

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6128398号
(P6128398)

(45) 発行日 平成29年5月17日(2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日(2017.4.21)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-266675 (P2014-266675)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成26年12月26日(2014.12.26)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2016-126909 (P2016-126909A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成28年7月11日(2016.7.11)	(74) 代理人	100117606
審査請求日	平成28年3月15日(2016.3.15)		弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100121186
			弁理士 山根 広昭
		(72) 発明者	高畑 浩二
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		審査官	▲辻▼ 弘輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を含む正極活物質層を備える正極と、
負極活物質を含む負極活物質層を備える負極と、
非水電解質と、
を有する非水電解質二次電池であって、
前記正極活物質は、リチウム複合酸化物を含み、
前記負極活物質は皮膜を備え、当該皮膜はオキサラト錯体化合物由来の成分とN - メチル - 2 - ピロリドン由来の成分とを含み、
前記非水電解質二次電池の内部にはタングステンを含み、単位容量あたりの前記タングステンの含有量は0 . 0 0 4 8 g / A h以上0 . 0 0 7 8 g / A h以下であり、
少なくとも電池構築時において、前記タングステンの全量が前記リチウム複合酸化物の構成元素の一つとして含まれている、非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記正極活物質層がN - メチル - 2 - ピロリドンを含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記正極活物質のDBP吸油量が、32ml / 100g以上43ml / 100g以下である、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記リチウム複合酸化物が、構成元素としてニッケルとコバルトとマンガンとをさらに有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記非水電解質が、オキサラト錯体化合物として、リチウムビスオキサレートボレート (LiBOB) およびリチウムジフルオロビスオキサレートホスフェート (LPFO) のうち少なくとも一方を含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関する。より詳しくは、負極活物質に皮膜を備える非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池等の非水電解質二次電池では、耐久性の向上等を目的として、非水電解質に皮膜形成剤を含ませることがある。このような電池では、典型的には初回の充電時に上記皮膜形成剤が電氣的に分解 (典型的には還元分解) される。そして、負極活物質の表面に安定な皮膜が形成される。これにより、電池使用時における非水電解質の分解を抑制することができ、耐久性を向上することができる。

これに関連する先行技術文献として特許文献 1 が挙げられる。特許文献 1 には、皮膜形成剤としてオキサラト錯体化合物を用いることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2013 - 089445 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、例えば 10 年程度の長期耐久性を考慮すると、特許文献 1 の技術にはいまだ改善の余地があった。このため、本発明者は鋭意検討を重ね、長期耐久性のより向上した非水電解質二次電池を創出した。すなわち、正極活物質を含む正極活物質層を備える正極と、負極活物質を含む負極活物質層を備える負極と、非水電解質と、を有する非水電解質二次電池であって、上記負極活物質は皮膜を備え、当該皮膜がオキサラト錯体化合物由来の成分と N - メチル - 2 - ピロリドン由来の成分とを含む非水電解質二次電池を創出した。

【0005】

この電池について本発明者が更なる評価検討を行った結果、負極活物質に上記皮膜を備える背反として、充電深度 (State of Charge: SOC) の低い状態で内部抵抗が増大することが判明した。このため、本発明者は、上記技術を、例えばプラグインハイブリッド自動車に搭載される電池のように低 SOC 領域 (例えば SOC が 25% 以下の領域) において急速充放電を繰り返す態様で使用される電池に適用する場合には、抵抗をより低減する必要があると考えた。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、負極活物質に皮膜を備える電池であって、低 SOC 領域における抵抗が低減された非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明により、正極活物質を含む正極活物質層を備える正極と、負極活物質を含む負極活物質層を備える負極と、非水電解質と、を有する非水電解質二次電池が提供される。上記負極活物質は皮膜を備える。当該皮膜はオキサラト錯体化合物由来の成分と N - メチル

10

20

30

40

50

- 2 - ピロリドン由来の成分とを含む。上記非水電解質二次電池の内部にはタングステンを
含む。単位容量あたりの上記タングステンの含有量は 0.0048 g/Ah 以上 0.0078 g/Ah 以下である。

【0007】

かかる電池では、負極活物質に上記2種類の成分を含む混合皮膜を備えることで、非水
電解質の分解を高度に抑制することができる。また、電池内に上記割合のタングステンを
含むことで、タングステンを含まない場合と比べて低SOC領域での抵抗を低減すること
ができる。例えばSOC25%におけるIV抵抗が38mΩ以下の電池を安定的に実現す
ることができる。その結果、低SOC領域において優れた入出力特性を実現することがで
きる。

10

【0008】

ここに開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、上記正極活物質層がN-メ
チル-2-ピロリドン(以下、NMPということがある。)を含む。これによって、より
優れた耐久性(例えば高温保存特性)を実現することができる。

【0009】

なお、本明細書において「N-メチル-2-ピロリドンを含む」とは、電池作製時に少
なくとも意図的にN-メチル-2-ピロリドンを含有させたことを意味する。例えば、正
極活物質層を形成するにあたり溶媒として用いたN-メチル-2-ピロリドンを完全には
除去しきらずに、敢えて(積極的に)正極活物質層内に残存させることをいう。より具体
的には、非水電解質二次電池において、正極活物質層の単位質量あたりのN-メチル-2
-ピロリドンの含有量Aが5ppm以上、好ましくは10ppm以上、より好ましくは2
0ppm以上、例えば50ppm以上、100ppm以上であることをいう。

20

【0010】

ここに開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、上記正極活物質のDBP吸
油量が、 32 ml/100g 以上 43 ml/100g 以下である。これによって、低SOC
領域における抵抗を高いレベルで低減することができる。したがって、本発明の効果が
より良く発揮される。

【0011】

ここに開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、上記正極活物質が、構成元
素としてリチウムとニッケルとコバルトとマンガンとタングステンを有するリチウム複
合酸化物を含む。タングステンを正極活物質の構成元素として含むことにより、当該正極
活物質の抵抗を低減する効果がある。このため、本発明の効果がより良く発揮される。

30

【0012】

ここに開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、上記非水電解質が、オキサ
ラト錯体化合物として、リチウムビスオキサレートボレート(LiBOB)およびリチウ
ムジフルオロビスオキサレートホスフェート(LPFO)のうち少なくとも一方を含む。
これにより、電池使用時に予期しない負極活物質の割れや負極活物質層の剥がれ等の事
態が生じた場合にも、露出した負極活物質の表面に新たな皮膜を形成することができる。
このため、より高い耐久性を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0013】

【図1】本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の断面構造を示す模式図である。

【図2】IV抵抗と単位容量あたりのタングステン量Wとの関係を示すグラフである。

【図3】IV抵抗とDBP吸油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】

【0014】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、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。

50

【 0 0 1 5 】

< 非水電解質二次電池 >

ここに開示される非水電解質二次電池は、(a) 正極と(b) 負極と(c) 非水電解質とを有する。典型的には、上記(a) ~ (c) に加えて、(d) 上記正極と上記負極を絶縁する絶縁層(セパレータ) を備える。

【 0 0 1 6 】

< 電池内のタングステン量 >

ここに開示される非水電解質二次電池は、単位容量あたりのタングステン含有量が 0 . 0 0 4 8 g / A h 以上 0 . 0 0 7 8 g / A h 以下である。

タングステン含有量が 0 . 0 0 4 8 g / A h 以上(例えば 0 . 0 0 5 g / A h 以上) であると、本発明の効果(低 S O C 領域における抵抗低減の効果) がより良く発揮される。 10

また、タングステン含有量が 0 . 0 0 7 8 g / A h 以下(例えば 0 . 0 0 7 g / A h 以下、好ましくは 0 . 0 0 6 7 g / A h 以下) であると、充放電時の電荷担体イオンの移動がスムーズに行われる。換言すれば、電池内のタングステンによって電荷担体イオンの移動が阻害されることを抑制できる。例えば、活物質への電荷担体イオンの吸蔵や、活物質からの電荷担体イオンの放出がより容易になる。このため、入出力特性をより向上することができる。

【 0 0 1 7 】

なお、タングステンは電池系内であればどこに存在していてもよい。典型的な態様では非水電解質と接触する部位に存在する。例えば、上記(a) ~ (d) のうちの少なくとも 1 つの電池構成部材に存在し得る。 20

また、電池系内に含まれるタングステンの態様も特に限定されない。例えば、活物質(例えば正極活物質) の構成元素の一つとして含まれていてもよいし、一種の添加剤として、酸化タングステン($W O_2$ 、 $W O_3$)、硫化タングステン($W S_2$)、窒化タングステン($W N_2$) 等の形態で固形分として活物質層内に含まれていてもよい。さらに、非水電解質に含まれる態様にあつては、タングステンイオンやタングステン錯体の形態であり得る。

【 0 0 1 8 】

なお、本明細書において「単位容量あたりのタングステン含有量」とは、非水電解質二次電池に含まれるタングステンの質量(g) の合計を電池の初期容量(A h) で除した値をいう。 30

非水電解質二次電池に含まれるタングステンの質量(g) の合計は、各構成部材(典型的には上記(a) ~ (d)) に含まれるタングステンの質量(g) の和によって求められる。各構成部材に含まれるタングステンの量は、例えば、従来公知の誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma : I C P) 分析によって測定することができる。

電池の初期容量(A h) は、電池を構築した後の初回の充放電試験から求めることができる。具体的には、先ず一般的な手順で電池を構築する。次に、25 の温度環境下で、正負極端子間の電圧が 4 . 1 V に到達するまで 1 / 3 C の定電流で充電(C C 充電) する。次に、10 分間休止する。次に、正負極端子間の電圧が 3 . 0 V に到達するまで 1 / 3 C の定電流で放電(C C 放電) し、続いて合計の放電時間が 1 . 5 時間となるまで定電圧で放電(C V 放電) する。このときの C C C V 放電容量(積算容量) を、電池の初期容量(A h) とする。 40

【 0 0 1 9 】

< (a) 正極 >

正極は、正極活物質層を備える。正極は、典型的には、正極集電体と当該正極集電体上に固着された正極活物質層とを備える。正極活物質層は正極活物質を含む。

正極集電体としては、導電性の良好な金属(例えばアルミニウム、ニッケル等) からなる導電性部材が好適である。

【 0 0 2 0 】

正極活物質としては、非水電解質二次電池の正極活物質として使用し得ることが知られ 50

ている材料を1種または2種以上適宜採用し得る。一好適例として、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のリチウム複合酸化物が挙げられる。なかでも、熱安定性やエネルギー密度を向上する観点から、構成元素として少なくともリチウム(Li)とニッケル(Ni)とコバルト(Co)とマンガン(Mn)とを含むリチウムニッケルコバルトマンガ複合酸化物が好ましい。かかる複合酸化物は、層状構造を有する。

【0021】

好適な一態様では、上記リチウムニッケルコバルトマンガ複合酸化物が、構成元素としてさらにタングステン(W)を含んでいる。換言すれば、正極活物質として、構成元素としてリチウムとニッケルとコバルトとマンガとタングステンとを有するリチウム複合酸化物が好ましい。

10

本発明者の検討によれば、Ni、Co、Mnのうち少なくとも1種の遷移金属サイトをWで一部置換することによって、上記層状構造に「乱れ」が生じる。つまり、層状構造の一部の層間距離が広がる。これによって、電荷担体イオンの吸蔵放出がよりスムーズに行われるようになる。その結果、正極の抵抗を低減することができる。したがって、低SOC領域においてより優れた入出力特性を実現することができる。

【0022】

好適な一態様では、上記リチウムとニッケルとコバルトとマンガとタングステンとを有するリチウム複合酸化物が、次の一般式： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{W}_A\text{O}_2$ (I)；で表される。

20

上記一般式(I)において、 x 、 y 、 z 、 A は、 $0.3 < x < 0.7$ (例えば $0.3 < x < 0.5$)、 $0.1 < y < 0.4$ (例えば $0.2 < y < 0.4$)、 $0.1 < z < 0.4$ (例えば $0.1 < z < 0.3$)、 $0.0005 < A < 0.02$ 、 $0 < A < 0.02$ (例えば $0.0005 < A < 0.01$)、および $x + y + z + A = 0.9 \sim 1.1$ 、典型的には $x + y + z + A = 1$)を満たす値である。また、 A は、 $-0.05 < A < 0.2$ (例えば $0 < A < 0.2$)で電荷中性条件を満たすように定まる値である。また、 $A < 0$ のとき、 A は、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)およびタンタル(Ta)からなる群から選択される1種

30

または2種以上の元素である。なかでも、Zrを含むことが好ましい。

なお、一般式(I)では酸素(O)の組成比を2と示しているが、この数値は厳密に解釈されるべきではなく、多少の組成の変動(例えば $1.95 \sim 2.05$ の範囲に包含されること)を許容し得るものである。

【0023】

正極活物質の性状は特に限定されないが、典型的には粒子状である。正極活物質の平均粒径は、通常 $0.5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 程度、典型的には $1 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ 程度、例えば $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であるとよい。なお、本明細書において「平均粒径」とは、一般的なレーザー回折・光散乱法に基づく体積基準の粒度分布において、粒径が小さい微粒子側から累積頻度50体積%に相当する粒径(D_{50} 、メジアン径ともいう。)をいう。

40

【0024】

好適な一態様では、正極活物質のDBP吸油量が $20 \text{ml} / 100 \text{g}$ 以上、例えば $25 \text{ml} / 100 \text{g}$ 以上、特には $32 \text{ml} / 100 \text{g}$ 以上である。これによって、非水電解質との親和性を向上させることができ、非水電解質との界面における抵抗をより低く抑えることができる。そのため、低SOC領域においてより優れた入出力特性を実現することができる。

他の好適な一態様では、正極活物質のDBP吸油量が $50 \text{ml} / 100 \text{g}$ 以下、例えば $47 \text{ml} / 100 \text{g}$ 以下、特には $43 \text{ml} / 100 \text{g}$ 以下である。正極活物質層の空隙率が等しい場合、正極活物質の吸油量が多いほど正極活物質(二次粒子)内の空間が広くなり、二次粒子間の間隙が狭くなる傾向がある。上記DBP吸油量の上限を満たすことで、

50

正極活物質層内（二次粒子間）に好適な空間を適切に確保することができる。その結果、電荷担体イオンの移動がより円滑になり、充放電時の反応抵抗を一層低減することができる。

なお、本明細書において「DBP吸油量」とは、試薬液体としてDBP（ジブチルフタレート）を使用し、JIS K 6217-4（2008）に準拠して測定した値をいう。

【0025】

上記DBP吸油量の範囲を好適に満たす正極活物質の一例として、殻部と、その内部に形成された中空部と、を有する中空粒子が挙げられる。中空粒子は、上記中空部に非水電解質を溜めこむことができる。このため、非水電解質との馴染みがよく、低SOC領域において低抵抗を実現する観点から好適である。また、急速充放電を繰り返した場合でも正極活物質層で「液枯れ」が生じ難い利点もある。このような中空構造の化合物は、市販品を購入しても良く、あるいは従来公知の方法で製造することもできる。

10

【0026】

中空粒子の殻部は、上述の正極活物質材料（例えばリチウム複合酸化物）で構成される。殻部は、典型的には、一次粒子が球殻状に集合した形態を有する。好適な一態様では、殻部は、その断面の電子顕微鏡（例えばSEM（Scanning Electron Microscope））観察画像において、一次粒子が環状（数珠状）に連なった形態を有する。

【0027】

中空粒子の中空部は、当該粒子をランダムな位置で切断した断面観察画像において、粒子全体の見かけの断面積のうち5%以上の割合を占めることが好ましい。好適な一態様では、中空粒子全体に占める中空部の割合が、概ね20%以上、典型的には30%以上、例えば40%以上である。これにより、上述の抵抗低減の効果をより高いレベルで発揮することができる。また、中空粒子全体に占める中空部の割合は、概ね85%以下、典型的には80%以下、例えば70%以下であるとよい。これにより、中空粒子および当該中空粒子を含む正極活物質層の機械的耐久性を向上することができる。

20

なお、中空粒子全体に占める中空部の割合は、例えば以下のようにして把握することができる。まず、上記中空粒子を含む測定対象（例えば正極活物質層）を適当な樹脂で包埋して、切断（あるいは研磨）する。これにより、中空粒子の断面を出す。次に、その断面を電子顕微鏡観察する。次に、得られた観察画像を色調あるいは濃淡の違いによって殻部と中空部とに分ける。次に、中空粒子の見かけ上の総断面積 S_T と、中空部の断面積 S_h とを求める、そして、これら面積の比（ S_h / S_T ）から中空部の占める割合（%）を把握することができる。

30

【0028】

正極活物質層は、上述の正極活物質に加えて、その他の任意成分（例えばバインダや導電材等）を含み得る。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や、ポリエチレンオキサイド（PEO）等のポリアルキレンオキサイドを好適に採用し得る。導電材としては、例えば、アセチレンブラックやケッチェンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛、炭素繊維等の炭素材料を好適に採用し得る。

【0029】

好適な一態様では、正極活物質層がNMPを含む。正極活物質層の単位質量あたりのN-メチル-2-ピロリドンの含有量Aは5ppm以上、好ましくは10ppm以上、より好ましくは20ppm以上、例えば50ppm以上、100ppm以上であるとよい。また、好適な他の一態様では、Aは350ppm以下、好ましくは300ppm以下、より好ましくは250ppm以下、例えば200ppm以下、150ppm以下であるとよい。これによって、より優れた耐久性（例えば高温保存特性）を実現することができる。したがって、耐久性と優れた入出力特性とをより高いレベルで兼ね備えることができる。

40

【0030】

なお、正極活物質層に含まれるNMPは、次のように求めることができる。例えば、まず、正極活物質層を所定の大きさに切り出して測定試料を用意する。次に、この測定試料

50

を適当な溶媒（例えばアセトン）中に浸漬させて、溶媒中にNMP成分を抽出する。次に、この抽出液をGC-MS（Gas Chromatography-Mass Spectrometer）で定量分析する。そして、得られた定量値（g）を測定に供した正極活物質層の質量（固形分量。単位はg。）で除す。これにより、正極活物質層の単位質量あたりのNMPの含有量（ppm）を求めることができる。

【0031】

正極にはタングステンが含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。

好適な一態様では、正極活物質層にタングステンを含む。典型的には、正極活物質が一構成元素としてタングステンを含む。正極に含まれるタングステンの量は特に限定されないが、例えば、電池内に含まれるタングステンの全量を100%としたときに、正極に含まれるタングステンの割合が概ね50%以上、典型的には70%以上、例えば90%以上であるとよい。これにより、正極と非水電解質との界面抵抗がより効果的に低減され得る。その結果、本発明の効果がより良く発揮され、低SOC領域における抵抗を一層低減することができる。

10

好適な他の一態様では、正極活物質の厚み方向の全体にわたって略均質にタングステンを含む。これにより、本発明の効果をより安定的に発揮することができる。

【0032】

<(b)負極>

負極は負極活物質層を備える。負極は、典型的には、負極集電体と当該負極集電体上に固着された負極活物質層とを備える。負極活物質層は負極活物質を含む。

20

負極集電体としては、導電性の良好な金属（例えば銅、ニッケル等）からなる導電性部材が好適である。

【0033】

負極活物質としては、非水電解質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材料を1種または2種以上適宜採用し得る。一好適例として、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）、これらを組み合わせた構造を有する炭素材料（例えば非晶質コート黒鉛）等が挙げられる。なかでも、エネルギー密度の観点から、黒鉛が全質量の50%以上を占める黒鉛系材料を好ましく用いることができる。一般に、黒鉛系材料は結晶性が高くエッジ面と呼ばれる反応活性の高い部分が発達している。このため、非水電解質の分解を促進することがある。したがって、本発明が特に効果を奏する。

30

【0034】

ここに開示される技術では、負極活物質が皮膜を備える。かかる皮膜はオキサラト錯体化合物由来の成分とNMP由来の成分とを含む。すなわち、負極活物質の皮膜は、オキサラト錯体化合物由来の成分として、例えば、リチウムイオン（ Li^+ ）、シュウ酸イオン（ $C_2O_4^{2-}$ ）、ホウ素（B）および/またはリン（P）を含み得る。例えば、電池構築時にオキサラト錯体化合物としてLiBOBを用いる場合、上記皮膜は、配位数が3のホウ素（ B^{3+} ）、 Li^+ 、 $B(C_2O_4)^+$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 COO^- 等の成分を含み得る。また、負極活物質の皮膜は、NMP由来の成分として、例えば、カルボニル基（ $C(=O)^-$ ）や窒素（N）を含み得る。

40

かかる皮膜によって、負極活物質（典型的には黒鉛系材料）の表面が安定化される。これによって、例えば長期間充放電サイクルを繰り返したり、高温等の過酷な環境下に曝したりした場合であっても、非水電解質の還元分解を高度に抑制することができる。その結果、優れた長期耐久性を実現することができる。

【0035】

この耐久性向上の作用効果は、皮膜内に上記2つの成分（オキサラト錯体化合物由来の成分とNMP由来の成分）を含むことによって達成されるものである。したがって、例えばオキサラト錯体化合物およびNMPのうちいずれか一方に由来する成分のみを含むことでは本発明の効果が得られない。それどころか、かえって耐久性が悪化することさえあり得る。

50

【0036】

なお、負極活物質の皮膜が上記2つの成分を含むことは、例えば負極活物質表面の皮膜分析によって把握し得る。具体的には、先ず、不活性雰囲気下で電池を解体して、負極を取り出す。この負極を適当な溶媒（例えばEMC）で洗浄した後、適当な大きさに切り出して測定試料を採取する。次に、表面の皮膜成分を適切な溶媒で抽出する。次に、かかる抽出液をGC-MS、LC-MS（Liquid Chromatography-Mass Spectrometer）、IC（Ion Chromatography）、XAFS（X-ray Absorption Fine Structure）、ICP-AES（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry）等の手法によって分析する。これらの分析手法は、測定対象とする元素種等に応じて適宜選択すればよい。そして、オキサラト錯体化合物およびNMPの分解物に起因する化学種を定性・定量することによって把握することができる。

10

【0037】

負極活物質層は、上述の負極活物質に加えてその他の任意成分（例えばバインダや増粘剤等）を含み得る。バインダとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）等のゴム類や、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等を好適に採用し得る。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）やメチルセルロース（MC）等のセルロース類を好適に採用し得る。さらに、本発明の効果を著しく損なわない限りにおいて、その他の各種添加剤（例えば分散剤、導電材等）を用いることもできる。

【0038】

負極にはタングステンが含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。

20

好適な一態様では、負極活物質層にタングステンを含む。タングステンは金属元素であるので、例えば、電池構築時において負極以外（例えば正極活物質層等）に含まれる場合でも、電池に電圧を印加すると電気的に負極に引き寄せられることがある。このため、一好適例では、負極活物質層の厚み方向の表面にタングステンが偏在（析出）し得る。

本発明者の検討によれば、負極にタングステンを含むことで、上記皮膜を改質する効果があると考えられる。そのメカニズムは不明であるが、例えばタングステンが一種の触媒として作用して、上述の2つの成分（オキサラト錯体化合物由来の成分とNMP由来の成分）を含む混合皮膜の一部を分解することが考えられる。その結果、上記混合皮膜を、高耐久と低抵抗とを兼ね備えた良質な皮膜へと改質し得ると考えられる。この効果は、負極活物質層の表面にタングステンが偏在する場合により良く発揮され得る。以上の通り、負極活物質層にタングステンを含むことで、低SOC領域における抵抗を一層低減し得る。

30

【0039】

< (c) 非水電解質 >

非水電解質は、典型的には常温（例えば25）において液状を呈する。つまり、非水電解液である。好ましくは、使用温度域内（例えば-30 ~ +60）において、常に液状を呈する。非水電解質としては、非水溶媒中に支持塩を含有させたものを好適に採用し得る。支持塩としては、一般的な非水電解質二次電池の支持塩として使用し得ることが知られている各種の化合物を1種または2種以上採用し得る。一好適例として、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄等のリチウム塩が挙げられる。なかでもLiPF₆が好ましい。非水溶媒としては、一般的な非水電解質二次電池の非水電解質に用いられる各種の有機溶媒を採用し得る。具体例として、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、ラクトン類等が挙げられる。一好適例として、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）等のカーボネート類が挙げられる。

40

【0040】

好適な一態様では、非水電解質がオキサラト錯体化合物（オキサラト錯イオン等の形態であり得る。）を含む。これにより、電池使用時にも新たな皮膜を形成することができる。つまり、充放電サイクルの繰り返し等によって予期しない負極活物質の割れや負極活物質層の剥がれ等の事態が生じた場合にも、露出した負極（負極活物質）の表面に新たな皮

50

膜を形成することができる。このため、より高い耐久性を実現することができる。

【0041】

オキサレート錯体化合物としては、公知の各種の方法により作製したもの、および、一般に入手可能な各種の製品等を考慮することができる。

オキサレート錯体化合物は、少なくとも一つのシュウ酸イオン ($C_2O_4^{2-}$) が、中心元素 (配位原子) と配位結合して形成される錯体である。上記中心元素としては、例えば、ホウ素 (B) やリン (P) 等に代表される半金属元素が例示される。具体例として、(i) 中心原子としてのホウ素 (B) に少なくとも一つのシュウ酸イオン ($C_2O_4^{2-}$) が配位した4配位の構造を有する化合物；(ii) 中心原子としてのリン (P) に少なくとも一つのシュウ酸イオン ($C_2O_4^{2-}$) が配位した6配位の構造を有する化合物；等が挙げられる。なかでも、支持塩と同じカチオン種 (電荷担体イオン) を含む化合物が特に好ましい。

10

【0042】

上記 (i) の一好適例としては、リチウムビスオキサレートボレート ($Li[B(C_2O_4)_2]$ ； $LiBOB$)、リチウムジフルオロオキサレートボレート ($Li[BF_2(C_2O_4)]$) 等が挙げられる。また、上記 (ii) の一好適例としては、リチウムビスオキサレートホスフェート ($Li[P(C_2O_4)_3]$)、リチウムジフルオロビスオキサレートホスフェート ($Li[PF_2(C_2O_4)_2]$ ； $LPFO$)、リチウムテトラフルオロオキサレートホスフェート ($Li[PF_4(C_2O_4)]$) 等が挙げられる。なかでも、高温耐久性に優れる皮膜を形成する観点からは、 $LiBOB$ や $LPFO$ が好ましい。

20

【0043】

なお、非水電解質は、本発明の効果を著しく損なわない限りにおいて、さらに各種添加剤を含み得る。かかる添加剤は、例えば、電池のサイクル特性の向上や、高温保存特性の向上、初期充放電効率の向上、入出力特性の向上、過充電耐性の向上 (過充電時のガス発生量の増加) 等の1または2以上の目的で使用され得る。具体例として、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)、ピフェニル (BP)、シクロヘキシルベンゼン (CHB) 等が挙げられる。

【0044】

非水電解質にはタングステンが含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。例えば、タングステニオンやタングステン錯体の形態で、上記非水溶媒に溶解した形態であり得る。非水電解質は負極活物質層と接している。このため、非水電解質にタングステンを含むことで、上述の皮膜改質効果がより良く発揮され得る。

30

【0045】

<(d) 絶縁層 (セパレータ) >

絶縁層 (セパレータ) としては、一般的な非水電解質二次電池と同様のものを採用し得る。例えば、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なる多孔質シート、不織布等を考慮することができる。また上記多孔質シートの表面には、内部短絡の防止等を目的として、無機化合物粒子 (無機フィラー) を含む多孔質な耐熱層を備え得る。

40

絶縁層には、タングステンが含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。例えば、電池構築時に正極 (例えば正極活物質層) 等に含まれるタングステンが非水電解質を介して負極へ移動する態様では、上記絶縁層の負極側の表面にタングステンが偏在 (析出) し得る。

【0046】

<非水電解質二次電池の製造方法>

一好適例として、ここに開示される非水電解質二次電池は、大まかに以下の工程を包含する製造方法によって製造することができる。

(S1) 構成元素としてタングステンを含む正極活物質と、N-メチル-2-ピロリドンと、を用いて正極活物質層形成用のスラリーを調製すること。

50

(S2) 上記スラリーを正極集電体の表面に塗布して正極活物質層を形成し、正極を得ること。

(S3) オキサト錯体化合物を含む非水電解質を調製すること。

(S4) 上記正極と、上記非水電解質とを用いて電池を構築すること。

かかる製造方法によればより安定的かつ効率的に、ここに開示される非水電解質二次電池を製造することができる。

【0047】

<非水電解質二次電池の一実施形態>

特に限定することを意図したものではないが、以下では適宜図面を参照しつつ本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池(単電池)を例に説明する。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、重複する説明は省略または簡略化することがある。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。

【0048】

図1は、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池100の断面構造を模式的に示す縦断面図である。この非水電解質二次電池100では、扁平形状に捲回された捲回電極体80と、図示しない非水電解質と、が扁平な直方体形の電池ケース50に収容されている。

電池ケース50は、上端が開放された扁平な直方体形状の電池ケース本体52と、その開口部を塞ぐ蓋体54と、を備える。電池ケース50の上面(すなわち蓋体54)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を備える。蓋体54はまた、電池ケース50の内部で発生したガスを外部に排出するための安全弁55を備える。

【0049】

電池ケース50の内部には、扁平形状の捲回電極体80が図示しない非水電解質とともに収容されている。捲回電極体80は、長尺状の正極シート10と、長尺状のセパレータシート40と、長尺状の負極シート20とを積層して、かかる積層体を扁平状に捲回してなる。正極シート10は、長尺状の正極集電体と、その表面(典型的には両面)に長尺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と、その表面(典型的には両面)に長尺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の間には、絶縁層として2枚の長尺状のセパレータシート40が配置されている。

【0050】

捲回電極体80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、その中央部分には、正極集電体の表面に形成された正極活物質層14と負極集電体の表面に形成された負極活物質層24と、が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および上記負極端子72とそれぞれ電氣的に接続されている。

【0051】

<非水電解質二次電池の用途>

ここに開示される非水電解質二次電池は各種用途に利用可能であるが、負極活物質の表面に良質な皮膜が形成されている効果によって、長期耐久性に優れる。例えば、高温保存特性に優れる。また、電池内に所定の量のタングステンを含む効果によって、低SOC領域において優れた入出力特性を発揮する。

このため、かかる特徴を活かして、例えば、低SOC領域において(SOCが25%以下の領域において)急速充放電を繰り返す使用態様が想定される用途; 10年程度の長期間交換せずに使用され続ける用途; 使用環境や保存環境が50以上の高温になり得る用

10

20

30

40

50

途；で特に好ましく用いることができる。このような態様が想定される用途として、例えば、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド自動車、電気自動車等の車両に搭載されるモーター駆動のための動力源が挙げられる。

したがって、本発明の他の側面として、ここに開示されるいずれかの非水電解質二次電池を備えた車両が提供される。なお、かかる非水電解質二次電池は、典型的には、複数個を直列および/または並列に接続してなる組電池の形態で使用される。

【0052】

以下、本発明に関するいくつかの例を説明するが、本発明を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。

【0053】

I. オキサロ錯体化合物としてLiBOBを用いた試験例

<正極活物質の作製>

まず、正極活物質として、タングステンの含有量および/または吸油量の異なる計36種類のリチウム複合酸化物粒子を作製した。具体的には、次の一般式： $Li_{1.14}(Ni_{0.335}Co_{0.335}Mn_{0.33})_{0.993}WZr_{0.002}O_2$ ；で表されるリチウム複合酸化物について、値（タングステン量）および/または吸油量の異なる36種類のリチウム複合酸化物を作製した。

すなわち、まず、Ni源としての硫酸ニッケル($NiSO_4$)と、Co源としての硫酸コバルト($CoSO_4$)と、Mn源としての硫酸マンガン($MnSO_4$)とを水に溶解させて、NiとCoとMnとを含む水溶液を調製した。次に、アルカリ性条件下において、上記水溶液から複合水酸化物（遷移金属水酸化物）を析出させた。ここでは、アルカリ雰囲気（pH）を6段階で調整することにより、遷移金属水酸化物の粒径を調整した。

次に、W源としてのパラタングステン酸アンモニウム（ $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3$ ）とZr源としての硝酸ジルコニウムとを水に溶解させて、WとZrを含む水溶液Bを調製した。次に、アルカリ性条件下において、上記6種類の異なった粒径の遷移金属水酸化物と、水溶液Bとを、6パターンのモル比でそれぞれ混合した。これにより、Ni, Co, Mn, WおよびZrを含む計36種類の複合水酸化物（前駆体水酸化物）を得た。

次に、上記前駆体水酸化物と、リチウム源としての炭酸リチウム Li_2CO_3 とを混合し、この混合物を大気雰囲気中で焼成した。かかる焼成物を冷却し、解砕・篩い分けを行って、組成式中のタングステンの割合（上記値）および/または平均粒径の異なる計36種類のリチウム複合酸化物を得た。

【0054】

なお、このリチウム複合酸化物をSEM観察したところ、いずれも中空構造を有していた。また、このリチウム複合酸化物のDBP吸油量を測定したところ、 $20ml/100g \sim 47ml/100g$ の範囲であった。

【0055】

<正極の作製>

次に、正極活物質としての上記作製したリチウム複合酸化物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率がリチウム複合酸化物：AB：PVdF = 90：8：2となるよう秤量して、NMPと共に混練し、スラリー状の組成物を調製した。この組成物を長尺状のアルミニウム箔（正極集電体）に帯状に塗布した。これを加熱乾燥した後に圧延プレスして、正極集電体の両面に正極活物質層を備えた正極シート（C1～C36）を作製した。

【0056】

<NMP含有量の測定>

上記作製した正極のNMP含有量を測定した。具体的には、まず、正極活物質層を40mmの打ち抜き器で各3枚打ち抜いた。これをセラミック製のはさみで5mm角に裁断して、測定試料とした。次に、この測定試料をサンプル管に入れて、アセトン2mLを注入した。次に、サンプル管の蓋口部にシールテープを巻き密閉した状態で、30分間超音波振動をかけた。これにより、アセトン中にNMPを抽出した。次に、この抽出液をシリ

10

20

30

40

50

ンジフィルターでろ過しながらGC - MS用のスクリーバイアルに移した。次に、下記の条件でGC - MS測定を行い、NMPを定量した。

- ・カラム：DB - WAXETR（アジレント・テクノロジー株式会社製、長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25μm）

- ・気化室温度：240

- ・注入量：1μL

- ・測定モード：SIM（Selected Ion Monitoring）モード

- ・測定フラグメントイオン：m/z 99

そして、得られた定量値（g）を測定に供した試料の質量（g）で除して、正極活物質層の単位質量あたりのNMPの含有量 A_0 （ppm）を求めた。その結果、上記正極シートのNMP含有量は、何れも凡そ350ppmだった。

10

【0057】

<負極の作製>

次に、負極を作製した。具体的には、先ず、負極活物質として、粒子状の黒鉛（C）を用意した。この負極活物質粒子は、平均粒径が10μmであり、比表面積が4m²/g程度である。

次に、上記黒鉛粒子（C）と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム（SBR）と、増粘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率がC：SBR：CMC = 98：1：1となるよう秤量して、イオン交換水と共に混練し、スラリー状の組成物を調製した。この組成物を長尺状の銅箔（負極集電体）に帯状に塗布した。そして、加熱乾燥した後に圧延プレスして、負極集電体の両面に負極活物質層を備えた負極シートを作製した。

20

【0058】

<非水電解液の調製>

次に、非水電解液を調製した。具体的には、先ず、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 = 3：4：3の体積比で含む混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、支持塩としてのLiPF₆を1.1mol/Lの濃度で溶解させ、次いでオキサラト錯体化合物としてのリチウムビスオキサレートボレート（LiBOB）を、負極活物質の単位質量あたりの含有量が0.0396mol/kgとなるように溶解させた。これにより、非水電解液を用意した。

30

【0059】

<電池の構築>

次に、上記作製した正極シート（C1～C36）と負極シートを、セパレータシートを介して積層し、正極シートC1～C36に対応する36種類の電極体を作製した。なお、セパレータシートとしては、ポリエチレン（PE）層の両面にポリプロピレン（PP）層が積層された三層構造の多孔質樹脂シートを用いた。次に、かかる電極体を電池ケースに収容し、電池ケースに非水電解液を注入した。

【0060】

<初期充電>

25の温度環境下において、上記構築した電池を初期充電した。

具体的には、先ず、正負極端子間の電圧が4.1Vに到達するまで1/3Cの定電流で充電（CC充電）した。次に、10分間休止した。次に、正負極端子間の電圧が3.0Vに到達するまで1/3Cの定電流で放電（CC放電）し、続いて合計の放電時間が1.5時間となるまで定電圧で放電（CV放電）した。この充放電によって、負極活物質の表面にLiBOB由来の成分とNMP由来の成分とを含む皮膜を形成した。

40

以上のようにして、非水電解液二次電池を作製した。

【0061】

<低SOC領域におけるIV抵抗の測定>

25の温度環境下において、上記電池を低SOCの状態（SOC25%の状態）に調

50

整した。この電池に対して、 $1/3C$ 、 $1C$ 、 $3C$ のレートでそれぞれ10秒間CC放電した。このときの電流値(A)と電圧降下量(V)関係をグラフに表し、その近似直線の傾きをIV抵抗($m\Omega$)として算出した。

結果を表1に示す。なお、表1では各電池の正極活物質層に含まれるタングステン量(g)を上記初期充電時のCCCV放電容量(初期容量: Ah)で除した値を「W(g/Ah)」として示している。また、各電池の正極活物質のDBP吸油量を「吸油量($ml/100g$)」として示している。

【0062】

【表1】

表1 LiBOBを用いた電池のIV抵抗測定結果

IV抵抗 ($m\Omega$)	W(g/Ah)						
	0	0.0025	0.0048	0.0067	0.0078	0.0093	
吸油量 ($ml/100g$)	20	45.3	42.3	37.9	37.3	37.9	41.4
	25	44.6	42.2	36.8	36.4	36.3	40.9
	32	43.2	38.7	32.7	32.1	33.5	38.6
	36	42	36.6	30.3	30	30.3	37.5
	43	40.7	35.7	28.9	28.2	28.7	37.8
	47	38.8	37.4	35.7	35.2	35.4	38.3

10

【0063】

図2は、IV抵抗($m\Omega$)と単位容量あたりのタングステン量W(g/Ah)との関係を示すグラフである。

表1および図2に示すように、上記初期容量あたりのタングステン量が $0.0025g/Ah$ 以上 $0.0094g/Ah$ 以下であると、タングステンを全く含まない場合(表1の最も左側の列)に比べて、低SOC領域におけるIV抵抗を低減することができた。なかでも、上記初期容量あたりのタングステン量が $0.0048g/Ah$ 以上 $0.0078g/Ah$ 以下であると、本発明の効果が顕著に発揮された。例えば、SOC25%におけるIV抵抗が $38m\Omega$ 以下の電池を安定的に実現することができた。

特には、正極活物質のDBP吸油量が $32ml/100g$ 以上 $43ml/100g$ 以下であると、より一層IV抵抗を低減することができた。例えば、SOC25%におけるIV抵抗が $35m\Omega$ 以下の電池を安定的に実現することができた。

【0064】

II. オキサラト錯体化合物としてLPFOを用いた試験例

ここでは、オキサラト錯体化合物としてリチウムジフルオロビスオキサレートホスフェート(LPFO)を用いた。具体的には、非水電解液の調製において、LiBOBの代わりにLPFOを用いたこと以外は上記I.と同様に非水電解液二次電池を作製し、電池特性を評価した。

結果を表2に示す。なお、表2の「-」は、未測定であることを示している。

【0065】

20

30

40

【表 2】

表2 LPFOを用いた電池のIV抵抗測定結果

IV 抵抗 (mΩ)		W (g/Ah)					
		0	0.0025	0.0048	0.0067	0.0078	0.0094
吸油量 (ml/100g)	20	-	-	-	38.2	-	40.7
	25	-	-	-	37.5	-	40.3
	32	-	-	-	31.8	-	39.2
	36	-	-	-	29.7	-	38.5
	43	-	-	-	27.3	-	38.2
	47	-	-	-	35.4	-	40.7

10

【0066】

図3は、IV抵抗(mΩ)と正極活物質のDBP吸油量(ml/100g)との関係を示すグラフである。

表2および図3に示すように、オキサラト錯体化合物としてLPFOを用いた場合も、LiBOBを用いた場合と概ね同等の結果が得られた。よって、ここに開示される技術はオキサラト錯体化合物の種類には特に限定されないとわかった。例えば、オキサラト錯体化合物の中心元素はホウ素(B)であってもリン(P)であっても同様の効果を示すと考えられる。

20

【0067】

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、ここに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。

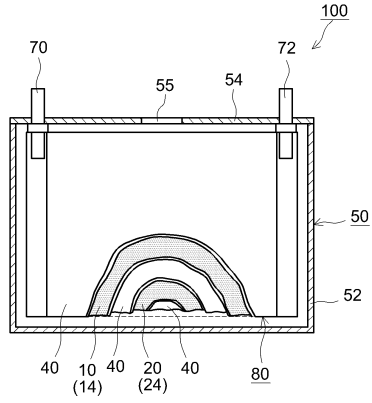
【符号の説明】

【0068】

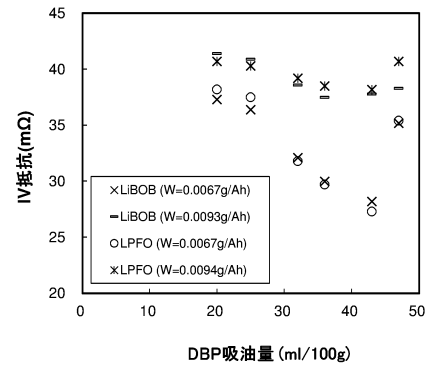
- 10 正極シート(正極)
- 14 正極活物質層
- 20 負極シート(負極)
- 24 負極活物質層
- 40 セパレータシート(セパレータ)
- 50 電池ケース
- 52 電池ケース本体
- 54 蓋体
- 55 安全弁
- 70 正極端子
- 72 負極端子
- 80 捲回電極体
- 100 非水電解質二次電池

30

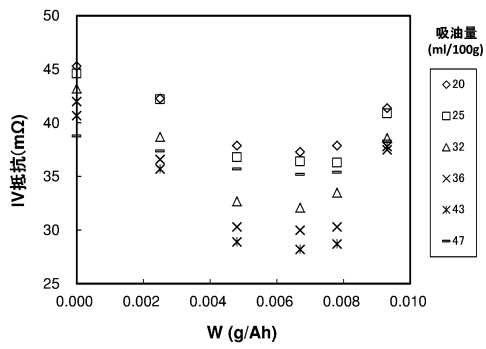
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0567 (2010.01) H 0 1 M 10/0567

(56)参考文献 特開2014-191983(JP,A)
国際公開第2014/002611(WO,A1)

(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