

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6863055号
(P6863055)

(45) 発行日 令和3年4月21日(2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年4月5日(2021.4.5)

(51) Int.Cl.		F I
HO 1 M 10/058 (2010.01)		HO 1 M 10/058
HO 1 M 10/0569 (2010.01)		HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0567 (2010.01)		HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/052 (2010.01)		HO 1 M 10/052
HO 1 M 4/505 (2010.01)		HO 1 M 4/505

請求項の数 1 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-89622 (P2017-89622)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成29年4月28日 (2017.4.28)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2018-190504 (P2018-190504A)	(74) 代理人	110001195 特許業務法人深見特許事務所
(43) 公開日	平成30年11月29日 (2018.11.29)	(72) 発明者	井口 裕輝 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
審査請求日	令和1年10月28日 (2019.10.28)	(72) 発明者	佐野 秀樹 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		(72) 発明者	藤田 秀明 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、負極と、非水電解液とを含む非水電解液二次電池の製造方法であって、
未充電の非水電解液二次電池を準備する、電池準備工程と、
前記未充電の非水電解液二次電池に対して、少なくとも2.5V~2.9Vの範囲において、狙いの電圧となるまで所定の電圧刻みに所定の電流レートで複数回連続して定電流定電圧充電を行う、初期充電工程とを含み、

前記正極は、正極活物質および導電材を含む正極合材層を含み、
前記正極活物質は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ および $LiFePO_4$ から選択される少なくとも1種であり、

前記導電材は、アセチレンブラック、ファーネスブラック、気相成長炭素繊維および黒鉛から選択される少なくとも1種であり、

前記負極は、黒鉛を含む負極合材層を含み、
前記負極合材層は、導電剤を含まず、
前記非水電解液は、ジメトキシエタンを20体積%以上、および1、3-プロパンスルホン酸を0.1mol/L以上0.6mol/L以下含む、
非水電解液二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、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に用いられる非水電解液の溶媒としては、一般的に高誘電率を有するエチレンカーボネート（EC）等の環状カーボネートと、低粘度であるエチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）等の鎖状のカーボネートとが混合されて用いられる。ECは、負極上にSEI（Solid Electrolyte Interface）被膜を形成し、充放電を安定させるという機能を有する。

10

【0003】

特開2001-325988号公報（特許文献1）では、負極上に良好なSEI被膜を形成するために、被膜添加剤であるビニレンカーボネート（VC）が用いられている。特許文献1においてはさらに、溶媒の還元分解を防ぎつつ、VCを還元分解してVCの被膜を負極上に形成するために、溶媒が還元分解されない電位にて充電を行う工程を少なくとも含む、2段階以上の充電工程により初期充電を行うことが開示されている。なお、本明細書の「初期充電」とは、未充電の非水電解液二次電池（以下、非水電解液二次電池は「電池」とも略記される）に対して初めて行われる充電を意味する。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【特許文献1】特開2001-325988号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一方、非水電解液の溶媒として、ジメトキシエタン（以下、「DME」とも略記される）を用いることが検討されている。DMEは低粘度であるため、非水電解液の電気伝導性の向上が期待される。しかしながら、DMEは負極に共挿入され、負極活物質である黒鉛の層間破壊を引き起こすことが知られている。仮に特許文献1において開示される電池において、非水電解液の溶媒としてDMEを用いた場合、黒鉛の層間破壊に起因して電池容量が低下するという懸念がある。さらには、黒鉛の層間破壊に起因して電池抵抗が増加する可能性もある。

30

【0006】

本開示の目的は、DMEを含む非水電解液を用いた電池の製造方法において、電池容量の低下を抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

以下、本開示の技術的構成および作用メカニズムが説明される。ただし本開示の作用メカニズムは推定を含んでいる。作用メカニズムの正否により、本開示の範囲が限定されるべきではない。

40

【0008】

本開示に係る電池の製造方法は、負極と非水電解液とを含む非水電解液二次電池の製造方法であり、未充電の非水電解液二次電池を準備する、電池準備工程と、未充電の非水電解液二次電池に対して、少なくとも2.5V～2.9Vの範囲において、狙いの電圧となるまで所定の電圧刻みに所定の電流レートで複数回連続して定電流定電圧充電を行う、初期充電工程とを含む。負極は、黒鉛を含む負極合材層を含み、非水電解液は、ジメトキシエタンを20体積%以上、および1、3-プロパンスルホン酸を0.1mol/L以上0.6mol/L以下含んでいる。なお、「C」は電流レートの単位である。「1C」は、1時間の充電により、SOC（充電率：State of Charge）が0%から100%に到達する電流レートを示す。

50

【0009】

非水電解液に含まれるDMEの共挿入電位と、1、3-プロパンスルトン（以下、「PS」とも略記される）の還元電位は近い数値を有する。なお本明細書の「DMEの共挿入電位」とは、DMEが支持塩と共に負極合材層に含まれる黒鉛に共挿入される電位を意味し、「PSの還元電位」とは、PSが還元分解される電位を意味する。初期充電において、2.5V～2.9Vの範囲において、狙いの電圧となるまで所定の電圧刻みに所定の電流レートで複数回連続して定電流定電圧充電（以下、定電流定電圧充電は、「CCC充電」とも略記される）を行うことにより、DMEの黒鉛への共挿入とPSの還元分解がほぼ同時に起こり、DMEおよび還元分解されたPSからなる、低抵抗な混合被膜が負極に形成されるものと考えられる。当該混合被膜により、DMEの黒鉛への共挿入が抑制されるものと考えられる。当該被膜を効率的に形成するために、非水電解液は20体積%以上のDME、および0.1mol/L以上0.6mol/L以下のPSを含む。さらに、ステップ充電とステップ放電を繰り返し行うことにより、負極合材層に含まれる黒鉛に共挿入されたDMEの少なくとも一部を黒鉛から脱離させると共に、黒鉛に共挿入されたDMEが、黒鉛のより内部に挿入されることを抑制することができると考えられる。なお本明細書の「ステップ充電」とは、所定の電圧刻みに所定の電流レートでCCC充電を行う方法を意味し、「ステップ放電」とは、所定の電圧刻みに所定の電流レートで定電流定電圧放電（以下、定電流定電圧放電は、「CCC放電」とも略記される）を行う方法を意味する。これらの効果が相乗することにより、電池容量の低下が抑制されることが期待される。すなわち、DMEを含む非水電解液を用いた際において、DMEの負極への共挿入が抑制され、電池容量の低下が抑制された、電池の製造方法を提供される。

10

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例1、3および比較例4の初期充電工程における、CC電流値と電池電圧値との関係を示す図である。

【図2】実施例2の初期充電工程における、CC電流値と電池電圧値との関係を示す図である。

【図3】比較例1および2の初期充電工程における、CC電流値と電池電圧値との関係を示す図である。

【図4】比較例3の初期充電工程における、CC電流値と電池電圧値との関係を示す図である。

30

【図5】比較例5の初期充電工程における、CC電流値と電池電圧値との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本開示の実施形態（以下「本実施形態」と記される）が説明される。ただし、以下の説明は、特許請求の範囲を限定するものではない。

【0012】

<非水電解液二次電池の構成>

本開示の非水電解液二次電池は、以下で説明する負極と非水電解液とを備える限り、従来公知の構成を備えることができる。従来公知の構成とは、たとえば正極と、負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータとを有する電極群を備え、この電極群が非水電解液と共に電池ケースに配置される構成などをいう。電極群は、扁平に巻回した形態（巻回電極群）とすることができる。

40

【0013】

<非水電解液二次電池の製造方法>

本開示の非水電解液二次電池の製造方法は、未充電の非水電解液二次電池を準備する、電池準備工程と、当該電池準備工程にて準備された未充電の非水電解液二次電池に対して、少なくとも2.5V～2.9Vの範囲において、狙いの電圧となるまで所定の電圧刻みに所定の電流レートで複数回連続して定電流定電圧充電を行う、初期充電工程とを含む。

50

これらの工程を含む限り、他の工程を含むことができる。また、上記の2工程は、さらにサブ工程的な工程を含むこともできる。

【0014】

<負極>

負極は、負極集電体と、負極集電体の主面上に形成された負極合材層とを含む。負極集電体は、たとえば銅(Cu)箔等であってもよい。負極集電体は、たとえば5~20μm程度の厚さを有してもよい。

【0015】

《負極合材層》

負極合材層は、負極活物質およびバインダを含む。負極合材層は、たとえば95~99質量%の負極活物質、および1~5質量%のバインダを含んでもよい。負極合材層は、たとえば50~150μm程度の厚さを有してもよい。

10

【0016】

(負極活物質およびバインダ)

負極活物質は、少なくとも黒鉛を含む。すなわち、本開示の負極は、黒鉛を含む負極合材層を含む。黒鉛としては、塊状黒鉛、鱗片状黒鉛等の天然黒鉛、炭素前駆体を焼成処理して得られる人造黒鉛、あるいは、これらの黒鉛に粉碎、篩分け、プレス等の加工処理を施したものをを用いることができる。また、非晶質炭素による被覆処理を黒鉛に行ってもよい。負極活物質は、黒鉛以外の活物質を含んでもよく、たとえば珪素、酸化珪素、錫、酸化錫等をさらに含んでもよい。バインダは特に限定されるべきではない。バインダは、たとえばカルボキシメチルセルロース(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)等であってもよい。

20

【0017】

<非水電解液>

非水電解液は、非水溶媒、添加剤および支持塩を含む。非水溶媒は、少なくともDMEを含み、添加剤は、少なくともPSを含む。なお、非水電解液は非水溶媒としてDMEのみを含んでもよいし、DMEに加えてその他の非水溶媒を含んでもよい。その他の非水溶媒としては、たとえば、EC、EMC、DMC、DEC等の環状あるいは鎖状のカーボネートを用いてもよい。非水電解液は添加剤としてPSのみを含んでもよいし、PSに加えてその他の添加剤を含んでもよい。その他の添加剤としては、たとえばVC、シクロヘキサシルベンゼン(CHB)等を用いてもよい。支持塩は、たとえば、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)、テトラフルオロ硼酸リチウム(LiBF₄)等のLi塩でよい。Li塩の濃度は、たとえば、0.5~2.0mol/L程度でよい。

30

【0018】

非水電解液は、非水電解液中の総量に対して少なくとも20体積%以上のDMEを含む。非水電解液に含まれるDMEの含有量が20体積%未満の場合、非水電解液の電気伝導性の向上が期待されない場合がある。非水電解液に含まれるDMEの含有量の上限には特に制限は無いが、非水電解液に含まれるDMEの含有量の増加に伴い、DMEが黒鉛に共挿入されることを抑制することが困難となり、電池容量が低下する可能性がある。よって、非水電解液に含まれるDMEの含有量の上限は、非水電解液中の総量に対して、たとえば80体積%以下であってもよいし、70体積%以下であってもよいし、60体積%以下であってもよいし、50体積%以下であってもよいし、40体積%以下であってもよいし、30体積%以下であってもよい。

40

【0019】

非水電解液は、0.1mol/L以上0.6mol/L以下の濃度のPSを含む。すなわち、本開示の非水電解液は、DMEを20体積%以上、およびPSを0.1mol/L以上0.6mol/L以下含む。非水電解液中のPSの濃度が0.1mol/L未満の場合、非水電解液に含まれるPSの絶対量が少ないため、DMEおよびPSからなる混合被膜を作成することが困難になる傾向がある。非水電解液中のPSの濃度が0.6mol/Lを超える場合、非水電解液に含まれるDMEの量が20体積%未満となるおそれがある

50

。

【0020】

<正極>

正極は、正極集電体と、正極集電体の主面上に形成された正極合材層とを含む。正極集電体は、たとえばアルミニウム（Al）箔等であってもよい。正極集電体は、たとえば10～30μmの厚さを有してもよい。

【0021】

《正極合材層》

正極合材層は、正極活物質、導電材およびバインダを含む。正極合材層は、たとえば80～98重量%の正極活物質、1～15重量%以下の導電材および1～5重量%以下のバインダを含んでもよい。正極合材層は、たとえば100～200μmの厚さを有してもよい。

10

【0022】

(正極活物質、導電材およびバインダ)

正極活物質、導電材およびバインダは特に限定されるべきではない。正極活物質は、たとえば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NCM）、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等であってもよい。導電材は、たとえばアセチレンブラック（AB）、ファーネスブラック、気相成長炭素繊維（VGCF）、黒鉛等であってもよい。バインダは、たとえばポリフッ化ビニリデン（PVdF）、スチレンブタジエンラバー（SBR）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等であっ

20

【0023】

<セパレータ>

セパレータは、電気絶縁性の多孔質膜である。セパレータは、正極と負極とを電氣的に隔離する。セパレータは、たとえば5～30μmの厚さを有してもよい。セパレータは、たとえば多孔質ポリエチレン（PE）膜、多孔質ポリプロピレン（PP）膜等により構成され得る。セパレータは、多層構造を含んでもよい。たとえばセパレータは、多孔質PP膜、多孔質PE膜、および多孔質PP膜がこの順序で積層されることにより構成されていてもよい。セパレータは、その表面に耐熱層を含んでもよい。耐熱層は、耐熱材料を含む。耐熱材料としては、たとえばアルミナ等の金属酸化物粒子、ポリイミド等の高融点樹脂等が挙げられる。

30

【0024】

<電極群>

電極体は、正極と、負極と、正極と負極との間に設けられたセパレータとを有する。電極体は、たとえば円筒状の電極群としてもよい。

【0025】

<電池ケース>

電池ケースは、たとえば角形（扁平直方体）であってもよいし、円筒形であってもよいし、袋状であってもよい。たとえばアルミニウム（Al）、Al合金等の金属が電池ケースを構成する。ただし、電池ケースが所定の密閉性を有する限り、たとえば金属および樹脂の複合材が電池ケースを構成してもよい。金属および樹脂の複合材としては、たとえばアルミラミネートフィルム等が挙げられる。電池ケースは、外部端子、注液孔、ガス排出弁、電流遮断機構（CID）等を備えていてもよい。

40

【0026】

<電池準備工程>

電池準備工程では、未充電の電池が用意される。電池準備工程は、たとえば正極を準備する工程と、負極を準備する工程と、セパレータを準備する工程と、セパレータを挟んで、正極と負極とが互いに対向するように、正極、セパレータ、負極およびセパレータを積層し、さらに渦巻状に巻回することにより、円筒状の電極群を製造する工程と、電極群を電池ケースに収納する工程と、非水電解液を電池ケースに注入する工程と、電池ケースを

50

密閉する工程を含んでもよい。

【0027】

<初期充電工程>

初期充電工程では、上記電池準備工程で準備された未充電の電池に対して、初期充電が行われる。

【0028】

初期充電工程では、電池電圧が少なくとも2.5V～2.9Vの範囲において、狙いの電圧となるまで、所定の電圧刻みに所定の電流レートで複数回連続してCCCV充電（ステップ充電）が行われる。本明細書の「所定の電圧刻み」とは、0.05～0.2Vの電圧によって刻まれることが望ましく、「所定の電流レート」とは、0.01～0.3Cの電流レートであることが望ましい。電池電圧2.5V～2.9Vの範囲におけるステップ充電は少なくとも1回行われればよいが、初期充電工程において電池電圧が2.9Vに達した後、ステップ放電を行い、電池電圧を2.5Vまで下げた後、再度ステップ充電を行ってもよい。ステップ充電を複数回行うことにより、負極合材層に含まれる黒鉛に共挿入されたDMEの少なくとも一部を黒鉛から脱離させる効果、および黒鉛に共挿入されたDMEが、黒鉛のより内部に挿入されることを抑制する効果が増幅されるものと期待される。

10

【0029】

初期充電は、適度に低い電流レートにより実施されることが好ましい。ただし、電流レートが過度に低いと、処理に長時間を要するため、初期充電の電流レートは、例えば、0.1～1.0C程度である。また、初期充電工程の後に、電池を所定温度で所定期間静置することにより、電池のエージングが行われてもよい。

20

【実施例】

【0030】

以下、本開示の実施例が説明される。ただし以下の例は、特許請求の範囲を限定するものではない。

【0031】

<非水電解液二次電池の製造>

《実施例1》

1. 正極の製造

以下の材料が準備された。

正極活物質：NCM

導電材：AB

バインダ：PVdF

溶媒：N-メチル-2ピロリドン(NMP)

正極集電箔：Al箔(厚さ15μm)

30

【0032】

プラネタリミキサにより、NCM、AB、PVdFおよびNMPが混合された。これにより、ペースト状の正極合材(以下、「正極合材ペースト」と記載する)が調製された。正極合材ペーストの固形分組成は、質量比で「NCM：AB：PVdF=93：4：3」とされた。正極合材層用ペーストが正極集電体の表面に塗布され、乾燥された。これにより正極合材層が形成された。以上より、非水電解液二次電池用正極が形成された。正極は圧延され、帯状に裁断された。

40

【0033】

2. 負極の製造

以下の材料が準備された。

負極活物質：非晶質コート天然黒鉛

増粘材：CMC

バインダ：SBR

溶媒：水

負極集電箔：Cu箔(厚さ10μm)

50

ここで、本明細書の「非晶質コート天然黒鉛」とは、天然黒鉛に、非晶質炭素による被覆処理を施したものを意味する。

【0034】

攪拌装置の攪拌槽に、非晶質コート球形化天然黒鉛、CMC、SBRおよび水を投入し、攪拌することにより、ペースト状の負極合材（以下、「負極合材ペースト」と記載する）が調製された。負極合材ペーストにおいて固形分の配合は、質量比で「非晶質コート天然黒鉛：CMC：SBR＝98：1：1」とされた。負極合材層用ペーストが負極集電体の表面に塗布され、乾燥された。これにより負極合材層が形成された。以上により、非水電解液二次電池用負極が形成された。負極は圧延され、帯状に裁断された。

【0035】

3．非水系電解液の準備

以下の組成を有する電解液が準備された。

溶媒組成：[EC：DMC：EMC：DME＝3：1：3：3（体積比）]

支持塩：LiPF₆（1.1mol/L）

添加剤：PS（0.28mol/L）

【0036】

4．電池準備工程

帯状の正極、帯状の負極および帯状のセパレータ（ポリエチレン多孔質膜）がそれぞれ準備された。正極、セパレータ、負極、セパレータの順で積層された。これにより電極群が構成された。さらに、正極集電板、電極群、負極集電板の順で積層され、正極集電板および負極集電板に端子がそれぞれ接続された。電極群がラミネートフィルムからなる電池ケースに収納された。電池ケースに非水電解液が注入され、電池ケースが密閉された。以上より、電池が組み立てられ、未充電の電池が準備された。

【0037】

5．初期充電工程

未充電の電池に対して、図1に示すような条件で初期充電工程を行った。最初のCCCV充電の条件は以下の通りである。

CC電流：0.1C、CV電圧：2.0V、終止電流：0.01C。

【0038】

2.0Vまで充電された電池に対して、電池電圧が3.0Vとなるまでステップ充電を行った。終止電流は同様に0.01Cとした。なお、当該ステップ充電においては、電圧は0.1V刻みとし、電流レートは0.1Cとした。以下のステップ充電においても同様である。

【0039】

ステップ充電にて3.0Vまで充電された電池に対して、CCCV充電を行った。CCCV充電の条件は以下の通りである。

CC電流：0.7C、CV電圧：4.1V、終止電流：0.01C。

【0040】

以上により、本開示に係る電池を得た。4.1Vに充電された本開示に係る電池は、その後60分において1日間エージングされた。以上により、表1に記載の実施例1に係る電池を得た。電池は、ラミネート形状（幅60mm、長さ90mm、厚み2.5mm）である。電池は、3.0～4.1Vの電圧範囲で28mAhの容量を有するように設計されている。

【0041】

<実施例2>

以下に説明するように、図2に示すような条件で初期充電工程を行ったことを除いては、実施例1と同様に電池が製造された。

【0042】

組み立てられた未充電の電池に対して、最初のCCCV充電を行った。最初のCCCV充電の条件は以下の通りである。

10

20

30

40

50

CC電流：0.1C、CV電圧：2.5V、終止電流：0.01C。

【0043】

2.5Vまで充電された電池に対して、電池電圧が2.9Vとなるまで1回目のステップ充電を行った。

【0044】

1回目のステップ充電にて2.9Vまで充電された電池に対して、電池電圧が2.5Vとなるまで1回目のステップ放電を行った。なお、当該ステップ放電においては、電圧は0.1V刻みとし、電流レートは0.1Cとした。以下のステップ放電においても同様である。

【0045】

1回目のステップ放電にて2.5Vまで放電された電池に対して、電池電圧が2.9Vとなるまで2回目のステップ充電を行った。

【0046】

2回目のステップ充電にて2.9Vまで充電された電池に対して、電池電圧が2.5Vとなるまで2回目のステップ放電を行った。

【0047】

2回目のステップ放電にて2.5Vまで放電された電池に対して、電池電圧が2.9Vとなるまで3回目のステップ充電を行った。

【0048】

3回目のステップ充電にて2.9Vまで充電された電池に対して、CCC V充電を行った。CCC V充電の条件は以下の通りである。

CC電流：0.7C、CV電圧：4.1V、終止電流：0.01C。

【0049】

<実施例3>

下記表1に示すように、非水系電解液に含まれるPSの濃度を変更したことを除いては、実施例1と同じ製造方法により電池が製造された。

【0050】

<比較例1>

添加剤を用いないこと、および組み立てられた未充電の電池に対して、図3に示すような条件で初期充電工程を行ったことを除いては、実施例1と同様に電池が製造された。CCC V充電の条件は以下の通りである。

CC電流：0.7C、CV電圧：4.1V、終止電流：0.01C。

【0051】

<比較例2>

組み立てられた未充電の電池に対して、図3に示すような条件で初期充電工程を行ったことを除いては、実施例1と同様に電池が製造された。CCC V充電の条件は以下の通りである。

CC電流：0.7C、CV電圧：4.1V、終止電流：0.01C。

【0052】

<比較例3>

組み立てられた未充電の電池に対して、図4に示すように、最初に0.1Cの電流値によって、電池電圧が3.4Vに充電されるまで定電流充電を行い、3.4Vまで充電された電池に対して、CCC V充電を行ったことを除いては、実施例1と同様に電池が製造された。CCC V充電の条件は以下の通りである。

CC電流：0.7C、CV電圧：4.1V、終止電流：0.01C。

【0053】

<比較例4>

下記表1に示すように、添加剤をVCとしたことを除いては、実施例1と同様に電池が製造された。

【0054】

10

20

30

40

50

< 比較例 5 >

以下に説明するように、図 5 に示すような条件で初期充電工程を行ったことを除いては、実施例 1 と同様に電池が製造された。

【 0 0 5 5 】

組み立てられた未充電の電池に対して、1 回目の C C C V 充電を行った。1 回目の C C C V 充電の条件は以下の通りである。

C C 電流：0 . 1 C、C V 電圧：2 . 9 V、終止電流：0 . 0 1 C。

【 0 0 5 6 】

2 . 9 V まで充電された電池に対して、1 回目の C C C V 放電を行った。1 回目の C C C V 放電の条件は以下の通りである。

C C 電流：0 . 1 C、C V 電圧：2 . 5 V、終止電流：0 . 0 1 C。

【 0 0 5 7 】

2 . 5 V まで放電された電池に対して、1 回目の C C C V 充電と同様の条件で、2 回目の C C C V 充電を行った。

【 0 0 5 8 】

2 . 9 V まで充電された電池に対して、1 回目の C C C V 放電と同様の条件で、2 回目の C C C V 放電を行った。

【 0 0 5 9 】

2 . 5 V まで放電された電池に対して、1 回目の C C C V 充電と同様の条件で、3 回目の C C C V 充電を行った。

【 0 0 6 0 】

2 . 9 V まで充電された電池に対して、4 回目の C C C V 充電を行った。4 回目の C C C V 充電の条件は以下の通りである。

C C 電流 0 . 7 C、C V 電圧 4 . 1 V、終止電流：0 . 0 1 C。

【 0 0 6 1 】

< 初期容量測定試験 >

初期充電工程を経た各実施例および比較例に係る電池に対して、以下の条件で C C C V 放電を行って、初期容量 [A h] を測定した。結果は下記表 1 の「初期容量」の欄に示されている。下記表 1 中、「初期容量」に示される値は、比較例 3 の初期容量を 1 0 0 % とし、その他の実施例および比較例の電池容量を相対評価したものである。初期容量の値

C C C V 放電条件：C C 電流値 0 . 7 C、C V 電圧 3 . 0 V、終止電流 0 . 0 1 C。

【 0 0 6 2 】

< 高温保存試験 >

初期容量測定試験を経た各実施例および比較例に係る電池に対して、以下の条件で C C C V 充電を行い、2 5 °C において電池の S O C を 1 0 0 % に調整した。6 0 °C に設定された恒温槽内で電池を 7 日間保存した。7 日後、電池を取り出し、初期容量と同様に高温保存後容量を測定した。高温保存後容量を初期容量で除することにより、高温保存後容量維持率を算出した。結果は表 1 の「高温保存後容量維持率」の欄に示されている。高温保存後容量維持率の値が大きいほど、高温保存試験後の電池容量維持率が大きいことを示す。

C C C V 充電条件：C C 電流値 0 . 7 C、C V 電圧 4 . 1 V、終止電流 0 . 0 1 C。

【 0 0 6 3 】

< 初期 I V 抵抗測定試験 >

初期状態の各実施例および比較例に係る電池に対して、I V 抵抗測定試験を行った。初期状態の各実施例および比較例に係る電池を温度 2 5 °C の環境下で充電を行い、S O C 5 0 % の充電状態に調整した。その後、2 5 °C において 5 C の電流で 1 0 秒間のパルス充電を行い、充電開始から 1 0 秒後の電圧上昇量から I V 抵抗値 (m Ω) が算出された。結果は下記表 1 に示されている。下記表 1 中、「I V 抵抗」に示される値は、比較例 3 の初期 I V 抵抗値を 1 0 0 % とし、その他の実施例および比較例の I V 抵抗値を相対評価した

10

20

30

40

50

ものである。値が小さい程、初期 I V 抵抗値が小さいことを示している。

【 0 0 6 4 】

【表 1】

	電解質組成							評価結果				
	溶媒			塩	添加剤		初期容量	IV 抵抗	高温保存後 容量維持率			
	EC	DMC	EMC		DME	LiPF ₆				PS	VC	
	EC : DMC : EMC : DME (体積比)						mol/L	mol/L	mol/L			
実施例 1	3	1	3	3	1.1	0.28	-		103	94	93	
実施例 2	3	1	3	3	1.1	0.28	-		105	92	94	
実施例 3	3	1	3	3	1.1	0.56	-		104	97	93	
比較例 1	3	1	3	3	1.1	-	-		40	144	19	
比較例 2	3	1	3	3	1.1	0.28	-		77	97	61	
比較例 3	3	1	3	3	1.1	0.28	-		100	100	89	
比較例 4	3	1	3	3	1.1	-	0.28		94	100	69	
比較例 5	3	1	3	3	1.1	0.28	-		100	101	89	

【 0 0 6 5 】

< 結果 >

上記表 1 に示されるように、実施例 1 ~ 3 は比較例 1 ~ 5 と比較して、初期容量が優れ

10

20

30

40

50

ており、かつ、高温保存後容量保持率についても優れていた。したがって、DMEを含む非水電解液を用いた際において、DMEの負極への共挿入が抑制され、電池容量の低下が抑制された、電池の製造方法を提供されることが理解される。また、実施例1～3は比較例1～5と比較して、初期I V抵抗値が小さいことも確認された。

【0066】

実施例1～3と比較例2、3および5との比較から、仮にDMEを20体積%以上、およびPSを0.1mol/L以上0.6mol/L以下含む非水電解液を用いたとしても、初期充電工程で2.5V～2.9Vの範囲においてステップ充電を行わなければ、初期容量および高温保存後容量維持率が実施例に劣ることが示された。実施例1～3においては、2.5V～2.9Vの範囲において、ステップ充電を行っているため、負極合材層に含まれる黒鉛に共挿入されたDMEの一部を黒鉛から脱離させると共に、DMEが黒鉛のより内部に挿入されることが抑制されたものと考えられる。

10

【0067】

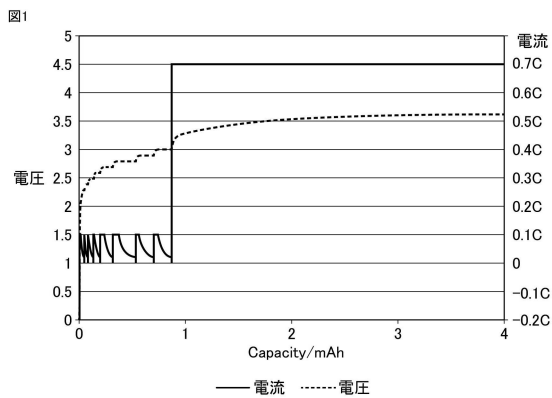
実施例1～3と比較例1および4との比較から、添加剤としてPSを用いることにより、優れた初期容量および高温保存後容量保持率を有する電池が得られることが示された。また、実施例1～3は比較例1および4と比較して、初期I V抵抗値も小さかった。添加剤としてPSを用いることにより、DMEおよびPSからなる、低抵抗な混合被膜が負極に形成されるとともに、当該混合被膜によりDMEの黒鉛への共挿入が抑制されたものと考えられる。

20

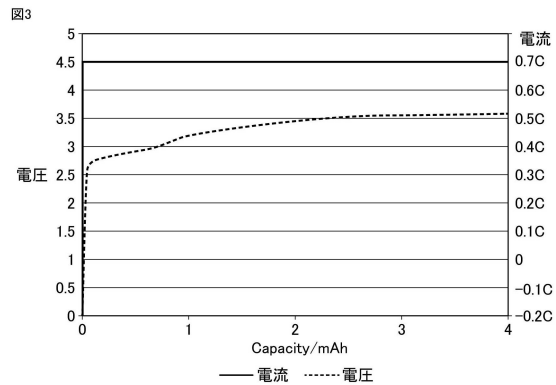
【0068】

上記の実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではない。特許請求の範囲によって定められる技術的範囲は、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含む。

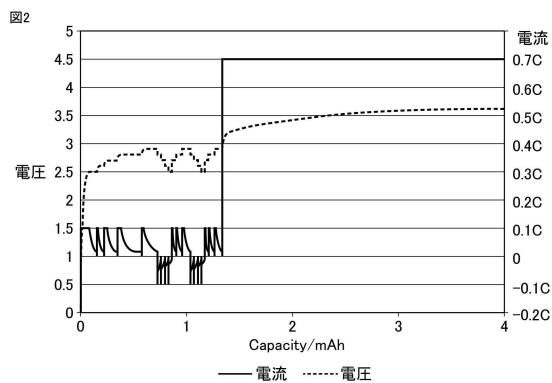
【図1】



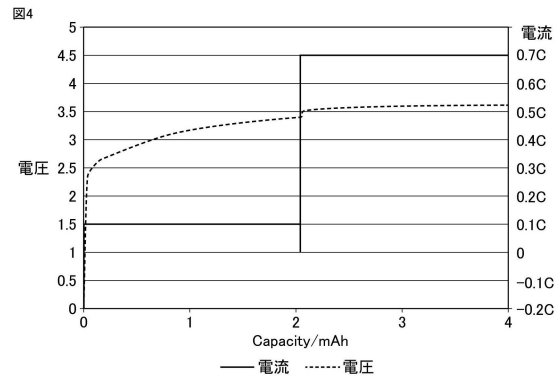
【図3】



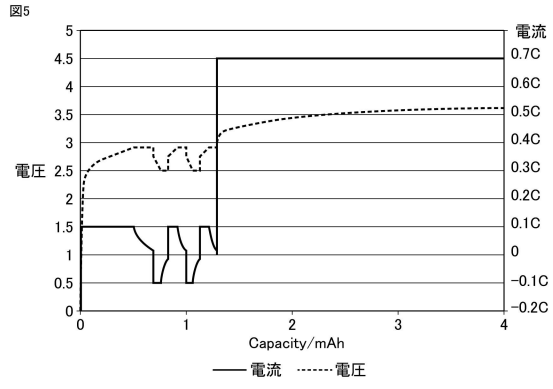
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	4/525	(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	4/58	(2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z

審査官 井原 純

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 1 0 4 9 3 3 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 4 - 0 4 7 4 1 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 3 2 5 9 8 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 1 4 9 2 1 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 1 2 2 6 5 7 (J P , A)
 村山正樹 ほか, 黒鉛負極ハーフセル対照試験による充放電条件の探索と、その全固体ポリマー二次電池への適用, 三重県工業研究所 研究報告, 2 0 1 3 年, No.37, pp.1-9, 特に図1,4を参照。

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2