

(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
2012年4月5日(05.04.2012)

(10) 国際公開番号
WO 2012/043733 A1



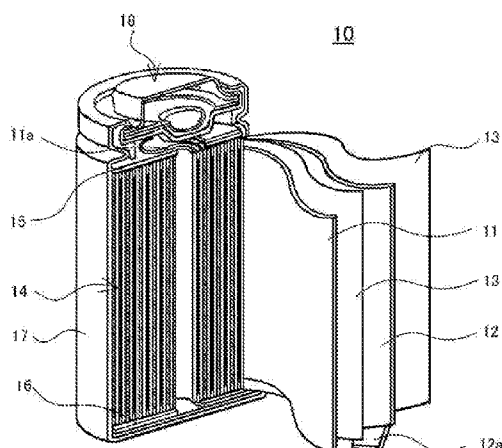
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072413
- (22) 国際出願日: 2011年9月29日(29.09.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-220988 2010年9月30日(30.09.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 貝塚 篤史(KAIDUKA Atsushi) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 岩永 征人(IWANAGA Masato) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: ▲角▼谷 浩(KADOYA Hiroshi); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号三洋電機株式会社内 Osaka (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池の製造方法

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for manufacturing a nonaqueous electrolyte secondary battery wherein generation of a gas can be suppressed during when the nonaqueous electrolyte secondary battery is charged or stored at high temperatures. [Solution] A method for manufacturing a nonaqueous electrolyte secondary battery wherein an electrode group, which is composed of a negative electrode that contains an active material capable of reversibly absorbing and desorbing lithium ions, a positive electrode that contains an active material capable of reversibly absorbing and desorbing lithium ions and a separator that separates the negative electrode and the positive electrode from each other, is inserted into a package can and a nonaqueous electrolyte solution that contains at least one compound represented by general formula: $\text{CN}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ (wherein n represents an integer from 5 to 12 (inclusive)) is contained. The method for manufacturing a nonaqueous electrolyte secondary battery is characterized in that the process wherein the nonaqueous electrolyte solution is poured after inserting the electrode group into the package can comprises: a step 1 wherein a nonaqueous electrolyte solution that does not contain the above-described dinitrile compound is poured; a step 2 wherein the battery is charged after the step 1 until the potential of the negative electrode becomes not more than the melting potential of a metal member that is equipotential to the negative electrode; and a step 3 wherein a nonaqueous electrolyte solution that contains at least one above-described dinitrile compound is poured after the step 2.

negative electrode; and a step 3 wherein a nonaqueous electrolyte solution that contains at least one above-described dinitrile compound is poured after the step 2.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/043733 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】 高温充電保存時のガス発生を抑制することができる非水電解液二次電池の製造方法を提供する。 【解決手段】 リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出できる活物質を含む負極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出できる活物質を含む正極と、前記負極と前記正極を隔離するセパレータからなる電極群が外装缶に挿入され、一般式 $\text{CN}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ (n は 5 以上 12 以下の整数) で表される化合物の少なくとも 1 種を含む非水電解液を備える非水電解液二次電池の製造方法であって、前記電極群を前記外装缶に挿入した後、非水電解液を注液する工程が、前記ジニトリル化合物を含まない非水電解液を注液するステップ 1 と、ステップ 1 の後に前記負極電位が、前記負極と等電位にある金属部材の溶解電位以下になるまで充電するステップ 2 と、ステップ 2 の後に前記ジニトリル化合物の少なくとも 1 種を含む非水電解液を注液するステップ 3 を含むことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液二次電池の製造方法に関し、さらに詳しくは高温充電保存時のガス発生が抑制された非水電解液二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 非水電解液二次電池は、軽量で、高エネルギー密度を有するため、携帯電話、ノートパソコンといったモバイル電子機器の電源として広く利用されている。非水電解液二次電池の負極活物質として黒鉛等の炭素質材料が用いられ、正極活物質としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 Li_2MnO_4 や LiFePO_4 等のリチウム金属複合酸化物が用いられている。また、電解液には非水溶媒に、電解質塩として Li 塩を溶解したものが用いられている。

[0003] 近年、上記電子機器の高機能化に伴い、電源となる非水電解液二次電池に対して、さらなる高容量化や、高温環境下での信頼性、耐久性等といった電池特性に対する要求が厳しくなっている。

[0004] 非水電解液二次電池は、高温環境下で充電状態のまま放置されると、正極活物質中の金属イオンの溶出による性能劣化や、電解液の酸化分解によるガス発生による電池の膨化といった問題が発生する。また、正極活物質の利用率を高めるため、充電電圧を高めを設定すると、正極がより高電位に曝されることになるため、電解液や活物質の酸化に起因する課題がより顕著に現れることになる。この課題を解決するため、極板表面を保護するための電解液への添加剤に関する技術開発が進められている。特許文献1～3には、ジニトリル化合物が添加された非水電解液が例示されており、ジニトリル化合物の添加により、サイクル特性や保存特性が改善されることが記載されている。

[0005] また、非水電解液二次電池は、電池を構成する外装缶、集電体や集電タブといった金属部材には銅（ Cu ）、鉄（ Fe ）又はニッケル（ Ni ）などが

用いられている。ところが、これらの金属が非水電解液中に溶出すると、極板上に析出するなどして、電池特性の低下や微小短絡の原因となってしまう。非水電解液二次電池の組立直後の負極電位はリチウム基準で3.2～3.3 Vと、金属部材に使用されるCu、Fe又はNiなどの溶解電位に比べて高い電位（貴な電位）を示すことになる。そのため、組立後の非水電解液二次電池を未充電のまま放置した場合、負極と電氣的に接続されている金属部材中の微量の金属成分が溶出する可能性がある。このような金属成分の溶出を防ぐための技術として、特許文献4には、電解液の注液後24時間以内に予備充電を行う非水電解液二次電池の製造方法が、特許文献5には、正極と負極の間に電位を印加した状態で電解液を注液する非水電解液二次電池の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平7－176322号公報

特許文献2：特開2004－179146号公報

特許文献3：特開2006－73513号公報

特許文献4：特開平5－166535号公報

特許文献5：特開2003－7339号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1及び2には、ジニトリル化合物は、正極を保護する作用を有するため、サイクル特性や保存特性を改善する効果を奏することが記載されている。これらの特許文献には、アジポニトリル等のアルキレン基の炭素数が4以下のジニトリル化合物が実施例として記載されている。しかし、発明者が確認したところ、非水電解液二次電池の高温充電保存時のガス発生を抑制するには、アルキレン基の炭素数が5以上の直鎖ジニトリル化合物を電解液に添加することが好ましいことが明らかとなった。

[0008] ところが、アルキレン基の炭素数が5以上の直鎖ジニトリル化合物を非水電解液二次電池の電解液に添加した場合、充放電後の電圧低下による不良品の発生率が高くなるとの課題が判明した。

[0009] 特許文献2には、ジニトリル化合物の電解液への添加は電池の外装缶や電極などの金属部材の腐食を低減する効果があることが記載されている。さらに、特許文献3には、ジニトリル化合物は、負極集電体を構成するCu又はCu合金の溶解電位を上昇させるため、非水電解液二次電池が過放電状態に至った場合でも、負極集電体が溶解するおそれがないことが記載されている。しかし、発明者が確認したところ、アルキレン基の炭素数が5以上の直鎖ジニトリル化合物が、負極集電体等の金属部材の溶解を促進させている可能性を示唆する実験結果が得られた。前記ジニトリル化合物のこのような作用は、前述の特許文献には記載されていない。

[0010] なお、特許文献4に記載されているように注液後24時間以内に予備充電を行うだけでは、前記ジニトリル化合物による課題を解決することができなかった。また、特許文献5に記載されたような正極と負極に電位を印加した状態で非水電解液を注液する製造方法では、電解液が極板群に浸透する前に充電されることになるため、充電反応を均一なものとすることができない。

[0011] 本発明は、アルキレン基の炭素数が5以上の直鎖ジニトリル化合物を電解液に添加しても充放電後の電圧低下による不良品の発生を抑制しつつ、高温充電保存時のガス発生を抑制することができる非水電解液二次電池の製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出できる活物質を含む負極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出できる活物質を含む正極と、前記負極と前記正極を隔離するセパレータからなる電極群が外装缶に挿入され、一般式 $\text{CN}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ （ n は5以上12以下の整数）で表されるジニトリル化合物の少なくとも1種を含む非水電解液を備える非水電解液二次電池の製造方法であって、前記電極群を前記外装缶に挿入した後、非水電解液を

注液する工程が、前記ジニトリル化合物を含まない非水電解液を注液するステップ1と、ステップ1の後に前記負極電位が前記負極と等電位にある金属部材の溶解電位以下になるまで充電するステップ2と、ステップ2の後に前記ジニトリル化合物の少なくとも1種を含む非水電解液を注液するステップ3を含むことを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法である。

[0013] 上記の構成によれば、電解液に前記ジニトリル化合物を添加した場合の電圧低下による不良品の発生を抑制しつつ、高温充電保存時のガス発生を効果的に抑制することが可能となる。

[0014] 本発明では、電解液に添加するジニトリル化合物として、一般式 $CN-(CH_2)_n-CN$ (n は5以上12以下の整数) で表されるジニトリル化合物を採用した。これは、アルキレン基の炭素数が5以上では非水電解液二次電池の高温保存時のガス発生抑制効果が大きく、12以下では低温特性等が阻害されることがないためである。

[0015] 本発明にいう、負極と等電位にある金属部材とは、負極極板と電氣的に接続されている金属部材をいい、負極集電体、負極の集電タブが挙げられる。さらに、負極の集電タブが電池の外装缶と電氣的に接続されている場合は、外装缶も負極と等電位の金属部材として含まれる。

[0016] 負極集電体や負極の集電タブといった金属部材の金属材料としては、Cu、Ni、Fe又はこれらを含む合金が挙げられる。外装缶を構成する金属材料としては、Fe、Ni又はこれらを含む合金が挙げられる。なお、金属の溶解電位とはその溶解・析出反応の平衡電位を指すものとする。

[0017] 本発明に係る非水電解液二次電池の総注液量は、ステップ1及びステップ3のそれぞれの注液量で決定される。これらの注液量の配分は、ステップ1の注液量が総注液量の50質量%以上とすることが好ましい。50質量%未満だと、極板への電解液の浸透が十分でなく、ステップ2の充電反応が不均一なものとなるため好ましくない。

[0018] ステップ2においては、前記負極電位が、前記負極と等電位にある金属部材の溶解電位以下になるまで充電する。複数の金属材料が前記金属部材に使

用されている場合は、その中で最も低い溶解電位を示す金属材料を基準として充電量を決定すればよい。例えば、負極と等電位にある金属部材が、Cu、Ni 及び Fe で構成される場合、負極電位がリチウム基準で 2.5 V 以下になるまで充電すれば、負極電位を金属部材の溶解電位以下とすることができる。これにより、電池組立後に負極と等電位にある金属部材の金属成分が電解液中に溶出することを抑制することができる。ただし、リチウム基準で 2.5 V 付近の負極電位は充電量による変化が大きいため、電池間のバラツキや放置による電圧変化を考慮すると、負極電位がリチウム基準で 1 V 以下になるまで充電することが好ましい。充電電流は任意に設定できるが、過大であると金属リチウムの析出や電解液の分解といった副反応を伴うため 3 mA 以下とすることが好ましい。

[0019] ステップ 3 で使用する電解液は、ステップ 1 で使用する電解液に前記ジニトリル化合物の少なくとも 1 種を混合したものを使用するのが好ましい。ステップ 3 で使用する電解液中のジニトリル化合物の濃度は、完成電池の電解液中で 0.01 ~ 10 質量% となるように調整することが好ましい。0.01 質量% 未満だと、前記ジニトリル化合物の添加による高温充電保存時のガス発生抑制効果が得られず、10 質量% を超えるとサイクル特性の低下が見られるからである。また、ステップ 3 においては、前記ジニトリル化合物を含む電解液に代えて、前記ジニトリル化合物のみを使用することもできる。

[0020] 本発明の非水電解液二次電池に係る活物質としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵放出できるものなら特に限定されずに使用することができる。負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの炭素質材料やケイ素、スズなどを用いることができる。また、正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($y=0.01\sim0.99$)、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) や、 LiMn_2O_4 又は LiFePO_4 などを一種単独もしくは複数種を混合して用いることができる。

[0021] 本発明の非水電解液二次電池に使用するセパレータとしては、ポリプロピ

レンやポリエチレンなどのポリオレフィン材料から形成された微多孔膜を使用することができる。セパレータのシャットダウン応答性と、耐熱性や化学的安定性を両立させるために複数のポリオレフィン材料の積層体や表面に無機粒子を担持させた構成とすることもできる。

[0022] 本発明の非水電解液に用いる非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネートを含む非水溶媒を使用することが好ましい。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）などが挙げられ、鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、メチルブチルカーボネート（MBC）などが挙げられる。溶媒の粘度、イオン伝導度の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートを体積比5：95～40：60の範囲で使用することが好ましい。さらに非水溶媒として、 γ -ブチロラクトン（BL）、 γ -バレロラクトン（VL）などの環状カルボン酸エステルやピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、メチルイソブチレート、メチルプロピオネートなどの鎖状カルボン酸エステルを使用することもできる。

[0023] 本発明の非水電解液に用いる電解質塩としては LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等を使用することができる。特に、 LiPF_6 又は LiBF_4 の少なくとも一方を電解質塩とし、電解液中の濃度を0.5～2 mol/Lとすることが好ましい。

[0024] さらに、本発明の非水電解液には、電極保護剤として、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）などを添加することもできる。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 以下、本発明を実施するための最良の形態を実施例及び比較例を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化す

るための非水電解液二次電池の製造方法の一例を例示するものであって、本発明をこの実施例に限定することを意図するものではなく、本発明は特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

[0026] (実施例)

(実施例 1)

(正極の作製)

正極活物質には、コバルト酸リチウムとニッケルマンガンコバルト酸リチウムの混合物を用いた。これらはいずれも層状構造を有しており、コバルト酸リチウムは異種元素を含むものを用いた。

[0027] 異種元素含有コバルト酸リチウムは次のようにして作製した。出発原料としては、リチウム源には炭酸リチウムを用い、コバルト源には合成時にコバルト、マグネシウム、アルミニウム及びジルコニウムを含む水溶液から炭酸コバルトを共沈させ、その後、熱分解反応によって得られたマグネシウム、アルミニウム及びジルコニウムを含有する四酸化三コバルトを用いた。これらを所定量秤量して混合した後、空気雰囲気下において 850℃で 24 時間焼成し、 $\text{LiCo}_{0.973}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.02}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_2$ で表される異種元素含有コバルト酸リチウムを得た。これを乳鉢で平均粒径 14 μm まで粉砕し、正極活物質 A とした。

[0028] ニッケルマンガンコバルト酸リチウムは次のようにして作製した。出発原料としては、リチウム源には炭酸リチウムを、遷移金属源には $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ で表される共沈水酸化物を用いた。これらを所定量秤量して混合した後、空気雰囲気下において 1000℃で 20 時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ で表されるニッケルマンガンコバルト酸リチウムを得た。これを乳鉢で平均粒径 5 μm まで粉砕し、正極活物質 B とした。

[0029] 以上のようにして得られた正極活物質 A と正極活物質 B を質量比が 9 : 1 になるように混合した。この混合物が 94 質量%、導電剤としての炭素粉末

が3質量%、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末が3質量%となるよう混合し、これをN-メチルピロリドン溶液と混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ15 μm のアルミニウム製の正極集電体の両面にドクターブレード法により塗布、乾燥して、正極集電体の両面に活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて圧縮し、所定寸法に切断して正極を作製した。

[0030] (負極の作製)

負極活物質としての黒鉛粉末が95質量%、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースが2質量%、結着剤としてのスチレンブタジエンゴムが3質量%となるように水に分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ10 μm の銅製の負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布後、乾燥して負極集電体の両面に活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて圧縮し、所定寸法に切断して負極を作製した。

[0031] 正極及び負極の活物質の充填量は、設計基準となる正極活物質の電位において、正極と負極の充電容量比（負極充電容量／正極充電容量）が1.1となるように調整した。なお、充電終止電圧を4.3Vとした場合の電池の設計容量は2700mAhである。

[0032] (非水電解液の調製)

フルオロエチレンカーボネート（FEC）、プロピレンカーボネート（PC）及びメチルエチルカーボネート（MEC）を体積比で25：5：70（25℃）となるように混合して非水電解液に用いる非水溶媒とした。電解質塩として LiPF_6 が1.0mol/Lとなるように溶解して非水電解液Aを調製した。さらに、電極保護剤としてビニレンカーボネート（VC）が0.5質量%となるように混合した。非水電解液Aが4質量%のピメロニトリルを含むように調製したものを電解液Bとした。

[0033] (電池の作製)

正極極板と負極極板をポリプロピレン製のセパレータを介して巻取り、電極群を作製した。当該電極群を外装缶へ挿入した後、以下の方法で非水電解

液の注液を行った。なお、外装缶にはニッケルめっきをした鉄製のものを用い、電解液の総注液量は5 gとした。

[0034] まず、ピメロニトリルを含まない非水電解液Aの注液を行った（ステップ1）。ステップ1では、総注液量の75質量%となる3.75 gの電解液を注液した。24時間放置後に1350 mAの電流で、負極の充電深度（SOC）が5%となるまで充電を行った（ステップ2）。このとき、負極電位はリチウム基準で0.4 Vであった。その後、ピメロニトリルを含む電解液Bの注液を行った（ステップ3）。ステップ3においては、総注液量の25質量%となる1.25 gの電解液Bを注液した。なお、ステップ1からステップ2への待機時間中は、電解液の蒸発を防ぐため封口体による仮封口を行った。

[0035] 上記の注液の後、封口体により外装缶の開口部を密閉し、高さ65 mm、直径18 mmの円筒形非水電解液二次電池を作製した。当該電池の設計容量は、2700 mAhである。

[0036] （実施例2）

ピメロニトリルに代えてセバコニトリルを使用したことを除き、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

[0037] （比較例1）

電解液を注液する工程において、ステップ1～3を用いることなく、5 gの電解液Aを注液したことを除き、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

[0038] （比較例2）

比較例1において、電解液Aに代えて、電解液Aにアジポニトリルを1質量%添加した電解液を使用したことを除き、比較例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

[0039] （比較例3）

比較例2において、アジポニトリルに代えてピメロニトリルを使用したことを除き、比較例2と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

[0040] (高温充電保存試験)

実施例 1、2 及び比較例 1～3 の各電池を 25℃において、 $0.5 \text{ It} = 1350 \text{ mA}$ の定電流で充電し、電池電圧が 4.3 V に達した後は、4.3 V の定電圧で充電電流が $(1/50) \text{ It} = 54 \text{ mA}$ となるまで充電した。その後、充電状態のまま 60℃に維持された恒温槽中に 20 日間保存した。その後、電池を 25℃になるまで冷却し、有機溶媒中で、封口体を取り外し、電池内部のガスを捕集してガス発生量を測定した。本試験の結果を比較例 2 のガス発生量を 100 とした場合の相対的な指数で表 1 に示した。

[0041] (高温放電保存試験)

実施例 1、2 及び比較例 1～3 の各電池を 25℃において、 $0.5 \text{ It} = 1350 \text{ mA}$ の定電流で充電し、電池電圧が 4.3 V に達した後は、4.3 V の定電圧で充電電流が $(1/50) \text{ It} = 54 \text{ mA}$ となるまで充電した。さらに 10 分休止後、 0.5 It の定電流で電池電圧が 3.0 V になるまで放電した。その後、放電状態で 60℃に維持された恒温槽中に 30 日間保存した。本試験は、各ロット 30 セルを使用し、放電保存前後の電圧低下量が、平均値から 3σ (σ は標準偏差) 以上のものを不良品とした。本試験は、充放電後の電圧不良の発生率を評価するための加速試験として行った。ここで、平均値、 σ は各ロット電圧低下量の上下の 5 セルを除いた 20 セルの結果から算出した。本試験で発生した不良品数を表 1 に示した。

[0042] [表1]

	注液工程 ステップ 1～3 の有無	ジニトリル化合物※	ガス発生量	電圧不良
実施例 1	有り	ピメロニトリル (n=5)	83	0/30
実施例 2	有り	セバニトリル (n=8)	79	0/30
比較例 1	無し	なし	251	0/30
比較例 2	無し	アジポニトリル (n=4)	100	0/30
比較例 3	無し	ピメロニトリル (n=5)	81	6/30

※ n はアルキレン基の炭素数を表す。

[0043] 比較例 1～3 を比較すると、電解液にジニトリル化合物を添加することで非水電解液二次電池の高温保存時のガス発生が抑制されることがわかる。中でも、ピメロニトリルによるガス発生抑制効果が大きいことがわかる。しか

し、比較例 3 には高温放電保存時の電圧不良が発生しており、ピメロニトリルが充放電後の電圧低下による不良品の発生原因となっていることが示されている。アジポニトリルとピメロニトリルの挙動の相違は、直鎖ジニトリル化合物のアルキレン基の炭素数の相違に起因するものと考えられる。

[0044] 一方、実施例 1 には電圧不良は発生していない。これは、ピメロニトリルを含む電解液を注液する場合、前記ステップ 1～3 に準じた方法を用いることで、ガス発生量の抑制効果を維持しつつ、電圧不良の発生を抑制できることを示している。

[0045] さらに、実施例 2 においても実施例 1 と同様にガス発生量が抑制されている。このことは、アルキレン基の炭素数が 5 以上の直鎖ジニトリル化合物がガス発生抑制効果を有することを示すものである。また、直鎖ジニトリル化合物のアルキレン基の炭素数が 4 と 5 の間では、非水電解液二次電池中における作用効果の変化は大きい、その炭素数が 5 と 8 の間では作用効果の変化は殆ど見られない。このことから、アルキレン基の炭素数が 5～12 の範囲にある直鎖ジニトリル化合物は、電解液への添加剤として同等の効果を奏するものと考えられる。

[0046] 以上より、本発明によれば、アルキレン基の炭素数の多い直鎖ジニトリル化合物を電解液に添加することで、高温保存時のガス発生が効果的に抑制されるとともに、充放電後の電圧低下による不良品が増加するという課題を解決しうることが明らかとなった。

図面の簡単な説明

[0047] [図1]従来から製造されている円筒形の非水電解液二次電池を縦方向に切断して示す斜視図である。

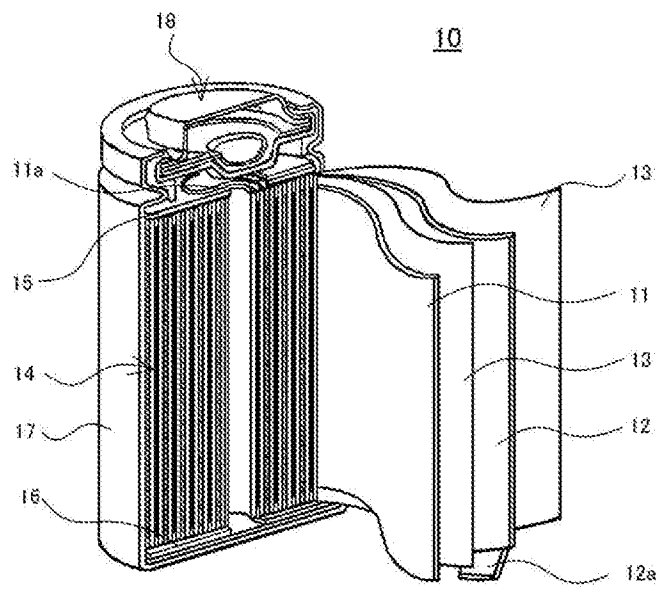
符号の説明

[0048] 10：非水電解液二次電池、11：正極、11a：正極の集電タブ、12：負極、12a：負極の集電タブ、13：セパレータ、14：巻回電極群、17：外装缶 18：封口体

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出できる活物質を含む負極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出できる活物質を含む正極と、前記負極と前記正極を隔離するセパレータからなる電極群が外装缶に挿入され、一般式 $CN-(CH_2)_n-CN$ (n は 5 以上 12 以下の整数) で表されるジニトリル化合物の少なくとも 1 種を含む非水電解液を備える非水電解液二次電池の製造方法であって、
- 前記電極群を前記外装缶に挿入した後、非水電解液を注液する工程が、
- 前記ジニトリル化合物を含まない非水電解液を注液するステップ 1 と、
- ステップ 1 の後、前記負極電位が、前記負極と等電位にある金属部材の溶解電位以下になるまで充電するステップ 2 と、
- ステップ 2 の後、前記ジニトリル化合物の少なくとも 1 種を含む非水電解液を注液するステップ 3 を含むことを特徴とする、
- 非水電解液二次電池の製造方法。
- [請求項2] 請求項 1 記載のステップ 3 において、前記ジニトリル化合物の少なくとも 1 種を含む非水電解液に代えて、前記ジニトリル化合物の少なくとも 1 種を使用する非水電解液二次電池の製造方法。
- [請求項3] 前記金属部材が Cu、Ni 及び Fe の少なくとも 1 種を含む請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/058(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0567(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)

H01M10/058, H01M10/0525, H01M10/0567

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2003-7339 A (Toyota Motor Corp.), 10 January 2003 (10.01.2003), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-3
A	JP 2010-135316 A (Equos Research Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), entire text; fig. 1 to 28 & WO 2010/053200 A1	1-3

☐

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
20 October, 2011 (20.10.11)

Date of mailing of the international search report
01 November, 2011 (01.11.11)

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. H01M10/058 (2010.01)i, H01M10/0525 (2010.01)i, H01M10/0567 (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. H01M10/058, H01M10/0525, H01M10/0567

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2003-7339 A（トヨタ自動車株式会社）2003.01.10, 全文, 図1-2（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2010-135316 A（株式会社エクォス・リサーチ）2010.06.17, 全文, 図1-28 & WO 2010/053200 A1	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 0 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 1 . 2 0 1 1

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100-8915

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）

市川 篤

4 X

9 5 4 4

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