

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-26352

(P2018-26352A)

(43) 公開日 平成30年2月15日(2018.2.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0587 (2010.01)	H O 1 M 10/0587	5 H O 2 9
H O 1 M 10/0566 (2010.01)	H O 1 M 10/0566	5 H O 4 0
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	5 H O 5 0
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C	
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-197408 (P2017-197408)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成29年10月11日 (2017.10.11)		三洋電機株式会社
(62) 分割の表示	特願2014-559561 (P2014-559561) の分割	(74) 代理人	110000039 特許業務法人アイ・ピー・ウィン
原出願日	平成26年1月27日 (2014.1.27)	(72) 発明者	地藤 大造
(31) 優先権主張番号	特願2013-17568 (P2013-17568)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
(32) 優先日	平成25年1月31日 (2013.1.31)		ソニック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	小笠原 毅
(31) 優先権主張番号	特願2013-203343 (P2013-203343)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
(32) 優先日	平成25年9月30日 (2013.9.30)		ソニック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	河北 晃宏
			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

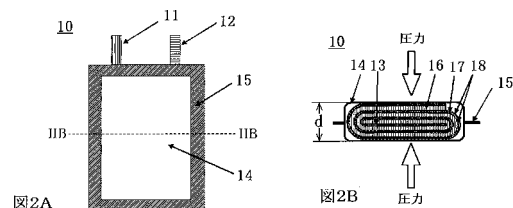
(54) 【発明の名称】 偏平形非水電解質二次電池及びそれを用いた組電池

(57) 【要約】

【課題】正極の充電電圧を高くしても、良好な充放電サイクルを達成することができる偏平形非水電解質二次電池及び組電池を提供する。

【解決手段】本発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板(16)と、負極板(17)と、正極板(16)と負極板(17)とがセパレータ(18)を介して積層された構造を有する電極体(13)と、非水電解液と、を備え、前記正極活物質の表面には、Al、Mg、Ti、Zr、W及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物が付着されており、前記偏平形非水電解質二次電池は、外部より正極板(16)、負極板(17)及びセパレータ(18)の積層方向に圧力が加えられている。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板とがセパレータを介して積層された構造を有する偏平形電極体と、非水電解液と、を備えた偏平形非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質の表面には、Al、Mg、Ti、Zr 及びWから選ばれた少なくとも 1 種の金属の化合物が付着されており、

前記正極活物質は、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルマンガンアルミニウム複合酸化物及び一般式 $LiMPO_4$ (MはFe、Mn、Co、Ni から選択される少なくとも 1 種) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種であって、

前記偏平形非水電解質二次電池の偏平部は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に圧力が加えられることで、前記電極体に $8.83 \times 10^{-2} MPa$ 以上の圧力が加わっている、偏平形非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記正極合剤層の充填密度は、 $2.6 g/cm^3$ 以上 $3.4 g/cm^3$ 以下である、請求項 1 に記載の偏平形非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記正極活物質は、複数の一次粒子からなる正極活物質が凝集して形成された二次粒子を含む、請求項 1 または 2 に記載の偏平形非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記正極活物質の表面に付着されている化合物は、少なくとも前記正極活物質の二次粒子の表面に付着されている、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の偏平形非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記正極活物質の表面に付着されている化合物は、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、炭酸化合物、磷酸化合物及びフッ素含有化合物から選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の偏平形非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記正極活物質の表面に付着されている化合物は、Wを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の偏平形非水電解質二次電池。

【請求項 7】

複数の偏平形非水電解質二次電池が、直列、並列又は直並列に接続された組電池であって、

リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板とがセパレータを介して積層された構造を有する偏平形電極体と、非水電解液と、を備え、

前記正極活物質の表面には、Al、Mg、Ti、Zr 及びWから選ばれた少なくとも 1 種の金属の化合物が付着されており、

前記正極活物質は、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルマンガンアルミニウム複合酸化物及び一般式 $LiMPO_4$ (MはFe、Mn、Co、Ni から選択される少なくとも 1 種) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種であって、

前記組電池を構成する前記複数の偏平形非水電解質二次電池は、正極板、負極板及びセパレータの積層方向に配列されるとともに、前記配列方向に偏平形非水電解質二次電池が互いに拘束されており、

前記偏平形非水電解質二次電池の偏平部は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に拘束圧が加えられており、外部より加えられる前記拘束圧は 8.83×10^{-2}

10

20

30

40

50

MPa 以上である、組電池。

【請求項 8】

前記拘束圧が加えられることで、前記電極体に 8.83×10^{-2} MPa 以上の圧力が加わっている、請求項 7 に記載の組電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、長寿命化した扁平形非水電解質二次電池及びそれを用いた組電池に関する。

【背景技術】

【0002】

10

近年、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての二次電池にはさらなる高容量化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行う非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

【0003】

さらに最近では、非水電解質二次電池は、電動工具、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。こうした動力用電源では、長時間の使用可能となるような高容量化や、比較的短時間に大電流充放電を繰り返す場合の出力特性の向上が求められる。特に、電動工具、EV、HEV、PHEV等の用途では、大電流充放電での出力特性を維持しつつ高容量化を達成することが必須となっている。

20

【0004】

非水電解質二次電池を高容量化するためには、正極活物質中の Ni 量を増やす、充電電圧を上昇させるといった方法をとることが考えられる。中でも充電電圧を自動車用途にて広く用いられてきたリチウム金属基準で 4.2 V よりも高い電位にする場合、高温での保存特性を改良するといった取り組みが必要である。

【0005】

例えば、下記特許文献 1 には、正極活物質母材粒子の表面に第 3 族の元素を存在させることにより、充電電圧を高くする際に正極活物質と電解液の界面で生じる電解液の分解反応に起因する充電保存特性の劣化を抑制することができることが示唆されている。

30

【0006】

また、下記特許文献 2 には、自動車用電池において、負極表面にアルミナ層からなる絶縁粒子層を設け、電池の構成圧を 4 kgf/cm^2 (0.39 MPa) から 50 kgf/cm^2 (4.91 MPa) とすることにより、負極表面に絶縁粒子層を設けた際にサイクル時の出力低下を抑制できることが示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】国際公開 WO 2005 / 008812 号公報

40

【特許文献 2】特開 2010 - 113966 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記特許文献 1 に開示されている正極活物質によれば、正極の充電電圧を高くしても一応良好な充電保存特性を達成することができる。また、上記特許文献 2 に開示されているリチウム二次電池によれば、負極表面に絶縁粒子層を設けても一応良好なサイクル特性を達成することができる。しかしながら、上記特許文献 1 及び 2 に開示されている非水電解質二次電池においては、正極の充電電圧を高くした場合には、充放電サイクル特性の低下を十分に抑制できないことがわかった。

50

【 0 0 0 9 】

本発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池によれば、正極の充電電圧を高くしても、良好な充放電サイクルを達成することができるようになる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明の一局面によれば、偏平形非水電解質二次電池において、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、正極板と負極板がセパレータを介して積層した構造を有する偏平形電極体と、非水電解液と、を備え、正極活物質の表面には、Al、Mg、Ti、Zr及びWから選ばれた少なくとも1種の金属の化合物が付着されており、偏平形非水電解質二次電池の偏平部は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に 8.83×10^{-2} MPa以上の圧力が加えられている。正極活物質は、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルマンガンアルミニウム複合酸化物及び一般式 $LiMPO_4$ (MはFe、Mn、Co、Niから選択される少なくとも1種)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。

10

【 0 0 1 1 】

さらに、本発明の別の局面の組電池によれば、複数の偏平形非水電解質二次電池が、直列、並列又は直並列に接続された組電池であって、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、正極板と負極板がセパレータを介して積層した構造を有する偏平形電極体と、非水電解液と、を備え、正極活物質の表面に

20

は、Al、Mg、Ti、Zr、W及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物が付着されており、組電池を構成する複数の偏平形非水電解質二次電池は、正極板、負極板及びセパレータの積層方向に配列されるとともに、前記配列方向に偏平形非水電解質二次電池が互いに拘束されており、偏平形非水電解質二次電池の偏平部は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に拘束圧が加えられている。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池及び別の局面の組電池によれば、正極の充電電圧をリチウム金属基準で4.2Vを超える状態としても、充放電サイクル特性が良好となる。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図1】図1は偏平状の巻取り体の斜視図である。

【図2】図2Aはラミネート形非水電解質二次電池の正面模式図であり、図2Bは図2AのIIB-IIB線に沿った断面図である。

【図3】図3Aは実験例4における正極活物質の二次粒子部分の充電前の模式図であり、図3Bは同じく充電後の模式図である。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本願発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池及び別の局面の組電池を、各種実験例を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す実験例は、本発明の技術思想を具体化するための非水電解質二次電池及び組電池の一例を説明するために例示したものであり、本発明をこれらの実験例のいずれかに限定することを意図するものではない。本発明は、これらの実験例に示したものに対して、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。

【 0 0 1 5 】

〔第1実験例〕

50

〔実験例 1〕

まず、実験例 1 の扁平形非水電解質二次電池の構成を説明する。

【0016】

〔正極板の作製〕

炭酸リチウム Li_2CO_3 と、共沈により得られた $\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}(\text{OH})_2$ で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物とを、 Li と遷移金属全体とのモル比が 1.10 : 1 になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。次に、この混合物を空気雰囲気中にて 1000 で 20 時間熱処理後に粉砕することにより、平均二次粒子径が約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。

10

【0017】

上記リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子 1000 g を用意し、この粒子を 3.0 L の純水に添加し攪拌して、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が分散した懸濁液を調製した。次に、この懸濁液に、硝酸エルビウム 5 水和物 $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 3.15 g に対して 200 mL の純水の割合で溶解された溶液を 350 mL 加えた。この際、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を分散した懸濁液の pH が 9 となるように調整するため、10 質量 % の硝酸水溶液、或いは、10 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えた。

【0018】

次いで、上記硝酸エルビウム 5 水和物溶液の添加終了後に、吸引濾過し、更に水洗を行った後、得られた粉末を 120 で乾燥し、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面の一部に水酸化エルビウムが付着したものを得た。なお、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、水酸化エルビウムの平均粒径は 10 nm であることが認められた。また、エルビウム化合物の付着量を誘導結合プラズマイオン化 (ICP) 発光分析法により測定したところ、エルビウム元素換算で、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物に対して 0.20 質量 % であった。その後、得られた粉末を 300 で 5 時間空気中にて熱処理することにより、正極活物質を作製した。熱処理後のエルビウム化合物は、殆どがオキシ水酸化エルビウムであった。

20

【0019】

このようにして得られた正極活物質に、正極導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを、正極活物質と正極導電剤と結着剤との質量比が 92 : 5 : 3 の割合になるように適量の分散媒としての N - メチル - 2 - ピロリドンに加えた後に混練して、正極合剤スラリーを調製した。その後、この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥した後、圧延ローラにより圧延し、正極集電体の両面に形成された正極合剤層の充填密度を 2.6 g/cm^3 にした。更に、正極集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極板を作製した。

30

【0020】

〔負極板の作製〕

増粘剤である CMC (カルボキシメチルセルロースナトリウム) を水に溶かした水溶液中に、負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としての SBR (スチレン - ブタジエンゴム) とを、負極活物質と結着剤と増粘剤の質量比が 98 : 1 : 1 の比率になるようにして加えた後に混練し、負極合剤スラリーを作製した。この負極合剤スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥した後、圧延ローラにより圧延し、負極集電タブを取り付けることにより、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極板を作製した。

40

【0021】

〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) とジメチルカーボネート (DMC) を、25 で 3 : 3 : 4 の体積比で混合した混合溶媒に対し、六フッ

50

化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.2 モル / リットルの濃度になるように溶解した。さらにビニレンカーボネート (VC) を電解液全量に対して 1 質量 % 添加し溶解させて、非水電解液を調製した。

【0022】

〔電池の作製〕

偏平状の巻取り体の作製には、上記正極板を 1 枚、上記負極板を 1 枚、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを 2 枚用いた。まず、正極板 16 と負極板 17 とをセパレータ 18 (図 2 B 参照) を介して互いに絶縁した状態に対向させ、図 1 に示したように、正極タブ 11、負極タブ 12 共に最外周側となるようにして、円柱型の巻き芯で渦巻き状に巻回した後、巻き芯を引き抜いて巻回電極体を作製した後、押し潰して、偏平状の巻取り体 13 を得た。この偏平状の巻取り体 13 は、正極板 16 と負極板 17 とがセパレータ 18 を介して積層された構造を有している。

10

【0023】

このようにして作製された偏平状の巻取り体 13 及び上述の非水電解液を、アルゴン雰囲気下のグローボックス中にて、アルミニウムラミネート製の外装体 14 内に挿入し、図 2 A 及び図 2 B に示される構造を有する、厚さ $d = 3.6 \text{ mm}$ 、幅 3.5 cm 、長さ 6.2 cm のラミネート形非水電解質二次電池 10 を作製した。このラミネート形非水電解質二次電池 10 は、正極板 16、正極タブ 11、負極板 17、負極タブ 12、アルミニウムラミネート材の外装体 14、アルミニウムラミネート材の端部同士をヒートシールした閉口部 15 を有しており、非水電解液及び偏平状の巻取り体 13 はアルミニウムラミネート材の外装体 14 内に封入されている。

20

【0024】

次いで、ラミネート形非水電解質二次電池 10 を、図示省略した加圧用治具を用いて、図 2 B に示される厚さ d の方向、すなわち正極板 16、負極板 17 及びセパレータ 18 の積層方向 (図 2 B における矢印方向) に対して、 0.0883 MPa (0.9 kgf/cm^2) の圧力 (構成圧) が偏平状の巻取り体 13 にかかるようにし、実験例 1 の偏平形非水電解質二次電池を得た。

【0025】

〔実験例 2〕

構成圧をかけないこと以外は、上記実験例 1 と同様にして、実験例 2 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

30

【0026】

〔実験例 3〕

正極活物質として、エルビウム化合物を付着させていない $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用いた以外は、上記実験例 1 と同様にして、実験例 3 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

【0027】

〔実験例 4〕

正極活物質として、エルビウム化合物を付着させていない $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用い、構成圧をかけないこと以外は上記実験例 1 と同様にして、実験例 4 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

40

【0028】

〔容量維持率の測定〕

上述のようにして作製された実験例 1 ~ 4 の偏平形非水電解質二次電池について、それぞれ以下の条件で充放電を繰り返し、150 サイクル後の容量維持率を測定した。

【0029】

・ 1 サイクル目の充電条件

700 mA の定電流で電池電圧が 4.3 V (正極電位はリチウム基準で 4.4 V) となるまで定電流充電を行い、電池電圧が 4.3 V に達した後は、4.3 V の定電圧で電流値

50

が 35 mA となるまで定電圧充電を行った。

・ 1 サイクル目の放電条件

700 mA の定電流で電池電圧が 3.0 V となるまで定電流放電を行った。このときの放電容量を測定し、初期放電容量とした。

・ 休止

上記充電と放電との間の休止間隔は 10 分間とした。

【0030】

上記の条件での充放電を 1 サイクルとし、この充放電サイクルを 150 回行い、150 サイクル目の放電容量を測定し、150 サイクル後の放電容量とした。そして、以下の計算式により、150 サイクル後の容量維持率を算出した。その結果を纏めて下記表 1 に示した。

150 サイクル後の容量維持率 (%)

= (150 サイクル後の放電容量 / 初期放電容量) × 100

【0031】

【表 1】

電池	付着元素種	構成圧 (MPa)	150 サイクル後の 容量維持率 (%)
実験例 1	Er 化合物	8.83×10^{-2}	91
実験例 2	Er 化合物	0	83
実験例 3	無し	8.83×10^{-2}	83
実験例 4	無し	0	80

【0032】

上記表 1 の結果から明らかなように、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面の一部にエルビウム化合物が付着しており、かつ 8.83×10^{-2} MPa (0.9 kgf/cm²) の構成圧がかかっている実験例 1 の電池は、実験例 2 ~ 4 の電池に比べてサイクル特性が優れていることがわかる。加えて、正極活物質にエルビウム化合物が付着しているが構成圧がかかっていない実験例 2 の電池、構成圧が掛かっているがエルビウム化合物が付着されていない実験例 3 の電池においても、それらのどちらも備えていない実験例 4 の電池に対して一定の改善が見られる。しかしながら、両者が兼ね備わった実験例 1 の電池では、それら個々の効果をはるかに上回る改善が見られている。

【0033】

このような結果が得られた理由は、以下に述べるとおりのものと考えられる。すなわち、構成圧がなく、付着化合物がない実験例 4 の電池の場合では、図 3 に示したように、正極活物質の二次粒子 21 の表面で非水電解液の分解反応が生じることで、二次粒子表面近傍にある一次粒子界面からの劣化が進行し、一次粒子接合界面に割れ 24 を生じながら劣化するだけでなく、充放電サイクル中に正極活物質の膨張収縮により二次粒子 21 の内部に割れ 23 も生じて一次粒子 22 化し、より非水電解液の分解反応をより促進するため、サイクル特性が低下してしまう。

【0034】

構成圧がなく、付着化合物がある実験例 2 の電池の場合では、付着化合物により二次粒子表面での非水電解液の分解反応は抑制できるものの、構成圧がないために充放電サイクル中に正極活物質が膨張収縮することにより二次粒子の内部で割れ 23 が生じてしまい、一次粒子化するのを防ぐことができないため、割れた部分からの電解液の分解反応が生じ、充放電サイクル特性が低下してしまう。

【 0 0 3 5 】

構成圧があり、付着化合物が無い実験例 3 の電池の場合では、構成圧を加えることより正極活物質の膨張収縮による二次粒子内部の割れは抑制できるものの、付着化合物がないために非水電解液の分解反応が二次粒子の表面で生じ、二次粒子の表面の劣化が生じる。この劣化は、特に正極活物質の二次粒子の表面近傍にある一次粒子接合界面から始まり、接合界面からの割れ 2 4 を生じながら劣化するため、充放電サイクル特性が低下してしまう。

【 0 0 3 6 】

これに対し、構成圧も付着化合物もある実験例 1 の電池の場合には、二次粒子表面での電解液の分解反応と正極活物質の割れ（二次粒子内部、一次粒子接合界面）の双方を抑制

10

【 0 0 3 7 】

〔 第 2 実験例 〕

〔 実験例 5 〕

付着させる化合物を、エルビウム水酸化物に代えてランタン水酸化物にした以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 5 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

熱処理後のランタン化合物は、殆どが水酸化ランタンであった。

【 0 0 3 8 】

〔 実験例 6 〕

付着させる化合物をエルビウム水酸化物に代えてネオジム水酸化物にした以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 6 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

20

熱処理後のネオジム化合物は、殆どが水酸ネオジムであった。

【 0 0 3 9 】

〔 実験例 7 〕

付着させる化合物をエルビウム水酸化物に代えてサマリウム水酸化物にした以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 7 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

熱処理後のサマリウム化合物は、殆どがオキシ水酸化サマリウムであった。

【 0 0 4 0 】

このようにして作製された実験例 5 ～ 7 の電池について、実験例 1 ～ 4 と同様に、充放電サイクル試験を行い、150 サイクル後の容量維持率を算出した。その結果を、実験例 1 及び 3 の結果とともに纏めて下記表 2 に示した。

30

【 0 0 4 1 】

【 表 2 】

電池	付着元素種	構成圧 (MP a)	150 サイクル後の容量維持率 (%)
実験例 3	無し	8.83×10^{-2}	83
実験例 1	Er 化合物	8.83×10^{-2}	91
実験例 5	La 化合物	8.83×10^{-2}	91
実験例 6	Nd 化合物	8.83×10^{-2}	89
実験例 7	Sm 化合物	8.83×10^{-2}	89

40

【 0 0 4 2 】

上記表 2 の結果から明らかなように、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面の一部にエルビウム化合物以外のランタン、ネオジム、サマリウム化合物を付着しており、かつ 8.83×10^{-2} MP a ($0.9 \text{ kg f} / \text{cm}^2$) の構成圧がかかっている実験例 5 ～ 7 の電池は、それら化合物が付着していない実験例 3 の電池に比べてサイクル特

50

性が優れていることがわかる。また実験例 5 ～ 7 の電池はエルビウム化合物を付着させた実験例 1 と同様に高い容量維持率を示している。このことから、ランタン、ネオジム、サマリウム化合物を付着させた場合にもエルビウム化合物を付着させた場合と同様に効果が発現していると考えられる。また、希土類元素は類似の化学的性質を有していることが周知で有り、しかも、エルビウムを含め 4 種類の希土類元素で同様の効果が発現していることから、その他の希土類元素でも同様の効果が期待できる。

【 0 0 4 3 】

〔第 3 実験例〕

〔実験例 8〕

付着させる化合物を、エルビウム水酸化物に代えて水酸化アルミニウムにし、400 で熱処理した以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 8 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。付着させた水酸化アルミニウムは、熱処理後には殆どが酸化物に変化していた。

10

【 0 0 4 4 】

〔実験例 9〕

付着させる化合物を、エルビウム水酸化物に代えて水酸化マグネシウムにし、400 で熱処理した以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 9 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。付着させた水酸化マグネシウムは、熱処理後には殆どが酸化物に変化していた。

20

【 0 0 4 5 】

〔実験例 10〕

付着させる化合物を、エルビウム水酸化物に代えて水酸化ジルコニウムにし、400 で熱処理した以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 10 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。付着させた水酸化ジルコニウムは、熱処理後には殆どが酸化物に変化していた。

【 0 0 4 6 】

このようにして作製された実験例 8 ～ 10 の電池について、実験例 1 ～ 4 と同様に、充放電サイクル試験を行い、150 サイクル後の容量維持率を算出した。その結果を、実験例 1 及び 3 の結果とともに纏めて下記表 3 に示した。

【 0 0 4 7 】

30

【表 3】

電池	付着元素種	構成圧 (MPa)	150 サイクル後の 容量維持率 (%)
実験例 3	無し	8.83×10^{-2}	83
実験例 1	Er 化合物	8.83×10^{-2}	91
実験例 8	Al 化合物	8.83×10^{-2}	88
実験例 9	Mg 化合物	8.83×10^{-2}	88
実験例 10	Zr 化合物	8.83×10^{-2}	89

40

【 0 0 4 8 】

上記表 3 の結果から明らかなように、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面の一部にエルビウム化合物以外のアルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム化合物を付着しており、かつ $8.83 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ (0.9 kgf/cm^2) の構成圧がかかっている実験例 8 ～ 10 の電池は、それらの化合物が付着していない実験例 3 の電池に比べてサイクル特性が優れていることがわかる。また、実験例 8 ～ 10 の電池は、エルビウ

50

ム化合物を付着させた実験例 1 と同様に高い容量維持率を示しているが、実験例 1 よりは低い容量維持率を示している。このことから、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム化合物を付着させた場合よりも、エルビウム化合物を付着させた場合の方が好ましいことがわかる。

【 0 0 4 9 】

〔 第 4 実験例 〕

〔 実験例 1 1 〕

炭酸アンモニウムジルコニウム (1 3 % 溶液、 ZrO_2 換算) を 4 . 8 g と、フッ化アンモニウム 0 . 7 6 g とを混合した後、蒸留水を加えて 5 0 m L に希釈したコート溶液を調製した。次に、実験例 1 で用いたリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子 5 0 0 g を用意し、上記コート溶液をリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子に噴霧した。

【 0 0 5 0 】

次いで、コート溶液が噴霧されたりチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を 1 2 0 で 2 時間乾燥した。これにより、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面の一部にジルコニウムとフッ素を含む化合物が付着した正極活物質を得た。

【 0 0 5 1 】

得られた正極活物質を用いた以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 1 1 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 5 2 】

このようにして作製された実験例 1 1 の電池について、実験例 1 ~ 4 と同様に、充放電サイクル試験を行い、1 5 0 サイクル後の容量維持率を算出した。その結果を、実験例 1 3、及び 1 0 の結果とともに纏めて下記表 4 に示した。

【 0 0 5 3 】

【 表 4 】

電池	付着元素種	構成圧 (MP a)	1 5 0 サイクル後の 容量維持率 (%)
実験例 3	無し	8.83×10^{-2}	8 3
実験例 1	E r 化合物	8.83×10^{-2}	9 1
実験例 1 0	Z r 化合物 (酸化物)	8.83×10^{-2}	8 9
実験例 1 1	Z r 化合物 (フッ素含有化合物)	8.83×10^{-2}	9 0

【 0 0 5 4 】

上記表 4 の結果から明らかなように、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面の一部にジルコニウムとフッ素を含む化合物が付着しており、かつ 8.83×10^{-2} MP a (0 . 9 k g f / c m ²) の構成圧がかかっている実験例 1 1 の電池は、それらの化合物が付着していない実験例 3 の電池に比べてサイクル特性が優れていることがわかる。また、実験例 1 1 の電池は、エルビウム化合物を付着させた実験例 1 やジルコニウム化合物 (酸化物) を付着させた実験例 1 0 と同様に高い容量維持率を示しているが、フッ素含有化合物を付着させた実験例 1 1 は、酸化物を付着させた実験例 1 0 よりも高い容量維持率を示している。このことから、付着させる化合物としては、酸化物よりフッ素含有化合物の方が好ましいことがわかる。

【 0 0 5 5 】

このような結果が得られた理由は、酸化物に比べてフッ素含有化合物の方が、正極活物

質の二次粒子表面での非水電解液の分解反応の抑制効果が大きいためと考えられる。従って、エルビウム、ランタン、ネオジム、サマリウム、アルミニウム、マグネシウムの化合物（フッ素含有化合物）を付着させた場合にも、ジルコニウム化合物（フッ素含有化合物）を付着させた場合と同様の効果が期待できる。

【 0 0 5 6 】

〔 第 5 実験例 〕

〔 実験例 1 2 〕

電池にかかる構成圧を、 0.0883 MPa (0.9 kgf/cm^2) に代えて 0.13 MPa にした以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 1 2 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 5 7 】

〔 実験例 1 3 〕

電池にかかる構成圧を、 0.0883 MPa (0.9 kgf/cm^2) に代えて 0.57 MPa にした以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 1 3 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 5 8 】

〔 実験例 1 4 〕

電池にかかる構成圧を、 0.0883 MPa (0.9 kgf/cm^2) に代えて 1.30 MPa にした以外は、上記実験例 1 と同様にして実験例 1 4 の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 5 9 】

このようにして作製された実験例 1 2 ~ 1 4 の電池について、実験例 1 ~ 4 と同様に、充放電サイクル試験を行い、150 サイクル後の容量維持率を算出した。その結果を、実験例 1 の結果とともに纏めて下記表 5 に示した。

【 0 0 6 0 】

【 表 5 】

電池	付着元素種	構成圧 (MPa)	150 サイクル後の 容量維持率 (%)
実験例 2	Er 化合物	無し	83
実験例 1	Er 化合物	0.0883	91
実験例 1 2	Er 化合物	0.1300	92
実験例 1 3	Er 化合物	0.5700	92
実験例 1 4	Er 化合物	1.3000	92

【 0 0 6 1 】

上記表 5 の結果から明らかなように、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面の一部にエルビウム化合物が付着しており、かつ、それぞれ 0.13 MPa 、 0.57 MPa 、 1.30 MPa の構成圧がかかっている実験例 1 2 ~ 1 4 の電池は、それら構成圧がかかっていない実験例 2 の電池に比べてサイクル特性が優れていることがわかる。また実験例 1 2 ~ 1 4 の電池は、 0.0883 MPa の構成圧がかかっている実験例 1 と同様に高い容量維持率を示している。このことから、構成圧を 0.13 MPa 、 0.57 MPa 、 1.30 MPa にした場合にも構成圧を 0.0883 MPa にした場合と同様に効果が発現していると考えられる。実験例 1 4 の電池は、実験例 1 2 の電池に比べて構成圧が 10 倍になっているものの、容量維持率は同じ値を示している。これは、構成圧による二次粒子内部の割れ抑制の効果が 0.13 MPa でほぼ飽和しているためと考えられる。従って、構成圧が 1.30 MPa を超える場合にも、実験例 1 2 ~ 1 4 の場合と同様の

効果が期待できる。

【0062】

なお、実験例1、5～14では、構成圧が0.0883MPa、0.13MPa、0.57MPa、1.30MPaの場合について述べたが、構成圧は 9.81×10^{-3} MPa (0.1 kgf/cm^2)以上の圧力であれば、同様の効果を奏する。構成圧が 9.81×10^{-3} MPa未満の場合、上述の正極活物質の二次粒子内部からの割れが生じやすくなり、サイクル特性が低下する。なお、構成圧の上限は、上述の正極活物質の二次粒子内部の割れ抑制の観点からは特にないが、電池ケースの耐圧及びその他の電池構成部材等も考慮した場合、構成圧は100MPa以下とすることが好ましい。特に、正極活物質は100MPa以上で加圧すると二次粒子内部から割れが生じることがあるため、構成圧により割れが生じ、サイクル特性が低下する恐れがあるため、構成圧は100MPa以下とすることが好ましい。また、実験例1、5～14では、付着化合物として希土類元素の化合物、Al化合物、Mg化合物、Zr化合物を用いた場合について述べたが、付着化合物としてはAl、Mg、Ti、Zr、W、希土類元素から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物を採用し得る。このような偏平形非水電解質二次電池であることと、付着化合物と、構成圧との組合せにより、正極活物質表面や正極活物質粒子間界面での非水電解液との反応による正極活物質の劣化が抑制されるようになり、サイクル特性の向上に繋がる。

【0063】

また、実験例1、5～14では、正極板16と負極板17とをセパレータ18(図2B参照)を介して互いに絶縁した状態に対向させ、渦巻き状に巻回した後、押し潰して作製した偏平状の巻取り体13(図1及び図2B参照)を用いた例を示した。しかしながら、本発明の一つの局面においては、正極板と負極板とをそれぞれセパレータを介して互いに絶縁した状態で積層することにより作製された積層形電極体(図示省略)を用いても同様の作用効果を奏する。

【0064】

さらに、実験例1、5～14では、偏平状の巻取り体13を収納する外装体14としてアルミニウムラミネート材を用いた例を示したが、本発明に用いる外装体としては、従来の単電池で使用されるものであれば特に限定されず、偏平形非水電解質二次電池の外部より加えられた圧力が外装体内の偏平状の巻取り体に伝達されるものであればよい。このような外装体として、例えば金属缶やアルミニウムラミネートを挙げることができる。本発明では、外装体の材質や肉厚が異なる場合でも、偏平形非水電解質二次電池の外部より加える圧力を適宜調整することにより、偏平状の巻取り体に目的の圧力を加えることができる。組電池においては、拘束圧を適宜調整することにより、各々の偏平状の巻取り体に目的の圧力を加えることができる。実験例1、5～14では、外装体14としてアルミニウムラミネート材を用いており、図2Bに示されるように、外装体14の内壁と偏平状の巻取り体13とが密着配置された構成となっている。この構成によれば、偏平形非水電解質二次電池の外部より加えられた圧力とほぼ同等の圧力が外装体14内の偏平状の巻取り体13に伝達されていると考えられる。なお、外装体として角型の金属缶を用いた場合も上記実験例1、5～14と同様に、外装体の内壁と巻き取り体とが密着配置される状態となれば、偏平形非水電解質二次電池の外部より加えられた圧力とほぼ同等の圧力が外装体内の巻取り体に伝達されていると考えられる。

【0065】

さらに、実験例1、5～14では、正極活物質に付着している化合物が、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、フッ素含有化合物の場合について述べたが、付着化合物としては、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、炭酸化合物、磷酸化合物及びフッ素含有化合物から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物であることが好ましく、これらの化合物を用いた場合にも同様の効果を奏する。

【0066】

本発明の一つの局面によれば、正極活物質は、複数の一次粒子からなる正極活物質が凝集して形成された二次粒子からなる正極活物質であることが好ましい。正極活物質が一次

10

20

30

40

50

粒子のみで形成されている場合よりも、非水電解液が内部にも侵入するため、出力性能が高くなるからである。

【0067】

本発明の一つの局面によれば、正極活物質に付着している化合物は、少なくとも二次粒子の表面に存在していることが好ましい。これにより、二次粒子の表面や一次粒子界面での劣化が抑制されるからである。

【0068】

本発明の一つの局面によれば、正極活物質表面に付着する化合物は、希土類元素を含む化合物であることが好ましい。これは、希土類元素の化合物の場合、CoやNiといった遷移金属の触媒性による電解液の分解反応を効率よく抑制できるからである。

10

【0069】

本発明の一つの局面によれば、正極活物質に付着している化合物は、希土類元素の水酸化物もしくはオキシ水酸化物であることが好ましい。

【0070】

なお、用いる正極活物質種によっては、劣化による割れは、二次粒子の表面近傍にある一次粒子接合界面のみでなく、結晶子の接合界面から生じる場合もある。この場合においても、本発明の構成を用いることにより、結晶子の接合界面からの割れを同様に抑制できる。

【0071】

本発明の一つの局面によれば、正極合剤の充填密度は 2.2 g/cm^3 以上 3.4 g/cm^3 以下であることが好ましい。正極合剤の充填密度が 2.2 g/cm^3 未満であると充填密度が低すぎ、抵抗がむしろ上昇することがあるからである。 3.4 g/cm^3 を超えると特に一次粒子が凝集した二次粒子が粉碎されて、一次粒子化してしまい、導電剤と接していない正極活物質が孤立しやすくなり、出力が低下することがあるからである。

20

【0072】

本発明の別の局面によれば、上記のような付着化合物を有する複数の偏平形非水電解質二次電池が、直列、並列又は直並列に接続された組電池であって、組電池を構成するそれぞれの偏平形非水電解質二次電池は、正極、負極及びセパレータの積層方向に配列されるとともに、この配列方向に偏平形非水電解質二次電池が互いに拘束されており、これらの複数の偏平形非水電解質二次電池は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に拘束圧が加えられている、組電池が提供される。この場合においても、構成圧は $9.81 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 以上であることが好ましく、 $9.81 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 以上 100 MPa 以下であることがより好ましい。

30

【0073】

なお、正極活物質に付着している化合物としての希土類化合物の元素としては、イットリウム、スカンジウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、スカンジウムが例示される。中でも、ランタン、ネオジウム、サマリウム、エルビウムが好ましい。また、希土類元素として複数の元素を用いることができる。

40

【0074】

また、正極活物質粒子及び上記元素を含む化合物の合計質量中の上記の元素の合計質量は、 $0.01 \sim 5$ 質量%程度であることが好ましく、 0.02 質量% $\sim$ 1 質量%とすることがより好ましい。 0.01 質量%未満ではサイクル特性改善の効果が小さく、 5 質量%を超えると放電レート特性が低下する。

【0075】

正極活物質粒子に、上記元素を含む化合物を活物質表面に付着させる方法としては、例えば、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を分散した溶液に、上記の群から選ばれる少なくとも1種の塩が水に溶解したものを混合する方法や、その溶解した液をリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物に噴霧する方法等を用いることができる。

50

【 0 0 7 6 】

例えば希土類元素の硫酸化合物、硝酸化合物を水に溶解したものを、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を水に分散した溶液に、複数回に分けて混合し、その分散液のpHを一定に保つことで、希土類の水酸化物が、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物表面に付着したものを得ることができる。このときのpHは7から11、特にpH7から10に制御することが好ましい。pHが7未満になると、酸性の溶液に活物質が晒されるため、一部遷移金属が溶出してしまう恐れがある。pH10を超えると、活物質表面に付着している希土類化合物が、偏析しやすくなり、正極活物質表面に均一に希土類化合物が付着しなくなるため、非水電解液とリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物との副反応を抑制する効果が小さくなるからである。

10

【 0 0 7 7 】

正極活物質表面に付着した水酸化物は、熱処理すると、その温度に応じて物質が変化する。約200 から約300 において、水酸化物はオキシ水酸化物に変化する。さらに約400 から約500 において、酸化物に変化する。

【 0 0 7 8 】

なお、希土類元素等を溶解した液は、希土類等の硫酸化合物、酢酸化合物、硝酸化合物を水に溶解する方法の他、希土類の酸化物を硝酸、硫酸や酢酸などに溶かすことによっても得られる。

【 0 0 7 9 】

正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物を用いることができる。特にNi-Co-Mn系のリチウム複合酸化物、Ni-Co-Al系のリチウム複合酸化物は、高容量で入出力性が高いことから、好ましい。その他の例としては、リチウムコバルト複合酸化物や、Ni-Mn-Al系のリチウム複合酸化物、鉄、マンガンなどを含むオリビン型の遷移金属酸化物($LiMPO_4$ で表され、MはFe、Mn、Co、Niから選択される)が例示される。また、これらを単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、上記リチウム含有遷移金属複合酸化物には、Al、Mg、Ti、Zr等の物質が固溶されていてもよい。

20

【 0 0 8 0 】

また、上記Ni-Co-Mn系のリチウム複合酸化物としては、NiとCoとMnとのモル比が、1:1:1であったり、5:3:2である等、公知の組成のものを用いることができる。特に、正極容量を増大させることができるようにするためには、NiやCoの割合がMnより多いものを用いることが好ましく、NiとCoとMnのモルの総和に対するNiとMnのモル率の差は、0.04%以上であることが好ましい。なお、同種の正極活物質のみを用いる場合や異種の正極活物質を用いる場合において、正極活物質の粒径としては、同一のものを用いても良く、また、異なるものを用いてもよい。

30

【 0 0 8 1 】

非水電解質の溶媒としては、従来から用いられてきた溶媒を使用することができる。例えば、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、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート；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等の鎖状カーボネート；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステルを含む化合物；プロパンスルホン等のスルホン基を含む化合物；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物；ブチロニトリル、バレロニトリル、n-ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタルニトリル、アジボニトリル、ピメロニトリル、1,2,3-プロパントリカルボニトリル、1,3,5-ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物；ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を用いることができる。特に、これらの水素原子Hの一部がフッ素原子Fにより置換されている溶媒が好ましく用いられる。また、これらを単独又は複数組み合わせで使用することができ、特に環状カーボネートと鎖状カーボネートとを組み合わせた溶媒や、

40

50

更にこれらに少量のニトリルを含む化合物やエーテルを含む化合物が組み合わせられた溶媒が好ましい。

【0082】

一方、非水電解質の溶質としては、従来から用いられてきた溶質を用いることができ、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n-1})_x$ （ただし、 $1 < x < 6$ 、 $n = 1$ 又は 2 ）等の他に、オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩、 LiPF_2O といった塩が例示される。オキサト錯体をアニオンとするリチウム塩としては、 LiBOB （リチウム・ビスオキサレートポレート）の他、中心原子に $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が配位したアニオンを有するリチウム塩、例えば、 $\text{Li}(\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_x\text{R}_y)$ （式中、 M は遷移金属、周期律表のⅡⅡⅡb族、ⅣⅤb族、Ⅴb族から選択される元素、 R はハロゲン、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基から選択される基、 x は正の整数、 y は0又は正の整数である。）で表わされるものを用いることができる。具体的には、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2)$ 等がある。ただし、高温環境下においても負極の表面に安定な被膜を形成するためには、 LiBOB を用いることが最も好ましい。なお、上記溶質は、単独で用いるのみならず、2種以上を混合して用いてもよい。また、溶質の濃度は特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.8～1.7モルであることが望ましい。

10

【0083】

セパレータとしては、従来から用いられてきたセパレータを用いることができる。具体的には、ポリエチレンからなるセパレータのみならず、ポリエチレン層の表面にポリプロピレンからなる層が形成されたものや、ポリエチレンのセパレータの表面にアラミド系の樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いてもよい。

20

【0084】

負極としては、従来から用いられてきた負極を用いることができ、特に、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料、あるいはリチウムと合金を形成可能な金属またはその金属を含む合金化合物が挙げられる。炭素材料としては、天然黒鉛や難黒鉛化性炭素、人造黒鉛等のグラファイト類、コークス類等を用いることができ、合金化合物としては、リチウムと合金可能な金属を少なくとも1種類含むものが挙げられる。特に、リチウムと合金形成可能な元素としてはケイ素やスズであることが好ましく、これらが酸素と結合した、酸化ケイ素や酸化スズ等を用いることもできる。また、上記炭素材料とケイ素やスズの化合物とを混合したものを用いることができる。これらの炭素材料や合金化合物の表面に、他の炭素材料（非晶質の炭素や低結晶性の炭素など）を点在させたり、被覆させることができ、導電材などを同時に添加することもできる。上記の他、エネルギー密度は低下するものの、負極材料としてはチタン酸リチウム等の金属リチウムに対する充放電の電位が、炭素材料等より高いものも用いることができる。

30

【0085】

負極活物質としては、上記ケイ素や、上記ケイ素合金の他に、ケイ素酸化物（ SiO_x （ $0 < x < 2$ 、特に $0 < x < 1$ が好ましい））を用いてもよい。したがって、上記ケイ素には、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）（ $\text{SiO}_x = (\text{Si})_{1-1/2x} + (\text{SiO}_2)_{1/2x}$ ）で表されるケイ素酸化物中のケイ素も含まれる。

40

【0086】

正極とセパレータとの界面、又は、負極とセパレータとの界面には、従来から用いられてきた無機物のフィラーからなる層を形成することができる。フィラーとしても、従来から用いられてきたチタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独もしくは複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているものを用いることができる。上記フィラー層の形成方法は、正極、負極、或いはセパレータに、フィラー含有スラリーを直接塗布して形成する方法や、フィラーで形成したシートを、正極、負極、或いはセパレータに貼り付ける方法等を用いることができる。

【産業上の利用可能性】

【0087】

50

本発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池は、例えば、携帯電話、ノートパソコン、タブレットパソコン等の移動情報端末の駆動電源で、特に高エネルギー密度が必要とされる用途に適用することができる。また、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）や電動工具のような高出力用途への展開も期待できる。

【符号の説明】

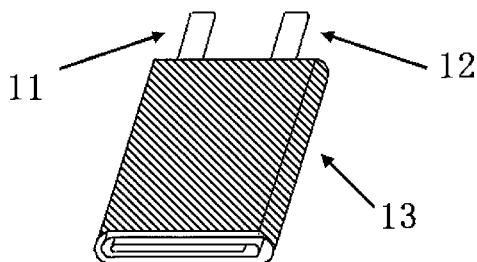
【0088】

- 10 ラミネート形非水電解質二次電池
- 11 正極タブ
- 12 負極タブ
- 13 偏平状の巻取り体
- 14 外装体
- 15 閉口部
- 16 正極板
- 17 負極板
- 18 セパレータ
- 21 二次粒子
- 22 一次粒子
- 23 割れ
- 24 割れ

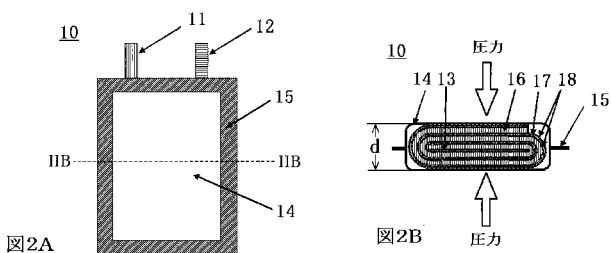
10

20

【図1】



【図2】



【図3】

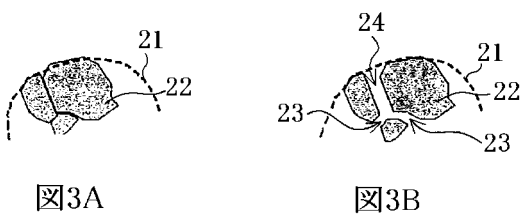


図3A

図3B

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I				テーマコード (参考)	
H 0 1 M 4/505 (2010.01)	H 0 1 M	4/505				
H 0 1 M 4/525 (2010.01)	H 0 1 M	4/525				
H 0 1 M 2/10 (2006.01)	H 0 1 M	2/10			Y	
H 0 1 M 4/131 (2010.01)	H 0 1 M	4/131				

F ターム(参考)	5H029	AJ05	AK01	AK03	AL07	AM03	AM05	AM07	BJ04	BJ06	BJ14
	CJ03	DJ16	HJ02	HJ08	HJ12	HJ15					
	5H040	AA36	AS07	AS13	AS14	AS19	AT04	AY06	JJ01	NN00	NN03
	5H050	AA07	BA17	CA01	CA08	CA09	CB08	DA09	EA11	EA12	EA15
		FA05	FA17	FA18	GA03	HA02	HA08	HA12	HA15		