(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
2018年11月1日(01.11.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/198612 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/011378

(22) 国際出願日： 2018年3月22日(22.03.2018)

(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 2017-089566 2017年4月28日(28.04.2017) 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番１８号 Osaka (JP).

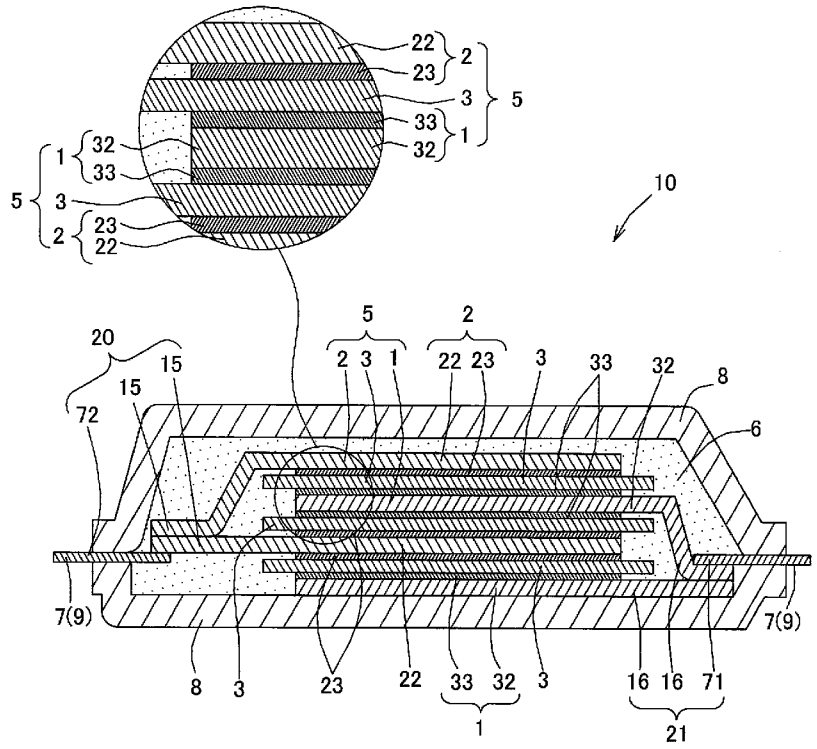
(72) 発明者: 倉津 将人 (**KURATSU Masato**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５－１－１ 株式会社カネカ内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 新山 雄一 (**NIIYAMA Yuichi**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) **Title:** NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 非水電解質二次電池およびその製造方法



(57) **Abstract:** A nonaqueous electrolyte secondary battery which is provided with a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte, and wherein: the positive electrode contains a positive electrode active material that has an average operating potential of from 3.0 V to 4.5 V (inclusive) for intercalation and deintercalation of lithium ions; the positive electrode additionally contains a compound that has a cobalt content of 30% by weight or more; if A is the weight of the compound that has a cobalt content of 30% by weight or more and B is the total weight of the positive

WO 2018/198612 A1

[続葉有]

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

electrode active material, the relational expression $0.01 \leq A/(A + B) \leq 0.15$ is satisfied; the negative electrode contains a negative electrode active material that has an average operating potential of 0.5 V or more but less than 2.0 V for intercalation and deintercalation of lithium ions; the nonaqueous electrolyte contains propylene carbonate and diethyl carbonate as nonaqueous solvents; the total amount of the propylene carbonate and the diethyl carbonate is 70% by volume or more relative to 100% by volume of the nonaqueous solvents; and the volume ratio of the propylene carbonate to the diethyl carbonate is within the range of from 1:1 to 1:19.

(57) 要約：正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、前記正極が、リチウムイオンの脱離および挿入における平均作動電位が３．０Ｖ以上４．５Ｖ以下である正極活物質を含み、さらに、前記正極が、コバルト含有量３０重量％以上である化合物を含み、前記コバルト含有量３０重量％以上である化合物の重量をＡとし、前記正極活物質の全重量をＢとする場合に、０．０１≦Ａ／(Ａ＋Ｂ)≦０．１５の関係を満たし、前記負極が、リチウムイオンの脱離および挿入における平均作動電位が０．５Ｖ以上２．０Ｖ未満である負極活物質を含み、前記非水電解質が、非水溶媒としてプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとを含み、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの合計量が前記非水溶媒１００体積％に対して７０体積％以上であり、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比が１:１～１:１９の範囲である。

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解質二次電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は、携帯機器を始め、ハイブリット自動車や電気自動車、家庭用蓄電などに用いられており、電気容量、安全性、作動安定性など複数の特性をバランスよく有することが要求されている。

[0003] 例えば、負極活物質にカーボンを用い、正極活物質にマンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの混合物を用い、非水電解質にビニレンカーボネートを添加した非水電解質二次電池が開発されている（特許文献１）。この非水電解質二次電池はコバルト酸リチウムとビニレンカーボネートの作用によりガス発生を抑制することで、結果的に高容量で作動安定性の良い電池が得られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００１－１４３７０５

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、負極活物質にカーボンを用いると、内部短絡等の発生により電池が発熱・発火するという安全性の課題があった。また、カーボンよりも高電位で作動する負極活物質を用いると安全性は向上するもののビニレンカーボネートのような添加剤を非水電解質に添加してもガス発生を抑制することができず、電池が膨らみ、その結果、特性が低下するという課題があり、改善の余地があった。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、前記の問題を解決するためなされたものである。その目的は、

カーボンよりも平均作動電位の高い、高安全な負極活物質を用いた場合に、非水電解質に添加剤を用いずともガス発生が抑制され、結果的に高い容量維持率を有した非水電解質二次電池およびその製造方法、ならびに組電池を提供することである。

[0007] すなわち、正極と、負極と、非水電解質とを少なくとも備える非水電解質二次電池であって、

前記正極が、リチウムイオンの脱離および挿入における平均作動電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上４．５Ｖ(ｖｓ．Ｌｉ/Ｌｉ$^+$)以下である正極活物質を含み、

さらに、前記正極が、コバルト含有量３０重量％以上である化合物を含み、

前記コバルト含有量３０重量％以上である化合物の重量をＡとし、前記正極活物質の全重量をＢとする場合に、０．０１≦Ａ／(Ａ＋Ｂ)≦０．１５の関係を満たし、

前記負極が、リチウムイオンの脱離および挿入における平均作動電位が０．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上２．０Ｖ(ｖｓ．Ｌｉ/Ｌｉ$^+$)未満である負極活物質を含み、

前記非水電解質が、非水溶媒としてプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとを少なくとも含み、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの合計量が、前記非水溶媒１００体積％に対して７０体積％以上であり、

プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比が１：１～１：１９の範囲である非水電解質二次電池である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、充放電を繰り返してもガス発生が少なく、容量維持率の低下が少ない、優れたサイクル安定性を有する非水電解質二次電池が得られる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、非水電解質二次電池の断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一実施形態について図１を用いて説明する。なお、数値範囲の有効数字以下は四捨五入する。

[0011] 図１は非水電解質二次電池の断面図である。非水電解質二次電池１０は、封入体８内に複数の負極１と、複数の正極２を備えており、これらの正極２と負極１のそれぞれの間にセパレータ３が配されている。

[0012] また、各正極２及び各負極１には、端子７が電気的に接続されている。

[0013] 正極２及び負極１と電気的に接続された各端子７は、少なくとも封入体８の外側まで延びた２つの端子延在部９を有する。すなわち、非水電解質二次電池１０は、封入体８から２つの端子延在部９が延出している。

[0014] ＜１．非水電解質＞

非水電解質は、負極と正極との間のイオン伝達を媒介する。

[0015] 非水電解質は、非水溶媒と電解質とを少なくとも含み、非水溶媒としてプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを少なくとも含み、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの合計量が全非水溶媒１００体積％に対して７０体積％以上であり、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比（プロピレンカーボネート：ジエチルカーボネート）が１：１～１：１９の範囲であることを要する。

[0016] 前記の非水溶媒組成であることによって、後述する正極に含まれるコバルト含有量３０重量％以上である化合物との相乗効果により、ガス発生を抑制でき、その結果、電池のサイクル特性が向上する。

[0017] プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの合計量は、全非水溶媒１００体積％に対して７０体積％以上であり、８０体積％以上が好ましく、９０体積％以上がより好ましい。

[0018] プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比は、１：１～１：１９であり、１：１．５～１：９が好ましく、１：１．５～１：６がより好ましい。

[0019] プロピレンカーボネートとジエチルカーボネート以外の溶媒としては、前記条件を満たしていればその他の非水溶媒を好適に用いることができる。非水電解質二次電池の平均作動電位において溶媒の分解が起こりにくい点から、非プロトン性溶媒および／または非プロトン性極性溶媒が好ましく、非プロトン性極性溶媒がより好ましい。例えばカーボネート、エステル、ラクトン、スルホン、ニトリル及びエーテル類などが挙げられる。具体的にはエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチル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、アセトニトリル、γ－ブチロラクトン、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等が挙げられる。

[0020] これらの溶媒は、粘度および溶解性リチウムイオン伝導性等のバランスを調整するために複数種を混合して用いても良い。

[0021] ここで言う平均作動電位とは、正極活物質、および負極活物質が安定的にＬｉイオンの挿入・脱離反応ができる電位範囲の平均値である。

[0022] 電解質は、リチウム塩として、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、ＬｉＢＯＢ（Ｌｉｔｈｉｕｍ Ｂｉｓ （Ｏｘａｌａｔｏ） Ｂｏｒａｔｅ）、$Li[N(SO_2CF_3)_2]$、$Li[N(SO_2C_2F_5)_2]$、$Li[N(SO_2F)_2]$、または$Li[N(CN)_2]$などを含んでおり、リチウム塩の濃度は、０．５ｍｏｌ／Ｌ以上１．５ｍｏｌ／Ｌ以下であれば好適に用いられる。

[0023] 非水電解質は、あらかじめ正極、負極およびセパレータに含ませてもよいし、正極と負極との間にセパレータを配置したものを積層した後に添加してもよい。

[0024] 非水電解質は、非水溶媒に電解質を溶解させた電解液でもよいし、非水溶媒に電解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でもよい。

[0025] 非水電解質の量は、正極、負極およびセパレータの面積、活物質の量ならびに電池の容積に合わせて適宜調整される。

[0026] 非水電解質は、難燃剤などの添加剤を含んでもよい。例えば、難燃剤としてリン酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）やエトキシ(ペンタフルオロ)シクロトリホスファゼンが、添加剤としてビニレンカーボネート、１，３－プロパンスルトン、スクシノニトリルなどが挙げられる。

[0027] ＜２．正極＞

正極は、リチウムイオンの挿入及び脱離により、非水電解質二次電池の充電及び放電が為され、リチウムイオン挿入及び脱離が可能な正極活物質を含む。

[0028] 正極活物質は、平均作動電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以上４．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以下であることを要する。

[0029] ここで言う「(ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$)」とは、正極活物質を含む電極からなる動作極と、リチウム金属からなる対極との電位差を指す。

[0030] 正極活物質としては、金属酸化物またはリチウム遷移金属複合酸化物などが好適に用いられる。

[0031] リチウム遷移金属複合酸化物としては、層状岩塩型構造やスピネル型構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物などが挙げられるが、良好なサイクル特性を示すことから、式（１）で表されるスピネル型マンガン酸リチウムが好ましい。

$$Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4 \qquad (1)$$

（$0 \leqq x \leqq 0.2$、$0 < y \leqq 0.6$であり、かつMは２～１３族でかつ第３～４周期に属する元素（但し、Ｍｎは除く）よりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む）

[0032] スピネル型マンガン酸リチウムは、正極活物質自身の安定性向上の効果が大きい点から、式（１）のMがＡｌ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｃｕ、ＺｒまたはＣｒが好ましく、正極活物質自身の安定性向上の効果が特に大きいことから、Ａｌ、Ｍｇ、Ｚｎ、ＴｉまたはＮｉがより好ましい。

[0033] スピネル型マンガン酸リチウムは、高い平均電圧を有しておりエネルギー密度が良好なことから、

$Li_{1+x}Al_yMn_{2-x-y}O_4$（$0 \leqq x \leqq 0.1$、$0 < y \leqq 0.1$）、

$Li_{1+x}Mg_yMn_{2-x-y}O_4$（$0 \leqq x \leqq 0.1$、$0 < y \leqq 0.1$）、

$Li_{1+x}Zn_yMn_{2-x-y}O_4$（$0 \leqq x \leqq 0.1$、$0 < y \leqq 0.1$）、

$Li_{1+x}Cr_yMn_{2-x-y}O_4$（$0 \leqq x \leqq 0.1$、$0 < y \leqq 0.1$）、

が好ましく、

$Li_{1+x}Al_yMn_{2-x-y}O_4$（$0 \leqq x \leqq 0.1$、$0 < y \leqq 0.1$）、

$Li_{1+x}Mg_yMn_{2-x-y}O_4$（$0 \leqq x \leqq 0.1$、$0 < y \leqq 0.1$）、

がより好ましく、

$Li_{1+x}Al_yMn_{2-x-y}O_4$（$0 \leqq x \leqq 0.1$、$0 < y \leqq 0.1$）、

が更に好ましい。

[0034] さらに、正極活物質としては、大容量を有する、式（２）で表されるオリビン型リン酸マンガンリチウムも好適に用いることができる。

$Li_{1+a}M_bMn_{1-a-b}PO_4$ （２）

（$0 \leqq a \leqq 0.1$、$0 \leqq b \leqq 0.3$であり、かつMは２～１３族でかつ第３～４周期に属する元素（但し、Ｍｎは除く）よりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む）

[0035] さらに、電気特性向上の効果が大きい点から、式（２）のMがＡｌ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、ＴｉまたはＺｒが好ましく、さらにはＡｌ、Ｍｇ、Ｚｎ、ＴｉまたはＦｅがより好ましい。

[0036] また、オリビン型リン酸マンガンリチウムは、電池特性とエネルギー密度のバランスが良好なことから、

$Li_{1+a}Mg_bMn_{1-a-b}PO_4$（$0 \leqq a \leqq 0.1$、$0 \leqq b \leqq 0.3$）

$Li_{1+a}Al_bMn_{1-a-b}PO_4$（$0 \leqq a \leqq 0.1$、$0 \leqq b \leqq 0.3$）

$Li_{1+a}Fe_bMn_{1-a-b}PO_4$（$0 \leqq a \leqq 0.1$、$0 \leqq b \leqq 0.3$）

$Li_{1+a}Mg_cFe_{b-c}Mn_{1-a-b}PO_4$

（$0 \leqq a \leqq 0.1$、$0 \leqq b \leqq 0.3$、$0 \leqq c \leqq 0.1$）

がより好ましい。

[0037] 正極活物質は、好適な導電性および安定性を得る目的で、その表面を炭素

材料、金属酸化物、または高分子などで覆われてもよい。

[0038] これら正極活物質の中から、負極活物質との組み合わせによる電池性能を考慮し、適宜正極活物質を選択すればよい。また、これら複数の正極活物質を組み合わせて用いてよい。

[0039] 正極中には、コバルト含有量が３０重量％以上である化合物（以下、コバルト含有化合物ともいう）を含むことを要する。コバルト含有量が３０重量％以上である化合物としては、コバルト酸化物、コバルト水酸化物、コバルトフッ化物、コバルト硫化物、コバルト炭酸塩、コバルト酸アルカリ金属塩などが挙げられるが、安定性の観点からコバルト酸化物やコバルト酸アルカリ金属塩が好ましく、良好なサイクル特性が得られることからコバルト酸アルカリ金属塩がより好ましく、ガス抑制効果が高いことからコバルト酸リチウムなどの層状岩塩型構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物がさらに好ましい。層状岩塩型構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物は、具体的には$Li_aNi_bCo_cMn_dX_eO_2$（但し、Ｘは、Ｂ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｓｒ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、ＩｎおよびＳｎからなる群から選択される少なくとも１種の元素、０＜ａ≦１．２、０≦ｂ≦０．５、０．５≦ｃ≦１、０≦ｄ≦０．５、０≦ｅ≦０．５およびｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝1）で表されるものが好ましい。

[0040] 上記コバルト含有化合物の使用量としては、コバルト含有化合物の重量をＡ、正極活物質の全重量をＢとした場合に、０．０１≦Ａ／（Ａ＋Ｂ）≦０．１５の関係を満たし、０．０１５≦Ａ／（Ａ＋Ｂ）≦０．１２が好ましく、０．０２≦Ａ／（Ａ＋Ｂ）≦０．１０がより好ましい。正極活物質としては、コバルト含有化合物は含まないものとする。

[0041] コバルト含有化合物を要することで、正極活物質からの金属イオンの溶出を抑制し、負極活物質表面の異常活性点での非水溶媒の分解を抑制することができる。

[0042] 正極は、導電助材またはバインダーを含んでもよい。

[0043] 導電助材は、電極の導電性を補助する目的で加えられる導電性または半導

電性の物質である。

[0044] 導電助材としては、金属材料または炭素材料が好適に用いられる。

[0045] 金属材料としては、銅またはニッケルなどが好適に用いられる。また炭素材料としては、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、ならびにアセチレンブラック、ケッチェンブラック、およびファーネスブラックなどのカーボンブラックが挙げられる。

[0046] これら導電助材は１種類でもよいし、２種類以上用いてもよい。

[0047] 正極に含まれる導電助材の量は、正極活物質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。上記範囲であれば、正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、集電体との接着性を十分に得ることができる。

[0048] バインダーは正極活物質と、集電体との結着性を高める材料である。

[0049] バインダーとしては、特に限定されないが、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－ブタジエンゴム、ポリイミド、およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物であれば好適に用いられる。

[0050] バインダーの量は、正極活物質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。上記範囲であれば、正極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られる。

[0051] 正極の製造方法としては、正極活物質およびコバルト含有化合物および溶媒でスラリーを作製し、その後スラリーを集電体上に担持し、そして溶媒を除去することによって正極活物質層を含む正極を作製する方法が好適に用いられる。

[0052] ここで言う正極活物質層とは、正極における層であって、正極でのリチウムイオンの挿入及び脱離に寄与する正極活物質を含む層を指す。

[0053] スラリーの作製は従来周知の技術を使用すればよい。また、スラリーの溶

媒、担持および溶媒除去についても従来周知の技術を使用すればよい。

[0054] 正極活物質層の厚みは、１０μｍ以上２００μｍ以下であれば好適に用いられる。

[0055] 正極活物質層の密度は、１．０ｇ／ｃｍ^{3}以上４．０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上３．５ｇ／ｃｍ^{3}以下がより好ましく、２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上３．０ｇ／ｃｍ^{3}以下がさら好ましい。

[0056] 正極活物質層の密度が１．０ｇ／ｃｍ^{3}以上であれば、前述の導電助材と正極活物質との接触が良好となり、４．０ｇ／ｃｍ^{3}以下であれば、非水電解質が正極内に浸透しやすい。

[0057] 正極活物質層の密度は、正極の圧縮によって調整してもよい。

[0058] 圧縮方法は、ロールプレス、油圧プレス等が好適に用いられる。

[0059] 集電体は、正極活物質または負極活物質から集電する部材である。

[0060] 正極は、集電体の片面または両面に同じ活物質層を形成してもよく、集電体の片面に正極活物質層、一方の面に負極活物質層を形成させた形態、すなわち双極型（バイポーラ）電極であってもよい。

[0061] 集電体の厚みは、特に限定されないが、１０μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましい。

[0062] 集電体としては、アルミニウムまたはその合金であることが好ましく、正極反応雰囲気下で安定であることから、ＪＩＳ規格１０３０、１０５０、１０８５、１Ｎ９０、または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く、またはそれらの合金が好ましい。

[0063] ＜３．負極＞

負極は、リチウムイオンの脱離および挿入における平均作動電位が０．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上２．０Ｖ(ｖｓ．Ｌｉ/Ｌｉ$^+$)未満である負極活物質を含み、例えば、金属酸化物やリチウム金属酸化物、金属有機構造体が好適に用いられ、チタン酸化合物、チタン酸リチウム、二酸化チタンなどのチタン含有酸化物もしくは金属有機構造体などが好適に用いられる。

[0064] 負極活物質は、好適な導電性および安定性を得る目的で、その表面を炭素

材料、金属酸化物、または高分子などで覆われてもよい。

[0065] チタン含有酸化物は、リチウムまたはニオブ（Ｎｂ）など、チタン以外の元素を微量含んでいてもよい。

[0066] チタン酸化合物としては、$H_2Ti_3O_7$、$H_2Ti_4O_9$、$H_2Ti_5O_{11}$、又は$H_2Ti_6O_{13}$、$H_2Ti_{12}O_{25}$であることが好ましく、サイクル特性が安定であることから$H_2Ti_{12}O_{25}$であることがより好ましい。

[0067] チタン酸リチウムとしては、スピネル型構造を有するチタン酸リチウム、ラムズデライト型構造を有するチタン酸リチウムであることが好ましく、分子式として$Li_4Ti_5O_{12}$で表されるものが好ましい。スピネル型の場合、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。

[0068] 二酸化チタンとしては、ブロンズ（Ｂ）型二酸化チタン、アナターゼ型二酸化チタン、ラムズデライト型二酸化チタン等が例示される。不可逆容量が小さいこと、およびサイクル安定性に優れることから、Ｂ型二酸化チタンが好ましい。

[0069] 特に好ましくは、チタン含有酸化物を$Li_4Ti_5O_{12}$とすることである。

[0070] これらチタン含有酸化物は１種類でもよいし、２種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0071] 金属有機構造体としては、有機骨格層に芳香族環構造を有するカルボン酸アニオンのアルカリ金属塩が挙げられる。芳香族環構造は、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、などが挙げられ、ナフタレン、アントラセン、ピレンなどの縮合多環式構造物であっても良い。有機骨格における芳香族環の数は、エネルギー密度と安定性の観点から１～５が好ましい。カルボン酸アニオン部位は１分子あたり２以上を有していることが好ましく、有機骨格層の対角位置にあることが好ましい。例えば、ベンゼンであれば１，４位、ナフタレンであれば２，６位、ピレンであれば２，７位が挙げられる。有機骨格層には充放電性能を調整するために置換基を導入しても良い。好適なものとして、テレフタル酸リチウムや２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウム、２，７－ピレンジカルボン酸リチウムなどが挙げられる。

[0072] 負極は、導電助材またはバインダーを含んでもよい。

[0073] 導電助材またはバインダーの種類は、正極に対して用いられるものと同様のものが用いられ、量も正極と同様の量が用いられる。

[0074] 負極の製造方法としては、負極活物質および溶媒でスラリーを作製し、その後スラリーを集電体上に担持し、そして溶媒を除去することによって負極活物質層を含む負極を作製する方法が好適に用いられる。

[0075] スラリーの作製は従来周知の技術を使用すればよい。また、スラリーの溶媒、担持および溶媒除去についても従来周知の技術を使用すればよい。

[0076] 負極活物質層の厚みは、１０μｍ以上２００μｍ以下であれば好適に用いられる。

[0077] 負極活物質層の密度は、０．５ｇ／ｃｍ^{3}以上３．０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、０．７ｇ／ｃｍ^{3}以上２．７ｇ／ｃｍ^{3}以下がより好ましく、１．０ｇ／ｃｍ^{3}以上２．５ｇ／ｃｍ^{3}以下がさらに好ましい。

[0078] 負極活物質層の密度が１．０ｇ／ｃｍ^{3}以上であれば、前述の導電助材と負極活物質との接触が良好となり、３．０ｇ／ｃｍ^{3}以下であれば、非水電解質が負極内に浸透しやすい。

[0079] 負極活物質層の密度は、負極の圧縮によって調整してもよい。

[0080] 圧縮方法は、ロールプレス、油圧プレス等が好適に用いられる。

[0081] 集電体は、正極活物質または負極活物質から集電する部材である。

[0082] 負極は、集電体の片面または両面に同じ活物質層を形成してもよく、集電体の片面に正極活物質層、一方の面に負極活物質層を形成させた形態、すなわち双極型（バイポーラ）電極であってもよい。

[0083] 集電体の厚みは、特に限定されないが、１０μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましい。

[0084] 集電体としては、銅やニッケル、アルミニウムまたはその合金などが挙げられるが、耐食性や重量の観点からアルミニウムやその合金であることが好ましく、ＪＩＳ規格１０３０、１０５０、１０８５、１Ｎ９０、または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く、またはそれ

らの合金が好ましい。

[0085] ＜４．セパレータ＞

セパレータは、正極と負極との間に設置され、これらの間の電子やホールの伝導を阻止しつつ、これらの間のリチウムイオンの伝導を仲介する媒体としての機能を有し、少なくとも電子やホールの伝導性を有さないものである。

[0086] セパレータとしては、ナイロン、セルロース、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタラート、及びそれらを２種類以上複合したものであれば好適に用いられる。

[0087] セパレータの形状としては、正極と負極との間に設置され、絶縁性かつ非水電解質を含むことが出来る構造であればよく、織布、不織布または微多孔膜などが好適に用いられる。

[0088] セパレータは、可塑剤、酸化防止剤または難燃剤を含んでもよいし、金属酸化物等が被覆されてもよい。

[0089] セパレータの厚みは、１０μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、１２μｍ以上５０μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0090] セパレータの空隙率は、３０％以上９０％以下であることが好ましく、リチウムイオン拡散性および短絡防止性のバランスがよい点から、３５％以上８５％以下がより好ましく、前記バランスが特に優れていることから、４０％以上８０％以下がさらに好ましい。

[0091] ＜５．非水電解質二次電池＞

封入体は、正極、負極およびセパレータを交互に積層または捲回してなる積層体、ならびに積層体を電気的に接続する端子を封入する部材である。

[0092] 積層体の積層数は、所望の電圧値および電池容量を得る目的で、適宜調整してよい。

[0093] 封入体としては、金属箔にヒートシール用の熱可塑性樹脂層を設けた複合フィルム、蒸着やスパッタリングによって形成された金属層、または角形、

楕円形、円筒形、コイン形、ボタン形もしくはシート形の金属缶が好適に用いられ、複合フィルムがより好ましい。

[0094] 複合フィルムの金属箔としては、水分遮断性、重量およびコストのバランスが良好な点から、アルミニウム箔が好適に用いられる。

[0095] 複合フィルムの熱可塑性樹脂層としては、ヒートシール温度範囲および非水電解質の遮断性が良好である点から、ポリエチレンまたはポリプロピレンが好適に用いられる。

[0096] 非水電解質二次電池１０は、正極２／セパレータ３／負極１、又は負極１／セパレータ３／正極２からなる積層体の二次電池セル５を複数積層し、その他必要な部材を取り付ける等して電極群を形成する。

[0097] また、非水電解質二次電池１０は、封入体８の内部に非水電解質６が充填されており、各二次電池セル５の電極部材２１，２０の電極１，２は、少なくとも活物質部分が非水電解質６に含浸している。

[0098] ここで、正極２又は負極１を含む部材が正極端子７２又は負極端子７１と接続されたものを正極部材２０又は負極部材２１と呼称することとする。

[0099] 正極部材２０及び負極部材２１は、複数の電極形成部材１５，１６を有し、各電極形成部材１５，１６の端部を端子７２，７１と接続したものである。

[0100] 電極形成部材１５，１６は、導電性の集電体２２，３２上に各電極２，１の活物質を含む活物質層２３，３３が形成されたものである。

[0101] 非水電解質二次電池１０における電極１，２の面積比は、電池の設計によって適宜選択することができる。サイクル安定性、安全性の観点から下記式（３）を満たすことが好ましい。

$$1 \leqq B/A \leqq 1.2 \qquad (3)$$

但し、Ａは正極の面積、Ｂは負極の面積を示す。

[0102] また、負極１とセパレータ３との面積比は特に限定されないが、下記式（４）を満たすことが好ましい。

$$1 \leqq C/B \leqq 1.5 \qquad (4)$$

但し、Ｂは負極の面積、Ｃはセパレータの面積を示す。

[0103] 非水電解質二次電池１０を、複数接続することによって組電池としてもよい。

[0104] 組電池は、所望の大きさ、容量または電圧によって適宜に直列接続および／または並列接続してよい。

[0105] 組電池は、各電池の充電状態の確認および安全性向上のため、制御回路が付属されていることが好ましい。

実施例

[0106] 以下、実施例により具体的に説明するが、これら実施例により限定されるものではない。

[0107] なお、略号の物質名は以下の通りである。

ＥＣ：エチレンカーボネート

ＰＣ：プロピレンカーボネート

ＤＭＣ：ジメチルカーボネート

ＤＥＣ：ジエチルカーボネート

ＥＭＣ：エチルメチルカーボネート

[0108]（実施例１）

正極活物質としてスピネル型のマンガン酸リチウム（$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$）、コバルト含有化合物として、コバルト含有量６０重量％（ｗｔ％）のコバルト酸リチウム、導電助材としてアセチレンブラック、およびバインダーとしてＰＶｄＦのそれぞれを固形分濃度で１００重量部、５重量部、５重量部、および５重量部となるように混合し、正極スラリーを作製した。

[0109] なお、バインダーは５ｗｔ％のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）溶液に調整したものを使用した。

[0110] 次に、正極スラリーをＮＭＰで希釈したものを、厚さ２０μｍのアルミニウム箔に片面塗工し、その後１２０℃のオーブンで乾燥した。その後、裏面も同様に塗工・乾燥を行い、さらに１７０℃で真空乾燥した。

[0111] 以上の工程を経て、正極を得た。正極の容量は１．０ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であり

、正極の面積は片面が５０ｃｍ^{2}であった。

[0112] 次に、負極活物質として、平均粒子径が５μｍ、比表面積が４ｍ^2／ｇのスピネル型のチタン酸リチウム（$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$）、導電助材としてアセチレンブラック、およびバインダーとしてＰＶｄＦを、それぞれ固形分濃度で１００重量部、５重量部、および５重量部となるように混合し、負極スラリーを作製した。

[0113] なお、バインダーは５ｗｔ％のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）溶液に調整したものを使用した。

[0114] 次に、負極スラリーをＮＭＰで希釈したものを、厚さ２０μｍのアルミニウム箔に片面塗工し、その後１２０℃のオーブンで乾燥した。その後、裏面も同様に塗工・乾燥を行い、さらに１７０℃で真空乾燥した。

[0115] 以上の工程を経て、負極を得た。負極の容量は１．２ｍＡｈ／ｃｍ^{2}であり、負極の面積は片面が５５ｃｍ^{2}であった。

[0116] 次に、正極１３枚、負極１４枚およびセルロース不職布のセパレータ２８枚を、セパレータ／負極／セパレータ／正極／セパレータ／負極／セパレータの順に積層した。なおセパレータは厚さが２５μｍ、面積が６０ｃｍ^{2}であった。

[0117] 以上の工程を経て、積層体を得た。

[0118] 次に、正極および負極それぞれに端子を取り付け、二枚のアルミニウムラミネートフィルムで積層体を挟み、１８０℃、７秒間、２回の熱溶着工程をアルミニウムラミネートフィルム三辺に施した。

[0119] その後、リチウム塩として$LiPF_6$、全非水溶媒中の各非水溶媒の割合であるＰＣ：ＤＥＣが３０：７０の体積比である混合溶媒からなる非水電解質１０ｍＬを積層体に含ませた。そして、減圧しながら残りの一辺を１８０℃で７秒間の２回の熱溶着工程によってアルミニウムラミネートフィルムを封止した。

[0120] 以上の工程を経て、非水電解質二次電池を得た。

[0121] （実施例２～１４）

各部材を表１に従い変更したこと以外は、実施例１と同じとした。

[0122] （比較例１～１０）

各部材を表１に従い変更したこと以外は、実施例１と同じとした。

[0123] （非水電解質二次電池のサイクル特性評価）

実施例および比較例で作製した非水電解質二次電池を、充放電装置（ＨＪ１００５ＳＤ８、北斗電工社製）に接続し、エージング工程を経た後に充放電を行った。

[0124] エージング工程では、非水電解質二次電池を満充電にしたのちに、６０℃で１６８時間放置し、その後、室温(２５℃)まで除冷した。

[0125] エージング工程の後に、４５℃の環境下で、５００ｍＡ定電流充電および１０００ｍＡ定電流放電を２００回繰り返した。このときの充電終止電圧および放電終止電圧は、それぞれ２．７Ｖ、２．０Ｖとした。なお、実施例５および比較例５では、充電終止電圧を３．４Ｖ、放電終止電圧２．５Ｖに、比較例４では、充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を３．０Ｖにした。

[0126] １回目の放電容量に対する、２００回目の放電容量の割合を容量維持率とした。例えば、１回目の放電容量を１００としたとき、２００回目の放電容量が８０であれば容量維持率は８０％となる。

[0127] また、サイクル試験におけるガス発生量を測定した。ガス発生量は、電子比重計（ＭＤＳ－３０００、アルファミラージュ社製）を用いてアルキメデス法にて測定した。

[0128] （非水電解質二次電池のサイクル特性評価基準）

２００回目の容量維持率が８０％以上を良好、８０％未満を不良とし、かつ、２００サイクル終了後のガス発生量が２．０ｃｃ未満を良好、２．０ｃｃ以上を不良とした。

[0129]

[表1]

	正極活物質	コバルト含有化合物（コバルト含有量）	A/(A+B)	溶媒組成(Vol%)	負極活物質	容量維持率	ガス発生量
実施例1	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	95%	0 cc
実施例2	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.01	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	92%	1.1 cc
実施例3	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.15	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	81%	0 cc
実施例4	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	Co_2O_3 (71wt%)	0.05	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	87%	1.8 cc
実施例5	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=30/70	2,6-ナフタレンジカルボン酸リチウム	83%	0.5 cc
実施例6	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	93%	0.2 cc
実施例7	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=50/50	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	88%	0 cc
実施例8	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=40/60	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	91%	0 cc
実施例9	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=10/90	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	89%	0 cc
実施例10	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=5/95	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	87%	0 cc
実施例11	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC/DMC=27/63/10	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	90%	1.1 cc
実施例12	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC/EMC=21/49/30	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	85%	1.7 cc
実施例13	$LiMg_{0.05}Mn_{0.95}PO_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	89%	0 cc
実施例14	$LiMg_{0.05}Fe_{0.25}Mn_{0.7}PO_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	93%	0 cc
比較例1	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	—	0.00	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	92%	6.2 cc
比較例2	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.30	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	71%	2.1 cc
比較例3	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (17wt%)	0.05	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	70%	7.7 cc
比較例4	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=30/70	カーボン	37%	14.4 cc
比較例5	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	66%	21.0 cc
比較例6	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC/DMC=18/42/40	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	80%	3.5 cc
比較例7	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=1/99	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	71%	1.4 cc
比較例8	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DEC=90/10	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	75%	1.9 cc
比較例9	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	EC/DEC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	87%	2.5 cc
比較例10	$Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$	$LiCoO_2$ (60wt%)	0.05	PC/DMC=30/70	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$	69%	3.6 cc

[0130] （表１の総評）

実施例１～１４は、正極のコバルト含有化合物と溶媒組成の効果により、非水電解質の分解によるガス発生が抑制され、容量維持率の低下が少なく、評価基準を満足する優れたサイクル安定性を有する電池が得られた。これに対して、比較例１～１０は、正極のコバルト含有化合物の種類や量、溶媒組成が異なるために、ガス抑制効果が不十分であるため、評価基準を満足しなかった。

符号の説明

[0131] １　負極

２　正極

３　セパレータ

６　非水電解質

８　封入体

１０　非水電解質二次電池

請求の範囲

[請求項1] 正極と、負極と、非水電解質とを少なくとも備える非水電解質二次電池であって、

前記正極が、リチウムイオンの脱離および挿入における平均作動電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以上４．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以下である正極活物質を含み、

さらに、前記正極が、コバルト含有量３０重量％以上である化合物を含み、

前記コバルト含有量３０重量％以上である化合物の重量をＡとし、前記正極活物質の全重量をＢとする場合に、０．０１≦Ａ／（Ａ＋Ｂ）≦０．１５の関係を満たし、

前記負極が、リチウムイオンの脱離および挿入における平均作動電位が０．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以上２．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）未満である負極活物質を含み、

前記非水電解質が、非水溶媒としてプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとを少なくとも含み、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの合計量が、前記非水溶媒１００体積％に対して７０体積％以上であり、

プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比が１：１～１：１９の範囲であることを特徴とする、非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記プロピレンカーボネートと前記ジエチルカーボネートの体積比が１：１．５～１：９の範囲であることを特徴とする、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記コバルト含有量３０重量％以上である化合物の重量Ａと、前記正極活物質の全重量Ｂが、０．０２≦Ａ／（Ａ＋Ｂ）≦０．１０の関係を満たすことを特徴とする、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] 前記コバルト含有量３０重量％以上である化合物が、層状岩塩型構

造を有しており、$Li_aNi_bCo_cMn_dX_eO_2$（但し、Xは、B、Mg、Al、Si、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Mo、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも１種の元素、$0<a\leqq1.2$、$0\leqq b\leqq0.5$、$0.5\leqq c\leqq1$、$0\leqq d\leqq0.5$、$0\leqq e\leqq0.5$および$b+c+d+e=1$）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であることを特徴とする、請求項１から３のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項5] 前記負極が、負極活物質としてチタン含有酸化物または金属有機構造体のいずれか少なくとも１つを含むことを特徴とする、請求項１から４のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項6] 前記非水溶媒におけるプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの合計量が、前記非水溶媒１００体積％に対して８０体積％以上であることを特徴とする、請求項１から５のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項7] 前記正極活物質として$Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$（$0\leqq x\leqq0.2$、$0<y\leqq0.6$、Mは２～１３族でかつ第３～４周期に属する元素（但し、Mnは除く）からなる群から選択される少なくとも１種の元素）で表されるスピネル型マンガン酸リチウム、または、$Li_{1+a}M_bMn_{1-a-b}PO_4$（$0\leqq a\leqq0.1$、$0\leqq b\leqq0.3$、Mは２～１３族でかつ第３～４周期に属する元素（但し、Mnは除く）からなる群から選択される少なくとも１種の元素）で表されるオリビン型リン酸マンガンリチウムを含むことを特徴とする、請求項１から６のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項8] 請求項１から７のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池を複数個接続してなる組電池。

[請求項9] 正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、

前記正極が、リチウムイオンの脱離および挿入における平均作動電

位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上４．５Ｖ(ｖｓ．Ｌｉ/Ｌｉ$^+$)以下である正極活物質を含み、

さらに、前記正極が、コバルト含有量３０重量％以上である化合物を含み、

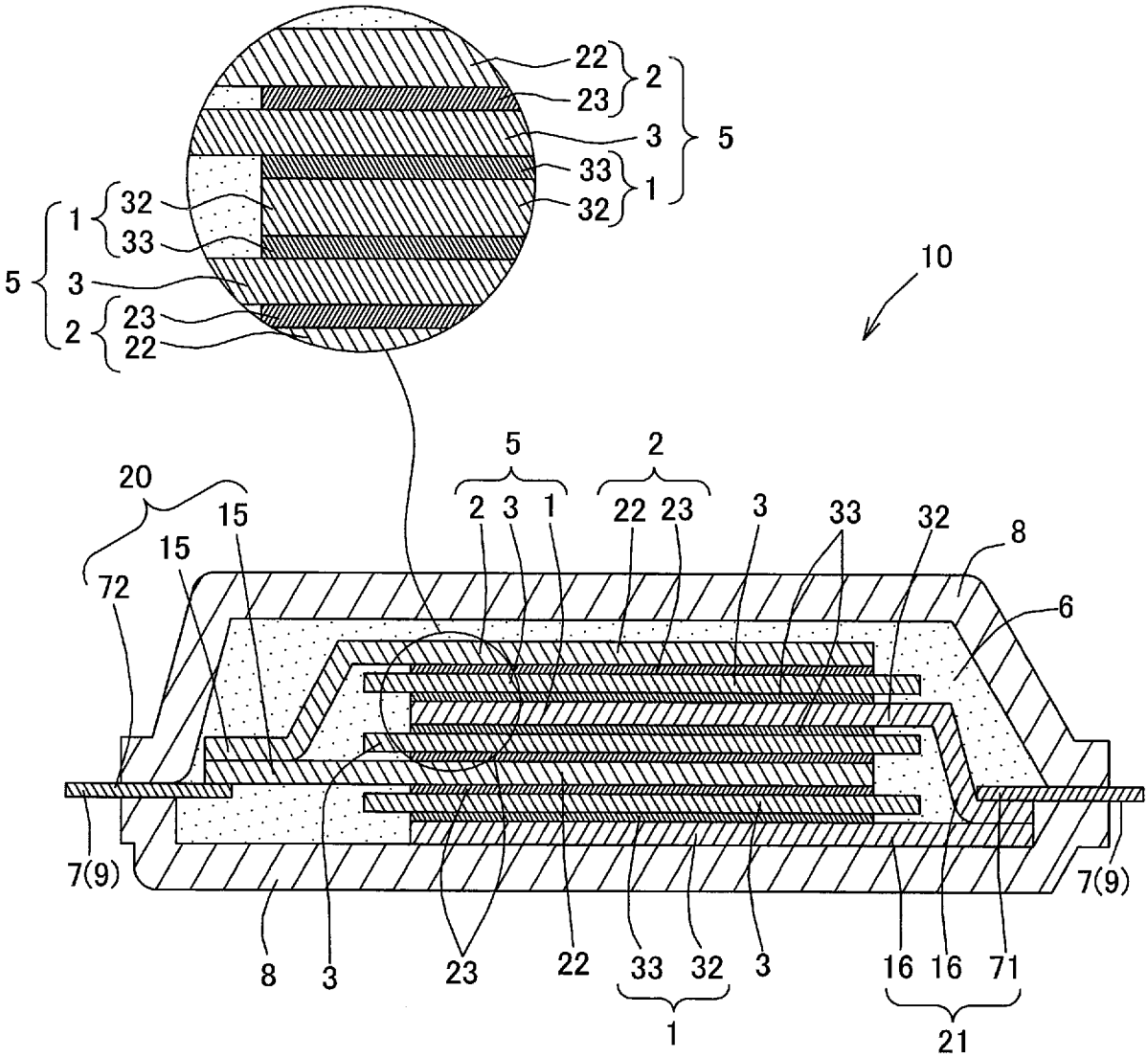
前記コバルト含有量３０重量％以上である化合物の重量をＡとし、前記正極活物質の全重量をＢとする場合に、０．０１≦Ａ／(Ａ＋Ｂ)≦０．１５の関係を満たし、

前記負極が、リチウムイオンの脱離および挿入における平均作動電位が０．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上２．０Ｖ(ｖｓ．Ｌｉ/Ｌｉ$^+$)未満である負極活物質を含み、

前記非水電解質が、非水溶媒としてプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを含み、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの合計量が、前記非水溶媒１００体積％に対して７０体積％以上であり、

プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比が１：１～１：１９の範囲であることを特徴とする、非水電解質二次電池の製造方法。

[図1]


22
23
2
3
33
32
1
5
1
32
33
3
2
23
22
10
20
15
15
72
5
2
2 3 1
22 23
3
33
32
8
6
7(9)
7(9)
8
3
23
22
33 32
3
16 16 71
1
21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/011378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M10/0569(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/058 (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)
Int.Cl. H01M10/0569, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/0525, H01M10/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	WO 2014/155992 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 02 October 2014, paragraphs [0009], [0016], [0020]-[0025] & US 2016/0049692 A1, paragraphs [0012], [0021], [0025]-[0030] & CN 105103362 A	1-9
Y	WO 2015/107832 A1 (KANEKA CORP.) 23 July 2015, paragraphs [0006], [0007], [0033], [0053]-[0066] & US 2016/035189 A1, paragraphs [0006], [0007], [0033], [0053]-[0066] & EP 3096388 A1	1-9
Y	WO 2016/129527 A1 (KANEKA CORP.) 18 August 2016, paragraphs [0006], [0007], [0016], [0024], [0030], [0031], [0079]-[0092] & EP 3258529 A1, paragraphs [0012], [0013], [0031], [0049], [0060], [0159]-[0196]	1-9
A	JP 2000-215884 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 04 August 2000 & US 6534216 B1 & EP 1022792 A1 & KR 2000/0052412 A & CN 1262532 A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 April 2018 (25.04.2018)	15 May 2018 (15.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１１３７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0569(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/058(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0569, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/0525, H01M10/058

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
Y	WO 2014/155992 A1 (三洋電機株式会社) 2014.10.02, [0009], [0016],[0020]～[0025] & US 2016/0049692 A1,[0012],[0021], [0025]～[0030] & CN 105103362 A	1-9
Y	WO 2015/107832 A1 (株式会社カネカ) 2015.07.23, [0006],[0007], [0033],[0053]～[0066] & US 2016/035189 A1,[0006],[0007], [0033],[0053]～[0066] & EP 3096388 A1	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２５．０４．２０１８	１５．０５．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３６４１
渡部　朋也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
Y	WO 2016/129527 A1 (株式会社カネカ) 2016.08.18, [0006],[0007], [0016],[0024],[0030],[0031],[0079]～[0092] & EP 3258529 A1, [0012],[0013],[0031],[0049],[0060],[0159]～[0196]	1-9
A	JP 2000-215884 A (三洋電機株式会社) 2000.08.04, & US 6534216 B1 & EP 1022792 A1 & KR 2000/0052412 A & CN 1262532 A	1-9