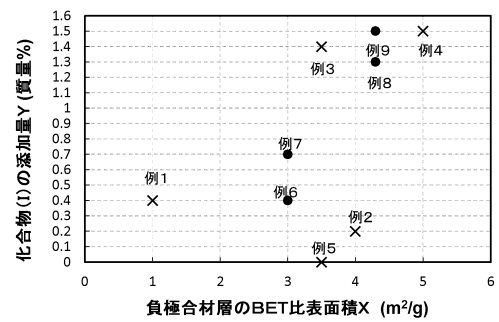
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特開2008-004503(JP,A)
特開2012-064544(JP,A)
国際公開第2013/031551(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/058、10/0567、4/133、4/1393