(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
2009 年6 月25 日 (25.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/078159 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/003748

(22) 国際出願日: 2008 年12 月12 日 (12.12.2008)

(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 2007-323071
2007 年12 月14 日 (14.12.2007) JP
特願 2007-323072
2007 年12 月14 日 (14.12.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川正樹 (HASEGAWA, Masaki). 竹内崇 (TAKEUCHI, Takashi). 吉田雅憲 (YOSHIDA, Tsunenori).

(74) 代理人: 奥田誠司 (OKUDA, Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目８番１６号 大阪証券取引所ビル１０階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).

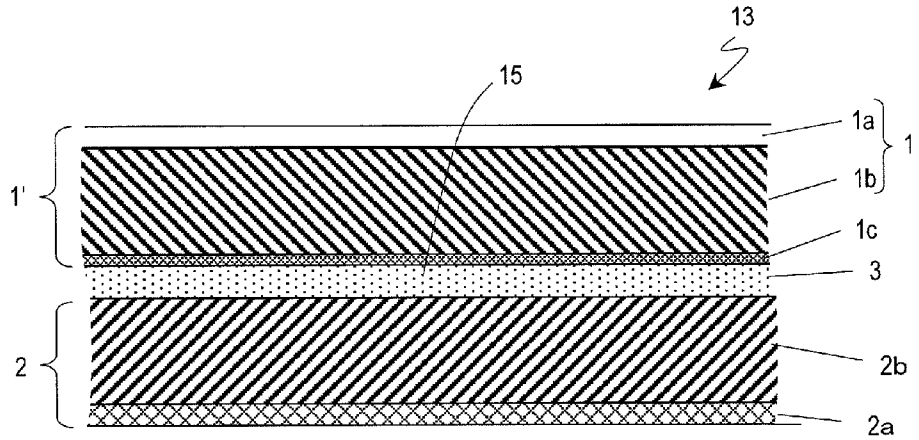
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title:** NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE 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

[図2]



(57) **Abstract:** Disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode and negative electrode capable of reversibly absorbing and desorbing lithium, a resin layer arranged between the positive electrode and the negative electrode, a battery case in which the positive electrode, the negative electrode and the resin layer are contained, a nonaqueous electrolyte solution filling the battery case, and an insulating layer arranged at least partially between the positive electrode and the resin layer and containing aluminum fluoride.

[続葉有]

WO 2009/078159 A1

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約: 本発明の非水電解質二次電池は、リチウムを可逆的に吸蔵放出が可能な正極および負極と、前記正極および負極の間に配置された樹脂層と、前記正極、負極および樹脂層を収納した電池ケースと、前記電池ケース内に充填された非水電解液と、前記正極と前記樹脂層との間の少なくとも一部に配置され、フッ化アルミニウムを含有する絶縁層とを備える。

明　細　書

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し、特に、高電圧で充放電を行う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の一種であるリチウムイオン二次電池は、高いエネルギー密度で充電が可能であり、放電時の電圧も高い。このため、移動体通信機器、携帯電子機器などの主電源として広く利用されている。近年、これら機器はいっそう小型化、高性能化が求められており、これにともなって、さらに高性能なリチウムイオン二次電池を開発することが求められている。

[0003] 現在実用化されているリチウムイオン二次電池には、負極活物質材料として主に黒鉛材料が用いられる。しかし、これらのリチウムイオン二次電池は、黒鉛材料の理論容量（約３７０ｍＡｈ／ｇ）に近い容量をすでに備えているため、さらに大幅な高エネルギー密度化をすることは困難である。このため、リチウムイオン二次電池のより一層の高容量化を可能にする負極活物質材料として、種々の新規材料を用いることが研究されている。例えば、負極活物質材料として、シリコンやスズをはじめとするリチウムを吸蔵放出可能な金属やこれら金属を含む合金等が提案されており、大幅な高容量化が期待されている。

[0004] 正極活物質材料としては、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等の層状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が、現在広く用いられている。これらの材料よりも高エネルギー密度を達成し得る正極活物質材料の研究もなされている。しかし、充放電に伴う反応の可逆性や安定性、電子伝導性なども含めた総合的な特性において、現在使用されているこれらの材料よりも優れた材料は見つかっていない。

[0005] 一方、現在用いられているコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムをは

じめとする層状リチウム遷移金属酸化物は、その結晶を構成するリチウムの利用率を向上させることにより、更に高容量なリチウムイオン二次電池を実現できる可能性がある。例えば、リチウムの利用率を向上させるために、より高電圧までリチウムイオン二次電池を充電し、充電時に正極活物質からリチウムをより多く放出させる方法が挙げられる。この場合、正極電位をより高い電位まで上昇させて充電するため、結果として電池の放電時の平均電圧が高くなり、容量および電圧の両面から電池のエネルギー密度を向上させる効果が期待できる。

[0006] しかしながら、前述したリチウム利用率を向上させる手法では、より多くのリチウムを結晶構造中から脱離させてしまうため、結晶構造が不安定となり正極活物質材料自身の分解などが起こる可能性がある。このため、その対策として、異種元素を添加したり、複数の遷移金属を主要構成元素とするなどの手法を用い、結晶の構造および構成元素の価数制御を行うことにより正極活物質材料を安定化することが提案されている。

[0007] この場合、リチウムイオン二次電池を、４Ｖを超える高電位領域で動作させる必要があるため、活物質だけでなく電解液にも高い耐酸化性が求められる。現在、市場で広く使われているリチウムイオン二次電池には、一般に鎖状および環状のカーボネート系溶媒を主成分とした有機溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液を用いており、高い電位領域では充電状態にある正極活物質をはじめとする正極材料との反応により酸化し、劣化してしまう。例えば、カーボネート系溶媒ではエステル交換等の反応が起こり劣化していくことが知られており、リチウムイオン二次電池の信頼性の低下を引き起こしている。

[0008] 上述した様な電解液の劣化を抑制する手段として、活物質粒子表面を高い耐酸化性を有する材料で被覆することが提案されている。例えば、特許文献１は、活物質粒子表面を金属フッ化物で被覆することにより、活物質表面の活性を低減させて電解液との反応を抑制し、サイクル特性の向上を図ることを開示している。

[0009] また、特許文献２は、活物質粒子の表面部分を金属ハロゲン化物で被覆し、粒子内部にも表面から内部に向けて傾斜的にハロゲンを存在させることを開示している。特許文献２によれば、これにより、高温下でのサイクルや保存での反応を抑制しており、４．５Ｖまでの高電圧での充電が実現すると開示されている。

[0010] また、特許文献３は、正極材料にフッ化黒鉛と金属フッ化物を含有させることにより、高温環境下および高電圧下でのリチウムイオンの可逆性を向上させることを開示している。特に、リチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質粒子の表面の少なくとも一部を被覆すること、もしくは、活物質粒子がフッ素を含有することが好ましいと開示している。

[0011] 特許文献４は、４．２Ｖを超える充電電圧を設定した電池における、セパレータの酸化による分解について言及している。具体的には、高電位となる正極表面近傍では酸化雰囲気が強まるため、正極と物理的に接触するセパレータが酸化分解されてしまい、特に高温環境下で微小短絡が発生しやすくなり、サイクル特性あるいは高温保存特性などの電池特性が低下すると報告している。また、その解決手段として、セパレータを介して正極と負極が対向する電極群において、セパレータの正極側にポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等の耐酸化性の高い樹脂層を配置することが提案されている。

特許文献1：特開平８－２６４１８３号公報

特許文献2：特開２０００－１２８５３９号公報

特許文献3：特開２００７－１０３１１９号公報

特許文献4：特開２００６－２８６５３１号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 本願発明者が詳細に検討した結果、リチウムイオン二次電池では、正極の充電電位がリチウムの溶解析出電位に対して４．３Ｖ～５．０Ｖとなるような高電圧動作を行った場合、電解液の酸化による信頼性の低下よりも、特許

文献４で報告されているように、セパレータの酸化に起因した微小短絡の発生がより重要な課題であることが分かった。

[0013] また、特許文献１から特許文献３の方法では、粒子が不活性な金属フッ化物で被覆されるため、正極活物質表面の活性が低下する。このため、充放電に伴うリチウムイオンの吸蔵放出反応性も低下してしまい、実使用に際して必要とされる高率充放電特性を得ることが難しいことが分かった。

[0014] 特許文献４において提案されている方法によれば、上述したセパレータにおける微小短絡の発生を抑制することが可能である。しかし、セパレータには、安全性の観点から外部短絡時に１２０～１４０℃の温度範囲において孔を閉塞させて電極反応を停止させる機能（シャットダウン効果）を有することが好ましく、耐酸化性の高い樹脂層ではこのような機能を実現することが難しい。このため、このような機能を有するポリエチレン製微多孔質膜層と、酸化抑制のための耐酸化性の高い樹脂層との積層構造をセパレータに採用する必要があり、これによる製造コストの上昇や工程の増加による生産性の低下が問題となる。

[0015] また、耐酸化性の高い樹脂層をセパレータに付加するため、この層が占める体積分だけ、電池内での活物質の体積比率が低下する。このため、電池容量が低下する。

[0016] さらに、耐酸化性の高い樹脂層として提案されているポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、およびアラミド樹脂は材料コストという観点から、ポリエチレンをはじめとする安価なポリオレフィン材料と比較して高価であり、材料コストが上昇するという問題も生じる。

[0017] 本発明は、このような従来技術の課題を解決し、高電圧で充放電を行っても優れた信頼性を有する非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明の非水電解質二次電池は、リチウムを可逆的に吸蔵放出が可能な正極および負極と、前記正極および負極の間に配置された樹脂層と、前記正極

、負極および樹脂層を収納した電池ケースと、前記電池ケース内に充填された非水電解液と、前記正極と前記樹脂層との間の少なくとも一部に配置され、フッ化アルミニウムを含有する絶縁層とを備える。

[0019] ある好ましい実施形態において、前記絶縁層は前記正極の前記樹脂層に対向する表面の少なくとも一部に設けられる。

[0020] ある好ましい実施形態において、前記樹脂層は、電子伝導性を有しないセパレータであって、前記絶縁層は前記セパレータの前記正極に対向する表面の少なくとも一部に設けられる。

[0021] ある好ましい実施形態において、前記絶縁層は、微細孔を有する。

[0022] ある好ましい実施形態において、前記絶縁層は、１０ｎｍ以上１μｍ以下の厚さを有する。

[0023] ある好ましい実施形態において、前記非水電解液は、少なくとも一種のフッ素含有リチウム塩を含む。

[0024] ある好ましい実施形態において、前記フッ素含有リチウム塩は、六フッ化リン酸リチウム、および四フッ化ホウ酸リチウムから選ばれる一種である。

[0025] ある好ましい実施形態において、前記樹脂層は、電子伝導性を有しないセパレータである。

[0026] ある好ましい実施形態において、前記セパレータは、ポリオレフィン樹脂を主成分とする微多孔質シートである。

[0027] ある好ましい実施形態において、前記ポリオレフィン樹脂はポリエチレンを含む。

[0028] 本発明の非水電解質二次電池用セパレータは、一対の主面を有し、ポリオレフィン樹脂を主成分とする微多孔質の樹脂層と前記一対の主面の一方の少なくとも一部に形成されたアルミニウムまたはフッ化アルミニウムの被膜とを備え、液体及び気体の透過性を有する。

[0029] ある好ましい実施形態において、前記ポリオレフィン樹脂は少なくともポリエチレンを含む。

[0030] 本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムを可逆的に吸蔵放出

が可能であり、表面の少なくとも一部にアルミニウムを含有する被膜が設けられた正極と、リチウムを可逆的に吸蔵放出が可能な負極と、樹脂層とを用意する工程と、前記正極の被膜層が前記樹脂層と対向するように前記正極および前記負極で前記樹脂層を挟んで配置した電極群を、有機溶媒および少なくとも一種のフッ素含有リチウム塩を含む非水電解液に含浸する工程と、前記非水電解液に含浸させた前記電極群に充電を行うことにより、前記非水電解液中のフッ素含有リチウム塩と前記被膜層とを反応させ、前記正極の前記樹脂層と接する表面の少なくとも一部にフッ化アルミニウムを含有する絶縁層を形成する工程とを包含する。

[0031] 本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムを可逆的に吸蔵放出が可能な正極および負極と、表面の少なくとも一部にアルミニウムの被膜が形成されたセパレータとを用意する工程と、前記被膜が前記正極と対向するように前記正極および前記負極で前記セパレータを挟んで配置した電極群を、有機溶媒および少なくとも一種のフッ素含有リチウム塩を含む非水電解液に含浸する工程と、前記非水電解液に含浸させた前記電極群に充電を行うことにより、前記非水電解液中のフッ素含有リチウム塩と前記被膜とを反応させ、前記セパレータの前記正極と接する表面の少なくとも一部にフッ化アルミニウムを含有する絶縁層を形成する工程とを包含する。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、正極と樹脂層との間に絶縁層が設けられている。このため樹脂層と正極との接触が防止され、リチウムイオン二次電池を高電圧で充放電しても、樹脂層の正極と対向した部分が酸化雰囲気に曝されることがなく、樹脂層の酸化および酸化による分解が抑制される。したがって、高電圧で充放電が可能になることによって高率充放電特性に優れ、かつ、微小短絡の発生を抑制し、信頼性の高いリチウムイオン二次電池を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1A]本発明による非水電解質二次電池の第1の実施形態を示す斜視図および

断面図である。

[図1B]本発明による非水電解質二次電池の第２の実施形態を示す斜視図および断面図である。

[図2]図１に示す非水電解質二次電池の電極群の断面図である。

[図3]電極群のセパレータ近傍の拡大断面図である。

[図4]絶縁層を形成するための途中の状態を示す断面図である。

[図5]本発明による非水電解質二次電池の製造方法の第1の実施形態を示すフローチャートである。

[図6]実施例の正極のサイズを示す図である。

[図7]実施例の負極のサイズを示す図である。

[図8A]本発明による非水電解質二次電池の第２の実施形態を示す斜視図および断面図である。

[図8B]本発明による非水電解質二次電池の第２の実施形態を示す斜視図および断面図である。

[図9]図１に示す非水電解質二次電池の電極群の断面図である。

[図10A]セパレータを拡大して模式的に示す平面図である。

[図10B]電極群のセパレータ近傍の拡大断面図である。

[図11]絶縁層を有するセパレータを形成するための途中の状態を示す断面図である。

[図12]本発明による非水電解質二次電池の製造方法の第２の実施形態を示すフローチャートである。

[図13]実施例の正極のサイズを示す図である。

[図14]実施例の負極のサイズを示す図である。

符号の説明

[0034] １、１０１　正極

１ａ、１０１ａ　正極集電体

１ｂ、１０１ｂ　正極合剤

１ｃ、１０３ｂ　絶縁層

２、１０２　　負極
２ａ、１０２ａ　負極集電体
２ｂ　　金属リチウム
３，１０３ａ　セパレータ
１１、１１１　正極リード
１２、１１２　負極リード
１３、１１３　電池ケース
１０１’　　絶縁層付き正極
１０２ｂ　　負極合剤
１０３　　絶縁層付きセパレータ

発明を実施するための最良の形態

[0035] （第１の実施形態）

以下、図面を参照しながら本発明による非水電解質二次電池の第１の実施形態を説明する。図１Ａおよび図１Ｂは本発明による非水電解質二次電池の第１の実施形態を示す斜視図および断面図である。

[0036] 本実施形態の非水電解質二次電池は、電極群１３と、電極群１３を収納した電池ケース１４と、電池ケース１４内に充填された非水電解液１５とを備える。図２は、電極群１３の拡大断面図である。電極群１３は、正極１と、負極２と、正極１および負極２の間に設けられたセパレータ３と、正極およびセパレータ３の間に設けられた絶縁層１ｃとを含む。図２に示すように、絶縁層１ｃは正極１のセパレータ３と接する表面に設けられており、絶縁層付き正極１’を構成している。より具体的には、正極１はさらに正極集電体１ａと正極集電体１ａの片面に担持させた正極合剤１ｂを含んでおり、正極合剤１ｂの一対の主面のうち、正極集電体１ａが設けられていない面に絶縁層１ｃが付着している。絶縁層１ｃは、フッ化アルミニウムを主成分とする材料からなり、セパレータ３の酸化を防止する。

[0037] 前述したように、リチウムイオン二次電池における活物質の利用効率を高め、高容量な二次電池を実現するため、高電圧で充放電を行う場合に解決す

べき重要な課題は、セパレータの酸化による微小短絡の発生を防止することである。

[0038] 本願発明者の詳細な考察によれば、リチウムイオン二次電池の充放電電圧が４．３Ｖ～５．０Ｖとなるような環境においては、セパレータの正極との界面近傍が高電位にある正極と接触することによって酸化雰囲気（電気的な酸化状態）に曝され、セパレータの正極との界面近傍部分が酸化され、分解する。酸化雰囲気は、高電位にある正極と接触することにより生じると考えられるので、通常このような酸化は、セパレータの正極との界面近傍部分にのみ発生し、セパレータの内部へ進行することはないと考えられる。つまり、正極が高電位になることによってセパレータが酸化するとしても酸化はセパレータの表面近傍にとどまり、内部にまで進行しない。このため、正極と負極との間で微小短絡が生じるほど、セパレータの厚さ方向全体に酸化による分解が生じるとは考え難い。

[0039] しかし、本願発明者の検討によれば、セパレータがポリエチレンから構成されている場合、酸化によって共役二重結合が生成し、セパレータ内で電子が移動しやすくなる。その結果、長期にわたる充放電サイクルの繰り返しによって、セパレータの酸化反応が内部にまで進行し、セパレータの厚さ方向全体に酸化による分解が生じることによって、微小短絡が発生する。

[0040] このような知見に基づき、本実施形態のリチウムイオン二次電池では、正極１のセパレータと接する表面に絶縁層１ｃが設けられている。これにより、図２に示すように、セパレータ３と正極１との間に絶縁層１ｃが介在し、セパレータ３は正極１から電気的に隔離され、正極１とは電気的に非接触な状態となる。その結果、正極１が４．３Ｖ～５．０Ｖの高電位に保たれても、セパレータ３のどの部分も、正極１の電位による酸化雰囲気に曝されることがない。このため、セパレータ３のどの部分も酸化することがなく、上述したように、セパレータの厚さ方向全体にわたる酸化が生じることもない。よって、高電圧で充放電され、長期間にわたって充放電が繰り返されても、微小短絡の発生を防止することのできる信頼性の高いリチウムイオン二次電

池が実現する。

[0041] なお、特許文献１、２の技術によれば、正極を構成する活物質の粒子の表面が金属フッ化物あるいは金属ハロゲン化物で覆われる。このため、正極とセパレータとの界面においては、セパレータが正極活物質粒子から電気的に絶縁された状態となり得る。しかし、正極には、正極活物質以外に導電剤が含まれていることがあり、この場合、セパレータは導電剤と接触することによって正極と電気的に接触した状態になる。つまり、特許文献１、２の技術によれば、かならずしも、完全にセパレータが正極から電気的に絶縁されるとは限られない。このため、セパレータの酸化が確実に防止できるとは限らない。

[0042] また、特許文献１、２の技術によれば、セパレータとの接触に直接関与しない正極内部においても、活物質粒子の表面は金属フッ化物あるいは金属ハロゲン化物で覆われる。一般に、正極中の活物質粒子は、正極内に含浸した電解液を用いてリチウムイオンの吸蔵放出を行い、隣接する活物質粒子および導電剤を通じて電子の授受を行うことによって電気化学反応が生じて充放電が行われる。したがって、特許文献１、２の技術によって活物質粒子表面が絶縁性の物質で被覆されている場合には、電気化学反応も阻害されてしまう可能性がある。その結果、電極の反応抵抗の上昇の原因となり、高率充放電特性などにおける電極特性が悪くなると考えられる。

[0043] また、活物質粒子が金属フッ化物あるいは金属ハロゲン化物で覆われることにより、完全に活物質として機能しなくなれば、電極反応に関与しない成分が電極中に存在することになり、実際に機能する活物質による充電容量が減少し、電池の容量が小さくなるという課題も生じる。

[0044] これに対し、本実施形態よれば、絶縁層１ｃは活物質を含む正極合剤１ｂの表面部分にのみ層状に設けられており、正極合剤１ｂの内部には絶縁層１ｃは存在しない。このため、正極内部における電気化学反応を阻害することはなく、正極の機能を損なうことがない。したがって、電極特性を劣化させることなく、優れた電池特性を得ることができる。また、正極内部には絶縁

層１ｃを設けていないため、絶縁層１ｃが占める割合は必要最小限に抑えられており、電池の容量が減少することもほとんどない。

[0045] 図３は、絶縁層１ｃ近傍の構造を拡大して示す模式図である。図３に示すように、絶縁層１には、微細孔１ｈが設けられている。正極合剤１ｂは正極活物質粒子１ｄを含んでいる。前述したように、正極活物質粒子１ｄの表面は絶縁層１ｃで覆われていない。微細孔１ｈによって電池ケース１４内に充填された非水電解液１５がセパレータ３を介して負極２と正極１との間を満たすことが可能となり、リチウムイオンや非水電解液１５中の電解質が矢印で示すように正極合剤１ｂ側へ移動したり、セパレータ３を介して負極１側へ移動したりすることができる。微細孔１ｈの大きさは、正極表面とセパレータ表面とが接触しない限り、どのようなサイズでもよい。微細孔１ｈの大きさは正極材料の粒子形状や電極表面の形状に依存する場合もある。

[0046] 絶縁層１ｃは、１０ｎｍ以上１μｍ以下の厚さを有していることが好ましい。より好ましい厚さは、１０ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。絶縁層１ｃの厚さが１０ｎｍより小さい場合、十分な絶縁効果が得られない。また、絶縁層１ｃの厚さが１μｍを超える場合、電池ケース内において、電池容量に寄与しない絶縁層１ｃの占める割合が大きくなりすぎ、電池容量が小さくなってしまう。絶縁層１ｃの厚さを５０ｎｍ以下にすることによって、容量の低減を抑制することができる。

[0047] 正極のセパレータと接する表面全体に対する、絶縁層１ｃが被覆する割合は、５０％以上１００％以下であることが好ましい。５０％より少ない場合、セパレータ３の酸化を抑制する効果が十分には得られない。

[0048] これまでの説明から明らかなように、絶縁層１ｃは、正極１の正極合剤１ｂとセパレータ３との間に設けられており、セパレータ３を正極合剤１ｂから電気的に絶縁することができれば、酸化ケイ素や窒化ケイ素などのような絶縁性材料によって形成されていてもよい。

[0049] 本発明では、特に、非水電解液１５中にフッ素含有イオンが含まれていることに注目し、アルミニウムを非水電解液１５中のフッ素成分と反応させる

ことにより得られるフッ化アルミニウムによって絶縁層１ｃを形成する。これにより、正極１を作製後、正極１の表面にアルミニウム膜を形成し、リチウムイオン二次電池を作製すれば、初充電の際、アルミニウムが非水電解液１５中のフッ素成分と反応し、フッ化アルミニウムからなる絶縁層１ｃが形成される。

[0050] 具体的には、まず、図４に示すように、正極集電体１ａ上に正極合剤１ｂを形成し、正極１を作製する。正極合剤１ｂの表面に薄膜形成技術によってアルミニウムの被膜１ｅを形成する。続いて、表面にアルミニウムの被膜１ｅが形成された正極１’をセパレータを介して負極と対向させて電極群を作製し、電池ケースに収納後、六フッ化リン酸リチウムや四フッ化ホウ酸リチウムなどのフッ素含有リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を電池ケース内に充填し、リチウムイオン二次電池を完成させる。

[0051] 次に、このリチウムイオン二次電池に初充電を施すと、充電の過程においてアルミニウムの被膜１ｅが電解液中のフッ素成分と反応し、図２に示すように、フッ化アルミニウムの絶縁層１ｃが形成される。

[0052] アルミニウムの被膜１ｅのフッ素化は、非水電解液中のフッ素成分との反応によるだけでなく、被膜１ｅを正極１に形成後、フッ素ガス中に被膜１ｅを曝したり、フッ化水素を含む溶液で処理したりしても良いし、フッ素含有の化合物と反応させてもよい。

[0053] また、アルミニウムの被膜１ｅは、スパッタ法や蒸着法などの真空プロセスを用いることができる。さらに、真空プロセスだけでなくガスデポジション法やエアロゾルデポジション法などのアルミニウム微粉末を含むガス気流をノズルから噴射して基板に衝突させ、成膜する方法を用いてもよい。また、その他のアルミニウム被膜を形成する方法を用いてもよい。あるいは、スパッタ法などの薄膜形成技術を用いて直接、フッ化アルミニウムからなる絶縁層１ｃを正極１の表面に形成してもよい。

[0054] ただし、アルミニウムの被膜を形成した正極を用いて電池を作製し、電解液中のフッ素成分との反応によりフッ素化することによって、アルミニウム

の被膜を事前にフッ素化する工程を経て電池を作製する場合や、フッ化アルミニウムを原料として被膜形成する場合と比較して、簡便かつ低コストでフッ化アルミニウム被膜を形成することができる。

[0055] なお、絶縁層１ｃは、フッ化アルミニウムを含有しておればよく、酸化アルミニウムや水酸化アルミニウム、窒化アルミニウムなどの他の絶縁性のアルミニウム化合物を含有していてもよい。また、アルミニウムの被膜は完全にフッ素化されていなくてもよく、セパレータ３側に、１０ｎｍ以上の厚さを有するフッ化アルミニウムを含有する絶縁層１ｃが形成されていれば残りの部分、つまり、正極合剤１ｂ側にアルミニウムの被膜が存在していてもよい。この場合、アルミニウムには、シリコン、鉄、銅、マンガン、マクネシウム、亜鉛、チタンなどの元素が含まれていてもよい。ただし、十分な絶縁性を確保しつつ、簡便かつ低コストで絶縁性層１ｃを形成するためには、正極１のセパレータ３側の表面に、１０ｎｍ以上の厚さを有するフッ化アルミニウムを主成分とする絶縁層１ｃが形成されていることが好ましい。

[0056] 特許文献１、２は、活物質粒子表面に金属ハロゲン化物の被膜を形成する方法として、活物質粉末をフッ素ガス中に曝して表面をフッ素化する方法や、リチウム化合物と金属ハロゲン化物と遷移金属を含む化合物を出発原料として混合・焼成することにより合成する方法、活物質粉末とフッ素化合物を混合して自動乳鉢で混合するメカノケミカル的方法を開示している。これらの方法により、活物質粒子の表面に金属ハロゲン化物の被膜を形成し、正極を作成した場合、正極内部において、活物質粒子間、活物質粒子と導電剤粒子の間、および活物質粒子と集電体の間の界面部分に被覆層が介在する確率が高い。したがって、前述したように電極反応が阻害されることが考えられる。

[0057] また、特開平１１－４５７４０号公報は、正極および負極の内部またはセパレータとこれらの電極との界面に０．１～５μｍの粒径を有する金属ハロゲン化物の粉末を添加した非水電解質電池を開示している。これらの金属ハロゲン化物の粉末は、１００～３００℃の比較的低い融点を有しており、そ

の融解熱により内部短絡時の発熱を吸収するために設けられている。

[0058] 金属ハロゲン化物の粉末は、セパレータと正極との間を電気的に絶縁するためには設けられていないため、構造的に本発明とこの公報に開示された非水電解質電池とは異なっている。また、フッ化アルミニウムの融点は１０４０℃であり、このような高融点の物質を、内部短絡時における発熱を吸収する物質として使用することはできない。したがって、これらの点で特開平１１－４５７４０は、本発明とはまったく異なる技術を開示しているといえる。

[0059] 以下、再び図１および図２を参照しながら本発明による非水電解質二次電池の実施形態を詳細に説明する。

[0060] 前述したように、正極１は、正極集電体１ａと正極合剤１ｂとを含み、正極１の表面に絶縁層１ｃが設けられることによって、絶縁層付き正極１’を構成している。正極集電体１ａには、図１Ａに示すように、外部接続用のアルミニウム製のリード１１が接続されている。

[0061] 正極集電体１ａには、用いる正極活物質の充放電電位において化学変化を起こさない種々の電子伝導体を用いることができる。例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などを正極集電体１ａとして用いることができる。また、表面処理により正極集電体１ａの表面に凹凸を付けることが望ましい。前述した材料からなり、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などの形状を備えたものを正極集電体１ａとして用いる。正極集電体１ａの厚さに特に制限はないが、厚さは、１μｍ以上５００μｍ以下であることが好ましい。

[0062] 正極合剤１ｂは正極活物質を含む。正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いることが好ましい。例えば、Li_xCoO_2、Li_xNiO_2、Li_xMnO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xCo_yM_{1-y}O_z$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$、$Li_xMn_2O_4$、$Li_xMn_{2-y}M_yO_4$（Ｍ＝Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂのうち少なくとも一種

、ｘ＝０～１．２、ｙ＝０～０．９、ｚ＝１．７～２．３）を正極活物質として用いることができる。これらの材料以外でも、充電時の電位がリチウムを基準として４Ｖを超えるような材料であれば、本発明の効果が得られる。また、複数の異なった正極材料を混合して用いてもよい。正極活物質が粉末である場合、平均粒径に特に制限はないが０．１μｍ以上３０μｍ以下であることが好ましい。正極活物質は、集電体上において、薄膜形状に形成されていてもよい。

[0063] 正極合剤１ｂは正極活物質のみを含んでいてもよいし、導電剤および結着剤のいずれか一方、または、両方をさらに含んでいてもよい。

[0064] 導電剤には、用いる正極活物質の充放電電位において、化学変化を起こさない種々の電子伝導性材料を用いることができる。例えば、黒鉛類やカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、金属粉末類、導電性ウィスカー類、導電性金属酸化物あるいは有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として用いることができる。導電剤の添加量は、特に制限はないが、正極活物質に対して１～５０重量%であることが好ましく、特に１～３０重量%であることが好ましい。

[0065] 結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンをはじめとするポリオレフィン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）をはじめとするフッ素系樹脂やそれらの共重合体樹脂、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸やその共重合体樹脂などを結着剤として用いることが好ましい。

[0066] また、導電剤および結着剤の他に、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤やその他の各種添加剤を正極合剤１ｂに添加してもよい。フィラーとしては、構成された電池において、化学変化を起こさない種々の繊維状材料を用いることができる。

[0067] 図２に示すように、負極２は、負極集電体２ａと、負極集電体２ａの片面に担持させた負極合剤２ｂを含んでいる。負極集電体２ａには、銅、ニッケ

ル、ステンレスなど、リチウムイオン二次電池用負極の集電体として公知の材料を用いることができる。負極合剤２ｂは、負極活物質を含み、必要に応じて、アセチレンブラック、黒鉛粉末、繊維状炭素材料などの導電材料、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤、カルボキシメチルセルロースなどの増粘剤と共にペースト化され、負極集電体２ａに塗布、乾燥されることによって、負極集電体２ａの片面に担持される。負極活物質をフォイル状の負極集電体２ａ上に、負極活物質を含む負極合剤２ｂを蒸着やスパッタリングにより形成してもよい。負極集電体２ａには、図１Ａに示すように外部接続用のニッケル製のリード１２が接続されている。

[0068] 負極活物質には、リチウムを可逆的に吸蔵および放出する公知の負極活物質が用いられる。例えば、従来から非水電解質二次電池に用いられている天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛材料、非晶質炭素材料、また、Ｌｉと合金化することが知られているＡｌ、Ｓｎ、Ｓｉなどの化合物、酸化物などが挙げられる。

[0069] セパレータ３は、電子伝導性を有しない樹脂によって構成された樹脂層であり、大きなイオン透過度を有し、所定の機械的強度および電気的絶縁性を備えた微多孔膜である。セパレータ３は、好ましくは、１００℃以上２００℃以下の温度で孔を閉塞し、イオン透過度の抵抗が高くなる機能（シャットダウン効果）を備える。耐有機溶剤性および疎水性にすぐれるという観点から、ポリプロピレン、ポリエチレンなどを単独または組み合わせたポリオレフィン樹脂が好ましい。前述したシャットダウン効果を備えているという点で、ポリエチレンからなるセパレータを用いることがより好ましい。また、ポリエチレンなどリチウムを基準として４Ｖ以上の電位領域で酸化反応を起こして性能が劣化する材料である場合に特に本発明の効果が得られる。

[0070] セパレータ３の孔径は、正極合剤１ｂおよび負極合剤２ｂから脱離した活物質、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが好ましく、例えば、０．０１～１μｍであることが好ましい。セパレータ３の厚みは、一般的には、５～１００μｍの範囲で選択される。また、空孔率は、電子やイオンの透

過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には３０～８０％であることが好ましい。セパレータ３は、組成の異なる微多孔膜を積層したものを用いてもよい。例えば、耐熱性と孔閉塞性の観点から、ポリプロピレンとポリエチレンの多層膜を用いてもよい。

[0071] なお、本発明のリチウムイオン二次電池は、セパレータ３の代わりに、電解液を含んで膨潤し、ゲル電解質として機能する電子伝導性を有する樹脂層を、正極１および負極２の間に備えていてもよい。この場合には、ゲル電解質を構成する樹脂成分の酸化による劣化を抑制する効果が得られる。つまり、セパレータやゲル電解質として機能する樹脂層など、非水電解液を保持する樹脂層を正極１および負極２の間に備えるリチウムイオン二次電池において樹脂層の酸化による劣化を抑制する効果が得られる。

[0072] 非水電解液１５は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される。非水溶媒としては、公知のものを特に制限なく用いることができる。例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。特に、優れた高負荷放電特性を得るために、比誘電率の大きいエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを少なくとも含む非水溶媒を用いることが好ましい。

[0073] 非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、公知のものを特に制限なく用いることができる。例えば、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、ＬｉＳＣＮ、ＬｉＣｌ、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li(CF_3SO_2)_2$、$LiAsF_6$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiB_{10}Cl_{10}$、低級脂肪族カルボン酸リチウム、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム等を挙げることができ、これらを使用する非水溶媒に一種又は二種以上を組み合わせて溶解させ用いることができる。

[0074] 上述したリチウム塩のなかでも、特に、$LiBF_4$（ヘキサフルオロホウ酸リチウム）および$LiPF_6$（ヘキサフルオロリン酸リチウム）を用いる場合、正極１の表面にアルミニウムの被膜を形成するだけで、初充電時にアルミニウムの被膜をフッ素化し、絶縁層１ｃを形成することができる。したがって、$LiBF_4$または$LiPF_6$を用いることによって、絶縁層１ｃを簡単な工程で形成することが可能となる。

[0075] 図１Ａに示すように、電池ケース１４は電極群１３を収納する。電池ケース１４内には、非水電解液１５が充填されており、電極群１３の内部にまで非水電解液１５が浸透している。電池ケース１４としては、ＡｌやＦｅ等の金属性の電池缶や金属箔の両面に樹脂フィルムをラミネートしたラミネートフィルムを袋状にしたものを用いることができる。軽量で薄型の二次電池を実現するためには、ラミネートフィルム製の電池ケースを用いることが好ましい。

[0076] 電池ケース１４の形状はコイン型、シート型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなど特に制限はない。また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができる。

[0077] このような非水電解質二次電池は、たとえば以下に説明する方法によって製造することができる。図５は非水電解質二次電池の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[0078] まず、電極群１３を作製する（ステップ５１）。上述したように図４に示すようなアルミニウムの被膜１ｅが正極合剤１ｂの表面に設けられた正極１’と負極２との間セパレータ３を配置し、積層することにより電極群１３を作製する。

[0079] 次に電池ケース１４に電極群１３を収納し（ステップ５２）、非水電解液を電池ケース１４内に注入する（ステップ５３）。非水電解液の注入は、通常、常温、常圧下で行うが、非水電解液の粘度が高い場合などには、加温や加圧をした状態で注入することもできる。また、非水電解液を注入した後、

電池ケース内を減圧状態にすることにより脱気し、その後、常圧に戻すことにより電極群内への非水電解液の含浸を促進することが好ましい。

[0080] 非水電解液を注入した後、電池ケースの開口部を封止することにより、電池内部を密封する（ステップ５４）。この際、ラミネートフィルム製の電池ケース１４を用いた場合には、開口部を熱溶着して封止することが好ましい。また、電池ケースの開口部を封止する際、電池ケース内部を減圧状態にしてもよい。

[0081] 次に、初充電を行う（ステップ５５）。初充電の過程において、アルミニウムの被膜１ｅが電解液中のフッ素成分と反応し、図２に示すように、フッ化アルミニウムの絶縁層１ｃが形成される。これにより非水電解質二次電池が完成する。

[0082] 本実施形態の非水電解質二次電池によれば、正極のセパレータと接する表面に絶縁層が設けられており、セパレータは正極から電気的に絶縁されている。このため、リチウムイオン二次電池を高電圧で充放電しても、セパレータの正極と対向した部分が酸化雰囲気に曝されることはなく、セパレータの酸化および酸化による分解が抑制される。したがって、高電圧で充放電が可能になることによって高率充放電特性に優れ、かつ、微小短絡の発生を抑制し、信頼性の高いリチウムイオン二次電池を実現することができる。また、高電圧で充放電を行う仕様の非水電解質二次電池でも、安価であるものの耐酸化性に課題のあるポリエチレンをはじめとするポリオレフィン製セパレータを使用することができる。

[0083] また、絶縁層は正極のセパレータと接する表面にのみ設けられる。このため、リチウムイオン二次電池中において絶縁層が占める体積の割合は小さく、リチウムの吸蔵放出に関与しない物質の割合を最小限にとどめることができる。また、絶縁層が正極活物質粒子の表面全体を覆ってはいないので、正極活物質を失活させることがない。このため、高容量を達成することができる。

[0084] さらに、正極表面にアルミニウムの被膜を形成し、アルミニウムの被膜と

非水電解液中の電解質のフッ素成分とを反応させることにより、フッ化アルミニウムからなる絶縁層を形成することができる。このため、絶縁層をリチウムイオン二次電池に付加した場合に増加する製造プロセスやそれに要するコスト、時間などが少なくてすむ。

[0085] したがって、微小短絡の発生が抑制された高い信頼性を有し、生産性に優れ、高容量で高率充放電特性のリチウムイオン二次電池が実現する。

[0086] なお、本実施形態では、各集電体の片面に活物質を含む合剤を形成した正負極を用いて説明したが、この正負極の間に両面に活物質を含む合剤を形成した正負極とカチオン重合性ポリマーを担持したセパレータを交互に積み重ね、積層数を増やした電極群を用いた非水電解質二次電池にも同様に実施可能である。また、正極と負極とをカチオン重合性のポリマーを担持したセパレータを介して巻き取ったジェリーロール型の電極群を用いた非水電解質二次電池にも本発明を好適に用いることができる。

[0087] （第２の実施形態）

以下、図面を参照しながら本発明による非水電解質二次電池の第２の実施形態を説明する。図８Ａおよび図８Ｂは本発明による非水電解質二次電池の第２の実施形態を示す斜視図および断面図である。本実施形態の非水電解質二次電池は、絶縁層が正極ではなく、セパレータに設けられている点で第１の実施形態とは異なる。

[0088] 本実施形態の非水電解質二次電池は、電極群１１３と、電極群１１３を収納した電池ケース１１４と、電池ケース１１４内に充填された非水電解液１１５とを備える。図９は、電極群１１３の拡大断面図である。電極群１１３は、正極１０１と、負極１０２と、正極１０１および負極１０２の間に設けられたセパレータ１０３ａと、正極１０１およびセパレータ１０３ａの間に設けられた絶縁層１０３ｂとを含む。図９に示すように、絶縁層１０３ｂはセパレータ１０３ａの正極１０１に対向する表面の少なくとも一部に設けられており、絶縁層１０３ｂがセパレータ１０３ａに付着していることによって絶縁層付きセパレータ１０３を構成している。

[0089] 正極１０１は、正極集電体１０１ａと正極合剤１０１ｂとを含んでいる。図８Ａに示すように、正極集電体１０１ａには、外部接続用のアルミニウム製のリード１１１が接続されている。

[0090] 正極集電体１０１ａには、用いる正極活物質の充放電電位において化学変化を起こさない種々の電子伝導体を用いることができる。例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などを正極集電体１０１ａとして用いることができる。また、表面処理により正極集電体１０１ａの表面に凹凸を付けることが望ましい。前述した材料からなり、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などの形状を備えたものを正極集電体１０１ａとして用いる。正極集電体１０１ａの厚さに特に制限はないが、厚さは、１μｍ以上５００μｍ以下であることが好ましい。

[0091] 正極合剤１０１ｂは正極活物質を含む。リチウムを可逆的に吸蔵放出する公知の正極活物質を用いることができ、リチウム含有遷移金属酸化物を用いることが好ましい。例えば、Li_xCoO_2、Li_xNiO_2、Li_xMnO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xCo_yM_{1-y}O_z$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$、$Li_xMn_2O_4$、$Li_xMn_{2-y}M_yO_4$（Ｍ＝Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂのうち少なくとも一種、ｘ＝０～１．２、ｙ＝０～０．９、ｚ＝１．７～２．３）を正極活物質として用いることができる。これらの材料以外でも、充電時の電位がリチウムを基準として４Ｖを超えるような材料であれば、本発明の効果が得られる。また、複数の異なった正極材料を混合して用いてもよい。正極活物質が粉末である場合、平均粒径に特に制限はないが０．１μｍ以上３０μｍ以下であることが好ましい。正極活物質は、集電体上において、薄膜形状に形成されていてもよい。

[0092] 正極合剤１０１ｂは正極活物質のみを含んでいてもよいし、導電剤および結着剤のいずれか一方、または、両方をさらに含んでいてもよい。

[0093] 導電剤には、用いる正極活物質の充放電電位において、化学変化を起こさない種々の電子伝導性材料を用いることができる。例えば、黒鉛類やカーボ

ンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、金属粉末類、導電性ウィスカー類、導電性金属酸化物あるいは有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として用いることができる。導電剤の添加量は、特に制限はないが、正極活物質に対して１～５０重量%であることが好ましく、特に１～３０重量%であることが好ましい。

[0094] 結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンをはじめとするポリオレフィン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）をはじめとするフッ素系樹脂やそれらの共重合体樹脂、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸やその共重合体樹脂などを結着剤として用いることが好ましい。

[0095] また、導電剤および結着剤の他に、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤やその他の各種添加剤を正極合剤１０１ｂに添加してもよい。フィラーとしては、構成された電池において、化学変化を起こさない種々の繊維状材料を用いることができる。

[0096] 図９に示すように、負極１０２は、負極集電体１０２ａと、負極集電体１０２ａの片面に担持させた負極合剤１０２ｂを含んでいる。負極集電体１０２ａには、銅、ニッケル、ステンレスなど、リチウムイオン二次電池用負極の集電体として公知の材料を用いることができる。負極合剤２ｂは、負極活物質を含み、必要に応じて、アセチレンブラック、黒鉛粉末、繊維状炭素材料などの導電材料、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤、カルボキシメチルセルロースなどの増粘剤と共にペースト化され、負極集電体１０２ａに塗布、乾燥されることによって、負極集電体１０２ａの片面に担持される。負極活物質をフォイル状の負極集電体１０２ａ上に、負極活物質を含む負極合剤１０２ｂを蒸着やスパッタリングにより形成してもよい。負極集電体１０２ａには、図８Ａに示すように外部接続用のニッケル製のリード１１２が接続されている。

[0097] 負極活物質には、リチウムを可逆的に吸蔵および放出する公知の負極活物

質が用いられる。例えば、従来から非水電解質二次電池に用いられている天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛材料、非晶質炭素材料、また、Ｌｉと合金化することが知られているＡｌ、Ｓｎ、Ｓｉなどの化合物、酸化物などが挙げられる。

[0098] 図９に示すように、絶縁層付きセパレータ１０３は液体及び気体の透過性を備え、セパレータ１０３ａと絶縁層１０３ｂとを含む。絶縁層１０３ｂは、正極１０１と接する絶縁層付きセパレータ１０３表面の少なくとも一部に設けられている。絶縁層１０３ｂは、フッ化アルミニウムを主成分とする材料からなり、セパレータ１０３ａの酸化を防止する。

[0099] 第１の実施形態で説明したように、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、セパレータ１０３ａの正極１０１と接する表面に絶縁層１０３ｂを備えている。これにより、図９に示すように、セパレータ１０３ａと正極１０１との間に絶縁層１０３ｂが介在し、セパレータ１０３ａは正極１０１から電気的に隔離され、正極１０１とは電気的に非接触な状態となる。その結果、正極１０１が４．３Ｖ～５．０Ｖの高電位に保たれても、セパレータ１０３ａのどの部分も、正極１０１の電位による酸化雰囲気に曝されることがない。このため、セパレータ１０３ａのどの部分も酸化することがなく、上述したように、セパレータの厚さ方向全体にわたる酸化が生じることもない。よって、高電圧で充放電され、長期間にわたって充放電が繰り返されても、微小短絡の発生を防止することのできる信頼性の高いリチウムイオン二次電池が実現する。

[0100] なお、第１の実施形態で説明したように、特許文献１、２の技術によれば、正極を構成する活物質の粒子の表面が金属フッ化物あるいは金属ハロゲン化物で覆われる。このため、正極とセパレータとの界面においては、セパレータが正極活物質粒子から電気的に絶縁された状態となり得る。しかし、正極には、正極活物質以外に導電剤が含まれていることがあり、この場合、セパレータは導電剤と接触することによって正極と電気的に接触した状態になる。つまり、特許文献１、２の技術によれば、かならずしも、完全にセパレ

ータが正極から電気的に絶縁されるとは限られない。このため、セパレータの酸化が確実に防止できるとは限らない。

[0101] また、特許文献１、２の技術によれば、セパレータとの接触に直接関与しない正極内部においても、活物質粒子の表面は金属フッ化物あるいは金属ハロゲン化物で覆われる。一般に、正極中の活物質粒子は、正極内に含浸した電解液を用いてリチウムイオンの吸蔵放出を行い、隣接する活物質粒子および導電剤を通じて電子の授受を行うことによって電気化学反応が生じて充放電が行われる。したがって、特許文献１、２の技術によって活物質粒子表面が絶縁性の物質で被覆されている場合には、電気化学反応も阻害されてしまう可能性がある。その結果、電極の反応抵抗の上昇の原因となり、高率充放電特性などにおける電極特性が悪くなると考えられる。

[0102] また、活物質粒子が金属フッ化物あるいは金属ハロゲン化物で覆われることにより、完全に活物質として機能しなくなれば、電極反応に関与しない成分が電極中に存在することになり、実際に機能する活物質による充電容量が減少し、電池の容量が小さくなるという課題も生じる。

[0103] これに対し、本実施形態によれば、絶縁層１０３ｂはセパレー１０３ａの表面部分にのみ層状に設けられるため、正極における活物質の電気化学反応を阻害することはなく、正極の機能を損なうことがない。したがって、電極特性を劣化させることなく、優れた電池特性を得ることができる。また、正極、特に正極合剤１０１ｂ中には絶縁層１０３ｂを設けていないため、リチウムイオン二次電池中において絶縁層１０３ｂが占める割合は必要最小限に抑えられており、電池の容量が減少することもほとんどない。

[0104] セパレータ１０３ａは、好ましくは、１００℃以上２００℃以下の温度で孔を閉塞し、イオン透過度の抵抗が高くなる機能（シャットダウン効果）を備える。耐有機溶剤性および疎水性に優れるという観点から、ポリプロピレン、ポリエチレンなどを単独または組み合わせたポリオレフィン樹脂が好ましい。前述したシャットダウン効果を備えているという点で、ポリエチレンからなるセパレータを用いることがより好ましい。また、ポリエチレンなど

リチウムを基準として４Ｖ以上の電位領域で酸化反応を起こして性能が劣化する材料である場合に特に本発明の効果が得られる。

[0105] 図１０Ａは、ポリエチレンからなるセパレータ１０３ａの表面の様子を模式的に示す図である。セパレータ１０３ａは、繊維状のポリオレフィン樹脂が架橋することに形成された網目形状を有しており、これにより、液体及び気体の透過性を備える。セパレータ１０３ａは、電子伝導性を有しない樹脂からなり、大きなイオン透過度を有し、所定の機械的強度および電気的絶縁性を備えた微多孔膜である。

[0106] セパレータ１０３ａの孔径は、正極合剤１０１ｂおよび負極合剤１０２ｂから脱離した活物質、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが好ましく、例えば、０．０１～１μｍであることが好ましい。セパレータ１０３ａの厚みは、一般的には、５～１００μｍの範囲で選択される。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には３０～８０％であることが好ましい。セパレータ１０３ａは、組成の異なる微多孔膜を積層したものを用いてもよい。例えば、耐熱性と孔閉塞性の観点から、ポリプロピレンとポリエチレンの多層膜を用いてもよい。

[0107] 図１０Ｂは、絶縁層１０３ｂ近傍の断面構造を拡大して示す模式図である。図１０Ｂに示すように、絶縁層１０３ｂには、微細孔１０３ｈが設けられている。絶縁層１０３ｂは、セパレータ１０３ａの透過性を損なわないために微細孔１０３ｈを備えている。微細孔１０３ｈによって電池ケース１１４内に充填された非水電解液１１５が絶縁層付きセパレータ１０３を介して負極１０２と正極１０１との間を満たすことが可能となり、リチウムイオンや非水電解液１１５中の電解質が正極１０１へ移動したり、負極１０２側へ移動したりすることができる。微細孔１０３ｈの大きさは、正極表面とセパレータ１０３ａの表面とが接触しない限り、どのようなサイズでもよい。微細孔１０３ｈの大きさはセパレータ１０３ａの表面形状に依存する場合もある。

[0108] 絶縁層１０３ｂは、１０ｎｍ以上１μｍ以下の厚さを有していることが好

ましい。より好ましい厚さは、１０ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。絶縁層１０３ｂの厚さが１０ｎｍより小さい場合、十分な絶縁効果が得られない。また、絶縁層１０３ｂの厚さが１μｍを超える場合、電池ケース内において、電池容量に寄与しない絶縁層１０３ｂの占める割合が大きくなりすぎ、電池容量が小さくなってしまう。絶縁層１０３ｂの厚さを５０ｎｍ以下にすることによって、容量の低減を抑制することができる。

[0109] セパレータ１０３ａの正極１０１と接する表面全体に対する絶縁層１０３ｂが被覆する割合は、５０%以上１００%以下であることが好ましい。５０%より少ない場合、セパレータ１０３ａの酸化を抑制する効果が十分には得られない。

[0110] 第１の実施形態と同様、絶縁層１０３ｂは、正極１０１とセパレータ１０３ａとの間に設けられており、セパレータ１０３ａを正極合剤１０１ｂから電気的に絶縁することができれば、酸化ケイ素や窒化ケイ素などのような絶縁性材料によって形成されていてもよい。しかし、絶縁性材料が有機物の場合、非水電解質へ溶出する可能性があるので、無機物であることが好ましい。無機物としては、酸化アルミニウム等の金属酸化物、窒化アルミニウム等の金属窒化物、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物やフッ化アルミニウム等の金属ハロゲン化物が挙げられる。信頼性の観点から、より好ましくは、より高い絶縁性と１０００℃以上の融点を持つフッ化アルミニウムを主体に用いることである。

[0111] 本発明では、特に、非水電解液１１５中にフッ素含有イオンが含まれていることに注目し、アルミニウムを非水電解液１１５中のフッ素成分と反応させることにより得られるフッ化アルミニウムによって絶縁層１０３ｂを形成する。これにより、セパレータ１０３ａの表面にアルミニウムの被膜を形成し、リチウムイオン二次電池を作製すれば、初充電の際、アルミニウムの被膜が非水電解液１１５中のフッ素成分と反応し、フッ化アルミニウムからなる絶縁層１０３ｂがセパレータ１０３ａの表面に形成される。

[0112] 具体的には、まず、図１１に示すように、セパレータ１０３ａの一対の主

面の一方に薄膜形成技術によってアルミニウムの被膜１０３ｃを形成したセパレータ１０３’を用意する。続いて、表面にアルミニウムの被膜１０３ｃを形成したセパレータを被膜１０３ｃが正極１０１と対向するように正極１０１および負極１０２とでアルミニウムの被膜付きのセパレータ１０３’を挟んで電極群を作製し、電池ケースに収納後、六フッ化リン酸リチウムや四フッ化ホウ酸リチウムなどのフッ素含有リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液を電池ケース内に充填し、リチウムイオン二次電池を完成させる。

[0113] 次に、このリチウムイオン二次電池に初充電を施すと、充電の過程においてアルミニウムの被膜１０３ｃが電解液中のフッ素成分と反応し、図９に示すように、フッ化アルミニウムの絶縁層１０３ｂが形成される。

[0114] アルミニウムの被膜１０３ｃのフッ素化は、非水電解液中のフッ素成分との反応によるだけでなく、被膜１０３ｃをセパレータ１０３ａの表面に形成後、フッ素ガス中に被膜１０３ｃを曝したり、フッ化水素を含む溶液で処理したりしても良いし、フッ素含有の化合物と反応させてもよい。

[0115] また、アルミニウムの被膜１０３ｃは、スパッタ法や蒸着法などの真空プロセスを用いることができる。さらに、真空プロセスだけでなくガスデポジション法やエアロゾルデポジション法などのアルミニウム微粉末を含むガス気流をノズルから噴射して基板に衝突させ、成膜する方法を用いてもよい。また、その他のアルミニウム薄膜を形成する方法を用いてもよい。あるいは、スパッタ法などの薄膜形成技術を用いて直接、フッ化アルミニウムからなる絶縁層１０３ｂをセパレータ１０３ａの表面に形成してもよい。

[0116] ただし、アルミニウムの被膜を形成したセパレータを用いて電池を作製し、電解液中のフッ素成分との反応によりフッ素化することによって、アルミニウムの被膜を事前にフッ素化する工程を経て電池を作製する場合や、フッ化アルミニウムを原料として被膜形成する場合と比較して、簡便かつ低コストでフッ化アルミニウム被膜を形成することができる。

[0117] なお、絶縁層１０３ｂは、フッ化アルミニウムを含有しておればよく、酸化アルミニウムや水酸化アルミニウム、窒化アルミニウムなどの絶縁性のア

ルミニウム化合物を含有していてもよい。また、アルミニウムの被膜は完全にフッ素化されていなくてもよく、正極１０１側に、１０ｎｍ以上の厚さを有するフッ化アルミニウムを含有する絶縁層１０３ｂが形成されていれば残りの部分、つまり、セパレータ１０３ａ側にアルミニウムの被膜が存在していてもよい。この場合、アルミニウムには、シリコン、鉄、銅、マンガン、マクネシウム、亜鉛、チタンなどの元素が含まれていてもよい。ただし、十分な絶縁性を確保しつつ、簡便かつ低コストで絶縁性層１０３ｂを形成するためには、セパレータ１０３ａの正極１０１側の表面に、１０ｎｍ以上の厚さを有するフッ化アルミニウムを主成分とする絶縁層１０３ｂが形成されていることが好ましい。

[0118] 特許文献１、２は、活物質粒子表面に金属ハロゲン化物の被膜を形成する方法として、活物質粉末をフッ素ガス中に曝して表面をフッ素化する方法や、リチウム化合物と金属ハロゲン化物と遷移金属を含む化合物を出発原料として混合・焼成することにより合成する方法、活物質粉末とフッ素化合物を混合して自動乳鉢で混合するメカノケミカル的方法を開示している。これらの方法により、活物質粒子の表面に金属ハロゲン化物の被膜を形成し、正極を作成した場合、正極内部において、活物質粒子間、活物質粒子と導電剤粒子の間、および活物質粒子と集電体の間の界面部分に被覆層が介在する確率が高い。したがって、前述したように電極反応が阻害されることが考えられる。

[0119] また、特開平１１－４５７４０号公報は、正極および負極の内部またはセパレータとこれらの電極との界面に０．１～５μｍの粒径を有する金属ハロゲン化物の粉末を添加した非水電解質電池を開示している。これらの金属ハロゲン化物の粉末は、１００～３００℃の比較的低い融点を有しており、その融解熱により内部短絡時の発熱を吸収するために設けられている。

[0120] 金属ハロゲン化物の粉末は、セパレータと正極との間を電気的に絶縁するためには設けられていないため、構造的に本発明とこの公報に開示された非水電解質電池とは異なっている。また、フッ化アルミニウムの融点は１０４

０℃であり、このような高融点の物質を、内部短絡時における発熱を吸収する物質として使用することはできない。一方、特許文献５において提案されているようなこのような低融点の金属ハロゲン化物を本願発明に用いることは信頼性の観点から好ましくない。したがって、これらの点で特開平１１－４５７４０は、本発明とはまったく異なる技術を開示しているといえる。

[0121] 非水電解液１１５は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される。非水溶媒としては、公知のものを特に制限なく用いることができる。例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。特に、優れた高負荷放電特性を得るために、比誘電率の大きいエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを少なくとも含む非水溶媒を用いることが好ましい。

[0122] 非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、公知のものを特に制限なく用いることができる。例えば、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、ＬｉＳＣＮ、ＬｉＣｌ、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li(CF_3SO_2)_2$、$LiAsF_6$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiB_{10}Cl_{10}$、低級脂肪族カルボン酸リチウム、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム等を挙げることができ、これらを使用する非水溶媒に一種又は二種以上を組み合わせて溶解させ用いることができる。

[0123] 上述したリチウム塩のなかでも、特に、$LiBF_4$（ヘキサフルオロホウ酸リチウム）および$LiPF_6$（ヘキサフルオロリン酸リチウム）を用いる場合、セパレータ１０３ａの表面にアルミニウムの被膜を形成するだけで、初充電時にアルミニウムの被膜をフッ素化し、絶縁層１０３ｂを形成することができる。したがって、$LiBF_4$または$LiPF_6$を用いることによって、絶縁層１０３ｂ簡単な工程で形成することが可能となる。

[0124] さらに、本発明で用いられる非水電解質は、上述した構成に公知の高分子やその前駆体を含めせることにより、ゲル状として用いることもできる。

[0125] 図８Ａに示すように、電池ケース１１４は電極群１１３を収納する。電池ケース１１４内には、非水電解液１１５が充填されており、電極群１１３の内部にまで非水電解液１１５が浸透している。電池ケース１１４としては、ＡｌやＦｅ等の金属性の電池缶や金属箔の両面に樹脂フィルムをラミネートしたラミネートフィルムを袋状にしたものを用いることができる。軽量で薄型の二次電池を実現するためには、ラミネートフィルム製の電池ケースを用いることが好ましい。

[0126] 電池ケース１１４の形状はコイン型、シート型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなど特に制限はない。また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができる。

[0127] このような非水電解質二次電池は、たとえば以下に説明する方法によって製造することができる。図１２は非水電解質二次電池の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[0128] まず、電極群１１３を作製する（ステップ１５１）。上述したように、図１１に示すようなアルミニウムの被膜１０３ｃが表面に設けられたセパレータ１０３’を正極１０１および負極１０２で挟むように配置し、積層することにより電極群１１３を作製する。

[0129] 次に電池ケース１１４に電極群１１３を収納し（ステップ１５２）、非水電解液を電池ケース１１４内に注入する（ステップ１５３）。非水電解液の注入は、通常、常温、常圧下で行うが、非水電解液の粘度が高い場合などには、加温や加圧をした状態で注入することもできる。また、非水電解液を注入した後、電池ケース内を減圧状態にすることにより脱気し、その後、常圧に戻すことにより電極群内への非水電解液の含浸を促進することが好ましい。

[0130] 非水電解液を注入した後、電池ケースの開口部を封止することにより、電

池内部を密封する（ステップ１５４）。この際、ラミネートフィルム製の電池ケース１１４を用いた場合には、開口部を熱溶着して封止することが好ましい。また、電池ケースの開口部を封止する際、電池ケース内部を減圧状態にしてもよい。

[0131] 次に、初充電を行う（ステップ１５５）。初充電の過程において、アルミニウムの被膜１０３ｃが電解液中のフッ素成分と反応し、図９に示すように、フッ化アルミニウムの絶縁層１０３ｂがセパレータ１０３ａの表面に形成される。これにより非水電解質二次電池が完成する。

[0132] 本実施形態の非水電解質二次電池によれば、セパレータの正極と接する表面に絶縁層が設けられており、セパレータは正極から電気的に絶縁されている。このため、リチウムイオン二次電池を高電圧で充放電しても、セパレータの正極と対向した部分が酸化雰囲気に曝されることはなく、セパレータの酸化および酸化による分解が抑制される。したがって、高電圧で充放電が可能になることによって高率充放電特性に優れ、かつ、微小短絡の発生を抑制し、信頼性の高いリチウムイオン二次電池を実現することができる。また、高電圧で充放電を行う仕様の非水電解質二次電池でも、安価であるものの耐酸化性に課題のあるポリエチレンをはじめとするポリオレフィン製セパレータを使用することができる。

[0133] また、絶縁層はセパレータの正極と接する表面にのみ設けられる。このため、リチウムイオン二次電池中において絶縁層が占める体積の割合は小さく、リチウムの吸蔵放出に関与しない物質の割合を最小限にとどめることができる。また、絶縁層が正極活物質粒子の表面全体を覆ってはいないので、正極活物質を失活させることがない。このため、高容量を達成することができる。

[0134] さらに、セパレータ表面にアルミニウムの被膜を形成し、アルミニウムの被膜と非水電解液中の電解質のフッ素成分とを反応させることにより、フッ化アルミニウムからなる絶縁層を形成することができる。このため、絶縁層をリチウムイオン二次電池に付加した場合に増加する製造プロセスやそれに

要するコスト、時間などが少なくてすむ。

[0135] したがって、微小短絡の発生が抑制された高い信頼性を有し、生産性に優れ、高容量で高率充放電特性のリチウムイオン二次電池が実現する。

[0136] なお、本実施形態では、各集電体の片面に活物質を含む合剤を形成した正負極を用いて説明したが、この正負極の間に両面に活物質を含む合剤を形成した正負極とカチオン重合性ポリマーを担持したセパレータを交互に積み重ね、積層数を増やした電極群を用いた非水電解質二次電池にも同様に実施可能である。また、正極と負極とをカチオン重合性のポリマーを担持したセパレータを介して巻き取ったジェリーロール型の電極群を用いた非水電解質二次電池にも本発明を好適に用いることができる。

[0137] なお、上記第１および第２の実施形態では、フッ化アルミニウムを含有する絶縁層は、正極またはセパレータに付着していた。これは、絶縁層を形成するためのアルミニウム薄膜を単体では扱いにくいからである。しかし、アルミニウム薄膜の厚さがサブミクロン程度であれば、正極またはセパレータにアルミニウム薄膜を形成しなくても、単体で取り扱いが可能な場合も考えられる。この場合には、非水電解質二次電池を作製する際、正極とセパレータとの間に単体のアルミニウム薄膜を挟み、上述したように初充電において、アルミニウム薄膜をフッ素化することによって、絶縁層を形成してもよい。この場合、形成された絶縁層は、正極にもセパレータにも付着はしていないが、正極とセパレータとの間に絶縁層が存在することによって、上記第１および第２の実施形態で説明したように、本発明の効果を得ることができる。

[0138] 以下、本発明の効果を確認するため、種々の条件で第１及び第２の実施形態の非水電解質二次電池を作製し、特性を評価した。まず、図１Ａ、図１Ｂおよび図２を参照しながら、第１の実施形態の非水電解質二次電池を作製し、特性を評価した結果を説明する。

[0139] （第１の実施形態の非水電解質二次電池の作製および評価）

１．電池の作製

（実施例１）

正極活物質として$Li_{1.03}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$を用い、正極表面にアルミニウム被膜を形成し、セパレータとしてポリエチレン製多孔質シートを用いた電池を作製した。

[0140] （１）正極の作製

正極活物質として$Li_{1.03}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$（平均粒径１０μｍ、ＢＥＴ法による比表面積０．３８m^2／ｇ）を用い、この活物質１００重量部に、導電剤であるアセチレンブラックを３重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを４重量部、および適量のＮ－メチル－２－ピロリドンを加え、撹拌・混合して、スラリー状の正極合剤１ｂを得た。なお、ポリフッ化ビニリデンは、あらかじめＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解した状態で用いた。

[0141] 次に、図４に示すように、厚さ２０μｍのアルミニウム箔からなる集電体１ａの片面に、スラリー状の正極合剤１ｂを塗布し、塗膜を乾燥し、ローラーで圧延した。

[0142] 正極活物質として用いた$Li_{1.03}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$の調製法は以下の通りである。まず、硫酸ニッケル水溶液に、Ｃｏ及びＭｎの各硫酸塩を所定比率で加えて飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で撹拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下して、三元系の水酸化物$Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$の沈殿を得た。この共沈法により得られた沈殿物をろ過、水洗の後、空気中８０℃で乾燥した。得られた水酸化物の平均粒径は、約１０μｍであった。

[0143] 次に、得られた水酸化物を大気中３８０℃で１０時間の条件で熱処理し、三元系の酸化物$Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O$が得られた。得られた酸化物は粉末Ｘ線回折により単一相であることを確認した。

[0144] さらに、得られた酸化物に、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎのモル数の和とＬｉのモル数との比が１．００：１．０３になるように水酸化リチウム一水和物の粉末を混合し、乾燥空気中１０００℃で１０時間の条件で熱処理し、目的とする$Li_{1.03}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$を得た。得られた遷移金属含有複合酸化物は粉

末Ｘ線回折により、ＬｉＮｉO_2にＣｏ、Ｍｎが固溶した単一相の六方晶層状構造であることを確認した。粉砕および分級の処理を行った後、走査型電子顕微鏡による観察から、０．１～１．０μｍ程度の一次粒子が多数凝集して略球状から楕円体状の形状を有する二次粒子を形成していることを確認した。

[0145] 続いて、上述のようにして作製した正極合剤１ｂの表面にスパッタ法によりアルミニウム被膜１ｅを形成した。具体的には、アルミニウム板をターゲットとし、基板－ターゲット間距離を４ｃｍ、チャンバー内圧を１．２Ｐａ、出力を０．２ｋＷとして、ＲＦスパッタ装置を用いて成膜した。この時、成膜速度は毎分３．１２５ｎｍであった。成膜時間を調整して、５ｎｍ、１０ｎｍ、５０ｎｍ、１００ｎｍの各厚みでの成膜を行った。成膜したアルミニウム被膜の厚みは、ＣＰ（クロスセクションポリッシャー）加工による断面の電子顕微鏡観察により測定した。５ｎｍのアルミニウム被膜を形成した正極を正極Ａ、１０ｎｍのアルミニウム被膜を形成した正極を正極Ｂ、５０ｎｍのアルミニウム被膜を形成した正極を正極Ｃ、１００ｎｍのアルミニウム被膜を形成した正極を正極Ｄとする。

[0146] 得られた正極Ａ～Ｄを、図６に示す寸法に打ち抜いて、リード取り付け部であるタブの部分の正極合剤１ｂを剥離し正極１を得た。アルミニウム薄膜を備えた正極合剤１ｂが形成された正極集電体１ａは、１辺が２０ｍｍの長さを有する正方形状を有する。

[0147] （２）負極の作製

ステンレス（ＳＵＳ３０４）製メッシュ２ａを図７に示す寸法に打ち抜き、１辺が２１ｍｍの長さを有する正方形状に切断した厚さ１５０μｍの金属リチウム２ｂを圧着することにより負極２を得た。

[0148] （３）組み立て

得られた正極１および負極２とポリエチレン製微多孔質シートからなるセパレータ３を用いて、図１Ａおよび図１Ｂに示すような薄型非水電解質二次電池（厚さ０．５ｍｍ、幅４０ｍｍ、高さ５０ｍｍ、４．３Ｖ充電時の設計

容量１４ｍＡｈ）を組み立てた。まず、図１Ａおよび図１Ｂに示すように正極１と負極２とを、正極１のセパレータ３を介して積層し、電極群１３を作製した。正極１および負極２には、それぞれアルミニウム製正極リード１１およびニッケル製負極リード１２を溶接した。電極群１３を肉厚０．１２ｍｍの３方向が開口しているアルミラミネートフィルム製電池ケース１４の内部に収容し、ＰＰ製のテープでアルミラミネートフィルムの内面に固定した。正極リード１１および負極リード１２が出ている開口部を含む２開口部を熱溶着しアルミラミネートフィルム製電池ケース１４を袋状とした。そして、所定量の非水電解液を開口部から注入し、減圧、脱気後、減圧状態で開口部を熱溶着することにより、電池内部を密封した。なお、非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比３０：７０の混合溶媒に、１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度になるようにＬｉＰＦ$_6$を溶解したものを用いた。

[0149] 正極Ａを用いて作製した電池を電池Ａ１、正極Ｂを用いて作製した電池を電池Ｂ１、正極Ｃを用いて作製した電池を電池Ｃ１、正極Ｄを用いて作製した電池を電池Ｄ１とする。

[0150] ２．初充電、初放電

上述したように作製した電池Ａ１、Ｂ１、Ｃ１、Ｄ１に対して初充電、初放電、エージングを行った。

[0151] 初充電、初放電は、２５℃の環境下、０．７ｍＡの定電流で４時間の充電を行った後、０．７ｍＡの定電流で３．０Ｖまで放電した。これにより正極１の表面に形成したアルミニウムの被膜１ｅが絶縁層１ｃに変わる。

[0152] エージングは、初充電、初放電が終了した後の電池Ａ１、Ｂ１、Ｃ１、Ｄ１を、２５℃の環境下、０．７ｍＡの定電流で４．０Ｖまで充電した後、４５℃の環境下に２４時間、保管することにより実施した。

[0153] （比較例１）

正極表面にアルミニウム被膜１ｅを形成していない正極を用いた以外は、実施例１と同様にして電池を作製した。この電池を電池Ｅ１とする。

[0154] （比較例２）

正極活物質粒子の表面をフッ化アルミニウムで予め被覆したものを用い、集電体１ａに正極合剤１ｂを形成して圧延した後、正極表面にアルミニウム被膜を形成しなかった以外は、実施例１と同様にして正極Ｆを作製した。正極Ｆを用いて作製した電池をＦ１とする。

[0155] 正極活物質粒子表面へのフッ化アルミニウム被覆は、圧縮磨砕式微粉砕機を用いた手法であるメカノフュージョン法により行った。実施例１で用いた$Li_{1.03}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$粉末１８０ｇと、関東化学（株）製フッ化アルミニウム粉末２０ｇを圧縮磨砕式微粉砕機に投入し、回転速度１８００ｒｐｍで２０分間処理を行い、粒子表面をフッ化アルミニウムで被覆した正極活物質を得た。

[0156] なお、処理後の活物質粒子は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）、電子式プローブによる精密分析（ＥＰＭＡ）等を用いて、全表面積の８０%以上がフッ化アルミニウムで被覆されていることを確認した。

[0157] （実施例２）

六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）にかえて、四フッ化ホウ酸リチウム（$LiBF_4$）を非水溶媒に溶解した電解液を用いた以外は実施例１と同様の構成として電池を作製した。

[0158] 正極Ａを用いて作製した電池を電池Ａ２、正極Ｂを用いて作製した電池を電池Ｂ２、正極Ｃを用いて作製した電池を電池Ｃ２、正極Ｄを用いて作製した電池を電池Ｄ２とする。

[0159] （比較例３）

電極表面にアルミニウム被膜を形成していない正極を用いた以外は、実施例２と同様にして電池を作製した。この電池を電池Ｅ２とする。

[0160] （実施例３）

電極表面に予めフッ化アルミニウム被膜を形成した正極を用いた以外は、実施例１と同様にして電池を作製した。作製した電極をＧ、電池をＧ１とする。

[0161] フッ化アルミニウム被膜は真空蒸着法により形成した。ペレット状に成形したフッ化アルミニウムをタンタル製の抵抗加熱ボートに入れて蒸着源とし、基板－ターゲット間距離を２０ｃｍ、チャンバー内圧を２×１０^{-3}Ｐａとして成膜した。成膜速度は毎分４０ｎｍであった。成膜時間を調整して、１０ｎｍの厚みとなるように成膜を行った。成膜したフッ化アルミニウム被膜の厚みは、ＣＰ加工による断面の電子顕微鏡観察により確認した。

[0162] ３．評価

作製した電池Ａ１、Ｂ１、Ｃ１、Ｄ１、Ｅ１、Ｆ１、Ａ２、Ｂ２、Ｃ２、Ｄ２、Ｅ２、Ｇ１の評価を以下の通り行った。

[0163] （１）正極の表面状態の評価

複数個作製した電池Ａ１～Ｅ１及び電池Ａ２～Ｅ２の各１個を分解して正極を取り出して、表面をＸ線光電子分光分析法（ＸＰＳ）により分析した。電池Ａ１～Ｆ１および電池Ａ２～Ｅ２から取り出した電極を、それぞれ電極Ａ１～Ｆ１及び電極Ａ２～Ｅ２とする。

[0164] 電極Ａ１～Ｄ１、電極Ｆ１、電極Ａ２～Ｄ２では、正極表面にＡｌ－Ｆ結合によるピークが観測され、フッ化アルミニウムの絶縁層が形成されていることが確認できた。絶縁層の厚さは、電極Ａ１およびＡ２と電極Ｂ１およびＢ２とにおいて、それぞれ、１２ｎｍと２５ｎｍであり、形成したアルミニウムの被膜のすべてが、フッ化アルミニウムの絶縁層に変化していた。

[0165] 電極Ｃ１、Ｃ２、Ｄ１およびＤ２を用いた厚み方向の測定では、表面から５０ｎｍまでの範囲でＡｌ－Ｆ結合によるピークが観測され、５０ｎｍの厚みでフッ化アルミニウムの絶縁層が形成されていると考えられる。比較例１である電極Ｅ１及び電極Ｅ２ではＡｌ－Ｆのピークは観測されず、フッ化アルミニウムの層が存在していないことを確認した。

[0166] （２）電池特性の評価：高率放電特性

複数個作製した電池Ａ１～Ｇ１及び電池Ａ２～Ｅ２の各１個を２５℃の環境下、電流値２．８ｍＡで４．３Ｖまで定電流充電し、さらに、電流値が０．７ｍＡに減衰するまで、４．３Ｖで定電圧充電を行い充電終了とした。そ

の後、各電池を２５℃の環境下、電流値１．４ｍＡで３．０Ｖまで定電流放電を行い、このとき得られた放電容量を初期放電容量とした。放電状態の各電池を、２５℃の環境下、電流値２．８ｍＡで４．３Ｖまで定電流充電し、さらに、電流値が０．７ｍＡに減衰するまで、４．３Ｖで定電圧充電を行った。その後、各電池を２５℃の環境下、電流値２８ｍＡで３．０Ｖまで定電流放電を行い、このとき得られた放電容量を高率放電容量とした。評価を行った各電池の高率放電容量を初期放電容量で除した値（高率放電特性＝高率放電容量／初期放電容量）を高率放電特性と定義し、百分率表示で表１に示す。

[0167] [表1]

		高率放電特性	信頼性評価			
	電池	〔%〕	４．２Ｖ	４．３Ｖ	４．４Ｖ	４．５Ｖ
実施例１	Ａ１	８９	○	○	○	○
	Ｂ１	８９	○	○	○	○
	Ｃ１	８８	○	○	○	○
	Ｄ１	８６	○	○	○	○
比較例１	Ｅ１	８９	○	×	×	×
比較例２	Ｆ１	６４	○	○	○	○
実施例２	Ａ２	８１	○	○	○	○
	Ｂ２	８１	○	○	○	○
	Ｃ２	８０	○	○	○	○
	Ｄ２	７９	○	○	○	○
比較例３	Ｅ２	８１	○	×	×	×
実施例３	Ｇ１	８９	○	○	○	○

[0168] 表１に示すように、予めフッ化アルミニウムで被覆した正極活物質を用いた比較例２の電池Ｆ１の高率放電特性は、他の電池と比べ低い値となった。これは、正極活物質粒子の表面がフッ化アルミニウムで被覆されていることによって、正極活物質表面の活性が低下し、充放電に伴うリチウムイオンの吸蔵放出反応性が低下することによって、高率放電時の分極が大きくなったためであると考えられる。

[0169] 実施例１、比較例１および実施例３の電池Ａ１～Ｇ１と実施例２および比較例２の電池Ａ２～Ｅ２とでは高率放電特性の値に８％程度の差があるが、これは電解質の違いを反映していると思われる。いずれの電解質を用いた場合でも、形成するアルミニウムの被膜が厚くなるとわずかに高率放電特性の値が低下している。

[0170] 実施例１と比較例１との比較、および、実施例２と比較例２との比較から、フッ化アルミニウムの絶縁層を設けても高率放電特性はほとんど低下しないことが分かる。

[0171] （３）電池特性の評価：４．２Ｖ信頼性評価

複数個作製した電池Ａ１～Ｇ１及び電池Ａ２～Ｅ２の各１個を電池内の電極に均等に０．４ＭＰａの圧力をかけた状態で、６０℃の環境下、電流値２．８ｍＡで４．２Ｖまで定電流充電し、さらに、１０日間、４．２Ｖで定電圧充電を行った。定電圧充電時の電流減衰挙動を評価し、電流が一旦減少するものの充電途中で電流値が増大してくるものを微少短絡が発生したと判断した。表１に×印で表記する。また、電流が減少し、電流値がほぼ平坦状態になったものは微少短絡が発生しなかったと判断し、表１に○印で表記する。

[0172] 表１に示すように、４．２Ｖ信頼性評価では、評価を行った電池Ａ１～Ｇ１及び電池Ａ２～Ｅ２のいずれの電池においても、電流の回復挙動は見られず、微小短絡現象は起きなかった。

[0173] （４）電池特性の評価：４．３Ｖ信頼性評価

充電電圧値を４．３Ｖとした以外は、４．２Ｖ信頼性評価と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0174] 表１に示すように、比較例１の電池Ｅ１及び比較例３の電池Ｅ２は、電流の回復挙動が見られ、微小短絡が起きていることが分かった。一方で実施例の電池は、いずれも微小短絡現象は見られなかった。

[0175] これは、比較例１の電池Ｅ１及び比較例３の電池Ｅ２では、正極表面にフッ化アルミニウムの保護層が無いため、電子伝導性を有する高酸化状態の正

極活物質とポリエチレン製のセパレータが接し、結果としてセパレータが酸化されたことに起因するものであると考えられる。

[0176] 一方で、実施例の電池では、高酸化状態の正極活物質とポリエチレン製のセパレータの間にフッ化アルミニウムの絶縁層が介在するため、セパレータの表面が高電位状態に曝されることが無く、結果としてセパレータが酸化されず微小短絡現象が起きなかったものと考えられる。

[0177] （５）電池特性の評価：４．４Ｖ信頼性評価

充電電圧値を４．４Ｖとした以外は、４．２Ｖ信頼性評価と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0178] 表１に示すように、比較例１の電池Ｅ１及び比較例３の電池Ｅ２は、電流の回復挙動が見られ微小短絡が起きていることが分かった。一方で実施例の電池は、いずれも微小短絡現象は見られなかった。

[0179] （６）電池特性の評価：４．５Ｖ信頼性評価

充電電圧値を４．５Ｖとした以外は、４．２Ｖ信頼性評価と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0180] 表１に示すように、比較例１の電池Ｅ１及び比較例３の電池Ｅ２は、電流の回復挙動が見られ微小短絡が起きていることが分かった。一方で実施例の電池は、いずれも微小短絡現象は見られなかった。

[0181] 以上の結果から、現在一般的に使用されるリチウムイオン二次電池の充電電圧である４．２Ｖ程度で充放電を繰り返す場合、絶縁層を設けなくても微小短絡は発生しにくいことが分かった。しかし、４．２Ｖよりも高い電圧で充放電を繰り返す場合には、絶縁層がなければ、微小短絡が発生し易いこと、および、絶縁層を設けることによって微小短絡を効果的に抑制できることが分かった。また絶縁層の厚さが数ｎｍでも効果的に微小短絡を抑制できることが分かった。

[0182] したがって、第１の実施形態のリチウムイオン二次電池は、優れた高率放電特性を備えながら、４．５Ｖという高電圧で充電した場合でも微小短絡挙動を示さない優れた信頼性を有することが分かる。

[0183] （第２の実施形態の非水電解質二次電池の作製および評価）

以下、図８Ａ、図８Ｂおよび図９を参照しながら、第２の実施形態の非水電解質二次電池を作製し、特性を評価した結果を説明する。

[0184] １．電池の作製

（実施例４）

セパレータとしてポリエチレン製多孔質シートの表面にアルミニウムの被膜を形成し、電池の製造工程で被膜をフッ化することによって絶縁層を形成する場合について説明する。

[0185] （１）正極の作製

正極活物質として$Li_{1.03}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$（平均粒径１０μｍ、ＢＥＴ法による比表面積０．３８m^2／ｇ）を用い、この活物質１００重量部に、導電剤であるアセチレンブラックを３重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを４重量部、および適量のＮ－メチル－２－ピロリドンを加え、攪拌・混合して、スラリー状の正極合剤１０１ｂを得た。なお、ポリフッ化ビニリデンは、あらかじめＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解した状態で用いた。

[0186] 次に、厚さ２０μｍのアルミニウム箔からなる集電体１０１ａの片面に、スラリー状の正極合剤１０１ｂを塗布し、塗膜を乾燥し、ローラーで圧延した。正極活物質として用いた$Li_{1.03}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$の調製法は以下の通りである。まず、硫酸ニッケル水溶液に、Ｃｏ及びＭｎの各硫酸塩を所定比率で加えて飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で撹拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下して、三元系の水酸化物$Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$の沈殿を得た。この共沈法により得られた沈殿物をろ過、水洗の後、空気中８０℃で乾燥した。得られた水酸化物の平均粒径は、約１０μｍであった。

[0187] 次に、得られた水酸化物を大気中３８０℃で１０時間の条件で熱処理し、三元系の酸化物$Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O$が得られた。得られた酸化物は粉末Ｘ線回折により単一相であることを確認した。

[0188] さらに、得られた酸化物に、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎのモル数の和とＬｉのモル数との比が１．００：１．０３になるように水酸化リチウム一水和物の粉末を混合し、乾燥空気中１０００℃で１０時間の条件で熱処理し、目的とする$Li_{1.03}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$を得た。得られた遷移金属含有複合酸化物は粉末Ｘ線回折により、$LiNiO_2$にＣｏ、Ｍｎが固溶した単一相の六方晶層状構造であることを確認した。粉砕および分級の処理を行った後、走査型電子顕微鏡による観察から、０．１～１．０μｍ程度の一次粒子が多数凝集して略球状から楕円体状の形状を有する二次粒子を形成していることを確認した。

[0189] 得られた正極を、図１３に示す寸法に打ち抜いて、リード取り付け部であるタブの部分の正極合剤１０１ｂを剥離し正極１０１を得た。

[0190] （２）負極の作製

ステンレス（ＳＵＳ３０４）製メッシュ１０２ａを図１４に示す寸法に打ち抜き、１辺が２２ｍｍの長さを有する正方形状に切断した厚さ１５０μｍの金属リチウム１０２ｂを圧着することにより負極１０２を得た。

[0191] （３）セパレータの作製

図１０Ｂに示すように、市販のポリエチレン製多孔質シートからなるセパレータ１０３ａ（旭化成ケミカルズ製　品番Ｎ９４２０Ｃ　厚み２０μｍ）の表面にスパッタ法によりアルミニウムの被膜１０３ｃを形成した。アルミニウム板をターゲットとし、基板－ターゲット間距離を４ｃｍ、チャンバー内圧を１．２Ｐａ、出力を０．２ｋＷとして、ＲＦスパッタ装置を用いて成膜した。この時、成膜速度は毎分３．１２５ｎｍであった。成膜時間を調整して、５ｎｍ、１０ｎｍ、５０ｎｍ、１００ｎｍの各厚みでの成膜を行った。成膜したアルミニウムの被膜３ｃの厚みは、ＣＰ（クロスセクションポリッシャー）加工による断面の電子顕微鏡観察により測定した。５ｎｍのアルミニウム被膜を形成したセパレータをセパレータＡ、１０ｎｍのアルミニウム被膜を形成したセパレータをセパレータＢ、５０ｎｍのアルミニウム薄膜を形成したセパレータをセパレータＣ、１００ｎｍのアルミニウム被膜を形

成したセパレータをセパレータＤとする。

[0192] 電池の組み立てにおいては、得られたＡ～Ｄの各セパレータを３０ｍｍ四方の正方形に切り出し用いた。

[0193] （４）組み立て

得られた正極１０１および負極２とセパレータ１０３’を用いて、図８Ａ、図８Ｂに示すような薄型非水電解質二次電池（厚さ０．５ｍｍ、幅４０ｍｍ、高さ５０ｍｍ、４．３Ｖ充電時の設計容量１４ｍＡｈ）を組み立てた。まず、図９に示すように正極１０１と負極１０２とを、セパレータ１０３’を介して積層し、電極群１１３を作製した。正極１０１および負極１０２には、それぞれアルミニウム製正極リード１１１およびニッケル製負極リード１１２を溶接した。電極群１１３を肉厚０．１２ｍｍの３方向が開口しているアルミラミネートフィルム製電池ケース１１４の内部に収容し、ＰＰ製のテープでアルミラミネートフィルムの内面に固定した。正極リード１１１および負極リード１１２が出ている開口部を含む２開口部を熱溶着しアルミラミネートフィルム製電池ケース１１４を袋状とした。そして、所定量の非水電解液を開口部から注入し、減圧、脱気後、減圧状態で開口部を熱溶着することにより、電池内部を密封した。なお、非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比３０：７０の混合溶媒に、１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度になるように$LiPF_6$を溶解したものを用いた。

[0194] セパレータＡを用いて作製した電池を電池Ａ１’、セパレータＢを用いて作製した電池を電池Ｂ１’、セパレータＣを用いて作製した電池を電池Ｃ１’、セパレータＤを用いて作製した電池を電池Ｄ１’とする。

[0195] ２．初充電、初放電

上述したように作製した電池Ａ１’、Ｂ１’、Ｃ１’、Ｄ１’に対して初充電、初放電、エージングを行った。

[0196] 初充電、初放電は、２５℃の環境下、０．７ｍＡの定電流で４時間の充電を行った後、０．７ｍＡの定電流で３．０Ｖまで放電した。これによりセパレータ１０３ａの表面に形成したアルミニウムの被膜１０３ｃが絶縁層１０

３ｂに変わる。

[0197] エージングは、初充電、初放電が終了した後の電池Ａ１’、Ｂ１’、Ｃ１’、Ｄ１’を、２５℃の環境下、０．７ｍＡの定電流で４．０Ｖまで充電した後、４５℃の環境下に２４時間、保管することにより実施した。

[0198] （比較例４）

セパレータ表面にアルミニウム被膜１０３ｃを形成していないセパレータを用いた以外は、実施例４と同様にして電池を作製した。この電池を電池Ｅ１’とする。

[0199] （比較例５）

正極活物質粒子の表面をフッ化アルミニウムで予め被覆したものを用い、集電体１０１ａに正極合剤１０１ｂを形成して圧延した後、正極表面にアルミニウム被膜を形成しなかった以外は、実施例４と同様にして正極Ｆを作製した。正極Ｆを用いて作製した電池をＦ１’とする。

[0200] 正極活物質粒子表面へのフッ化アルミニウム被覆は、圧縮磨砕式微粉砕機を用いた手法であるメカノフュージョン法により行った。実施例４で用いた$Li_{1.03}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$粉末１８０ｇと、関東化学（株）製フッ化アルミニウム粉末２０ｇを圧縮磨砕式微粉砕機に投入し、回転速度１８００ｒｐｍで２０分間処理を行い、粒子表面をフッ化アルミニウムで被覆した正極活物質を得た。

[0201] なお、処理後の活物質粒子は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）、電子式プローブによる精密分析（ＥＰＭＡ）等を用いて、全表面積の８０％以上がフッ化アルミニウムで被覆されていることを確認した。

[0202] （実施例５）

六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）にかえて、四フッ化ホウ酸リチウム（$LiBF_4$）を非水溶媒に溶解した電解液を用いた以外は実施例４と同様の構成として電池を作製した。

[0203] セパレータＡを用いて作製した電池を電池Ａ２’、セパレータＢを用いて作製した電池を電池Ｂ２’、セパレータＣを用いて作製した電池を電池Ｃ２

’、セパレータＤを用いて作製した電池を電池Ｄ２’とする。

[0204] （比較例６）

セパレータ表面にアルミニウム被膜を形成していないセパレータを用いた以外は、実施例５と同様にして電池を作製した。この電池を電池Ｅ２’とする。

[0205] （実施例６）

セパレータ表面に予めフッ化アルミニウム被膜を形成したセパレータを用いた以外は、実施例４と同様にして電池を作製した。作製した電極をＧ、電池をＧ１’とする。

[0206] フッ化アルミニウム被膜は真空蒸着法により形成した。ペレット状に成形したフッ化アルミニウムをタンタル製の抵抗加熱ボートに入れて蒸着源とし、基板－ターゲット間距離を２０ｃｍ、チャンバー内圧を２×１０^{-3}Ｐａとして成膜した。成膜速度は毎分４０ｎｍであった。成膜時間を調整して、１０ｎｍの厚みとなるように成膜を行った。成膜したフッ化アルミニウム薄膜の厚みは、ＣＰ加工による断面の電子顕微鏡観察により確認した。

[0207] ３．評価

作製した電池Ａ１’、Ｂ１’、Ｃ１’、Ｄ１’、Ｅ１’、Ｆ１’、Ａ２’、Ｂ２’、Ｃ２’、Ｄ２’、Ｅ２’、Ｇ１’の評価を以下の通り行った。

[0208] （１）セパレータの表面状態の評価

複数個作製した電池Ａ１’～Ｅ１’及び電池Ａ２’～Ｅ２’の各１個を分解してセパレータを取り出して、表面をＸ線光電子分光分析法（ＸＰＳ）により分析した。電池Ａ１’～Ｆ１’および電池Ａ２’～Ｅ２’から取り出したセパレータを、それぞれセパレータＡ１’～Ｆ１’及びセパレータＡ２’～Ｅ２’とする。

[0209] セパレータＡ１’～Ｄ１’、セパレータＦ１’、セパレータＡ２’～Ｄ２’では、セパレータ表面にＡｌ－Ｆ結合によるピークが観測され、フッ化アルミニウムの絶縁層が形成されていることが確認できた。絶縁層の厚さは、セパレータＡ１’およびＡ２’とセパレータＢ１’およびＢ２’とにおいて

、それぞれ、１２ｎｍと、２５ｎｍであり、形成したアルミニウムの被膜のすべてが、フッ化アルミニウムの絶縁層に変化していた。

[0210] セパレータＣ１’、Ｃ２’、Ｄ１’およびＤ２’を用いた厚み方向の測定では、表面から５０ｎｍまでの範囲でＡＩ－Ｆ結合によるピークが観測され、５０ｎｍの厚みでフッ化アルミニウムの絶縁層が形成されていると考えられる。比較例４である電極Ｅ１’及び電極Ｅ２’ではＡＩ－Ｆのピークは観測されず、フッ化アルミニウムの層が存在していないことを確認した。

[0211] （２）電池特性の評価：高率放電特性

複数個作製した電池Ａ１’～Ｇ１’及び電池Ａ２’～Ｅ２’の各１個を２５℃の環境下、電流値２．８ｍＡで４．３Ｖまで定電流充電し、さらに、電流値が０．７ｍＡに減衰するまで、４．３Ｖで定電圧充電を行い充電終了とした。その後、各電池を２５℃の環境下、電流値１．４ｍＡで３．０Ｖまで定電流放電を行い、このとき得られた放電容量を初期放電容量とした。放電状態の各電池を、２５℃の環境下、電流値２．８ｍＡで４．３Ｖまで定電流充電し、さらに、電流値が０．７ｍＡに減衰するまで、４．３Ｖで定電圧充電を行った。その後、各電池を２５℃の環境下、電流値２８ｍＡで３．０Ｖまで定電流放電を行い、このとき得られた放電容量を高率放電容量とした。評価を行った各電池の高率放電容量を初期放電容量で除した値（高率放電特性＝高率放電容量／初期放電容量）を高率放電特性と定義し、百分率表示で表２に示す。

[0212]

[表2]

		高率放電特性	信頼性評価			
	電池	〔%〕	4．2V	4．3V	4．4V	4．5V
実施例4	A1’	89	○	○	○	○
	B1’	89	○	○	○	○
	C1’	88	○	○	○	○
	D1’	86	○	○	○	○
比較例4	E1’	89	○	×	×	×
比較例5	F1’	64	○	○	○	○
実施例5	A2’	81	○	○	○	○
	B2’	81	○	○	○	○
	C2’	80	○	○	○	○
	D2’	79	○	○	○	○
比較例6	E2’	81	○	×	×	×
実施例6	G1’	89	○	○	○	○

[0213] 表２に示すように、予めフッ化アルミニウムで被覆した正極活物質を用いた比較例５の電池Ｆ１’の高率放電特性は、他の電池と比べ低い値となった。これは、正極活物質粒子の表面がフッ化アルミニウムで被覆されていることによって、正極活物質表面の活性が低下し、充放電に伴うリチウムイオンの吸蔵放出反応性が低下することによって、高率放電時の分極が大きくなったためであると考えられる。

[0214] 実施例４、比較例４および実施例６の電池Ａ１’～Ｇ１’と実施例５および比較例５の電池Ａ２’～Ｅ２’とでは高率放電特性の値に８%程度の差があるが、これは電解質の違いを反映していると思われる。いずれの電解質を用いた場合でも、形成するアルミニウムの被膜が厚くなるとわずかに高率放電特性の値が低下している。

[0215] 実施例４と比較例４との比較、および、実施例５と比較例５との比較から、フッ化アルミニウムの絶縁層を設けても高率放電特性はほとんど低下しないことが分かる。

[0216] （３）電池特性の評価：４．２Ｖ信頼性評価

複数個作製した電池Ａ１’～Ｇ１’及び電池Ａ２’～Ｅ２’の各１個を電池内の電極に均等に０．４ＭＰａの圧力をかけた状態で、６０℃の環境下、電流値２．８ｍＡで４．２Ｖまで定電流充電し、さらに、１０日間、４．２Ｖで定電圧充電を行った。定電圧充電時の電流減衰挙動を評価し、電流が一旦減少するものの充電途中で電流値が増大してくるものを微少短絡が発生したと判断した。表１に×印で表記する。また、電流が減少し、電流値がほぼ平坦状態になったものは微少短絡が発生しなかったと判断し、表１に○印で表記する。

[0217] 表１に示すように、４．２Ｖ信頼性評価では、評価を行った電池Ａ１’～Ｇ１’及び電池Ａ２’～Ｅ２’のいずれの電池においても、電流の回復挙動は見られず、微小短絡現象は起きなかった。

[0218] （４）電池特性の評価：４．３Ｖ信頼性評価

充電電圧値を４．３Ｖとした以外は、４．２Ｖ信頼性評価と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0219] 表１に示すように、比較例４の電池Ｅ１’及び比較例６の電池Ｅ２’は、電流の回復挙動が見られ、微小短絡が起きていることが分かった。一方で実施例の電池は、いずれも微小短絡現象は見られなかった。

[0220] これは、比較例４の電池Ｅ１’及び比較例６の電池Ｅ２’では、セパレータの表面にフッ化アルミニウムの絶縁層が無いため、電子伝導性を有する高酸化状態の正極活物質とポリエチレン製のセパレータの樹脂層とが接し、結果として樹脂層が酸化されたことに起因するものであると考えられる。

[0221] 一方で、実施例の電池では、高酸化状態の正極活物質とポリエチレン製の樹脂層の間にフッ化アルミニウムの絶縁層が介在するため、樹脂層の表面が高電位状態に曝されることが無く、結果としてセパレータの樹脂層が酸化されず微小短絡現象が起きなかったものと考えられる。

[0222] （５）電池特性の評価：４．４Ｖ信頼性評価

充電電圧値を４．４Ｖとした以外は、４．２Ｖ信頼性評価と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0223] 表１に示すように、比較例４の電池Ｅ１’及び比較例６の電池Ｅ２’は、電流の回復挙動が見られ微小短絡が起きていることが分かった。一方で実施例の電池は、いずれも微小短絡現象は見られなかった。

[0224] （６）電池特性の評価：４．５Ｖ信頼性評価

充電電圧値を４．５Ｖとした以外は、４．２Ｖ信頼性評価と同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0225] 表１に示すように、比較例４の電池Ｅ１’及び比較例６の電池Ｅ２’は、電流の回復挙動が見られ微小短絡が起きていることが分かった。一方で実施例の電池は、いずれも微小短絡現象は見られなかった。

[0226] 以上の結果から、現在一般的に使用されるリチウムイオン二次電池の充電電圧である４．２Ｖ程度で充放電を繰り返す場合、絶縁層を設けなくても微小短絡は発生しにくいことが分かった。しかし、４．２Ｖよりも高い電圧で充放電を繰り返す場合には、絶縁層がなければ、微小短絡が発生し易いこと、および、絶縁層を設けることによって微小短絡を効果的に抑制できることが分かった。また絶縁層の厚さが数ｎｍでも効果的に微小短絡を抑制できることが分かった。

[0227] したがって、第２の実施形態のリチウムイオン二次電池は、優れた高率放電特性を備えながら、４．５Ｖという高電圧で充電した場合でも微小短絡挙動を示さない優れた信頼性を有することが分かる。

産業上の利用可能性

[0228] 本発明の非水電解質二次電池は高エネルギー密度で優れた高率放電特性と信頼性を有し、携帯電話、ノートパソコン等の携帯機器の電源に好適に用いられる。

請求の範囲

[1] リチウムを可逆的に吸蔵放出が可能な正極および負極と、

前記正極および負極の間に配置された樹脂層と、

前記正極、負極および樹脂層を収納した電池ケースと、

前記電池ケース内に充填された非水電解液と、

前記正極と前記樹脂層との間の少なくとも一部に配置され、フッ化アルミニウムを含有する絶縁層と

を備える非水電解質二次電池。

[2] 前記絶縁層は前記正極の前記樹脂層に対向する表面の少なくとも一部に設けられた請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[3] 前記樹脂層は、電子伝導性を有しないセパレータであって、

前記絶縁層は前記セパレータの前記正極に対向する表面の少なくとも一部に設けられた請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[4] 前記絶縁層は、微細孔を有する請求項１から３のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

[5] 前記絶縁層は、１０ｎｍ以上１μｍ以下の厚さを有する請求項４に記載の非水電解質二次電池。

[6] 前記非水電解液は、少なくとも一種のフッ素含有リチウム塩を含む請求項５に記載の非水電解質二次電池。

[7] 前記フッ素含有リチウム塩は、六フッ化リン酸リチウム、および四フッ化ホウ酸リチウムから選ばれる一種である請求項６に記載の非水電解質二次電池。

[8] 前記樹脂層は、電子伝導性を有しないセパレータである請求項２に記載の非水電解質二次電池。

[9] 前記セパレータは、ポリオレフィン樹脂を主成分とする微多孔質シートである請求項３または８に記載の非水電解質二次電池。

[10] 前記ポリオレフィン樹脂はポリエチレンを含む請求項９に記載の非水電解質二次電池。

[11] 一対の主面を有し、ポリオレフィン樹脂を主成分とする微多孔質の樹脂層と前記一対の主面の一方の少なくとも一部に形成されたアルミニウムまたはフッ化アルミニウムの被膜とを備え、液体及び気体の透過性を有する非水電解質二次電池用セパレータ。

[12] 前記ポリオレフィン樹脂は少なくともポリエチレンを含む請求項１１に記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

[13] リチウムを可逆的に吸蔵放出が可能であり、表面の少なくとも一部にアルミニウムを含有する被膜が設けられた正極と、リチウムを可逆的に吸蔵放出が可能な負極と、樹脂層とを用意する工程と、

前記正極の被膜層が前記樹脂層と対向するように前記正極および前記負極で前記樹脂層を挟んで配置した電極群を、有機溶媒および少なくとも一種のフッ素含有リチウム塩を含む非水電解液に含浸する工程と、

前記非水電解液に含浸させた前記電極群に充電を行うことにより、前記非水電解液中のフッ素含有リチウム塩と前記被膜層とを反応させ、前記正極の前記樹脂層と接する表面の少なくとも一部にフッ化アルミニウムを含有する絶縁層を形成する工程と、

を包含する非水電解質二次電池の製造方法。

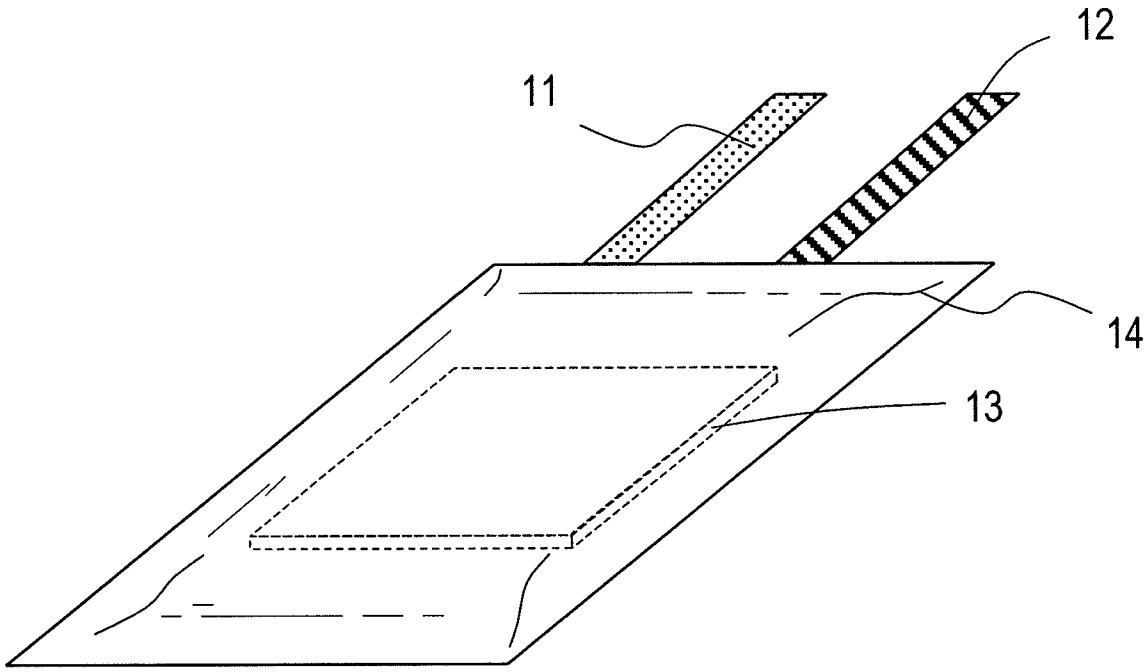
[14] リチウムを可逆的に吸蔵放出が可能な正極および負極と、表面の少なくとも一部にアルミニウムの被膜が形成されたセパレータとを用意する工程と、

前記被膜が前記正極と対向するように前記正極および前記負極で前記セパレータを挟んで配置した電極群を、有機溶媒および少なくとも一種のフッ素含有リチウム塩を含む非水電解液に含浸する工程と、

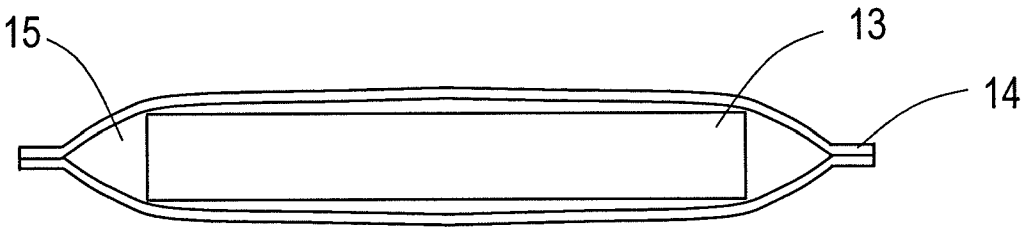
前記非水電解液に含浸させた前記電極群に充電を行うことにより、前記非水電解液中のフッ素含有リチウム塩と前記被膜とを反応させ、前記セパレータの前記正極と接する表面の少なくとも一部にフッ化アルミニウムを含有する絶縁層を形成する工程と、

を包含する非水電解質二次電池の製造方法。

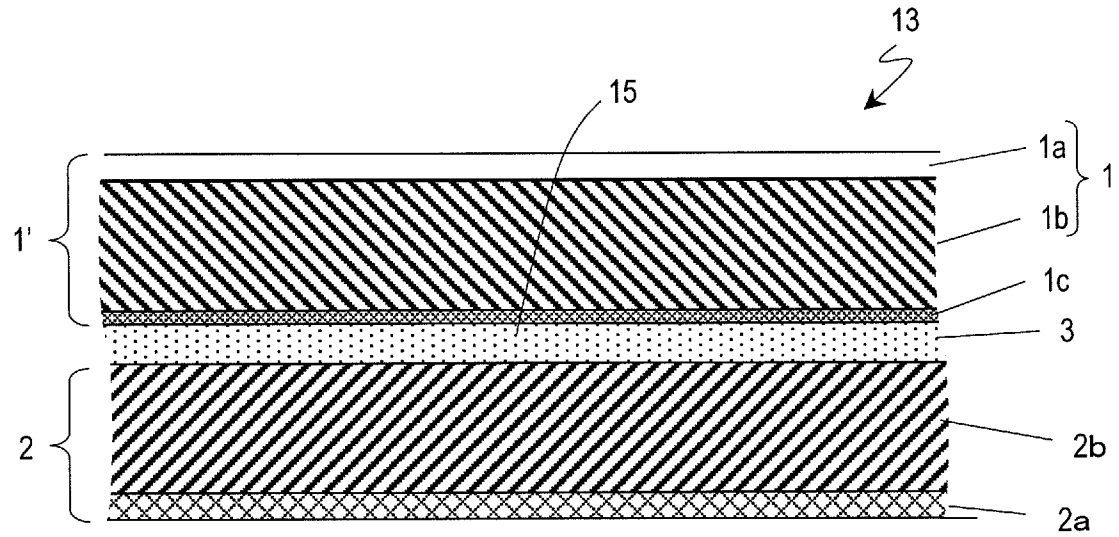
[図1A]



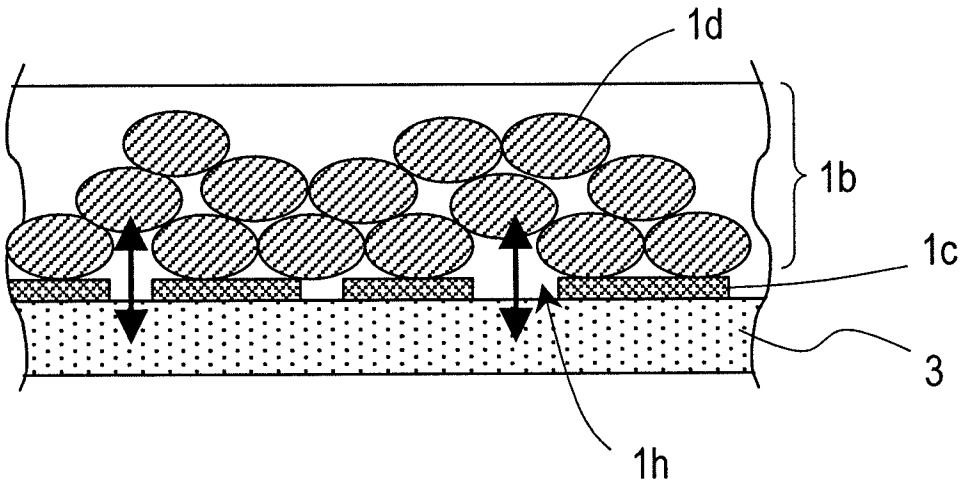
[図1B]



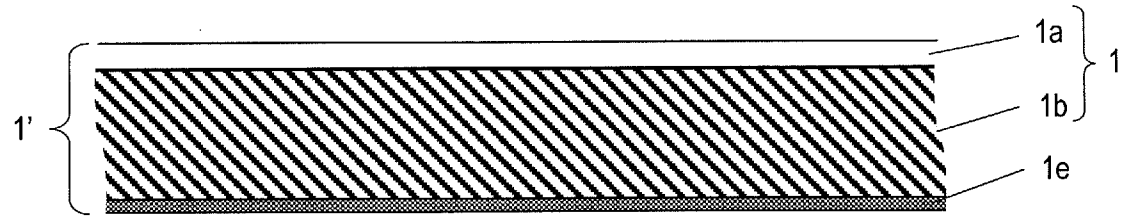
[図2]



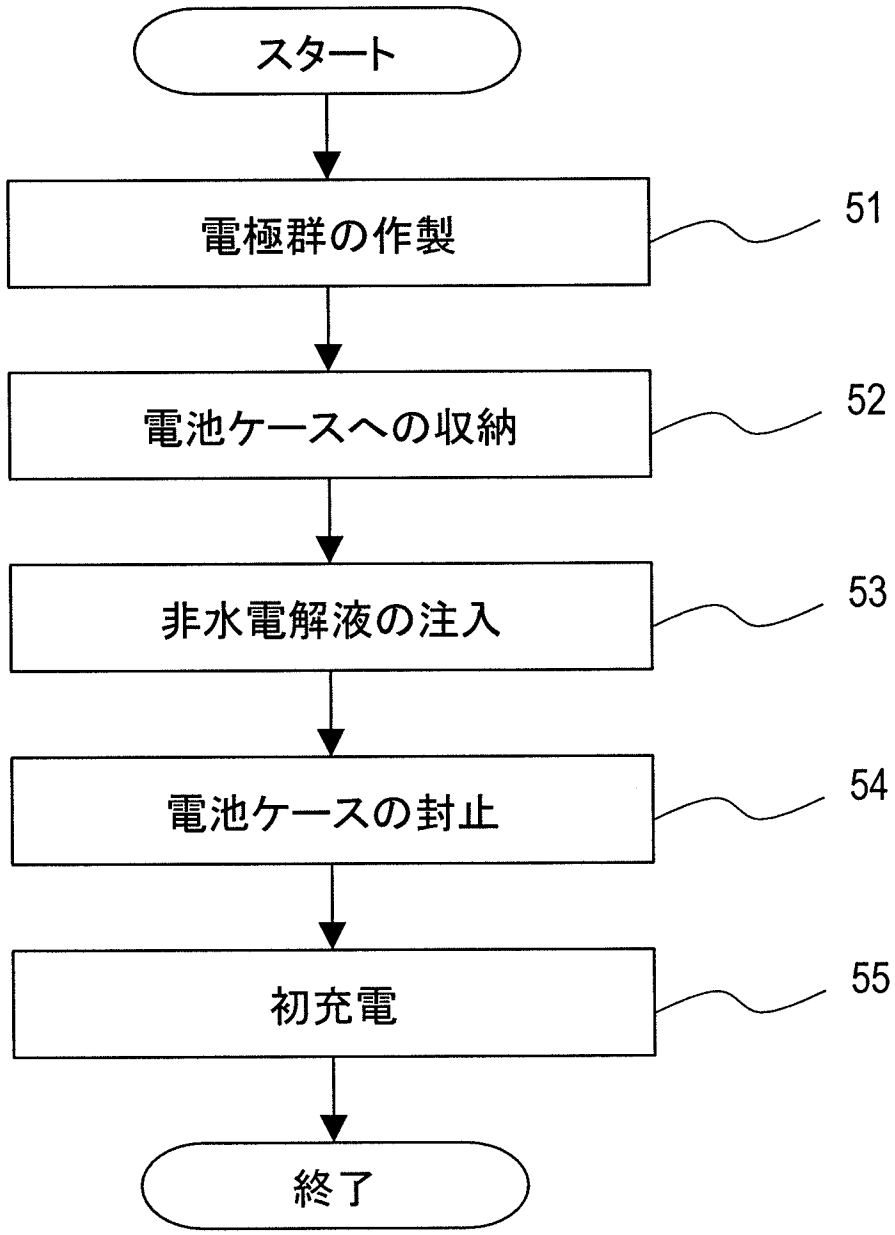
[図3]



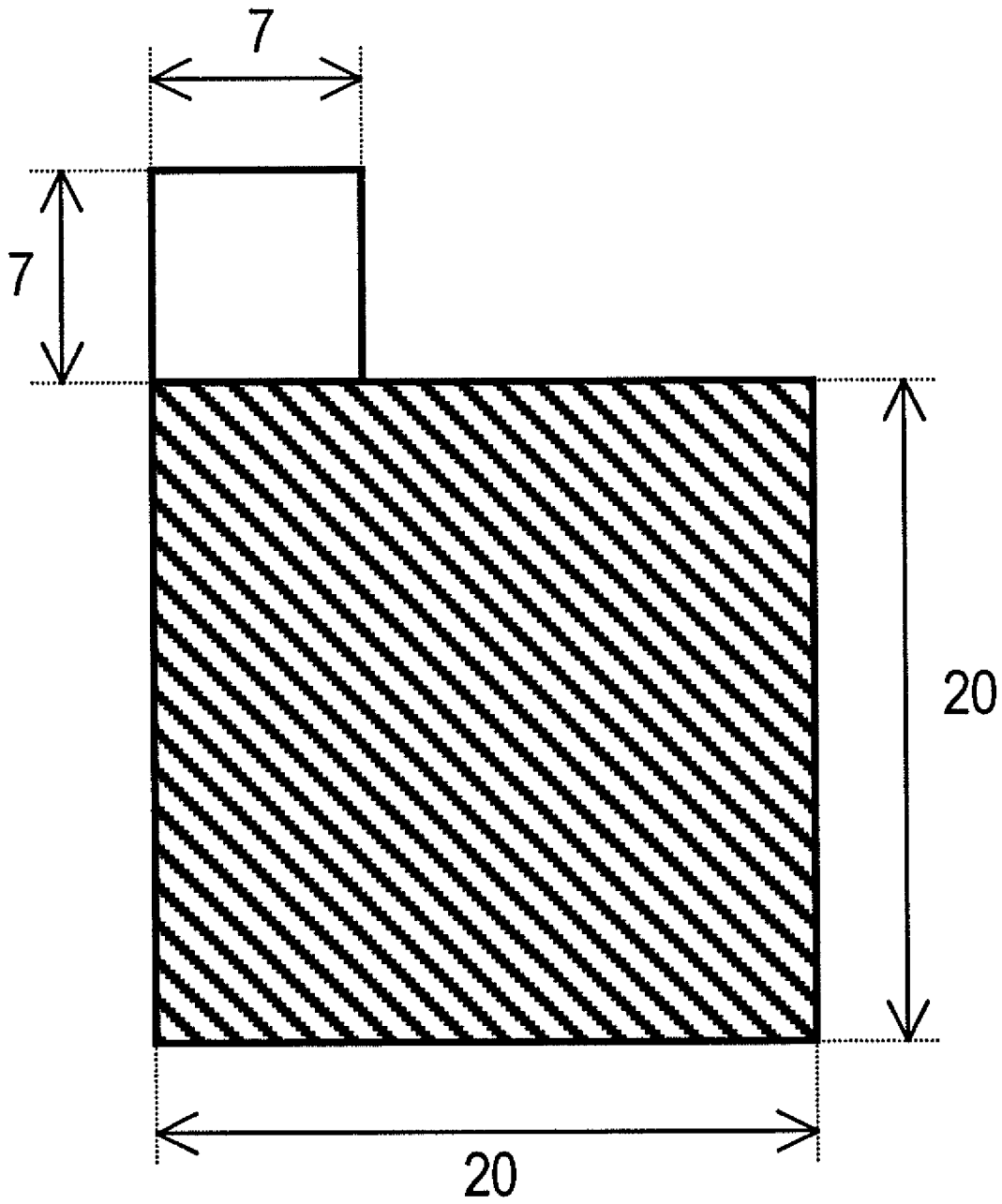
[図4]



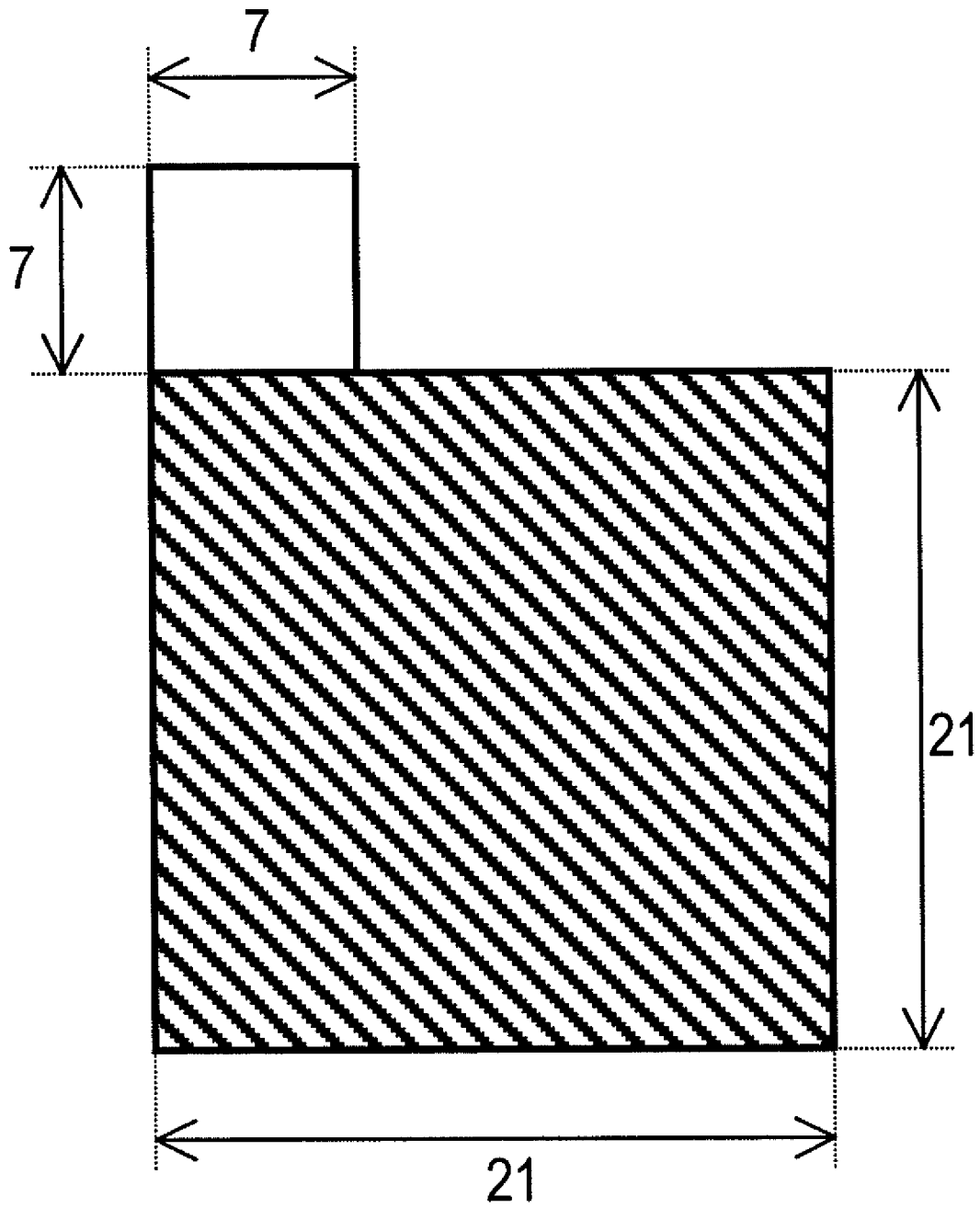
[図5]


スタート
電極群の作製
51
電池ケースへの収納
52
非水電解液の注入
53
電池ケースの封止
54
初充電
55
終了

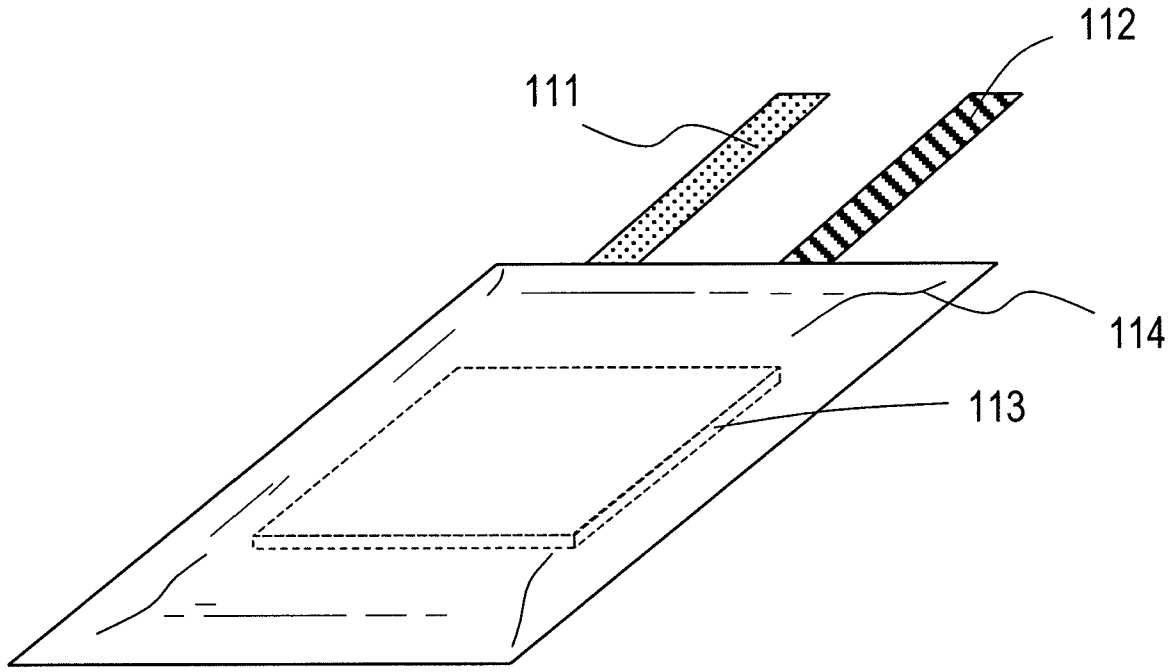
[図6]



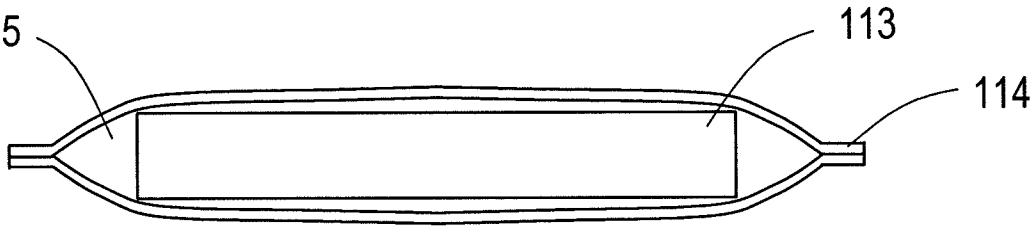
[図7]



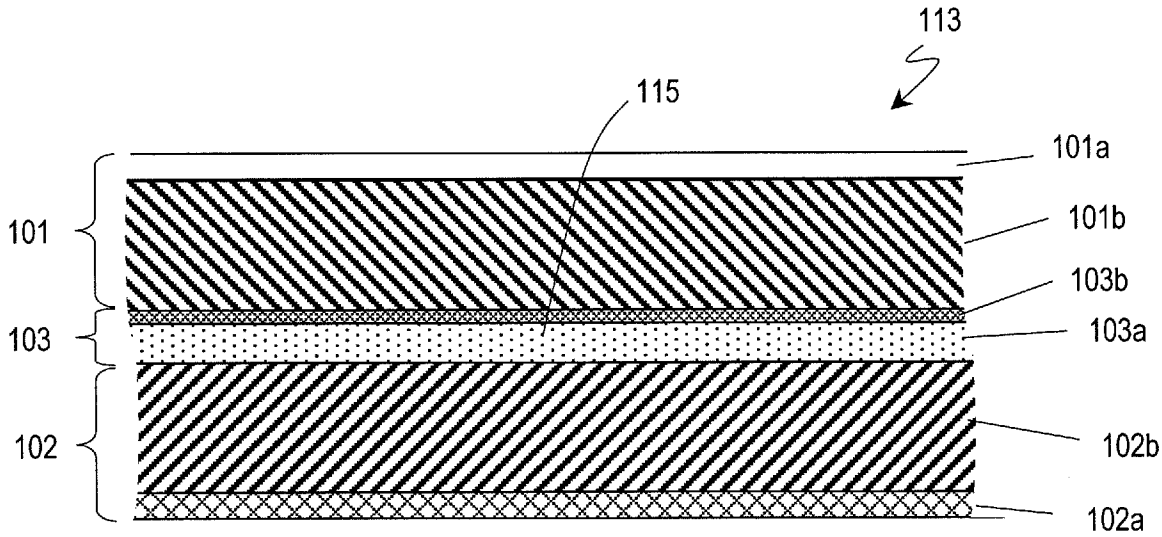
[図8A]


112
111
114
113

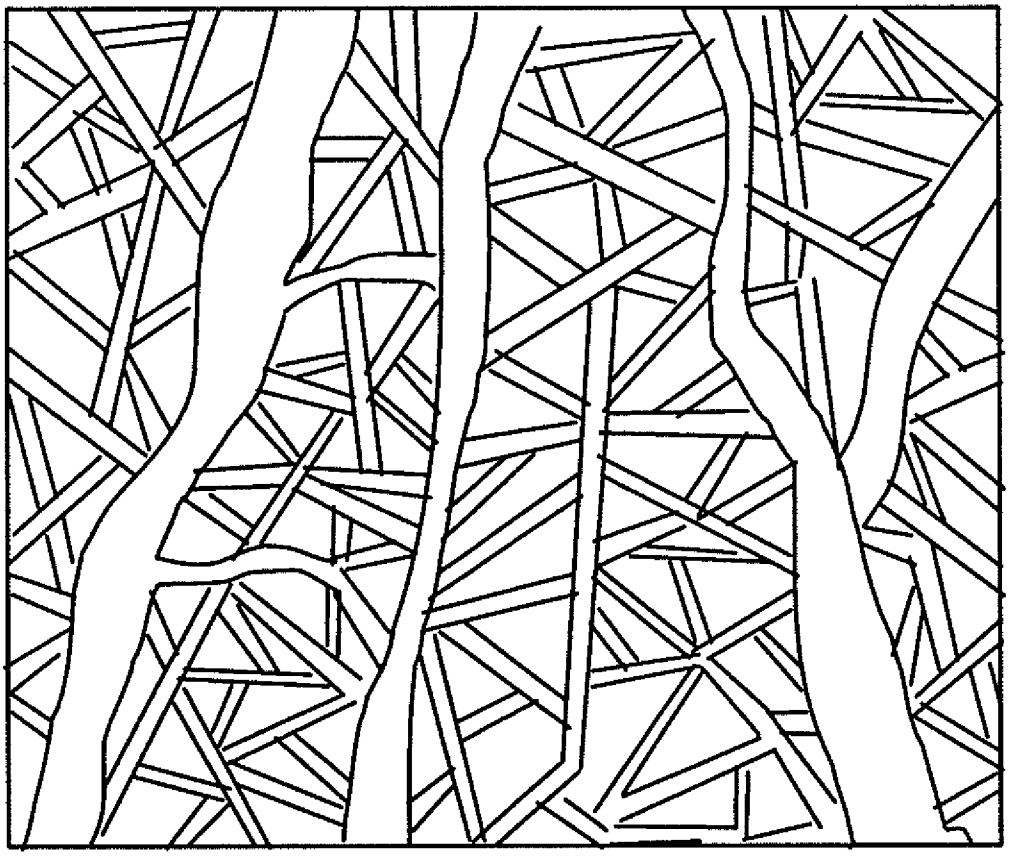
[図8B]


115
113
114

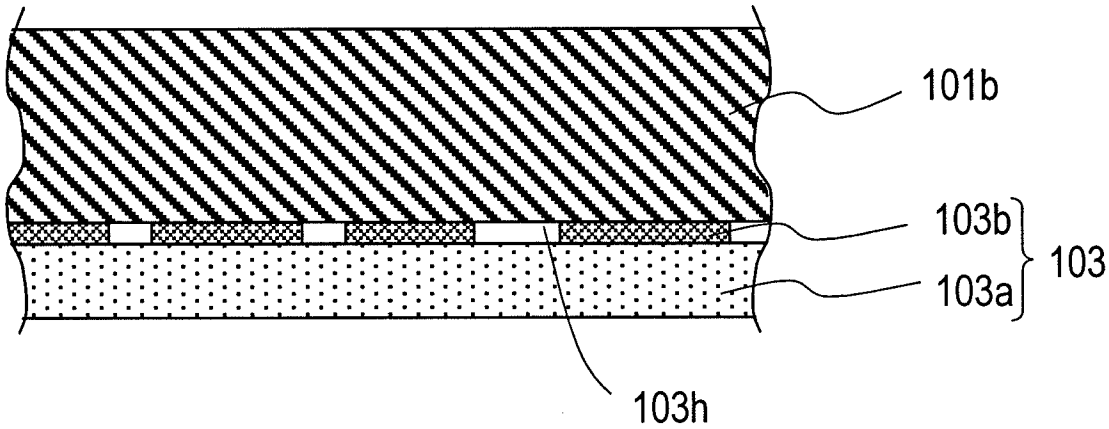
[図9]


113
115
101a
101b
101
103b
103a
103
102b
102
102a

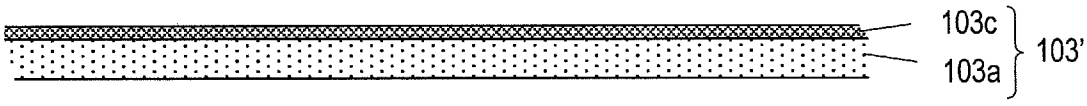
[図10A]



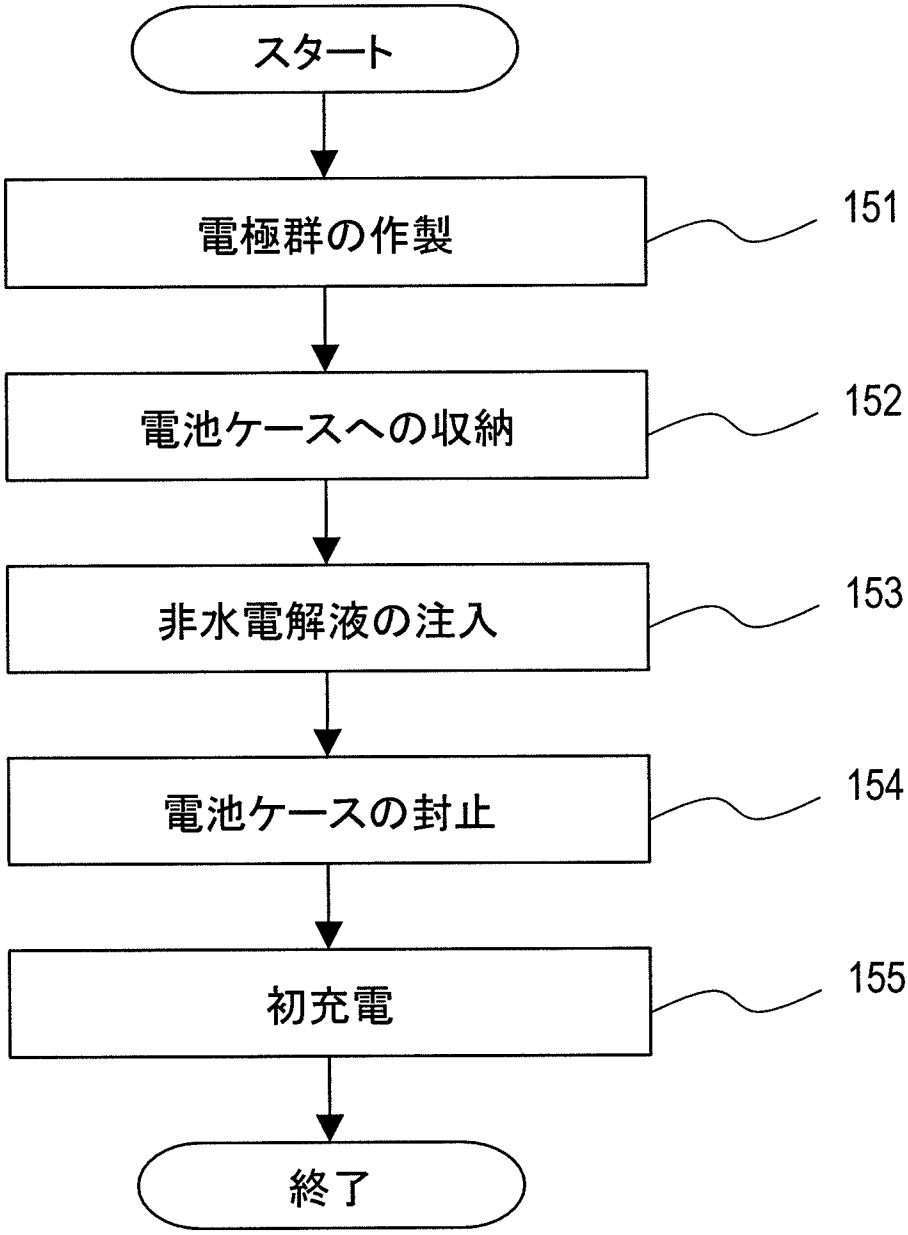
[図10B]



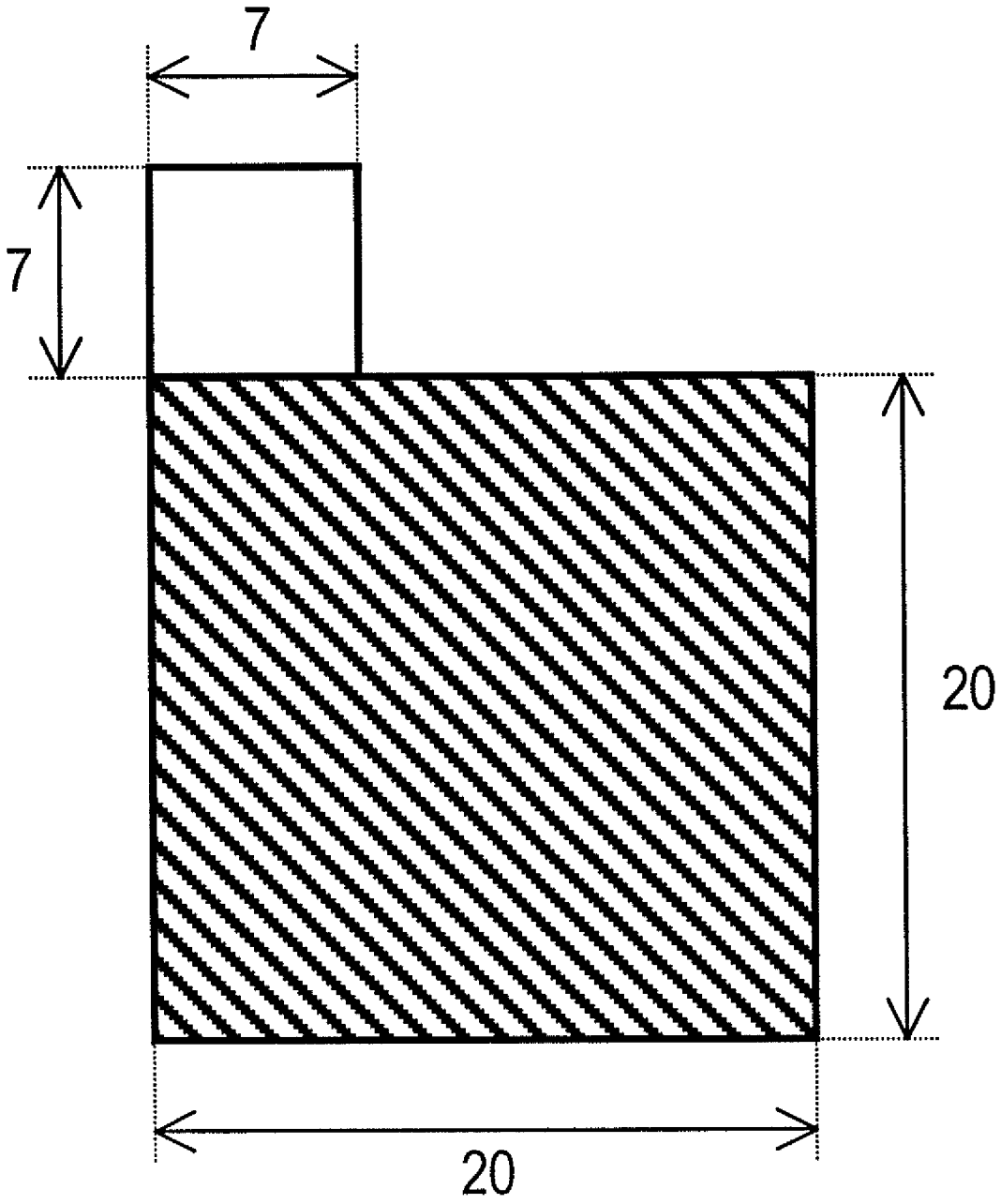
[図11]



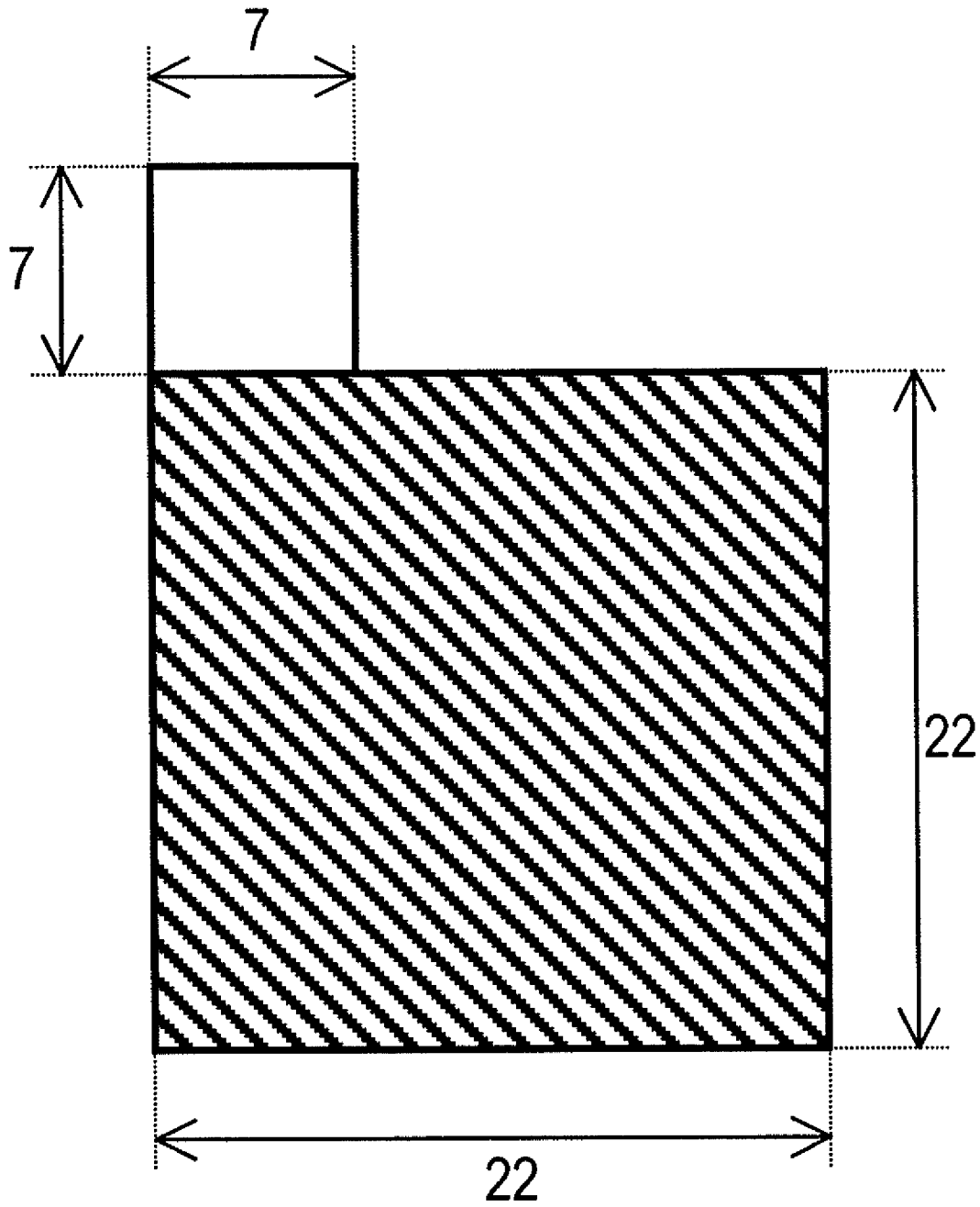
[図12]


スタート
電極群の作製
151
電池ケースへの収納
152
非水電解液の注入
153
電池ケースの封止
154
初充電
155
終了

[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/003748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/40(2006.01)i, *H01M2/16*(2006.01)i, *H01M4/02*(2006.01)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)
H01M10/40, H01M2/16, H01M4/02

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
A	JP 2007-280917 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 October, 2007 (25.10.07), & WO 2007/108426 A1 & WO 2007/108425 A1 & WO 2007/108424 A1	1-14
A	JP 2001-35468 A (Teijin Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), (Family: none)	1-14
A	JP 10-255837 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 September, 1998 (25.09.98), (Family: none)	1-14
A	JP 2006-344494 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 December, 2006 (21.12.06), (Family: none)	1-14

☒ 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
09 January, 2009 (09.01.09)	27 January, 2009 (27.01.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/003748

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 11-7962 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 12 January, 1999 (12.01.99), (Family: none)	1-14
A	JP 6-231754 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 August, 1994 (19.08.94), (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／００３７４８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/40(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)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.　H01M10/40, H01M2/16, H01M4/02

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2007-280917 A (三洋電機株式会社) 2007.10.25, & WO 2007/108426 A1 & WO 2007/108425 A1 & WO 2007/108424 A1	1-14
A	JP 2001-35468 A (帝人株式会社) 2001.02.09, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 10-255837 A (三洋電機株式会社) 1998.09.25, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2006-344494 A (松下電器産業株式会社) 2006.12.21, (ファミリーなし)	1-14

☑　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
０９．０１．２００９	２７．０１．２００９

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　３９５１
山下　裕久
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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 11-7962 A（日本電池株式会社）1999.01.12,（ファミリーなし）	1-14
A	JP 6-231754 A（三洋電機株式会社）1994.08.19,（ファミリーなし）	1-14