

(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3月19日(19.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/037522 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 2/26 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073438
- (22) 国際出願日: 2014年9月5日(05.09.2014)
- (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 2013-187940 2013年9月11日(11.09.2013) JP
- (71) 出願人: 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 三木 健(MIKI, Takeshi); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 細谷 陽明(HOSOYA, Kiyoharu); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 石澤 政嗣(ISHIZAWA, Seiji); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 中井 敏浩(NAKAI, Toshihiro); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 三輪 鐵雄, 外(MIWA, Tetsuo et al.); 〒5420086 大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番15号 三栄心斎橋ビル 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 SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水二次電池

(57) Abstract: This invention provides a nonaqueous secondary battery that exhibits good quick-charge characteristics, charging/discharging cycle characteristics, and storage characteristics. Said nonaqueous secondary battery contains either a layered electrode body in which a positive electrode and a negative electrode are layered together with a separator interposed therebetween or a rolled-up electrode body containing a plurality of positive-electrode current-collecting tabs and a plurality of negative-electrode current-collecting tabs. The aforementioned positive electrode has a positive-electrode-mixture layer that contains a lithium-containing complex oxide that contains nickel, cobalt, and manganese. The density of said positive-electrode-mixture layer is at most 3.25 g/cm³. The abovementioned negative electrode has a negative-electrode-mixture layer that contains graphite. The density of said negative-electrode-mixture layer is at most 1.55 g/cm³. The battery contains a liquid electrolyte that contains a nonaqueous solvent comprising ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate. Letting the total volume of said liquid electrolyte be 10, the volume of ethylene carbonate is between 2.5 and 3.5, inclusive; the volume of ethyl methyl carbonate is between 6.5 and 7.5, inclusive; and the sum of the volume of ethylene carbonate and the volume of ethyl methyl carbonate is at least 9.5.

(57) 要約: 急速充電特性、充放電サイクル特性および貯蔵特性が良好な非水二次電池を提供する。正極と負極とをセパレータを介在させつつ積層した積層電極体、または複数の正極集電タブと複数の負極集電タブとを有する巻回電極体を有し、正極はNi、CoおよびMnを含有するリチウム含有複合酸化物を含有する正極合剤層を有し、正極合剤層は密度が3.25 g/cm³以下であり、負極は黒鉛を含有する負極合剤層を有し、負極合剤層は密度が1.55 g/cm³以下であり、非水溶媒としてエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含有し、非水溶媒全量を体積基準で10としたとき、エチレンカーボネートの量が2.5~3.5でエチルメチルカーボネートの量が6.5~7.5であり、エチレンカーボネートの量とエチルメチルカーボネートの量との合計が9.5以上である電解液を有する非水二次電池である。

WO 2015/037522 A1

明 細 書

発明の名称：非水二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、急速充電特性、充放電サイクル特性および貯蔵特性が良好な非水二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの非水二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。

[0003] ところで、携帯電話などの電源として用いられる非水二次電池には、高容量化や貯蔵特性の改善、充放電サイクル特性の改善と共に、利便性に優れることが望まれており、例えば、容量が消費された状態の電池を短時間で再び使用できるような充電状態にし得るように、優れた急速充電特性を備えることが求められている。

[0004] 非水二次電池の急速充電特性を高める技術としては、例えば、特許文献1に、正極、負極およびセパレータで構成される巻回電極体を複数個、同一の電池外装体内に並べて配置し、各巻回電極体中の正極および負極における集電体の厚みと活物質含有層の厚みとを特定値とする技術が開示されている。

[0005] 非水二次電池の急速充電特性の向上を図るに当たっては、正極および負極の合剤層（活物質含有層）を薄くすることが有利であるが、このような正極および負極を用いた場合、電池内への活物質の量が少なくなってしまうことから、実用的な容量を確保することが困難である。しかしながら、特許文献1に記載の技術によれば、正極および負極の合剤層の厚みを急速充電特性の向上に有利となるように制限しても、実用的な容量を確保し、更に安全性にも優れた非水二次電池を提供することができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-277990号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、特許文献1に記載の技術とは異なる手法によって、急速充電特性、充放電サイクル特性および貯蔵特性が良好な非水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

[0008] 前記目的を達成し得た本発明の非水二次電池は、正極、負極およびセパレータを有する電極体、並びに非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液を備えたものであって、前記電極体は、前記正極と前記負極とを、前記セパレータを介在させつつ積層した積層電極体、または、前記正極と前記負極とを、前記セパレータを介して渦巻状に巻回してなり、かつ前記電極体の一方の端面において前記正極から突出した複数の正極集電タブと、前記電極体の一方の端面において前記負極から突出した複数の負極集電タブとを備えた巻回電極体であり、前記正極は、下記一般組成式(1)



〔前記一般組成式(1)中、 $-0.15 \leq y \leq 0.15$ であり、かつ、Mは、少なくともNi、CoおよびMnを含む3種以上の元素群を表し、Mを構成する各元素中で、Ni、CoおよびMnの割合(mol%)を、それぞれa、bおよびcとしたときに、 $25 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 35$ 、 $5 \leq c \leq 35$ および $10 \leq b + c \leq 70$ である。〕で表されるリチウム含有複合酸化物を含有する正極合剤層を有しており、前記正極合剤層は、密度が 3.25 g/cm^3 以下であり、前記負極は、黒鉛を含有する負極合剤層を有しており、前記負極合剤層は、密度が 1.55 g/cm^3 以下であり、前記電解液は、前記非水溶媒としてエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含有しており、非水溶媒全量を体積基準で10としたとき、エチレンカーボネートの量が2.5～3.5で、エチルメチルカーボネートの量が6.5～7.5であり、かつエチレンカーボネートの量とエチルメチルカーボネート

の量との合計が9.5以上であることを特徴とするものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、急速充電特性、充放電サイクル特性および貯蔵特性が良好な非水二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の非水二次電池に係る巻回電極体の一例を模式的に表す斜視図である。

[図2]本発明の非水二次電池の一例を模式的に表す平面図である。

[図3]図2のI-I線断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 一般的な電極反応においては、電極面積あたりの充放電電流が小さくなり、かつ電極の合剤層が薄くなると反応速度が向上することが知られており、特に電極の合剤層が厚くなると反応性の低下が顕著となる。よって、非水二次電池の急速充電特性を高めるには、電極の合剤層を薄くすることが通常である。

[0012] 本発明では、正極、負極およびセパレータで構成される電極体の構造、正極活物質、正負極の合剤層の密度、および電解液に係る非水溶媒の組成を最適化することで、正負極の合剤層を、通常の非水二次電池と同等程度としても、常温下、高温下、低温下のいずれにおいても優れた急速充電特性を発揮でき、かつ充放電サイクル特性および貯蔵特性も良好な非水二次電池の提供を可能とした。

[0013] 本明細書でいう「急速充電特性」とは、0～50℃の環境下において、4C（15分）以上の電流値での定電流充電で、電池の設計容量の70%以上の容量を充電できる特性を意味している。

[0014] 本発明の非水二次電池に係る正極は、活物質を含有する正極合剤層を有するものであり、例えば、正極合剤層が、集電体の片面または両面に形成されたものである。

[0015] 正極活物質には、前記一般組成式（1）で表されるリチウム含有複合酸化

物を使用する。前記一般組成式（１）で表されるリチウム含有複合酸化物は、充電時の作動電圧が低く、電池の急速充電特性を高める上で有利に作用する。また、前記一般組成式（１）で表されるリチウム含有複合酸化物は、熱安定性や高電位状態での安定性が高く、これを使用することで非水二次電池の安全性や各種電池特性を高めることができる。

[0016] 前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）における元素群Mの全元素数を100mol%としたとき、Niの割合aは、リチウム含有複合酸化物の容量向上を図る観点から、25mol%以上であり、48mol%以上であることが好ましい。ただし、元素群M中のNiの割合が多すぎると、例えば、CoやMnの量が減って、これらによる効果が小さくなる虞がある。よって、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）における元素群Mの全元素数を100mol%としたとき、Niの割合aは、90mol%以下であり、70mol%以下であることが好ましく、52mol%以下であることがより好ましい。

[0017] また、Coは前記リチウム含有複合酸化物の容量に寄与し、正極合剤層における充填密度向上にも作用する一方で、多すぎるとコスト増大や安全性低下を引き起こす虞もある。よって、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）における元素群Mの全元素数を100mol%としたとき、Coの割合bは、5mol%以上（好ましくは18mol%以上）35mol%以下（好ましくは22mol%以下）である。

[0018] また、前記リチウム含有複合酸化物においては、前記一般組成式（１）における元素群Mの全元素数を100mol%としたとき、Mnの割合cは、5mol%以上（好ましくは28mol%以上）35mol%以下（好ましくは32mol%以下）である。前記リチウム含有複合酸化物に前記のような量でMnを含有させ、結晶格子中に必ずMnを存在させることによって、前記リチウム含有複合酸化物の熱的安定性を高めることができ、より安全性の高い電池を構成することが可能となる。

[0019] 更に、前記リチウム含有複合酸化物において、Coを含有させることによ

って、電池の充放電でのLiのドーピングおよび脱ドーピングに伴うMnの価数変動を抑制し、Mnの平均価数を4価近傍の値に安定させ、充放電の可逆性をより高めることができる。よって、このようなりチウム含有複合酸化物を使用することで、より充放電サイクル特性に優れた電池を構成することが可能となる。

[0020] また、前記リチウム含有複合酸化物において、CoとMnとを併用することによる前記の効果を良好に確保する観点から、前記一般組成式(1)における元素群Mの全元素数を100mol%としたとき、Coの割合bとMnの割合cとの和b+cは、10mol%以上70mol%以下（好ましくは50mol%以下）である。

[0021] なお、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式(1)における元素群Mは、Ni、CoおよびMn以外の元素を含んでいてもよく、例えば、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg、Ag、Tl、Nb、B、P、Zr、Ca、Sr、Baなどの元素を含んでいても構わない。ただし、前記リチウム含有複合酸化物において、Ni、CoおよびMnを含有させることによる前記の効果を十分に得るためには、元素群Mの全元素数を100mol%としたときの、Ni、CoおよびMn以外の元素の割合(mol%)の合計をfで表すと、fは、15mol%以下であることが好ましく、3mol%以下であることがより好ましい。

[0022] 例えば、前記リチウム含有複合酸化物において、結晶格子中にAlを存在させると、リチウム含有複合酸化物の結晶構造を安定化させることができ、その熱的安定性を向上させ得るため、より安全性の高い非水二次電池を構成することが可能となる。また、Alがリチウム含有複合酸化物粒子の粒界や表面に存在することで、その経時安定性や電解液との副反応を抑制することができ、より長寿命の非水二次電池を構成することが可能となる。

[0023] ただし、Alは充放電容量に関与することができないため、前記リチウム含有複合酸化物中の含有量を多くすると、容量低下を引き起こす虞がある。よって、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において

、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Alの割合は10mol%以下であることが好ましい。なお、Alを含有させることによる前記の効果をより良好に確保するには、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Alの割合は0.02mol%以上であることが好ましい。

[0024] 前記リチウム含有複合酸化物において、結晶格子中にMgを存在させると、リチウム含有複合酸化物の結晶構造を安定化させることができ、その熱的安定性を向上させ得るため、より安全性の高い非水二次電池を構成することが可能となる。また、非水二次電池の充放電でのLiのドーピングおよび脱ドーピングによって前記リチウム含有複合酸化物の相転移が起こる際、MgがLiサイトに転位することによって不可逆反応を緩和し、前記リチウム含有複合酸化物の結晶構造の可逆性を高めることができるため、より充放電サイクル寿命の長い非水二次電池を構成することができるようになる。特に、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、 $1+y<0$ として、リチウム含有複合酸化物をLi欠損な結晶構造とした場合には、Liの代わりにMgがLiサイトに入る形でリチウム含有複合酸化物を形成し、安定な化合物とすることができる。

[0025] ただし、Mgは充放電容量への関与が小さいため、前記リチウム含有複合酸化物中の含有量を多くすると、容量低下を引き起こす虞がある。よって、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Mgの割合は10mol%以下であることが好ましい。なお、Mgを含有させることによる前記の効果をより良好に確保するには、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Mgの割合は0.02mol%以上であることが好ましい。

[0026] 前記リチウム含有複合酸化物において粒子中にTiを含有させると、LiNiO₂型の結晶構造において、酸素欠損などの結晶の欠陥部に配置されて結晶構造を安定化させるため、前記リチウム含有複合酸化物の反応の可逆性が

高まり、より充放電サイクル特性に優れた非水二次電池を構成できるようになる。前記の効果を良好に確保するためには、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）において、元素群Mの全元素数を１００mol％としたときに、Tiの割合は、０．０１mol％以上であることが好ましく、０．１mol％以上とすることがより好ましい。ただし、Tiの含有量が多くなると、Tiは充放電に関与しないために容量低下を引き起こしたり、 Li_2TiO_3 などの異相を形成しやすくなったりして、特性低下を招く虞がある。よって、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）において、元素群Mの全元素数を１００mol％としたときに、Tiの割合は、１０mol％以下であることが好ましく、５mol％以下であることがより好ましく、２mol％以下であることが更に好ましい。

[0027] また、前記リチウム含有複合酸化物が、前記一般組成式（１）における元素群Mとして、Ge、Ca、Sr、Ba、B、ZrおよびGaより選ばれる少なくとも１種の元素M'を含有している場合には、それぞれ下記の効果を確保することができる点で好ましい。

[0028] 前記リチウム含有複合酸化物がGeを含有している場合には、Liが脱離した後の複合酸化物の結晶構造が安定化するため、充放電での反応の可逆性を高めることができ、より安全性が高く、また、より充放電サイクル特性に優れた非水二次電池を構成することが可能となる。特に、リチウム含有複合酸化物の粒子表面や粒界にGeが存在する場合には、界面でのLiの脱離・挿入における結晶構造の乱れが抑制され、充放電サイクル特性の向上に大きく寄与することができる。

[0029] また、前記リチウム含有複合酸化物がCa、Sr、Baなどのアルカリ土類金属を含有している場合には、一次粒子の成長が促進されて前記リチウム含有複合酸化物の結晶性が向上するため、活性点を低減することができ、正極合剤層を形成するための塗料（後述する正極合剤含有組成物）としたときの経時安定性が向上し、非水二次電池の有する電解液との不可逆な反応を抑制することができる。更に、これらの元素が、前記リチウム含有複合酸化物

の粒子表面や粒界に存在することで、電池内の CO_2 ガスをトラップできるため、より貯蔵性に優れ長寿命の非水二次電池を構成することが可能となる。特に、前記リチウム含有複合酸化物が Mn を含有する場合には、一次粒子が成長し難くなる傾向があるため、 Ca 、 Sr 、 Ba などのアルカリ土類金属の添加がより有効である。

[0030] 前記リチウム含有複合酸化物に B を含有させた場合にも、一次粒子の成長が促進されて前記リチウム含有複合酸化物の結晶性が向上するため、活性点を低減することができ、大気中の水分や、正極合剤層の形成に用いるバインダ、電池の有する電解液との不可逆な反応を抑制することができる。このため、正極合剤層を形成するための塗料としたときの経時安定性が向上し、電池内でのガス発生を抑制することができ、より貯蔵性に優れ長寿命の非水二次電池を構成することが可能となる。特に、前記リチウム含有複合酸化物のように Mn を含有するリチウム含有複合酸化物では、一次粒子が成長し難くなる傾向があるため、 B の添加がより有効である。

[0031] 前記リチウム含有複合酸化物に Zr を含有させた場合には、前記リチウム含有複合酸化物の粒子の粒界や表面に Zr が存在することにより、前記リチウム含有複合酸化物の電気化学特性を損なうことなく、その表面活性を抑制するため、より貯蔵性に優れ長寿命の非水二次電池を構成することが可能となる。

[0032] 前記リチウム含有複合酸化物に Ga を含有させた場合には、一次粒子の成長が促進されて前記リチウム含有複合酸化物の結晶性が向上するため、活性点を低減することができ、正極合剤層を形成するための塗料としたときの経時安定性が向上し、電解液との不可逆な反応を抑制することができる。また、前記リチウム含有複合酸化物の結晶構造内に Ga を固溶することにより、結晶格子の層間隔を拡張し、 Li の挿入および脱離による格子の膨張収縮の割合を低減することができる。このため、結晶構造の可逆性を高めることができ、より充放電サイクル寿命の高い非水二次電池を構成することが可能となる。特に、前記リチウム含有複合酸化物が Mn を含有する場合には、一次

粒子が成長し難くなる傾向があるため、Gaの添加がより有効である。

[0033] 前記Ge、Ca、Sr、Ba、B、ZrおよびGaより選ばれる元素M'の効果を得られやすくするためには、その割合は、元素群Mの全元素中で0.1mol%以上であることが好ましい。また、これら元素M'の元素群Mの全元素中における割合は、10mol%以下であることが好ましい。

[0034] 元素群MにおけるNi、CoおよびMn以外の元素は、前記リチウム含有複合酸化物中に均一に分布していてもよく、また、粒子表面などに偏析していてもよい。

[0035] また、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群M中のCoの割合bとMnの割合cとの関係が $b > c$ である場合には、前記リチウム含有複合酸化物の粒子の成長を促して、正極(その正極剤層)での充填密度が高く、より可逆性の高いリチウム含有複合酸化物とすることができ、かかる正極を用いた電池の容量の更なる向上が期待できる。

[0036] 他方、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群M中のCoの割合bとMnの割合cとの関係が $b \leq c$ である場合には、より熱安定性の高いリチウム含有複合酸化物とすることができ、これを用いた電池の安全性の更なる向上が期待できる。

[0037] 前記の組成を有するリチウム含有複合酸化物は、その真密度が4.55～4.95 g/cm³と大きな値になり、高い体積エネルギー密度を有する材料となる。なお、Mnを一定範囲で含むリチウム含有複合酸化物の真密度は、その組成により大きく変化するが、前記のような狭い組成範囲では構造が安定化され、均一性を高めることができるため、例えばLiCoO₂の真密度に近い大きな値となるものと考えられる。また、リチウム含有複合酸化物の質量当たりの容量を大きくすることができ、可逆性に優れた材料とすることができる。

[0038] 前記リチウム含有複合酸化物は、特に化学量論比に近い組成のときに、その真密度が大きくなるが、具体的には、前記一般組成式(1)において、 $0.15 \leq y \leq 0.15$ とすることが好ましく、yの値をこのように調整す

ることで、真密度および可逆性を高めることができる。 y は、 -0.05 以上 0.05 以下であることがより好ましく、この場合には、リチウム含有複合酸化物の真密度を 4.6 g/cm^3 以上と、より高い値にすることができる。

[0039] 正極活物質として使用するリチウム含有複合酸化物の組成分析は、ICP (Inductive Coupled Plasma) 法を用いて以下のように行うことができる。まず、測定対象となるリチウム含有複合酸化物を 0.2 g 採取して 100 mL 容器に入れる。その後、純水 5 mL 、王水 2 mL 、純水 10 mL を順に加えて加熱溶解し、冷却後、さらに 25 倍に希釈してICP (JARRELLASH社製「ICP-757」) にて組成を分析する (検量線法)。そして、この分析で得られた結果から、リチウム含有複合酸化物の組成式を導くことができる。

[0040] 前記一般組成式 (1) で表されるリチウム含有複合酸化物は、Li含有化合物 (水酸化リチウム・一水和物など)、Ni含有化合物 (硫酸ニッケルなど)、Co含有化合物 (硫酸コバルトなど)、Mn含有化合物 (硫酸マンガンなど)、および元素群Mに含まれるその他の元素を含有する化合物 (硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウムなど) を混合し、焼成するなどして製造することができる。また、より高い純度で前記リチウム含有複合酸化物を合成するには、元素群Mに含まれる複数の元素を含む複合化合物 (水酸化物、酸化物など) とLi含有化合物とを混合し、焼成することが好ましい。

[0041] 焼成条件は、例えば、 $800 \sim 1050^\circ\text{C}$ で $1 \sim 24$ 時間とすることができるが、一旦焼成温度よりも低い温度 (例えば、 $250 \sim 850^\circ\text{C}$) まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、その後に焼成温度まで昇温して反応を進行させることが好ましい。予備加熱の時間については特に制限はないが、通常、 $0.5 \sim 30$ 時間程度とすればよい。また、焼成時の雰囲気は、酸素を含む雰囲気 (すなわち、大気中)、不活性ガス (アルゴン、ヘリウム、窒素など) と酸素ガスとの混合雰囲気、酸素ガス雰囲気などとすることができるが、その際の酸素濃度 (体積基準) は、 15% 以上であ

ることが好ましく、18%以上であることが好ましい。

[0042] 本発明の非水二次電池においては、正極活物質に、前記一般組成式(1)で表されるリチウム含有複合酸化物のみを用いてもよく、前記一般組成式(1)で表されるリチウム含有複合酸化物と共に、その他の正極活物質を使用してもよい。

[0043] 前記一般組成式(1)で表されるリチウム含有複合酸化物と併用し得る他の正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物； LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 などのリチウムマンガン酸化物； LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物； LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ などのスピネル構造のリチウム含有複合酸化物； LiFePO_4 などのオリビン構造のリチウム含有複合酸化物；前記の酸化物を基本組成とし各種元素で置換した酸化物；などのリチウム含有複合酸化物などが挙げられ、これらのうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0044] なお、本発明の非水二次電池においては、正極活物質の全量中、前記一般組成式(1)で表されるリチウム含有複合酸化物の含有量を、85質量%以上とすることが好ましく、100質量%(すなわち、前記一般組成式(1)で表されるリチウム含有複合酸化物のみを使用する)とすることが特に好ましい。

[0045] 正極合剤層には、通常、正極活物質以外に、導電助剤およびバインダを含有させる。正極合剤層に係る導電助剤としては、例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などの黒鉛(黒鉛質炭素材料)；アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維；などの炭素材料などが挙げられる。また、正極合剤層に係るバインダには、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などを用いることができる。

[0046] 正極は、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどを、N-メチ

ルー 2-ピロリドン (NMP) や水などの溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の正極合剤含有組成物を調製し (ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい)、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理を施す工程を経て製造される。ただし、正極は、前記の製造方法で製造されたものに限定される訳ではなく、他の方法で製造したものであってもよい。

[0047] また、正極は、非水二次電池内の他の部材と電氣的に接続するための集電タブを有している。正極の集電タブは、例えば、集電体に正極合剤層を形成しない露出部を設けて、それを集電タブとして利用したり、集電体の露出部に、厚みが $50 \sim 300 \mu\text{m}$ の金属箔 (アルミニウム箔、ニッケル箔など) からなる集電タブを溶接したりして形成することができる。

[0048] 正極の集電体は、従来から知られているリチウムイオン二次電池の正極に使用されているものと同様のものが使用でき、例えば、厚みが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔が好ましい。

[0049] 正極合剤層の組成としては、例えば、正極活物質の量が $60 \sim 95$ 質量%であることが好ましく、バインダの量が $1 \sim 15$ 質量%であることが好ましく、導電助剤の量が $3 \sim 20$ 質量%であることが好ましい。

[0050] 正極合剤層の密度は、 3.25 g/cm^3 以下であり、 3.20 g/cm^3 以下であることが好ましい。正極合剤層の密度を前記のように制限することで、正極合剤層内にある程度の空隙を持たせて、電解液のパスラインを確保できるため、非水二次電池の急速充電特性および充放電サイクル特性を高めることが可能となる。

[0051] また、正極の容量低下を抑える観点からは、正極合剤層の密度は、 2.5 g/cm^3 以上であることが好ましく、 2.8 g/cm^3 以上であることがより好ましい。

[0052] 本明細書でいう合剤層 (正極合剤層および負極合剤層) の密度は、以下の方法により測定される値である。電極 (正極または負極) を所定面積に切り取り、その質量を最小目盛 0.1 mg の電子天秤を用いて測定し、集電体の

質量を差し引いて合剤層の質量を算出する。一方、電極の全厚を最小目盛 1 μm のマイクロメーターで 10 点測定し、これらの測定値から集電体の厚みを差し引いた値の平均値と、面積とから、合剤層の体積を算出する。そして、前記合剤層の質量を前記体積で割ることにより合剤層の密度を算出する。

[0053] 本発明の非水二次電池に係る負極は、活物質を含有する負極合剤層を有するものであり、例えば、負極合剤層が、集電体の片面または両面に形成されたものである。

[0054] 負極活物質には、天然黒鉛（鱗片状黒鉛）、人造黒鉛、膨張黒鉛などの黒鉛を使用する。

[0055] 負極活物質には、黒鉛のみを使用してもよいが、黒鉛と他の負極活物質とを併用してもよい。黒鉛と併用し得る他の負極活物質としては、例えば、ピッチを焼かして得られるコークスなどの易黒鉛化性炭素質材料；フルフリルアルコール樹脂（PFA）やポリパラフェニレン（PPP）およびフェノール樹脂を低温焼成して得られる非晶質炭素などの難黒鉛化性炭素質材料；などの炭素材料が挙げられる。また、炭素材料の他に、リチウムやリチウム含有化合物も負極活物質として黒鉛と併用することができる。リチウム含有化合物としては、Li-AI などのリチウム合金や、Si、Sn などのリチウムとの合金化が可能な元素を含む合金が挙げられる。更に Sn 酸化物や Si 酸化物などの酸化物系材料も黒鉛と併用することができる。

[0056] なお、本発明の非水二次電池においては、負極活物質の全量中、黒鉛の含有量を 80 質量%以上とすることが好ましい。

[0057] 負極合剤層には、通常、負極活物質以外にバインダを含有させる。負極合剤層に係るバインダとしては、正極合剤層に係るものとして先に例示した各種バインダと同じものが挙げられる。

[0058] また、負極合剤層には、必要に応じて導電助剤を含有させることもできる。負極合剤層に係る導電助剤としては、正極合剤層に係るものとして先に例示した各種導電助剤と同じものが挙げられる。

[0059] 負極は、例えば、負極活物質およびバインダ、更には必要に応じて導電助

剤などを、水やNMPなどの溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の負極合剤含有組成物を調製し（ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理を施す工程を経て製造される。ただし、負極は、前記の製造方法で製造されたものに限定される訳ではなく、他の方法で製造したものであってもよい。

[0060] また、負極は、非水二次電池内の他の部材と電氣的に接続するための集電タブを有している。負極の集電タブは、例えば、集電体に負極合剤層を形成しない露出部を設けて、それを集電タブとして利用したり、集電体の露出部に、厚みが50～300 μm の金属箔（ニッケル箔など）からなる集電タブを溶接したりして形成することができる。

[0061] 負極の集電体には、例えば、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはそれらの合金などからなる箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、網などを用い得るが、通常、厚みが5～30 μm の銅箔が好適に用いられる。

[0062] 負極合剤層の組成としては、例えば、負極活物質の含有量が70～99質量%であることが好ましく、バインダの含有量が1～30質量%であることが好ましい。また、導電助剤を使用する場合には、負極合剤層における導電助剤の含有量は、1～20質量%であることが好ましい。

[0063] 負極合剤層の密度は、1.55 g/cm^3 以下である。負極合剤層の密度を前記のように制限することで、負極合剤層内にある程度の空隙を持たせて、電解液のパスラインを確保できるため、非水二次電池の急速充電特性および充放電サイクル特性を高めることが可能となる。

[0064] また、負極の容量低下を抑える観点からは、負極合剤層の密度は、1.3 g/cm^3 以上であることが好ましい。

[0065] 本発明においては、正極合剤層および負極合剤層をある程度厚くしても優れた急速充電特性を確保できるが、正極合剤層または負極合剤層があまりに厚すぎると、電池の急速充電特性向上効果が小さくなる虞がある。よって、正極合剤層の厚みと負極合剤層の厚みとの和（電池内でセパレータを挟んで

対向している正極合剤層と負極合剤層との厚みの和)は $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、正極合剤層の厚みと負極合剤層の厚みとの和は、 $60\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0066] なお、正極合剤層の厚み(集電体の両面に正極合剤層が形成されている場合には、片面あたりの厚み)は $25\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、また、負極合剤層の厚み(集電体の両面に負極合剤層が形成されている場合には、片面あたりの厚み)は $35\sim 65\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0067] 前記の正極と前記の負極とは、セパレータを介して積層した積層体(積層電極体)や、この積層体を渦巻状に巻回した巻回体(巻回電極体)の形態で、本発明の非水二次電池に使用される。

[0068] 積層電極体の場合、複数枚の正極と複数枚の負極とを、複数枚のセパレータを介して積層して形成する方法が採用できる。また、この他にも、帯状のセパレータ(下側セパレータ)の片面上に一定間隔で正極を複数個配置し、各正極の上に、各正極の形状に合わせて切断したセパレータ(上側セパレータ)を載せ、上側セパレータの周縁部(正極の集電タブが引き出されていない部分の周縁部)を熱融着などして袋状としたセパレータの部分で各正極を包んだ後、下側セパレータの正極とは面していない箇所で、つづら折りに折り畳み、折り畳んだセパレータの、袋状の部分に正極を内包した箇所同士の間や最外部に負極を配置することで、積層電極体を形成することもできる。

[0069] 更に、下側セパレータに帯状のセパレータを使用すると共に、上側セパレータにも帯状のセパレータを使用し、下側セパレータの片面上に一定間隔で正極を複数個配置し、その正極配置面に上側セパレータを載せ、各正極の周縁部近傍(正極の集電タブが引き出されていない部分の周縁部近傍)で、下側セパレータと上側セパレータとを熱融着などして袋状としたセパレータの部分に各正極を包んだ後、下側セパレータおよび上側セパレータの正極とは面していない箇所で、つづら折りに折り畳み、折り畳んだセパレータの、袋状の部分に正極を内包した箇所同士の間や最外部に負極を配置することでも、積層電極体を形成することができる。

[0070] 本発明の非水二次電池に係る電極体が積層電極体の場合には、複数の正極や複数の負極を有する積層電極体の場合でも、各正極および各負極のそれぞれが集電タブを有しているために、一つの集電タブで集電を担う電極（正極および負極）の面積が比較的小さい。よって、積層電極体を有する電池の場合には、直流抵抗が小さくなるため、急速充電特性を高めることが可能となる。

[0071] 他方、巻回電極体の場合には、一方の端面において前記正極から突出した複数の正極集電タブと、電極体の一方の端面において前記負極から突出した複数の負極集電タブとを有するようにする。

[0072] 図 1 に、本発明の非水二次電池に係る巻回電極体の一例を模式的に表す斜視図を示す。巻回電極体 1 は、一方の端面（図中上側の端面）において正極から突出した複数の正極集電タブ 10 と、同端面において負極から突出した複数の負極集電タブ 20 とを有している。

[0073] 巻回電極体を構成する正極および負極は、通常、帯状の長尺のものが使用されるが、このような正極および負極が、それぞれ 1 つの集電タブしか有していない場合には、1 つの集電タブで集電を担う電極の面積が、積層電極体に係る電極の各集電タブに比べて大きく、直流抵抗が大きくなりやすい。よって、巻回電極体の場合には、これを構成する正極および負極に、それぞれ複数の集電タブを設けることで、電池の直流抵抗を小さくして、急速充電特性を向上させる。

[0074] 巻回電極体における正極の集電タブおよび負極の集電タブの数は、例えば、3 以上であればよく、また、それらの上限としては、巻回数の 2 倍とすればよい。

[0075] 本発明の非水二次電池に係るセパレータとしては、強度が十分で、かつ非水電解質を多く保持できるものがよく、厚さが 5 ～ 50 μm で開口率が 30 ～ 70 % の、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン製の微多孔膜を用いることができる。セパレータを構成する微多孔膜は、例えば、PE のみを使用したものや PP のみを使用したものであって

もよく、エチレン-プロピレン共重合体を含んでいてもよく、また、PE製の微多孔膜とPP製の微多孔膜との積層体であってもよい。

[0076] また、非水二次電池に係るセパレータには、融点が140℃以下の樹脂を主体とする多孔質層（I）と、150℃以下の温度で溶融しない樹脂または耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを主体として含む多孔質層（II）とから構成された積層型のセパレータを使用することができる。ここで、「融点」とはJIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される融解温度を意味し、「耐熱温度が150℃以上」とは、少なくとも150℃において軟化などの変形が見られないことを意味している。

[0077] 前記積層型のセパレータに係る多孔質層（I）は、主にシャットダウン機能を確保するためのものであり、非水二次電池が多孔質層（I）の主体となる成分である樹脂の融点以上に達したときには、多孔質層（I）に係る樹脂が溶融してセパレータの空孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制するシャットダウンを生じる。

[0078] 多孔質層（I）の主成分となる融点が140℃以下の樹脂としては、例えばPEが挙げられ、その形態としては、非水二次電池に用いられる微多孔膜や、不織布などの基材にPEの粒子を塗布したものが挙げられる。ここで、多孔質層（I）の全構成成分中において、主体となる融点が140℃以下の樹脂の体積は、50体積%以上であり、70体積%以上であることがより好ましい。多孔質層（I）を前記PEの微多孔膜で形成する場合は100体積%となる。

[0079] 前記積層型のセパレータに係る多孔質層（II）は、非水二次電池の内部温度が上昇した際にも正極と負極との直接の接触による短絡を防止する機能を備えたものであり、150℃以下の温度で溶融しない樹脂または耐熱温度が150℃以上の無機フィラーによって、その機能を確保している。すなわち、電池が高温となった場合には、喩え多孔質層（I）が収縮しても、収縮し難い多孔質層（II）によって、セパレータが熱収縮した場合に発生し得る正負

極の直接の接触による短絡を防止することができる。また、この耐熱性の多孔質層（II）がセパレータの骨格として作用するため、多孔質層（I）の熱収縮、すなわちセパレータ全体の熱収縮自体も抑制できる。

[0080] 多孔質層（II）を150℃以下の温度で溶融しない樹脂を主体として形成する場合、その形態としては、例えば、150℃以下の温度で溶融しない樹脂で形成された微多孔膜（例えば前述のPP製の電池用微多孔膜）を多孔質層（I）に積層させる形態、150℃以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子を含む多孔質層（II）形成用の組成物（塗液）を多孔質層（I）に塗布して、150℃以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子を含む多孔質層（II）を積層させる塗布積層型の形態が挙げられる。

[0081] 150℃以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子を構成する樹脂としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子；PP、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、アラミド、ポリアセタールなどの耐熱性高分子；が挙げられる。

[0082] 150℃以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子の平均粒子径は、例えば、0.01μm以上であることが好ましく、0.1μm以上であることがより好ましく、また、10μm以下であることが好ましく、2μm以下であることがより好ましい。

[0083] 本明細書でいう微粒子（150℃以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子、耐熱温度が150℃以上の無機フィラー）の平均粒子径は、レーザー散乱粒度分布計（例えば、堀場製作所製「LA-920」）を用い、負極活物質を溶解しない媒体に分散させて測定した体積基準の積算分率における50%での粒径（ $D_{50\%}$ ）である。

[0084] 前記150℃以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子の量は、多孔質層（II）に主体として含まれるものであるため、多孔質層（II）の構成成分の全体

積（空孔部分を除く全体積）中、50体積%以上であり、70体積%以上であることが好ましく、80体積%以上であることがより好ましく、90体積%以上であることが更に好ましく、また、99体積%以下であることが好ましい。

[0085] 多孔質層（II）を耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを主体として形成する場合には、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを含む多孔質層（I）形成用の組成物（塗液）を多孔質層（I）に塗布して、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを含む多孔質層（II）を積層させる塗布積層型の形態が挙げられる。

[0086] 多孔質層（II）に係る無機フィラーは、耐熱温度が150℃以上で、非水二次電池の有する非水電解質に対して安定であり、更に非水二次電池の作動電圧範囲において酸化還元され難い電気化学的に安定なものであればよいが、分散などの点から微粒子であることが好ましく、また、アルミナ、シリカ、ベーマイトが好ましい。アルミナ、シリカ、ベーマイトは、耐酸化性が高く、粒径や形状を所望の数値などに調整することが可能であるため、多孔質層（II）の空孔率を精度よく制御することが容易となる。なお、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーは、例えば前記例示のものを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーと、前記の150℃以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子とを併用しても差し支えない。

[0087] 多孔質層（II）に係る耐熱温度が150℃以上の無機フィラーの形状については特に制限はなく、略球状（真球状を含む）、略楕円体状（楕円体状を含む）、板状などの各種形状のものを使用できる。

[0088] また、多孔質層（II）に係る耐熱温度が150℃以上の無機フィラーの平均粒子径（板状フィラーおよび他形状フィラーの平均粒子径。以下同じ。）は、小さすぎるとイオンの透過性が低下することから、0.3 μm以上であることが好ましく、0.5 μm以上であることがより好ましい。また、耐熱温度が150℃以上の無機フィラーが大きすぎると、電気特性が劣化しやすい

なることから、その平均粒子径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0089] 多孔質層 (II) における耐熱温度が 150°C 以上の無機フィラーは、多孔質層 (II) に主体として含まれるものであるため、多孔質層 (II) における量は、多孔質層 (II) の構成成分の全体積 (空孔部分を除く全体積) 中、 50 体積%以上であり、 70 体積%以上であることが好ましく、 80 体積%以上であることがより好ましく、 90 体積%以上であることが更に好ましく、また、 99 体積%以下であることが好ましい。多孔質層 (II) 中の無機フィラーを前記のように高含有量とすることで、非水二次電池が高温となった際にも、セパレータ全体の熱収縮を良好に抑制することができ、正極と負極との直接の接触による短絡の発生をより良好に抑制することができる。

[0090] なお、耐熱温度が 150°C 以上の無機フィラーと 150°C 以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子とを併用する場合には、これらの両者が合わさって多孔質層 (II) の主体をなしていればよく、具体的には、これらの合計量を、多孔質層 (II) の構成成分の全体積 (空孔部分を除く全体積) 中、 50 体積%以上とすればよく、また、 70 体積%以上とすることが好ましく、 80 体積%以上とすることがより好ましく、 90 体積%以上とすることが更に好ましく、また、 99 体積%以下であることが好ましい。これにより、多孔質層 (II) 中の無機フィラーを前記のように高含有量とした場合と同様の効果を確保することができる。

[0091] 多孔質層 (II) には、 150°C 以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子同士または耐熱温度が 150°C 以上の無機フィラー同士を結着したり、多孔質層 (II) と多孔質層 (I) との一体化したりするなどのために、有機バインダを含有させることが好ましい。有機バインダとしては、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA、酢酸ビニル由来の構造単位が $20\sim 35$ モル%のもの)、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのエチレン-アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、SBR、CMC、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルブチラール (PVB)

、ポリビニルピロリドン（PVP）、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられるが、特に、150℃以上の耐熱温度を有する耐熱性のバインダが好ましく用いられる。有機バインダは、前記例示のものを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0092] 前記塗布積層型のセパレータは、例えば、150℃以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子または耐熱温度が150℃以上の無機フィラーなどを含有する多孔質層（II）形成用組成物（スラリーなどの液状組成物など）を、多孔質層（I）を構成するための微多孔膜の表面に塗布し、所定の温度に乾燥して多孔質層（II）を形成することにより製造することができる。

[0093] 多孔質層（II）形成用組成物は、150℃以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子または耐熱温度が150℃以上の無機フィラーの他、必要に応じて有機バインダなどを含有し、これらを溶媒（分散媒を含む。以下同じ。）に分散させたものである。なお、有機バインダについては溶媒に溶解させることもできる。多孔質層（II）形成用組成物に用いられる溶媒は、無機フィラーなどを均一に分散でき、また、有機バインダを均一に溶解または分散できるものであればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素、テトラヒドロフランなどのフラン類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類など、一般的な有機溶媒が好適に用いられる。なお、これらの溶媒に、界面張力を制御する目的で、アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなど）、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキサイド系グリコールエーテルなどを適宜添加してもよい。また、有機バインダが水溶性である場合、エマルジョンとして使用する場合などでは、水を溶媒としてもよく、この際にもアルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

[0094] 多孔質層（II）形成用組成物は、150℃以下の温度で溶融しない樹脂の微粒子または耐熱温度が150℃以上の無機フィラー、および有機バインダなどを含む固形分含量を、例えば10～80質量%とすることが好ましい。

- [0095] 前記積層型のセパレータにおいて、多孔質層（I）と多孔質層（II）とは、それぞれ1層ずつである必要はなく、複数の層がセパレータ中にあってもよい。例えば、多孔質層（II）の両面に多孔質層（I）を配置した構成としたり、多孔質層（I）の両面に多孔質層（II）を配置した構成としたりしてもよい。ただし、層数を増やすことで、セパレータの厚みを増やして電池の内部抵抗の増加やエネルギー密度の低下を招く虞があるので、層数を多くしすぎるのは好ましくなく、前記積層型のセパレータ中の多孔質層（I）と多孔質層（II）との合計層数は5層以下であることが好ましい。
- [0096] 非水二次電池に係るセパレータ（ポリオレフィン製の微多孔膜からなるセパレータや、前記積層型のセパレータ）の厚みは、10～30 μm であることがより好ましい。
- [0097] また、前記積層型のセパレータにおいては、多孔質層（II）の厚み〔セパレータが多孔質層（II）を複数有する場合は、その総厚み〕は、多孔質層（I）による前記の各作用をより有効に発揮させる観点から、3 μm 以上であることが好ましい。ただし、多孔質層（II）が厚すぎると、電池のエネルギー密度の低下を引き起こすなどの虞があることから、多孔質層（II）の厚みは、8 μm 以下であることが好ましい。
- [0098] 更に、前記積層型のセパレータにおいては、多孔質層（I）の厚み〔セパレータが多孔質層（I）を複数有する場合は、その総厚み。以下同じ。〕は、多孔質層（I）の使用による前記作用（特にシャットダウン作用）をより有効に発揮させる観点から、6 μm 以上であることが好ましく、10 μm 以上であることがより好ましい。ただし、多孔質層（I）が厚すぎると、電池のエネルギー密度の低下を引き起こす虞があることに加えて、多孔質層（I）が熱収縮しようとする力が大きくなり、セパレータ全体の熱収縮を抑える作用が小さくなる虞がある。そのため、多孔質層（I）の厚みは、25 μm 以下であることが好ましく、20 μm 以下であることがより好ましく、14 μm 以下であることが更に好ましい。
- [0099] セパレータ全体の空孔率としては、電解液の保液量を確保してイオン透過

性を良好にするために、乾燥した状態で、30%以上であることが好ましい。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、セパレータの空孔率は、乾燥した状態で、70%以下であることが好ましい。セパレータの空孔率：P（%）は、セパレータの厚み、面積あたりの質量、構成成分の密度から、下記（2）式を用いて各成分 i についての総和を求めることにより計算できる。

$$[0100] \quad P = \{1 - (m/t) / (\sum a_i \cdot \rho_i)\} \times 100 \quad (2)$$

[0101] ここで、前記式中、 a_i ：全体の質量を1としたときの成分 i の比率、 ρ_i ：成分 i の密度（ g/cm^3 ）、 m ：セパレータの単位面積あたりの質量（ g/cm^2 ）、 t ：セパレータの厚み（ cm ）、である。

[0102] また、前記積層型のセパレータの場合、前記（2）式において、 m を多孔質層（I）の単位面積あたりの質量（ g/cm^2 ）とし、 t を多孔質層（I）の厚み（ cm ）とすることで、前記（2）式を用いて多孔質層（I）の空孔率：P（%）を求めることもできる。この方法により求められる多孔質層（I）の空孔率は、30～70%であることが好ましい。

[0103] 更に、前記積層型のセパレータの場合、前記（2）式において、 m を多孔質層（II）の単位面積あたりの質量（ g/cm^2 ）とし、 t を多孔質層（II）の厚み（ cm ）とすることで、前記（2）式を用いて多孔質層（II）の空孔率：P（%）を求めることもできる。この方法により求められる多孔質層（II）の空孔率は、20～60%であることが好ましい。

[0104] 本発明の非水二次電池に係る電解液には、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液（非水電解液）が使用される。

[0105] 電解液に係る非水溶媒には、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを使用する。これらを併用することで、電解液のリチウムイオン伝導度を良好にしつつ、その粘度を低く抑えることができるため、広い温度範囲での電池の急速充電特性を高めることができる。また、ECとEMCとの併用によって、電池を高温環境下で貯蔵したときの、内部でのガス発生を抑え得るため、電池の貯蔵特性を高めることができる。更

に、ECとEMCとを併用した場合には、電池の充放電サイクル特性も高めることができる。

[0106] 電解液に係る非水溶媒の全量を体積基準で10としたとき、ECの含有量は2.5以上3.5以下であり、EMCの含有量は6.5以上7.5以下である（すなわち、非水溶媒の全量100体積%中の、ECの含有量は25体積%以上35体積%以下であり、EMCの含有量は65体積%以上75体積%以下である）。ECおよびEMCを前記の量で使用することで、非水二次電池の広い温度範囲での急速充電特性、貯蔵特性および充放電サイクル特性を高めることが可能となる。

[0107] 電解液に係る非水溶媒には、ECおよびEMC以外の他の非水溶媒を、ECおよびEMCと共に使用してもよい。ECおよびEMCと共に使用し得る他の非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）などの鎖状カーボネート；プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル； γ -ブチロラクトンなどの環状エステル；ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1,3-ジオキソラン、ジグライム、トリグライム、テトラグライムなどの鎖状エーテル；ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリルなどのニトリル類；エチレンジクロールサルファイトなどの亜硫酸エステル類；などが挙げられる。

[0108] ただし、非水溶媒中のECおよびEMC以外の他の非水溶媒の割合が多くなり過ぎると、ECおよびEMCを使用することによる前記の効果が小さくなる虞がある。よって、非水溶媒の全量を体積基準で10としたときに、ECとEMCとの合計含有量は9.5以上である（すなわち、非水溶媒の全量100体積%中の、ECとEMCとの合計含有量が、95体積%以上である）。よって、ECおよびEMC以外の他の非水溶媒を使用する場合には、ECとEMCとの合計含有量が前記の値を満たす範囲で使用する。

[0109] 電解液に係るリチウム塩としては、非水溶媒中で解離して Li^+ イオンを形

成し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こしにくいものであれば特に制限はない。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの無機リチウム塩、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [ここでRfはフルオロアルキル基]などの有機リチウム塩などを用いることができる。

[0110] 電解液におけるリチウム塩濃度は、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ であることが好ましく、 $0.9 \sim 1.25 \text{ mol/l}$ であることがより好ましい。

[0111] 非水二次電池に使用する電解液は、環状スルホン酸エステルを含有していることが好ましい。本発明で使用する環状スルホン酸エステルは、環状構造の一部にスルホン酸エステル構造を有する構造であれば、特にその種類は限定されない。本発明で使用する環状スルホン酸エステルの具体例として、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、2,4-ブタンスルトン、1,3-ブタンスルトンなどを挙げることができる。これらの中でも、1,3-プロパンスルトンを使用することが好ましい。電池内においては、正極と電解液とが接触することで反応してガスを発生させるが、環状スルホン酸エステル（特に1,3-プロパンスルトン）を含有する電解液を用いた電池では、充放電によって正極表面に環状スルホン酸エステル由来の皮膜が形成され、この皮膜が、正極と電解液との反応を抑制するため、電池の貯蔵特性がより向上する。

[0112] 非水二次電池に使用する電解液中の環状スルホン酸エステルの含有量は、その使用による前記の効果を良好に確保する観点から、0.3質量%以上であることが好ましい。ただし、電解液中の環状スルホン酸エステルの量が多すぎると、正極表面に形成される皮膜が厚くなり過ぎて抵抗を高めてしまう虞がある。よって、非水二次電池に使用する電解液中の1,3-プロパンスルトンの含有量は、3.0質量%以下であることが好ましい。

[0113] また、非水二次電池に使用する電解液は、ビニレンカーボネート（VC）

を含有していることが好ましい。VCは電池の充放電によって負極表面に皮膜を形成し、これが負極と電解液との反応を抑制するため、電池の充放電サイクル特性がより向上する。

[0114] 非水二次電池に使用する電解液中のVCの含有量は、その使用による前記の効果を良好に確保する観点から、1質量%以上であることが好ましい。ただし、VCが負極表面で皮膜形成する際にガスが発生するため、電解液中のVCの量が多すぎると、電池の貯蔵特性向上効果が小さくなる虞がある。よって、非水二次電池に使用する電解液中のVCの含有量は、10質量%以下であることが好ましい。

[0115] また、前記の電解液には、電池の充放電サイクル特性や貯蔵特性の更なる改善、過充電防止などの安全性を向上させる目的で、無水酸、スルホン酸エステル、ジニトリル、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、*t*-ブチルベンゼンなどの添加剤（これらの誘導体も含む）を適宜加えることもできる。

[0116] また、前記の電解液に公知のポリマーなどのゲル化剤を添加してゲル状としたもの（ゲル状電解質）を、本発明の非水二次電池に使用してもよい。

[0117] 本発明のリチウムイオン電池の形態としては、スチール缶やアルミニウム缶などを外装缶として使用した筒形（角筒形や円筒形など）などが挙げられる。また、本発明のリチウムイオン二次電池を、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池とすることもできる。

[0118] 従来では、非水二次電池の急速充電特性を高めるにあたり、その容量をある程度犠牲にすることが通常であったが、本発明では、例えば、1Cの電流値で4.2Vになるまで定電流で充電し、引き続いて4.2Vの定電圧で電流値が0.04Cになるまで充電した後に、1Cの電流値で2.5Vになるまで放電を行う初回充放電後の容量が2500mAh以上というように、非常に大きな容量となるようにしても、広い温度範囲で急速充電特性を高めることができる。

実施例

[0119] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

[0120] 実施例 1

<正極の作製>

正極材料（正極活物質）として $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を 94 質量%（固形分全量中の含有量。以下同じ。）と、導電助剤としてアセチレンブラック 4 質量%と、バインダとして PVDF 2 質量%と、脱水 NMP とを混合して、正極合剤含有スラリーを得た。

[0121] 前記の正極合剤含有スラリーを、厚みが $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔（正極集電体）の両面に塗布した後、 120°C で 12 時間の真空乾燥を行って、アルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成した。正極合剤層の形成の際には、アルミニウム箔の一部を残して露出部とした。その後、カレンダー処理を行って正極合剤層の厚みおよび密度を調節してから、集電体の露出部を含み、かつ正極合剤層を形成した部分が $65\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ の形状に切断して、正極を得た。得られた正極の正極合剤層は、片面あたりの厚みが $75\ \mu\text{m}$ であり、密度が $3.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0122] <負極の作製>

負極活物質である数平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ の黒鉛：97.5 質量部と、バインダである SBR：1.5 質量部と、増粘剤である CMC：1 質量部とに、水を加えて混合し、負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを厚みが $10\ \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布した後、 120°C で 12 時間の真空乾燥を行って、銅箔の両面に負極合剤層を形成した。負極合剤層の形成の際には、銅箔の一部を残して露出部とした。その後、カレンダー処理を行って負極合剤層の厚みおよび密度を調節してから、集電体の露出部を含み、かつ負極合剤層を形成した部分が $67\text{ mm} \times 92\text{ mm}$ の形状に切断して、負極を得た。得られた負極の負極合剤層は、片面あたりの厚みが $100\ \mu\text{m}$ であり、密度が $1.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0123] <セパレータの作製>

平均粒子径 $D_{50\%}$ が $1\ \mu\text{m}$ のベーマイト $5\ \text{kg}$ に、イオン交換水 $5\ \text{kg}$ と、分散剤（水系ポリカルボン酸アンモニウム塩、固形分濃度 $40\ \text{質量}\%$ ） $0.5\ \text{kg}$ とを加え、内容積 $20\ \text{L}$ 、転回数 $40\ \text{回}/\text{分}$ のボールミルで $10\ \text{時間}$ 解砕処理をして分散液を調製した。処理後の分散液を 120°C で真空乾燥し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、ベーマイトの形状はほぼ板状であった。

[0124] 前記分散液 $500\ \text{g}$ に、増粘剤としてキサンタンガムを $0.5\ \text{g}$ 、バインダとして樹脂バインダーディスパージョン（変性ポリブチルアクリレート、固形分含量 $45\ \text{質量}\%$ ）を $17\ \text{g}$ 加え、スリーワンモーターで $3\ \text{時間}$ 攪拌して均一なスラリー〔多孔質層（II）形成用スラリー、固形分比率 $50\ \text{質量}\%$ 〕を調製した。

[0125] 非水二次電池用PE製微多孔質セパレータ〔多孔質層（I）：厚み $12\ \mu\text{m}$ 、空孔率 $40\ \%$ 、平均孔径 $0.08\ \mu\text{m}$ 、PEの融点 135°C 〕の片面にコロナ放電処理（放電量 $40\ \text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ ）を施し、この処理面に多孔質層（II）形成用スラリーをマイクログラビアコーターによって塗布し、乾燥して厚みが $4\ \mu\text{m}$ の多孔質層（II）を形成して、積層型のセパレータを得た。このセパレータにおける多孔質層（II）の単位面積あたりの質量は $5.5\ \text{g}/\text{m}^2$ で、ベーマイトの体積含有率は $95\ \text{体積}\%$ であり、空孔率は $45\ \%$ であった。

[0126] <電解液の調製>

ECとEMCとを $3:7$ の体積比で含む混合溶媒に、 LiPF_6 を $1.2\ \text{mol}/\text{l}$ の濃度で溶解させて、電解液を調製した。

[0127] <電池の組み立て>

前記の正極 13 枚と前記の負極 14 枚とを、前記のセパレータを介して重ねて積層電極体とした。なお、前記の積層電極体においては、多孔質層（II）が正極と対向するようにセパレータを配置した。

[0128] 前記の積層電極体を 2 枚のアルミニウムラミネートフィルム（ $95\ \text{mm}\times 70\ \text{mm}$ ）で挟み、積層電極体の上下に配置した両ラミネートフィルムの 3

辺を熱封止し、60℃で1日真空乾燥を行った後に、両ラミネートフィルムの残りの1辺から前記の非水電解液を注入した。その後、両ラミネートフィルムの残りの1辺を真空熱封止して、図2に示す外観で、図3に示す構造の非水二次電池を得た。

[0129] ここで、図2および図3について説明すると、図2は非水二次電池を模式的に表す平面図であり、図3は、図2の1-1線断面図である。非水二次電池100は、2枚のラミネートフィルムで構成したラミネートフィルム外装体200内に、13枚の正極と14枚の負極とをセパレータを介して積層して構成した積層電極体2と、非水電解液（図示しない）とを収容しており、ラミネートフィルム外装体200は、その外周部において、上下のラミネートフィルムを熱融着することにより封止されている。なお、図3では、図面が煩雑になることを避けるために、ラミネートフィルム外装体200を構成している各層、並びに積層電極体を構成している各正極、各負極および各セパレータを区別して示していない。

[0130] 積層電極体2を構成する各正極は、電池100内で集電タブによって正極外部端子11と接続しており、また、図示していないが、積層電極体2を構成する各負極も、電池100内で集電タブによって負極外部端子21と接続している。そして、正極外部端子11および負極外部端子21は、外部の機器などと接続可能なように、片端側がラミネートフィルム外装体200の外側に引き出されている。

[0131] 実施例2

ECとEMCとを3:7の体積比で含む混合溶媒に、 LiPF_6 を1.2mol/lの濃度で溶解させ、更に1,3-プロパンスル톤を1質量%となる量で添加して調製した電解液を用いた以外は、実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

[0132] 実施例3

正極活物質を $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ に変更した以外は実施例1と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例2と同様にして

非水二次電池を作製した。

[0133] 実施例 4

正極活物質を $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ に変更した以外は実施例 1 と同様して正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例 2 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0134] 実施例 5

カレンダー処理時の圧力の調整によって正極合剤層の密度を 2.8 g/cm^3 とした以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例 2 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0135] 実施例 6

カレンダー処理時の圧力の調整によって負極合剤層の密度を 1.4 g/cm^3 とした以外は実施例 1 と同様にして負極を作製し、この負極を用いた以外は実施例 2 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0136] 比較例 1

溶媒を EC と EMC と DEC とを 3 : 6 : 1 の体積比で含む混合溶媒に変更した以外は実施例 1 と同様にして電解液を調製し、この電解液を用いた以外は実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0137] 比較例 2

溶媒を EC と EMC と DMC とを 3 : 5 : 2 の体積比で含む混合溶媒に変更した以外は実施例 1 と同様にして電解液を調製し、この電解液を用いた以外は実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0138] 比較例 3

溶媒を EC と EMC とを 2 : 8 の体積比で含む混合溶媒に変更した以外は実施例 1 と同様にして電解液を調製し、この電解液を用いた以外は実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0139] 比較例 4

溶媒を EC と EMC とを 4 : 6 の体積比で含む混合溶媒に変更した以外は実施例 1 と同様にして電解液を調製し、この電解液を用いた以外は実施例 1

と同様にして非水二次電池を作製した。

[0140] 比較例 5

溶媒を EC と DEC とを 2 : 8 の体積比で含む混合溶媒に変更した以外は実施例 1 と同様にして電解液を調製し、この電解液を用いた以外は実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0141] 比較例 6

カレンダー処理時の圧力の調整によって正極合剤層の密度を 3.5 g/cm^3 とした以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0142] 比較例 7

カレンダー処理時の圧力の調整によって負極合剤層の密度を 1.7 g/cm^3 とした以外は実施例 1 と同様にして負極を作製し、この負極を用いた以外は実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0143] 比較例 8

正極活物質を LiCoO_2 に変更した以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0144] 実施例および比較例の各非水二次電池について、以下の各評価を行った。

[0145] <急速充電特性評価>

実施例および比較例の各非水二次電池について、 23°C の温度下で、 1 C の電流値で 4.2 V まで定電流充電を行い、引き続いて 4.2 V の定電圧で電流値が 0.05 C になるまで充電を行い、 1 C での CCCV 充電容量を得た。その後、 1 C で 2.5 V になるまで放電を行った。

[0146] 次に、各非水二次電池について、 4 C の電流値で 4.2 V になるまで定電流充電を行い、 4 C での CC 充電容量を得た。なお、 4 C での CC 充電容量を求めるための充電は、 0°C 、 23°C および 45°C の各温度下で行った。そして、各電池について、各温度下で測定した 4 C での CC 充電容量を、 23°C の温度下で測定した 1 C での CCCV 充電容量で除し、得られた値を百分

率で表して、容量維持率を求めた。すなわち、前記の容量維持率が高いほど、電池の急速充電特性が優れているといえる。

[0147] <充放電サイクル特性>

実施例および比較例の各非水二次電池について、45℃の温度下で、4Cの電流値で4.2Vになるまで定電流充電を行い、その後に1Cの電流値で3.0Vになるまで定電流放電を行う一連の操作を1サイクルとし、これを1000サイクル行った。そして、各電池について、1000サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した値を百分率で表して、容量維持率を求めた。すなわち、前記の容量維持率が高いほど、電池の充放電サイクル特性が優れているといえる。

[0148] <貯蔵特性評価>

実施例および比較例の各非水二次電池について、23℃の温度下で、4Cの電流値で4.2Vまで定電流充電を行い、引き続いて4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電を行った。電後の各電池を85℃とした恒温槽内に入れて4時間貯蔵し、その後に各電池を取り出して厚みを測定した。そして、得られた貯蔵後の厚みと、貯蔵前の厚み（恒温槽に入れる前の厚み）とから、下記式に従って各電池の高温貯蔵後の膨れ量を求めた。すなわち前記の膨れ量が少ないほど、電池の貯蔵特性（高温貯蔵特性）が優れているといえる。

高温貯蔵後の電池の膨れ量

$$= 100 \times (\text{貯蔵後の厚み} - \text{貯蔵前の厚み}) / \text{貯蔵前の厚み}$$

[0149] 実施例および比較例の各非水二次電池の構成を表1および表2に示し、前記の各評価結果を表3に示す。

[0150]

[表1]

	正極活物質					正極合剤層 の密度 (g/cm ³)	負極合剤層 の密度 (g/cm ³)
	組成	y	a (mol%)	b (mol%)	c (mol%)		
実施例1	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	3.2	1.5
実施例2	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	3.2	1.5
実施例3	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0	60	20	20	3.2	1.5
実施例4	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	0	100/3	100/3	100/3	3.2	1.5
実施例5	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	2.8	1.5
実施例6	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	3.2	1.4
比較例1	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	3.2	1.5
比較例2	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	3.2	1.5
比較例3	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	3.2	1.5
比較例4	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	3.2	1.5
比較例5	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	3.2	1.5
比較例6	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	3.5	1.5
比較例7	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	50	20	30	3.2	1.7
比較例8	LiCoO_2	—	—	—	—	3.2	1.5

[0151]

[表2]

	電解液	
	非水溶媒	1, 3-PS (質量%)
実施例1	EC/EMC 3/7	0
実施例2	EC/EMC 3/7	1
実施例3	EC/EMC 3/7	1
実施例4	EC/EMC 3/7	1
実施例5	EC/EMC 3/7	1
実施例6	EC/EMC 3/7	1
比較例1	EC/EMC/DEC 3/6/1	0
比較例2	EC/EMC/DMC 3/5/2	0
比較例3	EC/EMC 2/8	0
比較例4	EC/EMC 4/6	0
比較例5	EC/DEC 2/8	0
比較例6	EC/EMC 3/7	0
比較例7	EC/EMC 3/7	0
比較例8	EC/EMC 3/7	0

[0152] 表1における「電解液」の「非水溶媒」の欄では、上段に非水溶媒の種類を記載し、下段に各非水溶媒の比率（体積比）を示している。また、表1における「電解液」の欄の「1, 3-PS」は1, 3-プロパンスルトンを意味しており、この欄では、電解液中の1, 3-プロパンスルトンの含有量を示している。

[0153]

[表3]

	急速充電特性 容量維持率 (%)			充放電サイクル特性 容量維持率 (%)	高温貯蔵後の 膨れ量 (%)
	23℃	45℃	0℃		
実施例1	85	92	73	81	12
実施例2	84	91	72	80	8
実施例3	86	93	74	80	10
実施例4	82	90	70	80	11
実施例5	82	88	70	80	8
実施例6	83	89	70	81	8
比較例1	85	91	62	80	15
比較例2	86	91	73	75	20
比較例3	85	91	75	70	12
比較例4	85	90	50	70	12
比較例5	72	74	40	55	12
比較例6	72	76	60	75	12
比較例7	75	81	65	75	12
比較例8	60	62	45	55	8

[0154] 表1～表3に示す通り、電極体の構造、正極活物質の種類、正極合剤層および負極合剤層の密度、並びに電解液に係る非水溶媒の組成のいずれもが適正な実施例1～6の非水二次電池は、急速充電特性評価時の容量維持率が、0℃、23℃および45℃のいずれの温度下においても高く、優れた急速充電特性を有しており、また、充放電サイクル特性評価時の容量維持率が高く、充放電サイクル特性も良好であった。また、実施例1～6の非水二次電池は、高温貯蔵後の膨れが抑えられており、貯蔵特性も優れていた。特に、1, 3-プロパンスルトンを含む電解液を用いた実施例2～6の非水二次電池は、1, 3-プロパンスルトンを含むしない電解液を用いた実施例1の電池よりも、貯蔵特性が良好であった。

[0155] これに対し、非水溶媒中のEMCの量が少なく、ECおよびEMC以外の

溶媒の量が多い電解液を使用した比較例 1、2 の電池は、高温貯蔵後の膨れ量が大きく貯蔵特性が劣っていた。そして、比較例 1 の電池は 0℃での急速充電特性も劣っており、比較例 2 の電池は充放電サイクル特性も劣っていた。また、非水溶媒中の EC の量が少なく EMC の量が多い電解液を使用した比較例 3 の電池は、充放電サイクル特性が劣っていた。更に、非水溶媒中の EC の量が多く EMC の量が少ない電解液を使用した比較例 4 の電池は、0℃での急速充電特性および充放電サイクル特性が劣っていた。また、非水溶媒中の EC の量が少なく、EMC ではなく DEC を含む電解液を使用した比較例 5 の電池、および正極活物質に LiCoO_2 を使用した比較例 8 の電池は、全ての温度下での急速充電特性が劣っており、また、充放電サイクル特性も劣っていた。更に、正極合剤層の密度が大きい正極を使用した比較例 6 の電池、および負極合剤層の密度が大きい負極を使用した比較例 7 の電池は、全ての温度下での急速充電特性および充放電サイクル特性が劣っていた。

[0156] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0157] 本発明の非水二次電池は、急速充電特性、貯蔵特性および充放電サイクル特性に優れており、こうした特性を生かして、携帯電話などの携帯機器の電源用途をはじめとして、従来から知られているリチウムイオン二次電池などの非水二次電池が適用されている各種用途に好ましく用いることができる。

符号の説明

[0158] 1 巻回電極体
 2 積層電極体
 10 正極集電タブ
 20 負極集電タブ

1 0 0 非水二次電池

請求の範囲

[請求項1] 正極、負極およびセパレータを有する電極体、並びに非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液を備えた非水二次電池であって、

前記電極体は、前記正極と前記負極とを、前記セパレータを介在させつつ積層した積層電極体、または、前記正極と前記負極とを、前記セパレータを介して渦巻状に巻回してなり、かつ前記電極体の一方の端面において前記正極から突出した複数の正極集電タブと、前記電極体の一方の端面において前記負極から突出した複数の負極集電タブとを備えた巻回電極体であり、

前記正極は、下記一般組成式（１）



〔前記一般組成式（１）中、 $-0.15 \leq y \leq 0.15$ であり、かつ、Mは、少なくともNi、CoおよびMnを含む３種以上の元素群を表し、Mを構成する各元素中で、Ni、CoおよびMnの割合（mol％）を、それぞれa、bおよびcとしたときに、 $25 \leq a \leq 90$ 、 $5 \leq b \leq 35$ 、 $5 \leq c \leq 35$ および $10 \leq b + c \leq 70$ である。〕で表されるリチウム含有複合酸化物を含有する正極合剤層を有しており、

前記正極合剤層は、密度が 3.25 g/cm^3 以下であり、

前記負極は、黒鉛を含有する負極合剤層を有しており、

前記負極合剤層は、密度が 1.55 g/cm^3 以下であり、

前記電解液は、前記非水溶媒としてエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含有しており、非水溶媒全量を体積基準で10としたとき、エチレンカーボネートの量が2.5～3.5で、エチルメチルカーボネートの量が6.5～7.5であり、かつエチレンカーボネートの量とエチルメチルカーボネートの量との合計が9.5以上であることを特徴とする非水二次電池。

[請求項2] 前記正極合剤層の厚みと前記負極合剤層の厚みとの和が、 100μ

m以下である請求項1に記載の非水二次電池。

[請求項3] 前記一般組成式(1)において、 $48 \leq a \leq 52$ 、 $18 \leq b \leq 22$ および $28 \leq c \leq 32$ である請求項1または2に記載の非水二次電池。

[請求項4] 前記一般組成式(1)における元素群Mは、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg、Ag、Tl、Nb、B、P、Zr、Ca、SrまたはBaを更に含有している請求項1～3のいずれかに記載の非水二次電池。

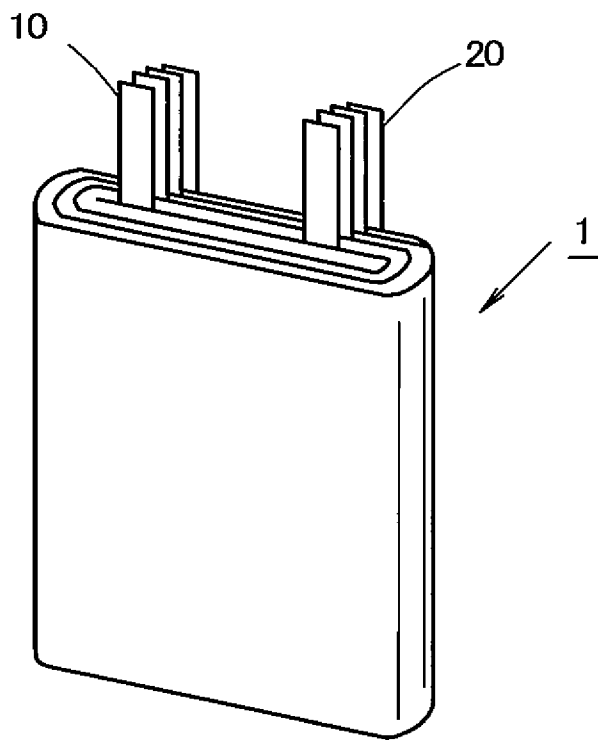
[請求項5] 前記電解液は、1,3-プロパンスルホン含有している請求項1～4のいずれかに記載の非水二次電池。

[請求項6] 前記電解液として、1,3-プロパンスルソンの含有量が0.3～3.0質量%のものを使用した請求項5に記載の非水二次電池。

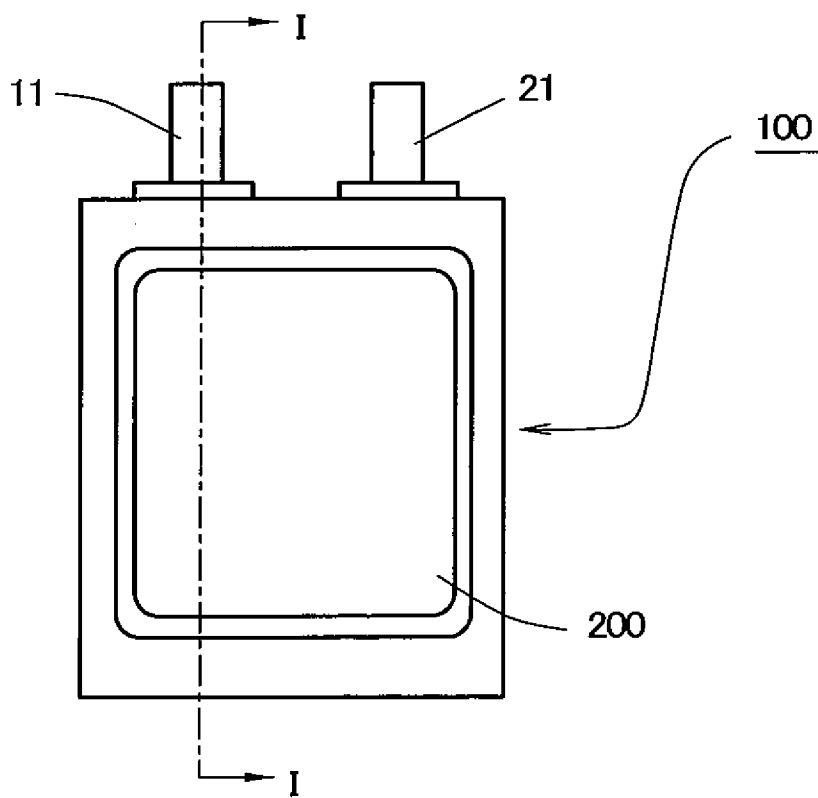
[請求項7] 前記電解液は、ビニレンカーボネート含有している請求項1～6のいずれかに記載の非水二次電池。

[請求項8] 前記セパレータは、融点が140℃以下の樹脂を主体とする多孔質層(I)と、150℃以下の温度で溶融しない樹脂、または耐熱温度が150℃以上の無機フィラーを主体として含む多孔質層(II)とを有している請求項1～7のいずれかに記載の非水二次電池。

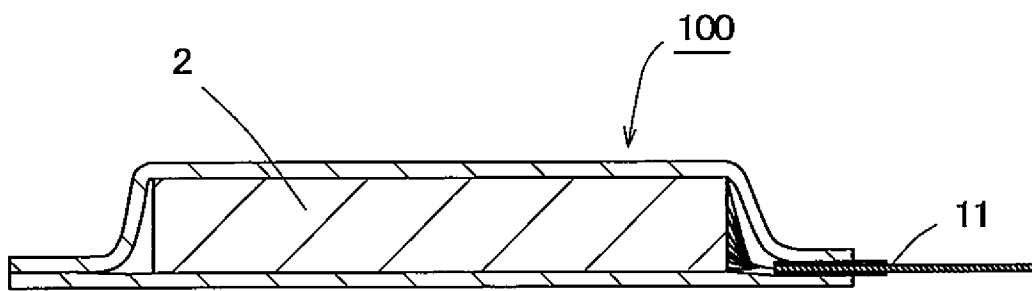
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0525(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(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)

H01M10/0525, H01M2/16, H01M2/26, H01M4/131, H01M4/133, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/0567, H01M10/0569

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/128679 A1 (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 06 September 2013 (06.09.2013), paragraphs [0025] to [0252] & WO 2013/128677 A1 & WO 2013/128676 A1 & CN 103403944 A & KR 10-2013-0129966 A & KR 10-2013-0130027 A & CN 103636048 A	1-8
Y	JP 2006-278322 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), paragraphs [0015] to [0094] (Family: none)	1-8
Y	JP 2008-198596 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0014] to [0090] (Family: none)	1-8

☒ 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
27 November, 2014 (27.11.14)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073438

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 2005-135603 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 26 May 2005 (26.05.2005), paragraphs [0030] to [0045] (Family: none)	3
Y	WO 2007/066768 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), paragraphs [0021] to [0191] & JP 2008-123988 A & US 2009/0067119 A1 & EP 1965454 A1 & CN 101218695 A & KR 10-2008-0073371 A	8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0525 (2010.01)i, H01M2/16 (2006.01)i, H01M2/26 (2006.01)i, H01M4/131 (2010.01)i, H01M4/133 (2010.01)i, H01M4/505 (2010.01)i, H01M4/525 (2010.01)i, H01M10/0567 (2010.01)i, H01M10/0569 (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. H01M10/0525, H01M2/16, H01M2/26, H01M4/131, H01M4/133, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/0567, H01M10/0569

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/128679 A1（新神戸電機株式会社）2013.09.06, 段落[0025]-[0252] & WO 2013/128677 A1 & WO 2013/128676 A1 & CN 103403944 A & KR 10-2013-0129966 A & KR 10-2013-0130027 A & CN 103636048 A	1-8
Y	JP 2006-278322 A（日立マクセル株式会社）2006.10.12, 段落[0015]-[0094]（ファミリーなし）	1-8

☒ 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 7 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 2 . 2 0 1 4

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）

竹口 泰裕

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

4 X

4 0 5 4

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 2008-198596 A (日立マクセル株式会社) 2008. 08. 28, 段落[0014]-[0090] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2005-135603 A (日立マクセル株式会社) 2005. 05. 26, 段落[0030]-[0045] (ファミリーなし)	3
Y	WO 2007/066768 A1 (日立マクセル株式会社) 2007. 06. 14, 段落[0021]-[0191] & JP 2008-123988 A & US 2009/0067119 A1 & EP 1965454 A1 & CN 101218695 A & KR 10-2008-0073371 A	8