

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/146054

発行日 平成27年12月10日 (2015.12.10)

(43) 国際公開日 平成25年10月3日 (2013.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1M 4/525 (2010.01)</b>	HO 1M 4/525	5H029
<b>HO 1M 4/505 (2010.01)</b>	HO 1M 4/505	5H050
<b>HO 1M 4/36 (2006.01)</b>	HO 1M 4/36	C
<b>HO 1M 10/0567 (2010.01)</b>	HO 1M 10/0567	
<b>HO 1M 10/052 (2010.01)</b>	HO 1M 10/052	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

出願番号 特願2014-507572 (P2014-507572)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2013/055274  
 (22) 国際出願日 平成25年2月28日 (2013.2.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-77100 (P2012-77100)  
 (32) 優先日 平成24年3月29日 (2012.3.29)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001889  
 三洋電機株式会社  
 大阪府大東市三洋町1番1号  
 (74) 代理人 100126963  
 弁理士 来代 哲男  
 (74) 代理人 100131864  
 弁理士 田村 正憲  
 (72) 発明者 大北 一成  
 日本国大阪府門真市大字門真1006番地  
 パナソニック株式会社内  
 (72) 発明者 田中 忠佳  
 日本国大阪府門真市大字門真1006番地  
 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

## (57) 【要約】

【課題】出力特性に優れるとともに、熱安定性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 $Li_{1.08}Ni_{0.43}Co_{0.26}Mn_{0.24}O_2$  で表され層状構造を有する正極活物質を含む正極合剤層を備えた正極と、負極活物質を備えた負極と、上記正負極間に配置されたセパレータと、非水電解質とを備え、上記正極活物質の表面にはリチウムイオン透過性のカーボンブラックから成る被膜が形成され、且つ、該被膜中には金属ハロゲン化物粒子であるフッ化リチウム粒子が含まれている。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極活物質を含む正極合剤層を備えた正極と、  
負極活物質を備えた負極と、  
上記正負極間に配置されたセパレータと、  
非水電解質と、  
を備え、

上記正極活物質の表面にはリチウムイオン透過性の被膜が形成され、且つ、該被膜中には金属ハロゲン化物粒子が含まれている非水電解質二次電池。

## 【請求項 2】

上記非水電解質が、非水系溶媒と、オキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩とを含む、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 3】

上記オキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩がリチウム - ビスオキサレートポレートであり、上記非水系溶媒に対する該リチウム - ビスオキサレートポレートの濃度が、0.05 モル/リットル以上 0.3 モル/リットル以下である、請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 4】

上記被膜が非晶質炭素から成る、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 5】

上記金属ハロゲン化物粒子がフッ化リチウム粒子である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 6】

上記正極合剤層の総量に対する上記金属ハロゲン化物粒子の割合が 0.1 質量% 以上 5 質量% 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 7】

上記正極活物質が、層状構造を有しニッケルを含むリチウム含有遷移金属酸化物からなる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項 8】

上記層状構造を有しニッケルを含むリチウム含有遷移金属酸化物が、一般式  $Li_{1+x}Ni_aMn_bCo_cO_{2+d}$  (式中、 $x$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  は、 $x + a + b + c = 1$ 、 $0.6 < a + b$ 、 $0 < x < 0.1$ 、 $0 < c / (a + b) < 0.65$ 、 $0.7 < a / b < 2.0$ 、 $0 < d < 0.1$  の条件を満たす。) で表される、請求項 7 に記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【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】

近年、小型化、軽量化、大容量化が可能であるリチウム二次電池が、携帯電話機の電源

10

20

30

40

50

等として広く利用されるようになってきている。また、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高出力が要求される用途の電源としても注目が高まってきている。更に現在、非水電解質二次電池の高出力化が要求される用途においても、電池の高容量化への要望が高まっている。

【0003】

一方、これら高容量化に伴い、電池の安全性の確保がより重要になってきている。特に、他の電池と比較して高いエネルギー密度を特徴とする非水電解質二次電池は、電池の誤使用等に起因した電池の温度上昇をきっかけに急激な温度上昇を招く可能性がある。このため、より熱安定性の高い非水電解質二次電池が求められている。

【0004】

ここで、非水電解質二次電池の改良を図るべく、以下に示すような提案がなされている。

(1) リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面にリチウム化合物を被覆させる提案(下記特許文献1)。

(2) 活物質本体を構成している粉末状の金属酸化物の見掛け表面の15%以上を、比表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料で、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ~ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで覆う提案(下記特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3157413号公報

【特許文献2】特許第3601124号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、(1)(2)に示した提案では、熱安定性の向上を図ることができないという課題を有していた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一つの局面によれば、正極活物質を含む正極合剤層を備えた正極と、負極活物質を備えた負極と、上記正負極間に配置されたセパレータと、非水電解質と、を備え、上記正極活物質の表面にはリチウムイオン透過性の被膜が形成され、且つ、該被膜中には金属ハロゲン化物粒子が含まれている。

【発明の効果】

【0008】

本発明の一つの局面によれば、熱安定性が飛躍的に向上した非水電解質二次電池を得ることができるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1において、フッ化リチウムとカーボンブラックとから成る被膜で表面が覆われた正極活物質のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、正極活物質を含む正極合剤層を備えた正極と、負極活物質を備えた負極と、上記正負極間に配置されたセパレータと、非水電解質と、を備え、上記正極活物質の表面にはリチウムイオン透過性の被膜が形成され、且つ、該被膜中には金属ハロゲン化物粒子が含まれている。

【0011】

このように、本発明では、正極活物質の表面にリチウムイオン透過性の被膜が形成され、且つ、該被膜中に金属ハロゲン化物粒子が含まれているので、非水電解質二次電池の熱

10

20

30

40

50

安定性が飛躍的に向上する。この理由について、詳細は定かではないが、正極活物質の表面に形成された被膜中に金属ハロゲン化物粒子が含まれていれば、高温状態（150以上）となった場合であっても、正極活物質から放出される酸素と電解液との反応を効果的に抑制することができる。言い換えると、金属ハロゲン化物粒子が正極活物質粒子表面近傍に固定された状態で存在していれば、高温状態（150以上）となった場合であっても、正極活物質から放出される酸素と電解液との反応を効果的に抑制することができる。よって、熱安定性が飛躍的に向上すると考えられる。

ここで、上記作用効果をより効果的に発揮するためには、被膜中にハロゲン化物粒子が均一に分散されていることが望ましい。

#### 【0012】

尚、金属ハロゲン化物の存在によって熱安定性が向上するのであれば、正極活物質粒子を金属ハロゲン化物のみから成る膜で被覆すれば良いのではとも考えられる。しかしながら、このような膜を形成するのは困難であるばかりか、このような膜を形成した場合には、電解液と正極活物質界面との間でリチウムイオンの移動が阻害されるので、出力特性が低下する。そこで、上記構成の如く、リチウムイオン透過性の被膜中に金属ハロゲン化物粒子を含有させれば、熱安定性を向上しつつ、電解液と正極活物質界面との間でリチウムイオンの移動が円滑化するので、出力特性の向上を図ることができる。

#### 【0013】

ここで、リチウムイオン透過性の被膜とは、該被膜中に電解液が保持されている被膜であることを意味し、その態様としては、以下のものが例示できる。

(1) 電解液が保持可能な空間を備えた被膜。

(2) 電解液によって膨潤してゲル電解質となる高分子材料から成る被膜。

#### 【0014】

上記(1)の被膜として、浸漬、溶射、静電処理などで形成する被膜等、種々の被膜が考えられるが、リチウム透過性を有する被膜材料と金属ハロゲン化物粒子と正極活物質とがメカノケミカルに複合化されている被膜であることが好ましい。このような形態をとることで、正極の作製工程等で被膜及び被膜に含有される金属ハロゲン化物粒子が正極活物質から剥がれることなく存在する。したがって、熱安定性向上の効果が確実に発現され、しかも、出力特性の低下を抑制できるからである。

#### 【0015】

ここで、メカノケミカルに複合化させる手法としては、あらかじめ金属ハロゲン化物粒子と被膜材料とを均一に固相分散させた状態の粉体を作製し、その後、該粉体と正極活物質とを、乾式混合装置を用いてメカノケミカルに混合することで、金属ハロゲン化物粒子が均一に分散されたリチウムイオン透過被膜を形成する。尚、上記乾式混合装置の具体例としては、ホソカワミクロン社製「ナノキュラ」「ノビルタ」「メカノフュージョン」、奈良機械製作所社製の回転ボールミル、ハイブリダイゼーションシステム、メカノマイクロス等が挙げられる。

#### 【0016】

尚、上記被膜の厚みは0.01 $\mu\text{m}$ 以上5 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。上記被膜の厚みが小さ過ぎると金属ハロゲン化物粒子を保持することが困難となる場合がある。一方、上記被膜の厚みが大き過ぎると、リチウム透過性が低下したり、正極活物質粒子表面から離れて存在する金属ハロゲン化物粒子が多くなって、熱安定性が低下することがある。

#### 【0017】

ここで、上記(1)の被膜を形成する際の材料としては炭素材料が好ましく、特に、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック等の非晶質炭素が好ましい。これらの材料を用いることで、被膜に電解液が十分に保持されて、リチウムイオンの移動が円滑に行われると共に、電子伝導性も高まるために出力特性が向上するからである。

#### 【0018】

また、上記炭素材料の比表面積は、20 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。比表面積

10

20

30

40

50

が小さ過ぎると、電解液が十分に保持できない場合がある。一方、炭素材料の比表面積が大き過ぎる場合は、炭素材料の凝集力を解くことができないので、活物質粒子の表面を好適に被覆できない場合がある。したがって、炭素導電剤層の比表面積は、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0019】

更に、正極材料から放出される酸素と電解液との反応を効果的に抑制するという観点からは、金属ハロゲン化物粒子としてはフッ化リチウム粒子を用いることが最も好ましいが、塩化リチウム等それ以外の金属ハロゲン化物粒子を用いても良い。金属ハロゲン化物粒子としては、例えば、フッ化カルシウム、フッ化ジルコニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化リチウム等を用いることができる。

10

【0020】

正極合剤層の総量に対する金属ハロゲン化物粒子の割合は、 $0.1$ 質量%以上 $5$ 質量%以下であることが好ましい。正極合剤層の総量に対する金属ハロゲン化物粒子の割合が $0.1$ 質量%未満であると、熱安定性の効果が十分に発現しなくなる可能性がある。一方、正極合剤層の総量に対する金属ハロゲン化物粒子の割合が $5$ 質量%を超えると、正極としての容量が小さくなるとともに、正極合剤層の電子伝導性が低くなり、出力特性が低下することがある。また、正極活物質の表面に形成された被膜中における金属ハロゲン化物粒子の割合（被膜材料と金属ハロゲン化物粒子との総量に対する金属ハロゲン化物粒子の割合）は、 $5$ 質量%以上 $50$ 質量%以下であることが好ましい。正極活物質の表面に形成された被膜中における金属ハロゲン化物粒子の割合が $5$ 質量%未満であると、被膜材料によって正極材料から放出される酸素と電解液との反応を抑制するので、上記のような効果が得られない可能性がある。一方、正極活物質の表面に形成された被膜中における金属ハロゲン化物粒子の割合が $50$ 質量%を超えると、正極活物質と電解液との間のリチウムイオン透過性が悪くなり、出力特性が低下することがある。

20

【0021】

本発明における正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物を用いることができる。リチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、例えば、コバルト酸リチウムを用いることもできるが、層状構造を有しニッケルを含むリチウム含有遷移金属酸化物を用いることもできる。具体的には、コバルト - ニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム - ニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム - ニッケル - コバルトのリチウム複合酸化物、コバルトを含まないニッケル - マンガンのリチウム複合酸化物等が挙げられる。

30

【0022】

これらの正極活物質の中でも、一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2+d}$ （式中、 $x$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ は $x+a+b+c=1$ 、 $0.6 < a+b < 0.7$ 、 $0 < x < 0.1$ 、 $0 < c/(a+b) < 0.65$ 、 $0.7 < a/b < 2.0$ 、 $-0.1 < d < 0.1$ の条件を満たす。）で表される層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を用いることが好ましい。

ここで、上記のリチウム含有遷移金属酸化物において、コバルトの組成比  $c$  と、ニッケルの組成比  $a$  と、マンガンの組成比  $b$  とが  $0 < c/(a+b) < 0.65$  と  $0.6 < a+b < 0.7$  の条件を満たすものを用いるのは、コバルトの割合を低くして、材料コストを低減させるためである。そして、本発明においては、このようにコバルトの割合が低くてコストが安価なリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質に用いた非水電解質二次電池において、熱安定性を向上させて工具用や自動車等の電源として好適に利用できるようになる。

40

【0023】

また、上記のリチウム含有遷移金属酸化物において、ニッケルの組成比  $a$  と、マンガンの組成比  $b$  とが  $0.7 < a/b < 2.0$  の条件を満たすものを用いるのは、 $a/b$  の値が  $2.0$  を超えてニッケルの割合が多くなった場合には、このリチウム含有遷移金属酸化物における熱安定性が極端に低下し、発熱のピークを示す温度が低くなって安全性が低下することがある。一方、 $a/b$  の値が  $0.7$  未満になると、マンガン組成の割合が多くなり、不純物層が生じて容量が低下する。よって、 $a/b$  の値は上記範囲であることが好まし

50

く、特に、容量の低下を抑制するという点を重視すれば、 $0.7 < a/b < 1.5$ の条件を満たすことがより好ましい。

【0024】

更に、上記のリチウム含有遷移金属酸化物において、リチウムの組成比 $(1+x)$ における $x$ が $0 < x < 0.1$ の条件を満たすものを用いるのは、 $0 < x$ になると、その出力特性が向上するためである。一方、 $x > 0.1$ になると、このリチウム含有遷移金属酸化物の表面に残留するアルカリが多くなって、電池を作製する工程においてスラリーにゲル化が生じると共に、酸化還元反応を行う遷移金属量が低下して容量が低下するためである。このような観点から、より好ましくは、 $0.05 < x < 0.1$ の条件を満たすものを用いるようにする。

10

【0025】

加えて、上記のリチウム含有遷移金属酸化物において、酸素の組成比 $(2+d)$ における $d$ が $-0.1 < d < 0.1$ の条件を満たすようにするのは、上記リチウム含有遷移金属酸化物が酸素欠損状態や酸素過剰状態になって、その結晶構造が損なわれるのを防止するためである。

【0026】

(その他の事項)

(1) 上記リチウム含有遷移金属酸化物には、ホウ素(B)、フッ素(F)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、鉄(Fe)、銅(Cr)、亜鉛(Zn)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、錫(Sn)、タングステン(W)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)からなる群から選択される少なくとも一種が含まれていてもよい。これらの元素が含まれるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、更なる熱安定性の効果の発現が期待できる。

20

【0027】

(2) 負極活物質としては、炭素材料、リチウムと合金化する金属または合金材料やそれらの酸化物等を用いることができる。これらの中では、炭素材料を用いることがより好ましい。炭素材料の具体例としては、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、フラーレン、カーボンナノチューブ等が挙げられる。

30

【0028】

(3) 非水電解質に用いる非水系溶媒は、特に限定されない。好ましく用いられる非水系溶媒の具体例としては、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、ピ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、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、或いは、上記環状カーボネートと上記鎖状カーボネートとの混合溶媒等が挙げられる。

【0029】

また、イオン性液体も、非水系溶媒として好ましく用いられる。イオン性液体のカチオンとしては、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等が好ましく用いられる。一方、イオン性液体のアニオンとしては、フッ素含有イミド系アニオン等が好ましく用いられる。

40

【0030】

非水電解質に用いる溶質の具体例としては、例えば、P、B、F、O、S、N及びClからなる群から選ばれた1種類以上の元素を含むリチウム塩を挙げることができる。このようなリチウム塩の具体例としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 等が挙げられる。なかでも、優れた充放電特性や耐久性を得る観点からは、 $LiPF_6$ を溶質として用いることが好ましい。また、オキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩を更に溶質に含んでいることが特に好ましい。

50

## 【0031】

上記オキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩としては、後述の実施例に示すLiBOB（リチウム - ビスオキサレートボレート）に限定されるものではなく、中心原子に $C_2O_4^{2-}$ が配位したアニオンを有するリチウム塩、例えば、 $Li[M(C_2O_4)_xR_y]$ （式中、Mは遷移金属、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。で表されるものを用いることができる。具体的には、 $Li[B(C_2O_4)F_2]$ 、 $Li[P(C_2O_4)F_4]$ 、 $Li[P(C_2O_4)_2F_2]$ 等がある。尚、高温環境下においても活物質の表面に安定な被膜を形成するためには、LiBOBを用いることが好ましい。

10

## 【0032】

非水系溶媒に対するオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩の濃度は、0.05モル/リットル以上0.3モル/リットル以下であることが好ましい。非水系溶媒に対するオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩の濃度が0.05モル/リットル未満であると、添加効果が不十分となる可能性がある。一方、非水系溶媒に対するオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩の濃度が0.3モル/リットルを超えると、電池の放電容量が低下することがある。

## 【0033】

(4) 正負極に用いられる集電体は、導電性を有するものである限りにおいて、特に限定されず、導電性を有する金属や合金からなる箔により構成することができる。具体的には、負極に用いられる集電体としては、例えば銅等の金属や、銅等の金属を含む合金からなる箔により構成することができる。一方、正極に用いられる集電体としては、例えばアルミニウム等の金属や、アルミニウム等の金属を含む合金からなる箔により構成することができる。尚、上記集電体の厚さは、例えば、 $5\mu m \sim 30\mu m$ 程度とすることができる。また、該集電体の上に形成されている合剤層の厚さは、例えば、 $50\mu m \sim 200\mu m$ 程度とすることができる。

20

## 【0034】

(5) 正極と負極との間に介在させるセパレータは、例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータ、ポリプロピレン - ポリエチレンの多層セパレータ等により構成することができる。

30

## 【実施例】

## 【0035】

以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

## 【0036】

## (実施例1)

## [正極の作製]

$Li_2CO_3$ と、共沈法によって得た $Ni_{0.46}Co_{0.28}Mn_{0.26}(OH)_2$ とを所定の割合で混合し、これらを空気中において900℃で焼成させて、 $Li_{1.08}Ni_{0.43}Co_{0.26}Mn_{0.24}O_2$ から成り層状構造を有する正極活物質を得た。これと並行して、カーボンブラックSuper P(TIMCAL社製;比表面積が $62m^2/g$ 、平均粒子径が $40nm$ )とフッ化リチウムとを、質量比でカーボンブラック:フッ化リチウム=5:1となるようにして、らいかい機で予め粉体混合した。

40

## 【0037】

次いで、上記正極活物質と上記粉体混合物とを質量比で、正極活物質:粉体混合物=91:6(より具体的には、質量比で、正極活物質:カーボンブラック:フッ化リチウム=91:5:1)となるように、乾式混合装置であるホソカワミクロン株式会社製ノビルタ(NOB-130)を用いてメカノケミカル法で混合した。

ここで、メカノケミカル法で得られた粉体を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観

50

察したところ、図 1 に示すように、カーボンブラック中にフッ化リチウムが均一に分散された被膜が、正極活物質粒子の表面に形成されていることが分かった。

【 0 0 3 8 】

次に、N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン溶液と、上記被膜により覆われた正極活物質粒子とを混練機を用いて混練することにより、正極合剤スラリーを調製した。尚、該正極合剤スラリーにおいて、正極活物質とカーボンブラックとフッ化リチウムとポリフッ化ビニリデンとの割合は、質量比で 9 1 : 5 : 1 : 3 となっている。

最後に、上記正極合剤スラリーを、正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥させた後、圧延ローラーを用いて圧延することにより、正極集電体の両面に正極合剤層を形成した。最後に、集電タブを取り付けて正極を作製した。

10

【 0 0 3 9 】

[ 負極の作製 ]

増粘剤である C M C ( カルボキシメチルセルロース ) を水に溶解した溶液に、負極活物質である黒鉛粉末を投入して攪拌混合した後、さらに、バインダーである S B R を混合して負極合剤スラリーを調製した。尚、該負極合剤スラリーにおいて、黒鉛と C M C と S B R との割合は、質量比で、9 8 : 1 : 1 となっている。次いで、該負極合剤スラリーを、銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥させた後、圧延ローラーを用いて圧延することにより、負極集電体の両面に負極合剤層を形成した。最後に、ニッケル製の集電タブを取り付けて負極を作製した。

20

【 0 0 4 0 】

[ 非水電解質の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) メチルエチルカーボネート ( M E C ) とジメチルカーボネート ( D M C ) とを、体積比 3 : 3 : 4 の割合で混合した溶媒に、支持塩としての L i P F <sub>6</sub> を 1 モル / リットル溶解させ、さらにビニレンカーボネートを 1 質量 % 溶解させた。その後さらに L i B O B ( リチウムビスオキサレートポラート ) を 0 . 1 モル / リットル溶解させて非水電解質を調製した。

【 0 0 4 1 】

[ 非水電解質二次電池の作製 ]

このようにして得た正極及び負極を、ポリエチレン製のセパレータを介して対向するように巻取った後、加圧して、扁平型の電極体を作製した。次いで、該電極体を非水電解質と共にアルミニウムラミネート外装体内に封入することにより、非水電解質二次電池 ( 電池容量 : 1 6 m A h ) A 1 を作製した。

30

【 0 0 4 2 】

( 実施例 2 )

L i B O B ( リチウムビスオキサレートポラート ) を溶解させていない非水電解質を用いたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、非水電解質二次電池 ( 電池容量 : 1 6 m A h ) A 2 を作製した。

【 0 0 4 3 】

( 比較例 1 )

表面に被膜が形成されていない正極活物質とカーボンブラックとポリフッ化ビニリデンとを、質量比で 9 2 : 5 : 3 の割合で混練することにより正極合剤スラリーを調製したこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、非水電解質二次電池 Z 1 を作製した。

40

【 0 0 4 4 】

( 比較例 2 )

表面に被膜が形成されていない正極活物質とカーボンブラックとフッ化リチウムとポリフッ化ビニリデンとを、質量比で 9 1 : 5 : 1 : 3 の割合で混練することにより正極合剤スラリーを調製したこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、非水電解質二次電池 Z 2 を作製した。

【 0 0 4 5 】

50

## (実験)

以下のようにして、上記電池 A 1、A 2、Z 1、Z 2 における発熱ピーク強度を調べたので、その結果を表 1 に示す。尚、電池 A 1、A 2、Z 2 の発熱ピーク強度は、電池 Z 1 の発熱ピーク強度を 100 としたときの指数で表している。

## 【0046】

## ・実験条件

上記電池 A 1、A 2、Z 1、Z 2 を、充電電流 (1/4) I<sub>t</sub> で 4.1 V まで定電流充電を行った後、4.1 V にて充電電流が (1/20) I<sub>t</sub> になるまで定電圧充電した。10 分間休止した後、放電電流 (1/4) I<sub>t</sub> で 2.5 V まで放電を行った。この充放電サイクルを 2 回行った後、充電電流 (1/4) I<sub>t</sub> で 4.1 V まで定電流充電を行い、4.1 V にて充電電流が (1/20) I<sub>t</sub> になるまで定電圧充電した。

10

## 【0047】

このように、各電池が満充電となった状態で、ラミネートを開封して電極体を取り出し、熱量測定用の耐圧容器に入れた後、Setaram 社製熱量計 C 80 にて 30 から 300 まで昇温させて、メイン発熱ピークのピーク高さ (発熱ピーク強度) を調べた。尚、昇温速度は、1.0 / 分とした。

## 【0048】

## 【表 1】

電池	正極活物質	金属ハロゲン化物 (正極合剤層中の割合)	表面 被覆	オキサレート錯 体をアニオンと するリチウム塩	発熱ピー ク強度
A 1	Li <sub>1.08</sub> Ni <sub>0.43</sub> Co <sub>0.26</sub> Mn <sub>0.24</sub> O <sub>2</sub>	フッ化リチウム (1 質量%)	あり	LiBOB (0.1 モル/ リットル)	57.3
A 2		フッ化リチウム (1 質量%)	あり	なし	91.0
Z 1		なし	なし	LiBOB (0.1 モル/ リットル)	100
Z 2		フッ化リチウム (1 質量%)	なし	LiBOB (0.1 モル/ リットル)	93.9

20

30

## 【0049】

表 1 から明らかなように、正極合剤層中にフッ化リチウムが含まれただけの (正極合剤層中にフッ化リチウムが単純混合された) 電池 Z 2 は、正極合剤層中にフッ化リチウムが含まれていない電池 Z 1 に比べて、発熱ピーク強度は低下しているものの、低下度合いは小さい。これに対して、カーボンブラックから成りフッ化リチウムを含む被膜が正極活物質表面に形成された電池 A 1、A 2 は、正極合剤層中のフッ化リチウムの割合が上記電池 Z 2 と同一であるにも関わらず、電池 Z 1 に比べて発熱ピーク強度が低下するとともに、電池 Z 2 と比べても発熱ピーク強度が更に低下していることが認められる。この結果から、金属ハロゲン化物粒子をイオン透過性の被膜中に包含させる形で正極活物質表面に存在させれば、熱安定性を向上できることがわかった。

40

## 【0050】

また、電池 A 1 と電池 A 2 を比較した場合、電解質中に LiBOB (リチウムビスオキサレートポラート) が含まれている電池 A 1 は、電解質中に LiBOB (リチウムビスオキサレートポラート) が含まれていない電池 A 2 に比べて大きく発熱ピークが低下しており、電池 Z 1 に比べて発熱ピーク強度が飛躍的に低下していることが認められる。この結果から、オキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩を非水電解質に含ませれば、更に熱安定性を飛躍的に向上できることがわかった。

50

## 【 0 0 5 1 】

上記の通り、電解質にオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩を含む場合、特に熱安定性が大きく向上した理由について、詳細は定かではないが、オキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩により正極活物質粒子表面に被膜が形成され、この被膜により金属ハロゲン化物粒子が正極活物質粒子表面近傍にさらに強固に固定された状態で存在することにより、金属ハロゲン化物による熱安定性向上の作用効果がより効果的に発揮されたものと考えられる。

## 【 産業上の利用可能性 】

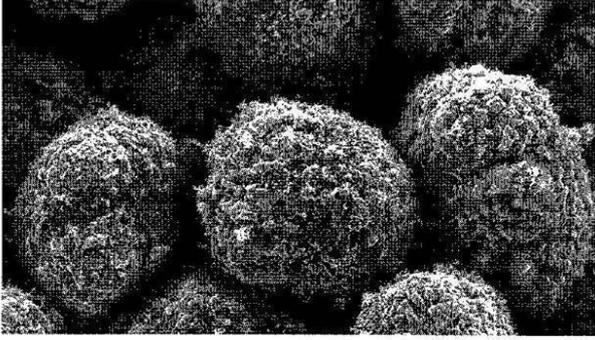
## 【 0 0 5 2 】

本発明は、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、H E Vや電動工具といった高出力向けの駆動電源に展開が期待できる。

10

20

【 図 1 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/055274
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505, H01M10/052, H01M10/0567  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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-190996 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), claims 1, 3, 6; paragraphs [0001] to [0013], [0015] to [0026], [0042] to [0061], [0090] to [0100]; fig. 2 & US 2007/0082265 A1 & EP 1698004 A & WO 2005/055344 A2 & KR 10-2006-0121272 A & CN 1914753 A	1-8
A	JP 2010-232001 A (Hitachi, Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims 1, 6, 8, 12; paragraphs [0022] to [0067] & US 2010/0247986 A1 & EP 2237348 A1	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 04 April, 2013 (04.04.13)		Date of mailing of the international search report 16 April, 2013 (16.04.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055274

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-192721 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 July 1995 (28.07.1995), claim 1; paragraphs [0001] to [0014] (Family: none)	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 5 5 2 7 4									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/525 (2010.01)i, H01M4/36 (2006.01)i, H01M4/505 (2010.01)i, H01M10/052 (2010.01)i, H01M10/0567 (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. H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505, H01M10/052, H01M10/0567											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>				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
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 2005-190996 A (日産自動車株式会社) 2005.07.14, 請求項 1, 3, 6, 段落【0001】 - 【0013】 , 【0015】 - 【0026】 , 【0042】 - 【0061】 , 【0090】 - 【0100】 , 図 2 & US 2007/0082265 A1 & EP 1698004 A & WO 2005/055344 A2 & KR 10-2006-0121272 A & CN 1914753 A	1-8									
A	JP 2010-232001 A (株式会社日立製作所) 2010.10.14, 請求項 1, 6, 8, 12, 段落【0022】 - 【0067】 & US 2010/0247986 A1 & EP 2237348 A1	1-8									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 04.04.2013		国際調査報告の発送日 16.04.2013									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 宮澤 尚之	4 X 4863								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2013/055274
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 7-192721 A (三洋電機株式会社) 1995.07.28, 請求項 1, 段落【0001】 - 【0014】 (ファミリーなし)	1-8

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, PA, 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

(72)発明者 樋口 貴俊

日本国大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 藤本 洋行

日本国大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 喜田 佳典

日本国大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AM03 AM05 AM07  
 HJ01 HJ02 HJ10  
 5H050 AA02 AA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB11  
 HA01 HA02 HA10

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。