

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125180 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056252
- (22) 国際出願日: 2010 年 4 月 6 日(06.04.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲垣 浩貴 (INAGAKI, Hiroki) [JP/JP]. 高見 則雄 (TAKAMI, Norio) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

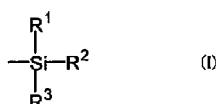
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

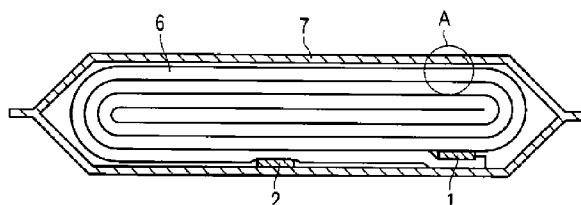
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質電池



[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte battery which comprises a positive electrode (3), a negative electrode (4) that contains a negative electrode active material having a lithium adsorption/desorption potential of not less than 1.0 V (vs Li/Li⁺), and a nonaqueous electrolyte that is in a liquid state at 20°C and one atmosphere. The nonaqueous electrolyte battery is characterized in that the nonaqueous electrolyte contains at least one compound that is selected from among compounds having an isocyanate group and compounds having an amino group, a first compound that has a functional group represented by chemical formula (I), a nonaqueous solvent, and an electrolyte. In chemical formula (I), R¹, R² and R³ each represents a group that is selected from the group consisting of alkyl groups having 1-10 carbon atoms, alkenyl groups having 2-10 carbon atoms, and aryl groups having 6-10 carbon atoms.

(57) 要約:

[続葉有]



正極（３）と、リチウム吸蔵放出電位が 1. 0 V (vs Li/Li⁺)以上貴である負極活物質を含む負極（４）と、2 0℃、1 気圧で液体の非水電解質を含み、前記非水電解質が、イソシアナト基を有する化合物及びアミノ基を有する化合物から選択される少なくとも一つの化合物、化学式(I)で表される官能基を有する第 1 の化合物、非水溶媒及び電解質を含むことを特徴とする、非水電解質電池を提供する。ここで、R¹、R²及び R³は、それぞれ、炭素数が 1 以上 1 0 以下のアルキル基、炭素数が 2 以上 1 0 以下のアルケニル基及び炭素数が 6 以上 1 0 以下のアリール基からなる群から選択されるいずれか一つを表す。

明 細 書

発明の名称： 非水電解質電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、炭素質物と比較してリチウム吸蔵放出電位が高い、リチウムチタン複合酸化物(約1.56V vs Li/Li⁺)のような活物質を負極に用いた非水電解質電池が検討されている(特許文献1及び2を参照)。リチウムチタン複合酸化物は、充放電に伴う体積変化が小さいためサイクル特性に優れている。また、リチウムチタン複合酸化物のリチウム吸蔵放出反応は、原理的にリチウム金属が析出し難いため、リチウムチタン複合酸化物を用いた電池は大電流での充放電を繰り返しても性能劣化が小さい。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第3866740号明細書

特許文献2：特開平9-199179号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

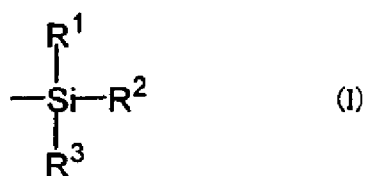
[0004] しかしながら、リチウムチタン複合酸化物のようなリチウム吸蔵放出電位の高い材料を負極活物質に用いた電池は、貯蔵時の自己放電量が多くなることが分ってきた。これは、負極表面に安定な被膜が形成され難く、僅かではあるが非水電解質の分解反応が継続的に生じるためと考えられる。

[0005] 本発明は、リチウム吸蔵放出電位が高い材料、特に1.0V(vs Li/Li⁺)以上貴な電位でリチウムを吸蔵放出する負極活物質を用いた非水電解質電池の自己放電を抑制し、良好な出入力性能が維持される非水電解質電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の第1態様によると、正極と、リチウム吸蔵放出電位が1.0 V (vs Li/Li⁺)以上貴である負極活物質を含む負極と、20℃、1気圧で液体の非水電解質を含み、前記非水電解質が、イソシアナト基を有する化合物及びアミノ基を有する化合物から選択される少なくとも一つの化合物、化学式(I)で表される官能基を有する第1の化合物、非水溶媒及び電解質を含むことを特徴とする、非水電解質電池が提供される。

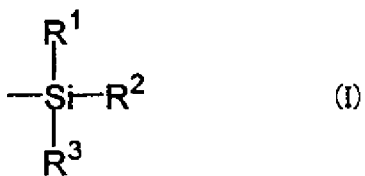
[化1]



[0007] ここで、R¹、R²及びR³は、それぞれ、炭素数が1以上10以下のアルキル基、炭素数が2以上10以下のアルケニル基及び炭素数が6以上10以下のアリール基からなる群から選択されるいずれか一つを表す。

[0008] 本発明の第2態様によると、正極と、リチウム吸蔵放出電位が1.0 V (vs Li/Li⁺)以上貴である負極活物質を含む負極と、常温で液体の非水電解質を含み、前記非水電解質が、非水溶媒、電解質、及び化学式(I)で表される官能基を有する第1の化合物を含み、前記負極の表面にイソシアナト基を有する化合物及びアミノ基を有する化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含む皮膜が形成されていることを特徴とする非水電解質電池が提供される。

[化2]



[0009] ここで、R¹、R²及びR³は、それぞれ、炭素数が1以上10以下のアルキル基、炭素数が2以上10以下のアルケニル基及び炭素数が6以上10以下のアリール基からなる群から選択されるいずれか一つを表す。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、リチウム吸蔵放出電位が高い材料を負極活物質に用いた非水電解質電池における自己放電の抑制が可能であり、さらに電池抵抗を低下させることが可能である。よって、良好な出入力性能を有する非水電解質電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]一つの態様における扁平型非水電解質二次電池の断面模式図である。

[図2]図1のA部の拡大断面図である。

[図3]他の態様における非水電解質二次電池の断面模式図である。

[図4]図3のB部の断面模式図である。

[図5]電池パックの分解斜視図である。

[図6]電池パックの電気回路を示すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0012] リチウムチタン複合酸化物のようなリチウム吸蔵放出電位が高い材料を用いた非水電解質電池は、炭素質物を負極に用いた非水電解質電池よりも自己放電が増加する。この自己放電は、負極活物質に安定な被膜が形成され難いため、非水電解質の分解反応が継続的に生じることが原因であると考えられる。そのような場合、負極活物質のみでなく、負極導電剤にも安定な被膜が形成され難いため、負極層の比表面積が増大するほどその影響が大きくなると考えられる。

[0013] また、電池内部に水分が含まれると、この水分と非水電解質に含まれる LiBF_4 や LiPF_6 などのリチウム塩とが反応してフッ酸が生じる。このフッ酸は、電池の構成部材を溶解し、電池性能を劣化させる。特に、正極の活物質中に遷移金属元素が含まれる場合、フッ酸はその遷移金属元素を溶解させる。溶解された遷移金属元素は、負極表面に析出し、電池抵抗を増加させる。

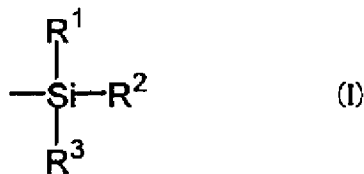
[0014] 非水電解質電池には、構成部材に由来するか、又は製造工程で不可避な水分が電池内部に含まれる。リチウムチタン複合酸化物は-OH基が付き易いため、リチウムチタン複合酸化物を用いた電池は特に水分を含みやすい。このため、電池抵抗の増加が顕著になる。また、リチウムチタン複合酸化物の比表

面積が大きくなるに従って、吸着水分量も増大するため、比表面積が増大するほどその影響も大きくなる。

[0015] 非水電解質電池に含まれる水分を除去する方法として、従来、活性アルミナなどを添加し、物理的に水分を吸着する方法が提案されている。しかしこのような方法は、水分除去効果が薄く、また、高温では吸着した水分を再び放出するという問題がある。

[0016] そこで本発明者らは鋭意研究した結果、リチウムチタン複合酸化物のようなりチウム吸蔵放出電位が高い材料と常温（20℃）1気圧で液体の非水電解質を用いた電池において、非水電解質に、イソシアナト基を有する化合物及びアミノ基を有する化合物から選択される少なくとも一つの化合物と、下記の化学式(I)で表される官能基を有する第1の化合物を添加することにより、自己放電を大幅に抑制すると共に、電池抵抗を低下させることが可能であることを見出した。

[化3]



[0017] ここで、R¹、R²及びR³は、それぞれ、炭素数が1以上10以下のアルキル基、炭素数が2以上10以下のアルケニル基及び炭素数が6以上10以下のアリール基からなる群から選択されるいずれか一つを表す。

[0018] イソシアナト基を有する化合物（以降、「イソシアナト化合物」と称する）は、下式（A）に示すように水と速やかに反応する。



非水電解質に添加されたイソシアナト化合物は、初回充電時に、その一部が（A）に示したようにアミノ基を有する化合物（以降、「アミノ化合物」と称する）に転換される。式（A）の反応によって生成されたアミノ化合物は、電池内部で安定に存在する。その一部は非水電解質中に溶解し、一部は負極表面に薄く緻密な被膜を形成する。このアミノ化合物による皮膜は極め

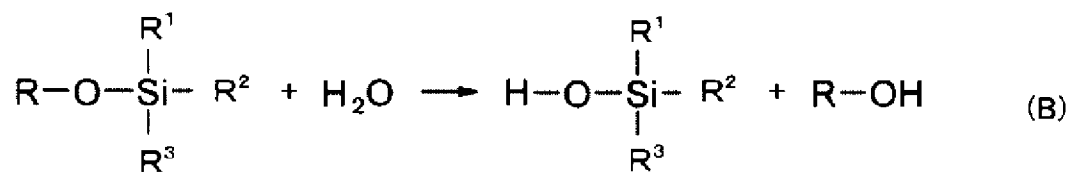
て安定であり、負極の表面において生じる負極活物質と非水電解質との反応を抑制することが可能である。

[0020] イソシアナト化合物の還元電位は、凡そ 0.9 V (vs. Li/Li⁺) であるため、本発明は、1.0 V (vs. Li/Li⁺) 以上貴な電位でリチウムを吸蔵放出する負極活物質を用いた場合に有効である。よって、従来の炭素負極を用いた場合には、本発明による効果は得られない。仮に、従来の炭素負極を用いた電池にイソシアナト化合物を添加した場合には、初回充電時にイソシアナト化合物がほぼ完全に還元分解される。この還元分解による副生成物は、負極表面を過度に汚染し、充放電サイクル性能や大電流性能などの電池性能を著しく低下させる。

[0021] しかしながら、1.0 V (vs. Li/Li⁺) 以上貴な電位でリチウムを吸蔵放出する負極活物質を用いた場合であっても、イソシアナト化合物を添加した場合に電池抵抗はわずかに増加する。車載用など高出力特性が必要とされる場合には、この抵抗増加は大きな問題となる。

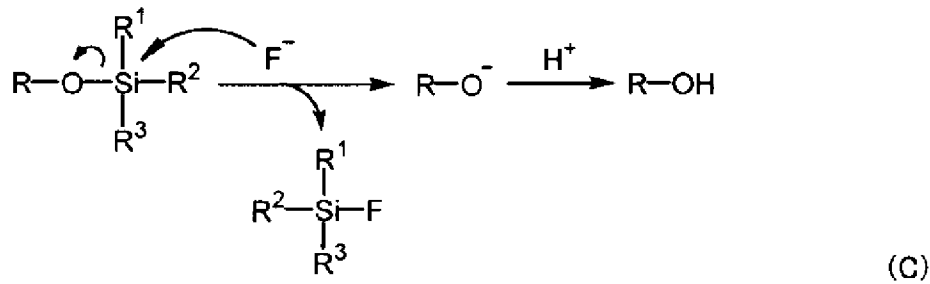
[0022] しかし、このイソシアナト化合物と共に、化学式(I)で表される官能基を有する第1の化合物を添加することにより、電池抵抗を低下させることが可能である。第1の化合物は、下式(B)に示すように水と反応して分解生成物を生じる。

[化4]



[0023] また、第1の化合物は、下式(C)に示すようにフッ酸と反応して分解生成物を生じる。

[化5]



[0024] 第1の化合物は、式(B)で示したように水と速やかに反応するため、非水電解質中の水分を除去する効果を有し、また、式(C)で示したようにフッ酸をトラップすることによる効果を有すると期待される。これらの効果は、いずれも電池の長寿命化に寄与するものである。第1の化合物を添加することにより、電池抵抗が低下するメカニズムは定かではないが、上記のアミノ化合物により形成される被膜に第1の化合物又は上記式(B)及び(C)に示したような分解生成物が介在することにより、より抵抗が低く安定な皮膜が形成されるものと考えられる。

[0025] このように、第1の化合物を添加することにより、イソシアナト化合物を単独で加えた電池よりも電池抵抗を小さくすることができる。なお、第1の化合物を添加した場合の電池抵抗は、イソシアナト化合物を添加しない電池の電池抵抗よりも小さい。

[0026] 本発明の実施形態に従って、非水電解質に第1の化合物とイソシアナト基を有する化合物を添加することにより、非水電解質中の水分が除去されるとともに、負極に安定な皮膜が形成される。その際、過剰な被膜は形成されず、高い出入力性能が維持される。

[0027] 負極に安定な皮膜が形成されることにより、負極と非水電解質との反応による自己放電を抑制することができる。負極上に形成された皮膜は、抵抗が小さく、得られる電池は良好な大電流特性を示す。

[0028] なお、イソシアナト化合物とともにアミノ化合物を添加してもよく、また、イソシアナト化合物の代わりにアミノ化合物を添加してもよい。イソシアナト化合物の代わりにアミノ化合物を添加した場合、水分を除去する効果は

得られないが、安定な皮膜が形成されることにより自己放電を抑制する効果が得られる。

[0029] 非水電解質中の第1の化合物の分解生成物は、ガスクロマトグラフィ質量分析法（GC/MS）によって検出することができる。負極表面上のイソシアナト化合物及びアミノ化合物は、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）によって検出することができる。

[0030] 検出に供する電解液は、分析する電池を半充電状態（SOC 50%）に調整し、アルゴンボックス等の不活性雰囲気中で解体して抽出する。負極は、解体した電池から採取する。負極は電極群の中央部から採取することが好ましい。

[0031] GC/MSは、例えば以下の方法で分析できる。装置には、Agilent製GC/MS (5989B) を用い、測定カラムとしてDB-5MS (30m×0.25mm×0.25μm) を用いる。電解液は直接分析するほか、アセトン、DMSOなどで希釈して測定することもできる。

[0032] FT-IRは、例えば以下の方法で分析できる。装置には、フーリエ変換型FTIR 装置：FTS-60A (BioRad Digilab 社製) を用いる。測定条件として、光源：特殊セラミックス、検出器：DTGS、波数分解能：4 cm⁻¹、積算回数：256 回、リファレンス：金蒸着フィルムとし、付属装置として、拡散反射測定装置 (PIKE Technologies 社製) などを適用することができる。

[0033] なお、正極活物質に遷移金属元素が含まれる場合のみでなく、遷移金属元素が含まれない場合であっても、負極と非水電解質との反応によって生じるガスを抑制する効果、及び、負極表面に安定被膜を形成する効果を得ることができる。その結果、大電流放電特性の向上と自己放電の抑制の効果を得ることができる。

[0034] 本発明の実施形態に係る非水電解質電池は、負極、非水電解質、正極、セパレータ、外装材、正極端子、負極端子を含む。

以下に、本発明の実施形態に係る非水電解質電池について図面を参照しながら説明する。なお、実施の形態を通して共通の構成には同一の符号を付す

ものとし、重複する説明は省略する。また、各図は発明の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術を参酌して適宜、設計変更することができる。

[0035] 図1は、非水電解質電池の一例である、扁平型非水電解質電池の断面図である。図2は図1のA部の拡大断面図である。なお、各図は発明の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる点があるが、これらは以下の説明と公知の技術を参酌して適宜設計変更することができる。

[0036] 扁平状の捲回電極群6は、2枚の樹脂層の間に金属層を介在したラミネートフィルムからなる袋状外装材7内に収納されている。扁平状の捲回電極群6は、外側から負極4、セパレータ5、正極3、セパレータ5の順で積層した積層物を渦巻状に捲回し、プレス成型することにより形成される。

[0037] 負極4は、負極集電体4aと負極層4bから構成される。最外層の負極4は、図2に示すように負極集電体4aの内面側の片面に負極層4bを形成した構成を有する。その他の負極4は、負極集電体4aの両面に負極層4bが形成されている。

[0038] 正極3は、正極集電体3aの両面に正極層3bが形成されている。

[0039] 捲回電極群6の外周端近傍において、負極端子2は最外層の負極4の負極集電体4aに接続され、正極端子1は内側の正極3の正極集電体3aに接続されている。これらの負極端子2及び正極端子1は、袋状外装材7の開口部から外部に延出されている。非水電解質は、例えば、袋状外装材7の開口部から注入される。袋状外装材7の開口部を負極端子2及び正極端子1を挟んでヒートシールすることにより捲回電極群6及び非水電解質を完全密封している。

[0040] 以下、負極、非水電解質、正極、セパレータ、外装材、正極端子、負極端子について詳細に説明する。

[0041] 1) 負極

負極は、集電体と、該集電体の片面若しくは両面に形成された活物質を含む負極層（負極活物質含有層）とを含む。負極層には、導電剤及び結着剤が含まれてよい。

[0042] 負極活物質としては、リチウム吸蔵放出電位が 1.0 V (vs. Li/Li⁺) であるか、1.0 V (vs. Li/Li⁺) よりも貴である負極活物質が用いられる。負極活物質に、イソシアナト化合物及びアミノ化合物の分解電位よりも卑な電位、例えば、1.0 V (vs. Li/Li⁺) よりも卑な電位でリチウムを吸蔵する炭素質物などを用いた場合には、イソシアナト化合物又はアミノ化合物が過度に還元分解されて、負極表面に抵抗の高い皮膜を過剰に形成し、電池性能を著しく低下させる。また、これら化合物自身の過度な分解反応によって多量のガスを発生させ、電池を変形させてしまう。

[0043] 負極活物質は、電池電圧を高くするためにリチウム吸蔵放出電位が 3 V (vs. Li/Li⁺) よりも卑であることが好ましい。

[0044] リチウム吸蔵放出電位が 1.0 V (vs. Li/Li⁺) 以上貴な負極活物質は、リチウムチタン複合酸化物であることが好ましい。リチウムチタン複合酸化物は、1.56 V (vs. Li/Li⁺) 近傍でリチウムを吸蔵するため、非水電解質に添加するイソシアナト化合物が過度に還元分解されることがなく、また、アミノ化合物の分解も抑制される。

[0045] リチウムチタン複合酸化物の例には、例えば、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 及び $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (y は $0 \leq y \leq 3$) のようなリチウムチタン酸化物、リチウムチタン酸化物の構成元素の一部を異種元素で置換したリチウムチタン複合酸化物が含まれる。

[0046] 負極活物質の他の例には、リチウム吸蔵放出電位が 1～2 V (vs. Li/Li⁺) である、 $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 2$) 及び Li_xNbO_3 ($0 \leq x \leq 1$) のようなリチウムニオブ複合酸化物、リチウム吸蔵放出電位が 2～3 V (vs. Li/Li⁺) である Li_xMoO_3 ($0 \leq x \leq 1$) のようなリチウムモリブデン複合酸化物、リチウム吸蔵放出電位が 1.8 V (vs. Li/Li⁺) である Li_xFeS_2 ($0 \leq x \leq 4$) のようなリチウム鉄複合硫化物等が含まれる。

- [0047] また、負極活物質として、 TiO_2 のようなチタン酸化物、又は、 Ti と P 、 V 、 Sn 、 Cu 、 Ni 、 Co 及び Fe よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する金属複合酸化物を用いることもできる。これらの酸化物は、初回の充電時にリチウムを吸蔵してリチウムチタン複合酸化物となる。 TiO_2 は、単斜晶系 β 型（ブロンズ型、或いは $\text{TiO}_2(\text{B})$ とも言われる）或いはアナターゼ型で熱処理温度が $300\sim 500^\circ\text{C}$ の低結晶性のものが好ましい。
- [0048] Ti と P 、 V 、 Sn 、 Cu 、 Ni 、 Co 及び Fe よりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する金属複合酸化物の例には、例えば、 $\text{TiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5\text{—SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5\text{—MeO}$ （ Me は Cu 、 Ni 、 Co 及び Fe よりなる群から選択される少なくとも1種類の元素）が含まれる。この金属複合酸化物は、結晶相とアモルファス相が共存もしくは、アモルファス相単独で存在したミクロ構造であることが好ましい。このようなミクロ構造であることによりサイクル性能が大幅に向上することができる。
- [0049] 負極活物質には、上記で挙げられた活物質を単独で用いてもよいが、混合して用いてもよい。
- [0050] 負極活物質の平均一次粒径は $1\mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。また、平均一次粒径を $0.001\mu\text{m}$ 以上にすることによって、非水電解質の分布の偏りを少なくすることができるため、正極での非水電解質の枯渇を抑制することができる。よって、その平均一次粒径の下限值は、 $0.001\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。
- [0051] 負極活物質は、その平均一次粒径が $1\mu\text{m}$ 以下で、かつ N_2 吸着による BET 法での比表面積が $5\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であることが望ましい。これにより、非水電解質の含浸性を高めることが可能となる。
- [0052] 本発明の効果は、負極活物質の比表面積が大きくなるほど高い効果を示す。これはリチウムチタン複合酸化物と水との親和力が高く、比表面積が大きいほど、多くの水分をセル内に持ち込むためである。

- [0053] 負極の気孔率（集電体を除く）は、20～50%の範囲にすることが望ましい。これにより、負極と非水電解質との親和性に優れ、かつ高密度な負極を得ることができる。気孔率は25～40%の範囲であることがより好ましい。
- [0054] 負極の密度は、1.8 g/cc以上であることが好ましい。これにより、気孔率を上記の範囲内にすることができる。負極密度のより好ましい範囲は、1.8～2.5 g/ccである。
- [0055] 負極集電体は、アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔であることが好ましい。負極集電体は、平均結晶粒径が50 μm以下であることが好ましい。これにより、集電体の強度を飛躍的に増大させることができるため、負極を高いプレス圧で高密度化することが可能となり、電池容量を増大させることができる。また、高温環境下（40℃以上）における過放電サイクルでの負極集電体の溶解及び腐食による劣化を防ぐことができるため、負極インピーダンスの上昇を抑制することができる。さらに、出力特性、急速充電、充放電サイクル特性も向上させることができる。平均結晶粒径のより好ましい範囲は30 μm以下であり、更に好ましい範囲は5 μm以下である。
- [0056] 平均結晶粒径は次のようにして求められる。集電体表面の組織を光学顕微鏡で組織観察し、1 mm×1 mm内に存在する結晶粒の数 n を求める。この n を用いて $S = 1 \times 10^6 / n$ (μm²) から平均結晶粒子面積 S を求める。得られた S の値から下記 (C) 式により平均結晶粒子径 d (μm) を算出する。
- [0057]
$$d = 2 (S / \pi)^{1/2} \quad (C)$$
- 前記平均結晶粒子径の範囲が50 μm以下の範囲にあるアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔は、材料組成、不純物、加工条件、熱処理履歴ならび焼なましの加熱条件など多くの因子に複雑に影響され、前記結晶粒子径（直径）は、製造工程の中で、前記諸因子を組み合わせ調整される。
- [0058] アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔の厚さは、20 μm以下、より好ましくは15 μm以下である。アルミニウム箔の純度は99質量%以上が

好ましい。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金が好ましい。一方、鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属の含有量は1質量%以下にすることが好ましい。

[0059] 負極活物質含有層には導電剤を含有させることができる。導電剤としては、例えば、炭素材料、アルミニウム粉末のような金属粉末、TiO₂などの導電性セラミックスを用いることができる。炭素材料の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック、コークス、炭素繊維、及び黒鉛が含まれる。より好ましくは、熱処理温度が800～2000℃である、平均粒子径10μm以下のコークス、黒鉛、TiO₂の粉末、及び、平均粒子径1μm以下の炭素繊維が用いられる。炭素材料のN₂吸着によるBET比表面積は10m²/g以上が好ましい。

[0060] 負極活物質含有層には結着剤を含有させることができる。結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム、及び、コアシェルバインダーが含まれる。

[0061] 負極活物質、負極導電剤及び結着剤の配合比については、負極活物質は70質量%以上96質量%以下、負極導電剤は2質量%以上28質量%以下、結着剤は2質量%以上28質量%以下の範囲にすることが好ましい。負極導電剤量を2質量%以上にするにより、負極活物質含有層の集電性能を向上させることができ、非水電解質電池の大電流特性を向上させることができる。また、結着剤量を2質量%以上にするにより、負極活物質含有層と負極集電体の結着性が十分となり、高いサイクル特性が得られる。一方、高容量化の観点から、負極導電剤及び結着剤は各々28質量%以下であることが好ましい。

[0062] 負極は、例えば、負極活物質、負極導電剤及び結着剤を汎用されている溶媒に懸濁し作製したスラリーを、負極集電体に塗布し、乾燥し、負極活物質含有層を作製した後、プレスを施すことにより作製される。

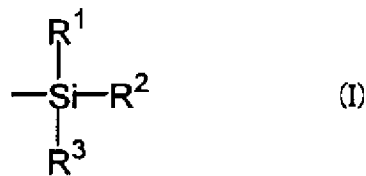
[0063] 2) 非水電解質

本発明の実施形態で用いられる非水電解質は、電解質を非水溶媒に溶解することにより調製される常温（20℃）及び1気圧で液体の非水電解質である。例えば、非水電解液を用いることができる。常温で液体の非水電解質中では、上記のようにアミノ化合物により負極表面に皮膜が形成される。

[0064] 電解質は0.5mol/L以上2.5mol/L以下の濃度で非水溶媒に溶解することが好ましい。

[0065] 本発明の実施形態において、非水電解質には、化学式(I)で表記される官能基を有する第1の化合物と、イソシアナト化合物及び／又はアミノ化合物が添加される。これらの化合物は、固体である場合は非水溶媒に溶解させ、液体である場合は非水溶媒と混合させればよい。

[化6]



[0066] ここで、R¹、R²及びR³は、それぞれ、炭素数が1以上10以下のアルキル基、炭素数が2以上10以下のアルケニル基及び炭素数が6以上10以下のアリール基からなる群から選択されるいずれか一つを表す。

[0067] 第1の化合物は、化学式(I)で表わされる官能基を3個、2個又は1個有する化合物である。好ましくは、第1の化合物は、リン酸化合物又はホウ酸化合物であり、特にリン酸化合物が好ましい。リン酸化合物及びホウ酸化合物は、非水電解質中に添加された後、還元分解されてリン酸リチウム及びホウ酸リチウムを生成する。これらの化合物は負極表面で安定化し、良質な皮膜の形成に寄与することができる。

[0068] リン酸化合物は、リン酸シリルエステルであることが好ましく、例えば、以下の化学式(VI)で表されるトリス（トリメチルシリル）フォスフェート（TMSP）を用いることができる。

[化7]

O

||

P — [OSiMe₃]₃

(VI)

[0069] 非水電解質に添加されたトリス（トリメチルシリル）フォスフェートは、分解してフルオロトリメチルシラン（（CH₃）₃SiF）を生成する。よって、添加される第1の化合物として、フルオロトリメチルシラン（（CH₃）₃SiF）を用いることもできる。

[0070] なお、ホウ酸化合物として例えばトリス（トリメチルシリル）ボレートを用いた場合も、同様に分解してフルオロトリメチルシラン（（CH₃）₃SiF）が生成される。

[0071] 上記化学式(I)で表される官能基を3個有する第1の化合物の例には、トリス（トリメチルシリル）フォスフェート、トリス（トリエチルシリル）フォスフェート、及び、トリス（ビニルジメチルシリル）フォスフェート、トリス（トリメチルシリル）ボレート、トリス（トリエチルシリル）ボレートが含まれる。特にトリス（トリメチルシリル）フォスフェートが好ましく用いられる。

[0072] 上記官能基を2個有する第1の化合物の例には、ビス（トリメチルシリル）メチルフォスフェート、ビス（トリメチルシリル）エチルフォスフェート、ビス（トリメチルシリル）—n—プロピルフォスフェート、ビス（トリメチルシリル）—i—プロピルフォスフェート、ビス（トリメチルシリル）—n—ブチルフォスフェート、ビス（トリメチルシリル）トリクロロエチルフォスフェート、ビス（トリメチルシリル）トリフルオロエチルフォスフェート、ビス（トリメチルシリル）ペンタフルオロプロピルフォスフェート、及びビス（トリメチルシリル）フェニルフォスフェートが含まれる。

[0073] 上記官能基を1個有する第1の化合物の例には、ジメチルトリメチルシリルフォスフェート、ジエチルトリメチルシリルフォスフェート、ジ—n—プロピルトリメチルシリルフォスフェート、ジ—i—プロピルトリメチルシリル

ルフォスフェート、ジ-*n*-ブチルトリメチルシリルフォスフェート、ビス（トリクロロエチル）トリメチルシリルフォスフェート、ビス（トリフルオロエチル）トリメチルシリルフォスフェート、ビス（ペンタフルオロプロピル）トリメチルシリルフォスフェート、及びジフェニルトリメチルシリルフォスフェートが含まれる。

[0074] 第1の化合物として、上記に挙げられた化合物を単独で添加してもよいが、複数を組合せて添加してもよい。

[0075] イソシアナト化合物は、イソシアナト基を有する化合物であれば何れのものでよい。環状有機化合物であっても良いが、環境に対する影響も考慮すると鎖状有機化合物が望ましい。また、以下の化学式(II)又は(III)で表されるイソシアナト化合物が、脱水効果がより大きいために好ましい。

[0076]
$$R-NCO \quad (II)$$

$$NCO-R-NCO \quad (III)$$

ここで、Rは炭素数1～10の鎖状炭化水素を表す。

[0077] イソシアナト化合物の分子量が小さい程、少ない添加量で大きな効果を得ることができる。添加量が小さい方が、電導度のような非水電解質の性質を変化させる虞が少ない。従って、上式(II)及び(III)におけるRは、炭素数1以上8以下の鎖状炭化水素であることがより好ましい。また、イソシアナト化合物は、化学式(III)で表される化合物であることがより好ましい。イソシアナト基を2つ有することにより、水分除去効果が2倍になるためである。より水分除去効果が高い化合物を用いることにより、セル内の水分量が増えた場合であっても十分に水分を除去することができる。

[0078] イソシアナト化合物の例には、1, 2-ジイソシアナトエタン、1, 3-ジイソシアナトプロパン、1, 4-ジイソシアナトブタン、1, 5-ジイソシアナトペンタン、1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1, 7-ジイソシアナトヘプタン、1, 8-ジイソシアナトオクタン、1-イソシアナトヘキサン、1-イソシアナトブタン、エチルイソシアネートが含まれる。最も好ましくは、1, 6-ジイソシアナトヘキサンが用いられる。

[0079] 非水電解質に添加されたイソシアナト化合物は、脱水反応によってアミノ化合物に転換され、このアミノ化合物が負極上に皮膜を形成する。イソシアナト化合物が化学式(II)又は(III)で示される場合、下記の化学式(IV)又は(V)で表されるアミノ化合物が生成する。

[0080] $R-NH_2$ (IV)

NH_2-R-NH_2 (V)

ここで、Rは炭素数1～10の鎖状炭化水素である。

[0081] イソシアナト化合物と共にアミノ化合物を添加してもよく、或いはイソシアナト化合物の代わりにアミノ化合物を添加してもよい。

[0082] アミノ化合物の例には、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1-アミノヘキサン、1-アミノブタン、エチルアミンが含まれる。

非水電解質中において、第1の化合物は、イソシアナト化合物の分解電位よりも貴な電位で僅かに反応する。そのため、イソシアナト化合物の過剰な分解を抑制する効果を有すると考えられる。すなわち、皮膜の形成がイソシアナト化合物の分解反応に優先して起こると考えられる。この皮膜は、電荷移動抵抗が小さく、リチウムイオンをスムーズに負極内部に吸蔵放出させることを可能とし、その結果、電池の初期抵抗を小さくすると考えられる。

[0083] 第1の化合物の含有量は、非水電解質の総質量に対して0.05質量%以上であることが好ましい。0.05質量%以上添加することによって、抵抗抑制効果を得ることができる。第1の化合物の含有量が多いほど、抵抗抑制効果が大きくなる。第1の化合物の含有量は、非水電解質の総質量に対して0.1質量%以上であることがより好ましい。一方で、第1の化合物は電導度が低いため、過剰に添加すると電池の大電流性能が低下する虞がある。よって、第1の化合物の含有量は非水電解質の総質量に対して5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下の範囲であることがより好ましい。

[0084] イソシアナト化合物の含有量は、非水電解質の調製時に、非水電解質の総

質量に対して0.05～2質量%の範囲であることが好ましく、0.1～1質量%の範囲であることがより好ましい。イソシアナト化合物を0.05質量%以上添加することにより、自己放電を抑制する効果を長期間得ることができる。添加量を2質量%以下にすることにより、非水電解質の電導度を低下させることがなく、大電流性能を維持することができる。

[0085] また、イソシアナト化合物と共にアミノ化合物を添加する場合、及び、イソシアナト化合物の代わりにアミノ化合物を添加する場合は、その総含有量が調製時の非水電解質の総質量に対して0.05～2質量%の範囲であることが好ましい。

[0086] なお、イソシアナト化合物の一部は、水分と反応してアミノ化合物に変化する。このアミノ化合物は初充電により負極表面に皮膜を形成する。よって、電池中に存在するイソシアナト化合物とアミノ化合物の合計含有量が、非水電解質総質量に対して、0.05質量%以上2質量%以下であることが好ましい。

[0087] 電解質は、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、又は、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] のようなりチウム塩を用いることができる。電解質は、高電位でも酸化し難いものであることが好ましく、 LiBF_4 又は LiPF_6 が最も好ましい。電解質は、1種類を単独で用いてもよく、又は2種類以上を合せて用いてもよい。

[0088] 非水溶媒は、例えば、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、及びビニレンカーボネートのような環状カーボネート、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、及びメチルエチルカーボネート (MEC) のような鎖状カーボネート、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF)、及びジオキソラン (DOX) のような環状エーテル、ジメトキシエタン (DM

E) 及びジエトエタン (DEE) のような鎖状エーテル、 γ -ブチロラクトン (GBL)、アセトニトリル (AN) 又はスルホラン (SL) を、単独で又は組合せて用いることができる。

[0089] 好ましくは、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC) 及び γ -ブチロラクトン (GBL) からなる群のうち、2 種以上を混合した混合溶媒が用いられる。さらに好ましくは、 γ -ブチロラクトン (GBL) とその他の溶媒を混合した混合溶媒が用いられる。この理由は以下の通りである。

[0090] 第一に、 γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、及びエチレンカーボネートは沸点及び引火点が高く、熱安定性に優れるためである。

[0091] 第二に、 γ -ブチロラクトンは、鎖状カーボネート及び環状カーボネートに比べて還元されやすい。具体的には、 γ -ブチロラクトン >>> エチレンカーボネート > プロピレンカーボネート >> ジメチルカーボネート > メチルエチルカーボネート > ジエチルカーボネートの順に還元されやすさが低下する。なお、> の数が多いほど、溶媒間の反応性に差があることを示している。

[0092] γ -ブチロラクトンは、非水電解質中で、リチウムチタン複合酸化物の作動電位域において、僅かに還元されて分解する。この分解物がアミノ化合物と相まって、リチウムチタン酸化物の表面に更に安定な皮膜を形成する。これは、上述した混合溶媒についても同様である。よって、還元されやすい溶媒ほど好適に用いられる。

[0093] 負極表面により良質な皮膜を形成するためには、 γ -ブチロラクトンの含有量が非水溶媒に対して 40 体積% 以上 95 体積% 以下であることが好ましい。

[0094] γ -ブチロラクトンを含む非水電解質は、上述した優れた効果を示すものの、粘度が高く、電極への含浸性が低い。しかしながら、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の負極活物質を用いると、 γ -ブチロラクトンを含む非水電解質であっても、非水電解質の含浸をスムーズに行うことが可能である。よって、生産

性を向上させると共に、出力特性及び充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。

[0095] 3) 正極

正極は、正極集電体と、正極集電体の片面若しくは両面に担持され、正極活物質及び任意に正極導電剤及び結着剤を含む正極活物質含有層とを有する。

[0096] 正極活物質には、酸化物、硫化物、及びポリマーを用いることができる。

[0097] 酸化物の例には、 Li を吸蔵した二酸化マンガン (MnO_2)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、及び、リチウムマンガン複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 又は Li_xMnO_2 ）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば Li_xNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ）、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物 (Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、及び Li_xCoPO_4 等)、硫酸鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、バナジウム酸化物（例えば V_2O_5 ）、及び、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が含まれる。ここで、 x 及び y は $0 \sim 1.2$ の範囲であることが好ましい。

[0098] ポリマーの例には、ポリアニリン及びポリピロールのような導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料が含まれる。その他に、イオウ (S) 及びフッ化カーボンも使用できる。

[0099] 高い正極電圧が得られる正極活物質の例には、リチウムマンガン複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)、リチウムニッケル複合酸化物 (Li_xNiO_2)、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、リチウムリン酸鉄 (Li_xFePO_4)、及びリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が含まれる。ここで、 x 及び y は $0 \sim 1.2$ の範

囲であることが好ましい。

[0100] 上記のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の組成は、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ （但し、モル比 a 、 b 、 c 及び d は $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.5$ ）であることが好ましい。

[0101] 正極活物質として、 LiCoO_2 及び LiMn_2O_4 のようなリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合は、イソシアナト化合物が極僅かに酸化分解し、正極表面を汚染することがある。この場合、 Al 、 Mg 、 Zr 、 B 、 Ti 及び Ga の少なくとも 1 種の元素の酸化物により、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部又は全部を被覆することが好ましい。これにより、非水電解質にイソシアナト化合物が含まれる場合であっても、正極活物質表面での非水電解質の酸化分解を抑制することができる。よって、正極表面の汚染を軽減することができ、より長寿命の非水電解質電池が得られる。

[0102] 被覆に用いられる酸化物には、例えば、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、又は Ga_2O_3 を使用することができる。酸化物は、これに限定されないが、リチウム遷移金属複合酸化物の量に対して $0.1 \sim 15$ 質量%含まれることが好ましく、 $0.3 \sim 5$ 質量%含まれることがより好ましい。被覆に用いられる酸化物を 0.1 質量%以上にするにより、リチウム遷移金属複合酸化物の表面での非水電解質の酸化分解を抑制することができる。また、酸化物を 15 質量%以下にするにより、高容量なリチウムイオン電池を実現することができる。

[0103] また、リチウム遷移金属複合酸化物中には、上記のような被覆に用いられる酸化物の付着したリチウム遷移金属複合酸化物粒子と、これらの酸化物の付着していないリチウム遷移金属複合酸化物粒子が含まれてもよい。

[0104] 被覆に用いられる酸化物は、 MgO 、 ZrO_2 又は B_2O_3 であることが好ましい。これらの酸化物が付着したリチウム遷移金属複合酸化物を、リチウムイオン電池の正極活物質として用いることにより、充電電圧をより高く（例えば、 4.4 V 以上）まで上昇させることができ、充放電サイクル特性を改善することができる。

- [0105] リチウム遷移金属複合酸化物の組成は、その他の避けられない不純物を含んでいてもよい。
- [0106] リチウム遷移金属複合酸化物の被覆は、以下のように行うことができる。まず、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子に、Al、Mg、Zr、B、Ti、Gaの少なくとも1種の元素Mのイオンを含有する水溶液を含浸させる。得られた含浸リチウム遷移金属複合酸化物粒子を焼成することにより、Al、Mg、Zr、B、Ti、Gaの少なくとも1種の元素Mの酸化物で被覆されたリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得ることができる。
- [0107] 含浸に用いる水溶液の形態としては、焼成後にリチウム遷移金属複合酸化物の表面にAl、Mg、Zr、B、Ti、Gaの少なくとも1種の元素Mの酸化物が付着することを可能にするものであれば特に限定されず、適切な形態のAl、Mg、Zr、B、Ti、Gaを含む水溶液を用いることができる。これらの金属（ホウ素を含む）の形態は、例えば、Al、Mg、Zr、B、Ti及びGaから選択される少なくとも1つの元素のオキシ硝酸塩、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物あるいは酸などであってよい。
- [0108] 前述の通り、被覆に用いられる酸化物は、MgO、ZrO₂又はB₂O₃であることが好ましいため、元素MのイオンはMgイオン、Zrイオン又はBイオンであることがより好ましい。元素Mのイオンを含む水溶液としては、例えば、Mg(NO₃)₂水溶液、ZrO(NO₃)₂水溶液、ZrCO₄・ZrO₂・8H₂O水溶液、Zr(SO₄)₂水溶液又はH₃BO₃水溶液がより好ましく、中でも、Mg(NO₃)₂水溶液、ZrO(NO₃)₂水溶液又はH₃BO₃水溶液が最も好ましい。
- [0109] 元素Mのイオン水溶液の濃度は、特に限定されないが、飽和溶液が好ましい。飽和溶液を用いることにより、含浸工程において溶液の体積を小さくできる。
- [0110] 元素Mのイオンの水溶液中における形態は、M元素単体からなるイオンのみならず、他の元素と結合しているイオンの状態であってよい。ホウ素を例にあげると、例えばB(OH)₄⁻であってよい。

- [0111] 含浸工程における、リチウム遷移金属複合酸化物と元素Mのイオン水溶液との質量比は、特に限定されず、製造しようとするリチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じた質量比とすればよい。含浸時間については、含浸が充分に行われる時間であればよく、また、含浸温度についても特に限定はされない。
- [0112] 焼成の温度及び時間は、適宜決定することができるが、好ましくは400～800℃で1～5時間、特に好ましくは600℃で3時間である。また焼成は、酸素気流下又は大気中にて行ってもよい。また、含浸後の粒子をそのまま焼成してもよいが、混合物中の水分を除去するために、該粒子を焼成前に乾燥させることが好ましい。ここで乾燥は、通常知られている方法により行うことができ、例えばオープン内加熱、熱風乾燥などを単独又は組み合わせて行うことができる。また、乾燥の際には、酸素又は空気などの雰囲気下で行うことが好ましい。
- [0113] このようにして得られた、被覆されたリチウム遷移金属複合酸化物は、必要に応じて粉碎してもよい。
- [0114] 正極活物質の一次粒子径は、100nm以上1μm以下であることが好ましい。100nm以上であると、工業生産上扱いやすい。1μm以下であると、リチウムイオンの固体内拡散をスムーズに進行させることができる。
- [0115] 正極活物質の比表面積は、0.1m²/g以上10m²/g以下であることが好ましい。0.1m²/g以上であると、リチウムイオンの吸蔵放出サイトを十分に確保できる。10m²/g以下であると、工業生産上扱いやすく、良好な充放電サイクル性能を確保できる。
- [0116] 集電性能を高め、集電体との接触抵抗を抑えるための正極導電剤は、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、及び黒鉛のような炭素質物を用いることができる。
- [0117] 正極活物質と正極導電剤を結着させるための結着剤は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、及びフッ素系ゴムを用いることができる。

- [0118] 正極活物質、正極導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質が80質量%以上95質量%以下、正極導電剤が3質量%以上18質量%以下、結着剤が2質量%以上17質量%以下の範囲であることが好ましい。正極導電剤は、3質量%以上であることにより上述した効果を発揮することができ、18質量%以下であることにより、高温保存下での正極導電剤表面での非水電解質の分解を低減することができる。結着剤は、2質量%以上であることにより十分な電極強度が得られ、17質量%以下であることにより、電極の絶縁体の配合量を減少させ、内部抵抗を減少できる。
- [0119] 正極は、例えば、正極活物質、正極導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製する。このスラリーを、正極集電体に塗布し、乾燥し、正極活物質含有層を形成した後、プレスを施すことにより作製することができる。その他、正極活物質、正極導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、正極活物質含有層として用いても良い。
- [0120] 前記正極集電体は、アルミニウム箔若しくはアルミニウム合金箔が好ましく、負極集電体と同様にその平均結晶粒径は50 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは、30 μm 以下である。更に好ましくは5 μm 以下である。前記平均結晶粒径が50 μm 以下であることにより、アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔の強度を飛躍的に増大させることができ、正極を高いプレス圧で高密度化することが可能になり、電池容量を増大させることができる。
- [0121] 前記平均結晶粒径の範囲が50 μm 以下の範囲にあるアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔は、材料組織、不純物、加工条件、熱処理履歴、ならびに焼鈍条件など複数の因子に複雑に影響され、前記結晶粒径は製造工程の中で、前記諸因子を組合せて調整される。
- [0122] アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔の厚さは、20 μm 以下、より好ましくは15 μm 以下である。アルミニウム箔の純度は99質量%以上が好ましい。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素、などの元素を含む合金が好ましい。一方、鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移

金属の含有量は1質量%以下にすることが好ましい。

[0123] 4) セパレータ

セパレータとして、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、又はポリフッ化ビニリデン(PVdF)を含む多孔質フィルム、又は、合成樹脂製不織布を用いることができる。セルロースは末端に水酸基を持つため、セル内に水分を持ち込みやすい。そのため、特にセルロースを含むセパレータを用いた場合に、本発明の効果がより発揮される。

[0124] セパレータは、水銀圧入法による細孔メディアン径が0.15 μm 以上2.0 μm 以下であることが好ましい。細孔メディアン径を0.15 μm 以上にするにより、セパレータの膜抵抗が小さく、高出力が得られる。また、2.0 μm 以下であると、セパレータのシャットダウンが均等に起こるため、高い安全性が実現できる。その他、毛細管現象による非水電解質の拡散が促進され、その結果、非水電解質の枯渇によるサイクル劣化が防止される。より好ましい範囲は0.18 μm 以上0.40 μm 以下である。

[0125] セパレータは、水銀圧入法による細孔モード径が0.12 μm 以上1.0 μm 以下であることが好ましい。細孔モード径が0.12 μm 以上であることにより、セパレータの膜抵抗が小さく、高出力が得られ、さらに高温及び高電圧環境下でのセパレータの変質が防止され、高出力が得られる。また、1.0 μm 以下であることにより、セパレータのシャットダウンが均等に起こるため、高い安全性が実現できる。より好ましい範囲は0.18 μm 以上0.35 μm 以下である。

[0126] セパレータの気孔率は45%以上75%以下であることが好ましい。気孔率が45%以上であることにより、セパレータ中のイオンの絶対量が十分であり高出力が得られる。気孔率が75%以下であることにより、セパレータの強度が高く、また、シャットダウンが均等に起こらため高い安全性が実現できる。より好ましい範囲は、50%以上65%以下である。

[0127] 5) 外装材

外装材は、肉厚0.2 mm以下のラミネートフィルム、又は、肉厚1.0

mm以下の金属製容器を用いることができる。金属製容器の肉厚は、0.5 mm以下であるとより好ましい。

[0128] 形状は、扁平型、角型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、又は積層型であってよい。また、携帯用電子機器等に積載される小型電池、二輪乃至四輪の自動車等に積載される大型電池であってもよい。

[0129] ラミネートフィルムは、金属層と金属層を被覆する樹脂層とからなる多層フィルムである。軽量化のために、金属層はアルミニウム箔若しくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂層は、金属層を補強するためのものであり、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート（PET）のような高分子を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行うことにより成形する。

[0130] 金属製容器は、アルミニウム又はアルミニウム合金を用いることができる。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛及びケイ素のような元素を含む合金が好ましい。一方、鉄、銅、ニッケル及びクロムのような遷移金属の含有量は、1質量%以下にすることが好ましい。これにより、高温環境下での長期信頼性、放熱性を飛躍的に向上させることが可能となる。

[0131] アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属缶は、平均結晶粒径が50 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは30 μm 以下である。更に好ましくは5 μm 以下である。前記平均結晶粒径を50 μm 以下とすることによって、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属缶の強度を飛躍的に増大させることができる。また、缶をより薄肉化することができる。その結果、軽量かつ高出力で長期信頼性に優れた、車載用に適した電池を提供することができる。

[0132] 6) 負極端子

負極端子は、リチウムイオン金属に対する電位が0.4 V以上3 V以下の範囲における電氣的安定性と導電性とを備える材料から形成することができる。具体的には、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金、アルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するため

に、負極集電体と同様の材料が好ましい。

[0133] 7) 正極端子

正極端子は、リチウムイオン金属に対する電位が3 V以上5 V以下の範囲における電氣的安定性と導電性とを備える材料から形成することができる。具体的には、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金、アルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料が好ましい。

[0134] 図3に、非水電解質電池の他の例を示す。図3は、扁平型非水電解質電池の部分切欠斜視図である。図4は、図3のB部の拡大断面図である。

[0135] 積層型電極群19は、2枚の樹脂層の間に金属層を介在したラミネートフィルムからなる外装材18内に収納されている。積層型電極群19は、図4に示すように、正極13と負極14とが、その間にセパレータ15を介在させながら交互に積層した構造を有する。正極13は複数枚存在し、それぞれが正極集電体13aと、正極集電体13aの両面に形成された正極活物質含有層13bとを含む。負極14は複数枚存在し、それぞれが負極集電体14aと、負極集電体14aの両面に形成された負極活物質含有層14bとを含む。各負極14の負極集電体14aは、一辺が突出している。突出した負極集電体14aは、帯状の負極端子12に電氣的に接続されている。帯状の負極端子12の先端は、外装材18から外部に引き出されている。また、図示しないが、正極集電体13aは、負極集電体14aの突出辺と反対側に位置する辺が突出している。突出した正極集電体13aは、帯状の正極端子11に電氣的に接続されている。帯状の正極端子11の先端は、負極端子12とは反対側に位置し、外装材18の辺から外部に引き出されている。

[0136] 次に、電池パックについて、図面を参照して説明する。電池パックは、上記非水電解質電池（単電池）を1個又は複数有する。複数の単電池を含む場合、各単電池は、電氣的に直列もしくは並列に接続して配置される。

[0137] 図5及び6に、図1に示した扁平型電池を使用した電池パックの一例を示す。図5は、電池パックの分解斜視図である。図6は、図5の電池パックの

電気回路を示すブロック図である。

- [0138] 複数の単電池 2 1 は、外部に延出した負極端子 2 及び正極端子 1 が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ 2 3 で締結することにより組電池 2 2 を構成している。これらの単電池 2 1 は、図 6 に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。
- [0139] プリント配線基板 2 4 は、負極端子 2 及び正極端子 1 が延出する単電池 2 1 側面と対向して配置されている。プリント配線基板 2 4 には、図 6 に示すようにサーミスタ 2 5、保護回路 2 6 及び外部機器への通電用端子 2 7 が搭載されている。なお、組電池 2 2 と対向する保護回路基板 2 4 の面には組電池 2 2 の配線と不要な接続を回避するために絶縁板（図示せず）が取り付けられている。
- [0140] 組電池 2 2 の正極側リード 2 8 は、プリント配線基板 2 4 の保護回路 2 6 の正極側コネクタ 2 9 に電氣的に接続されている。組電池 2 2 の負極側リード 3 0 は、プリント配線基板 2 4 の保護回路 2 6 の負極側コネクタ 3 1 に電氣的に接続されている。
- [0141] サーミスタ 2 5 は、単電池 2 1 の温度を検出するために用いられる。その検出信号は保護回路 2 6 に送信される。保護回路 2 6 は、所定の条件で保護回路 2 6 と外部機器への通電用端子 2 7 との間のプラス側配線 3 1 a 及びマイナス側配線 3 1 b を遮断できる。所定の条件とは、例えばサーミスタ 2 5 の検出温度が所定温度以上になったときである。或いは、単電池 2 1 の過充電、過放電、過電流等を検出したときである。この過充電等の検出は、個々の単電池 2 1 もしくは単電池 2 1 全体について行われる。個々の単電池 2 1 を検出する場合、電池電圧を検出してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検出してもよい。後者の場合、個々の単電池 2 1 中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図 6 の場合、単電池 2 1 それぞれに電圧検出のための配線 3 2 を接続し、これら配線 3 2 を通して検出信号が保護回路 2 6 に送信される。
- [0142] 正極端子 1 及び負極端子 2 が突出する側面を除く組電池 2 2 の三側面には

、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート 33 がそれぞれ配置されている。

[0143] 正極端子 1 および負極端子 2 が突出する側面とプリント配線基板 24 との間には、ゴムもしくは樹脂からなるブロック状の保護ブロック 34 が配置される。

[0144] 組電池 22 は、各保護シート 33 及びプリント配線基板 24 と共に収納容器 35 内に収納される。すなわち、収納容器 35 の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面それぞれに保護シート 33 が配置され、短辺方向の反対側の内側面にプリント配線基板 24 が配置される。組電池 22 は、保護シート 33 及びプリント配線基板 24 で囲まれた空間内に位置する。収納容器 35 の上面には、蓋 36 が取り付けられる。

[0145] なお、組電池 22 の固定には粘着テープ 22 に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮テープを周回させた後、熱収縮テープを熱収縮させて組電池を結束させる。

[0146] 図 5、図 6 では単電池 21 を直列接続した形態を示したが、電池容量を増大させるためには並列に接続してもよい。あるいは、直列接続と並列接続を組合せてもよい。組み上がった電池パックをさらに直列又は並列に接続することもできる。

[0147] また、電池パックの態様は用途により適宜変更される。本実施形態に係る電池パックは、大電流を取り出したときにサイクル特性が優れていることが要求される用途に好適に用いられる。具体的には、デジタルカメラの電源として、又は、例えば二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、及び、アシスト自転車の車載用電池として用いられる。特に、車載用電池として好適に用いられる。

実施例

[0148] 以下に実施例を説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明は以下に記載される実施例に限定されるものでない。

[0149] (実施例 A-1)

<正極の作製>

正極活物質として、リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) 粉末 90 質量%を用いた。導電剤として、アセチレンブラック 3 質量%及びグラファイト 3 質量%を用いた。結着剤として、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 4 質量%を用いた。以上の成分をN-メチルピロリドン (NMP) に加えて混合し、スラリーを調製した。このスラリーを、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、電極密度が $3.15\text{ g}/\text{cm}^3$ の正極を得た。

[0150] <負極の作製>

平均粒子径が $0.84\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $10.8\text{ m}^2/\text{g}$ 、Li吸蔵電位が 1.56 V (vs. Li/Li^+) である、スピネル構造を有するチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 粉末を負極活物質として用意した。負極活物質の粒径は、レーザー回折式分布測定装置 (島津SALD-300) を用いて次のように測定した。まず、ビーカーに、試料を約 0.1 g 、界面活性剤及び $1\sim 2\text{ mL}$ の蒸留水を添加して十分に攪拌した。これを攪拌水槽に注入し、2秒間隔で64回光度分布を測定した。得られた粒度分布データを解析し、粒径を決定した。

[0151] 上記の負極活物質を 90 質量%、導電剤としてグラファイトを 7 質量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 3 質量%用いた。これらの成分と、N-メチルピロリドン (NMP) とを、固形分比率が 62% になるように混合した。得られた混合物を、プラネタリーミキサーで混練しながら、NMPを加えて固形比率を徐々に低下させ、粘度が 10.2 cP (B型粘度計、 50 rpm での値) のスラリーを調製した。このスラリーを更に、直径が 1 mm のジルコニア製ボールをメディアとしてビーズミルで混合した。

[0152] 得られたスラリーを厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (純度 99.3 質量%、平均結晶粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$) からなる集電体の両面に塗布し、乾燥した後、 100°C に加温したロールでロールプレスすることにより負極を得た。

[0153] <電極群の作製>

セパレータとして、厚さ $25\mu\text{m}$ のセルロース製の不織布を用いた。

正極、セパレータ、負極、セパレータをこの順で積層し、積層体を得た。次いで、この積層体を渦巻き状に捲回した。これを 80°C で加熱プレスすることにより、高さ 100mm 、幅 70mm で、厚さが 4mm の偏平状電極群を作製した。得られた電極群を、ナイロン層／アルミニウム層／ポリエチレン層の3層構造を有し、厚さが 0.1mm であるラミネートフィルムからなるパックに収納し、 80°C で16時間、真空中で乾燥した。

[0154] <液状非水電解質の調製>

プロピレンカーボネート（PC）及びジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（体積比率1：2）に、電解質として LiPF_6 を 1mol/L 溶解した。さらに、非水電解液の総質量に対して、第1の化合物として2質量%のトリス（トリメチルシリル）フォスフェートを添加し、イソシアナト化合物として0.5質量%の1,6-ジイソシアナトヘキサンを添加して混合し、非水電解液を得た。

[0155] 電極群を収納したラミネートフィルムパック内に非水電解液を注入した後、パックをヒートシールにより完全密閉した。これにより、図1に示すような構造を有し、高さ 110mm 、幅 72mm 、厚さが 4mm の非水電解液二次電池が得られた。

[0156] 負極活物質、正極活物質、添加した第1の化合物とその添加量、添加したイソシアナト化合物とその添加量を、表1に示した。

[0157] （比較例A-1～A-3、実施例A-2～A-7）

非水電解液の調製において、トリス（トリメチルシリル）フォスフェートの添加量及び1,6-ジイソシアナトヘキサンの添加量を表1に示したように変えた以外は、実施例A-1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0158] （比較例B-1～B-2、実施例B-1～B-4）

非水電解液の調製において、第1の化合物とその添加量、及び、イソシアナト化合物とその添加量を表1に示したように変えた以外は、実施例A-1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0159] (比較例C、実施例C)

表2に示したように、負極活物質として単斜晶系 TiO_2 (B) を用いた以外は、比較例A-1、実施例A-1と同様に非水電解液二次電池を作製した。単斜晶系 TiO_2 (B) のリチウム吸蔵放出電位は $1 \sim 2 \text{ V (vs Li/Li}^+)$ である。

[0160] (比較例D-1、D-2)

表2に示したように、負極活物質として平均粒径 $6 \mu\text{m}$ の黒鉛を用いた以外は、比較例A-1、実施例A-1と同様に非水電解液二次電池を作製した。黒鉛のリチウム吸蔵放出電位は $0 \sim 0.2 \text{ V (vs Li/Li}^+)$ である。

[0161] (比較例E-1～E-3、実施例E)

表2に示したように、正極活物質としてリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) を用いた以外は、比較例A-1～A-3、実施例A-1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

[0162] (電気化学的測定)

各実施例及び比較例の電池を、50%の充電量 (SOC 50%) の状態で 60°C 環境下に1ヶ月貯蔵した。その後、電池を放電して残存容量を求め、残存容量率 (=貯蔵後容量/貯蔵前容量 $\times 100$) を測定した。その結果を表3及び4に示した。

[0163] また、貯蔵前の各実施例及び比較例の電池を用いて、50%の充電量 (SOC 50%) の状態で交流インピーダンス測定を行い、 1 kHz の抵抗値 ($\text{m}\Omega$) を求めた。その結果を表3及び4に示す。抵抗値は、非水電解液に何れの添加物も加えていない比較例A-1、D-1、E-1の電池の抵抗値を基準 (100) とした比率で示した。

[0164] (成分検出)

作製した実施例及び比較例の試験前の電池に含まれる成分を検出した。具体的には、電解液中に存在する、成分I及びIIを、ガスクロマトグラフィ質量分析法 (GC/MS) によって検出した。ここで、成分Iは、電解液から検出される第1の化合物の分解生成物を指し、成分IIは電解液から検出されるイソシアナト化合物を指す。

[0165] また、負極表面を、フーリエ変換赤外分光光度計（F T - I R）により検出した。F T - I R検出において、約 1690 cm^{-1} に現れるピークからはアミド、即ちアミノ基を有する化合物の存在が示唆され、約 2275 cm^{-1} に現れるピークからはイアソシアナト基を有する化合物の存在が示唆される。

[0166] 成分I及びIIとして検出された化合物と、F T - I Rにより検出されたピークの位置を、表3及び4に併記した。

[表1]

	負極活物質	正極活物質	第1の化合物	添加量 (質量%)	インシアナト化合物	添加量 (質量%)
比較例 A-1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	—	—	—	—
比較例 A-2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	—	—	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	0.5
比較例 A-3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フォスフェート	2	—	—
実施例 A-1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フォスフェート	2	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	0.5
実施例 A-2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フォスフェート	0.05	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	0.05
実施例 A-3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フォスフェート	0.5	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	0.05
実施例 A-4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フォスフェート	2	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	0.1
実施例 A-5	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フォスフェート	2	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	1
実施例 A-6	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フォスフェート	2	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	2
実施例 A-7	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フォスフェート	5	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	1
比較例 B-1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	—	—	1, 4-ジイソシアナトブタン	0.5
比較例 B-2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)ボレート	2	—	—
実施例 B-1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)ボレート	2	1, 4-ジイソシアナトブタン	0.5
実施例 B-2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フォスフェート	2	1-イソシアナトヘキサン	0.5
実施例 B-3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フォスフェート	2	1-イソシアナトブタン	0.5
実施例 B-4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	フルオロトリメチルシラン	0.5	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	0.5

[表2]

	負極活物質	正極活物質	第1の化合物	添加量 (質量%)	インシシアナト化合物	添加量 (質量%)
比較例 C	TiO ₂ (B)	LiNi _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	—	—	—	—
実施例 C	TiO ₂ (B)	LiNi _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	トリス(トリメチルシリル)フオスフェート	2	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	0.5
比較例 D-1	黒鉛	LiNi _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	—	—	—	—
比較例 D-2	黒鉛	LiNi _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	トリス(トリメチルシリル)フオスフェート	2	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	0.5
比較例 E-1	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	—	—	—	—
比較例 E-2	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	—	—	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	0.5
比較例 E-3	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	トリス(トリメチルシリル)フオスフェート	2	—	—
実施例 E	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	トリス(トリメチルシリル)フオスフェート	2	1, 6-ジイソシアナトヘキサン	0.5

[表3]

	検出成分 I	検出成分 II	FT-IRのピーク位置	残存容量率 (%)	1kHz交流抵抗
比較例 A-1	-	-	-	36	1.00
比較例 A-2	-	-	約 1690cm ⁻¹	51	1.04
比較例 A-3	フルオロトリメチルシラン	-	-	34	0.98
実施例 A-1	フルオロトリメチルシラン	-	約 1690cm ⁻¹	53	0.93
実施例 A-2	フルオロトリメチルシラン	-	約 1690cm ⁻¹	44	0.93
実施例 A-3	フルオロトリメチルシラン	-	約 1690cm ⁻¹	45	0.90
実施例 A-4	フルオロトリメチルシラン	-	約 1690cm ⁻¹	48	0.90
実施例 A-5	フルオロトリメチルシラン	1,6-ジイソシアナトヘキサシ	約 1690cm ⁻¹ 、約 2275cm ⁻¹	62	0.94
実施例 A-6	フルオロトリメチルシラン	1,6-ジイソシアナトヘキサシ	約 1690cm ⁻¹ 、約 2275cm ⁻¹	64	0.96
実施例 A-7	フルオロトリメチルシラン	-	約 1690cm ⁻¹	60	0.92
比較例 B-1	-	1,4-ジイソシアナトブタン	約 1690cm ⁻¹ 、約 2275cm ⁻¹	53	1.05
比較例 B-2	フルオロトリメチルシラン	-	-	35	0.99
実施例 B-1	フルオロトリメチルシラン	1,4-ジイソシアナトブタン	約 1690cm ⁻¹ 、約 2275cm ⁻¹	55	0.93
実施例 B-2	フルオロトリメチルシラン	-	約 1690cm ⁻¹	52	0.92
実施例 B-3	フルオロトリメチルシラン	-	約 1690cm ⁻¹	50	0.92
実施例 B-4	フルオロトリメチルシラン	-	約 1690cm ⁻¹	53	0.94

[表4]

	検出成分 I	検出成分 II	FT-IRのピーク位置	残存容量率 (%)	1kHz交流抵抗
比較例 C	-	-	-	22	1.00
実施例 C	フルオロトリメチルシラン	1,6-ジイソシアナトヘキサン	約 1690cm ⁻¹ 、約 2275cm ⁻¹	55	0.94
比較例 D-1	-	-	-	60	1.00
比較例 D-2	フルオロトリメチルシラン	1,6-ジイソシアナトヘキサン	約 1690cm ⁻¹ 、約 2275cm ⁻¹	30	1.35
比較例 E-1	-	-	-	38	1.00
比較例 E-2	-	1,6-ジイソシアナトヘキサン	約 1690cm ⁻¹ 、約 2275cm ⁻¹	56	1.04
比較例 E-3	フルオロトリメチルシラン	-	-	37	0.98
実施例 E	フルオロトリメチルシラン	1,6-ジイソシアナトヘキサン	約 1690cm ⁻¹ 、約 2275cm ⁻¹	54	0.93

[0167] 表 3 及び 4 に示したように、本発明の態様に従って第 1 の化合物とイソシアナト化合物が共に添加された各実施例の電池は何れも、それらが添加されていない比較例の電池と比べて残存容量率が高く、且つ、1 kHz の抵抗値

が低かった。よって、本発明の態様に従った非水電解液二次電池は、自己放電が少なく、且つ、電池抵抗が小さいことが示された。

[0168] イソシアナト化合物を添加した実施例及び比較例は何れも、FT-IRにより約 1690 cm^{-1} にピークが検出され、負極上にアミノ基を有する化合物が存在することが示された。また、成分IIにイソシアナト化合物が検出された実施例A-5、A-6、B-1及びCは、FT-IRにより約 2275 cm^{-1} にピークが検出され、負極上にイソシアナト基を有する化合物が存在することが示された。

[0169] イソシアナト化合物のみを添加し、第1の化合物を添加しなかった比較例A-2及びB-1は、残存容量率が高かったが、 1 kHz の抵抗値も高かった。このことから、第1の化合物を添加することにより、電池抵抗が低下されることが示された。

[0170] 比較例D-1及びD-2の結果から、負極活物質に黒鉛を用いた場合、イソシアナト化合物を添加することによって、電池抵抗が大幅に増加し、また、残存容量も小さいことが示された。これは、添加物が負極表面で完全に還元され、還元生成物が負極表面に過剰に堆積することによって電池性能を低下させたためと推察された。

[0171] 第1の化合物としてトリス（トリメチルシリル）ボレートを用いた実施例B-1は、添加物がない比較例A-1よりも残存容量率が高く、且つ、電池抵抗が小さかった。また、第1の化合物が添加されていない比較例B-1及びイソシアナト化合物が添加されていない比較例B-2と比較して、残存容量率が高く、且つ、電池抵抗が小さかった。

[0172] イソシアナト化合物としてイソシアナト基を1つ有する化合物を添加した実施例B-2及びB-3も、実施例A-1とほぼ同じ程度の残存容量率及び電池抵抗を示した。よって、イソシアナト基を1つ有する化合物であっても、十分な効果が得られることが示された。

[0173] 第1の化合物としてフルオロトリメチルシランを添加した実施例B-4は、比較例A-2と比べて電池抵抗が低かった。よって、第1の化合物としてフルオロ

トリメチルシランを添加することによっても電池抵抗が低下することが示された。

[0174] イソシアナト化合物の添加量が少ない実施例A-1～A-4は、成分検出IIとしてイソシアナト化合物が検出されなかった。このことから、イソシアナト化合物の添加量が少ない場合、イソシアナト化合物の全てがアミノ化合物に転換されることが示された。また、イソシアナト化合物が検出された実施例A-5及びA-6の方が、実施例A-1～A-4よりも残存容量率が高かったことから、イソシアナト化合物とアミノ化合物が共に電池内に存在していることが長期にわたる電池性能を維持する点では望ましいと考えられる。

[0175] また、トリス（トリメチルシリル）フォスフェート及びトリス（トリメチルシリル）ボレートのような第1の化合物は、一部がフルオロトリメチルシランに転換されていることが示された。

[0176] （実施例F-1～F-2）

非水電解液の調製において、イソシアナト化合物とアミノ化合物を表5に示すように添加した以外は、実施例A-1と同様に非水電解液二次電池を作製した。実施例F-1及びF-2の電池を、上記と同様に電気化学的測定及び成分検出に供した。その結果を表6に示した。

[表5]

	負極活物質	正極活物質	第1の化合物	添加量 (質量%)	イソシアナト化合物	添加量 (質量%)	アミノ化合物	添加量 (質量%)
実施例 F-1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル) フオスフェート	2	1,β-ジイソシアナトヘ キサン	0.5	1,β-ジアミノ ヘキサン	0.5
実施例 F-2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル) フオスフェート	2	1,4-ジイソシアナトブ タン	0.5	1,4-ジアミノ ブタン	0.5

[表6]

	検出成分 I	検出成分 II	FT-IRのピーク位置	残存容量率 (%)	1kHz交流抵抗
実施例 F-1	フルオロトリメチルシラン	1,6-ジイソシアナトヘキサン	約 1690cm ⁻¹ 、約 2275cm ⁻¹	60	0.92
実施例 F-2	フルオロトリメチルシラン	1,4-ジイソシアナトブタン	約 1690cm ⁻¹ 、約 2275cm ⁻¹	58	0.93

[0177] 表 6 から、イソシアナト化合物と共にアミノ化合物を添加した実施例F-1及

びF-2は、残存容量率が高く、且つ、1 k H z の抵抗値が低かった。よって、自己放電が少なく、且つ、電池抵抗が小さいことが示された。

[0178] (実施例G-1～G-2)

非水電解液の調製において、イソシアナト化合物を添加せず、アミノ化合物を表 7 に示すように添加した以外は、実施例A-1と同様に非水電解液二次電池を作製した。実施例G-1及びG-2の電池を、上記と同様に電気化学的測定及び成分検出に供した。その結果を表 8 に示した。

[表7]

	負極活物質	正極活物質	第1の化合物	添加量 (質量%)	アミノ化合物	添加量 (質量%)
実施例 G-1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フ ォスフェート	2	1,6-ジアミノヘキサン	0.5
実施例 G-2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	トリス(トリメチルシリル)フ ォスフェート	2	1,4-ジアミノブタン	0.5

[表8]

	検出成分 I	検出成分 II	FT-IRのピーク位置	残存容量率 (%)	1kHz交流抵抗
実施例 G-1	フルオロトリメチルシラン	-	約 1690cm ⁻¹	54	0.94
実施例 G-2	フルオロトリメチルシラン	-	約 1690cm ⁻¹	52	0.94

[0179] 表 8 から、イソシアナト化合物を添加せず、アミノ化合物を添加した実施例 G-1 及び G-2 は、残存容量率が高く、且つ、1 k H z の抵抗値が低かった。

よって、イソシアナト化合物の代わりにアミノ化合物を添加することによっても、自己放電が少なく、且つ、電池抵抗が小さい電池を提供できることが示された。

[0180] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

符号の説明

[0181] 1…正極端子、2…負極端子、3…正極、3 a…正極集電体、3 b…正極活物質含有層、4…負極、4 a…負極集電体、4 b…負極活物質含有層、5…セパレータ、6…捲回電極群、7, 18…外装材、19…積層電極群、21…単電池、22…組電池、23…粘着テープ、24…プリント配線基板、28…正極側リード、29…正極側コネクタ、30…負極側リード、31…負極側コネクタ、33…保護シート、34…保護ブロック、35…収納容器、36…蓋。

請求の範囲

[請求項1]

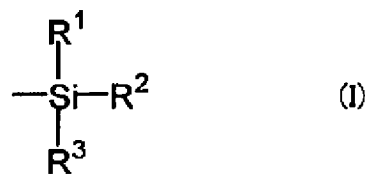
正極と、

リチウム吸蔵放出電位が1.0 V (vs Li/Li⁺) 以上貴である負極活物質を含む負極と、

20℃、1気圧で液体の非水電解質を含み、

前記非水電解質が、イソシアナト基を有する化合物及びアミノ基を有する化合物から選択される少なくとも一つの化合物、化学式(I)で表される官能基を有する第1の化合物、非水溶媒及び電解質を含むことを特徴とする、非水電解質電池：

[化1]



ここで、R¹、R²及びR³は、それぞれ、炭素数が1以上10以下のアルキル基、炭素数が2以上10以下のアルケニル基及び炭素数が6以上10以下のアリール基からなる群から選択されるいずれか一つを表す。

[請求項2]

前記第1の化合物は、トリス（トリメチルシリル）フォスフェート及びフルオロトリメチルシランから選択されることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池。

[請求項3]

前記第1の化合物の含有量が、前記非水電解質の総質量に対して0.05質量%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池。

[請求項4]

前記イソシアナト基を有する化合物は、化学式(II)又は化学式(III)で表される化合物から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池：



ここで、Rは炭素数1～10の鎖状炭化水素を表す。

[請求項5] 前記イソシアナト基を有する化合物は、1, 2-ジイソシアナトエタン、1, 3-ジイソシアナトプロパン、1, 4-ジイソシアナトブタン、1, 5-ジイソシアナトペンタン、1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1, 7-ジイソシアナトヘプタン、及び、1, 8-ジイソシアナトオクタンからなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする、請求項4に記載の非水電解質電池。

[請求項6] 前記アミノ基を有する化合物は、下記化学式(IV)又は化学式(V)で表される化合物から選択される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池：



ここで、Rは炭素数1～10の鎖状炭化水素を表す。

[請求項7] 前記アミノ基を有する化合物は、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、及び、1, 8-ジアミノオクタンからなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする、請求項6に記載の非水電解質電池。

[請求項8] 前記イソシアナト基を有する化合物及びアミノ基を有する化合物から選択される少なくとも一つの化合物の総含有量が、前記非水電解質の総質量に対して、0.05質量%以上2質量%以下の範囲であることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池。

[請求項9] 前記負極活物質がリチウムチタン複合酸化物であることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解質電池。

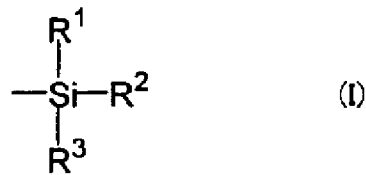
[請求項10] 正極と、
リチウム吸蔵放出電位が1.0V(vs Li/Li⁺)以上貴である負極活物質を含む負極と、

常温で液体の非水電解質を含み、

前記非水電解質が、非水溶媒、電解質、及び、化学式(I)で表される官能基を有する第1の化合物を含み、

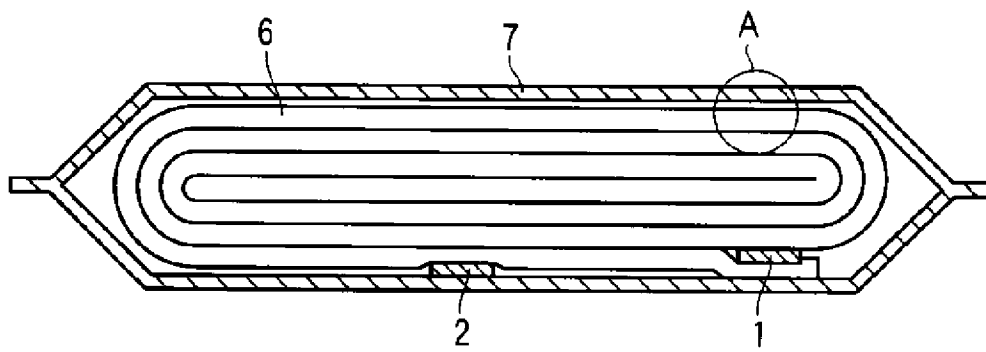
前記負極の表面に、イソシアナト基を有する化合物及びアミノ基を有する化合物から選択される少なくとも一つの化合物を含む皮膜が形成されていることを特徴とする非水電解質電池：

[化2]

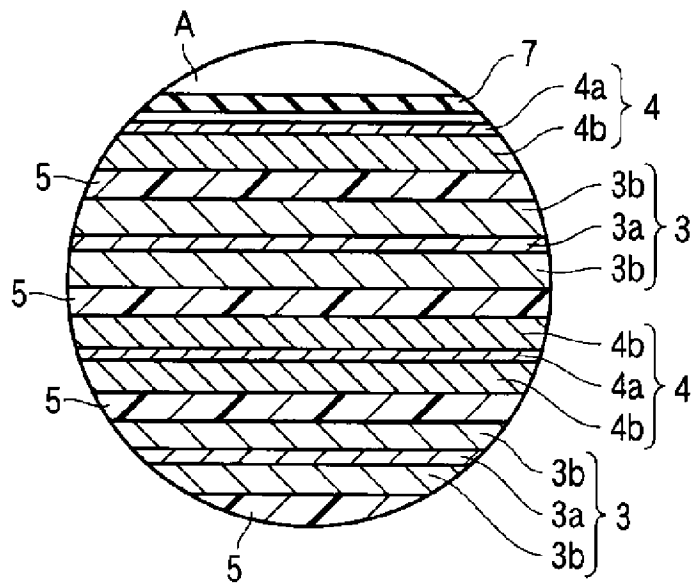


ここで、R¹、R²及びR³は、それぞれ、炭素数が1以上10以下のアルキル基、炭素数が2以上10以下のアルケニル基及び炭素数が6以上10以下のアリール基からなる群から選択されるいずれか一つを表す。

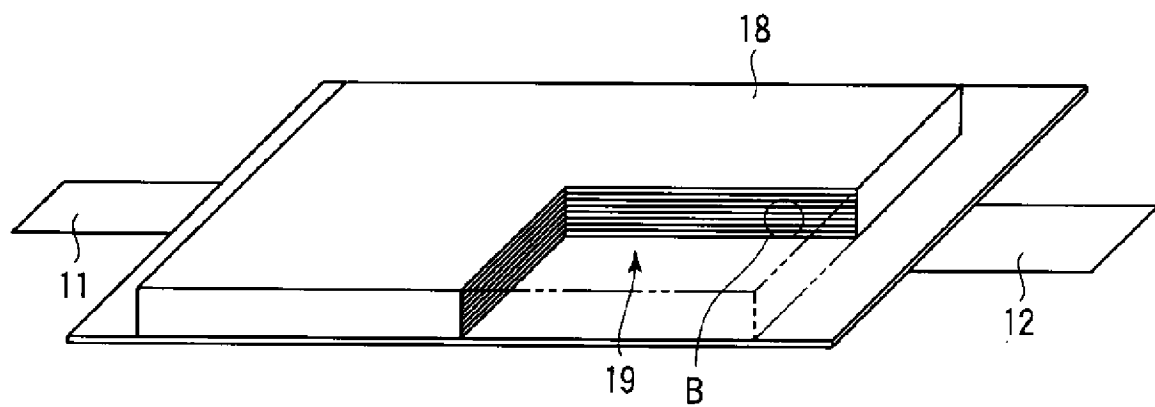
[図1]



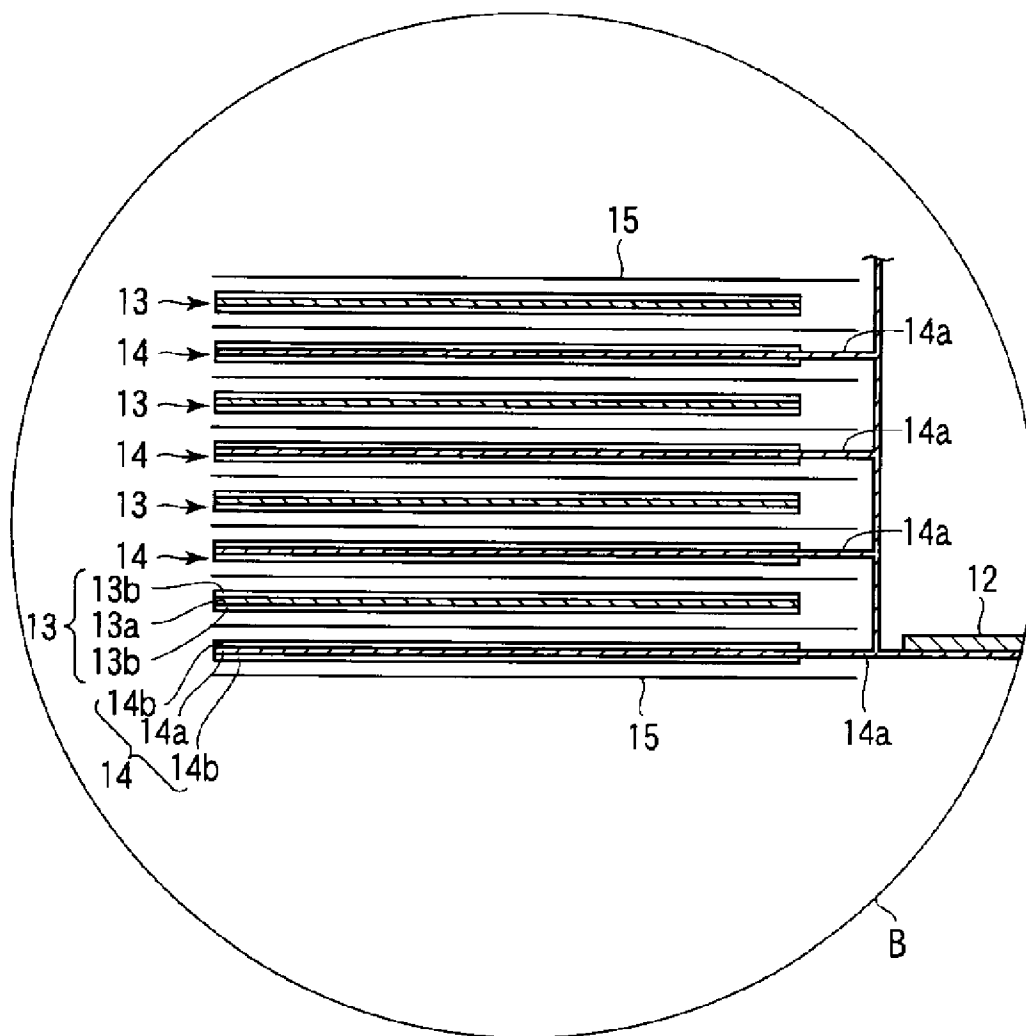
[図2]



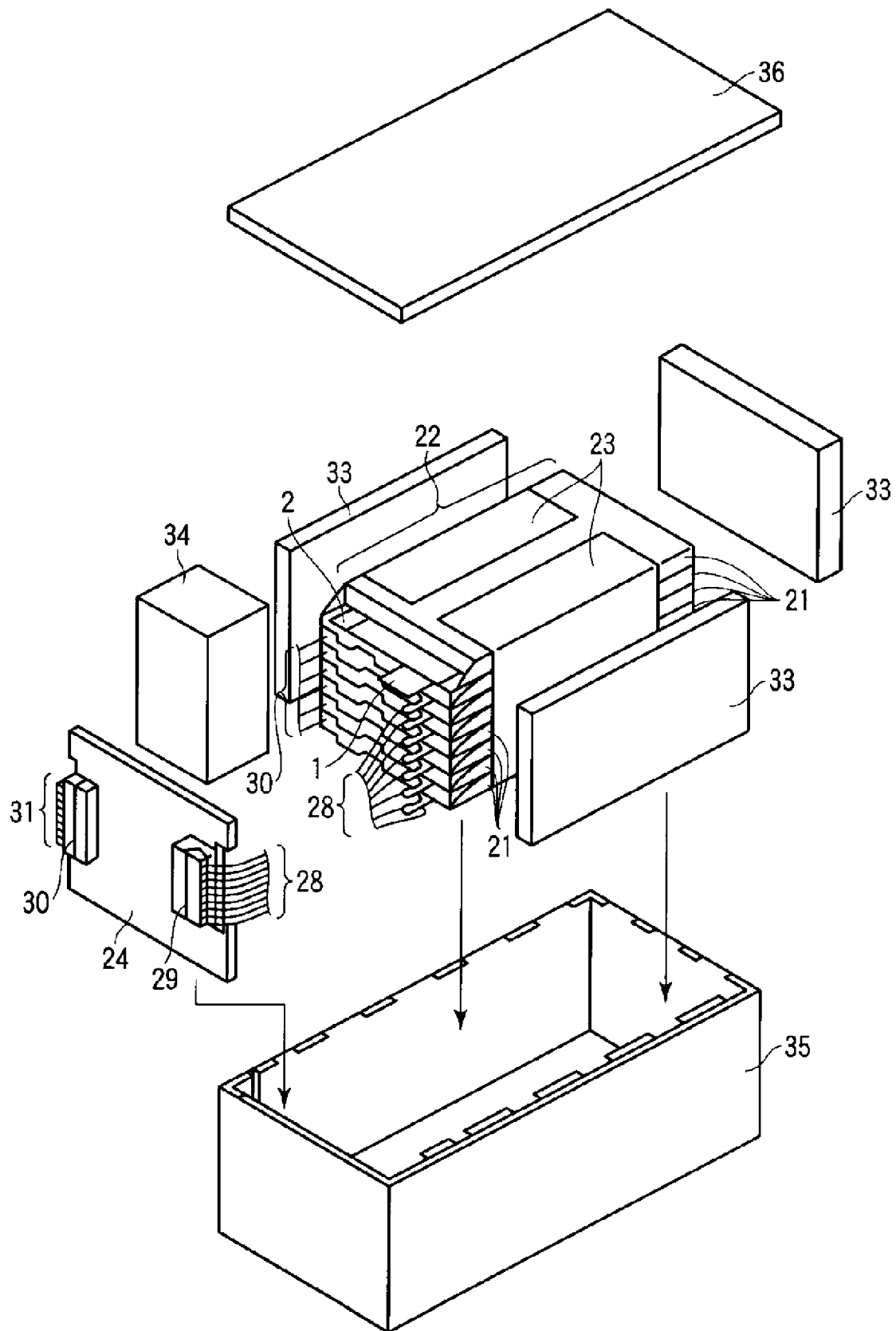
[図3]



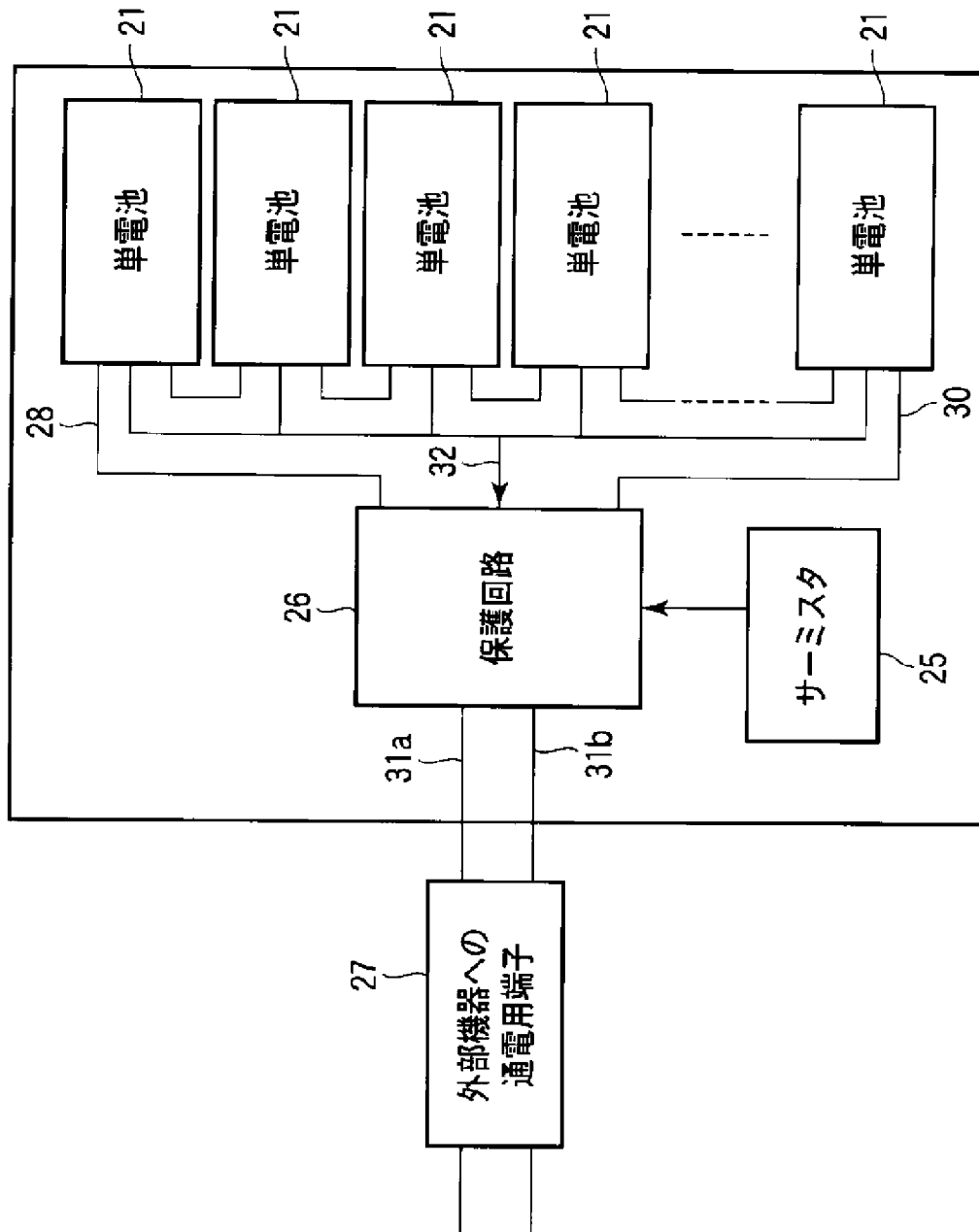
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01) i, H01M10/052(2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/05-10/0587

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2009-187834 A (Toshiba Corp.), 20 August 2009 (20.08.2009), claims; paragraphs [0014], [0015] & US 2009/0202892 A1	1-10
A	JP 2009-054319 A (Toshiba Corp.), 12 March 2009 (12.03.2009), claims; paragraphs [0014], [0015] & US 2009/0061303 A1 & CN 101373848 A	1-10
A	JP 2007-214120 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims; paragraph [0012] & US 2010/0015514 A & EP 1939971 A1 & KR 10-2008-0056226 A	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
01 July, 2010 (01.07.10)

Date of mailing of the international search report
13 July, 2010 (13.07.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056252

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-091326 A (GS Yuasa Corp.) , 17 April 2008 (17.04.2008) , claim 8; paragraph [0029] & CN 101512823 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/05-10/0587

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 2009-187834 A（株式会社東芝）2009.08.20, 特許請求の範囲、 O O 1 4、O O 1 5 段落 & US 2009/0202892 A1	1-10
A	JP 2009-054319 A（株式会社東芝）2009.03.12, 特許請求の範囲、 O O 1 4、O O 1 5 段落 & US 2009/0061303 A1 & CN 101373848 A	1-10
A	JP 2007-214120 A（三菱化学株式会社）2007.08.23, 特許請求の範 囲、O O 1 2 段落 & US 2010/0015514 A & EP 1939971 A1 & KR 10-2008-0056226 A	1-10

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
0 1 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日
1 3 . 0 7 . 2 0 1 0

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）	4 X	3 3 4 7
松岡 徹		
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-091326 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2008.04.17, 請求項 8、0 0 2 9 段落 & CN 101512823 A	1-10