

(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
2013 年 6 月 13 日 (13.06.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/084840 A 1

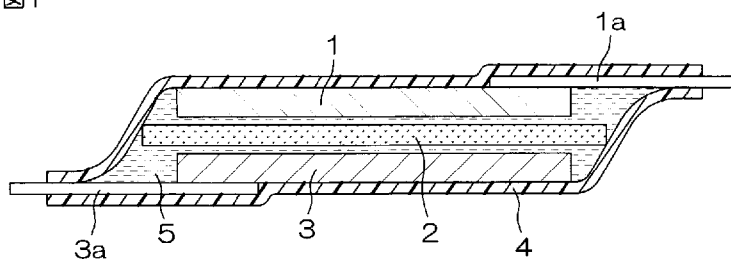
- (51) 国際特許分類：
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 国際出願番号： PCT/JP20 12/08 1265
- (22) 国際出願日： 2012 年 12 月 3 日 (03.12.2012)
- (25) 国際出願の言語： 日本語
- (26) 国際公開の言語： 日本語
- (30) 優先権データ：
特願 2011-268309 2011 年 12 月 7 日 (07.12.2011) JP
- (71) 出願人：株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3-18 Osaka (JP).
- (72) 発明者：立石 和幸 (ATEISHI, Kazuyuki); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 大石 孝洋 (HISHI, Takahiro); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 澤田 裕樹 (SAWADA, Yuuki); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 今▲崎▼ 充康 (AMAZAKI, Mitsuyasu); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).

- (74) 代理人：稲岡 耕作，外 (NAOKA, Kosaku et al); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 2 丁目 6 番 12 号 サンマリオン NBF タワー 21 階 あい特許事務所内 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, 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, ML, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

- (54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ASSEMBLED BATTERY USING SAME
- (54) 発明の名称：非水電解質二次電池及びそれを用いた組電池

図1



- 1 :positive electrode
2 :separator
3 :negative electrode
4 :packing sheet
5 :nonaqueous electrolyte

(57) Abstract: A lithium-ion battery having a positive electrode, a negative electrode, a separator, and an organic electrolyte; wherein the positive electrode contains a lithium-manganese compound having a spinel structure, the negative electrode contains a complex oxide containing lithium titanate having a spinel structure, and the separator is a "polyethylene-terephthalate-fiber-containing cellulose nonwoven cloth" having a porosity of less than 50% by volume. Using a combination of such description makes it possible to obtain a nonaqueous electrolyte secondary battery having superior cycle stability.

(57) 要約：正極、負極、セパレータ、及び有機電解液を有するリチウムイオン電池であって、前記正極がスピネル構造を有するリチウムマンガン化合物を含み、前記負極がスピネル構造を有するチタン酸リチウムを含む複合酸化物を含み、前記セパレータが空孔率50体積%未満の「ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布」である。このような組み合わせを採用することによって、サイクル安定性に最も優れる非水電解質二次電池が得られる。



W 2013 084840 A1



添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第 21 条 (3))

明 細 書

発明の名称 : 非水電解質二次電池及びそれを用いた組電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池 (nonaqueous electrolyte secondary battery)、及びそれを用いた組電池に関するものである。

本願は日本国特許出願 : 特願2011-268309号に基づく優先権を主張する。

背景技術

[0002] 近年、携帯機器、ハイブリッド自動車、電気自動車、家庭用蓄電用途に非水電解質二次電池の研究開発が盛んに行われている。これらの分野に用いられる非水電解質二次電池は、実使用時、長期間にわたり充放電サイクルが繰り返される。

従来の非水電解質二次電池では、充放電サイクルを繰り返すとリチウムの挿入・脱離に伴う負極材料の体積変化により、カーボン系材料から成る負極が劣化し、電池の容量が低下する問題がある。この問題点を解決するために、非特許文献1のような、負極材料としてリチウムの挿入・脱離による体積変化のほとんどない堅牢な材料である「スピネル構造を有するチタン酸リチウム」を用いた非水電解質二次電池が提案されている。

[0003] 現在、使用する材料・構造の組み合わせによりさらなるサイクル安定性の向上が望まれている。

特許文献1～7は、負極がチタン酸リチウムを含む非水電解質二次電池において、正極として用いるためリチウムコバルト化合物、リチウムニッケル化合物、リチウムマンガン化合物など種々の材料を例示し、正極と負極とを電氣的に隔てるセパレータとして用いるためセルロース、ポリエチレンテフタレート、ポリプロピレンなど種々の材料を例示する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1 : 国際公開第2003/081 698号パンフレット

特許文献2 :特開2009-1 58396 号公報

特許文献3 :特開2009-205864 号公報

特許文献4 :特開201 0-009898 号公報

特許文献5 :特開201 0-1 53258 号公報

特許文献6 :特開平 06-060867 号公報

特許文献7 :特開2009-03801 7号公報

非特許文献

- [0005] 非特許文献6 :T. Ohzuku and K. Ariyoshi : "Lead-free accumulators for renewable and clean energy technologies", Chemistry Letters, Vol. 35, 848-849(2006) .

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献 1 ~ 7 においては、正極として、どのような特定の化合物を使用し、セパレータとして、どのような特定の材質・構造のものを採用すればサイクル安定性の最大化が望めるか、実証した文献はない。

本発明の課題は、優れたサイクル安定性を発現する非水電解質二次電池及びそれを用いた組電池を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 前記事情に鑑み、本発明者は、正極にリチウムマンガン化合物を、負極にチタン酸リチウムを、セパレータに空孔率 50 体積%未満のポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布を用いることによって、サイクル安定性に最も優れる非水電解質二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は正極、負極、セパレータ及び非水電解質を有するリチウムイオン電池であって、前記正極がリチウムマンガン化合物を含み、前記負極がチタン酸リチウムを含み、前記セパレータが空孔率 50 体積%未満のポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布である、非水電解質

二次電池を提供するものである。

[0008] 本発明の非水電解質二次電池においては、前記リチウムマンガ化合物が $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.6$, MがAl, Niから選ばれる少なくとも1種である) で表される化合物で表される化合物であることが好ましく、前記リチウムマンガ化合物が、 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 、又は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で表される化合物であることが特に好ましい。本発明の非水電解質二次電池においては、前記チタン酸リチウムがスピネル構造を有することが好ましい。

本発明の非水電解質二次電池においては、前記ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布の、ポリエチレンテレフタレート繊維の含有割合が、20重量%以上80重量%以下であることが好ましく、30重量%以上70重量%以下であることがさらに好ましい。前記ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布の厚みは、15 μm 以上35 μm 以下であることが好ましく、20 μm 以上30 μm 以下であることがさらに好ましい。

発明の効果

[0009] 本発明の非水電解質二次電池は、サイクル安定性に優れる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 本発明の実施例に係る非水電解質二次電池を、袋状のシートに封入した状態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明における上述の、又はさらに他の利点、特徴及び効果は、添付図面を参照して次に述べる実施形態の説明により明らかにされる。なお、本発明の範囲は特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図されている。

< 1. 負極 >

本発明の非水電解質二次電池は、負極活物質として「スピネル構造を有するチタン酸リチウム」を含む負極を用いる。

[0012] チタン酸リチウムとしては、分子式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるものが好まし

し。スピネル構造の場合、リチウムイオンの挿入・脱離の反応における活物質の膨張収縮が小さいので特に好ましい。チタン酸リチウムには、たとえばNbなどのリチウム、チタン以外の元素が微量含まれていてもよい。

チタン酸リチウムは、CuK α による粉末X線回折の(400)面の半幅が0.5°以下であることが好ましい。0.5°より大きいと、チタン酸リチウムの結晶性が低いため、電極の安定性が低下する場合がある。

[0013] チタン酸リチウムは、X線回折によるリートベルト解析法による8aサイトに占めるリチウム含有率が90%以上であることが好ましい。90%未満であると、チタン酸リチウムの結晶中の欠陥が多いため、電極の安定性が低下する場合がある。

チタン酸リチウムは、リチウム化合物及びチタン化合物を500℃以上1500℃以下で加熱処理することによって作成することができる。500℃未満、又は1500℃より高いと、所望の構造をしたチタン酸リチウムを得ることができにくい傾向がある。チタン酸リチウムの結晶性を向上させるため、加熱処理後、再び500℃以上1500℃以下で再加熱処理してもよい。再加熱処理の温度は、最初におこなった温度と同じでもよいし、違っていてもよい。加熱処理雰囲気は、空気存在下でもよいし、窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガスの存在下でおこなってもよい。加熱処理炉は、特に限定されないが、例えば、箱型炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等を用いることができる。

[0014] リチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、シュウ酸リチウム、ハロゲン化リチウムなどを用いることができる。これらリチウム化合物は、1種類でもよいし、2種類以上用いてもよい。

チタン化合物としては、特に限定されないが、例えば、二酸化チタン、一酸化チタンなどのチタン酸化物を用いることができる。

[0015] リチウム化合物及びチタン化合物の配合比は、リチウム、及びチタンの原子比、Ti/Li = 1.25前後がよく、原料の性状や加熱条件によって多

少の幅をもたせてもよい。

作製されたチタン酸 リチウムの粒子径は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であることが取り扱いの観点からさらに好ましい。前記粒子径はSEM、TEM像から各粒子の大きさを測定し、平均粒子径を算出した値である。

[001 6] チタン酸 リチウムの比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることは所望の出力密度を得やすいことから好ましい。前記比表面積は、水銀ポロシメータ、BET法での測定により算出するのがよい。

チタン酸 リチウムの嵩密度は、 0.2 g/cc m^3 以上 1.5 g/cc m^3 以下であることが好ましい。 0.2 g/cc m^3 未満の場合では後述のスラリー作製時に多量の溶媒が必要となるため経済的に不利となる傾向があり、 1.5 g/cc m^3 より大きいと後述の導電助材、バインダーとの混合が困難となる傾向がある。

[001 7] < 2. 正極 >

本発明の非水電解質二次電池の正極は、正極活物質としてリチウムマンガン化合物を含む。

リチウムマンガン化合物としては、例えば、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}_{n-i-b}\text{N}_c\text{O}_4$ ($0 < a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $1 \leq c \leq 2$ 、Mは2～13族でかつ第3～4周期に属する元素、Nは14～16族でかつ第3周期に属する元素)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{M}_{n-2-x-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.6$ 、Mは2～13族でかつ第3～4周期に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種)で表されるリチウムマンガン化合物が挙げられる。ここでのMは、2～13族でかつ第3～4周期に属する元素から選ばれる少なくとも1種であるが、安定性向上の効果が大きい点から、Al、Mg、Zn、Ni、Co、Fe及びCrが好ましく、Al、Mg、Zn、Ni及びCrがより好ましく、Al、Mg、Zn及びNiがさらに好ましい。また、ここでのNは安定性向上の効果が大きい点から、Si、P及びSが好ましい。

[001 8] 中でも、正極活物質の安定性が高いことから、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{M}_{n-2-x-y}\text{O}_4$ (0

$\leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.6$ 、MがAl又はNiから選ばれる少なくとも1種である)で表されるリチウムマンガ化合物であることが特に好ましい。 $x < 0$ の場合は、正極活物質の容量が減少する傾向がある。また、 $x > 0.2$ の場合は炭酸リチウムなどの不純物が多く含まれるようになる傾向がある。 $y = 0$ の場合は、正極活物質の安定性が低くなる傾向がある。また、 $y > 0.6$ の場合はMの酸化物などの不純物が多く含まれるようになる傾向がある。

[0019] MがAl又はNiであり、 $Li_{1-x}A_xM_{1-x/8}O_4$ 又は $Li_{1-x}Ni_{0.5-x/5}M_{1-x/5}O_4$ で表される材料は、正極活物質の安定性の観点から最も好ましい材料である。

リチウムマンガ化合物は、スピネル構造であることが好ましい。スピネル構造の場合、リチウムイオンの挿入・脱離の反応における活物質の膨張収縮が小さいからである。

リチウムマンガ化合物は、CuK α による粉末X線回折の(400)面の半値幅が 0.5° 以下であることが好ましい。 0.5° より大きいと、正極活物質の結晶性が低いため、電極の安定性が低下する場合がある。

[0020] リチウムマンガ化合物は、X線回折によるリートベルト解析法による8aサイトに占めるリチウム含有率は、90%以上であることが好ましい。90%未満であると、正極活物質の結晶中の欠陥が多いため、電極の安定性が低下する場合がある。

リチウムマンガ化合物の粒子径は、 $0.5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下であることが好ましく、 $1\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下であることが、取り扱いの観点からさらに好ましい。ここでの粒子径はSEM、TEM像から各粒子の大きさを測定し、平均粒子径を算出した値である。

[0021] リチウムマンガ化合物の比表面積は、 $0.1m^2/g$ 以上 $50m^2/g$ 以下であることが、所望の出力密度を得やすいことから好ましい。比表面積はBET法での測定により算出できる。

リチウムマンガ化合物の嵩密度は、 $0.2g/cm^3$ 以上 $2.0g/cm^3$ 以下であることが好ましい。 $0.2g/cm^3$ 未満の場合では後述のスラリー

作製時に多量の溶媒が必要となるため経済的に不利となり、 2.0 g Z cm^3 より大きい場合では後述の導電助材、バインダーとの混合が困難となる傾向がある。

[0022] リチウムマンガ化合物、例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.6$, MがAlしNiから選ばれる少なくとも1種である)は、リチウム化合物、マンガ化合物、Mの化合物を 500°C 以上、 1500°C 以下で加熱処理することによって作製することができる。 500°C 未満、又は 1500°C より高いと、所望の構造をした正極活物質を得ることができない場合がある。加熱処理は、リチウム化合物、マンガ化合物、及びMの化合物を混合して加熱処理してもよいし、マンガ化合物とMの化合物とを加熱処理した後に、リチウム化合物と加熱処理してもよい。正極活物質の結晶性を向上させるため、加熱処理後、再び 500°C 以上、 1500°C 以下で再加熱処理してもよい。再加熱処理の温度は、最初におこなった温度と同じでもよいし、違っていてもよい。加熱処理雰囲気は、空気存在下でもよいし、窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガスの存在下でおこなってもよい。加熱処理炉には、特に限定されないが、例えば、箱型炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等を用いることができる。

[0023] リチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、シュウ酸リチウム、ハロゲン化リチウムなどを用いることができる。これらリチウム化合物は、1種類でもよいし、2種類以上用いてもよい。

マンガ化合物としては、例えば、二酸化マンガ等のマンガ酸化物、炭酸マンガ、硝酸マンガ、マンガ水酸化物などを用いることができる。これらマンガ化合物は、1種類でもよいし、2種類以上用いてもよい。

[0024] Mの化合物としては、例えば、炭酸化物、酸化物、硝酸化物、水酸化物、硫酸化物などを用いることができる。 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ に含まれるMは、AlしNiから選ばれる少なくとも1種から選択されることが特に好ましい。

リチウム化合物、マンガ化合物及びMの化合物の配合比は、リチウム、

マンガン及びMの原子比をそれぞれ $1 + x$ (リチウム)、 $2 - x - y$ (マンガン)、及び y (M)、但し、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.6$ を満たす範囲で選択される。例えば、Mn/Liの原子比1.5の正極活物質を作製する場合、原料の性状や加熱条件によって前記配合比1.5前後で多少の幅をもたせてもよい。

[0025] < 3. 導電助材、バインダー >

本発明で使用されるチタン酸リチウム、リチウムマンガン化合物の表面は、導電性向上、あるいは安定性向上のため、炭素材料、金属酸化物、あるいは高分子等で覆われてもよい。

本発明の負極及び/又は正極(以下、単に「電極」と称することがある。)には、導電助材を使用してもよい。導電助材としては、特に限定されないが、炭素材料が好ましい。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、ケッチエンブラック、及びファーネスブラックなどが挙げられる。これら炭素材料は1種類でもよいし、2種類以上用いてもよい。

[0026] 本発明において、各電極に含まれる導電助材の量は、活物質100重量部に対して、好ましくは1重量部以上30重量部以下、より好ましくは2重量部以上15重量部以下である。前記範囲であれば、電極の導電性が確保される。また、後述のバインダーとの接着性が維持され、集電体との接着性が十分に得ることができる。

本発明の電極に使用できるバインダーとしては、特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレンーブタジエンゴム、ポリイミド及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。バインダーは電極の作製しやすさから、非水溶媒又は水に、溶解若しくは分散されていることが好ましい。非水溶媒は、特に限定されないが、 α -メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、及びテトラヒドロフランなどを挙

げることができる。これらに分散剤、増粘剤を加えてもよい。

[0027] 本発明において、各電極に含まれるバインダーの量は、活物質 100 重量部に対して、好ましくは 1 重量部以上 30 重量部以下、より好ましくは 2 重量部以上 15 重量部以下である。前記範囲であれば、活物質と導電助材との接着性が維持され、集電体との接着性が十分に得ることができる。

< 4 . 電極 >

本発明の電極は、活物質、導電助材及びバインダーの混合物を集電体上に塗工することによって作製されるが、作製方法の容易さから、前記混合物及び溶媒でスラリーを作製し、得られたスラリーを集電体上に塗工した後に、溶媒を除去することによって電極を作製する方法が好ましい。

[0028] 本発明の電極に用いることのできる集電体は、 $0.3\text{ V (vs. Li}^+/\text{Li)}$ 以上 $2.0\text{ V (vs. Li}^+/\text{Li)}$ 以下で安定な金属材料、例えば、銅、SUS、ニッケル、チタン、アルミニウム及びそれらの合金が好ましく、安定性が高いことからアルミニウムであることが特に好ましい。アルミニウムは、正極及び負極の電極反応雰囲気下で安定であることから、特に限定されないが、JIS規格 1030、1050、1085、1N90、1N99等に代表される高純度アルミニウムであることが好ましい。

[0029] 集電体は、アルミニウム以外の金属材料（銅、SUS、ニッケル、チタン、及びそれらの合金）の表面にアルミニウムを被覆したものも用いることもできる。

集電体の表面粗度 R_a は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、電極との接着性が低下する場合があります、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、電極を均一に形成することが困難となる場合がある。なお、表面粗度 R_a は、光波干渉式表面粗さ測定器を用いて測定できる。

[0030] 集電体の電気抵抗は、 $5\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。 $5\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ より高い場合は、電池の性能が低下する恐れがある。電気抵抗は、四端子法で測定することができる。

集電体の厚みは、特に限定されないが、 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $10\mu\text{m}$ 未満では作製の観点から取り扱いが困難となる場合があり、 $100\mu\text{m}$ より厚い場合は経済的観点から不利になる場合がある。

[0031] スラリーの作製方法は、特に限定されないが、活物質、導電助材、バインダー及び溶媒を均一に混合できることから、ボールミル、プラネタリミキサー、ジェットミル、薄膜旋回型ミキサーを用いることが好ましい。スラリーは、活物質、導電助材、及びバインダーを混合した後に溶媒を加えて作製してもよいし、活物質、導電助材、バインダー、及び溶媒を一緒に混合して作製してもよい。

[0032] スラリーの固形分濃度は、 $30\text{wt}\%$ 以上 $80\text{wt}\%$ 以下であることが好ましい。 $30\text{wt}\%$ 未満の場合、スラリーの粘度が低すぎる傾向があり、一方、 $80\text{wt}\%$ より高い場合は、スラリーの粘度が高すぎる傾向があるため、後述の電極の形成が困難となる場合がある。

スラリーに用いる溶媒は、非水溶媒、あるいは水であることが好ましい。非水溶媒は、特に限定されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、及びテトラヒドロフランなどを挙げることができる。また、これらに分散剤、増粘剤を加えてもよい。

[0033] 集電体上への電極の形成方法は、特に限定されないが、例えば前記スラリーをドクタープレート、ダイコータ、コンマコータ等により集電体に塗布した後に、溶剤を除去する方法、あるいはスプレーにより塗布した後に溶剤を除去する方法が好ましい。溶媒を除去する方法は、オープンや真空オープンを用いた乾燥が簡単であり好ましい。溶媒を除去する雰囲気としては室温、あるいは高温の空気、不活性ガス、真空状態などが挙げられる。溶媒を除去する温度は、特に限定されないが、 60°C 以上 250°C 以下であることが好ましい。 60°C 未満では溶媒の除去に時間を要する場合があり、 250°C より高いと、バインダーが劣化する場合がある。電極作製後、ロールプレス機

などを用いて電極を圧縮させてもよい。

[0034] 本発明において、電極の厚みは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、所望の容量を得ることが難しい場合があり、 $200\text{ }\mu\text{m}$ より厚い場合は、所望の出力密度を得ることが難しい場合がある。

本発明において、電極の密度は、 1.0 g/cm^3 以上 4.0 g/cm^3 以下であることが好ましい。 1.0 g/cm^3 未満であれば、活物質、導電助材との接触が不十分となり電子伝導性が低下する場合がある。 4.0 g/cm^3 より大きい場合は、後述の電解液が電極内に浸透しにくくなり、リチウム伝導性が低下する場合がある。電極は、所望の厚み、密度まで圧縮させてもよい。圧縮は、特に限定されないが、例えば、ロールプレス、油圧プレス等を用いておこなうことができる。

[0035] 本発明において、負極の 1 cm^2 あたりの電気容量は、 0.5 mAh 以上 3.6 mAh 以下であることが好ましい。 0.5 mAh 未満である場合は所望する容量の電池の大きさが大きくなる場合があり、一方、 3.6 mAh より多い場合は所望の出力密度を得ることが難しい場合がある。

本発明において、正極の 1 cm^2 あたりの電気容量が 0.5 mAh 以上 3.0 mAh 以下であることが好ましい。 0.5 mAh 未満である場合は所望する容量の電池の大きさが大きくなる傾向があり、一方、 3.0 mAh より多い場合は所望の出力密度を得ることが難しくなる傾向がある。

[0036] 負極及び正極各 1 cm^2 あたりの電気容量算出は、後述の実施例のように、各電極作製後、リチウム金属を対極とした半電池を作製した後に、充放電特性を測定することで算出できる。

電極 1 cm^2 あたりの電気容量は、特に限定されないが、集電体単位面積あたりに形成させる電極の重量で制御する方法、例えば、前述の電極塗工時の塗工厚みで制御することができる。

[0037] < 5. 非水電解質 >

本発明の非水電解質二次電池に用いる非水電解質は、特に限定されないが

、非水溶媒に溶質を溶解させた電解液、非水溶媒に溶質を溶解させた電解液を高分子に含浸させたゲル電解質を用いることができる。

非水溶媒としては、環状の非プロトン性溶媒及び/又は鎖状の非プロトン性溶媒を含むことが好ましい。環状の非プロトン性溶媒としては、環状カーボネート、環状エステル、環状スルホン及び環状エーテルなどが例示される。鎖状の非プロトン性溶媒としては、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル及び鎖状エーテルなどが例示される。また、前記に加えアセトニトリルなどの一般的に非水電解質の溶媒として用いられる溶媒を用いても良い。より具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチrolakton、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジオキソラン、プロピオン酸メチルなどを用いることができる。これら溶媒は1種類で用いてもよいし、2種類以上混合しても用いてもよいが、後述の溶質を溶解させやすさ、リチウムイオンの伝導性の高さから、2種類以上混合した溶媒を用いることが好ましい。例えばジメチルカーボネートとエチレンカーボネートが、好ましい組み合わせとして例示される。また、高分子に電解液をしみこませたゲル状電解質も用いることができる。

[0038] 溶質は、特に限定されないが、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiBOB (Lithium Bis (Oxalato) Borate)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などは溶媒に溶解しやすいことから好ましい。電解液に含まれる溶質の濃度は、 0.5 mol/L 以上 2.0 mol/L 以下であることが好ましい。 0.5 mol/L 未満では所望のリチウムイオン伝導性が発現しない場合があり、一方、 2.0 mol/L より高いと、溶質がそれ以上溶解しない場合がある。非水電解質には、難燃剤、安定化剤などの添加剤が微量含まれてもよい。

[0039] <ラ. セパレータ>

セパレータは、前述の正極と負極との間に設置され、電子伝導性がなく、

かつリチウムイオンの伝導性を有する物質である。本発明の非水電解質二次電池には、ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布」が用いられる。

本発明ではサイクル特性向上の観点より、空孔率50体積%未満のセパレータを用いる事が必要となる。ここで「空孔率」とは、 $\text{空孔率} = (1 - \text{セパレータを構成する繊維の総体積} / \text{セパレータ体積})$ 」と定義する。

[0040] 従来、50体積%未満の空孔率のセパレータを用いると、50体積%以上の空孔率のセパレータを用いる場合と比べて、電池内の正負電極間の内部抵抗値がより上昇し、負荷が重くなった場合に、良好な電流負荷特性は期待できなかった。しかし、本発明は、空孔率50体積%未満であっても、ポリエチレンテレフタレート繊維を所定の配合割合で含有するセルロース不織布を用いることで、電流負荷特性を犠牲にすることなく、サイクル特性を飛躍的に向上することができる。

[0041] 本発明に必須材料であるセルロースの種類としては、電解液との親和性の観点より、天然セルロース繊維、再生セルロース繊維、溶剤紡糸セルロース繊維などの有機繊維が挙げられる。セルロース繊維は、??や?已に限定されている微多孔セパレータと比較して、電解液の選択性が広がる点で有利であり、耐熱性の観点からも従来の微多孔セパレータよりも優れる。

[0042] さらにセルロース繊維の中に、一定レベルの強度を確保でき耐熱性を有するポリエチレンテレフタレート繊維が含まれることで、セルロース繊維のみのセパレータを用いるよりも強度不足を改善し、セパレータの強度の向上を実現することができる。

ポリエチレンテレフタレート繊維は任意量加える事ができるが、一定レベルの強度確保のためにはポリエチレンテレフタレート繊維は、セパレータ全体の重量に対して、20重量%以上が必要であり、電解液の保液性を考慮するとポリエチレンテレフタレート繊維の割合は80重量%以下である必要がある。強度と電解液保液性の観点より30重量%以上70重量%以下がより好ましく、50重量%が最もバランスのとれた配合となり、良好な電池特性

を示す。

[0043] ポリエチレンテレフタレート繊維を加える方法は、限定されないが、例えばポリエチレンテレフタレート繊維とセルロース繊維を混合し、湿式抄紙又は乾式抄紙などの抄紙を用いて製造できる。湿式抄紙は、慣用の方法で行うことができる。例えば、手抄き抄紙器や多孔板などを備えた湿式抄紙機などを用いて抄紙してもよい。乾式抄紙も、慣用の方法、例えば、エアレイト製法、カート製法などを用いて抄紙することができる。

[0044] なおセパレータには、各種可塑剤、酸化防止剤、難燃剤が含まれてもよいし、金属酸化物等で被覆されていてもよい。

セパレータの厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $10\mu\text{m}$ 未満であると正極と負極との接触する場合があります、 $100\mu\text{m}$ より厚いと電池の内部抵抗が高くなる場合がある。セパレータの厚みは、強度の観点より $15\mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、電池特性の観点より $35\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。 $20\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

[0045] 本発明によれば、セパレータの強度が向上することで、同じ厚さのセルロース不織布と比べ薄膜化が可能となり、電流特性の向上に繋がる。また空孔体積が低減し、使用電解液量の低減化が可能となり、電池のエネルギー密度向上にも繋がる。

< 7. 非水電解質二次電池 >

本発明の非水電解質二次電池の正極及び負極は、集電体の両面に同じ電極を形成させた形態であってもよく、集電体の片面に正極、一方の面に負極を形成させた形態、すなわち、バイポーラ電極であってもよい。例えば、バイポーラ電極である場合は、隣り合うバイポーラ電極の正極側と負極側との間にセパレータを配置し、各正極側と負極側とが対向した層内は、液絡を防止するため正極及び負極の周辺部に絶縁材料が配置されている。

[0046] 本発明の非水電解質二次電池は、正極側と負極側との間にセパレータを配置したものを巻回したものであってもよいし、積層したものであってもよい。正極、負極、及びセパレータには、リチウムイオン伝導を担う非水電解質

が含まれている。

本発明の非水電解質二次電池における正極の電気容量と負極の電気容量との比は、下記式 (a) を満たすことが好ましい。

[0047] $1 \leq B / A \leq 1.2$ (a)

但し、前記式 (1) 中、A は正極 1 cm^2 あたりの電気容量を示し、B は負極 1 cm^2 あたりの電気容量を示す。

B / A が 1 未満である場合は、過充電時に負極の電位がリチウムの析出電位になる場合があり、一方、B / A が 1.2 より大きい場合は電池反応に関与しない負極活物質が多いために副反応が起こる場合がある。

[0048] 本発明の非水電解質二次電池における正極と負極との面積比は、特に限定されないが、下記式 (b) を満たすことが好ましい。

$$1 \leq D / C \leq 1.2 \quad (b)$$

(但し、C は正極の面積、D は負極の面積を示す。)

D / C が 1 未満である場合は、例えば先述の B / A = 1 の場合、負極の容量が正極よりも小さくなるため、過充電時に負極の電位がリチウムの析出電位になる恐れがある。一方、D / C が 1.2 より大きい場合は、正極と接していない部分の負極が大きいため、電池反応に関与しない負極活物質が副反応を起こす場合がある。正極及び負極の面積の制御は特に限定されないが、例えば、スラリー塗工の際、塗工幅を制御することによって行うことができる。

[0049] 本発明の非水電解質二次電池に用いるセパレータと負極との面積比は特に限定されないが、下記式 (c) を満たすことが好ましい。

$$1 \leq F / E \leq 1.5 \quad (c)$$

(但し、E は負極の面積、F はセパレータの面積を示す。)

F / E が 1 未満である場合は、正極と負極とが接触し、1.5 より大きい場合は外装に要する体積が大きくなり、電池の出力密度が低下する場合がある。

[0050] 本発明の非水電解質二次電池に用いる非水電解質の量は、特に限定されな

いが、電池容量 1 A h あたり、0.1 mL 以上であることが好ましい。0.1 mL 未満の場合、電極反応に伴うリチウムイオンの伝導が追いつかず、所望の電池性能が発現しない場合がある。

非水電解質は、あらかじめ正極、負極及びセパレータに含ませてもよいし、正極側と負極側との間にセパレータを配置したものを巻回、あるいは積層した後に添加してもよい。

[0051] 本発明の非水電解質二次電池は、前記積層体を巻回、あるいは複数積層した後にラミネートフィルムで外装してもよいし、角形、楕円形、円筒形、コイン形、ボタン形、シート形の金属缶で外装してもよい。外装には発生したガスを放出するための機構が備わっていてもよい。積層体の積層数は、所望の電圧値、電池容量を発現するまで積層させることができる。

[0052] 本発明の非水電解質二次電池は、複数接続することによって組電池とすることができる。本発明の組電池は、所望の大きさ、容量、電圧によって適宜直列、並列に接続することによって作製することができる。また、各電池の充電状態の確認、安全性向上のため、前記組電池に制御回路が付属されていることが好ましい。

実施例

[0053] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。

< 実施例 1 >

(正極の製造)

正極活物質の $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ は、文献 ("Lithium Aluminum Manganese Oxide Having Spinel-Framework Structure for Long-Life Lithium-Ion Batteries" Electrochemical and Solid-State Letters Volume9, Issue12, Pages A557 (2006)) に記載されている方法で作製した。

[0054] すなわち、二酸化マンガン、炭酸リチウム、水酸化アルミニウム、及びホウ酸の水分散液を調製し、スプレードライ法で混合粉末を作製した。このと

き、二酸化マンガ、炭酸リチウム及び水酸化アルミニウムの各量は、リチウム、アルミニウム及びマンガンのモル比が 1.1 : 0.1 : 1.8 となるように調製した。次に、この混合粉末を空気雰囲気下 900℃で 12 時間加熱した後、再度 650℃で 24 時間加熱した。最後に、この粉末を 95℃の水で洗浄後、乾燥させることによつて粉末状の正極活物質を作製した。

[0055] 作製された正極活物質を 100 重量部、導電助材（アセチレンブラック）を 6.8 重量部、及びバインダーとして PVdF（固形分濃度 12 wt %、NMP 溶液）を 6.8 重量部混合してスラリーを作製した。このスラリーをアルミニウム箔（20 μm ）に塗工した後に、150℃で真空乾燥することによつて正極（50 cm^2 ）を作製した。

正極の容量は次の充放電試験装置で測定した。

[0056] 前述と同様にアルミニウム箔の片面に塗工した正極を 16 mm Φ の円板状に打ち抜き動作極、Li 金属を 16 mm Φ の円板状に打ち抜き対極とした。これらの電極を用いて、動作極（片面塗工）/ セパレータ（セルガード社製 # 2500）/ Li 金属の順に試験セル（HS セル、宝泉社製）内に積層し、非水電解質（エチレンカーボネート/ ジメチルカーボネート = 3 / 7 vol %、LiPF₆ 1 mol / l）を 0.15 mL 満たし、半電池を作製した。この半電池を 25℃で一日放置した後、充放電試験装置（HJ 1005 SD 8、北斗電工社製）に接続した。この半電池を 25℃、0.4 mA で定電流充電（終止電圧 : 4.5 V）及び定電流放電（終止電圧 : 3.5 V）を 5 回繰り返し、5 回目の結果を正極の容量とした。その結果、正極の容量は、1.0 mAh / cm^2 であった。

[0057] （負極の製造）

負極活物質の Li₄Ti₅O₁₂を、文献 ("Zero-Strain Insertion Material of Li [Li1/3Ti5/3]O₄ for Rechargeable Lithium Cells" J. Electrochem. Soc., Volume 142, Issue 5, pp. 1431-1435 (1995)) に記載されている方法で作製した。

すなわち、まず二酸化チタンと水酸化リチウムを、チタンとリチウムとの

モル比を 5 : 4 となるように混合し、次にこの混合物を窒素雰囲気下 800℃で 12 時間加熱し粉碎することによって粉末状の負極活物質を作製した。

[0058] 作製された負極活物質を 100 重量部、導電助材（アセチレンブラック）を 6.8 重量部、及びバインダーとして PVdF（固形分濃度 12 wt %、NMP 溶液）を固形分 6.8 重量部混合してスラリーを作製した。このスラリーをアルミニウム箔（20 μm ）に塗工した後に、150℃で真空乾燥することによって負極（50 cm^2 ）を作製した。

負極の容量は次の充放電試験で測定した。

[0059] 前述と同様の条件でアルミニウム箔の片面に負極を塗工し、16 mm Φ の円板状に打ち抜き動作極を作製した。Li 金属を 16 mm Φ の円板状に打ち抜き対極とした。これらの電極を用いて、動作極（片面塗工）/ セパレータ（セルガード社製 # 2500）/ Li 金属の順に試験セル（HS セル、宝泉社製）内に積層し、非水電解質（エチレンカーボネート/ ジメチルカーボネート = 3 / 7 vol %、LiPF₆ 1 mol / L）を 0.15 mL 入れ、半電池を作製した。この半電池を 25℃で一日放置した後、充放電試験装置（HJ 1005SD8、北斗電工社製）に接続した。この半電池を 25℃、0.4 mA で定電流放電（終止電圧 : 1.0 V）及び定電流充電（終止電圧 : 2.0 V）を 5 回繰り返し、5 回目の結果を負極の容量とした。その結果、負極の容量は、1.2 mAh / cm^2 であった。

[0060] （セパレータ）

セパレータには、ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布（ポリエチレンテレフタレート繊維とセルロース繊維が同量含まれる厚さ 25 μm 、空孔率 47 体積 %、55 cm^2 のセパレータ）を使用した。

（非水電解質二次電池の製造）

非水電解質二次電池を次のとおりに作製した。

[0061] 最初に、前記作製した正極（片面塗工 ; 50 cm^2 ）、負極（片面塗工 ; 50 cm^2 ）、及びセパレータを、正極（片面塗工）/ セパレータ/ 負極（片面塗工）の順に積層した。

次に、両端の正極 1 及び負極 3 にアルミニウムタブ 1 a , 3 a を振動溶着させた後に、袋状のアルミラミネートシート 4 に入れた。非水電解質 5 はエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート= 3 : 7 (v o l 比) の混合非水溶媒と LiPF_6 を 1 m o l / L の濃度で溶解させて調製した。得られた非水電解質 5 を 2 m L 入れた後に、減圧しながら封止することによつて非水電解質二次電池を作製した。図 1 に作製した非水電解質二次電池 (断面図) を示す。

[0062] < 実施例 2 >

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ~~を~~文献 (Tsutomu Ohzuku, Sachio Takeda, Masato Iwanaga "Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me: 3d-transition metal) having spinel-framework structures : a series of 5 volt materials for advanced Lithium-ion batteries" Journal of Power Sources, Vol. 81-82, pp. 90-94 (1999)) に記載されている方法で作製した。すなわち、まず水酸化リチウム、酸化水酸化マンガン、及び水酸化ニッケルをリチウム、マンガン及びニッケルのモル比が 1 : 1.5 : 0.5 となるように混合した。次に、この混合物を空気雰囲気下 550℃ で加熱した後に、再度 750℃ で加熱することによつて $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を作製した。

[0063] 作製された $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を正極活物質に用いたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

< 比較例 1 >

正極活物質として、 LiCoO_2 を文献 (A.R. Armstrong, et al., "The layered intercalation compounds $\text{Li}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$: Positive electrode materials for Lithium-ion batteries." J. Electrochem. Soc., 1994. Vol. 141 (11) : pp. 2972 - 2977) に記載されている方法で作製した。すなわち、炭酸リチウム、酸化コバルトをリチウムとコバルトのモル比が 1 : 1 となるように混合した。次に、この混合物を空気雰囲気下 650℃ で加熱した後に、再度 850℃ で加熱することによつて LiCoO_2 を作製した。作製された LiCoO_2

o O_2 を正極活物質に用いたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0064] < 比較例 2 >

セパレータにポリエチレンテレフタレート繊維 (25 μm 、空孔率 48 体積 %、55 cm^2) を用いたこと以外は比較例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

< 比較例 3 >

セパレータにセルロース不織布 (25 μm 、空孔率 70 体積 %、55 cm^2) を用いたこと以外は比較例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0065] < 比較例 4 >

正極活物質として、 $LiNiO_2$ を文献 (T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, "Electrochemistry and structural chemistry of $LiNiO_2$ (R3m) for 4 volt secondary Lithium cells," Journal of the Electrochemical Society, vol. 140, no. 7, pp. 1862-1870, (1993)) に記載されている方法で作製した。すなわち、水酸化リチウム、炭酸ニッケルをリチウムとニッケルのモル比が 1 : 1 となるように混合した。次に、この混合物を酸素雰囲気下 600 $^{\circ}C$ で加熱した後、再度 750 $^{\circ}C$ で加熱することによって $LiNiO_2$ を作製した。作製された $LiNiO_2$ を正極活物質に用いたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0066] < 比較例 5 >

セパレータにポリエチレンテレフタレート繊維 (25 μm 、空孔率 48 体積 %、55 cm^2) を用いたこと以外は比較例 4 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

< 比較例 6 >

セパレータにセルロース不織布 (25 μm 、空孔率 70 体積 %、55 cm^2) を用いたこと以外は比較例 4 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0067] < 比較例 7 >

セパレータとして、ポリプロピレン製の微多孔膜 (セルガード社 # 250

0) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

< 比較例 8 >

セパレータにポリエチレンテレフタレート繊維 (25 μm 、空孔率 48 体積 %、55 cm^2) を用いたこと以外は比較例 7 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0068] < 比較例 9 >

セパレータにセルロース不織布 (25 μm 、空孔率 70 体積 %、55 cm^2) を用いたこと以外は比較例 7 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

< 比較例 10 >

セパレータとして、ポリプロピレン製の微多孔膜 (セルガー ト社 # 2500) を用いたこと以外は、実施例 2 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0069] < 比較例 11 >

セパレータにポリエチレンテレフタレート繊維 (25 μm 、空孔率 48 体積 %、55 cm^2) を用いたこと以外は比較例 10 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

< 比較例 12 >

セパレータにセルロース不織布 (25 μm 、空孔率 70 体積 %、55 cm^2) を用いたこと以外は比較例 10 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0070] (サイクル特性の測定)

実施例及び比較例で作製された非水電解質二次電池を、充放電装置 (HJ 1005SD8、北斗電工社製) に接続し、55℃、50mA 定電流充電、50mA 定電流放電を 100 回繰り返した。このときの充電終止電圧及び放電終止電圧は、それぞれ 3V 及び 2V とした。1 回目の放電容量を 100 としたときの、100 回目の放電容量を表 1 に示す。

[0071]

[表 1]

表 1

	正極	負極	セパレータ	100時間後の放電容量
実施例 1	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布	97
実施例 2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布	96
比較例 1	LiCoO_2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布	90
比較例 2	LiCoO_2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリエチレンテレフタレート繊維	88
比較例 3	LiCoO_2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	セルロース	89
比較例 4	LiNiO_2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布	87
比較例 5	LiNiO_2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリエチレンテレフタレート繊維	86
比較例 6	LiNiO_2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	セルロース	87
比較例 7	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリプロピレン微多孔膜	90
比較例 8	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリエチレンテレフタレート繊維	89
比較例 9	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	セルロース	88
比較例 10	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリプロピレン微多孔膜	89
比較例 11	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	ポリエチレンテレフタレート繊維	88
比較例 12	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	セルロース	87

[0072] 表 1 から明らかなとおり、本発明の実施例 1、2 の非水電解質二次電池は、比較例 1 ~ 12 の非水電解質二次電池よりもサイクル安定性が向上している。

正極活物質として $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を採用した場合、セパレータとしてポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布（実施例 1）を用いた電池は、ポリプロピレン微多孔膜（比較例 7）、ポリエチレンテレフタレート繊維（比較例 8）、セルロース（比較例 9）を用いた電池よりも、サイクル安定性が優れている。

[0073] また正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を採用した場合、セパレータとしてポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布（実施例 2）を用いた電池は、ポリプロピレン微多孔膜（比較例 10）、ポリエチレンテレフタレート繊維（比較例 11）、セルロース（比較例 12）を用いた電池よりも、サイクル安定性が優れている。

しかし、正極活物質を LiCoO_2 とした場合、セパレータとしてポリエチ

レンテレフタレート繊維含有セルロース不織布（比較例 1）を用いた電池は、ポリエチレンテレフタレート繊維（比較例 2）、セルロース（比較例 3）を用いた電池と比べて、サイクル安定性が大きく優れているわけではない。

[0074] 正極活物質を LiNiO_2 とした場合も、セパレータとしてポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布（比較例 4）を用いた電池は、ポリエチレンテレフタレート繊維（比較例 5）、セルロース（比較例 6）を用いた電池と比べて、サイクル特性が大きく優れているわけではない。

これらのことから、正極活物質として $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 又は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を採用し、セパレータとしてポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布を用いた組み合わせが、電池のサイクル安定性を大きく向上させることが分かる。

[0075] このような特定の正極活物質と特定構造・特定物質のセパレータとの相乗効果が生じた原因を推測する。発明者は、電池のサイクル劣化を起こす機構として、電解液と正極界面で発生したフリーラジカルがセパレータを貫通し負極表面上で析出反応を起こさせることを想定している。そこで前記特定の正極活物質と特定構造・特定物質のセパレータとの組み合わせが、フリーラジカル発生の抑制し、発生したフリーラジカルのセパレータによるトラップを促進し、負極表面上での析出反応を抑制する、等の現象が起きていると推測している。

請求の範囲

- [請求項1] 正極、負極、セパレータ及び非水電解質を有するリチウムイオン電池であって、
- 前記正極がリチウムマンガ化合物を含み、
- 前記負極がチタン酸リチウムを含み、
- 前記セパレータがポリエチレンテレフタレート繊維含有セルローズ不織布であって、その空孔率が50体積%未満である、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記リチウムマンガ化合物が、 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.6$, MがAl・Niから選ばれる少なくとも1種である)で表される化合物である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記リチウムマンガ化合物が、 $Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{0.8}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.6$)で表される請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記リチウムマンガ化合物が、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.6$)で表される請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記チタン酸リチウムがスピネル構造を有する、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルローズ不織布のポリエチレンテレフタレート繊維の含有割合が20重量%以上80重量%以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項7] 前記ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルローズ不織布のポリエチレンテレフタレート繊維の含有割合が30重量%以上70重量%以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項8] 前記ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルローズ不織布の厚みが15 μm 以上35 μm 以下である、請求項1に記載の非水電解質二

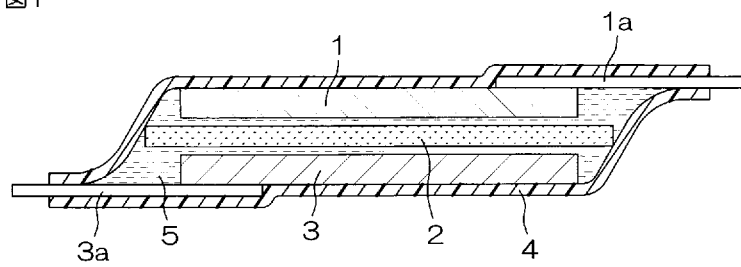
次電池。

[請求項 9] 前記ポリエチレンテレフタレート繊維含有セルロース不織布の厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

[請求項 10] 請求項 1 に記載の非水電解質二次電池を、複数接続してなる組電池。

[図1]

図1



- 1 : positive electrode
- 2 : separator
- 3 : negative electrode
- 4 : packing sheet
- 5 : nonaqueous electrolyte

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M1 0/0525 (2010.01)i, H01M2/16 (2006.01)i, H01M4 / 485 (2010.01)i, H01M4 / 505 (2010.01)i, H01M4 / 525 (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)

H01M1 0/0525, H01M2/16, H01M4 / 485, H01M4 / 505, H01M4 / 525

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	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

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.
X Y	JP 2011-238427 A (Hitachi Maxell Energy, Ltd.), 24 November 2011 (24.11.2011), paragraphs [0022] to [0036], [0094] to [0095], [0114], [0130] to [0142]; table 1 (Family: none)	1, 2, 4-10 3
Y	JP 2007-294164 A (GS Yuasa Corp.), 08 November 2007 (08.11.2007), paragraphs [0006], [0019], [0045] (Family: none)	3
A	JP 2011-210680 A (Tomoe-gawa Paper Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), paragraphs [0024], [0044] to [0047] (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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
15 February, 2013 (15.02.13)

Date of mailing of the international search report
26 February, 2013 (26.02.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081265

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 2010-098074 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), paragraphs [0008] to [0012], [0015], [0024] to [0030] & WO 2010/044264 A1 & CN 102177561 A	1-1
A	JP 2007-067389 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), paragraphs [0005] to [0013], [0031] (Family : none)	1-1
		o

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0525 (2010. 01) i, H01M2/16 (2006. 01) i, H01M4/485 (2010. 01) i, H01M4/505 (2010. 01) i, H01M4/525 (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. H01M10/0525, H01M2/16, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 3 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
X Y	JP 2011-238427 A (日立マクセルエナジー株式会社) 2011. 11. 24, [0022] - [0036], [0094] - [0095], [0114], [0130] - [0142], 表 1 (ファミリーなし)	1, 2, 4-10 3
Y	JP 2007-294164 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2007. 11. 08, [0006], [0019], [0045] (ファミリーなし)	3
A	JP 2011-210680 A (株式会社巴川製紙所) 2011. 10. 20, [0024], [0044] - [0047] (ファミリーなし)	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

IA 「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」
 IE 「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」
 I 「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)」
 IΘ 「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

「」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」
 IY 「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」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

1 5 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 2 . 2 0 1 3

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)

吉田 安子

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

4 X

4 4 9 4

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 2010-098074 A (株式会社 巴川製紙所) 2010. 04. 30, [0008] - [0012] , [0015] , [0024] - [0030] & wo 2010/044264 A1 & CN 102177561 A	1-10
A	JP 2007-067389 A (三菱製紙株式会社) 2007. 03. 15 , [0005] - [0013] , [0031] (ファミリーなし)	1-10