

(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 10 月 9 日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/162809 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 10/0587* (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055436
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 4 日(04.03.2014)
- (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 2013-078708 2013 年 4 月 4 日(04.04.2013) 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: 阿部 真知子 (ABE, Machiko); 〒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). 吉岡 政裕 (YOSHIOKA, Masahiro); 〒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).

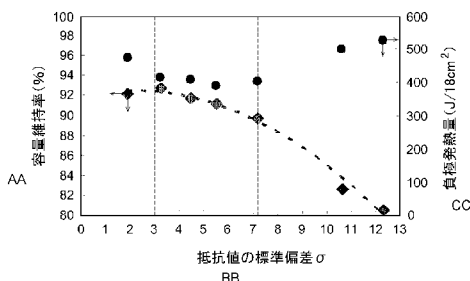
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING CELL

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池および該電池の製造方法

FIG.6



AA Capacity retention rate (%)
BB Standard deviation (σ) of resistance value
CC Amount of heat generated in negative electrode (J/18 cm²)

(57) Abstract: Provided is a non-aqueous electrolyte secondary cell in which the effect of adding an oxalato complex compound is adequately expressed and both cell characteristics during normal use and resistance to overcharging can be obtained at a high level. The cell is provided with an electrode body obtained by layering a positive electrode having a positive electrode active material layer and a negative electrode having a negative electrode active material layer. A coating including boron atoms and/or phosphorus atoms is formed on the negative electrode active material layer, the coating being essentially derived from an oxalato complex compound. In the negative electrode active material layer constituting the electrode body, the standard deviation (σ) of the resistance value measured at equal intervals in a line direction extending linearly from one predetermined layering surface to the layering surface on the opposite side is 3.0 to 7.2.

(57) 要約: オキサラト錯体化合物の添加の効果が好適に発揮され、通常使用時の電池特性と過充電時の耐性とを高いレベルで両立可能な非水電解液二次電池を提供する。かかる電池は、正極活物質層を有する正極と負極活物質層を有する負極とを積層してなる電極体を備える。上記負極活物質層には、実質的にオキサラト錯体化合物に由来する被膜であってホウ素原子および/またはリン原子を含む被膜が形成されている。そして、上記電極体を構成する上記負極活物質層について、所定の一の積層面から直線方向に反対側の積層面に至るライン方向に等間隔で複数点測定した抵抗値の標準偏差 σ が 3.0 以上 7.2 以下である。

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池および該電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液を備えた二次電池（非水電解液二次電池）に関する。詳しくは、負極に、オキサラト錯体化合物に由来する被膜を備えた該電池に関する。

なお、本国際出願は2013年4月4日に出願された日本国特許出願2013-78708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] 近年、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池等の非水電解液二次電池は、パソコンや携帯端末等のいわゆるポータブル電源や車両駆動用電源として広く用いられている。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、電気自動車、ハイブリッド自動車等の車両の駆動用高出力電源として好ましく用いられている。

[0003] このような非水電解液二次電池では、初期充電の際に非水電解液（例えば非水溶媒や支持塩）の一部が分解されて、負極活物質の表面にその分解物からなる被膜（例えば、 ROCO_2Li 等の有機物層や、 LiF 、 Li_2O 等の無機物層）が形成される。かかる被膜によって以後の充放電に伴う非水電解液の還元分解を抑制することができ、電池の耐久性（例えばサイクル特性）を向上することができる。これに関連する技術として、特許文献1には、非水電解液中にオキサラト錯体化合物（例えばリチウムビス（オキサラト）ボレート）を含むリチウムイオン二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許出願公開2005-259592号公報

発明の概要

[0005] 特許文献 1 に記載の電池では、充電処理の際に、先ず還元分解電位の低いオキサラト錯体化合物が負極で還元分解される。これによって、負極活物質の表面に安定で電荷担体の透過性に優れた被膜が形成される。その結果、非水電解液と負極との界面を安定化することができ、電池の初期充放電効率や耐久性を向上することができる。

[0006] しかしながら、本発明者らの検討によれば、特許文献 1 の電池の負極では、非水電解液の含浸方向（例えば、捲回電極体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、上記被膜の形成ムラが認められた。このような被膜のムラが生じると、被膜の薄い部分ほど充放電時により大きな電流が流れることとなる。このため、局所的に負極活物質が劣化したり電荷担体が析出したりする等の不都合を生じて、電池特性が低下することがあった。かかる現象は、とりわけ高エネルギー密度や高入出力密度が要求される電池（例えば車載用電池）で顕著であった。したがって、負極活物質の表面に、より均質な被膜を形成することが求められている。また、その一方で、本発明者らの新たな知見によれば、負極活物質の表面に形成された被膜があまりに均質すぎる場合には、電池が過充電状態になった際に電池内部の温度が上昇し易いことがわかった。

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、オキサラト錯体化合物添加の効果が好適に発揮され、より優れた電池特性を発揮し得る（例えば、通常使用時の電池特性と過充電時の耐性とを高いレベルで両立可能な）非水電解液二次電池を提供することである。関連する他の目的は、生産性や再現性に優れた該電池の製造方法を提供することである。

[0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、これを解決し得る手段を見出し、本発明を完成させた。

本発明により、正極と負極とをセパレータを介して積層してなる電極体と、非水電解液と、を備える非水電解液二次電池が提供される。上記負極は負極活物質層を有し、該負極活物質層には、実質的にオキサラト錯体化合物に由来する被膜であってホウ素原子および／またはリン原子を含む被膜が形成

されている。そして、上記電極体を構成する上記負極活物質層の少なくとも一部について、該電極体の所定の一の積層面から直線方向に反対側の積層面に至るライン方向に等間隔で複数点（2点以上、好ましくは5点以上）測定した抵抗値の標準偏差 σ が、3.0以上7.2以下（好ましくは3.0以上5.0以下）である。

[0008] 標準偏差 $\sigma \geq 3.0$ を満たす場合、電池が過充電状態になった際に、負極活物質の発熱を段階的に（徐々に）生じさせることができる。このため、過充電時の発熱量を低減することができる。例えば、負極活物質層 1 cm^2 あたりの発熱量を 23 J 以下に抑えることができる。したがって、電池内部の温度上昇を好適に抑制することができ、過充電に対してより高い耐性を発揮することができる。

また、標準偏差 $\sigma \leq 7.2$ （例えば $\sigma \leq 5.0$ ）を満たす場合、負極活物質の表面にはオキサト錯体化合物由来の均質な被膜が形成されているため、充放電反応をより均一に生じさせることができる。したがって、通常使用時には優れた電池特性（例えば、入出力特性やサイクル特性）を発揮することができる。

上記の通り、ここで開示される非水電解液二次電池は、通常使用時の電池特性と過充電時の耐性とを高いレベルで両立することができる。

[0009] 上記「抵抗値」は、例えば負極活物質層の被測定点にルギン管型の対極を接触させることで測定することができる。具体的には、以下の工程：ルギン管型の対極を準備すること；該ルギン管型の対極を負極活物質層の被測定点に接触させて、非水電解液を介して対極と負極活物質層の被測定点とを電氣的に接続すること；電氣的に接続した対極と被測定点との間に交流電流または交流電圧を入力してインピーダンスを測定すること；および、インピーダンスの測定結果に基づいて抵抗値を算出すること；を包含する測定方法によって測定することができる。なお、かかる測定方法については後ほど詳述する。

[0010] また、標準偏差 σ としては、下式で定義される統計学的な標準偏差を用い

ることができる。

[数1]

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

(式中、 n は被測定点の数、 x_i は i 番目の被測定点の値、 $\bar{x}$ は全ての被測定点の抵抗値の算術平均である。)

[0011] なお、本明細書において「非水電解液二次電池」とは、常温（例えば 25℃）において液状を呈する非水電解液（典型的には、非水溶媒中に支持塩を含む電解液）を備えた電池をいう。また、本明細書において「リチウムイオン二次電池」とは、電荷担体としてリチウムイオンを利用し、正負極間のリチウムイオンの移動により充放電が実現される二次電池をいう。

[0012] 好適な一態様では、上記電極体が、長尺状の正極集電体上に該集電体の長手方向に沿って所定の幅の正極活物質層が形成されている長尺状の正極と、長尺状の負極集電体上に該集電体の長手方向に沿って上記正極活物質層を超える幅の負極活物質層が形成されている長尺状の負極と、長尺状のセパレータとを備え、該長尺状の正極および負極がセパレータを介して積層され、長手方向に捲回され、側面方向から拉げさせた扁平形状の捲回電極体である。そして、上記抵抗値が、上記扁平形状の捲回電極体を構成する上記負極活物質層であって少なくとも最外周を除いた内側の扁平部の上記負極活物質層において、捲回軸方向の一端部から直線方向に他の一端部に至るライン方向に等間隔で複数点測定された抵抗値である。

一般的な捲回電極体では、とりわけ非水電解液の少ない捲回体の中心部において上述のような被膜の形成ムラが生じ易い。また、捲回電極体を備えた電池は一般に高エネルギー密度であるため、過充電時の対策が殊に重要である。したがって、本願発明の適用が特に有効である。

[0013] また、本発明により、上述のような非水電解液二次電池を製造する方法が提供される。かかる製造方法は、以下の工程：

(1) 正極活物質層を有する正極と負極活物質層を有する負極とをセパレー

タを介して積層してなる電極体と、ホウ素原子および／またはリン原子を含むオキサト錯体化合物を有する非水電解液とを準備すること；

(2) 上記電極体と上記非水電解液とを電池ケース内に収容し、電池組立体を構築すること；

(3) 上記構築した電池組立体を 25℃より低い温度域（例えば 10～15℃）で所定の時間（例えば 5～20 時間）保持すること；および、

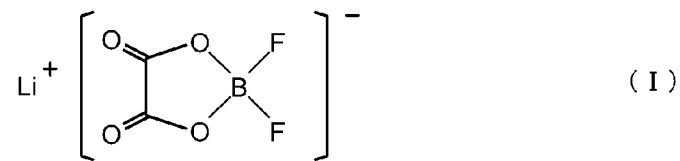
(4) 上記正極と上記負極の間で充電処理を行うこと；
を包含する。

[0014] かかる製造方法によれば、「構築した電池組立体を低温域で所定の時間保持する」という比較的簡便な作業によって、負極活物質層（具体的には負極活物質）の表面に好適な性状の被膜（すなわち、抵抗値の標準偏差 σ が 3.0～7.2 である被膜）を安定的に形成することができる。したがって、ここで開示させる製造方法によれば、通常使用時の電池特性（例えばサイクル特性）と過充電時の耐性とを高いレベルで両立可能な非水電解液二次電池を高い生産性で製造することができる。

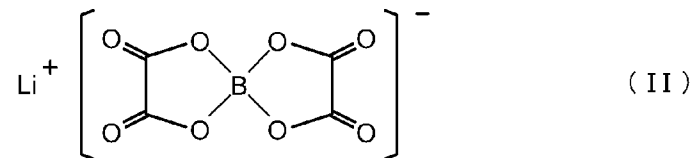
なお、ここで「電池組立体」とは、上述のような電池構成要素（すなわち、電極体と非水電解液と電池ケースと）を組み合わせた状態であって、充電処理前のものをいう。

[0015] 上記非水電解液中に含ませる上記オキサト錯体化合物は、ホウ素原子（B）および／またはリン原子（P）を含んでいる（以下、かかるオキサト錯体化合物を、単に「B-P-オキサト化合物」と言うことがある。）。B-P-オキサト化合物としては、例えば、下記式（I）で表される $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、下記式（II）で表される $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、下記式（III）で表される $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、下記式（IV）で表される $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ を用いることができる。これらの化合物は、充電処理（典型的には初回充電処理）の際に負極で還元分解され、負極活物質の表面に低抵抗且つ安定性に優れた良質な被膜となって付着（結合）し得る。したがって、本発明の適用効果を高いレベルで発揮することができる。

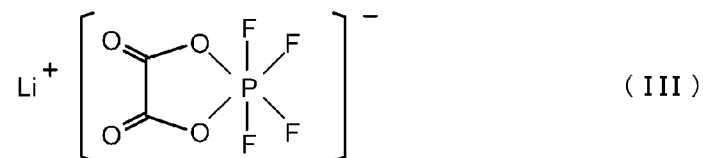
[0016] [化1]



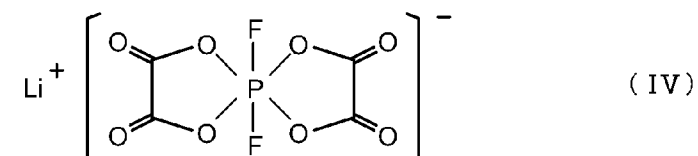
[0017] [化2]



[0018] [化3]



[0019] [化4]



[0020] また、本発明により、上記非水電解液二次電池（単電池）を複数個相互に（典型的には直列に）電氣的に接続してなる組電池が提供される。単電池を複数組み合わせる組電池の性能は、該組電池を構成する単電池のなかで最も低い性能のものに左右される。ここで開示される非水電解液二次電池は従来の電池に比べて性能のバラつきが少なく、安定的に高い電池特性（例えばサイクル特性）を発揮することができる。このため、組電池に好適に用いることができ、組電池として一層高い電池特性を発揮することができる。

[0021] 上述の通り、ここで開示される非水電解液二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）は、BP-オキサト化合物添加の効果が好適に発揮され、通常使用時の電池特性と過充電時の耐性とを高いレベルで両立可能なことを特

徴とする。すなわち、ここで開示される電池は、優れた電池特性を長期に渡って発揮し得、且つ、過充電時には電池内の温度上昇を抑制し得る。したがって、かかる特徴を活かして、高エネルギー密度や高出力密度、あるいは高い過充電耐性が要求される用途において、好適に使用することができる。かかる用途の一例としては、車両駆動用の高出力電源が挙げられる。換言すれば、ここで開示される他の側面として、上記非水電解液二次電池を備えた車両が提供される。なお、車両に搭載される電池は上記組電池の形態であり得る。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、一実施形態に係る非水電解液二次電池の断面構造を模式的に示す縦断面図である。

[図2]図2は、一実施形態に係る捲回電極体の構成を示す模式図である。

[図3]図3は、一実施形態に係る非水電解液二次電池（単電池）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4]図4は、一実施形態に係る抵抗の測定方法を説明するための模式図である。

[図5]図5は、一実施例に係る負極活物質層の抵抗値の分布を示すグラフである。

[図6]図6は、抵抗値の標準偏差 σ と、電池の容量維持率ならびに負極発熱量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、適宜図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態を説明する。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。なお、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明し、重複する説明は省略または簡略化することがある。また、各図における寸法関係（長さ、幅

、厚さ等）は必ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。

[0024] 《非水電解液二次電池》

本発明により、非水電解液二次電池が提供される。かかる電池は、正極と負極とをセパレータを介して積層してなる電極体と、非水電解液と、を備える。

特に限定することを意図したものではないが、以下では本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池の概略構成として、扁平形状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、本発明を詳細に説明する。

[0025] 本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池の概略構成を図１に示す。

図１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。図１に示すように、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と、図示しない非水電解液とが、該捲回電極体を収容し得る形状（扁平な箱型）の電池ケース５０に収容された構成を有する。

[0026] 《電池ケース５０》

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電池ケース５０の外部に排出するための安全弁５５が備えられている。

電池ケース５０の材質としては、アルミニウム、スチール等の金属材料；ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂材料；が例示される。なかでも、放熱性向上やエネルギー密度を高める目的から、比較的軽

量な金属（例えばアルミニウムやアルミニウム合金）を好ましく採用し得る。また、該ケースの形状（容器の外形）は、ここでは直方体形状であるが、例えば円形状（円筒形、コイン形、ボタン形）、六面体形状（直方体形、立方体形）、袋体形状、およびそれらを加工し変形させた形状等をも採用し得る。

[0027] 《捲回電極体 80》

図 2 は、図 1 に示す捲回電極体 80 の構成を示す模式図である。図 2 に示すように、本実施形態に係る捲回電極体 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 12 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活物質層 14 とを備えている。負極シート 20 は、長尺状の負極集電体 22 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活物質層 24 とを備えている。また、正極活物質層 14 と負極活物質層 24 との間には、両者の直接接触を防ぐセパレータ 40 が配置されている。ここでは、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拉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。

[0028] 捲回電極体 80 の捲回軸方向の一端部から他の一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 12 の表面に形成された正極活物質層 14 と負極集電体 22 の表面に形成された負極活物質層 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 の正極活物質層非形成部および負極シート 20 の負極活物質層非形成部が、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

は正極集電板が、負極側はみ出し部分には負極集電板が、それぞれ付設され、正極端子 70（図 1）および上記負極端子 72（図 1）と電氣的に接続されている。

[0029] 《正極シート 10》

正極シート 10 は、正極集電体 12 と、該正極集電体上に形成された少なくとも正極活物質を含む正極活物質層 14 とを備えている。正極集電体 12 には、導電性の良好な金属（例えばアルミニウム、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等）からなる導電性部材を好適に用いることができる。

[0030] <正極活物質層 14>

正極活物質層 14 は、少なくとも正極活物質を含んでいる。正極活物質としては、非水電解液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の 1 種または 2 種以上を、特に限定なく使用することができる。好適例として、層状系、スピネル系等のリチウム複合金属酸化物（例えば、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCrMnO_4 ）やオリビン系の材料（例えば LiFePO_4 ）が挙げられる。

[0031] なかでも、 Li 、 Ni 、 Co および Mn を含む層状構造（典型的には、六方晶系に属する層状岩塩型構造）のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）を好適に用いることができる。かかる化合物は、熱安定性に優れ、且つ、他の材料に比べて高いエネルギー密度を実現することができる。

ここで、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物とは、 Li 、 Ni 、 Co および Mn のみを構成金属元素とする酸化物のほか、 Li 、 Ni 、 Co および Mn 以外に他の少なくとも 1 種の金属元素（すなわち、 Li 、 Ni 、 Co および Mn 以外の遷移金属元素および／または典型金属元素）を含む酸化物をも包含する意味である。かかる金属元素は、マグネシウム（ Mg ）、カルシウム（ Ca ）、ストロンチウム（ Sr ）、チタン（ Ti ）、ジルコニウム（ Zr ）、バナジウム（ V ）、ニオブ（ Nb ）、クロム（ Cr ）、モ

リブデン (M o)、タングステン (W)、鉄 (F e)、ロジウム (R h)、パラジウム (P b)、白金 (P t)、銅 (C u)、亜鉛 (Z n)、ホウ素 (B)、アルミニウム (A l)、ガリウム (G a)、インジウム (I n)、スズ (S n)、ランタン (L a)、セリウム (C e) のうちの 1 種または 2 種以上の元素であり得る。これらの金属元素の添加量 (配合量) は特に限定されないが、通常 0.01 ~ 5 質量% (例えば 0.05 ~ 2 質量%、典型的には 0.1 ~ 0.8 質量%) であり得る。上記添加量の範囲とすることで、優れた電池特性 (例えば、高エネルギー密度) を実現することができる。

[0032] また、好適な他の一態様として、一般式: $\text{LiMn}_{2-p}\text{M}_p\text{O}_4$ (式中、 p は、 $0 \leq p < 2$ であり、典型的には $0 \leq p \leq 1$ (例えば $0.2 \leq p \leq 0.6$) である) で表される、スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。 p が 0 より大きい場合、 M は、 Mn 以外の任意の金属元素または非金属元素であり得る。 M が遷移金属元素の少なくとも 1 種 (例えば Ti , Cr , Fe , Co , Ni , Cu および Zn から選択される 1 種または 2 種以上) を含む組成のものが好ましい。かかる化合物を用いることで、正極の作動電位を一般的な非水電解液二次電池 (作動電位の上限が 4.1 ~ 4.2 V 程度) よりも高い凡そ 4.5 V 以上 (さらには 4.6 V 以上、例えば 4.7 V 以上) に設定することができる。したがって、より一層高いエネルギー密度を実現することができる。

[0033] 正極活物質層 14 は、上記正極活物質に加えて、一般的な非水電解液二次電池において正極活物質層 14 の構成成分として使用され得る 1 種または 2 種以上の材料を必要に応じて含有し得る。そのような材料の例として、導電材やバインダが挙げられる。導電材としては、例えば、種々のカーボンブラック (典型的にはアセチレンブラック、ケッチェンブラック)、コークス、活性炭、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ等の炭素材料を好適に用いることができる。また、バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等のハロゲン化ビニル樹脂; ポリエチレンオキシド (PEO) 等のポリアルキレンオキシド; 等を好適に用いることができる。

- [0034] 正極活物質層 14 全体に占める正極活物質の割合は、凡そ 60 質量%以上（典型的には 60～99 質量%）とすることが適当であり、通常は凡そ 70～95 質量%とすることが好ましい。導電材を使用する場合、正極活物質層 14 全体に占める導電材の割合は、例えば凡そ 2～20 質量%とすることができ、通常は凡そ 3～10 質量%とすることが好ましい。バインダを使用する場合、正極活物質層 14 全体に占めるバインダの割合は、例えば凡そ 0.5～10 質量%とすることができ、通常は凡そ 1～5 質量%とすることが好ましい。
- [0035] 正極集電体 12 の単位面積あたりに設けられる正極活物質層 14 の質量（目付量）は、十分な電池容量を確保する観点から、正極集電体 12 の片面当たり $3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 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）とするとよい。また、入出力特性を確保する観点から、正極集電体 12 の片面当たり $50 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下（例えば $40 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下、典型的には $20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下）とするとよい。なお、この実施形態のように正極集電体 12 の両面に正極活物質層 14 を有する構成では、正極集電体 12 の各々の面に設けられる正極活物質層 14 の質量を概ね同程度とすることが好ましい。
- [0036] 正極活物質層 14 の片面当たりの平均厚みは、例えば $40 \mu\text{m}$ 以上（典型的には $50 \mu\text{m}$ 以上）であって、 $100 \mu\text{m}$ 以下（典型的には $80 \mu\text{m}$ 以下）とするとよい。また、正極活物質層 14 の密度は、例えば $1 \sim 4 \text{ g} / \text{cm}^3$ （例えば $1.5 \sim 3.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）とするとよい。また、正極活物質層 14 の空隙率は、例えば 10～50 体積%（典型的には 20～40 体積%）とするとよい。

上記性状のうち 1 つまたは 2 つ以上を満たす場合、正極活物質層 14 内に適度な空隙を保つことができ、非水電解液を十分に浸潤させることができる。このため、電荷担体との反応場を広く確保することができ、より高い入出力特性を発揮することができる。また、正極活物質層 14 内の導電性を良好に保つことができ、抵抗の増大を抑制することができる。さらに、正極活物

質層 14 の機械的強度（形状保持性）を確保することができ、より良好なサイクル特性を発揮することができる。

[0037] なお、本明細書において「空隙率」とは、上述の水銀ポロシメータの測定によって得られた全細孔容積（ cm^3 ）を活物質層の見かけの体積（ cm^3 ）で除して 100 を掛けた値をいう。見かけの体積は、平面視での面積（ cm^2 ）と厚み（ cm ）との積によって算出することができる。

[0038] このような正極シート 10 を作製する方法は特に限定されないが、例えば、先ず、正極活物質と必要に応じて用いられる材料とを適当な溶媒に分散させ、ペースト状またはスラリー状の組成物（正極活物質層形成用スラリー）を調製する。次に、調製した正極活物質層形成用スラリーを長尺状の正極集電体 12 に付与し、該スラリーに含まれる溶媒を除去する。これによって、正極集電体 12 上に正極活物質層 14 を備えた正極シート 10 を作製することができる。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 N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いることができる。また、上記スラリーを付与する操作は、例えば、グラビアコーター、スリットコーター、ダイコーター、コンマコーター、ディップコーター等の適当な塗付装置を使用して行うことができる。また、上記溶媒の除去も、従来一般的な手段（例えば加熱乾燥や真空乾燥）により行うことができる。

[0039] なお、上述のような正極活物質層 14 の性状（すなわち平均厚み、密度、空隙率）は、例えば、上記正極活物質層 14 の形成後に、正極シート 10 に対して適当なプレス処理を施すことによって調整し得る。プレス処理には、ロールプレス法、平板プレス法等の従来公知の各種プレス方法を採用することができる。また、かかる処理は 1 回でもよく、2 回以上の複数回行うこともできる。

[0040] ≪負極シート 20≫

負極シート 20 は、負極集電体 22 と、該負極集電体上に形成された少なくとも負極活物質を含む負極活物質層 24 とを備えている。負極集電体 22 には、導電性の良好な金属（例えば、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼

等) からなる導電性材料を好適に用いることができる。

[0041] <負極活物質層 24>

負極活物質層 24 は、少なくとも負極活物質を含んでいる。負極活物質としては、非水電解液二次電池の負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の 1 種または 2 種以上を、特に限定なく使用することができる。好適例として、黒鉛（グラファイト）、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）、カーボンナノチューブ等の炭素材料が挙げられる。なかでも、導電性に優れ、高いエネルギー密度が得られることから、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛系材料（特には天然黒鉛）を好ましく用いることができる。一般に、黒鉛系材料を負極に備えた電池では、厳しい条件（例えば高温環境下および／または高入出力密度）で充放電を繰り返した場合等に、非水電解液に含まれる成分（例えば非水溶媒や支持塩）が徐々に分解され、エネルギー密度が低下することがあり得る。しかしながら、ここで開示される技術では負極活物質の表面に B P - オキサト化合物由来の好適な被膜が形成されているため、かかる分解が生じ難く、長期に渡って高いエネルギー密度を実現することができる。

[0042] 負極活物質の性状は特に限定されないが、例えば粒子状や粉末状であり得る。かかる粒子状負極活物質の平均粒径は、 $20\ \mu\text{m}$ 以下（典型的には $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 、例えば $5\sim 15\ \mu\text{m}$ ）であり得る。また、比表面積は $1\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上（典型的には $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、例えば $2.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上）であって、 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下（典型的には $3.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、例えば $3.4\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下）であり得る。上記性状のうち 1 つまたは 2 つを満たす負極活物質は、表面に B P - オキサト化合物由来の被膜が形成された場合であっても電荷担体の反応場を広く確保することができ、より高い電池特性（例えば高い入出力特性）を実現することができる。

[0043] なお、本明細書において「平均粒径」とは、一般的なレーザ一回折・光散乱法に基づく粒度分布測定により測定した体積基準の粒度分布において、微粒子側からの累積 50% に相当する粒径（ D_{50} 粒径、メジアン径ともいう。）

をいう。また、本明細書において「BET比表面積 (m^2/g)」とは、吸着質として窒素 (N_2) ガスを用いたガス吸着法 (定容量式吸着法) によって測定されたガス吸着量を、BET法 (例えば、BET 1点法) で解析することによって算出した値をいう。

[0044] 負極活物質層 24 は、上記負極活物質に加えて、一般的な非水電解液二次電池において負極活物質層の構成成分として使用され得る 1 種または 2 種以上の材料を必要に応じて含有し得る。そのような材料の例として、バインダや各種添加剤が挙げられる。バインダとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のポリマー材料を好適に用いることができる。その他、増粘剤、分散剤、導電材等の各種添加剤を適宜使用することもできる。例えば、増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース (CMC) やメチルセルロース (MC) を好適に用いることができる。

[0045] 負極活物質層 24 全体に占める負極活物質の割合は、凡そ 50 質量%以上とすることが適当であり、通常は 90~99 質量% (例えば 95~99 質量%) とすることが好ましい。バインダを使用する場合には、負極活物質層 24 全体に占めるバインダの割合は例えば凡そ 1~10 質量%とすることができ、通常は凡そ 1~5 質量%とすることが好ましい。増粘剤を使用する場合には、負極活物質層 24 全体に占める増粘剤の割合は例えば凡そ 1~10 質量%とすることができ、通常は凡そ 1~5 質量%とすることが好ましい。

[0046] 負極集電体 22 の単位面積あたりに設けられる負極活物質層 24 の質量 (目付量) は、十分な電池容量を確保する観点から、負極集電体 22 の片面当たり $3\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上 (典型的には $5\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上、例えば $7\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上) とするとよい。また、入出力特性を確保する観点から、負極集電体 22 の片面当たり $30\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下 (典型的には $20\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下、例えば $15\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下) とするとよい。なお、この実施形態のように負極集電体 22 の両面に負極活物質層 24 を有する構成では、負極集電体 22 の各々の面に設けられる負極活物質層 24 の質量を概ね同程度とすることが

好ましい。

[0047] 負極活物質層24の片面当たりの厚みは、例えば $40\mu\text{m}$ 以上（好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上）であって、 $100\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下）とするとよい。また、負極活物質層24の密度は、例えば $0.5\sim 2\text{g}/\text{cm}^3$ （好ましくは $1\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ）程度とするとよい。また、負極活物質層24の空隙率は、例えば $5\sim 50$ 体積%（好ましくは $35\sim 50$ 体積%）程度とするとよい。

上記性状のうち1つまたは2つ以上を満たす場合、より高いエネルギー密度を実現することができる。また、負極活物質層24内に適度な空隙を保つことができ、非水電解液を十分に浸潤させることができる。このため、電荷担体との反応場を広く確保することができ、より高い入出力特性を発揮することができる。さらに、非水電解液との界面を好適に保つことができ、より高い耐久性（例えばサイクル特性）を発揮することができる。

[0048] このような負極シート20を作製する方法は特に限定されないが、例えば、まず、負極活物質と必要に応じて用いられる材料とを適当な溶媒に分散させ、ペースト状またはスラリー状の組成物（負極活物質層形成用スラリー）を調製する。そして、調製した負極活物質層形成用スラリーを長尺状の負極集電体22に付与し、該スラリーに含まれる溶媒を除去する。これによって、負極集電体22上に負極活物質層24を備えた負極シート20を作製することができる。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。なお、スラリーの付与方法や溶媒の除去方法等は、正極シート10の場合と同様に行うことができる。また、負極活物質層24の性状（空隙率、厚み、密度）は、上述した正極活物質層14と同様に、適当なプレス処理を施すことによって調整することができる。

[0049] 負極活物質層24（具体的には、負極活物質の表面）には、実質的にB-P-オキサト化合物に由来する被膜が形成されている。かかる被膜は、典型的には、ホウ素（B）原子および／またはリン（P）原子と、シュウ酸イオ

ン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) と、電荷担体イオン (例えば Li^+) とを含んでいる。具体的には、 LiBO_2F 、 LiBO_3 、 LiPO_2F_2 、 LiPO_3F 、 LiPO_4 等の形態であり得る。この被膜によって、負極活物質 (典型的には黒鉛材料) と非水電解液との界面が安定化されるため、以降の充放電における非水電解液の分解を抑制することができる。なお、ここで「実質的に」とは、上記ホウ素原子および／またはリン原子を含む被膜の主たる構成成分について用いられる表現であり、典型的には上記被膜の 80 mol % 以上 (好ましくは 85 mol % 以上、より好ましくは 90 mol % 以上) が B P - オキサト化合物由来であることをいう。換言すれば、上記被膜には B P - オキサト化合物以外に由来する成分、例えば非水電解液を構成する他の成分 (具体的には、支持塩や非水溶媒) の分解生成物等が混入することを許容し得ることをいう。

[0050] なお、負極活物質の表面に形成されている被膜の定性および定量は、例えば一般的なイオンクロマトグラフィー (IC : Ion Chromatography) の手法によって測定することができる。具体的には、先ず電池を解体して負極 (負極活物質層) を取り出し、適当な溶媒 (例えば EMC) に浸漬、洗浄した後、所定の大きさに切り出して測定用試料とする。次に、かかる測定用試料を適切な溶媒 (例えば純水) 中に所定の時間 (例えば 1 ~ 30 分程度) 浸漬することで、測定対象となる被膜成分 (B P - オキサト化合物由来のイオン) を溶媒中に抽出する。この溶液をイオンクロマトグラフィーの測定に供し、測定の対象イオン (例えば、 BO_2F イオン、 BO_3 イオン、 PO_2F_2 イオン、 PO_3F イオン、 PO_4 イオン) の存在を確認することで、かかる被膜が B P - オキサト化合物由来であることを確認することができる。かかる分析によれば、例えば支持塩等の成分として B P - オキサト化合物以外にホウ素原子および／またはリン原子を含んだ化合物を使用した場合であっても、それらとは区別して、B P - オキサト化合物に由来する被膜の存在を認識することができる。また、測定対象の各イオンの定量値 (μM) を合計して、測定に供した負極活物質層の面積 (cm^2) で除すことにより、単位面積

(1 cm^2)あたりに含まれるB Pーオキサラト化合物由来の被膜量($\mu\text{M}/\text{cm}^2$)を求めることができる。

[0051] なお、負極活物質表面の被膜を定性および定量する手法として、上記にはイオンクロマトグラフィーを用いた場合を具体的に示したが、これに限定されず、例えば従来公知の誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)、X線吸収微細構造解析法(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)等によっても同様の分析を行うことができる。

[0052] ここで開示される技術は、負極活物質層の抵抗値が所定の範囲内にあることを特徴とする。すなわち、負極活物質層の少なくとも一部について、該電極体の所定の一の積層面から直線方向に反対側の他の一の積層面に至るライン方向に等間隔で複数点測定した抵抗値の標準偏差 σ が3.0以上7.2以下であることを特徴とする。標準偏差 σ を範囲とすることで、通常使用時には優れた電池性能を発揮し得、さらには過充電時の耐性にも優れた電池を実現することができる。好適な一態様では、標準偏差 σ が3.0以上5.0以下である。これによって、通常使用時により優れた電池性能を発揮することができ、本願発明の効果をさらに高いレベルで発揮することができる。

[0053] 抵抗値の標準偏差 σ は、例えば以下の工程：負極活物質層（被測定物）の準備工程；被測定点の設定工程；被測定点における抵抗値の測定工程；標準偏差 σ の算出工程；を包含する方法によって求めることができる。以下、各工程を説明する。

負極活物質層の準備工程では、電池を解体して負極活物質層（典型的には、負極集電体の表面に負極活物質層が担持された負極。）を取り出し、適当な溶媒（例えば、後述する非水溶媒）で洗浄する。

[0054] 被測定点の設定工程において、被測定点は所定の一の端部（電極体の状態における所定の一の積層面）から直線方向に他の一の端部（反対側の積層面）に至るライン方向に、等間隔で、複数個設定する。この際、被測定点は、負極活物質層の中心部（中央部）付近を含むよう設定することが好ましい。

例えば、図2に示すような扁平形状の捲回電極体80では、該捲回電極体を構成する負極活物質層24であって少なくとも最外周を除いた内側の扁平部の負極活物質層24において、捲回軸方向の一の端部から直線方向に他の一の端部に至るライン方向に、等間隔で複数の被測定点を設定することが好ましい。あるいは、略正方形の正極および負極が積層された構成の積層電極体を構成する負極活物質層では、一の角部から対角線状に他の一の角部に至るライン方向に、等間隔で複数の被測定点を設定することが好ましい。

被測定点は複数、すなわち2点以上であればよいが、典型的には中央付近を含みライン状に等間隔で設定される奇数地点である。また、被測定点を多くするほど標準偏差 σ が収束し、より適切に被膜の状態を評価することができる。かかる観点から、被測定点は通常5点以上とすることが好ましく、典型的には7点以上、例えば11点以上とすることがより好ましい。また、作業効率の観点からは31点以下、例えば25点以下とすることが好ましい。

[0055] 被測定点における抵抗値の測定工程において、抵抗値は交流インピーダンスを用いて測定することができる。

特に限定されるものではないが、以下では、図4に示す抵抗検査装置を用いた抵抗測定方法について説明する。図4に示す抵抗測定装置300は、大まかに言って、ルギン管型の対極210と、交流インピーダンス計測部230と、制御部240と、を備えている。

ルギン管型の対極210は、ルギン管本体212と、該本体に連なる測定部218とを有している。測定部218は、非水電解液を介して負極活物質層24の被測定点に接触させる部位である。精度のよい測定を行うためには、該測定部の端部の断面積（負極活物質層24との接触面積）を概ね0.01～0.1cm²（典型的には0.02～0.05cm²）程度とすることが好ましい。また、測定部218の端部の形状は円形であることが好ましい。ルギン管本体212は、上記端部形状を有し、且つ耐化学薬品性に優れる材質からなることが好ましい。ルギン管本体212は、所定の非水電解液216と該非水電解液中に配置された対極214とを有する。非水電解液216

としては、一般的な非水電解液二次電池と同様のものを用いることができる。また、対極 214 としては、例えば上述した正極や負極を用いることができる。対極 214 の面積は、測定部 218 の端部の面積（負極活物質層 24 との接触面積）より 100 倍以上（典型的には 200 倍以上、好ましくは 300 倍以上、より好ましくは 500 倍以上）広く設定することが好ましい。これによって、対極 214 の反応抵抗を無視し得るほど小さくすることができる。より具体的には、例えば対極 214 の抵抗を、検査対象（被測定点）の凡そ $1/50$ 以下（好ましくは $1/100$ 以下）とすることができる。したがって、負極活物質層 24 に形成された被膜に由来する抵抗を精度よく測定することができる。ここで示す態様では、対極 214 としてロール状に丸められた状態の電極がルギン管本体 212 中に收容されている。

交流インピーダンス計測部 230 は、対極 214 と負極活物質層 24 の被測定点とを電氣的に接続する。交流インピーダンス計測部 230 としては、一般的なインピーダンス測定装置として常套的に使用されているものから任意に選択することができる。例えばソーラトロン社製の 1287 型ポテンショ／ガルバノスタットと 1255 B 型周波数応答アナライザとを組み合わせ使用することができる。制御部 240 は、所定の情報に基づいて交流インピーダンスの計測やルギン管型の対極 210 の調整等をコントロールする。

[0056] 抵抗値の測定は、上記抵抗検査装置 300 を用いて、以下の（１）～（４）の手順に従って、行うことができる。

（手順１）上述のようなルギン管型の対極を準備する。

（手順２）上記ルギン管型の対極の測定部を負極活物質層の被測定点に接触させ、上記非水電解液を介して上記対極と上記負極活物質層の被測定点とを電氣的に接続する。

（手順３）上記電氣的に接続した対極と被測定点との間に、交流電流または交流電圧を入力してインピーダンスを測定する。

（手順４）上記インピーダンスの測定結果に基づいて、抵抗値を算出する。

インピーダンスを測定する周波数領域は、測定精度や測定の所要時間等の

観点から、例えば $100\text{ kHz} \sim 0.01\text{ Hz}$ （典型的には $10\text{ kHz} \sim 0.1\text{ Hz}$ 、例えば $1\text{ kHz} \sim 0.1\text{ Hz}$ ）程度に設定することができる。また、入力電圧は、例えば $100 \sim 1000\text{ mV}$ （典型的には $200 \sim 1000\text{ mV}$ 、例えば $300 \sim 1000\text{ mV}$ ）程度に設定することができる。また、抵抗値の算出は、例えば $\text{Cole}-\text{Cole}$ プロットの低周波側で実軸と交わる交点の値から高周波側で実軸と交わる交点の値を差し引くことで、簡便に行うことができる。あるいは、その $\text{Cole}-\text{Cole}$ プロットの形状を適切に選択した等価回路と照らし合わせて（カーブフィッティングして）解析することで、求めることもできる。そして、各測定点における抵抗値に基づいて統計学的な標準偏差 σ を算出する。

[0057] 《セパレータシート40》

正負極シート10、20間に介在されるセパレータシート40としては、正極活物質層14と負極活物質層24とを絶縁するとともに非水電解液の保持機能やシャットダウン機能を有するものであればよい。好適例として、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂から成る多孔質樹脂シート（フィルム）が挙げられる。かかる多孔質樹脂シートは、単層構造であってもよく、二層以上の積層構造（例えば、PE層の両面にPP層が積層された三層構造）であってもよい。多孔性樹脂シートの平均厚みは、例えば $10 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 程度とするとよい。また、セパレータシート40は上記多孔性樹脂シートの片面または両面（典型的には片面）に多孔質の耐熱層を備える構成であってもよい。かかる多孔質耐熱層は、例えば無機材料（アルミナ粒子等の無機フィラー類を好ましく採用し得る。）とバインダとを含む層であり得る。あるいは、絶縁性を有する樹脂粒子（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の粒子）を含む層であり得る。

[0058] 《非水電解液》

非水電解液は、非水溶媒中に少なくとも支持塩を含んでいる。非水電解液は、常温（例えば $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）で液状を呈し、好ましい一態様では、電池の使用

環境下（例えば $-30\sim 60^{\circ}\text{C}$ の温度環境下）で常に液状を呈する。

[0059] 非水溶媒としては、一般的な非水電解液二次電池の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。具体例として、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）等が挙げられる。このような非水溶媒は、1種を単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。好適な一態様では、高誘電率の溶媒と低粘性の溶媒とを混合して用いる。かかる混合溶媒を用いることで、高い電気伝導性や広範な温度域での使用を実現することができる。高誘電率溶媒としてはECが、低粘性溶媒としてはDMCやEMCが、それぞれ例示される。また、1種または2種以上のカーボネート類を含み、それら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好適に用いることができる。好適な他の一態様では、エチレンカーボネートが非水溶媒全体の20体積%以上40体積%以下を占める。

[0060] 支持塩としては、電荷担体（例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン等。リチウムイオン二次電池ではリチウムイオン。）を含むものであれば、一般的な非水電解液二次電池と同様のものを適宜選択して使用することができる。例えば電荷担体がリチウムイオンの場合は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム塩が例示される。このような支持塩は、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。特に好ましい支持塩として LiPF_6 が挙げられる。また、非水電解液は、上記支持塩の濃度が $0.7\sim 1.3\text{ mol/L}$ の範囲内となるように調製することが好ましい。

[0061] なお、上記非水電解液には、少なくとも電池組立体の状態（充電処理前の

状態)において、B P -オキサラト化合物が含まれている。しかしながら、上述のように該化合物は充電処理（典型的には初回充電処理）によって負極で還元分解され、負極活物質の表面に良質な皮膜となって結合（付着）する。したがって、初回充電処理後においては、必ずしも非水電解液中に該化合物が残存していることを要しない。

[0062] また、上記非水電解液は、本発明の効果を著しく損なわない限度で、さらに各種添加剤を有し得る。かかる添加剤の一例として、B P -オキサラト化合物以外の被膜形成材（例えば、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート）、過充電時に重合してガスを発生させ得る化合物（例えば、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン）、各種分散剤や増粘剤等が挙げられる。

[0063] ≪非水電解液二次電池の製造方法≫

上述のような非水電解液二次電池は、例えば、以下の工程を包含する製造方法によって好適に製造することができる。

（１）準備工程；電極体と非水電解液とを準備すること。

（２）構築工程；上記電極体と上記非水電解液とを電池ケース内に収容し、電池組立体を構築すること。

（３）保持工程；上記構築した電池組立体を 25℃より低い温度域で所定の時間保持すること。

（４）充電処理工程；上記正極と上記負極の間で充電処理を行うこと。

かかる製造方法によれば、好適な被膜（すなわち、抵抗値の標準偏差 σ が 3.0～7.2 である被膜）を負極活物質の表面により安定的に形成することができる。以下、各工程を順に説明する。

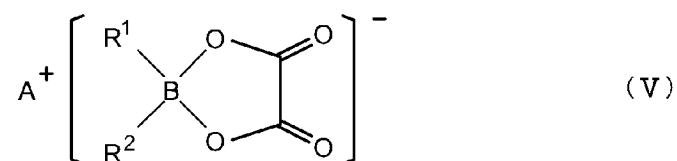
[0064] <（１）準備工程>

先ず、電極体と非水電解液とを準備する。電極体は、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極とをセパレータを介して積層してなる構成である。該電極体を構成する正極、負極、セパレータについては、既に上述したものをを用いることができる。非水電解液は、典型的には、非水溶媒

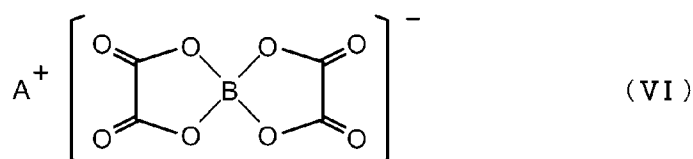
と支持塩とB Pーオキサート化合物とを含んでいる。非水溶媒や支持塩としては、既に上述したものを用いることができる。

[0065] B Pーオキサート化合物としては、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1種または2種以上用いることができる。例えば、下記式(V)または(VI)で表されるように、少なくとも一つのシュウ酸イオン($C_2O_4^{2-}$)が中心原子としてのホウ素(B)原子に配位した4配位の構造部分を有するオキサート錯体化合物(B原子含有オキサレート塩)を用いることができる。かかる化合物は、充電処理(典型的には初回充電処理)の際に負極で還元分解され、負極活物質の表面に低抵抗且つ安定性に優れた良質な被膜となって付着(結合)し得る。

[0066] [化5]



[0067] [化6]



[0068] ここで、式(V)、(VI)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。

また、式 (V) 中の R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、F、Cl、Br 等（好ましくは F）のハロゲン原子；炭素原子数 1～10（好ましくは 1～3）のパーフルオロアルキル基；から選択され得る。

[0069] このようなオキサト錯体化合物の具体例としては、上記式 (I) で表されるリチウムビス（オキサト）ボレート (LiBOB)；上記式 (II) で表されるリチウムジフルオロオキサレートボレート (LiBFO)；等が挙げられる。

[0070] また、他の例として、上記式 (III)、(IV) で表されるような、少なくとも一つのシュウ酸イオン ($C_2O_4^{2-}$) が中心原子としてのリン (P) 原子に配位した 6 配位の構造部分を有するオキサト錯体化合物 (P 原子含有オキサレート塩) が挙げられる。なお、上記式 (III)、(IV) では、カチオンがリチウムイオンである例を示しているが、式 (V)、(VI) における A^+ と同様に、他のカチオンであってもよい。また、上記式 (III)、(IV) における F は、式 (V) における R^1 、 R^2 と同様、それぞれ独立して、F および他のハロゲン原子（例えば、Cl、Br。好ましくは F）；炭素原子数 1～10（好ましくは 1～3）のパーフルオロアルキル基；から選択され得る。

[0071] このようなオキサト錯体化合物の具体例としては、上記式 (III) で表されるリチウムジフルオロビス（オキサレート）ホスフェート (LiPFO)；上記式 (IV) で表されるリチウムテトラフルオロオキサレートホスフェート；リチウムトリス（オキサト）ホスフェート；等が挙げられる。

[0072] 好ましい一態様では、BP-オキサト化合物の還元電位 (vs. Li/Li⁺) が、非水電解液に含まれる他の成分（典型的には、非水溶媒）よりも高い。す

なわち、非水電解液に含まれる成分の中で、BP-オキサト化合物の還元電位が最も高くなる態様が好ましい。例えば、LiBOBの還元電位は凡そ1.73 V (vs. Li/Li⁺) であるため、非水電解液に含まれる非水溶媒の還元電位は1.73 V (vs. Li/Li⁺) と概ね同等かそれよりも低い（典型的には0.1 V以上低い、例えば0.5 V以上低い、特に0.8 V以上低い）ことが好ましい。これにより、負極活物質の表面にBP-オキサト化合物由来の被膜を好適に形成することができる。

[0073] BP-オキサト化合物の添加量は、例えば負極活物質の種類や性状（例えば、粒径や比表面積）等によって異なり得る。一般的には、平均粒径が小さくおよび／またはBET比表面積が大きくなるほど、好適なBP-オキサト化合物の添加量は増加する傾向にある。このため、特に限定されないが、添加量があまりに少ない場合は負極活物質表面に形成される被膜が薄くなり、電池の耐久性（保存特性や急速充放電特性）が低下する虞がある。一方、添加量があまりに多い場合は負極活物質の表面に形成される被膜が厚くなり、充放電に伴う抵抗が増大する虞がある。このため、好適な一態様では、非水電解液中のBP-オキサト化合物の濃度を、非水電解液に対して0.005 mol/L以上（例えば0.01 mol/L以上）であって、0.2 mol/L以下（例えば0.1 mol/L以下、好ましくは0.07 mol/L以下）とする。添加量が上記範囲にある場合、本願発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

[0074] このような非水電解液は、典型的には、支持塩とBP-オキサト化合物とを非水溶媒中に均一に溶解させることによって調製することができる。あるいは、例えば上述のような電極体（典型的には、負極活物質層やセパレータ）にBP-オキサト化合物を直接添加、含浸させておき、かかる電極体と支持塩のみを含む非水溶媒とを電池ケース内に収容することによって、BP-オキサト化合物を非水電解液中に溶出させることもできる。

[0075] なお、電池の構築に用いられたBP-オキサト化合物の量（換言すれば、電池ケース内に供給されたBP-オキサト化合物の量）は、例えば、上

述のイオンクロマトグラフィーの手法によって正負極活物質層に含まれる該化合物由来の被膜を定量すること；電池ケース内に溜まった非水電解液をイオンクロマトグラフィーの手法によって分析し、B P -オキサラト化合物およびそれらの分解物に起因する化学種を定量すること；等の方法により、概ね把握することができる。

[0076] <（２）構築工程>

次に、上記電極体と、上記非水電解液とを電池ケース内に収容する。典型的には先ず電池ケース内に電極体を収容し、該電池ケース内を $-70 \sim -90$ kPa程度まで減圧する。そこに非水電解液を添加することによって、電極体内部まで非水電解液を浸透させることができる。電池ケースとしては、既に上述したようなものを用いることができる。そして、電池ケースの開口部を溶接等により密閉することで、非水電解液二次電池組立体を構築することができる。なお、典型的には、構築直後の電池組立体内部の圧力は、大気圧とほぼ同等である。

[0077] <（３）保持工程>

次に、上記構築した電池組立体を 25°C より低い温度域で所定の時間だけ保持（放置）する。本工程によって、B P -オキサラト化合物を含む非水電解液が電極体全体に好適に行き渡り、電極体内でB P -オキサラト化合物の濃度が適度に均質化される。上記「 25°C より低い温度域」とは、典型的には 20°C より低く、例えば 18°C 以下、好ましくは 15°C 以下である。温度の下限値は、例えば負極の性状（負極活物質層の密度や厚み等）や本工程の保持時間等に拠るため特に限定されないが、作業効率やコストの観点から、典型的には 5°C より高く、例えば 7°C 以上、好ましくは 8°C 以上、より好ましくは 10°C 以上であり得る。

また、低温域での保持時間は、例えば負極の性状（負極活物質層の密度や厚み等）や本工程の保持温度等に拠るため特に限定されないが、作業効率や生産性の観点等から概ね $5 \sim 20$ 時間（例えば $10 \sim 16$ 時間）程度とすることが好ましい。

[0078] < (4) 充電処理工程 >

そして、上記正極と上記負極の間で充電処理を行う。これによって、B P - オキサト化合物が負極で還元分解され、好適な被膜（すなわち、抵抗値の標準偏差 σ が 3.0 ~ 7.2 である被膜）が負極活物質の表面に形成される。かかる充電処理は、負極の電位 (vs. Li/Li⁺) が非水電解液に含まれる上記 B P - オキサト化合物の還元電位以下となるよう行う。好適な一態様では、上記電解液中に含まれる該化合物の還元電位より 0.05 V 以上（典型的には 0.1 V 以上、例えば 0.3 V 以上、特に 0.5 V）低くなるまで、充電処理を行う。充電処理工程における正負極端子間の電圧（典型的には最高到達電圧）は、例えば、使用する B P - オキサト化合物の種類等によっても異なるが、3.9 ~ 4.2 V（例えば 3.95 ~ 4.15 V）程度とするとよい。

[0079] 充電処理は、充電開始から負極の電位が所定の値に到達するまで（または正負極端子間電圧が所定値に到達するまで）、定電流で充電する方式（C C 充電）により行ってもよく、上記所定の電位（または電圧）になるまで定電流で充電した後、定電圧で充電する方式（C C C V 充電）により行ってもよい。好適な一態様では、充電処理を C C C V 充電方式で行う。

C C 充電における充電レートは特に限定されないが、あまりに低すぎると処理効率が低下しがちである。一方、あまりに高すぎると、形成される被膜の緻密性が不足したり、正極活物質が劣化したりすることがあり得る。このため、例えば 0.1 ~ 2 C（典型的には 0.5 ~ 1.5 C、例えば 0.6 ~ 1 C）とすることが好ましい。これによって、より短時間で、好適な緻密性の（すなわち、低抵抗で、且つ非水電解液との反応を十分抑制し得る）被膜を精度よく形成することができる。

[0080] なお、上記充電処理は一回でもよく、例えば放電処理工程を挟んで、二回以上繰り返し行うこともできる。さらに、電池特性に悪影響を与えない範囲で、上記化合物の還元分解を促進し得るようなその他の操作（例えば、加温、圧力の負荷、超音波の照射）を適宜併用することもできる。

[0081] 図3は、非水電解液二次電池（単電池）100が直列および／または並列に接続されてなる組電池200の一例である。ここで開示される電池（単電池）は従来の電池に比べエネルギー密度や出力密度が高いことを特徴とする。従って、これら単電池を複数個相互に（典型的には直列に）接続してなる組電池では、一層高い電池特性を発揮し得る。図3に示す形態では、組電池200は複数個（典型的には10個以上、好ましくは10～30個程度、例えば20個）の非水電解液二次電池（単電池）100を、それぞれの正極端子70および負極端子72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100の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100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100の間に冷却用流体（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。

[0082] 上記配列させた単電池100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を一枚または複数枚挟み込んでいてもよい。上記配列された単電池100、冷却板110およびスペーサ部材150は、両エンドプレート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100の電池ケースの内部に収容されている捲回電極体にも拘束圧がかかる。そして、隣接する単電池100間において、一方の正極端子70と他方の負極端子72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１００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。

[0083] ここで開示される電池は各種用途に利用可能であるが、ＢＰーオキサラト化合物添加の効果が好適に発揮され、耐久性と過充電耐性とを高いレベルで両立可能なことを特徴とする。したがって、このような性質を活かして、例えば、車両に搭載される駆動用電源として好適に用いることができる。車両の種類は特に限定されないが、例えばプラグインハイブリッド自動車（ＰＨＶ）、ハイブリッド自動車（ＨＶ）、電気自動車（ＥＶ）、電気トラック、原動機付自転車、電動アシスト自転車、電動車いす、電気鉄道等が挙げられる。このように、本発明によれば、ここで開示されるいずれかの非水電解液二次電池を、好ましくは動力源として備えた車両が提供される。車両に備えられる非水電解液二次電池は、通常、複数個の単電池が接続された上記組電池の形態である。

[0084] 以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明にかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0085] [非水電解液二次電池の構築]

（例１，例２，例４～例７）

先ず、正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （ＬＮＣＭ）と、導電材としてのアセチレンブラック（ＡＢ）と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、これら材料の質量比がＬＮＣＭ：ＡＢ：ＰＶｄＦ＝９０：８：２となるよう混練機に投入し、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）で粘度を調整しながら混練して、正極活物質スラリーを調製した。このスラリーを厚み１５μｍのアルミニウム箔（正極集電体）の両面に幅９６ｍｍで塗布し、乾燥後にプレスすることによって、正極集電体の両面に正極活物質層を有する正極シート（総厚み：１７０μｍ、電極密度：３ｇ／ cm^3 ）を作製した。

[0086] 次に、負極活物質としての天然黒鉛（Ｃ）と、バインダとしてのスチレン

ブタジエンゴム（SBR）と、分散剤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C：SBR：CMC＝98：1：1となるよう混練機に投入し、イオン交換水で粘度を調整しながら混練して、負極活物質スラリーを調製した。このスラリーを厚み10 μ mの長尺状銅箔（負極集電体）の両面に幅100mmで塗布し、乾燥後にプレスすることによって、負極集電体の両面に負極活物質層を有する負極シート（総厚み：150 μ m、電極密度：1.1g/cm³）を作製した。

[0087] 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（ここでは、ポリエチレン（PE）の両面にポリプロピレン（PP）が積層された三層構造であって、厚みが20 μ m、幅が110mmのものを用いた。）とともに積層、捲回した後、側面方向から押圧して拉げさせることによって扁平形状の捲回電極体を作製した。次に、電池ケースの蓋体に正極端子および負極端子を取り付け、これらの端子を捲回電極体端部に露出した正極集電体および負極集電体にそれぞれ溶接した。このようにして蓋体と連結された捲回電極体を、角型の電池ケースの開口部からその内部に収容し、開口部と蓋体を溶接した。そして、電池ケース内を－90kPaまで減圧した後、蓋体に設けられた電解液注入孔から非水電解液を注入して、捲回電極体内に非水電解液を含浸させた。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EC：DMC：EMC＝30：40：30の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としてのLiPF₆を1.1mol/Lの濃度で溶解させ、さらにBP-オキサト化合物としてリチウムビス（オキサト）ボレート（LiBOB）を0.05mol/Lの濃度で溶解させたものを用いた。このようにして、リチウムイオン二次電池組立体（例1，例2，例4～例7）を各2個ずつ構築した。なお、非水電解液注入後の電池ケース内圧力は、大気圧を示していた。

[0088] その後、構築した電池組立体を表1に示す条件（温度・時間）で保持した後、25℃の環境下において初回充電処理を行った。具体的には、1Cの充

電レートで正負極端子間の電圧が4.1 Vに到達するまでCC充電を行った後、電流値が0.02 CになるまでCV充電を行った。これによって、負極活物質の表面に、実質的にオキサロ錯体化合物に由来するホウ素原子含有被膜を形成した。

[0089] (例3)

本例では、プレス時の圧力を調整して負極活物質層の密度を1.0 g/cm³としたこと以外は上記と同様に、リチウムイオン二次電池(例3)を2個構築した。

[0090] [表1]

表 1

	電池組立体の保持		負極活物質層			容量 維持率 (%)
	温度 (°C)	時間 (h)	密度 (g/cm ³)	抵抗値 標準偏差σ	発熱量 (J/18cm ²)	
例 1	15	16	1.1	7.2	402	89.7
例 2	25	16	1.1	10.6	497	82.6
例 3	25	16	1.0	12.3	523	80.6
例 4	10	13	1.1	4.4	404	91.7
例 5	5	10	1.1	1.9	470	92.1
例 6	10	10	1.1	3.2	413	92.7
例 7	15	13	1.1	5.5	389	91.2

[0091] [初期容量(定格容量)の測定]

初回充電処理後の例1～例7に係るリチウムイオン二次電池について、温度25℃、3.0 Vから4.1 Vの電圧範囲で、次の手順1～手順3に従って定格容量を測定した。

(手順1) 1 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 Cの定電流充電によって4.1 Vに到達後、定電圧充電にて2.5時間充電し、その後、10分間休止する。

(手順3) 1 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。

そして、手順3における定電流放電から定電圧放電に至る放電における放

電容量（C C C V放電容量）を初期容量とした。例１～例７の電池では、全て定格容量が得られていることを確認した。

[0092] 〔リチウム析出試験〕

定格容量測定後の例１～例７に係るリチウムイオン二次電池について、低温時における車両のスリップグリップ時に生じる充電電流および時間を模擬した充電パターンおよび等価の放電パターンからなる低温パルスサイクル試験を行った。具体的には、まず、 25°C の環境下において、電池をSOC 60%の充電状態に調整した。そして、この電池に対して、 0°C の環境下で、以下のステップ１，２からなるパルス充電のパターンで6000サイクルの矩形波サイクル試験を行った。

（ステップ１） 20°C の定電流で10秒間のパルス充電を行い、5秒間休止する。

（ステップ２） 20°C の定電流で10秒間のパルス放電を行い、5秒間休止する。

そして、初期容量と同様の条件で放電容量（パルス試験後の容量）を測定し、これらの比「 $(\text{パルス試験後の電池容量} / \text{初期容量}) \times 100$ 」を算出した。結果を表１の「容量維持率」の欄に示す。

[0093] 〔抵抗測定〕

また、上記初回充電処理後の例１～例７に係るリチウムイオン二次電池を、 3V （SOC 0%の充電状態）まで放電させてから電池を解体し、負極を取り出した。これを非水溶媒で軽く洗浄した後に、測定用試料として、捲回電極体の内側の扁平部から幅100mm×長さ50mmの大きさを切り出した。これを非水電解液で満たされた容器内に設置し、幅方向（捲回軸方向の一端部から直線方向に他の一端部に至るライン方向）に等間隔（5mm間隔）で11か所の被測定点を設定した。そして、図４に示す抵抗検査装置を用いて、交流インピーダンス法によって当該被測定点の抵抗値（ Ω ）を測定した。なお、ルギン管型対極の仕様および交流インピーダンスの測定条件等は、以下のとおりである。

・ルギン管型の対極

ルギン管本体：テルモシリンジ 針無（ポリプロピレン製）

対極：負極シート（充電処理を行っていないもの、負極活物質層の面積： 30 cm^2 ）

電解液：EC：DMC：EMC＝30：40：30の体積比で含む混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.1 mol/L の濃度で溶解させ、さらに LiBOB を 0.05 mol/L の濃度で溶解させたもの。

測定部の端部： $\Phi 2\text{ mm}$ （断面積： 0.03 cm^2 ）

・交流インピーダンス計測部

装置：ソーラトロン社製「1287型ポテンショ／ガルバナスタット」および「1255B型周波数応答アナライザ（FRA）」

入力電圧： 500 mV

測定周波数範囲： $100\text{ kHz} \sim 0.5\text{ Hz}$

[0094] 得られた $\text{Cole}-\text{Cole}$ プロットの低周波側で実軸と交わる交点の値（ R_{0+1} ）から高周波側で実軸と交わる交点の値（ R_0 ）を差し引くことで、それぞれの被測定部の抵抗値（ $R_1(\Omega)$ ）を算出した。代表例として、例1に係る負極活物質層の抵抗値（ Ω ）の分布を図5に示す。図5に示すように、負極活物質層の抵抗は中央部および電極端部において高い値を示し、かかる部位において実質的にオキサト錯体化合物に由来する被膜がより多く形成されていることがわかった。また、11点の被測定点において測定された抵抗値の標準偏差を求め、その結果を表1の「標準偏差 σ 」の欄に示す。

[0095] 表1から明らかなように、電池組立体構築後の保持条件（温度や時間）を変化させることによって、抵抗値のバラつき（電極体の所定の一の積層面から直線方向に反対側の積層面に至るライン方向での抵抗値の分布）、すなわち形成される被膜の均質さが異なることがわかった。例えば、保持時間を16時間とした例1および例2の結果を比較すると、保持温度が低いほど抵抗のムラが小さく、該抵抗値の標準偏差 σ が小さくなることがわかった。この傾向は、保持時間を13時間とした例4および例7、保持時間を10時間と

した例5および例6でも同様だった。また、例えば保持温度を15℃とした例1および例7の結果を比較すると、保持時間が短いほど抵抗のムラが小さく、すなわち該抵抗値の標準偏差 σ が小さくなることがわかった。この傾向は、保持温度を10℃とした例4および例6でも同様だった。

[0096] 図6に、標準偏差 σ と矩形波サイクル試験後の容量維持率との関係を◆印（黒塗りの菱形印）で示す。表1および図6から明らかなように、抵抗値の標準偏差 σ が小さい（0に近い）ほど、容量維持率は高い値となった。例えば、抵抗値の標準偏差 σ を7.2以下とすることで容量維持率を89%以上とすることができ、特には、抵抗値の標準偏差 σ を5.0以下（例えば4.4以下）とすることで容量維持率を91%以上とすることができた。これは、負極活物質表面に均質な被膜を形成することで、充放電反応をより均一に生じさせることができたためと考えられる。したがって、抵抗値の標準偏差 σ を7.2以下（好ましくは5.0以下）とすることで、優れた電池特性（例えば、入出力特性やサイクル特性）を発揮し得ることがわかった。なお、従来技術では、常温（25℃）あるいはこれより高い温度において、20時間以上（例えば24～48時間）程度の時間保持することが一般的である。このため、かかる従来技術では、例2、例3に示すように、抵抗値の標準偏差 σ が10以上となる。したがって、上述のような優れた電池特性は、本発明の技術的意義を示すものである。

[0097] [発熱量の測定]

次に、示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry: DSC）によって負極活物質層の熱的安定性を評価した。具体的には、上記電池を解体して取り出した負極（負極活物質層）を熱量測定上限に収まるよう所定の面積（ $3\text{ cm} \times 3\text{ cm} = 9\text{ cm}^2$ ）で切り出して測定用試料とした。なお、この負極には、負極集電体の両面に負極活物質層が設けられている。すなわち、測定用試料の負極活物質層の面積は（ $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ ） $\times 2 = 18\text{ cm}^2$ である。この測定用試料と上記非水電解液とをDSCの装置（株式会社島津製作所製、型式「DSC-60」）にセットし、窒素雰囲気下において、50

℃にて1時間保温した後、1℃／分の昇温速度で50℃から350℃まで温度を変化させて測定を行った。そして、得られたDSC曲線の50℃から350℃までの面積を総発熱量（J）とした。結果を表1の「発熱量」の欄に示す。また、図6に、標準偏差 σ と発熱量との関係を●印（黒塗り丸印）で示す。なお、ここでは負極活物質層18cm²当たりの発熱量（J）を示しているが、この発熱量（J）を測定に供した負極活物質層の面積（18cm²）で除すことによって、単位面積あたりの発熱量（J／cm²）とすることもできる。

[0098] 表1および図6から明らかなように、抵抗値の標準偏差 σ が2以下と小さな（すなわちライン方向に均質な被膜が形成されている）例5では、発熱量が470J／18cm²と大きかった。この理由としては、負極の被膜が均質すぎたために発熱反応が一斉に生じ、発熱量が増大したことが考えられる。また、抵抗値の標準偏差 σ が10以上と大きな（すなわちライン方向における被膜形成のバラつきが大きい）例2，例3でも、発熱量が490J／18cm²以上と大きい値を示した。この理由としては、負極の抵抗ムラが大きく、抵抗の高い部位で局所的に反応が生じることにより発熱量が増大したことが考えられる。

これに対し、抵抗値の標準偏差 σ が3以上7.2以下だった例1，例4，例6，例7では、420J／18cm²以下と相対的に発熱量を低減することができた。この理由としては、被膜に適度なバラつきを持たせることによって、発熱を段階的に（徐々に）生じさせることができたことが考えられる。上述の通り、本発明に係る電池では、過充電状態になった際に電池内部の温度上昇を抑制することができ、過充電に対してより高い耐性を発揮することができる。

なお、従来技術では、常温（25℃）あるいはこれより高い温度において、20時間以上（例えば24～48時間）程度の時間保持することが一般的である。このため、かかる従来技術では、例2，例3に示すように、抵抗値の標準偏差 σ が10以上となる。このため、上述のような過充電時の高い耐

性は、本発明の技術的意義を示すものである。

[0099] このように、抵抗値の標準偏差 σ が3.0以上7.2以下（より好ましくは3.0以上5.0以下）の範囲にある場合、通常使用時の電池特性（サイクル特性）と過充電時の耐性とを高いレベルで両立可能な非水電解液二次電池を実現することができる。

産業上の利用可能性

[0100] ここで開示される電池は各種用途に利用可能であるが、B P -オキサト化合物添加の効果が好適に発揮され、耐久性と過充電耐性とを高いレベルで両立可能なことを特徴とする。したがって、このような性質を活かして、例えば、車両に搭載される駆動用電源として好適に用いることができる。車両の種類は特に限定されないが、例えばプラグインハイブリッド自動車（P H V）、ハイブリッド自動車（H V）、電気自動車（E V）、電気トラック、原動機付自転車、電動アシスト自転車、電動車いす、電気鉄道等が挙げられる。このように、本発明によれば、ここで開示されるいずれかの非水電解液二次電池を、好ましくは動力源として備えた車両が提供される。車両に備えられる非水電解液二次電池は、通常、複数個の単電池が接続された上記組電池の形態である。

[0101] 以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態および実施例は例示にすぎず、ここで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る。

符号の説明

- [0102] 1 0 正極シート（正極）
1 2 正極集電体
1 4 正極活物質層
2 0 負極シート（負極）
2 2 負極集電体
2 4 負極活物質層
4 0 セパレータシート（セパレータ）

- 5 0 電池ケース
- 5 2 電池ケース本体
- 5 4 蓋体
- 5 5 安全弁
- 7 0 正極端子
- 7 2 負極端子
- 8 0 捲回電極体
- 1 0 0 非水電解液二次電池
- 1 1 0 冷却板
- 1 2 0 エンドプレート
- 1 3 0 拘束バンド
- 1 4 0 接続部材
- 1 5 0 スペーサ部材
- 1 5 5 ビス
- 2 0 0 組電池
- 2 1 0 ルギン管型の対極
- 2 1 2 ルギン管
- 2 1 4 対極
- 2 1 6 非水電解液
- 2 1 8 測定部
- 2 3 0 交流インピーダンス計測部
- 2 4 0 制御部
- 3 0 0 抵抗検査装置

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質層を有する正極と負極活物質層を有する負極とをセパレータを介して積層してなる電極体と、非水電解液と、を備える非水電解液二次電池であって、
- 前記負極活物質層には、実質的にオキサト錯体化合物に由来する被膜であってホウ素原子および／またはリン原子を含む被膜が形成されており、
- 前記電極体を構成する前記負極活物質層の少なくとも一部について、該電極体の所定の一の積層面から直線方向に反対側の積層面に至るライン方向に等間隔で複数点測定した抵抗値の標準偏差 σ が、3.0以上7.2以下である、非水電解液二次電池。
- [請求項2] 前記標準偏差 σ が3.0以上5.0以下である、請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項3] 前記抵抗値が、前記負極活物質層の被測定点にルギン管型の対極を接触させることにより測定された抵抗値である、請求項1または2に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項4] 前記標準偏差 σ が、少なくとも5点で測定した抵抗値に基づいて算出された値である、請求項1から3のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項5] 前記電極体が、
- 長尺状の正極集電体上に、所定の幅の正極活物質層が該集電体の長手方向に沿って形成されている長尺状の正極と、
- 長尺状の負極集電体上に、前記正極活物質層を超える幅の負極活物質層が該集電体の長手方向に沿って形成されている長尺状の負極と、
- 長尺状のセパレータとを備え、
- 該長尺状の正極および負極がセパレータを介して積層され、長手方向に捲回され、側面方向から拉げさせた扁平形状の捲回電極体であって、

前記抵抗値が、前記扁平形状の捲回電極体を構成する前記負極活物質層であって少なくとも最外周を除いた内側の扁平部の前記負極活物質層において、捲回軸方向の一端部から直線方向に他の一端部に至るライン方向に等間隔で複数点測定された抵抗値である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。

[請求項6] 請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池を製造する方法であって：

正極活物質層を有する正極と負極活物質層を有する負極とをセパレータを介して積層してなる電極体と、ホウ素原子および／またはリン原子を含むオキサト錯体化合物を有する非水電解液とを準備すること；

前記電極体と前記非水電解液とを電池ケース内に收容し、電池組立体を構築すること；

前記構築した電池組立体を 25℃より低い温度域で所定の時間保持すること；および、

前記正極と前記負極の間で充電処理を行うこと；

を包含する、非水電解液二次電池の製造方法。

[請求項7] 前記低温域の温度を 10℃以上 15℃以下に調整する、請求項 6 に記載の製造方法。

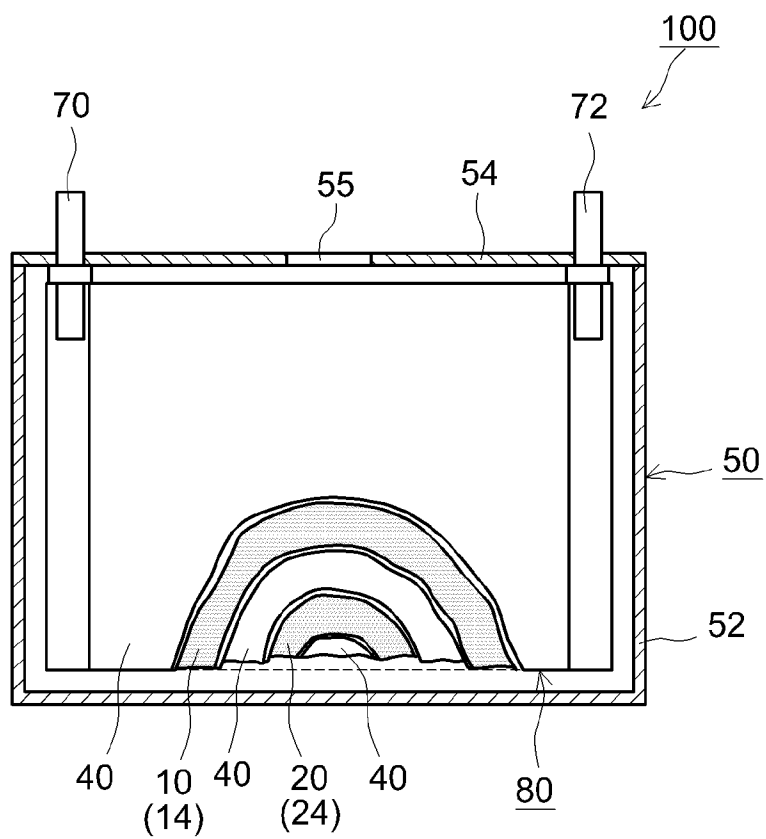
[請求項8] 前記低温域での保持時間を 5 時間以上 20 時間以下とする、請求項 6 または 7 に記載の製造方法。

[請求項9] 前記オキサト錯体化合物として、リチウムビス（オキサト）ボレートを用いる、請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項10] 請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池を複数個相互に電氣的に接続してなる組電池。

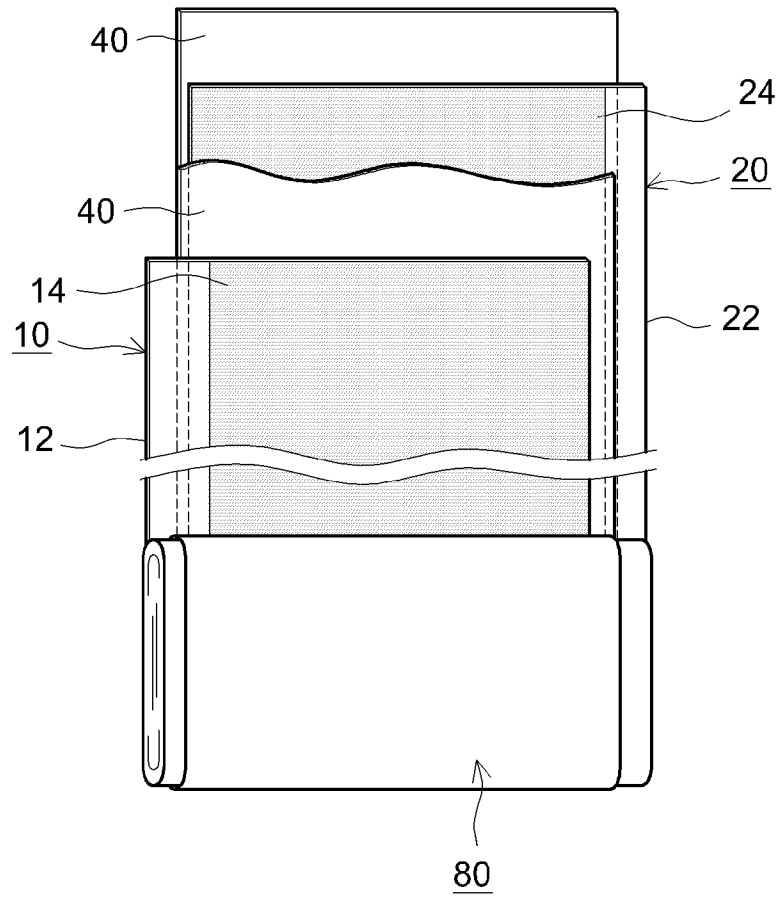
[図1]

FIG.1



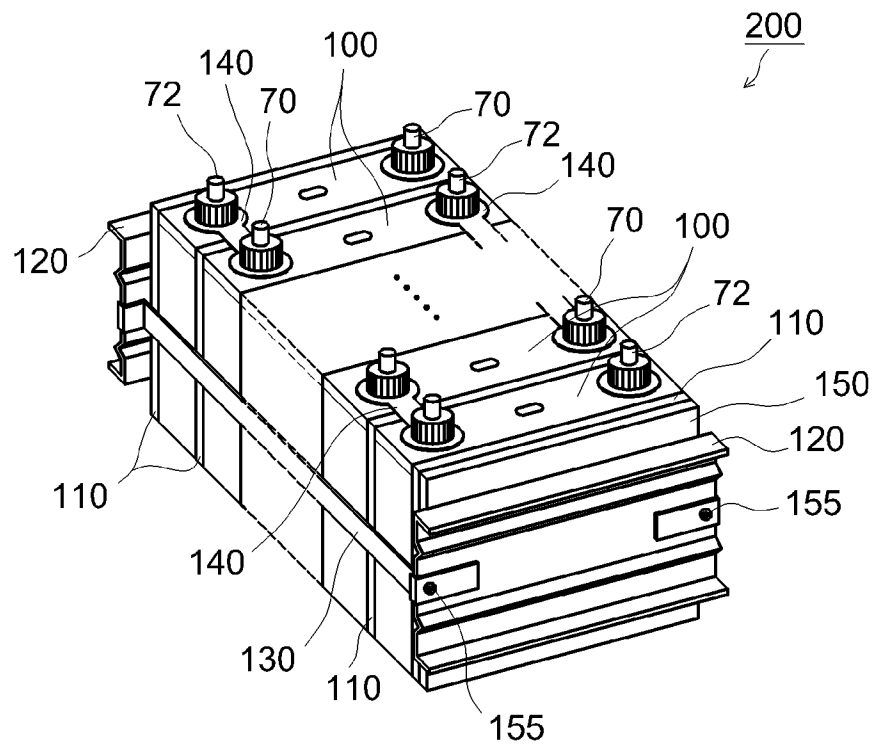
[図2]

FIG.2



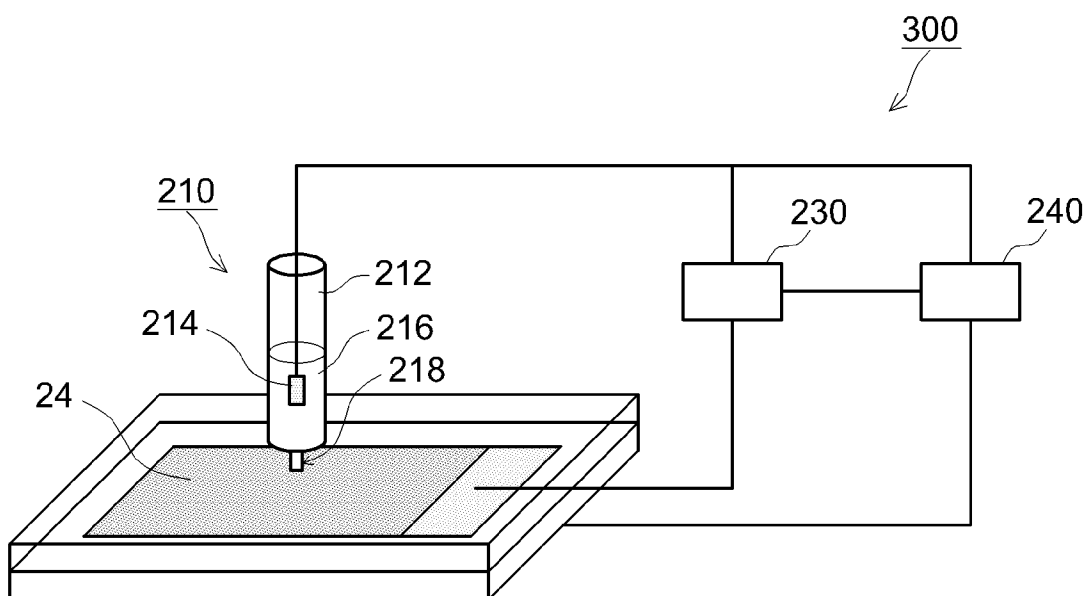
[図3]

FIG.3



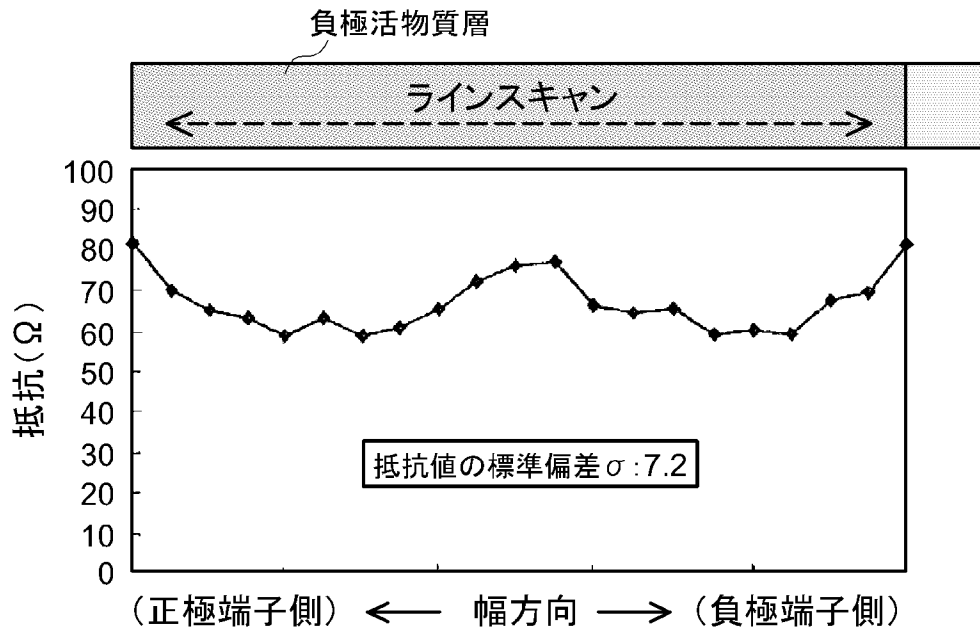
[図4]

FIG.4



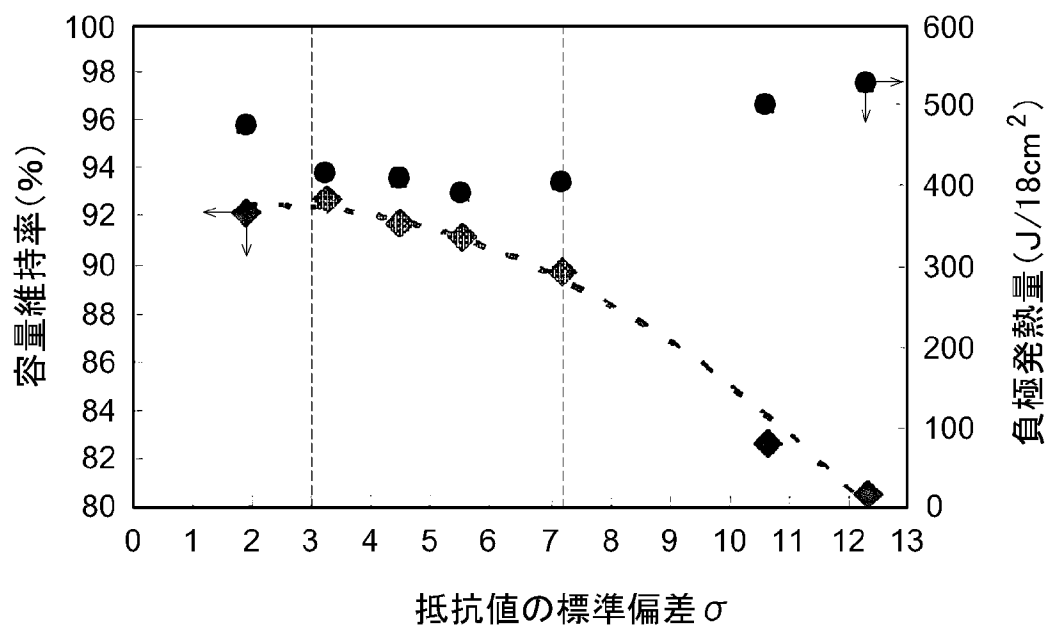
[図5]

FIG.5



[図6]

FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i,
H01M10/058(2010.01)i, H01M10/0587(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)

H01M4/13, H01M4/133, H01M10/0567, H01M10/058, H01M10/0587

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2007-250288 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2009-164030 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Sanwayuka Industry Corp.), 23 July 2009 (23.07.2009), entire text (Family: none)	1-10

☐ 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
02 June, 2014 (02.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i, H01M10/0587(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. H01M4/13, H01M4/133, H01M10/0567, H01M10/058, H01M10/0587		
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 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2007-250288 A（三洋電機株式会社）2007.09.27, 全文 （ファミリーなし）	1 - 1 0
A	JP 2009-164030 A （株式会社豊田中央研究所、三和油化工業株式会社）2009.07.23, 全文（ファミリーなし）	1 - 1 0
☐ 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 2 . 0 6 . 2 0 1 4	国際調査報告の発送日 1 7 . 0 6 . 2 0 1 4	
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） 青木 千歌子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 9 3 5 1