(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
2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/073200 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/70* (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006523

(22) 国際出願日: 2013 年 11 月 5 日(05.11.2013)

(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 2012-248647 2012 年 11 月 12 日(12.11.2012) JP

(71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 江口 達哉 (EGUCHI, Tatsuya); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 牧 剛志 (MAKI, Takeshi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅３丁目２番５号 Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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)）

WO 2014/073200 A1

(54) **Title**: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 : 非水電解質二次電池

(57) **Abstract**: The present invention provides a non-aqueous electrolyte secondary cell having exceptional rate characteristics and cycling characteristics even in a high-voltage operation environment. The present invention is characterized in having a collector for a non-aqueous electrolyte secondary cell and a non-aqueous electrolyte containing $LiPF_6$ (lithium hexafluorophosphate) as an electrolytic salt. The collector includes a collector main body and a coating containing SnO_2 formed on the surface of the collector main body, a conductive carbon material and a binder for the coating.

(57) 要約: 高電圧使用環境下においても優れたレート特性及びサイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供する。 集電体本体と、集電体本体の表面に形成されたＳｎＯ$_2$と導電性炭素材料と被膜用バインダーとを含む被膜と、を有する非水電解質二次電池正極用集電体と、ＬｉＰＦ$_6$（六フッ化リン酸リチウム）を電解塩として含有する非水電解質と、を有することを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池の正極集電体には、電解塩などの腐食に耐えるため、表面に安定な不動態膜を形成するＡｌなどの金属を使用するのが一般的である。例えばＡｌを集電体に用いた場合、Ａｌの集電体の表面にAl_2O_3、AlF_3等の不動態膜が形成される。Ａｌの集電体は表面に上記不動態膜を形成することで腐食されにくくなり、集電機能を保つことができる。

[0003] 近年、非水電解質二次電池は、高電圧使用環境下（本明細書では電圧４．３Ｖ以上の電圧で使用することを高電圧使用と定義する）でも良好に使用できることが望まれている。また高電圧使用環境下においても非水電解質二次電池の高容量化要求が高まっている。上記Ａｌの集電体は高電圧使用環境下では徐々に腐食がおこりやすく、Ａｌの集電体を有する非水電解質二次電池はサイクル特性が低下する懸念がある。

[0004] 非水電解質二次電池の電解塩として$LiPF_6$（六フッ化リン酸リチウム）がＡｌを腐食しにくいといわれているが、高電圧使用環境下ではＡｌが溶出するおそれがある。

[0005] 高電圧使用環境下においてサイクル特性を上げるために集電体に保護膜を形成する検討が行われている。例えば特許文献１（特開２００４－５５２４７号公報）には、ヨウ化Ａｌ、ＴｉＮ、Ti_2O_3、SnO_2、In_2O_3、RuO_2等から選ばれる化合物を構成成分として含む保護膜が形成された集電体が記載されている。この保護膜は、高電圧下においても電気化学的に安定な化合物から構成されている。しかしながら、特許文献１には、５０℃で２週間放置後の電池の容量維持率（％）と容量回復率（％）、５０℃で３００サイクル試験後の電池のサイクル特性（％）のみが記載されており、レート特性

に関する記載はない。

[0006] また高電圧使用環境下において出力特性を改善するために、集電体に導電層を形成する検討も行われている。

[0007] 特許文献２（特開２０１１－９６６６７号公報）には、アルミニウムまたはアルミニウム合金製の集電体の表面の不動態膜の厚みを３ｎｍ以下とし、さらにその不動態膜の上に金属または金属炭化物からなる導電層を形成した正極集電体が記載されている。特許文献２の実施例において各放電レートによる電池容量が測定されており、５０Ｃ以上のレートにおいて、導電層の形成により電池容量が向上することが記載されている。しかしながら、特許文献２においては、電池のサイクル特性は評価されておらず、また、集電体として未処理のアルミニウム箔を使用した試験例１の電池容量に比べて、導電層を形成したアルミニウム箔を集電体に使用した試験例２～７の電池容量は、１／３Ｃ、１Ｃ、５Ｃレートにおいてどれも低いことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００４－５５２４７号公報

特許文献2：特開２０１１－９６６６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、このような事情に鑑みて為されたものであり、高電圧使用環境下においても、優れたレート特性とサイクル特性を両立して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

[0010] 本発明者等が鋭意検討した結果、正極用集電体本体の表面にSnO_2と導電性炭素材料と被膜用バインダーとからなる被膜を形成し、かつＬｉＰＦ$_6$（六フッ化リン酸リチウム）を電解塩として含有する非水電解質を用いることにより、非水電解質二次電池は高電圧使用環境下においても優れたレート特性

及びサイクル特性を両立して有することを見いだした。

[0011] すなわち、本発明の非水電解質二次電池は、集電体本体と、集電体本体の表面に形成されたSnO_2と導電性炭素材料と被膜用バインダーとからなる被膜と、を有する非水電解質二次電池正極用集電体と、$LiPF_6$（六フッ化リン酸リチウム）を電解塩として含有する非水電解質と、を有することを特徴とする。

[0012] SnO_2と導電性炭素材料との混合比率は質量比で７５：２５～２５：７５であることが好ましい。

[0013] 特に本発明の非水電解質二次電池は、一般式：$LiCo_pNi_qMn_rD_sO_2$（Ｄはドープ成分であり、Ａｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｗ、Ｚｒ、Ｍｏ、Ｆｅ及びＮａから選ばれる少なくとも１つであり、$p+q+r+s=1$、$0 \leqq p \leqq 1$、$0 \leqq q \leqq 1$、$0 \leqq r \leqq 1$、$0 \leqq s < 1$）で表される複合金属酸化物からなる正極活物質を有することが好ましい。ここで、上記ｐ、ｑ、ｒはそれぞれ$0 < p < 1$、$0 < q < 1$、$0 < r < 1$の範囲とすることが好ましい。

[0014] 被膜の厚みは、１０ｎｍ～１μｍであることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明の非水電解質二次電池は、$LiPF_6$（六フッ化リン酸リチウム）を電解塩として含有する非水電解質を用い、集電体本体の表面に、耐酸化性が高く耐食性の高いSnO_2と導電性炭素材料と被膜用バインダーとからなる被膜を形成しているので、高電圧使用環境下で用いても、レート特性とサイクル特性の両方に優れた非水電解質二次電池とすることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本実施形態の非水電解質二次電池用正極を説明する模式図である。

[図2]実施例１～３及び比較例１～３のレート特性測定結果を表すグラフである。

[図3]実施例１～３及び比較例１～３のサイクル特性測定結果を表すグラフである。

符号の説明

[0017] １：集電体本体、２：被膜、３：正極活物質層、４：非水電解質二次電池正極用集電体。

発明を実施するための形態

[0018] ＜非水電解質二次電池＞

本発明の非水電解質二次電池は、集電体本体と、集電体本体の表面に形成されたＳｎＯ$_2$と導電性炭素材料と被膜用バインダーとからなる被膜と、を有する非水電解質二次電池正極用集電体と、ＬｉＰＦ$_6$（六フッ化リン酸リチウム）を電解塩として含有する非水電解質と、を有することを特徴とする。

[0019] （非水電解質二次電池正極用集電体）

集電体本体は、非水電解質二次電池の放電または充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体をいう。本発明の非水電解質二次電池正極用集電体は集電体本体の表面に被膜が形成されているため、集電体本体は電解塩等の腐食に耐えることができる。そのため、集電体本体に用いることのできる材料として、例えばステンレス鋼、チタン、ニッケル、アルミニウム、銅などの金属材料または導電性樹脂を挙げることができる。また集電体本体は、箔、シート、フィルムなどの形態をとることができる。そのため、集電体本体として、例えば銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。

[0020] 集電体本体は、その厚みが１０μｍ～１００μｍであることが好ましい。

[0021] アルミニウム箔を集電体本体として用いると、アルミニウム箔の表面には、通常大気中の酸素との自然反応によって形成されたＡｌ$_2$Ｏ$_3$、電解液中の電解塩との反応で形成されたＡｌＦ$_3$等の不動態膜が形成される。この不動態膜は絶縁体であり、その比抵抗（Ωｃｍ）の桁数は１０^{8}程度である。アルミニウム箔は不動態膜によって電解塩から保護されるが、不動態膜は高抵抗の膜であるため、不動態膜を表面に有する集電体を用いる電極は高抵抗となり、その電極を用いた電池は出力特性が低下するといわれている。

[0022] 本発明の非水電解質二次電池正極用集電体は集電体本体の表面に被膜が形

成されているため、上記不動態膜が形成されにくい。そのため、この被膜によって、高抵抗層が集電体本体の表面に形成されることを抑制でき、かつ集電体本体を電解塩などの腐食から守ることができる。

[0023] 被膜の厚みは１０ｎｍ～１μｍであることが好ましく、２０ｎｍ～５００ｎｍであることがより好ましい。被膜の厚みが１０ｎｍ以上であれば、その被膜によって集電体本体の表面を保護することができ、電解液による集電体本体の腐食を効果的に抑制することができる。被膜の厚みが１μｍ以下であれば、電池内の正極用集電体の占める体積を適正にすることができる。電池内の正極用集電体の占める体積が大きくなりすぎると、正極活物質の量等を減らさなければならなくなり、電池容量の低下につながり好ましくない。

[0024] また被膜は、SnO_2と導電性炭素材料と被膜用バインダーとからなる。

[0025] SnO_2は、大気中の酸素、電解液及び電解塩に耐性があり、また高電圧においてもその耐性は発揮される。またSnO_2は耐酸化性に優れており、さらに耐食性に優れているため、SnO_2はサイクル特性の向上に効果がある。

[0026] SnO_2として平均粒径が１０ｎｍ～１００ｎｍの粉末を用いることができる。

[0027] 導電性炭素材料は、被膜に導電性を付与する材料である。導電性炭素材料として、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック（ＡＢ）、ケッチェンブラック（登録商標）（ＫＢ）、気相法炭素繊維（Ｖａｐｏｒ Ｇｒｏｗｎ Ｃａｒｂｏｎ Ｆｉｂｅｒ：ＶＧＣＦ）等を単独でまたは二種以上組み合わせて使用することができる。

[0028] 被膜用バインダーは、SnO_2と導電性炭素材料とを集電体本体に結着させる役割を果たす。被膜用バインダーは、通常正極活物質を集電体本体に結着させるのに用いられるバインダーと同様のものが使用できる。被膜用バインダーとして、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンおよびフッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびポリ酢酸ビニル系樹脂等の熱可塑性樹脂、ポリイミドおよびポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、並びにスチレンブタジ

エンゴム（ＳＢＲ）等のゴムを用いることができる。

[0029] この被膜中において、SnO_2と導電性炭素材料との混合比率は質量比で７５：２５～２５：７５であることが好ましい。導電性炭素材料の含有量が多いと非水電解質二次電池のレート特性が向上する。またSnO_2の含有量が多いと非水電解質二次電池のサイクル特性が向上する。従って非水電解質二次電池の使用したい条件に応じて最適な混合比率を用いればよい。

[0030] また集電体本体の表面に形成された被膜は、抵抗層として機能する。例えば非水電解質二次電池が短絡を起こした場合に、この被膜によって電流が流れるのが制限される。

[0031] この集電体本体へ被膜を形成する方法は、特に限定されないが、以下の方法で形成できる。

[0032] SnO_2粉末と導電性炭素材料と被膜用バインダーとを粘度調整のための有機溶媒もしくは水に溶かしてペースト状の混合物を作成し、そのペースト状の混合物を集電体本体上に塗布し、塗布後に乾燥する。塗布方法としては、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いればよい。

[0033] 粘度調整のための有機溶媒としては、エタノール、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、メタノール、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）などが使用可能である。水は蒸留水やイオン交換水など、不純物を取り除いたものが好ましい。

[0034] また以下の方法でも集電体本体へ被膜を形成できる。SnO_2粉末と導電性炭素材料と被膜用バインダーとを有機溶媒もしくは水に溶かして溶液を作成し、噴霧器を用いて集電体本体の塗布面に噴霧し、有機溶媒を揮発、除去することによって集電体本体に被膜を形成する。その場合の被膜用バインダーは有機溶媒に溶解でき、有機溶媒が揮発したら固化するバインダーが好ましく、例えばポリ酢酸ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂またはゴムが使用できる。この場合の有機溶媒はエタノール、ＮＭＰ、メタノール、ＭＩＢＫなどが使用できる。水は蒸留水やイオン交換水など、不純物を取り除いたものが

好ましい。

[0035] （非水電解質二次電池用正極）

本発明の非水電解質二次電池は、上記非水電解質二次電池正極用集電体を有する正極を有する。

[0036] 正極は、正極活物質が結着剤で結着されてなる正極活物質層が、上記非水電解質二次電池正極用集電体に付着してなる。図１に本実施形態の非水電解質二次電池用正極を説明する模式図を示す。図１に示すように、集電体本体１の表面に被膜２が形成され、被膜２の表面に正極活物質層３が形成される。本実施形態では被膜２が形成された集電体本体１を非水電解質二次電池正極用集電体４と称する。

[0037] 上記正極活物質層３はさらに導電助剤を含んでもよい。正極は、正極活物質および結着剤、並びに必要に応じて導電助剤を含む正極活物質層形成用組成物を調製し、さらにこの組成物に適当な溶剤を加えてペースト状にしてから、非水電解質二次電池正極用集電体の被膜の表面に塗布後乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して、形成することができる。

[0038] 正極活物質層形成用組成物の塗布方法としては、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いればよい。

[0039] 粘度調整のための溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、メタノール、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）などが使用可能である。

[0040] 正極活物質としては、高電圧で用いることができるリチウム含有化合物が適当である。例えばリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物などのリチウム含有金属複合酸化物などを用いることができる。また正極活物質として他の金属化合物あるいは高分子材料を用いることもできる。他の金属化合物としては、例えば酸化チタン、酸化バナジウム若しくは二酸化マンガンなどの酸化物、または硫化チタン若しくは硫化モリブデンなどの二硫化物が挙げられる。高分子材料としては

例えばポリアニリンまたはポリチオフェンなどの導電性高分子が挙げられる。

[0041] 正極活物質は、特に一般式：$LiCo_pNi_qMn_rD_sO_2$（Dはドープ成分であり、Al、Mg、Ti、Sn、Zn、W、Zr、Mo、Fe及びNaから選ばれる少なくとも１つであり、p＋q＋r＋s＝1、0≦p≦1、0≦q≦1、0≦r≦1、0≦s＜1）で表される複合金属酸化物からなることが好ましい。ここで、上記p、q、rはそれぞれ0＜p＜1、0＜q＜1、0＜r＜1の範囲とすることが好ましい。上記複合金属酸化物は、熱安定性に優れ、低コストであるため、上記複合金属酸化物を正極活物質に用いることによって、熱安定性のよい、安価な非水電解質二次電池とすることができる。

[0042] 上記複合金属酸化物として、例えば$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$、$LiCoO_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$、$LiCoMnO_2$を用いることができる。中でも$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$は、熱安定性の点で好ましい。

[0043] 結着剤は、正極活物質及び導電助剤を正極用集電体に繋ぎ止める役割を果たすものである。結着剤として、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンおよびフッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびポリ酢酸ビニル系樹脂等の熱可塑性樹脂、ポリイミドおよびポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、並びにスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）等のゴムを用いることができる。

[0044] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。導電助剤として、例えば、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック（ＡＢ）、ケッチェンブラック（登録商標）（ＫＢ）、気相法炭素繊維（ＶＧＣＦ）等を単独でまたは二種以上組み合わせて添加することができる。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、正極に含有される活物質１００質量部に対して、１質量部～３０質量部程度とすることが

できる。

[0045] （非水電解質二次電池）

本発明の非水電解質二次電池は、電池構成要素として、上記した非水電解質二次電池用正極に加えて、負極、セパレータ、電解塩として$LiPF_6$を用いる電解質を有する。

[0046] 負極は、集電体と、集電体の表面に結着させた負極活物質層とを有する。負極活物質層は、負極活物質、結着剤を含み、必要に応じて導電助剤を含む。集電体、結着剤、導電助剤は正極で説明した集電体本体、結着剤、導電助剤と同様である。

[0047] 負極活物質としては、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、リチウムと合金化可能な元素を有する元素化合物、あるいは高分子材料などを用いることができる。

[0048] 炭素系材料としては、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類が挙げられる。ここで、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール類やフラン類などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。

[0049] リチウムと合金化可能な元素は、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｆｒ、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｒａ、Ｔｉ、Ａｇ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉの少なくとも１種であるとよい。中でも、リチウムと合金化可能な元素としては、珪素（Ｓｉ）または錫（Ｓｎ）が好ましい。

[0050] リチウムと合金化可能な元素を有する元素化合物としては、例えば、ＺｎＬｉＡｌ、ＡｌＳｂ、SiB_4、SiB_6、Mg_2Si、Mg_2Sn、Ni_2Si、$TiSi_2$、$MoSi_2$、$CoSi_2$、$NiSi_2$、$CaSi_2$、$CrSi_2$、Cu_5Si、$FeSi_2$、$MnSi_2$、$NbSi_2$、$TaSi_2$、VSi_2、WSi_2、$ZnSi_2$、ＳｉＣ、Si_3N_4、Si_2N_2O、SiO_v（$0<v\leqq 2$）、SnO_w（$0<w\leqq 2$）、$SnSiO_3$、ＬｉＳｉＯあるいはＬｉＳｎＯが

使用できる。リチウムと合金化反応可能な元素を有する元素化合物としては珪素化合物または錫化合物が好ましい。珪素化合物としては、SiO_x（$0.5 \leqq x \leqq 1.5$）が好ましい。錫化合物としては、例えば、スズ合金（Ｃｕ－Ｓｎ合金、Ｃｏ－Ｓｎ合金等）が使用できる。

[0051] 高分子材料としては、ポリアセチレン、ポリピロールなどが使用できる。

[0052] セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータは、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、若しくはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミックス製の多孔質膜が使用できる。

[0053] 電解質は電解塩として$LiPF_6$を用いる以外は一般の非水電解質二次電池用に用いることのできる電解質が使用できる。電解質は、溶媒とこの溶媒に溶解された電解塩とを含む。

[0054] 溶媒として、例えば、環状エステル類、鎖状エステル類、エーテル類が使用できる。環状エステル類として、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、ガンマブチロラクトン、ビニレンカーボネート、２－メチル－ガンマブチロラクトン、アセチル－ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンが使用できる。鎖状エステル類として、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステルが使用できる。エーテル類として、例えば、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジブトキシエタンが使用できる。

[0055] また電解塩として、$LiPF_6$を使用する。$LiPF_6$は、導電率が高いため、電解塩として$LiPF_6$を使用したリチウムイオン二次電池は内部抵抗を低減できる。

[0056] 電解質として、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、

プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの溶媒にＬｉＰＦ$_6$を０．５ｍｏｌ／ｌから１．７ｍｏｌ／ｌ程度の濃度で溶解させた溶液を使用することができる。

[0057] 上記非水電解質二次電池用正極を有し、かつ電解塩としてＬｉＰＦ$_6$を有する電解質を有するため、本発明の非水電解質二次電池は、優れたレート特性とサイクル特性を有する。

[0058] 上記非水電解質二次電池は車両に搭載することができる。上記非水電解質二次電池は大きな充放電容量を有し、かつ優れたレート特性とサイクル特性を両立できるので、その非水電解質二次電池を搭載した車両は、寿命、出力の面で高性能となる。

[0059] 車両としては、電池による電気エネルギーを動力源の全部または一部に使用する車両であればよく、例えば、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、電動フォークリフト、電気車椅子、電動アシスト自転車、電動二輪車が挙げられる。

[0060] 以上、本発明の非水電解質二次電池の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0061] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

[0062] ＜集電体への被膜形成＞

集電体として厚み２０μｍのアルミニウム箔を準備した。被膜用バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ＳｎＯ$_2$として平均粒径３０ｎｍのＳｎＯ$_2$粉末、導電性炭素材料としてアセチレンブラック（ＡＢ）を準備した。また粘度調整溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を準備した。

[0063] （集電体Ａ）

ＳｎＯ$_2$粉末とＡＢとを質量比で７５：２５となるようにボールミル装置に

よって混合し、第１混合物とした。この第１混合物とＰＶＤＦとを質量比で３：１となるように混ぜて固形分率が２０％となるようＮＭＰに溶かし、第１スラリーを得た。アルミニウム箔に第１スラリーをドクターブレード法を用いて塗布し、１２０℃で乾燥し、厚みが１００ｎｍの被膜をアルミニウム箔上に形成した。これを集電体Ａとする。

[0064] （集電体Ｂ）

第１混合物に代えてSnO_2粉末とＡＢとを質量比で５０：５０とした第２混合物を用いた以外は集電体Ａと同様にして集電体Ｂを作成した。

[0065] （集電体Ｃ）

第１混合物に代えてSnO_2粉末とＡＢとを質量比で２５：７５とした第３混合物を用いた以外は集電体Ａと同様にして集電体Ｃを作成した。

[0066] （集電体Ｄ）

第１混合物に代えてSnO_2粉末のみを用いた以外は集電体Ａと同様にして集電体Ｄを作成した。

[0067] （集電体Ｅ）

第１混合物に代えてＡＢのみを用いた以外は集電体Ａと同様にして集電体Ｅを作成した。

[0068] （集電体Ｆ）

被膜用バインダーとしてＰＶＤＦに代えてポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）を用い、また粘度調整用溶媒としてＮＭＰに代えてイオン交換水を用いた以外は集電体Ｄと同様にして集電体Ｆを作成した。

[0069] ＜ラミネート型リチウムイオン二次電池作製＞

（実施例１）

集電体Ａを正極用集電体として用いた実施例１のラミネート型リチウムイオン二次電池を次のようにして作製した。まず正極活物質として$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$と導電助剤としてアセチレンブラックと、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを、それぞれ８８質量部、６質量部、６質量部として混合し、この混合物を適量のＮ－メチル－２－ピロリドン（

ＮＭＰ）に分散させて、スラリーを作製した。

[0070] 上記集電体Ａにスラリーをのせ、ドクターブレードを用いてスラリーが膜状になるように集電体Ａに塗布した。得られたシートを８０℃で２０分間乾燥してＮＭＰを揮発させて除去した後、ロールプレス機により、集電体Ａと集電体Ａ上の塗布物を強固に密着接合させた。この時電極密度は２．３ｇ／ｃｍ^{2}となるようにした。接合物を１２０℃で６時間、真空乾燥機で加熱し、所定の形状（２５ｍｍ×３０ｍｍの矩形状）に切り取り、厚さが５０μm程度の正極１とした。

[0071] 負極は以下のように作製した。黒鉛粉末９７質量部と、導電助剤としてアセチレンブラック１質量部と、結着剤として、スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）１質量部、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）１質量部とを混合し、この混合物を適量のイオン交換水に分散させてスラリーを作製した。このスラリーを負極用集電体である厚み２０μｍの銅箔にドクターブレードを用いて膜状になるように塗布し、スラリーを塗布した集電体を乾燥後プレスし、接合物を１２０℃で６時間、真空乾燥機で加熱し、所定の形状（２５ｍｍ×３０ｍｍの矩形状）に切り取り、厚さ４５μm程度の負極とした。

[0072] 上記の正極１および負極を用いて、ラミネート型リチウムイオン二次電池を製作した。詳しくは、正極１および負極の間に、セパレータとしてポリプロピレン樹脂からなる矩形状シート（２７×３２ｍｍ、厚さ２５μｍ）を挟装して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液を注入した。電解液としてエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）をＥＣ：ＤＥＣ＝３：７（体積比）で混合した溶媒に１モルのＬｉＰＦ$_6$を溶解した溶液を用いた。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉されたラミネート型リチウムイオン二次電池を得た。なお、正極および負極は外部と電気的に接続可能なタブを備え、このタブの一部はラミネート型リチウムイオン二次電池の外側に延出している。以上の工程で、実施例１のラミネート型リチウムイオン

二次電池を作製した。

[0073] （実施例２）

実施例１における集電体Ａの代わりに集電体Ｂを用いた以外は実施例１と同様にして実施例２のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0074] （実施例３）

実施例１における集電体Ａの代わりに集電体Ｃを用いた以外は実施例１と同様にして実施例３のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0075] （比較例１）

実施例１における集電体Ａの代わりに集電体Ｄを用いた以外は実施例１と同様にして比較例１のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0076] （比較例２）

実施例１における集電体Ａの代わりに集電体Ｅを用いた以外は実施例１と同様にして比較例２のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0077] （比較例３）

実施例１における集電体Ａの代わりに集電体Ｆを用いた以外は実施例１と同様にして比較例３のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0078] ＜レート特性評価＞

実施例１、実施例２、実施例３、比較例１、比較例２及び比較例３のラミネート型リチウムイオン二次電池の２５℃でのレート特性を測定した。電圧範囲を４．５Ｖ－３．０Ｖとして1時間で放電する電流レートを１Ｃとする。電流レートが０．３３Ｃ、１Ｃ、５Ｃの時の放電容量を測定した。電流レートが０．３３Ｃの時の容量を基準とし、１Ｃ容量／０．３３Ｃ容量、５Ｃ容量／０．３３Ｃ容量の割合を％で表示した。結果を図２に示す。

[0079] 図２で見られるように、どのラミネート型リチウムイオン二次電池においても電流レートが高くなると容量は低下するが、１Ｃレートで比較すると、比較例２＞実施例３＞実施例２＞実施例１＞比較例３＞比較例１の順にレート特性が高いことがわかった。これはアセチレンブラック（ＡＢ）の混合割合が多いほどレート特性が高いことを示した。また比較例１及び比較例３の

結果より被膜用バインダーはＰＶＤＦやＰＴＦＥなど、一般的な材料を任意に選択できることが分かった。図２より実施例１、実施例２、実施例３のラミネート型リチウムイオン二次電池は、比較例１のラミネート型リチウムイオン二次電池に比べて高レートにおいてもその容量を維持でき、容量低下が抑制されることがわかった。これは被膜に導電性炭素材料が含まれることによって、高レートにおいても集電体の表面で電子の流れが阻害されることを抑制できるという効果があることがわかった。またレートが高くなるにつれてその効果が顕著になることがわかった。

[0080] ＜サイクル特性評価＞

実施例１、実施例２、実施例３、比較例１、比較例２及び比較例３のラミネート型リチウムイオン二次電池のサイクル特性を評価した。以下の条件で充放電を繰り返したサイクル試験を行い各サイクルの放電容量を測定した。充電の際は、２５℃において１Ｃレート、電圧４．５ＶでＣＣ充電（定電流充電）をした。放電の際は３．０Ｖ、１ＣレートでＣＣ放電(定電流放電)を行った。この充放電を１サイクルとし、５０サイクルまでサイクル試験を行った。初回サイクルの放電容量を基準とし、容量維持率を計算した。各サイクルにおける容量維持率は次に示す式にて求めた。

[0081] 容量維持率（％）=（各サイクル時の放電容量／初回放電容量）×１００

[0082] 実施例１、実施例２、実施例３、比較例１、比較例２及び比較例３のラミネート型リチウムイオン二次電池のサイクル特性結果を図３に示す。

[0083] 図３の結果から、比較例２のサイクル特性が悪いことがわかった。また実施例１、実施例２、実施例３はいずれもサイクル特性が比較例２のサイクル特性よりよく、実施例１～３ではほぼ同等の特性を得ることができた。SnO_2の割合の小さい実施例３に関しては実施例１及び実施例２よりも若干サイクル特性の低下が見られた。SnO_2は耐食性が高く、耐酸化性が高いため、被膜にSnO_2が含まれることによってサイクル特性が向上すると考えられる。またSnO_2の割合が高いほどサイクル特性が向上することがわかった。

[0084] レート特性結果及びサイクル特性結果から、実施例１～３のラミネート型

リチウムイオン二次電池は高電圧使用環境下においてもレート特性とサイクル特性の両方に優れていることがわかった。

[0085] また集電体本体に上記被膜を形成することによって、現在市販されているリチウムイオン二次電池で電解塩として幅広く使用されている$LiPF_6$（六フッ化リン酸リチウム）を高電圧使用環境下においても使用でき、レート特性及びサイクル特性に優れた非水電解質二次電池とすることができることがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 集電体本体と、該集電体本体の表面に形成されたＳｎＯ$_2$と導電性炭素材料と被膜用バインダーとからなる被膜と、を有する非水電解質二次電池正極用集電体と、

ＬｉＰＦ$_6$（六フッ化リン酸リチウム）を電解塩として含有する非水電解質と、

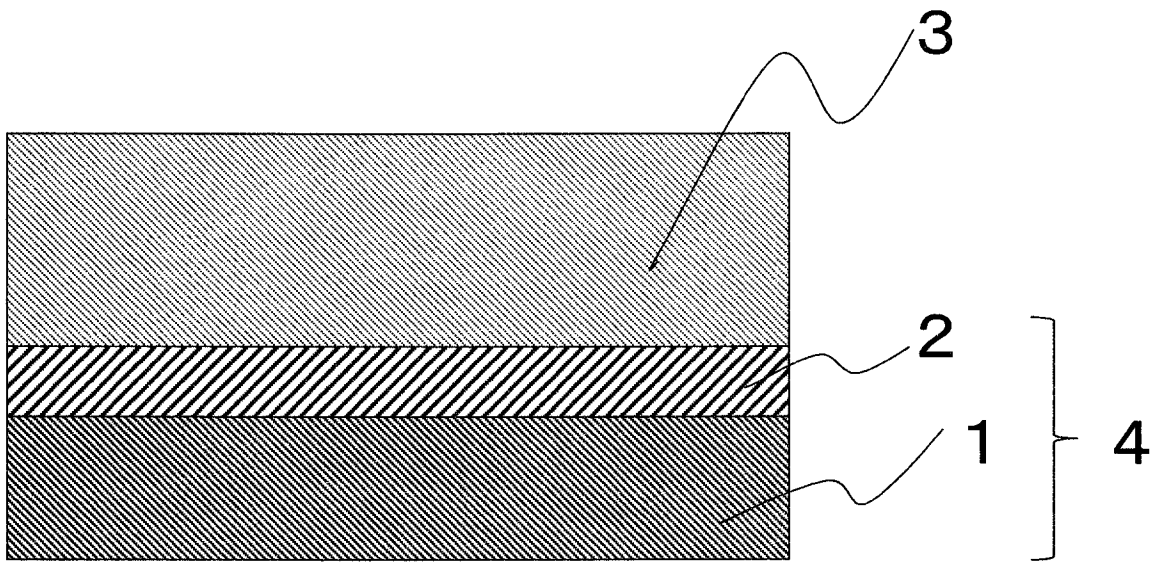
を有する非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記ＳｎＯ$_2$と前記導電性炭素材料との混合比率は質量比で７５：２５～２５：７５である請求項１に記載の非水電解質二次電池。

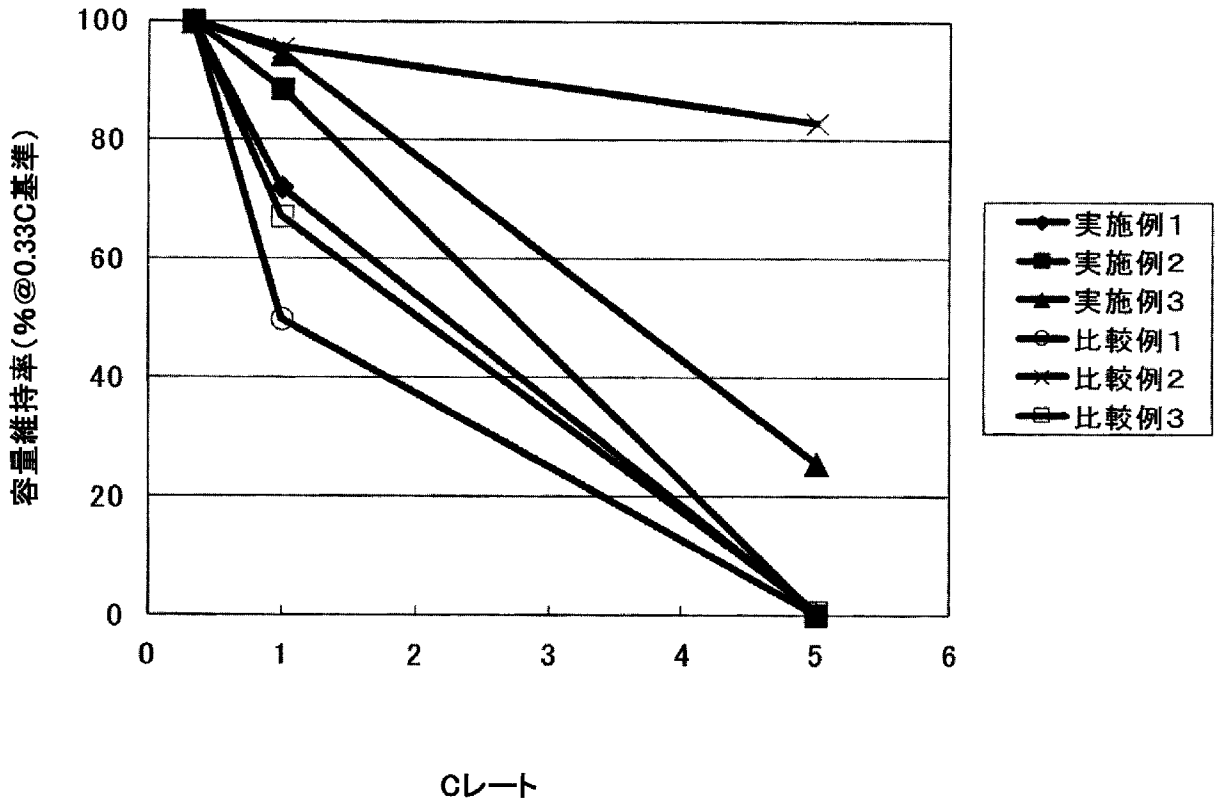
[請求項3] 一般式：ＬｉＣｏ$_p$Ｎｉ$_q$Ｍｎ$_r$Ｄ$_s$Ｏ$_2$（Ｄはドープ成分であり、Ａｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｗ、Ｚｒ、Ｍｏ、Ｆｅ及びＮａから選ばれる少なくとも１つであり、ｐ＋ｑ＋ｒ＋ｓ＝１、０≦ｐ≦１、０≦ｑ≦１、０≦ｒ≦１、０≦ｓ＜１)で表される複合金属酸化物からなる正極活物質を有する請求項１または２に記載の非水電解質二次電池。

[請求項4] 前記被膜の厚みは、１０ｎｍ～１μｍである請求項１～３のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

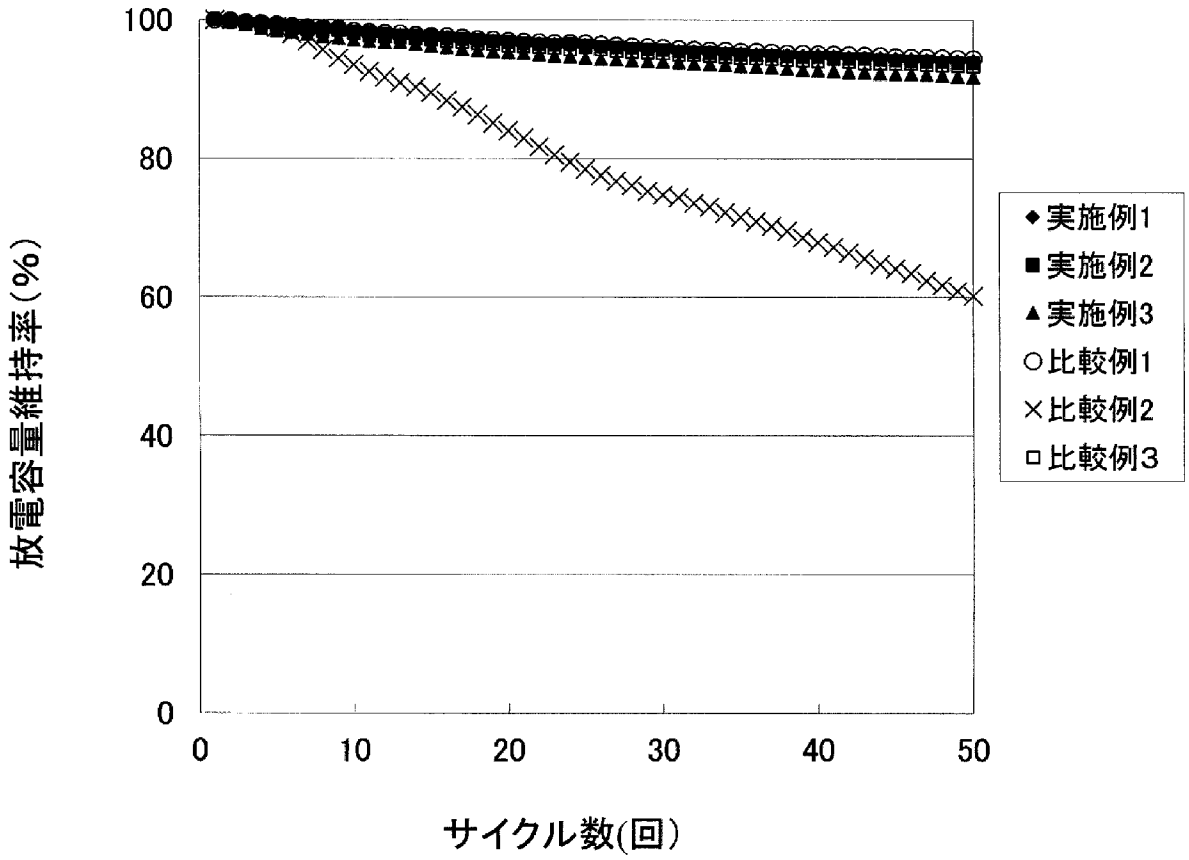
[図1]


3
2
1
4

[図2]


100
80
60
40
20
0
0
1
2
3
4
5
6
容量維持率(%@0.33C基準)
Cレート
実施例1
実施例2
実施例3
比較例1
比較例2
比較例3

[図3]


100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
放電容量維持率(%)
サイクル数(回)
◆実施例1
■実施例2
▲実施例3
○比較例1
×比較例2
□比較例3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/006523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/052(2010.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M4/66*(2006.01)i, *H01M4/70*(2006.01)i, *H01M10/0568*(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)
H01M10/052, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/66, H01M4/70, H01M10/0568

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-308222 A (Nippon Glass Fiber Co., Ltd.), 17 November 1998 (17.11.1998), claims 1, 2, 10; paragraphs [0001] to [0020]; examples 1 to 3; comparative example 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2002-203562 A (Toshiba Corp.), 19 July 2002 (19.07.2002), claim 1; paragraphs [0001] to [0008], [0013] to [0027]; example 4 (Family: none)	1-4
A	JP 9-097625 A (Seiko Instruments Inc.), 08 April 1997 (08.04.1997), claims 1, 2; paragraphs [0001] to [0025]; examples 1, 2 (Family: none)	1-4

☐ 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 a nother 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
28 November, 2013 (28.11.13)	10 December, 2013 (10.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００６５２３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/052(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M10/0568(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.　H01M10/052, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/66, H01M4/70, H01M10/0568

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
A	JP 10-308222 A（日本硝子繊維株式会社）1998.11.17, 請求項1,2,10,段落【0001】-【0020】,実施例1-3,比較例1 （ファミリーなし）	1-4
A	JP 2002-203562 A（株式会社東芝）2002.07.19, 請求項1,段落【0001】-【0008】,【0013】-【0027】,実施例4 （ファミリーなし）	1-4

☑　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
２８．１１．２０１３	１０．１２．２０１３

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　４８６３
森井　隆信
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
A	JP 9-097625 A（セイコー電子工業株式会社）1997.04.08, 請求項1,2,段落【0001】-【0025】,実施例1,2（ファミリーなし）	1-4