(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/133016 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057108

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 21 日(21.03.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-072716 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 **(SANYO Electric Co., Ltd.)** [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下　紀子 **(YAMASHITA Noriko)** [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 岩永　征人 **(IWANAGA Masato)** [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 大橋　雅昭 **(OHASHI Masaaki)**; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 非水電解液二次電池

(57) Abstract: [Problem] To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery which has both improved storage properties and reduced swelling under high-temperature environments. [Solution] A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode plate that contains a positive electrode active material capable of absorbing and releasing lithium reversibly, a negative electrode plate that contains a negative electrode active material capable of absorbing and releasing lithium reversibly, a separator that keeps the positive electrode plate and the negative electrode plate isolated, and a non-aqueous electrolytic solution that comprises a non-aqueous solvent and an electrolyte salt, wherein an inorganic particle layer comprising inorganic particles and a binder is formed on the surface of the positive electrode plate, and the separator to be used is a polyolefin microporous film that comprises a laminate film having at least two layers and contains inorganic particles in at least a negative-electrode-side surface layer thereof.

(57) 要約: 【課題】高温環境下における保存特性の向上と電池の膨化抑制が両立された非水電解液二次電池を提供すること。 【解決手段】リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極極板と、前記正極極板及び前記負極極板を隔離するセパレータと、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液と、を備えた非水電解液二次電池において、前記正極極板の表面には無機粒子とバインダーとを含有する無機粒子層が形成され、セパレータとして、二層以上の積層フィルムからなり、少なくとも負極側の表面層には無機粒子を含有しているポリオレフィン微多孔膜を用いる。

WO 2012/133016 A1

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液二次電池に関し、特に高温保存特性とサイクル特性に優れた非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 今日の携帯電話機、携帯型パーソナルコンピューター、携帯型音楽プレイヤー等の携帯型電子機器の駆動電源として、更には、ハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）や電気自動車（ＥＶ）用の電源として、高エネルギー密度を有し、高容量であるリチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池が広く利用されている。

[0003] これらの非水電解液二次電池の正極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_xCo_{1-x}O_2$（ｘ＝０．０１～０．９９）、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）又は$LiFePO_4$などが一種単独もしくは複数種を混合して用いられている。

[0004] このうち、特に各種電池特性が他のものに対して優れていることから、リチウムコバルト複合酸化物や異種金属元素添加リチウムコバルト複合酸化物が多く使用されている。しかしながら、コバルトは高価であると共に資源としての存在量が少ない。そのため、これらのリチウムコバルト複合酸化物や異種金属元素添加リチウムコバルト複合酸化物を非水電解液二次電池の正極活物質として使用し続けるには非水電解液二次電池の更なる高性能化が望まれている。

[0005] このようなリチウムコバルト複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解液二次電池の高容量化の手段の一つとして、充電終止電圧を引き上げることが考えられる。ところが、充電終止電圧を引き上げた場合、サイクル特性や保存特性が低下してしまうという問題がある。この充電終止電圧の引き上

げに伴うサイクル特性や保存特性の低下は、特に高温環境下において顕著になることが知られている。詳細なメカニズムは不明であるが、サイクル特性や保存特性が低下した非水電解液二次電池の分析結果からは、電解液の分解物の増大や電解液中への正極活物質元素の溶出が認められており、これらがサイクル特性や保存特性の低下を引き起こす要因となっているものと推測されている。

[0006] このような課題に対して、正極活物質層とセパレータとの間に無機粒子とバインダーとを含有する無機粒子層を設けることで、高温環境下での保存特性やサイクル特性を向上させる方法が提案されている。例えば、下記特許文献１や下記特許文献２には、正極活物質層の表面の被膜として無機粒子層を設けた非水電解液二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００７－１３４２７９号公報

特許文献2：特開２００７－２８０９１７号公報

特許文献3：国際公開ＷＯ２００６／０３８５３２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、正極活物質層の表面に無機粒子層を配置した場合、電解液の分解、正極活物質層からの元素の溶出やセパレータの酸化反応が抑制されて、高温保存時の自己放電やサイクル時の容量低下が改善される一方、高温保存時の電池厚みが増大してしまうという課題がある。

[0009] また、上記特許文献３には、非水電解液の含浸性、機械的強度、透過性及び電池に用いたときの高温保存特性の向上効果を兼ね備えたリチウムイオン電池用セパレータとして、ポリエチレンとポリプロピレンとを含み、二層以上の積層フィルムからなるポリオレフィン微多孔膜であって、少なくとも片側の表面層が無機粒子を含むセパレータが開示されているが、正極活物質層

の表面に無機粒子層が設けられた非水電解液二次電池に対して、二層以上の積層フィルムからなり少なくとも片側の表面層が無機粒子を含む上記ポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして用いた場合については何も検討されておらず、高温保存時の電池厚みの変化に対する効果などについては何も示唆されていない。

[0010] 本発明者は、正極活物質層の表面に無機粒子層を配置した場合に高温保存時の電池厚みが増大してしまう原因について種々検討を重ね、その結果、正極活物質層の表面に配置された無機粒子層が電解液を保持しやすく、そのため正極活物質層の表面側での電解液の酸化分解反応がより生じやすくなっているためであることを知見した。

[0011] 更に本発明者は、負極側へも無機粒子を配置することによって正極側での過剰な電解液保持を抑制し、正極側での特異的な電解液の酸化分解を抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

[0012] すなわち、本発明は高温環境下における保存特性の向上と電池の膨化抑制が両立された非水電解液二次電池を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 上記目的を達成するため、本発明の非水電解液二次電池は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極極板と、前記正極極板及び前記負極極板を隔離するセパレータと、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液と、を備えた非水電解液二次電池において、前記正極極板の表面には無機粒子とバインダーとを含有する無機粒子層が形成され、前記セパレータは、二層以上の積層フィルムからなるポリオレフィン微多孔膜であり、かつ、少なくとも負極側の表面層には無機粒子を含有していることを特徴とする。

[0014] 本発明の非水電解液二次電池によれば、正極活物質層の表面に無機粒子層を形成すると共に、二層以上の積層フィルムであって表面層に無機粒子を含有している複層の微多孔膜をセパレータとして用いることで、高温環境下における保存特性が向上するだけでなく、正極活物質層の表面に無機粒子層が

形成されることによって生じ得るガスの発生が顕著に抑制され、高温環境下での保存特性が向上すると共に電池の膨化が抑制された非水電解液二次電池を得ることができる。

[0015] なお、本発明においては、セパレータに用いるポリオレフィン微多孔膜は、セパレータとしての透過性やシャットダウン特性に優れることから、ポリエチレンを含有していることが好ましい。また、セパレータ表面層に含まれる無機粒子の含有量は３質量％以上６０質量％以下であることが好ましい。表面層に含有させる無機粒子の含有量は、少ないと無機粒子添加の効果が現れ難く、また、多過ぎるとセパレータの剛性が高くなり、巻取り時にセパレータが設備に絡みやすくなることなどによって生産性が低下するため、５質量％以上４０質量％以下とすることがより好ましい。

[0016] 正極極板の表面に形成される無機粒子層の厚みが、０．１μｍ以上なら無機粒子層形成の効果が良好に奏されるが、無機粒子層の厚みが４μｍを超えると電池内部抵抗の増大により負荷特性が低下したり、正極極板及び負極極板の各活物質量の減少により電池のエネルギー密度が低下することになる。よって、本発明の非水電解液二次電池においては、無機粒子層の厚みは０．１μｍ以上４μｍ以下とすることが好ましい。

[0017] なお、セパレータの少なくとも負極側の表面層及び正極極板の表面に形成される無機粒子層に含有させる無機粒子としては、ケイ素、アルミニウム及びチタンの酸化物ないし窒化物の少なくともいずれかを用いることが好ましく、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムや酸化チタンがより好ましい。

[0018] また、本発明の非水電解液二次電池で使用し得る正極活物質としては、リチウムを可逆的に吸蔵・放出することのできる材料なら特に限定されず、上述した従来から普通に使用されている正極活物質を用いることができる。また、本発明の非水電解液二次電池で使用し得る負極活物質としては、リチウムを可逆的に吸蔵・放出することのできる材料なら特に限定されず、黒鉛、難黒鉛化性炭素及び易黒鉛化性炭素などの炭素材料、ＬｉＴｉＯ$_2$及びＴｉＯ$_2$などのチタン酸化物、ケイ素及びスズなどの半金属元素、又はＳｎ－Ｃｏ合

金等を用いることができる。

[0019] また、本発明の非水電解液二次電池において使用し得る非水溶媒としては、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）などの環状炭酸エステル、フッ素化された環状炭酸エステル、γ－ブチロラクトン（γ－ＢＬ）、γ－バレロラクトン（γ－ＶＬ）などの環状カルボン酸エステル、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルプロピルカーボネート（ＭＰＣ）、ジブチルカーボネート（ＤＢＣ）などの鎖状炭酸エステル、フッ素化された鎖状炭酸エステル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、メチルイソブチレート、メチルプロピオネートなどの鎖状カルボン酸エステル、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルオキサゾリジノンなどのアミド化合物、スルホランなどの硫黄化合物、テトラフルオロ硼酸１－エチル－３－メチルイミダゾリウムなどの常温溶融塩などが例示できる。これらは２種以上混合して用いることが望ましい。これらの中では、特に誘電率とイオン伝導度の観点から環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。

[0020] なお、本発明の非水電解液二次電池で使用する非水電解液中には、電極の安定化用化合物として、更に、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、ビニルエチルカーボネート（ＶＥＣ）、無水コハク酸（ＳＵＣＡＨ）、無水マイレン酸（ＭＡＡＨ）、グリコール酸無水物、エチレンサルファイト（ＥＳ）、ジビニルスルホン（ＶＳ）、ビニルアセテート（ＶＡ）、ビニルピバレート（ＶＰ）、カテコールカーボネート、ビフェニル（ＢＰ）などを添加してもよい。これらの化合物は、２種以上を適宜に混合して用いることもできる。

[0021] また、本発明の非水電解液二次電池で使用する電解質塩としては、非水電解液二次電池において一般に電解質塩として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなリチウム塩としては、$LiPF_6$（ヘキサフルオロリン酸リチウム）、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、ＬｉＣ

（CF_3SO_2）$_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、$Li_2B_{12}Cl_{12}$など及びそれらの混合物が例示される。これらの中でも、$LiPF_6$が特に好ましい。前記非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、０．５～２．０ｍｏｌ／Ｌとするのが好ましい。

[0022] 更に、本発明の非水電解液二次電池においては、非水電解液は液状のものだけでなく、ゲル化されているものであってもよい。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を実施するための形態を実施例及び比較例を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための非水電解液二次電池を例示するものであって、本発明をこの実施例に特定することを意図するものではなく、本発明は特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

[0024] 最初に、各実施例及び各比較例にかかる非水電解液二次電池の具体的製造方法について説明する。

［正極活物質の作製］

正極活物質には、異種元素添加コバルト酸リチウムと層状ニッケルマンガンコバルト酸リチウムの混合物を用いた。異種元素添加コバルト酸リチウムは次のようにして作製した。出発原料としては、リチウム源には炭酸リチウム（Li_2CO_3）を用い、コバルト源には炭酸コバルト合成時に異種元素としてＺｒをＣｏに対して０．２ｍｏｌ％及びＭｇを０．５ｍｏｌ％添加した水溶液から共沈させ、その後、熱分解反応によって得られたＺｒ及びＭｇ添加四酸化三コバルト（Co_3O_4）を用いた。これらを所定量秤量して混合した後、空気雰囲気下において８５０℃で２４時間焼成し、Ｚｒ及びＭｇ添加コバルト酸リチウムを得た。これを乳鉢で平均粒径１４μｍまで粉砕し、正極活物質Ａとした。

[0025] 層状ニッケルマンガンコバルト酸リチウムは次のようにして作製した。出発原料としては、リチウム源にはLi_2CO_3を、遷移金属源には$Ni_{0.33}M$

$n_{0.33}Co_{0.34}$（OH）$_2$で表される共沈水酸化物を用いた。これらを所定量秤量して混合した後、空気雰囲気下において１０００℃で２０時間焼成し、$LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.34}O_2$で表される層ニッケルマンガンコバルト酸リチウムを得た。これを乳鉢で平均粒径５μｍまで粉砕し、正極活物質Ｂとした。以上のようにして得られた正極活物質Ａ及び正極活物質Ｂを質量比が７：３になるように混合することで、各実施例及び各比較例の非水電解液二次電池に用いる正極活物質を得た。

[0026] ［正極極板の作製］

以上のようにして得られた正極活物質を９４質量部、導電剤としての炭素粉末を３質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）粉末を３質量部となるよう混合し、これをＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）溶液と混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ１５μｍのアルミニウム製の正極集電体の両面にドクターブレード法により塗布、乾燥して、正極集電体の両面に活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて圧縮し、各実施例及び各比較例の非水電解液二次電池に用いる短辺の長さが３６．５ｍｍの正極極板を作製した。

[0027] ［無機粒子層の形成］

実施例１～４及び比較例１の非水電解液二次電池については、以上のようにして得られた正極極板の表面に更に以下のようにして無機粒子層を形成した。溶剤としてアセトンを用い、無機粒子としての粒径０．３８μｍのルチル型酸化チタン（TiO_2：チタン工業株式会社製ＫＲ３８０）をアセトンに対して１０質量％、結着剤としてのアクリロニトリル構造（単位）を含む共重合体（ゴム性状高分子）を酸化チタンに対して１０質量％混合し、特殊機化製Ｆｉｌｍｉｃｓを用いて混合分散処理を行い、酸化チタン分散スラリーを調製した。このスラリーを用いて、ダイコート方式で前記正極極板の両面に酸化チタンの無機粒子層を積層させ、溶剤を乾燥・除去することで、正極極板の両表面に無機粒子層を形成した。

なお、実施例１～３及び比較例１の無機粒子層の厚みは４μｍ、実施例４

の無機粒子層の厚みは０．１μｍとした。

また、この厚みは、正極極板の片面に設けられた無機粒子層の厚みである。

[0028] ［負極極板の作製］

負極活物質としての黒鉛粉末９６質量部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース２質量部、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）２質量部を水に分散させスラリーを調製した。このスラリーを厚さ８μｍの銅製の負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布後、乾燥して負極集電体の両面に活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて圧縮することで、各実施例及び各比較例の非水電解液二次電池で共通して用いる短辺の長さが３７．５ｍｍの負極極板を作製した。

[0029] なお、黒鉛の電位はリチウム基準で０．１Ｖである。また、正極極板及び負極極板の活物質充填量は、設計基準となる正極活物質の電位において、正極極板と負極極板の充電容量比（負極充電容量／正極充電容量）が１．１となるように調整した。

[0030] ［非水電解液の調製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）：ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）：メチルエチルカーボネート(ＭＥＣ)が、２０：３０：５０（体積比）となるように混合した混合溶媒に$LiPF_6$を１．０ｍｏｌ／Ｌ溶解させることで、各実施例及び各比較例の非水電解液二次電池で用いる非水電解液を調製した。

[0031] ［セパレータの作製］

［実施例１～４及び比較例２］

実施例１～４及び比較例２の非水電解液二次電池に用いるセパレータとしては３層からなるポリエチレン製微多孔膜を用いた。表面に相当する２つの層は、ポリエチレンと無機粒子としての二酸化ケイ素（SiO_2）を、各種質量比（実施例１＝８６：１４、実施例２＝９５：５、実施例３＝６０：４０、実施例４＝８６：１４、比較例２＝８６：１４）で混合し、ミキサーで撹拌したものを原料とし、上記２つの表面層に挟まれる中間層はポリエチレン

を原料とした。表面層及び中間層の原料について、それぞれ可塑剤である流動パラフィンと混練した後、無機粒子を含む層が両側の表面層に配置されたセパレータとなるように各々の層を混練・加熱溶融しながら共押出法を用いて、３層を有するシート状に成形した。その後延伸し、可塑剤を抽出除去した後、乾燥及び延伸することで、２つの表面層がそれぞれ２μｍ、中間層が１０μｍである３層からなるポリエチレン製微多孔膜を作製し、各実施例及び比較例２の非水電解液二次電池で用いるセパレータとした。

[0032] ［比較例１及び３］

また、比較例１及び３の非水電解液二次電池に用いるセパレータは、ポリエチレンを原料とし、可塑剤である流動パラフィンと混錬した後、加熱溶融しながら押し出し、シート状に成形して作製した。このセパレータは、無機粒子を含有せず、ポリエチレンの単層構造からなるものである。

[0033] ［電池の作製］

上記の各実施例及び各比較例に対応する正極極板と負極極板との間に、各実施例及び各比較例に対応するセパレータを介在させて巻回することによって巻回電極体となし、これを金属製角形外装缶に収納した後、上記の電解液を注液することで、各実施例及び各比較例にかかる角形非水電解液二次電池（厚み５．５ｍｍ×幅３４ｍｍ×高さ４３ｍｍ）を作製した。得られた非水電解液二次電池の設計容量は８００ｍＡｈである。

[0034] ［高温保存試験］

各実施例及び各比較例の電池に対して、２５℃の環境下で、１Ｉｔ＝８００ｍＡの定電流で電池電圧が４．４Ｖ（正極電位はリチウム基準で４．５Ｖ）となるまで充電し、電池電圧が４．４Ｖに達した以降は、４．４Ｖの定電圧で、充電電流が１／４０Ｉｔ＝２０ｍＡとなるまで充電し、満充電状態の電池を得た。その後、１Ｉｔ＝８００ｍＡの定電流で電池電圧が３．０Ｖとなるまで放電し、このときの放電容量を測定して初期容量とした。

[0035] その後、各電池を２５℃の環境下で、１Ｉｔ＝８００ｍＡの定電流で充電し、電池電圧が４．４Ｖに達した以降は、４．４Ｖの定電圧で充電電流が１

／４０Ｉｔ＝２０ｍＡとなるまで充電して満充電状態とした。その後、この満充電状態の各電池を６０℃に維持された恒温槽中で２０日間保存した。

[0036] ２０日間の保存後の各電池について、電池温度が２５℃になるまで放冷して電池厚みをノギスで測定した。そして、２５℃の環境下で、１Ｉｔ＝８００ｍＡの定電流で電池電圧が３．０Ｖになるまで放電した後、初期容量測定と同じ条件で測定した放電容量を保存後容量として、以下の式から容量復帰率を求めた。

容量復帰率（％） ＝ （保存後容量）／（初期容量）×１００

[0037] 以上のようにして得られた高温充電保存後の容量復帰率及び電池厚みについて、結果を纏めて表１に示す。

[0038] [表1]

	正極無機粒子層（μm）	セパレータ中の無機粒子含有量（%）	高温充電保存後容量復帰率（%）	高温充電保存後電池厚み（mm）
実施例１	4	14	88	5.68
実施例２	4	5	87	5.69
実施例３	4	40	88	5.65
実施例４	0.1	14	83	5.64
比較例１	4	0	85	5.91
比較例２	0	14	70	5.66
比較例３	0	0	66	5.65

[0039] 正極活物質層の表面に無機粒子層を備えていない比較例３の電池では、容量復帰率が劣っており、高温環境下での電池の劣化が早いことがわかる。

[0040] それに対して、正極活物質層の表面に無機粒子層を備えている比較例１の電池は、比較例３の電池に比べて高温充電保存後の容量復帰率が向上しており、正極活物質層の表面に無機粒子層を形成することで高温環境下での保存特性が向上することが示されている。しかしながら、比較例１の電池では高温環境下での保存特性の向上が見られる一方、電池厚みが大きく増大している。

[0041] これは以下のようなメカニズムによるものと推測される。すなわち、正極活物質層の表面に配置された無機粒子層は電解液を保持しやすいため、比較

例１の電池では正極活物質層の表面側での電解液の酸化分解反応が促進されて、電解液の分解によるガスが生じやすくなっているものと考えられる。

[0042] 一方、実施例１～４の電池では、高温充電保存後の容量復帰率が比較例１の電池以上に向上しているだけでなく、比較例３の電池に対して電池厚みの増大は僅かにしか認められない。このように、正極活物質層の表面に無機粒子層を形成すると共に、二層以上の積層フィルムであって表面層に無機粒子を含有している複層の微多孔膜をセパレータとして用いることによって、高温環境下における保存特性が向上するだけでなく、無機粒子層によって生じ得るガスの発生が顕著に抑制されるため、電池の膨化が抑制されているものと考えられる。

[0043] また、比較例２と比較例３の結果の比較により、単にセパレータとして表面層が無機粒子含有の微多孔膜を用いただけでは、無機粒子非含有の微多孔膜を用いた場合と比較して、電池厚みを減少するような効果はないことが分かる。このことは、高温環境下において、保存特性を向上させるとともに電池の膨化を抑制するという本発明の効果は、正極活物質層の表面に無機粒子層を形成すると共に、二層以上の積層フィルムであって表面層に無機粒子を含有している複層の微多孔膜をセパレータとして用いることによって初めて奏される相乗的な効果であることを示している。

[0044] なお、上記実施例においては、製膜プロセス上安定して生産できる３層構造の微多孔膜をセパレータとして用いているが、本発明は原理上、二層以上の積層フィルムからなる微多孔膜において負極側となる表面層に無機粒子が含有される構成であれば同様の効果を奏する。

[0045] なお、セパレータの表面層に含まれる無機粒子の含有量は、３質量％以上６０質量％以下が好ましいが、表面層に含有させる無機粒子の含有量は、少ないと無機粒子添加の効果が現れ難く、また、多過ぎるとセパレータの剛性が高くなり、巻取り時にセパレータが設備に絡みやすくなることなどによって生産性が低下するため、５質量％以上４０質量％以下とすることがより好ましい。

[0046] また、上記実施例においては、セパレータの表面層に含有させる無機粒子として二酸化ケイ素を用いたものを示したが、絶縁性で非水電解液と反応し難いものであれば使用することができる。含有させることができる無機粒子としては、ケイ素、アルミニウム及びチタンの酸化物ないし窒化物も使用し得る。中でも二酸化ケイ素や酸化アルミニウムが好ましい。

[0047] また、正極極板の表面に形成される無機粒子層の厚みが０．１μｍ以上なら無機粒子層形成の効果が良好に奏されるが、無機粒子層の厚みが４μｍを超えると電池内部の抵抗の増大により負荷特性が低下したり、正極極板及び負極極板の各活物質量の減少により電池のエネルギー密度が低下することとなる。よって、本発明の非水電解液二次電池においては、無機粒子層の厚みは０．１μｍ以上４μｍ以下とすることが好ましい。

[0048] また、上記実施例においては、異種元素添加コバルト酸リチウムと層状ニッケルマンガンコバルト酸リチウムの混合物を正極活物質に用いたが、本発明は、従来から普通に使用されているリチウムを可逆的に吸蔵・放出することが可能な$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_xCo_{1-x}O_2$（ｘ＝０．０１～０．９９）、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（ｘ＋ｙ＋ｚ＝１）又は$LiFePO_4$等を用いた場合においても、均しく適用可能である。

[0049] また、上記実施例の電池では偏平状巻回電極体を用いた角形非水電解液二次電池を例として示したが、本発明は、非水電解液二次電池の電極体の形状に依存するものではない。そのため、本発明は、巻回電極体を用いた円形状ないし楕円形状の非水電解液二次電池や、正極極板及び負極極板をセパレータを介して互いに積層した積層型非水電解液二次電池に対しても適用可能である。

請求の範囲

［請求項1］ リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極極板と、前記正極極板及び前記負極極板を隔離するセパレータと、非水溶媒及び電解質塩を含む非水電解液と、を備えた非水電解液二次電池において、

前記正極極板の表面には無機粒子とバインダーとを含有する無機粒子層が形成され、

前記セパレータは、二層以上の積層フィルムからなるポリオレフィン微多孔膜であり、かつ、少なくとも負極側の表面層には無機粒子を含有していることを特徴とする非水電解液二次電池。

［請求項2］ 前記表面層中の無機粒子の含有量は５質量％以上４０質量％以下であることを特徴とする請求項１に記載の非水電解液二次電池。

［請求項3］ 前記無機粒子層の厚みは０．１μｍ以上４μｍ以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載の非水電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/057108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/058(2010.01)i, *H01M2/16*(2006.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0566*(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)
H01M10/058, H01M2/16, H01M4/13, H01M10/052, H01M10/0566

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-250433 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), paragraphs [0032] to [0041] & US 2007/0254209 A1 & KR 10-2007-0094474 A & CN 101038960 A	1,3
X	WO 2006/038532 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 13 April 2006 (13.04.2006), paragraphs [0010] to [0015], [0030] to [0032] & JP 4711965 B & US 2008/0193833 A1 & EP 1787805 A1 & CN 101031421 A & KR 10-2007-0059124 A & CN 102218880 A	1-3

☒ 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 08 May, 2012 (08.05.12)	Date of mailing of the international search report 22 May, 2012 (22.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/057108

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-134279 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), entire text & US 2007/0122694 A1	1-3
Y	JP 2007-280917 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), entire text & US 2009/0136848 A1 & WO 2007/108424 A1 & KR 10-2008-0105162 A & CN 101443948 A	1-3
Y	JP 2010-262785 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 18 November 2010 (18.11.2010), paragraphs [0010] to [0021] (Family: none)	1-3
Y	JP 2009-146822 A (Panasonic Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), paragraphs [0056] to [0073] & US 2010/0261069 A1 & EP 2228863 A1 & WO 2009/078138 A1 & KR 10-2010-0098560 A & CN 101904041 A	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５７１０８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/058(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(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.　H01M10/058, H01M2/16, H01M4/13, H01M10/052, H01M10/0566

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2007-250433 A (三洋電機株式会社) 2007.09.27, [0032]-[0041] & US 2007/0254209 A1 & KR 10-2007-0094474 A & CN 101038960 A	1,3
X	WO 2006/038532 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2006.04.13, [0010]-[0015],[0030]-[0032] & JP 4711965 B & US 2008/0193833 A1 & EP 1787805 A1 & CN 101031421 A & KR 10-2007-0059124 A & CN 102218880 A	1-3

☑　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 ０８．０５．２０１２	国際調査報告の発送日 ２２．０５．２０１２
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　４４９４ 吉田　安子 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	JP 2007-134279 A (松下電器産業株式会社) 2007.05.31, 全文 & US 2007/0122694 A1	1-3
Y	JP 2007-280917 A (三洋電機株式会社) 2007.10.25, 全文 & US 2009/0136848 A1 & WO 2007/108424 A1 & KR 10-2008-0105162 A & CN 101443948 A	1-3
Y	JP 2010-262785 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2010.11.18, [0010]-[0021] (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2009-146822 A (パナソニック株式会社) 2009.07.02, [0056]-[0073] & US 2010/0261069 A1 & EP 2228863 A1 & WO 2009/078138 A1 & KR 10-2010-0098560 A & CN 101904041 A	1-3