

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-109219

(P2012-109219A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012.6.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 4 3
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	5 H O 5 0
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	
HO 1 M 2/34 (2006.01)	HO 1 M 2/34 A	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 30 頁)		

(21) 出願番号 特願2011-195893 (P2011-195893)
(22) 出願日 平成23年9月8日 (2011.9.8)
(31) 優先権主張番号 特願2010-241869 (P2010-241869)
(32) 優先日 平成22年10月28日 (2010.10.28)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(74) 代理人 100125863
弁理士 大橋 雅昭
(72) 発明者 井寄 将博
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72) 発明者 田中 博房
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72) 発明者 寺田 尚樹
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

最終頁に続く

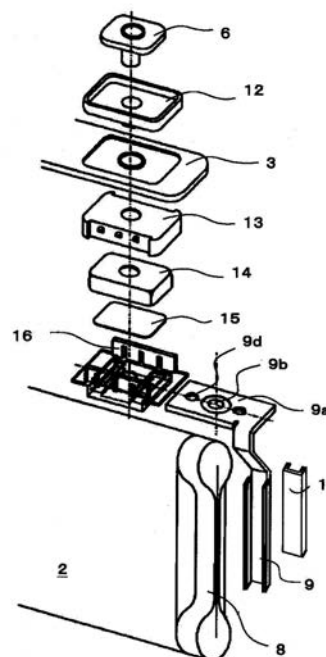
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 過充電状態となった場合に短時間で感圧式の電流遮断機構を作動させることができる安全性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路、及び負極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路の少なくとも一方に外装体内部の圧力の上昇に対応して電流を遮断する電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池であって、前記正極極板の表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有するオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有するオリゴマーの変性物、シクロヘキシル基及びフェニル基を有するポリマー、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有するポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種が存在することを特徴とする非水電解液二次電池。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極極板と、負極極板と、前記正極極板と前記負極極板の間に介在するセパレータを有する電極体と、前記電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、前記正極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路、及び前記負極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路の少なくとも一方に前記外装体内部の圧力の上昇に対応して電流を遮断する電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池であって、前記正極極板の表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種が存在することを特徴とする非水電解液二次電池。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の非水電解液二次電池であって、前記正極極板の表面にシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種が存在することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液二次電池であって、前記電流遮断機構の作動圧が 0.4 MPa ~ 1.5 MPa であり、電池電圧を 4.1 V、電池温度を -10℃とした後、-10℃の環境下で 4 C の定電流充電を行ったとき、前記定電流充電の開始から前記電流遮断機構の作動に要する時間が 1000 秒以内であることを特徴とする非水電解液二次電池。

20

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池であって、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物の総和量が、シクロヘキシルベンゼンのモノマー換算で、前記非水電解液の全質量に対して 0.05 質量%以上であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解液二次電池であって、前記電解液中にシクロヘキシルベンゼンを含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

30

【請求項 6】

正極極板と、負極極板と、前記正極極板と前記負極極板の間に介在するセパレータを有する電極体と、前記電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、前記正極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路、及び前記負極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路の少なくとも一方に前記外装体内部の圧力の上昇に対応して電流を遮断する電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池の製造方法であって、前記正極極板の表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させる工程を有することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

40

【請求項 7】

請求項 6 に記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、前記電極体をシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物を含有する非水電解液中に配置した後、前記正極極板表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させる工程を有することを特徴とする非

50

水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、前記電極体をシクロヘキシルベンゼンを含有する非水電解液中に配置した後、前記正極極板表面にシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させる工程を有することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 9】

請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、前記非水電解液二次電池における前記電流遮断機構の作動圧が 0.4 MPa ～ 1.5 MPa であり、前記充電処理後の前記非水電解液二次電池を、電池電圧を 4.1 V、電池温度を -10℃ とした後、-10℃ の環境下で 4 C の定電流充電を行ったとき、前記定電流充電の開始から前記電流遮断機構の作動に要する時間が 1000 秒以内となるようにすることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、40℃ 以上、且つ 4.2 V 以上の充電条件で 15 分間以上の充電処理を行うことにより前記正極極板表面にシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 11】

請求項 8 に記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、40℃ 以上、且つ 4.3 V 以上の充電条件での充電処理を行うことにより前記正極極板表面にシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 12】

正極極板と、負極極板と、前記正極極板と前記負極極板の間に介在するセパレータを有する電極体と、前記電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、前記正極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路、及び前記負極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路の少なくとも一方に前記外装体内部の圧力の上昇に対応して電流を遮断する電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池であって、前記非水電解液中にはシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物が含有され、前記正極極板表面の近傍における前記非水電解液中の前記化合物の濃度が、他の領域における前記非水電解液中の前記化合物の濃度よりも高いことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の非水電解液二次電池であって、前記電流遮断機構の作動圧が 0.4 MPa ～ 1.5 MPa であり、電池電圧を 4.1 V、電池温度を -10℃ とした後、-10℃ の環境下で 4 C の定電流充電を行ったとき、前記定電流充電の開始から前記電流遮断機構の作動に要する時間が 1100 秒以内であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 14】

請求項 12 又は 13 に記載の非水電解液二次電池であって、前記正極極板の表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種が存在することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 15】

請求項 12 ～ 14 のいずれかに記載の非水電解液二次電池であって、前記化合物がシクロヘキシルベンゼンであることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 16】

正極極板と、負極極板と、前記正極極板と前記負極極板の間に介在するセパレータを有する電極体と、前記電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、前記正極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路、及び前記負極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路の少なくとも一方に前記外装体内部の圧力の上昇に対応して電流を遮断する電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池の製造方法であって、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物を含有する前記非水電解液を前記電極体と共に前記外装体の内部に収納した後、前記正極極板表面の近傍における前記非水電解液中の前記化合物の濃度が、他の領域における前記非水電解液中の前記化合物の濃度よりも高くなる状態とする充電処理工程を有することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

10

【請求項 17】

請求項 16 に記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、前記非水電解液二次電池における前記電流遮断機構の作動圧が $0.4 \text{ MPa} \sim 1.5 \text{ MPa}$ であり、前記充電処理後の前記非水電解液二次電池を、電池電圧を 4.1 V 、電池温度を -10°C とした後、 -10°C の環境下で 4 C の定電流充電を行ったとき、前記定電流充電の開始から前記電流遮断機構の作動に要する時間が 1100 秒以内となるようにすることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 18】

請求項 16 又は 17 に記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、前記充電処理が、 70°C 以上、且つ 3.75 V 以上の充電処理であることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

20

【請求項 19】

請求項 18 に記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、前記充電処理が、 20 時間以上の充電処理であることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 20】

請求項 16 ～ 19 のいずれかに記載の非水電解液二次電池の製造方法であって、前記シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物がシクロヘキシルベンゼンであることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、感圧式の電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話機、携帯型パーソナルコンピュータ、携帯型音楽プレイヤー等の携帯型電子機器の駆動電源として、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池が多く使用されている。更に、環境保護運動の高まりを背景として二酸化炭素ガス等の排出規制が強化されているため、自動車業界では、ガソリン、ディーゼル油、天然ガス等の化石燃料を使用する自動車だけでなく、リチウムイオン二次電池を用いた電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の開発が活発に行われている。

40

【0003】

この種のリチウムイオン二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・放出可能なカーボン系材料などを用い、正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム遷移金属複合酸化物などを用い、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を用いる電池である。

【0004】

このようなリチウムイオン二次電池が過充電状態になると、正極からリチウムが過剰に抽出され、負極ではリチウムの過剰な挿入が生じて、正・負極の両極が熱的に不安定化

50

する。正・負極の両極が熱的に不安定になると、やがては電解液の有機溶媒を分解するように作用し、急激な発熱反応が生じて電池が異常に発熱し、電池の安全性が損なわれるという問題を生じた。

【0005】

このような問題を解決するため、例えば電解液中に添加剤として、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、及びジフェニルエーテルのうち少なくとも一種を添加することにより、過充電時の温度上昇の防止を図ったリチウムイオン二次電池が提案されている（特許文献1参照）。

【0006】

また、電解液の有機溶媒にフェニル基に隣接する第3級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体またはシクロアルキルベンゼン誘導体を含有させることにより、低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼすことがなく、且つ過充電に対して安全性を確保したりリチウムイオン二次電池が提案されている。（特許文献2参照）。

【0007】

このリチウムイオン二次電池では、リチウムイオン二次電池が過充電状態になると、クメン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1, 3-ビス（1-メチルプロピル）ベンゼン、1, 4-ビス（1-メチルプロピル）ベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンなどの添加剤は分解反応を開始してガスを発生するようになる。これと同時に重合反応を開始して重合熱を発生する。この状態で過充電をさらに続けると、ガスの発生量が増大し、過充電を開始してから15～19分後に電流遮断封口板が作動して過充電電流を遮断する。これにより、電池温度も徐々に低下することとなる。

【0008】

また、非特許文献1には、電解液中にシクロヘキシルベンゼンを含有するリチウムイオン二次電池が過充電状態になった場合、電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンは、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、あるいはシクロヘキシルベンゼンのポリマーに変化することが開示されている。さらに反応が進み、それらが架橋することにより、シクロヘキシルベンゼンの変性物が生じることについても開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2004-134261号公報

【特許文献2】特開2001-015155号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】K. Shima et al. / Journal of Power Sources 161 (2006) P1264-1274

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記特許文献2のように、シクロヘキシルベンゼン等の添加剤を電解液に含有させることにより電池が過充電状態になった場合、添加剤の分解反応によりガスを発生させ、感圧式の電流遮断機構を作動させることにより電池の安全性を向上させることができる。しかしながら、電池が過充電状態となってから感圧式の電流遮断機構が作動するまでにはある程度の時間を要する。また、電池の使用状況によって、例えば低温状態で電池を使用した場合には電流遮断機構の作動が遅れる場合がある。このため、電流遮断機構が作動するまでの間に電池温度が急激に上昇し、セパレータが溶融により破膜して正極極板と負極極板が短絡し、熱暴走に至るという可能性がある。

【0012】

本発明は、上記の課題を解決することを目的とし、電池が過充電状態となった場合に短

10

20

30

40

50

時間で感圧式の電流遮断機構を作動させることができる安全性に優れた非水電解液二次電池及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

<第一の発明>

上記目的を達成するための第一の発明に係る非水電解液二次電池は、正極極板と、負極極板と、前記正極極板と前記負極極板の間に介在するセパレータとを有する電極体と、前記電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、前記正極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路、及び前記負極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路の少なくとも一方に前記外装体内部の圧力の上昇に対応して電流を遮断する電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池であって、前記正極極板の表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種が存在することを特徴とする。

10

【0014】

第一の発明に係る非水電解液二次電池は、過充電状態となった場合に短時間で感圧式の電流遮断機構を作動させることが可能な安全性の高い非水電解液二次電池となる。

【0015】

電解液中にシクロヘキシルベンゼンを含有する非水電解液二次電池が過充電状態になった場合、電解液中に均一に分散しているシクロヘキシルベンゼンが正極極板表面において徐々に酸化分解されることによりガスが発生すると考えられる。このため、電流遮断機構を作動させるために必要な量のガスが発生するまでにはある程度の時間を要する。したがって、電池が過充電状態になったとしても電流遮断機構は直には作動しない。

20

【0016】

これに対して、第一の発明に係る非水電解液二次電池では、正極極板表面に過充電状態でガスを発生する機能を有するシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種が存在することにより、電池が過充電状態となった場合、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種が短時間で酸化分解され電流遮断機構の作動に必要な量のガスを発生させることが可能となる。

30

【0017】

シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物としては、シクロヘキシルベンゼン、4'-シクロヘキシルアセトフェノン、ジシクロヘキシルベンゼン、1-ブromo-4-シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられる。シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーとは、これらの化合物（モノマー）が複数個重合し、それぞれオリゴマー化あるいはポリマー化した重合体である。

40

【0018】

また、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物とは、上記オリゴマー及びポリマーと異なり、複数のモノマー、オリゴマー、及びポリマーが架橋することによって生成される高分子である。この変性物は非水電解液中で反応して形成された場合、シクロヘキシル基及びフェニル基のみならず、他の官能基等を有していることもある。

【0019】

上記化合物はシクロヘキシル基及びフェニル基を有しているため、電池が過充電状態と

50

なった場合、シクロヘキシル基が酸化されたフェニル基となることにより水素ガスが発生し、さらにフェニル基が酸化分解することにより水素ガスが発生する。

【0020】

正極極板表面に存在させる化合物としては、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、シクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物のいずれかとするのが特に好ましい。

【0021】

ここで、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、シクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物とは、上記オリゴマー及びポリマーと異なり、複数のモノマー、オリゴマー、及びポリマーが架橋することによって生成される高分子である。この変性物は非水電解液中で反応して形成させた場合、シクロヘキシル基及びフェニル基のみならず、他の官能基等を有していることもある。

【0022】

第一の発明に係る非水電解液二次電池において、正極極板表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種が存在すればよく、これらの複数種が存在してもよい。

【0023】

第一の発明に係る非水電解液二次電池において、電流遮断機構の作動圧が0.4 MPa～1.5 MPaであり、電池電圧を4.1 V、電池温度を-10℃とした後、-10℃の環境下で4 Cの定電流充電を行ったとき、前記定電流充電の開始から前記電流遮断機構の作動に要する時間が1000秒以内であることが好ましい。

【0024】

このような構成とすることにより、過充電状態においてより安全性の高い非水電解液二次電池となる。また、電流遮断機構の作動圧が0.4 MPa～1.0 MPaであり、電池電圧を4.1 V、電池温度を-10℃とした後、-10℃の環境下で4 Cの定電流充電を行ったとき、前記定電流充電の開始から前記電流遮断機構の作動に要する時間が900秒以内であることがより好ましい。

【0025】

第一の発明に係る非水電解液二次電池において、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物の総和量が、シクロヘキシルベンゼンのモノマー換算で、前記非水電解液の全質量に対して0.05質量%以上であることが好ましい。

【0026】

シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物の総和量が、シクロヘキシルベンゼンのモノマー換算で、前記非水電解液の全質量に対して0.05質量%以上であると、非水電解液二次電池が過充電状態になった場合により確実に短時間で電流遮断機構を作動させることができる。

【0027】

第一の発明に係る非水電解液二次電池においては、電解液中にシクロヘキシルベンゼンを含有することが好ましい。

【0028】

電解液中にシクロヘキシルベンゼンが含有されていることにより、電池が過充電状態になった場合、正極極板表面に存在するシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル

10

20

30

40

50

ル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物だけでなく、正極極板の近傍に存在するシクロヘキシルベンゼンも酸化反応により分解しガスを発生するため、より多くのガスを短時間で発生させることができる。電解液中のシクロヘキシルベンゼンの量としては、電解液の全質量に対して0.05質量%～2.0質量%とすることが好ましい。

【0029】

＜第二の発明＞

第二の発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は、正極極板と、負極極板と、前記正極極板と前記負極極板の間に介在するセパレータを有する電極体と、前記電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、前記正極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路、及び前記負極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路の少なくとも一方に前記外装体内部の圧力の上昇に対応して電流を遮断する電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池の製造方法であって、前記正極極板の表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させる工程を有することを特徴とする。

10

【0030】

正極極板の表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させる工程は、電極体をシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物を含有する非水電解液中に配置した後行うことが好ましい。

20

【0031】

電極体をシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物を含有する非水電解液中に配置し、前記正極極板表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物を含有する非水電解液中に配置した後、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させれば、過充電状態となった場合に短時間で感圧式の電流遮断機構を作動させることが可能な安全性の高い非水電解液二次電池が容易に得られる。

30

【0032】

正極極板の表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させるためには、シクロヘキシルベンゼン、4'-シクロヘキシルアセトフェノン、ジシクロヘキシルベンゼン、1-ブromo-4-シクロヘキシルベンゼンなどを含有した電解液中に電極体を配置した後、充電処理を行えばよい。

40

【0033】

第二の発明に係る非水電解液二次電池の製造方法においては、電極体をシクロヘキシルベンゼンを含有する非水電解液中に配置した後、前記正極極板表面にシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させる工程を有することが好ましい。

【0034】

正極極板表面にシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリ

50

マーの変性物から選ばれる少なくとも一種を生成させるための充電処理は、一定温度以上で、一定の電圧以上の充電処理を行う必要がある。この充電処理は、処理温度を高く設定した場合は、処理電圧を低く設定することが出来る。また、処理電圧を高く設定した場合は、処理温度を低く設定することができる。また、処理時間に関しても、処理時間及び処理温度に応じて適宜調整できる。

【0035】

ここで、非水電解液二次電池における前記電流遮断機構の作動圧が0.4MPa～1.5MPaであり、充電処理後の非水電解液二次電池を、電池電圧を4.1V、電池温度を-10℃とした後、-10℃の環境下で4Cの定電流充電を行ったとき、定電流充電の開始から前記電流遮断機構の作動に要する時間が1000秒以内となるように設定することが好ましい。

10

【0036】

正極極板表面にシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー及びその変性物、シクロヘキシルベンゼンのポリマー及びその変性物を生成させるためには、一定温度以上で、一定の電圧以上の充電処理を行う必要がある。したがって、電極体をシクロヘキシルベンゼンを含有する非水電解液中に配置した後、40℃以上、且つ4.2V以上の充電条件で15分以上の充電処理を行うことが好ましく、40℃以上、且つ4.2V以上の充電条件で30分以上の充電処理を行うことがより好ましい。

【0037】

また、40℃以上、且つ4.3V以上の充電条件で充電処理を行うことが好ましく、40℃以上、且つ4.3V以上の充電条件で30分以上の充電処理を行うことがより好ましい。さらに、40℃以上、且つ4.3V以上の充電条件で3時間以上充電処理を行うことが好ましい。

20

【0038】

また、上記の充電処理としては、4.5Vよりも低い値とし、温度は70℃以下とすることが好ましい。また、特に限定されないが、処理時間としては電池への負担を最小限にするため5時間以内とすることが好ましい。

【0039】

なお、上記の充電処理を行うにあたり、電解液中に含有されるシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物の量としては、電解液の全質量に対して0.1～4.0質量%とすることが好ましい。

30

【0040】

また上記の充電処理は、電極体を外装体に挿入する前にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物を含有する電解液中で行うこともできるが、外装体内に電極体及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物を含有する非水電解液を収納した後、高温で充電処理を行うことが好ましい。

【0041】

<第三の発明>

第三の発明に係る非水電解液二次電池は、正極極板と、負極極板と、前記正極極板と前記負極極板の間に介在するセパレータを有する電極体と、前記電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、前記正極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路、及び前記負極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路の少なくとも一方に前記外装体内部の圧力の上昇に対応して電流を遮断する電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池であって、前記非水電解液中にはシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物が含有され、前記正極極板表面の近傍における前記非水電解液中の前記化合物の濃度が、他の領域における前記非水電解液中の前記化合物の濃度よりも高いことを特徴とする。

40

【0042】

上記構成によると、電解液中に含有されるシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物の全量を増加させることなく、正極極板表面の近傍における非水電解液中に存在するシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物の濃度を高くすることが可能となる、こ

50

れにより、電池が過充電状態となった場合に短時間で電流遮断機構の作動に必要な量のガスを発生させることができる。電解液中におけるシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物の含有量を増加させた場合、サイクル特性等の電池特性が低下する虞がある。上記構成によると、電解液中におけるシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物の含有量を増加させることなく、電池が過充電状態となった場合に短時間で電流遮断機構の作動に必要な量のガスを発生させることができる点で優れている。

【0043】

シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物としては、シクロヘキシルベンゼン、4'-シクロヘキシルアセトフェノン、ジシクロヘキシルベンゼン、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられる。これらのなかでも、特にシクロヘキシルベンゼンが好ましい。

10

【0044】

第三の発明に係る非水電解液二次電池においては、前記電流遮断機構の作動圧が0.4 MPa~1.5 MPaであり、電池電圧を4.1 V、電池温度を-10℃とした後、-10℃の環境下で4 Cの定電流充電を行ったとき、前記定電流充電の開始から前記電流遮断機構の作動に要する時間が1100秒以内であることが好ましい。

【0045】

このような構成とすることにより、過充電状態においてより安全性の高い非水電解液二次電池となる。また、電流遮断機構の作動圧が0.4 MPa~1.0 MPaであり、電池電圧を4.1 V、電池温度を-10℃とした後、-10℃の環境下で4 Cの定電流充電を行ったとき、前記定電流充電の開始から前記電流遮断機構の作動に要する時間が1000秒以内であることがより好ましい。

20

【0046】

第三の発明に係る非水電解液二次電池においては、正極極板の表面にシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマー、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物のポリマーの変性物から選ばれる少なくとも一種が存在することが好ましい。

【0047】

これにより、電池が過充電状態となった場合により短時間で電流遮断機構の作動に必要な量のガスを発生させることができる。

30

【0048】

<第四の発明>

第四の発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は、正極極板と、負極極板と、前記正極極板と前記負極極板の間に介在するセパレータを有する電極体と、前記電極体及び非水電解液を収納する外装体とを有し、前記正極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路、及び前記負極極板から電池外部に電流を取り出す導電経路の少なくとも一方に前記外装体内部の圧力の上昇に対応して電流を遮断する電流遮断機構を備えた非水電解液二次電池の製造方法であって、シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物を含有する前記非水電解液を前記電極体と共に前記外装体の内部に収納した後、前記正極極板表面の近傍における前記非水電解液中の前記化合物の濃度が、他の領域における前記非水電解液中の前記化合物の濃度よりも高くなる状態とする充電処理工程を有することを特徴とする。

40

【0049】

上記構成によると、電解液中に含有されるシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物の全量を増加させることなく、正極極板表面の近傍における非水電解液中に存在するシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物の濃度を高くすることができる。これにより、電池が過充電状態となった場合に短時間で電流遮断機構の作動に必要な量のガスを発生させることができる非水電解液二次電池が得られる。

【0050】

シクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物としては、シクロヘキシルベンゼン、

50

4'-シクロヘキシルアセトフェノン、ジシクロヘキシルベンゼン、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられる。これらのなかでも、特にシクロヘキシルベンゼンが好ましい。

【0051】

正極極板表面の近傍における非水電解液中のシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物の濃度が、他の領域における非水電解液中のシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物の濃度よりも高くなる状態とするためには、一定温度以上で、一定の電圧以上の充電処理を行う必要がある。この充電処理は、処理温度を高く設定した場合は、処理電圧を低く設定することが出来る。また、処理電圧を高く設定した場合は、処理温度を低く設定することができる。また、処理時間に関しても、処理時間及び処理温度に応じて適宜調整できる。

10

【0052】

ここで、非水電解液二次電池における前記電流遮断機構の作動圧が0.4MPa～1.5MPaであり、充電処理後の非水電解液二次電池を、電池電圧を4.1V、電池温度を-10℃とした後、-10℃の環境下で4Cの定電流充電を行ったとき、定電流充電の開始から前記電流遮断機構の作動に要する時間が1100秒以内となるように設定することが好ましい。

【0053】

上記の充電処理は、70℃以上、且つ3.75V以上の充電条件で行うことが好ましく、充電処理時間は長時間になるほど効果は大きくなる。充電処理の時間は、22時間以上とすることが好ましい。

20

【0054】

また、上記の充電処理は、75℃以上、且つ4.00V以上の充電条件で行うことが好ましく。充電処理の時間は、18時間以上とすることが好ましい。

【0055】

また、上記の充電処理は、80℃以上、且つ3.90V以上の充電条件で行うことが好ましく。充電処理の時間は、20時間以上とすることが好ましい。

【0056】

また、上記の充電処理は、80℃以上、且つ4.00V以上の充電条件で行うことが好ましく。充電処理の時間は、15時間以上とすることが好ましい。

30

【0057】

充電処理において、電池特性の低下を抑制するためには、処理温度を85℃以下とすることが好ましく、また、処理電圧を4.5Vよりも小さくすることが好ましく、4.3V以下とすることがより好ましい。

【0058】

なお、上記の充電処理を行うにあたり、電解液中に含有されるシクロヘキシル基及びフェニル基を有する化合物の量としては、電解液の全質量に対して0.1～4.0質量%とすることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0059】

40

【図1】実施の形態に係る角形リチウムイオン二次電池の斜視図である。

【図2】図1に示した角形リチウムイオン二次電池の正極側導電経路の分解斜視図である。

【図3】図1に示した角形リチウムイオン二次電池の正極側導電経路の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0060】

以下に、本発明の実施の形態を説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するために非水電解液二次電池として角形リチウムイオン二次電池を例示するものであって、本発明をこの角形リチウムイオン二次電池に特定することを意図するものではない。本発明は、特許請求の範囲に含まれるその他の形態の非水電解液二次電

50

池にも等しく適応し得るものである。

【0061】

まず、実施の形態に係る角形リチウムイオン二次電池10の構成について、図1～図3を用いて説明する。図1に示すように、角形リチウムイオン二次電池10は、外装缶1内に、正極極板と負極極板とがセパレータを介して積層し巻回されて偏平状に成形された電極体2が外装缶1の缶軸方向に対し横向きに収納されており、封口板3により外装缶1の開口が封口されている。また、封口板3には、ガス排出弁4、電解液注入孔（図示省略）及び電解液注入孔を封止する封止材5が設けられている。ガス排出弁4は、電流遮断機構の作動圧よりも高いガス圧が加わったとき破断し、ガスが電池外部へ排出される。

【0062】

また、封口板3の外面には正極外部端子6と負極外部端子7とが形成されている。この正極外部端子6及び負極外部端子7は、リチウムイオン二次電池を単独で使用するか、直列接続ないし並列接続で使用するか等に応じて、その形状を適宜変更できる。また、正極外部端子6及び負極外部端子7に端子板やボルト形状の外部接続端子等（図示省略）などを取り付けて使用することもできる。

【0063】

次に、角形リチウムイオン二次電池10に設けられた電流遮断機構の構成を図2及び図3を用いて説明する。図2及び図3は、それぞれ正極側導電経路の分解斜視図、及び正極側導電経路の断面図である。電極体2の一方端面から突出した正極芯体露出部8の両外面に集電体9及び集電体受け部品11が接続されている。正極外部端子6は、筒部6aを備え、内部に貫通孔6bが形成されている。そして、正極外部端子6の筒部6aは、ガasket 12、封口板3、絶縁部材13及びカップ状の導電部材14にそれぞれ設けられた貫通孔に挿入され、正極外部端子6の先端部6cが加締められて一体に固定されている。

【0064】

また、導電部材14の周縁部には反転板15の周囲が溶接されており、この反転板15の中央部には、集電体9のタブ部9aに形成された薄肉部9bがレーザ溶接により溶接され溶接部19が形成されている。また、集電体9のタブ部9aに形成された薄肉部9bには、溶接部19の周囲に環状の溝9cが形成されている。なお、集電体9のタブ部9a及び反転板15の周辺部には、集電体9のタブ部9a及び反転板15の位置決め及び周辺部の電氣的絶縁のための樹脂製の集電体タブホルダー16が配置されている。以上の構成により、正極芯体露出部8は、集電体9、集電体9のタブ部9a、反転板15及び導電部材14を介して正極外部端子6と電氣的に接続されている。

【0065】

ここでは、反転板15、集電体9のタブ部9a、及び集電体タブホルダー16が電流遮断機構を形成する。すなわち、反転板15は、外装缶1内の圧力が増加すると正極外部端子6の貫通孔6b側に膨れるようになっており、反転板15の中央部には集電体9のタブ部9aの薄肉部9bが溶接されているため、外装缶1内の圧力が所定値を超えると集電体9のタブ部9aの薄肉部9bが環状の溝9cの部分で破断するため、反転板15と集電体9との間の電氣的接続が遮断されるようになっていく。なお、電流遮断機構としては、上述の構成のもの以外に、反転板15に溶接され、この溶接部の周囲を集電体に溶接した金属箔からなるものを使用し、外装缶1内部の圧力が高まって反転板15が変形したときに金属箔が破断する構成のものも採用することができる。

【0066】

また、正極外部端子6に形成された貫通孔6bは、ゴム製の端子栓17により封止されている。更に、端子栓17の上部には、アルミニウムなどからなる金属板18がレーザ溶接によって正極外部端子6に溶接固定されている。

【0067】

なお、ここでは正極側の導電経路の構成について説明したが、負極側の導電経路の構成としても採用することができる。ただし、正極側の導電経路に上述の電流遮断機構を備えている構成を採用した場合、負極側の導電経路に電流遮断機構を採用する必要はないので

10

20

30

40

50

、負極側の導電経路としてはより簡単な構成のものを採用し得る。

【0068】

角形リチウムイオン二次電池10を完成させるには、正極外部端子6及び負極外部端子7にそれぞれ電氣的に接続された電極体2を外装缶1内に挿入し、封口板3を外装缶1の開口に嵌合させて、この嵌合部分をレーザ溶接して封口する。そして、電解液注入孔（図示省略）から所定量の電解液を注入した後、電解液注入孔を封止材5によって封止すればよい。

【0069】

また、角形リチウムイオン二次電池10では、電流遮断機構の電池外側に対応する側の空間は完全に密閉されている。この電流遮断機構が作動した後、更に外装缶1内の圧力が増加すると、封口板3に設けられたガス排出弁4が開放されることにより、ガスが電池外部へと排出される。

10

【0070】

次に、実施の形態に係る角形リチウムイオン二次電池10の製造方法について、更に詳細に説明する。

【0071】

〔正極極板の作製〕

Li_2CO_3 と $(\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3})_3\text{O}_4$ とを、Liと $(\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3})$ とのモル比が1:1となるように混合した。次いで、この混合物を空気雰囲気中にて900℃で20時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を得て、正極活物質とした。以上のようにして得られた正極活物質、導電剤としての薄片化黒鉛及びカーボンブラック、結着剤としての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、リチウム遷移金属複合酸化物：薄片化黒鉛：カーボンブラック：PVdFの質量比が88:7:2:3となるように混練し、正極活物質スラリーを調製した。

20

【0072】

次いで、厚さ15μmのアルミニウム合金箔の両面に、幅方向の一方端側に沿って帯状のアルミニウム合金箔が露出している正極芯体露出部が形成されるように塗布した後、乾燥させて正極活物質スラリー作製時に溶媒として使用したNMPを除去し、正極活物質合剤層を形成した。その後、圧延ロールを用いて所定の充填密度(2.61g/cc)となるまで圧延し、所定寸法に切断して正極極板を得た。

30

【0073】

〔負極極板の作製〕

負極活物質としての人造黒鉛と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（CMC）と、結着剤としてのスチレン-ブタジエン-ラバー（SBR）を水と共に混練して負極活物質スラリーを調製した。ここで、負極活物質：CMC：SBRの質量比は98:1:1となるように混合した。次いで、厚さ10μmの銅箔の両面に、幅方向の一方端側に沿って帯状の銅箔が露出している負極芯体露出部が形成されるように塗布した後、乾燥させてスラリー作製時に溶媒として使用した水を除去し、負極活物質合剤層を形成した。その後、圧延ローラーを用いて所定の充填密度(1.11g/cc)となるまで圧延した。

40

【0074】

次いで、アルミナ粉末と、アクリレート共重合体からなる結着剤と、溶剤としてNMPを重量比30:0.9:69.1となるように混合し、ビーズミルにて混合分散処理を施し、保護層スラリーを作製した。このように作製した保護層スラリーを負極活物質合剤層上に塗布した後、溶剤として使用したNMPを乾燥除去して、負極活物質合剤層表面にアルミナと結着剤からなる保護層を形成した。その後、所定寸法に切断して、負極極板を作製した。なお、上記アルミナと結着剤からなる保護層の厚みは3μmとした。

【0075】

〔扁平状の電極体の作製〕

扁平状の電極体2は、上述のようにして作製された正極極板及び負極極板を用い、正極

50

極板及び負極極板を、巻回軸方向の一方の端部に正極芯体露出部、他方の端部に負極芯体露出部がそれぞれ位置するように、ポリエチレン製の多孔質セパレータ（図示省略）を介して扁平状に巻回することにより作製した。

【0076】

〔電解液の調製〕

非水電解液の非水溶媒としてエチレンカーボネート40体積%及びジエチルカーボネート60体積%よりなる混合溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を1モル/リットルとなるように添加して混合し、さらにシクロヘキシルベンゼンをシクロヘキシルベンゼン添加後の電解液に対して3重量%となるように添加混合して電解液を調製した。

【0077】

〔導電経路の作製〕

電流遮断機構を備えた正極側の導電経路の作製手順について説明する。まず、封口板3の上面にガスケット12を、封口板3の下面に絶縁部材13及び導電部材14をそれぞれ配置し、それぞれの部材に設けられた貫通孔に正極外部端子6の筒部6aを挿通させた。その後、正極外部端子6の先端部6cを加締めることにより、正極外部端子6、ガスケット12、封口板3、絶縁部材13、及び導電部材14を一体的に固定した。

【0078】

次いで、カップ状の導電部材14の周縁部に反転板15の周囲を完全に密閉するように溶接した。なお、ここでは、反転板15としては薄いアルミニウム製の板を下部が突出するように成型処理したものを用いた。導電部材14と反転板15との間の溶接法としては、レーザ溶接法を用いた。

【0079】

反転板15に樹脂製の集電体タブホルダー16を当接し、集電体タブホルダー16と絶縁部材13とをラッチ固定した。次いで、集電体9のタブ部9aに設けた貫通孔9dに集電体タブホルダー16の下面に設けた突出部（図示省略）を挿入した後、この突出部を加熱しながら加締めることにより、集電体タブホルダー16と集電体9を固定した。そして、集電体9の溝9cで囲まれた領域と反転板15とをレーザ溶接法によって溶接した。その後、正極外部端子6の頂部より貫通孔6b内に所定圧力の N_2 ガスを導入し、導電部材14と反転板15との間の溶接部の密封状態を検査した。

【0080】

その後、正極外部端子6の貫通孔6b内に端子栓17を挿入し、金属板18をレーザ溶接によって正極外部端子6に溶接固定した。

【0081】

負極側の導電経路については、封口板3の上面にガスケットを配置し、封口板3の下面に絶縁部材及び負極集電体を配置し、それぞれの部材に形成された貫通孔に負極外部端子7の筒部を挿通させた。その後、負極外部端子7の先端部を加締めることにより、負極外部端子7、ガスケット、封口板3、絶縁部材、及び負極集電体を一体に固定した。

【0082】

〔角形リチウムイオン二次電池の作製〕

上記の方法で封口板3に固定された正極集電体9及び正極集電体受け部品11を電極体2の正極芯体露出部8の両外面に当接して抵抗溶接により固定した。また、上記の方法で封口板3に固定された負極集電体及び負極集電体受け部品を電極体2の負極芯体露出部の両外面に当接して抵抗溶接により固定した。

【0083】

その後、電極体2の外周を絶縁シート（図示省略）で被覆してから、電極体2を絶縁シートと共に角形の外装缶1内に挿入し、封口板3を外装缶1の開口部に嵌合させた。そして、封口板3と外装缶1との嵌合部をレーザ溶接した。

【0084】

封口板3に設けられた電解液注入孔から上記の方法で調整した非水電解液を所定量注入した後、含浸処理（減圧幅 -0.05MPa の状態 10 秒間保持）及び予備充電処理（

10

20

30

40

50

電流値 1 A (0.2 C) で 10 秒間充電を行った後、電流値 20 A (4 C) で 10 秒間充電) 行い、電解液注入孔を封止材 5 で密閉封止することにより角形リチウムイオン二次電池 10 を作製した。

【0085】

このようにして作製した角形リチウムイオン二次電池 10 について、以下の処理 a ~ g、v ~ x を行い電池 A ~ G、V ~ X を作製するとともに、電池 Y 及び Z を作製した。処理 a ~ g、v ~ x において定電圧充電を行った後は、自然冷却しながら 1 C (5 A) の定電流放電を行った。

【0086】

[電池 A]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 40 °C、1 C (5 A) で 4.3 V まで定電流充電を行った後、40 °C の定温状態で 4.3 V の定電圧充電を 3 時間行う処理 a を行った後、定電流放電を行い電池 A とした。

【0087】

[電池 B]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 50 °C、1 C (5 A) で 4.3 V まで定電流充電を行った後、50 °C の定温状態で 4.3 V の定電圧充電を 3 時間行う処理 b を行った後、定電流放電を行い電池 B とした。

【0088】

[電池 C]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 60 °C、1 C (5 A) で 4.3 V まで定電流充電を行った後、60 °C の定温状態で 4.3 V の定電圧充電を 3 時間行う処理 c を行った後、定電流放電を行い電池 C とした。

【0089】

[電池 D]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 60 °C、1 C (5 A) で 4.25 V まで定電流充電を行った後、60 °C の定温状態で 4.25 V の定電圧充電を 3 時間行う処理 d を行った後、定電流放電を行い電池 D とした。

【0090】

[電池 E]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 60 °C、1 C (5 A) で 4.2 V まで定電流充電を行った後、60 °C の定温状態で 4.2 V の定電圧充電を 3 時間行う処理 e を行った後、定電流放電を行い電池 E とした。

【0091】

[電池 F]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 40 °C、1 C (5 A) で 4.3 V まで定電流充電を行った後、40 °C の定温状態で 4.3 V の定電圧充電を 30 分間行う処理 f を行った後、定電流放電を行い電池 F とした。

【0092】

[電池 G]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 40 °C、1 C (5 A) で 4.2 V まで定電流充電を行った後、40 °C の定温状態で 4.2 V の定電圧充電を 30 分間行う処理 g を行った後、定電流放電を行い電池 G とした。

【0093】

[電池 V]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 25 °C、1 C (5 A) で 4.3 V まで定電流充電を行った後、25 °C の定温状態で 4.3 V の定電圧充電を 3 時間行う処理 v を行った後、定電流放電を行い電池 V とした。

【0094】

[電池 W]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 40°C 、 1C (5A) で 4.1V まで定電流充電を行った後、 40°C の定温状態で 4.1V の定電圧充電を 3 時間行う処理 w を行った後、定電流放電を行い電池 W とした。

【0095】

[電池 X]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 40°C 、 1C (5A) で 4.3V まで定電流充電を行った後、 40°C の定温状態で 4.3V の定電圧充電を 10 分間行う処理 x を行った後、定電流放電を行い電池 X とした。

【0096】

[電池 Y]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 について、特別な処理を行わず電池 Y とした。

【0097】

[電池 Z]

非水電解液中にシクロヘキシルベンゼンを添加しないこと以外は角形リチウムイオン二次電池 10 と同様の構成の電池を作製し、特別な処理は行わず電池 Z とした。

【0098】

[過充電試験]

上記のように作製した 12 種類の電池 A～G 及び電池 V～Z を 1C (5A) の充電電流で電池電圧が 4.1V になるまで充電した。その後、各電池を -10°C の環境下で 2 時間保持し、電池全体の温度が -10°C になるように調節した。そして、 -10°C の環境下で、 4C (20A) の定電流充電することにより過充電試験を行った。なお、電池 A～G 及び電池 V～Z における電流遮断機構の作動圧は、全て 0.8MPa に設定した。 4C (20A) の定電流充電を開始してから電流遮断機構が作動するまでの時間と、電流遮断機構が作動するまでの間の電池温度を測定した。電池温度は外装缶の面積側面の中央部の温度を測定した。各電池の 4C (20A) の定電流充電を開始してから電流遮断機構が作動するまでの時間と、電流遮断機構が作動するまでの間の電池の最高温度を、各電池の充電処理条件と共に表 1 に示す。

【0099】

10

20

【表 1】

	充電処理電圧	充電処理 温度	充電処理 時間	過充電試験開始 から電流遮断機 構の作動までの 時間	電流遮断機構 の作動までの 電池の最高温 度
	(V)	(℃)	(時間)	(秒)	(℃)
電池A	4. 3	4 0	3	7 4 0	3 8
電池B	4. 3	5 0	3	5 2 0	3 2
電池C	4. 3	6 0	3	3 3 0	2 8
電池D	4. 2 5	6 0	3	7 5 0	4 0
電池E	4. 2	6 0	3	8 2 0	4 3
電池F	4. 3	4 0	0. 5	8 3 0	4 5
電池G	4. 2	4 0	0. 5	9 0 0	4 9
電池V	4. 3	2 5	3	1 3 1 0	7 5
電池W	4. 1	4 0	3	1 2 9 0	7 5
電池X	4. 3	4 0	0. 1 7	1 3 0 0	7 4
電池Y	—	—	—	1 3 4 0	7 8
電池Z	—	—	—	1 4 5 0	8 7

【0100】

電解液中にシクロヘキシルベンゼンが含有されていない電池Zでは、電流遮断機構の作動までに1450秒を要し、電池温度も87℃まで上昇した。また、処理を行わなかった電池Yでは、電流遮断機構の作動までに1340秒を要し、電池温度は78℃まで上昇した。これに対し、処理a～gを行った電池A～Gでは、電流遮断機構の作動までに要する時間は330～900秒であり、電流遮断機構の作動までの電池の最高温度は28～49℃であった。このことから、処理a～gを行った電池A～Gでは電流遮断機構が作動するまでに要する時間が短く、電池の温度上昇も抑制することができることが分かる。処理v～xを行った電池V～Xについては、処理を行わなかった電池Yよりも僅かに改善されるのみであった。

【0101】

[電解液に関する分析]

電池Cについて、処理c前後の電解液中のシクロヘキシルベンゼンの量をガスクロマトグラフィ（島津製作所社製、GC-2014）で測定した。その結果、処理cを行う前の電池Cでは、電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンの量は3.00質量%であり、電解液へのシクロヘキシルベンゼンの添加量から変化は見られなかった。これに対して、処理c後の電池Cでは、電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンの量は0.98質量%であり、添加量の約1/3に減少していた。これは、処理cにより電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンの一部が正極極板表面で酸化されることにより、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物に変化したためと考えられる。

【0102】

[正極極板表面に関する分析]

電池C及び電池Yを分解し、それぞれの正極極板表面をパーキンエルマー社製、Spectrum One FT-IR Spectrometerを用いて赤外分光法で分析

した。その結果、電池 C の正極極板表面からは 3050 cm^{-1} に現れるベンゼン環の C-H 結合由来のピークが検出された。電池 C において、ベンゼン環を有する化合物は電解液に添加したシクロヘキシルベンゼンだけであるので、前記ピークはシクロヘキシルベンゼン由来のピークであり、電池 C の正極極板表面には、シクロヘキシルベンゼン由来の化合物が存在することが確認でき、これがシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物であると考えられる。なお、電池 Y の正極極板表面からは前記 3050 cm^{-1} に現れるピークが検出されなかった。このことから、電池 Y の正極極板表面にはシクロヘキシルベンゼン由来の化合物が存在しないことが確認できた。

10

【0103】

上記電解液に関する分析及び正極極板表面に関する分析から、表 1 の結果は次のように考察される。処理を行わなかった電池 Y では、電池が過充電状態となった場合、電解液中に均一に分散しているシクロヘキシルベンゼンが正極極板表面で徐々に酸化されるためガス発生は少量ずつであり、電流遮断機構の作動圧に達する量のガスが発生するまでに時間を要する。

【0104】

これに対して、電池 A～G では、処理 a～g により電解液中のシクロヘキシルベンゼンが過充電状態でのガス発生機能を失うことなく正極極板表面でシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物等に変化し、正極極板表面に留まることにより、電池が過充電状態となった場合に短時間で電流遮断機構の作動に必要な量のガスを発生させることができたものと考えられる。

20

【0105】

また、処理 v～x を行った電池 V～X では、電流遮断機構の作動までに $1290\sim1310$ 秒を要し、電池温度は $74\sim75^\circ\text{C}$ まで上昇した。これは、処理 v～x では、正極極板表面に生成したシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物の量が不十分であったためと考えられる。このことから、正極極板表面に十分な量のシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物を生成させるためには、 40°C 以上、且つ 4.2 V 以上の充電条件で 30 分以上の充電処理を行うことが好ましいことが分かる。また、 60°C 以上、且つ 4.2 V 以上の充電条件で 3 時間以上の充電処理を行う、あるいは 40°C 以上、且つ 4.3 V 以上の処理条件で 30 分以上の充電処理を行うことがより好ましいことが分かる。さらに、 40°C 以上、且つ 4.3 V 以上の充電条件で 3 時間以上充電処理することがさらに好ましいことが分かる。

30

【0106】

また、各処理後の放電処理については必ずしも必要な処理ではない。但し、4.2 V 以上の充電状態で長時間保持することは、電解液をはじめ電池内の各部材の劣化につながるため放電処理を行うことが好ましい。

40

【0107】

電池 A～G 及び電池 W～Y におけるシクロヘキシルベンゼンの状態を確認するため、電池 A～G 及び電池 W～Y の電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンとその変性物であるビフェニルの濃度をガスクロマトグラフィ（島津製作所社製、GC-2014）を用いて測定した。シクロヘキシルベンゼンの添加量から、電池 A～G 及び電池 V～Y の電池から電解液を採取し、ガスクロマトグラフィで定量したシクロヘキシルベンゼン量及びビフェニル量を差し引いた値を表 2 に記す。電解液の採取は、電極体と外装缶の間に存在する電解液を採取するとともに、電極体中に存在する電解液を遠心分離により採取した。これらの電解液を均一に混合し、上記測定を行った。

50

【0108】

【表2】

	シクロヘキシル ベンゼンの量 (質量%)	ビフェニルの量 (質量%)	シクロヘキシルベンゼンの添 加量－(測定されたシクロヘ キシルベンゼンの量+測定さ れたビフェニルの量) (質量%)
電池A	2.85	0.03	0.12
電池B	2.43	0.31	0.26
電池C	0.98	0.33	1.69
電池D	2.70	0.21	0.09
電池E	2.90	0.04	0.06
電池F	2.92	0.02	0.06
電池G	2.95	0.00	0.05
電池V	2.99	0.00	0.01
電池W	3.00	0.00	0.00
電池X	2.99	0.00	0.01
電池Y	3.00	0.00	0.00

【0109】

電池V～Yでは、電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンの量が添加量と略同量であり、処理を行わない場合、あるいは処理v～xでは電解液中のシクロヘキシルベンゼンはほとんど変化しないことが分かる。これに対して、処理a～gを行った電池A～Gでは、電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンの量が添加量よりも減少している。また、前記ガスクロマトグラフィによる分析によって検出されるシクロヘキシルベンゼン由来のビフェニルが存在する。シクロヘキシルベンゼンの減少量からこのビフェニル量を差し引いた量が、処理a～gにより生成したシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物であると考えられる。

【0110】

ここで、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物は正極極板表面において生成しそのまま、正極極板表面に留まるものと考えられる。

【0111】

電池Gの測定結果より、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物の総和量が、シクロヘキシルベンゼンのモノマー換算で、前記非水電解液の全質量に対して0.05質量%以上であれば、電池が過充電状態となった場合により確実に短時間で電流遮断機構を作動できることが分かる。

【0112】

以上のことから、電池の製造段階において所定の処理を施すことによってシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼン

のオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物を正極極板表面上に存在させることが可能であり、過充電状態となった場合に短時間で電流遮断機構を作動できる安全性の高い非水電解液二次電池が得られることが確認できた。

【0113】

次に、充電処理条件を変更し検討を行った。

【0114】

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池10について、以下の処理h～s、u～wを行い電池H～S、U～Wを作製した。処理h～s、u～wにおいて定電圧充電を行った後は、自然冷却しながら1C(5A)の定電流放電を行った。

【0115】

10

[電池H]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池10を70℃、1C(5A)で3.75Vまで定電流充電を行った後、70℃の定温状態で3.75Vの定電圧充電を22時間行う処理hを行った後、定電流放電を行い電池Hとした。

【0116】

[電池I]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池10を75℃、1C(5A)で3.75Vまで定電流充電を行った後、75℃の定温状態で3.75Vの定電圧充電を22時間行う処理iを行った後、定電流放電を行い電池Iとした。

【0117】

20

[電池J]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池10を80℃、1C(5A)で3.75Vまで定電流充電を行った後、80℃の定温状態で3.75Vの定電圧充電を22時間行う処理jを行った後、定電流放電を行い電池Jとした。

【0118】

[電池K]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池10を70℃、1C(5A)で3.80Vまで定電流充電を行った後、70℃の定温状態で3.80Vの定電圧充電を22時間行う処理kを行った後、定電流放電を行い電池Kとした。

【0119】

30

[電池L]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池10を75℃、1C(5A)で3.80Vまで定電流充電を行った後、75℃の定温状態で3.80Vの定電圧充電を22時間行う処理lを行った後、定電流放電を行い電池Lとした。

【0120】

[電池M]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池10を80℃、1C(5A)で3.80Vまで定電流充電を行った後、80℃の定温状態で3.80Vの定電圧充電を22時間行う処理mを行った後、定電流放電を行い電池Mとした。

【0121】

40

[電池N]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池10を70℃、1C(5A)で3.90Vまで定電流充電を行った後、70℃の定温状態で3.90Vの定電圧充電を22時間行う処理nを行った後、定電流放電を行い電池Nとした。

【0122】

[電池O]

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池10を75℃、1C(5A)で3.90Vまで定電流充電を行った後、75℃の定温状態で3.90Vの定電圧充電を22時間行う処理oを行った後、定電流放電を行い電池Oとした。

【0123】

50

〔電池 P〕

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 80℃、1 C (5 A) で 3.90 V まで定電流充電を行った後、80℃の定温状態で 3.90 V の定電圧充電を 20 時間行う処理 p を行った後、定電流放電を行い電池 P とした。

【0124】

〔電池 Q〕

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 70℃、1 C (5 A) で 4.00 V まで定電流充電を行った後、70℃の定温状態で 4.00 V の定電圧充電を 22 時間行う処理 q を行った後、定電流放電を行い電池 Q とした。

【0125】

〔電池 R〕

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 75℃、1 C (5 A) で 4.00 V まで定電流充電を行った後、75℃の定温状態で 4.00 V の定電圧充電を 18 時間行う処理 r を行った後、定電流放電を行い電池 R とした。

【0126】

〔電池 S〕

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 80℃、1 C (5 A) で 4.00 V まで定電流充電を行った後、80℃の定温状態で 4.00 V の定電圧充電を 15 時間行う処理 s を行った後、定電流放電を行い電池 S とした。

【0127】

〔電池 U〕

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 70℃、1 C (5 A) で 3.70 V まで定電流充電を行った後、70℃の定温状態で 3.70 V の定電圧充電を 34 時間行う処理 u を行った後、定電流放電を行い電池 U とした。

【0128】

〔電池 V〕

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 60℃、1 C (5 A) で 3.75 V まで定電流充電を行った後、60℃の定温状態で 3.75 V の定電圧充電を 34 時間行う処理 v を行った後、定電流放電を行い電池 V とした。

【0129】

〔電池 W〕

上記の手順で作製した角形リチウムイオン二次電池 10 を 70℃、1 C (5 A) で 4.00 V まで定電流充電を行った後、70℃の定温状態で 4.00 V の定電圧充電を 15 時間行う処理 w を行った後、定電流放電を行い電池 W とした。

【0130】

〔過充電試験〕

上記のように作製した 15 種類の電池 H～S、及び電池 U～W を 1 C (5 A) の充電電流で電池電圧が 4.1 V になるまで充電した。その後、各電池を -10℃の環境下で 2 時間保持し、電池全体の温度が -10℃になるように調節した。そして、-10℃の環境下で、4 C (20 A) の定電流充電することにより過充電試験を行った。なお、電池 H～S、及び電池 U～W における電流遮断機構の作動圧は、全て 0.8 MPa に設定した。4 C (20 A) の定電流充電を開始してから電流遮断機構が作動するまでの時間と、電流遮断機構が作動するまでの間の電池温度を測定した。電池温度は外装缶の大面积側面の中央部の温度を測定した。各電池の 4 C (20 A) の定電流充電を開始してから電流遮断機構が作動するまでの時間と、電流遮断機構が作動するまでの間の電池の最高温度を、各電池の充電処理条件と共に表 3 に示す。

【0131】

10

20

30

40

【表 3】

	充電処理 電圧	充電処理 温度	充電処理 時間	過充電試験開始 から電流遮断機 構の作動までの 時間	電流遮断機 構の作動ま での電池の 最高温度
	(V)	(℃)	(時間)	(秒)	(℃)
電池H	3.75	70	22	960	55
電池I	3.75	75	22	957	54
電池J	3.75	80	22	953	54
電池K	3.80	70	22	955	55
電池L	3.80	75	22	959	56
電池M	3.80	80	22	956	55
電池N	3.90	70	22	951	53
電池O	3.90	75	22	946	53
電池P	3.90	80	20	947	54
電池Q	4.00	70	22	945	53
電池R	4.00	75	18	943	53
電池S	4.00	80	15	940	52
電池U	3.70	70	34	1010	58
電池V	3.75	60	34	1050	60
電池W	4.00	70	15	1080	62
電池Y	—	—	—	1340	78
電池Z	—	—	—	1450	87

【0132】

処理h～sを行った電池H～Sでは、電流遮断機構の作動までに要する時間は940～960秒であり、電流遮断機構の作動までの電池の最高温度は52～56℃であった。このことから、処理h～sを行った電池H～Sでは、電流遮断機構が作動するまでに要する時間が短く、電池の温度上昇も抑制することができることが分かる。なお、処理u～wを行った電池U～Wについても、処理を行わなかった電池Y及び電池Zよりも改善されていたものの、電流遮断機構の作動までの時間が1000秒を超える結果となった。

【0133】

〔電解液に関する分析〕

電池Sについて、処理s前後の電解液中のシクロヘキシルベンゼンの量をガスクロマトグラフィ（島津製作所社製、GC-2014）で測定した。その結果、処理sを行う前の電池Sでは、電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンの量は3.00質量％であり、電解液へのシクロヘキシルベンゼンの添加量から変化は見られなかった。これに対して、処理s後の電池Sでは、電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンの量は2.97質量％であり、シクロヘキシルベンゼンの減少はほとんど生じていないことがわかった。これは、処理sを行っても、電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンは、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、及びシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物にほとんど変化していないことを現している。

【0134】

〔正極極板表面近傍の電解液に関する分析〕

処理s後の電池Sを分解し、正極極板表面近傍の電解液とそれにセパレータを介して対向

する負極極板表面近傍の電解液中のシクロヘキシルベンゼンの量をガスクロマトグラフィで10点測定したところ、正極極板表面近傍の電解液に含まれるシクロヘキシルベンゼンの量は平均3.10質量%、負極極板表面近傍の電解液に含まれるシクロヘキシルベンゼンの量は平均2.91質量%であり、正極極板表面近傍のシクロヘキシルベンゼン濃度が負極極板表面近傍のシクロヘキシルベンゼン濃度よりも高くなっていることがわかった。

【0135】

上記電解液に関する分析から、表3の結果は次のように考察される。処理を行わなかった電池Yあるいは電池Zでは、電池が過充電状態となった場合、電解液中に均一に分散しているシクロヘキシルベンゼンが正極極板表面で徐々に酸化されるためガス発生は少量ずつであり、電流遮断機構の作動圧に達する量のガスが発生するまでに時間を要する。これに対して、電池H～Sでは、処理h～sにより、電解液中のシクロヘキシルベンゼンが正極極板表面近傍に移動し、正極極板表面に留まることにより、電池が過充電状態となった場合に短時間で電流遮断機構の作動に必要な量のガスを発生させることができたものと考えられる。

10

【0136】

また、処理u～wを行った電池U～Wでは、電流遮断機構の作動までに1010～1080秒を要し、電池温度は58～62℃まで上昇した。これは、電池U～Wでは、処理を行わなかった電池Y及び電池Zよりもシクロヘキシルベンゼンが正極極板表面近傍に存在する状態になっているものの、処理h～sを行った電池H～Sよりその効果が少なかったことを示すものと考えられる。

20

【0137】

これらのことから、正極極板表面近傍のシクロヘキシルベンゼンの濃度が電流遮断機構の作動時間が1000秒以下となるような充電処理条件としては、70℃以上、且つ3.75V以上の充電条件で22時間以上の充電処理とすることが好ましいことが分かる。

【0138】

各処理後の放電処理については必ずしも必要な処理ではない。

【0139】

電池H～S及び電池U～Wにおけるシクロヘキシルベンゼンの状態を確認するため、電池H～S及び電池U～Wの電解液に含まれるシクロヘキシルベンゼンとその変性物であるビフェニルの濃度をガスクロマトグラフィ（島津製作所社製、GC-2014）を用いて測定した。シクロヘキシルベンゼンの添加量から、電池H～S及び電池U～Wの電池から電解液を採取し、ガスクロマトグラフィで定量したシクロヘキシルベンゼン量及びビフェニル量を差し引いた値を表4に記す。電解液の採取は、電極体と外装缶の間に存在する電解液を採取するとともに、電極体中に存在する電解液を遠心分離により採取した。これらの電解液を均一に混合し、上記測定を行った。

30

【0140】

【表 4】

	シクロヘキシル ベンゼンの量 (質量%)	ビフェニルの 量 (質量%)	シクロヘキシルベンゼンの添 加量ー (測定されたシクロヘ キシルベンゼンの量+測定さ れたビフェニルの量) (質量%)
電池H	2. 9 9	0. 0 0	0. 0 1
電池I	2. 9 9	0. 0 0	0. 0 1
電池J	2. 9 9	0. 0 0	0. 0 1
電池K	2. 9 9	0. 0 0	0. 0 1
電池L	2. 9 9	0. 0 0	0. 0 1
電池M	2. 9 9	0. 0 0	0. 0 1
電池N	2. 9 8	0. 0 1	0. 0 1
電池O	2. 9 8	0. 0 1	0. 0 1
電池P	2. 9 8	0. 0 1	0. 0 1
電池Q	2. 9 7	0. 0 2	0. 0 1
電池R	2. 9 7	0. 0 2	0. 0 1
電池S	2. 9 7	0. 0 2	0. 0 1
電池U	2. 9 9	0. 0 0	0. 0 1
電池V	2. 9 9	0. 0 0	0. 0 1
電池W	2. 9 9	0. 0 1	0. 0 0

【0 1 4 1】

この結果から、電池H～S及び電池U～Wの電解液中に含まれるシクロヘキシルベンゼンの量は添加量、あるいは、処理を行わなかった電池Y及び電池Zと略同程度であることがわかる。

【0 1 4 2】

このことから、処理h～s及び処理u～wを行った電池H～S及び電池U～Wでは、処理a～gを行った電池A～Gのように正極極板表面にシクロヘキシルベンゼンのオリゴマー、シクロヘキシルベンゼンのポリマー、シクロヘキシルベンゼンのオリゴマーの変性物、あるいはシクロヘキシルベンゼンのポリマーの変性物はほとんど生成されていないことがわかる。

【0 1 4 3】

電池H～S及び電池U～Wでは、処理h～s及び処理u～wをそれぞれ行ったことにより、正極極板表面近傍のシクロヘキシルベンゼンの濃度を高めることにより、過充電状態となった場合に短時間で電流遮断機構を作動できる安全性の高い非水電解液二次電池が得られると考えられる。なお、正極極板表面近傍のシクロヘキシルベンゼンの濃度が高くなったメカニズムについてであるが、正極極板表面に0. 0 1 w t %と非常にわずかであるがシクロヘキシルベンゼン変性物が生成することにより、正極極板表面近傍のシクロヘキシルベンゼン濃度の減少がまず生じ、その濃度勾配によってシクロヘキシルベンゼンの正極極板表面近傍への移動が生じるためと考えられるが、詳細については不明である。

【0 1 4 4】

本発明の非水電解液二次電池によると、電池が過充電状態となった場合に短時間で感圧式の電流遮断機構を作動させることができる安全性に優れた非水電解液二次電池が得られる。また、本発明の非水電解液二次電池の製造方法によると、電池が過充電状態となった場合に短時間で感圧式の電流遮断機構を作動させることができる安全性に優れた非水電解液二次電池を容易に製造することが可能となる。

【0145】

(追加事項)

本発明における電流遮断機構の構成は特に限定されず、外装体内部の圧力の上昇に対応して電流を遮断するものであればよい。例えば、外装体あるいは外装体の開口部を封止する封口板から正極外部端子及び負極外部端子が突出する電池の場合、正極極板から正極外部端子の間の導電経路に電流遮断機構を設けるか、あるいは負極極板から負極外部端子の間の導電経路に電流遮断機構を設ければよい。また、外装体が一方の電極外部端子を兼ね、外装体の開口部を封止する封口板が他方の電極外部端子を兼ねるような場合は、電極板と封口板の間の導電経路あるいは電極板と外装体の間の導電経路のいずれかに電流遮断機構を設ければよい。

【0146】

本発明の非水電解液二次電池において使用できる正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、リチウムニッケルマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$))、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$))、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $x + y + z = 1$)) 等のリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。また、上記のリチウム遷移金属複合酸化物に Al 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 B 、 Mg 又は Mo 等を添加したものも使用し得る。例えば、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_b\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}$ 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 B 、 Mg 及び Mo から選択される少なくとも1種の元素、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq b \leq 0.02$ 、 $a + b + x + y + z = 1$) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0147】

また、負極活物質としてはリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料を用いることができる。リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料としては、黒鉛、難黒鉛性炭素、易黒鉛性炭素、繊維状炭素、コークス及びカーボンブラック等が挙げられる。これらの内、特に黒鉛が好ましい。さらに、非炭素系材料としては、シリコン、スズ、及びそれらを主とする合金や酸化物などが挙げられる。

【0148】

本発明の非水電解液二次電池において使用できる非水電解液の非水溶媒 (有機溶媒) は、従来から非水電解液二次電池において一般的に使用されているカーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を使用することができ、これらの溶媒の2種類以上を混合して用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートを用いることができる。特に、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を用いることが好ましい。また、ビニレンカーボネート (VC) などの不飽和環状炭酸エステルを非水電解液に添加することもできる。

【0149】

本発明の非水電解液二次電池において使用できる非水電解液の電解質塩としては、従来のリチウムイオン二次電池において電解質塩として一般に使用されているものを用いることができる。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、

$\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4$ 等及びそれらの混合物が用いられる。これらの中でも、 LiPF_6 が特に好ましい。また、前記非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ とするのが好ましい。

【0150】

本発明における感圧式の電流遮断機構は、電池内部圧力の上昇により電流を遮断できればよく、その構成は実施の形態に限定されず、復帰式、非復帰式いずれでもよい。

【0151】

また、実施の形態においては、角形電池を例に挙げて説明を行ったが角形電池に限定されず、円筒形電池であってもよい。

10

【0152】

本願発明は、 5 Ah 以上の大容量の非水電解液二次電池、特に 20 Ah 以上の大容量の非水電解液二次電池に適用した場合に特に効果的である。

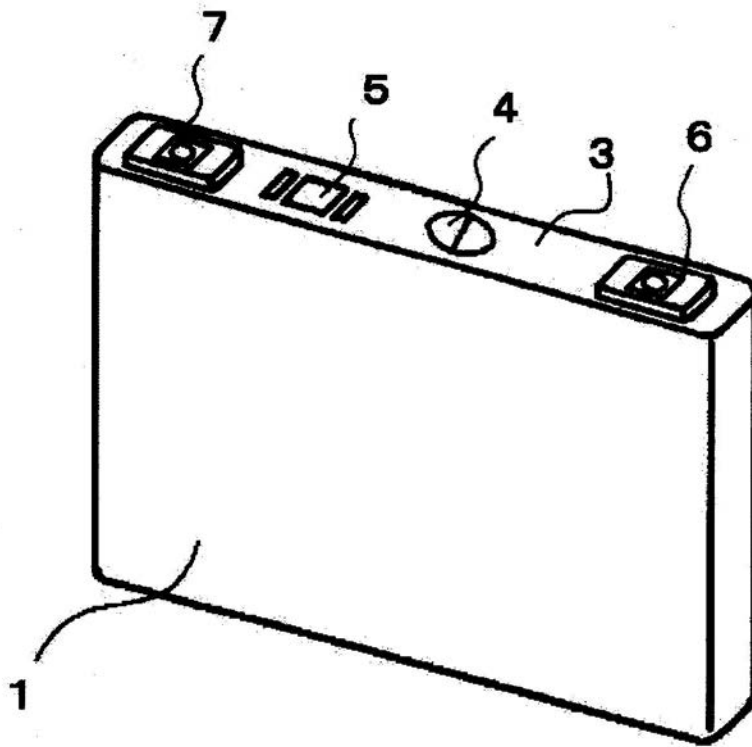
【符号の説明】

【0153】

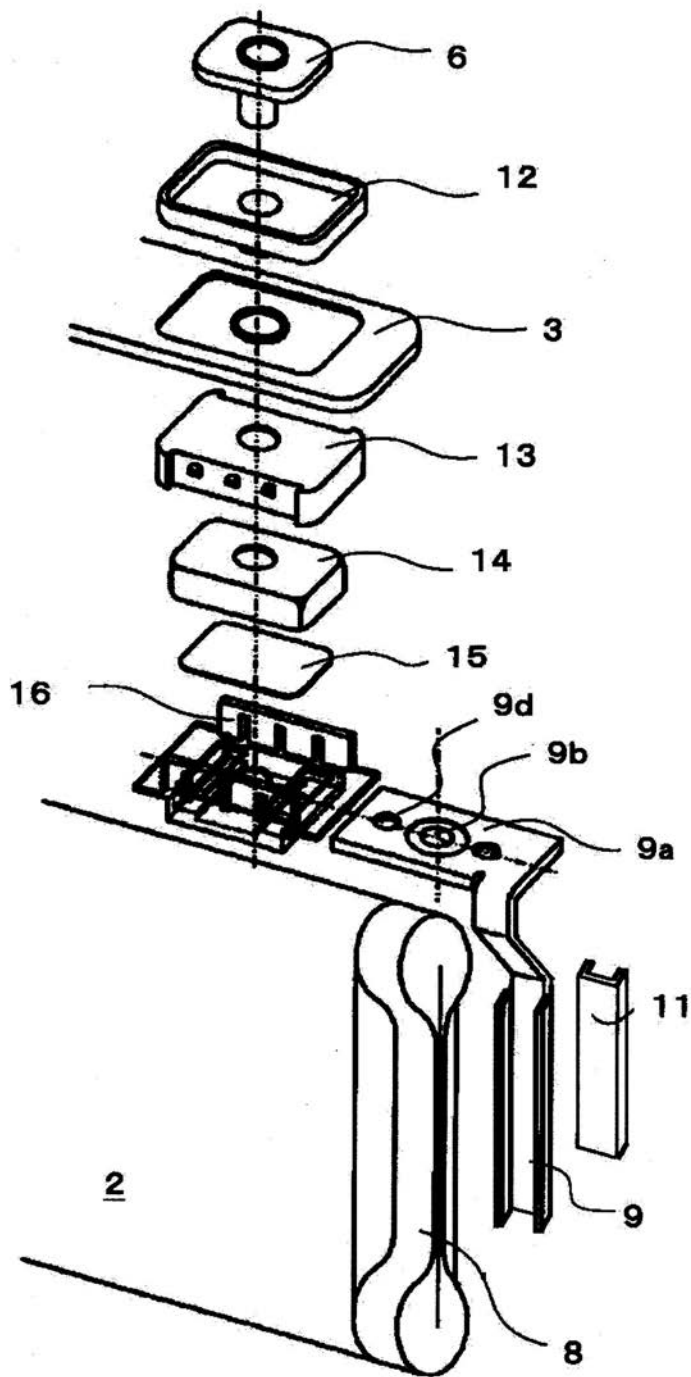
10…角形リチウムイオン二次電池 1…外装缶 2…電極体 3…封口板 4…ガス排出弁 5…封止材 6…正極外部端子 6a…筒部 6b…貫通孔 6c…先端部 7…負極外部端子 8…正極芯体露出部 9…集電体 9a…タブ部 9b…薄肉部 9c…溝 9d…貫通孔 11…集電体受け部品 12…ガスケット 13…絶縁部材 14…導電部材 15…反転板 16…集電体タブホルダー 17…端子栓 18…金属板 19…溶接部

20

【図 1】

10

【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 大村 誠司
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 山内 康弘
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 三宅 雅秀
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 樟本 靖幸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 松田 茂樹
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 藤原 豊樹
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 吉田 武史
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AM02 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ14 BJ27 CJ11 CJ16 CJ28 DJ05 DJ08 EJ11
EJ12 HJ00 HJ01 HJ12 HJ14 HJ15 HJ17 HJ18
5H043 AA04 BA19 CA04 CA12 EA29 GA12 HA06D HA08D HA11 HA17E
JA02D JA11D KA09D LA31 LA33 LA43 LA45
5H050 AA15 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB09 CB11 DA20
EA09 EA10 EA21 EA23 EA24 EA28 FA05 FA18 GA11 GA18
GA27 HA01 HA12 HA14 HA15 HA17 HA18 HA20