

(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
2015 年 7 月 2 日(02.07.2015)

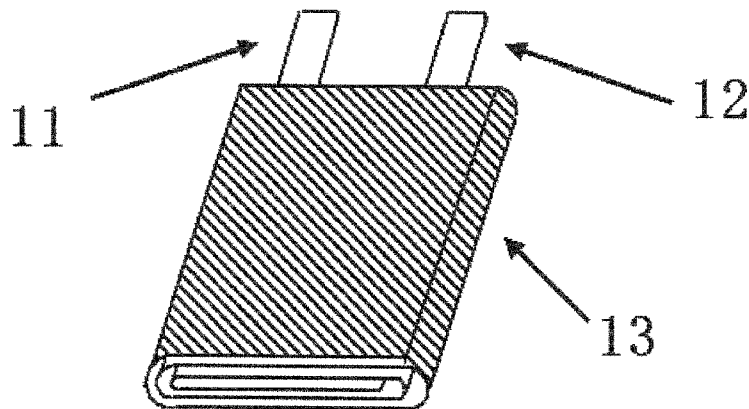


(10) 国際公開番号
WO 2015/098022 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/006196
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 12 日(12.12.2014)
- (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 2013-271276 2013 年 12 月 27 日(27.12.2013) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 滝尻 学(TAKIJIRI, Manabu). 柳田 勝功(YANAGIDA, Katsunori). 小笠原 毅(OGASAWARA, Takeshi). 菅谷 純一(SUGAYA, Junichi).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 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, 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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: Provided is a nonaqueous electrolyte secondary battery having excellently high output power. A nonaqueous electrolyte secondary battery according to the present invention is provided with: a positive electrode which comprises a positive electrode active material that is composed of a lithium-nickel-containing transition metal oxide, to the surface of which a compound containing a group 6 element of the periodic table is adhered; a negative electrode which comprises a negative electrode active material; and a separator, on the surface of which a polymer compound having an amide bond is present. It is preferable that the lithium-nickel-containing transition metal oxide is represented by general formula $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (wherein $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0 < x < 1$, and M represents at least one element that is selected from among Co, Mn and Al).

(57) 要約: 高出力に優れた非水電解質二次電池を提供する。本発明の非水電解質二次電池は、表面に周期律表第 6 族元素を含む化合物が付着されたリチウムニッケル含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を備えた正極と、負極活物質とを備えた負極と、アミド結合をもつ高分子化合物が表面に存在するセパレータと、を備える。リチウムニッケル含有遷移金属酸化物は、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (ただし、 $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0 < x < 1$, M は Co、Mn、Al から選択される少なくとも 1 種の元素) で表わされることが好ましい。



WO 2015/098022 A1

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。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行う非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

[0003] 更に最近では、非水電解質二次電池は電動工具や電気自動車等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。こうした動力用電源では、高い出力特性が求められる。

[0004] ここで、電池の高出力化を達成する手法として、例えば先行文献1には、タングステンとニオブを含有するリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物が提案されている。しかし、特許文献1の正極活物質では、高出力化が不十分であり、更なる改善が必要である。

[0005] 一方、特許文献2には、耐熱性含窒素芳香族重合体およびセラミック粉末を含む層をもち、基材に単位面積当たりの重量と厚みを規定したセパレータが提案されている。しかし、特許文献2のセパレータでは、高出力化が不十分であり、更なる改善が必要である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-140787号公報

特許文献2：特許3175730号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、高い出力特性を示す非水電解質二次電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一形態である非水電解質二次電池は、正極と負極とセパレータと非水電解質を備え、上記正極は、表面に周期律表第6族元素を含む化合物が付着したりチウムニッケル含有遷移金属酸化物を備え、上記セパレータの表面はアミド結合をもつ高分子化合物を備えることを特徴としている。

発明の効果

[0009] 本発明の一形態に係る非水電解質二次電池によれば、出力特性の向上が達成できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係るラミネート形非水電解質二次電池の概略構造を示す模式図である。

[図2]図2Aは本発明の一実施形態に係るラミネート形非水電解質二次電池の正面模式図であり、図2Bは図2AのI-I'線に沿った断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の実施形態について以下に説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

実験例

[0012] [第1実験例]

(実験例1)

[正極の作製]

$\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物100gに対してニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物のリチウム以外の金属元素の総モル量に対してリチウム元素が1.03の割合になるように水酸化リチウムを混合し、さらにニッケルコバルトアルミニウム

複合酸化物のリチウム以外の金属元素の総モル量に対してタングステン元素換算で1.0モル%となるように酸化タングステンを混合した。混合後、酸素雰囲気下で850℃で18時間焼成することで、表面にタングステン化合物を付着させた $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムを得た。

[0013] 次に、上記正極活物質100質量部に、炭素導電剤としてのアセチレンブラック1質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン0.9質量部とを混合し、更に、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）を適量加えることにより正極合剤スラリーを調製した。その後、この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥した後、圧延ローラーにより圧延し、正極集電体の両面に形成された正極合剤層の充填密度を 3.65 g/cm^3 にした。更に、正極集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極板を作製した。

[0014] 〔負極板の作製〕

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

[0015] 〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）とジメチルカーボネート（DMC）を、25℃で2：2：6の体積比で混合した混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1.3モル／リットルの濃度になるように溶解した。さらにビニレンカーボネート（VC）を電解液全量に対して2質量%添加し溶解させて、非水電解液を調製した。

[0016] 〔電池の作製〕

偏平状の巻取り体の作製には、上記正極板を1枚、上記負極板を1枚、ポリエチレン製微多孔膜の表面にアミド結合をもつ高分子化合物として、アラミド層を形成したセパレータを1枚用いた。まず、正極板16と負極板17とをセパレータ18（図2B参照）を介して互いに絶縁した状態に対向させ、図1に示したように、正極タブ11、負極タブ12共に最外周側となるようにして、円柱型の巻き芯で渦巻き状に巻回した後、巻き芯を引き抜いて巻回電極体を作製した後、押し潰して、偏平状の巻取り体13を得た。このとき、セパレータ表面のアラミド層は正極活物質と対向させた。この偏平状の巻取り体13は、正極板16と負極板17とがセパレータ18を介して積層された構造を有している。

[0017] このようにして作製された偏平状の巻取り体13及び上述の非水電解液を、アルゴン雰囲気下のグローボックス中にて、アルミニウムラミネート製の外装体14内に挿入し、図2A及び図2Bに示される構造を有する、厚さ $d = 3.6\text{ mm}$ 、幅 3.5 cm 、長さ 6.2 cm のラミネート形非水電解質二次電池10を作製した。このラミネート形非水電解質二次電池10は、正極板16、正極タブ11、負極板17、負極タブ12、アルミニウムラミネート材の外装体14、アルミニウムラミネート材の端部同士をヒートシールした閉口部15を有しており、非水電解液及び偏平状の巻取り体13はアルミニウムラミネート材の外装体14内に封入されている。

[0018] 次に、ラミネート形非水電解質二次電池10を、図示省略した加圧用治具を用いて、厚さ方向、すなわち正極板16、負極板17及びセパレータ18の積層方向（図2Bにおける矢印方向）に対して 0.088 MPa （ 0.9 kgf/cm^2 ）の圧力（構成圧）がかかるようにし、実験例1の偏平形非水電解質二次電池を得た。このようにして作製したセルを実験例1の電池と称する。

[0019] （実験例2）

$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるニッケルコバルトアルミニ

ウム酸リチウムの表面にタングステン化合物を付着させなかったこと以外は、上記実験例 1 と同様にセルを作製した。作製したセルを実験例 2 の電池と称する。

[0020] (実験例 3)

正極に対向するセパレータの面にアラミド層がないこと以外は、上記実験例 1 と同様にセルを作製した。作製したセルを実験例 3 の電池と称する。

[0021] (実験例 4)

$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にタングステン化合物を付着させなかったことと、正極に対向するセパレータの面にアラミド層がないこと以外は、上記実験例 1 と同様にセルを作製した。作製したセルを実験例 4 の電池とする。

[0022] (実験)

〔定格容量の測定〕

上述のようにして作製された実験例 1 ～ 4 の電池を、それぞれ 25℃ の温度条件下において、 $0.5 \text{ l} \cdot \text{t}$ (472 mA) の電流で 4.2 V まで定電流充電を行い、4.2 V の定電圧で電流密度が $0.05 \text{ l} \cdot \text{t}$ になるまで定電圧充電を行った後、 $1 \text{ l} \cdot \text{t}$ (945 mA) の電流で 2.5 V まで定電流放電を行った。

[0023] 〔抵抗値の測定〕

次に、AC ミリオームハイテスタ 3560 (日置電機株式会社製) を用いて、交流 4 端子法で 1 kHz の抵抗値を測定した。実験例 4 の電池の抵抗値を 100% とした場合に対する、実験例 1 ～ 3 の電池の抵抗の相対値を求めた。その結果を表 1 に示した。

[0024]

[表1]

	W	アラミドコート	電池抵抗値
実験例 1	あり	あり	92%
実験例 2	なし	あり	100%
実験例 3	あり	なし	99%
実験例 4	なし	なし	100%

[0025] 上記表 1 から明らかなように、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にタングステン化合物が付着する場合、セパレータにアラミド層を持つ実験例 1 の電池は、アラミド層のないセパレータを用いた実験例 2 に対して、電子抵抗が低減している。一方、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面に化合物が付着しない場合、セパレータにアラミド層をもつ実験例 2 とアラミド層を持たない実験例 4 の電子抵抗は同等である。このことから、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面に化合物が付着し、かつセパレータの表面にアラミド層が存在するときのみ特異的に電子抵抗値が抑制されることがわかる。

[0026] [第 2 実験例]

(実験例 5)

セパレータ表面のアラミド層が負極側に対向したこと以外、上記実験例 1 と同様にしてセルを作製した。作製したセルを実験例 5 の電池と称する。

[0027] (実験例 6)

$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面に化合物を付着させなかったこと以外、上記実験例 5 と同様にしてセルを作製した。作製したセルを実験例 6 の電池とする。

[0028] (実験)

[定格容量の測定]

上述のようにして作製された実験例 1 ～ 4 の電池を、それぞれ 25℃ の温

度条件下において、 $0.5 \text{ l} \cdot \text{t}$ (472 mA) の電流で 4.2 V まで定電流充電を行い、 4.2 V の定電圧で電流密度が $0.05 \text{ l} \cdot \text{t}$ になるまで定電圧充電を行った後、 $1 \text{ l} \cdot \text{t}$ (945 mA) の電流で 2.5 V まで定電流放電を行った。

[0029] [抵抗値の測定]

A C ミリオームハイテスタ 3560 (日置電機株式会社製) を用いて、交流 4 端子法で 1 kHz の抵抗値を測定した。実験例 4 の電池の抵抗値を 100% とした場合に対する、実験例 1～3 の電池の抵抗の相対値を求めた。その結果を表 2 に示した。

[0030] [表2]

	W	アラミドコート		電池抵抗値
		正極側	負極側	
実験例 1	あり	あり	なし	92%
実験例 5	あり	なし	あり	87%
実験例 6	あり	なし	なし	100%

[0031] 上記表 2 から明らかなように、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面に化合物が付着する場合、セパレータのアラミド層が正極と対向している実験例 1 の電池、及び負極と対向している実験例 5 の電池は、アラミド層のないセパレータを用いた実験例 6 に対して、電子抵抗が低減している。このことから、セパレータの表面のアラミド層が付着し、かつニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム表面の化合物が付着した場合にのみ特異的に電子抵抗値が抑制されることがわかる。

[0032] このような結果が得られた理由は定かではないが、以下に述べるとおりのものと考えられる。リチウムニッケル含有遷移金属酸化物表面にタングステン化合物が存在すると、充電状態にて酸化物表面でニッケルに由来する被膜の生成が抑制できるが、同時に電解液が反応して生成した分解物が、セパレータ中に移動し堆積して目詰まりする。しかし、セパレータ表面にアミド結合が存在すると、その分解物がアミド結合部で反応吸着されるため、セパレ

ータの目詰まりが抑制される。従って、電池の抵抗が上昇しない。このように、正極活物質表面のタングステン化合物とセパレータ表面にアミド結合を有するものを用いたときに初めて得られる効果である。一方、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物表面にタングステン化合物が存在しない場合、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物表面でニッケルに由来する被膜の抵抗が大きくなりすぎて、電池の抵抗上昇を抑制できない。また、タングステン化合物が存在しない場合、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物表面で生じる電解液の分解物の状態が変化するため、セパレータ表面でアミド結合の有無に関係なく堆積物の影響がほとんどないため、電池の抵抗は大幅に増加しない。リチウムニッケル含有遷移金属酸化物表面にタングステン化合物が存在しているが、セパレータ表面にアミド結合が存在しない場合は、先に示したように、タングステン化合物の影響で生成した分解物がセパレータ中に堆積して目詰まりして、電池の抵抗が上昇する。

[0033] なお、第1、2実験例では、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物がニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの場合について述べたが、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物としては、ニッケル以外の遷移金属が存在しても、同様の効果を奏する。

[0034] 本発明の一形態は、一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ （ただし、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < x < 1$ 、MはCo、Mn、Alから選択される少なくとも1種の元素）で表わされるリチウムニッケル含有遷移金属酸化物の表面に周期律表第6族元素の化合物を付着されていればよい。上記の周期律表第6族元素としては、タングステン、モリブデンであることがより好ましい。この理由は、タングステン、モリブデンは、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物への抵抗被膜の生成抑制効果が高いからである。この効果は、タングステン化合物が付着した場合に顕著に現れる。

[0035] 上記の周期律表第6族元素の化合物は、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物の表面に付着すればよく、化合物の状態は特に規定されない。このため、酸化物、ホウ化物、炭化物、ケイ化物、硫化物、塩化物でもよい。具体的

には、酸化タングステン、タングステン酸リチウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸マグネシウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸銀、ホウ化タングステン、炭化タングステン、ケイ化タングステン、硫化タングステン、塩化タングステン、酸化モリブデン、モリブデン酸リチウム、モリブデン酸ナトリウム、炭化モリブデン、塩化モリブデンなどが挙げられる。

[0036] 周期律表第6族元素の化合物の平均粒子径は1 nm以上5000 nm以下であることが好ましい。周期律表第6族元素の化合物の平均粒子径が5000 nmを超えると、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の粒径に対する第6族元素の化合物の粒径が大きくなり過ぎるために、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物粒子の表面が上記の周期律表第6族元素の化合物によって緻密に覆われなくなる。このため、活物質表面でのリチウムの挿入脱離を阻害し、出力特性が低下する。

[0037] 一方、周期律表第6族元素の化合物の平均粒子径が1 nm未満になると、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物の粒子表面を周期律表第6族元素の化合物によって緻密に覆われ過ぎるため、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物の粒子表面におけるリチウムイオンの吸蔵、放出性能が低下して、出力特性が低下する。このようなことを考慮すれば、周期律表第6族元素の化合物の平均粒径は、10 nm以上3000 nm以下であることが、より好ましい。

[0038] 周期律表第6族元素をリチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着させる方法に特に制限はなく、具体的には、リチウム化合物、遷移金属酸化物と一緒に周期律表第6族元素の化合物を混合して焼成する方法、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物と周期律表第6族元素の塩を溶解した水溶液を混合する方法、正極スラリー作製時に周期律表第6族元素の化合物を投入する方法などが挙げられる。プロセス面を考慮した場合、リチウム化合物、遷移金属酸化物と一緒に周期律表第6族元素の化合物を混合して焼成する方法や正極スラリー作製時に第6族元素の化合物を投入する方法がより好ましい。

[0039] リチウム含有遷移金属酸化物におけるリチウムを除く金属の総モル量に対する周期律表第6族元素の割合は、0.01モル%以上2.0モル%以下であることが好ましい。該割合が0.01モル%未満になると、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物の表面に周期律表第6族元素が十分に付着していないため前記の効果が発揮されないことがある。一方、該割合が2.0モル%を超えると、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物の粒子表面におけるリチウムイオン透過性が低くなって、出力特性が低下することがある。

[0040] なお、上述のリチウムニッケル含有遷移金属酸化物は、マグネシウム、アルミニウム、チタン、クロム、バナジウム、鉄、銅、亜鉛、ニオブ、モリブデン、ジルコニウム、錫、タングステン、ナトリウム及びカリウムからなる群から選ばれた少なくとも一種をさらに含んでも良く、その中でもアルミニウムを含んでいることが好ましい。好ましく用いられるリチウムニッケル含有遷移金属酸化物の具体例としては、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等が挙げられる。より好ましくは、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムやニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムが挙げられる。また、リチウム含有遷移金属酸化物は、酸素の一部がフッ素などにより置換されたものでもよい。

[0041] 本発明の作用は、セパレータの目詰まりの抑制とリチウムニッケル含有遷移金属酸化物の表面に周期律表第6族元素の化合物が付着することで、ニッケルに由来する抵抗被膜の生成が抑制できるものであり、リチウムニッケル含有遷移金属酸化物のニッケル組成が高いほど、より高い効果が得られる。このため、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Alから選択される少なくとも1種類以上の元素)において、xの範囲は $0 < x < 1$ が好ましく、 $0 < x < 0.5$ がより好ましく、 $0 < x < 0.2$ がさらに好ましい。

[0042] (その他の事項)

非水電解質の溶媒は特に限定するものではなく、非水電解質二次電池に従

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

[0043] また、非水電解質の非水系溶媒としてイオン性液体を用いることもでき、この場合、カチオン種、アニオン種については特に限定されるものではないが、低粘度、電気化学的安定性、疎水性の観点から、カチオンとしては、ピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、4級アンモニウムカチオンを、アニオンとしては、フッ素含有イミド系アニオンを用いた組合せが特に好ましい。

[0044] 更に、上記の非水電解質に用いる溶質としても、従来から非水電解質二次電池において一般に使用されている公知のリチウム塩を用いることができる。そして、このようなりチウム塩としては、P、B、F、O、S、N、C I の中の一種類以上の元素を含むリチウム塩を用いることができ、具体的には

、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 等のリチウム塩及びこれらの混合物を用いることができる。特に、非水電解質二次電池における高率充放電特性を高めるためには、 LiPF_6 を用いることが好ましい。

[0045] また、溶質としては、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩を用いることもできる。このオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩としては、 LiBOB 〔リチウムビスオキサラトボレート〕の他、中心原子に $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が配位したアニオンを有するリチウム塩、例えば、 $\text{Li}[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_x\text{R}_y]$ （式中、Mは遷移金属、周期律表のIIIb族、IVb族、Vb族から選択される元素、Rはハロゲン、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基から選択される基、 x は正の整数、 y は0又は正の整数である。）で表わされるものを用いることができる。具体的には、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 等がある。但し、高温環境下においても負極の表面に安定な被膜を形成するためには、 LiBOB を用いることが最も好ましい。尚、上記溶質は、単独で用いるのみならず、2種以上を混合して用いても良い。また、溶質の濃度は特に限定されないが、非水電解液1リットル当たり0.8～1.7モルであることが望ましい。更に、大電流での放電を必要とする用途では、上記溶質の濃度が非水電解液1リットル当たり1.0～1.6モルであることが望ましい。

[0046] 負極活物質としては、リチウムを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、例えば、炭素材料や、リチウムと合金化する金属或いは合金材料や、金属酸化物等を用いることができる。なお、材料コストの観点からは、負極活物質に炭素材料を用いることが好ましく、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維(MCF)、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、コークス、ハードカーボン等を用いることができる。特に、高率充放電特性を向上させる観点からは、負極活物質として、黒鉛材料を低結晶性炭素で被覆した炭素材料を用いることが好ましい。

[0047] セパレータとしては、表面にアミド結合を持つ層が配置される必要がある。アミド結合をもつ樹脂としては、例えばアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、アクリルアミド、ポリ-N-ビニルアセトアミド、ポリアミド、ヒドロキシアルキルアミド、ポリエーテルイミド、などを挙げることができる。中でもアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドについては、電解液保持力の高い多孔質樹脂層を形成できる観点から好ましい。

[0048] また、上記セパレータは、アミド結合を持つ層が配置されていれば、不飽和結合を持つ単層セパレータでもよく、不飽和結合を持たない層が含まれた積層セパレータであってもよい。好ましくは、不飽和結合を持たないと不飽和結合をもつ樹脂の積層したセパレータである。なお、不飽和結合を持たない樹脂として、具体的には、ポリエチレンやポリプロピレン樹脂が挙げられる。

[0049] 上記、ポリエチレン樹脂およびポリプロピレン樹脂の孔径は、イオン伝導性と機械的強度を両立させる観点から、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0050] アミド結合を含む樹脂層の空隙率は、リチウムイオンが十分移動できる観点から、 $20 \sim 70\%$ であることが好ましい。

[0051] 上述したセパレータの総厚みは、特に限定されないが、各種安全性や電池特性、さらには電池設計容量を総合的に勘案すれば、 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明の一形態は、例えば携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等の移動情報端末の駆動電源や、電気自動車、HEVや電動工具といった高出力向けの駆動電源や、蓄電関連の電源に展開が期待できる。

符号の説明

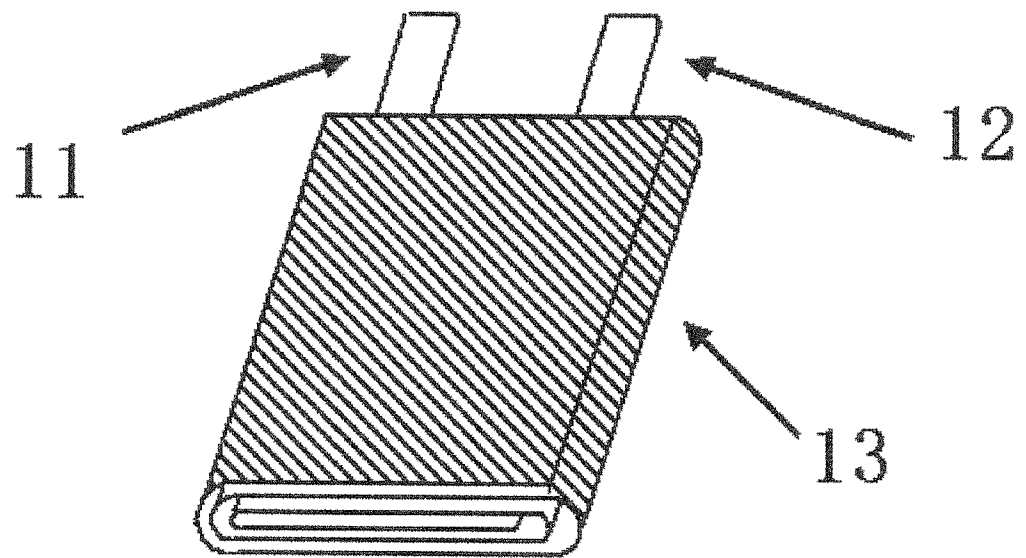
[0053]	10…ラミネート形非水電解質二次電池	11…正極タブ
	12…負極タブ	13…偏平状の巻取り体
	15…閉口部	16…正極板
		17…負極板

18…セパレータ

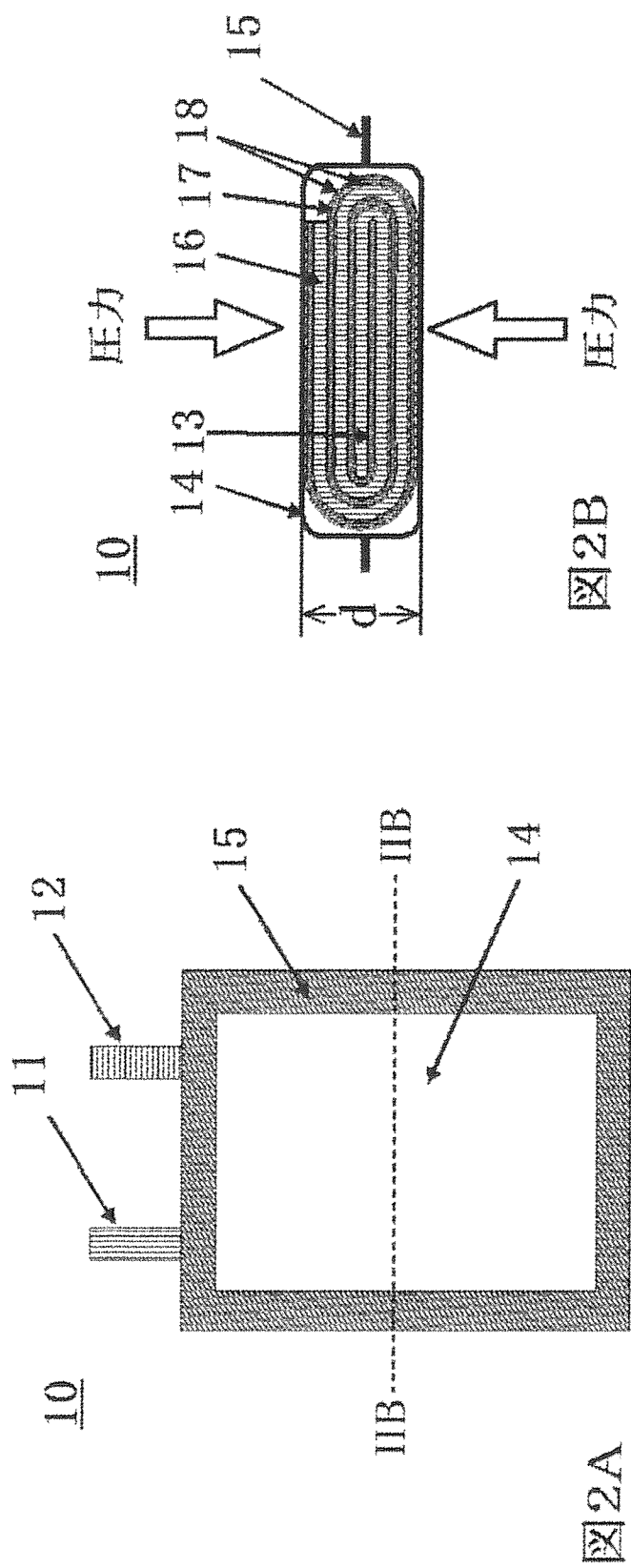
請求の範囲

- [請求項1] 正極と負極とセパレータと非水電解質を有する非水電解質二次電池において、
- 上記正極は、表面に周期律表第6族元素を含む化合物が付着したりチウムニッケル含有遷移金属酸化物を備え、
- 上記セパレータの表面はアミド結合をもつ高分子化合物を備える、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 上記リチウムニッケル含有遷移金属酸化物が一般式 $Li_aNi_{1-x}M_{1-x}O_2$ (ただし、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < x < 1$ 、MはCo、Mn、Alから選択される少なくとも1種の元素) で表わされる、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 上記リチウムニッケル含有遷移金属酸化物の表面に付着した周期律表第6族元素が、モリブデン、タングステンである、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] 上記リチウムニッケル含有遷移金属酸化物の表面に付着した周期律表第6族元素が、タングステンである、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。
- [請求項5] 上記リチウムニッケル含有遷移金属酸化物の表面に付着した周期律表第6族元素の付着量がリチウムニッケル含有遷移金属酸化物に対して0.01モル%以上2.0モル%以下である、請求項1から4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 上記セパレータの表面にはアラミド層が存在している、請求項1から5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/058(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(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, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 Y	WO 2007/072596 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraphs [0111] to [0115] & US 2006/0141341 A1 & EP 1819008 A1 & KR 10-2007-0088678 A & CN 101069305 A	1-3, 5, 6 1-4, 6
X Y	WO 2013/145846 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims 1, 2, 6, 7, 13; paragraphs [0022], [0038], [0040] to [0076] (Family: none)	1-6 1-4, 6

☒ 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
23 February 2015 (23.02.15)

Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006196

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/132797 A1 (Panasonic Corp.), 06 November 2008 (06.11.2008), paragraphs [0029] to [0032], [0100] to [0102], [0111] to [0226] & JP 2008-269928 A & US 2010/0119932 A1 & EP 2157655 A1 & CN 101669246 A & KR 10-2010-0017115 A	1-6 1-4, 6
Y	JP 2013-206793 A (GS Yuasa International Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), paragraphs [0027], [0030] to [0034], [0041] & US 2013/0183580 A1 & EP 2615682 A1	1-4, 6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/058(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i,
H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(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（I P C））

Int.Cl. H01M10/058, H01M2/16, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 Y	WO 2007/072596 A1（松下電器産業株式会社）2007.06.28, 【0 1 1 1】 - 【0 1 1 5】 & US 2006/0141341 A1 & EP 1819008 A1 & KR 10-2007-0088678 A & CN 101069305 A	1-3, 5, 6 1-4, 6
X Y	WO 2013/145846 A1（三洋電機株式会社）2013.10.03, 【請求項 1】、 【請求項 2】、【請求項 6】、【請求項 7】、【請求項 1 3】、【0 0 2 2】、 【0 0 3 8】、【0 0 4 0】 - 【0 0 7 6】（ファミリーなし）	1-6 1-4, 6
X	WO 2008/132797 A1（パナソニック株式会社）2008.11.06, 【0 0 2	1-6

☒ 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

2 3 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

瀧 恭子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 5 5 9

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	9】－【0032】、【0100】－【0102】、【0111】－【0226】 & JP 2008-269928 A & US 2010/0119932 A1 & EP 2157655 A1 & CN 101669246 A & KR 10-2010-0017115 A	1-4, 6
Y	JP 2013-206793 A (株式会社G S ユアサ) 2013.10.07, 【0027】、【0030】－【0034】、【0041】 & US 2013/0183580 A1 & EP 2615682 A1	1-4, 6