

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-146900

(P2010-146900A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	4 G O 4 8
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	5 H O 2 9
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00 A	5 H O 5 0
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2008-324107 (P2008-324107)
 (22) 出願日 平成20年12月19日 (2008.12.19)

(71) 出願人 000003997
 日産自動車株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
 (71) 出願人 592218300
 学校法人神奈川大学
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (72) 発明者 吉田 孝
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
 (72) 発明者 佐藤 祐一
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質

(57) 【要約】

【課題】プラグインハイブリッドや電気自動車用電源のような、極めて高い放電容量が求められる非水電解質二次電池に使用可能な正極活物質を提供する。

【解決手段】J I S Z 8 7 2 9により規定される色空間であるL * a * b系表色系色座標が0 < a < 1 0、- 1 . 2 < b < 2 0 . 0、及び0 < L < 3 0であり、かつ、組成式がL i _w N i _x M n _y C o _z O ₂ + で表される、非水電解質二次電池用正極活物質である。その際、1 . 1 < w < 1 . 5、0 . 1 < x < 0 . 4、0 . 4 < y < 0 . 9、0 < z < 0 . 2、w + x + y + z = 2、- 0 . 2 < < 0 . 2である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

J I S Z 8 7 2 9 により規定される色空間である $L^* a^* b$ 系表色系色座標が $0 < a < 10$ 、 $-1.2 < b < 20.0$ 、及び $0 < L < 30$ であり、かつ、組成式が $Li_w Ni_x Mn_y Co_z O_2$ で表される、非水電解質二次電池用正極活物質。

その際、 $1.1 < w < 1.5$ 、 $0.1 < x < 0.4$ 、 $0.4 < y < 0.9$ 、 $0 < z < 0.2$ 、 $w + x + y + z = 2$ 、及び、 $-0.2 < < 0.2$ である。

【請求項 2】

700 以上 1000 未満で焼成されてなる、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を含む、非水電解質二次電池用正極。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の非水電解質二次電池用正極を有する、非水電解質二次電池。

【請求項 5】

双極型非水電解質二次電池である、請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の非水電解質二次電池を有する、組電池。

【請求項 7】

請求項 4 もしくは 5 に記載の非水電解質二次電池、または請求項 6 に記載の組電池を搭載してなる、車両。

20

【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用正極活物質に関する。より詳細には、本発明は、放電容量を一層向上させた非水電解質二次電池用正極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を示し、高電圧でもあることから小型携帯機器端末や移動体通信装置の電源として広く使用されている。近年はハイブリッド電気自動車 (HEV)、電気自動車 (EV) や燃料電池車などのモーター駆動または補助電源として用いられており、更なる高容量、高出力及び高サイクル耐久性が求められている。

30

【0003】

リチウムイオン二次電池用正極活物質としては、高率充放電性能や充放電サイクル性能を目的にリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物が開発されている。特許文献 1 では、組成式が $Li_{(1+a)} [Mn_x Ni_y Co_z M_b] O_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物をリチウムイオン二次電池用正極活物質に用いることにより、さらに高い安全性を有する当該正極活物質が得られると開示している。なお、上記式において、M は、Mn、Ni、Co 及び Li 以外の元素であり、また、 $0 < a < 0.1$ 、 -0.1

40

$x - y < 0.1$ 、 $y < x + z + b$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0.3 < x$ 、 $0.3 < y$ 、並びに $x + y + z + b = 1$ である。さらに、特許文献 1 では、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物の色相は、J I S 標準色票 Y 0 5 - 3 0 B に比較し、赤方向の色度を低くすることが好ましい旨も開示されている。

【特許文献 1】特開 2003 - 31219 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献に開示された正極活物質は、プラグインハイブリッドや電気自動車用電源に用いる上で、充放電容量が不十分であるという問題点があった。

50

【0005】

そこで、本発明の目的は、プラグインハイブリッドや電気自動車用電源のような、極めて高い放電容量が求められる非水電解質二次電池に使用可能な正極活物質を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明は、JIS Z 8729により規定される色空間である L^*a^*b 系表色系色座標及び組成式が特定範囲内の非水電解質二次電池用正極活物質である。具体的には、前記 L^*a^*b 系表色系色座標は、 $0 < a < 10$ 、 $-1.2 < b < 20.0$ 、及び $0 < L < 30$ である。さらに、前記組成式は、 $Li_w Ni_x Mn_y Co_z O_{2+}$ で表され、その際、各パラメーターは、 $1.1 < w < 1.5$ 、 $0.1 < x < 0.4$ 、 $0.4 < y < 0.9$ 、 $0 < z < 0.2$ 、 $w + x + y + z = 2$ 、及び、 $-0.2 <$

10

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、非水電解質二次電池用正極活物質を従来に比して簡便な操作で得ることができる。また、当該正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、より高い放電容量を示し、極めて高い放電容量を要求するプラグインハイブリッドや電気自動車用電源にも使用可能であるため、工業上非常に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0008】

<第1実施形態>

本発明の第1実施形態は、非水電解質二次電池用正極活物質に係る。該正極活物質は、JIS Z 8729により規定される色空間である L^*a^*b 系表色系色座標が $0 < a < 10$ 、 $-1.2 < b < 20.0$ 、及び $0 < L < 30$ であり、かつ、組成式が $Li_w Ni_x Mn_y Co_z O_{2+}$ で表される。前記組成式における各パラメーターは、 $1.1 < w < 1.5$ 、 $0.1 < x < 0.4$ 、 $0.4 < y < 0.9$ 、 $0 < z < 0.2$ 、 $w + x + y + z = 2$ 、及び、 $-0.2 <$

30

【0009】

本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、上記2つの要素、すなわち、上記 Li 系複合酸化物における特定範囲の L^*a^*b 系表色系色座標及び組成比（モル比）を一体不可分に有することを特徴とする。かかる2つの要素を一体不可分に有する場合であって、上記 Li 系複合酸化物を構成する遷移金属元素のうちマンガン（ Mn ）の平均価数が上記所望の範囲内の場合、特定の色座標をとる。前記特定の色座標とは、従来の非水電解質二次電池用正極活物質（黒色の外観）と比較して、青方向及び緑方向、並びに明度がより高い数値をとるような色座標（電極への使用前；茶色の外観）である。これにより、活物質の性能（充放電容量）を顕著に向上させることができることを本発明者らが見出したのである。なお、本発明における Li 系複合酸化物をナノレベルで見ると、 $Li_2 Mn O_3$ と $Li_p [Ni_q Mn_r Co_s] O_2$ との複合体であって、 Mn は3価及び4価の混合状態でありうる。そして、 p 、 q 、 r 及び s については、 $0.9 < p < 1.1$ 、 $0 < q < 0.3$ 、 $0 < r < 0.3$ 、及び $0 < s < 0.2$ でありうる。

40

【0010】

より具体的に説明すると、 Li 系複合酸化物を生成するために仕込んだ各遷移金属元素のモル比の和に対して、過剰に添加したリチウム（ Li ）金属元素のうち、 Li 金属サイトに収まりきれない過剰分が結晶構造中の遷移金属元素サイトに過不足なく侵入する。これに加えて、 Mn の平均価数が4価から3価に近づくことで $Li_2 Mn O_3$ の影響が大きくなるために、一層高い放電容量を示す非水電解質二次電池用正極活物質が得られる。

【0011】

50

上記した要素のうち、 $L * a * b$ 系表色系色座標中の a 値、 b 値及び L 値は、それぞれ $0 < a < 10$ 、 $-1.2 < b < 20.0$ 、及び $0 < L < 30$ であることが好ましい。より好ましくは、それぞれ $1.6 < a < 8$ 、 $-1.2 < b < 10.0$ 、及び $10 < L < 25$ であり、さらに好ましくは、それぞれ $3 < a < 6$ 、 $2.0 < b < 5.0$ 、及び $15 < L < 23$ である。上記した範囲内にある場合、上述のように、マンガン(Mn)の価数が所望の範囲内となり、かつ、青方向及び緑方向、並びに明度がより高い数値をとるような色座標(電極への使用前)をとることができる。

【0012】

本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質を得るための合成方法としては、特に限定されることはないが、固相法、湿式混合、噴霧乾燥や共沈法などといった公知の方法が選択可能である。

10

【0013】

また、本発明に係る正極活物質に用いられる金属元素としては、上記した4種類の金属元素(Li、Ni、Mn及びCo)を必須に含むほか、その他の元素が含まれていてもよい。前記その他の元素としては、特に限定されることはないが、例えば、B、F、Na、Mg、Al、Si、P、S、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Tl、Pb、BiやRfなどが挙げられる。前記その他の元素は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、上記した4種類の必須に含まれる金属元素のうちNi、MnおよびCoの総和と、前記その他の元素とのモル比は、 $80 \sim 99.9 : 0.1 \sim 20$ であることが好ましく、 $95 \sim 99.0 : 1 \sim 5$ であることがより好ましい。

20

【0014】

Li系複合酸化物を構成する4種類の金属元素(原料)の仕込みの組成比は、モル比換算で、 $Li : Ni : Mn : Co = 1.1 \sim 1.5 : 0.1 \sim 0.4 : 0.4 \sim 0.9 : 0.0 \sim 0.2$ であることが好ましい。すなわち、本明細書における組成比とは、モル比を意味する。なお、本明細書では、例えば、上記に示された「 $1.1 \sim 1.5$ 」は、 1.1 を超えて 1.5 未満であることを意味する。上記範囲内の場合、上記した2つの要素の1つである複合酸化物のモル比(価数)が所望のものとなり、有意に高い放電容量を示す非水電解質二次電池用正極活物質が得られる。より好ましくは、前記各金属元素(原料)のうち、Liのモル比を、Ni、Mn、Co、及び(前記その他の元素が含まれる場合には)前記その他の元素のモル比の総和で除した値が、 1.1 を超えて 1.5 未満である。

30

【0015】

また、上記のLi系複合酸化物を構成する4種類の必須な金属元素と酸素とのモル比は、前記金属元素間のモル比が上記した範囲内であって、かつ、 $w + x + y + z = 2$ の場合に、 $-0.2 < \quad < 0.2$ であることが好ましい。複合酸化物において、酸素の欠損は不可避免的に生じる。しかし、 \quad が上記範囲内の場合には、酸素の欠損がたとえ生じたとしても得られる正極活物質の性能(充放電容量)の低下を招くことは殆どない。なお、本発明における正極活物質としてのLi系複合酸化物は、組成の観点からいえば、1種単独であっても、2種以上の混合物であってもよい。

40

【0016】

このように、上記のLi系複合酸化物の組成は、本発明において一体不可分の2つの要素のうちの一つであるが、なかでもMnの平均価数が非常に重要である。この値を上記した好ましい範囲内とすることにより、特に充放電容量の高い正極活物質が得られる。

【0017】

本発明に係る正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、上記した従来技術、例えば、上記特許文献1に記載の発明が抱える問題を解決しうるのである。さらに、上記特許文献1に記載の発明は、上記以外の更なる問題をも有している。かかる問題点とは、上記特許文献に開示された正極活物質では、 50 以上の高温環境下でリチウムイオン二次電池を動作させる際に、当該二次電池の正極表面から電解質中に遷移金属元素成分が溶出し、充

50

放電容量が低下しうる点である。特に、プラグインハイブリッドや電気自動車用電源で実際に使用できるエネルギーである放電容量の低下は、実用上、本質的な問題となりうる。これに対し、本発明に係る正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、上述した通り、Li系複合酸化物の組成、及びその色合い（上記の色座標の値）が上記した好ましい範囲内であることに起因して、遷移金属元素成分の溶出を効果的に抑制できる。

【0018】

また、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、700 以上1000 未満で焼成されてなることが好ましい。より好ましくは750 以上950 以下である。焼成温度が700 以上の場合、該正極活物質を得るための反応が確実に進行し、かつ、工業上、現実的な程度の反応時間に留めることができるため、好適である。また、焼成温度が1000 未満の場合、反応の急速な進行を抑制し、遷移金属元素の価数制御を容易に実現することができる。さらに、焼成温度によっては、仕込んだ原料である金属元素（その他の元素も含みうる）がLi系複合酸化物となる反応の過程で、当該金属元素の中で、一部揮発しうるもの（例えば、Li）もある。しかし、焼成温度が1000 未満の場合には、かような金属元素の一部揮発によるモル比の変化（ズレ）が生じにくくなるため、所望のモル比を有する非水電解質二次電池用正極活物質を容易に得ることができる。そして、かようなモル比の変化（ズレ）が生じにくいということは常に一定の品質の正極活物質を安定的に得ることができるため、非常に好適である。さらに、上記した範囲内の場合、上記した青方向及び緑方向、並びに明度がより高い数値をとるような色座標（電極への使用前；茶色の外観）を確実に得ることができるため、好適である。かかる意味において、本発明に係る正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、複合酸化物（Li系複合酸化物）の組成、及びその色合い（色座標の値）が上記した好ましい範囲内であることに併せて、焼成温度が上記した範囲内にあることが好ましい。すなわち、前記組成、色合い（本発明における色座標の値）及び前記焼成温度という3つの要素の相関関係に着目し、各々上記した範囲内の値をとるように設計することによって、充放電容量の極めて高値な正極活物質を得ることが可能となる。

10

20

【0019】

< 第2実施形態 >

本発明の第2実施形態は、上記第1実施形態により得られる非水電解質二次電池用正極活物質を含む非水電解質二次電池用正極である。上記の非水電解質二次電池としては、特に限定されることはないが、例えば、以下に示すリチウムイオン二次電池などが挙げられる。なお、以下では、上記正極、及び負極を共に含む、リチウムイオン二次電池用電極について説明する。

30

【0020】

非水電解質二次電池用電極は、正極集電体及び前記正極集電体上に形成されてなる正極合剤を含む正極と、負極集電体及び前記負極集電体上に形成されてなる負極合剤を含む負極と、を含有する。なお、前記正極合剤は、正極活物質、導電助剤及びバインダを含み、前記負極合剤は、負極活物質、導電助剤及びバインダを含む。なかでも、本発明の特徴は、上記第1実施形態において詳述した正極活物質、及びこれを用いてなる正極にある。なお、以下で、単に「合剤」というときは、正極合剤及び負極合剤の両方を意味する。

40

【0021】

以下、適宜図面を参照しながら、上記した電極に関する好適な実施形態について詳細に説明する。なお、各図面は説明の便宜上誇張されて表現されており、各図面における各構成要素の寸法比率が実際とは異なる場合がある。

【0022】

[正極集電体及び負極集電体]

正極集電体及び負極集電体としては、いずれも電池用の集電体材料として従来用いられている部材が適宜採用されうる。一例を挙げると、正極集電体及び負極集電体としては、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、ステンレス（SUS）、チタン（Ti）または銅（Cu）が挙げられる。なかでも、薄膜に加工しやすく、安価であると

50

いう点で、正極集電体としてはAlを用いることが好ましく、負極集電体としてはCuを用いることが好ましい。さらに、これらの好ましい集電体を用いた場合、電子伝導性や電池作動電位という観点からも優れた電極が得られる。

【0023】

集電体の一般的な厚さは、10 μm以上20 μm以下である。ただし、この範囲を外れる厚さの集電体を用いてもよい。集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定される。大型の電池に用いられる大型の電極を作製するのであれば、面積の大きな集電体がいられる。一方、小型の電極を作製するのであれば、面積の小さな集電体がいられる。

【0024】

なお、後述する第3実施形態では、双極型でない積層型のリチウムイオン二次電池について詳説している。しかし、本発明における正極活物質及び負極活物質は、双極型リチウムイオン二次電池に用いられてもよい。その場合、集電体として、正極集電体および負極集電体を張り合わせて、その集電体の両面に、本発明における正極活物質層及び負極活物質層を形成してもよい。あるいは、正極集電体及び負極集電体に対して兼用可能なSUSやTi等を、正極集電体及び負極集電体として用いることにより、本発明における正極活物質層及び負極活物質層を形成してもよい。

10

【0025】

[正極活物質]

正極合剤のうちの正極活物質としては、上記第1実施形態において詳述したものを好適に使用できる。

20

【0026】

[負極活物質]

負極合剤のうちの負極活物質としては、特に限定されることはないが、リチウム金属、リチウム合金、リチウム遷移金属-複合酸化物、カーボン、あるいは、リチウムをドーブまたは脱ドーブできる材料が挙げられる。カーボンとしては、特に限定されることはないが、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛系炭素材料、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボン等が挙げられる。天然黒鉛としては、鱗片状黒鉛などが挙げられる。人造黒鉛としては、MCMB(メソカーボンマイクロビーズ)、MCF(メソフェーズカーボンファイバー)などが挙げられる。なかでも好ましくは、MCMBである。MCMBは、コールタールや石油系重質油を400前後で熔融すると小球体が生じ、この小球体を不活性雰囲気中で熱処理して得られる。このとき、黒鉛構造の炭素六角形網目構造が一方向に積層した層状配向となっているため、リチウムイオンを取り込みやすく、負極材として好適に用いられる。MCFにおけるメソフェーズとは、重質油を加熱処理して得られる液晶状の物質で、これを紡糸、熱処理するプロセスをコントロールすることにより黒鉛結晶配列を制御した炭素繊維が得られる。負極活物質は、1種単独からなっても2種以上の材料が併用されてもよい。

30

【0027】

活物質(正極活物質及び負極活物質)の平均粒子径は特に制限されない。ただし、この平均粒子径が大きすぎると、活物質の反応表面積が小さくなるか、または活物質の粒子の内部におけるリチウムイオン伝導が活物質層におけるリチウムイオン伝導を律速してしまうことになり、本発明の作用効果が十分に得られない虞がある。かような観点から、活物質の平均粒子径は、好ましくは0.1 μm以上20 μm以下である。ただし、これらの範囲外のものも使用可能である。なお、本明細書における平均粒子径は、レーザ回折散乱式粒度分布測定法により測定された値を採用するものとする。

40

【0028】

[導電助剤]

上記合剤のうちの導電助剤として、特に限定されることはないが、炭素質材料が挙げられる。そして、前記炭素質材料としては、特に限定されることはないが、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類やカーボンブラックなどが挙げられる。導電助剤は、1種単独からなってもよいし、2種以上、例えば、人造黒鉛及びカーボンブラックを混合してなってもよい

50

。上記電極が導電助剤を含む場合、電極内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与しうるため、好適である。

【0029】

[バインダ]

上記合剤のうちのバインダとして、特に限定されることはないが、熱可塑性樹脂が挙げられる。前記可塑性樹脂としては、特に限定されることはないが、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)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体、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)、アクリロニトリル、ポリイミドや合成ゴム系バインダなどが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。なお、これらのバインダは、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)など、バインダが可溶性有機溶媒に溶解させたものを用いることもできる。

10

【0030】

また、フッ素樹脂とポリオレフィン樹脂とを、前記合剤中の前記フッ素樹脂の割合が1質量%以上10質量%以下となり、前記ポリオレフィン樹脂の割合が0.1質量%以上2質量%以下となるように調整してなるバインダが好ましい。かかる場合、集電体と、合剤中の活物質との結着性に優れ、また、加熱試験に代表されるような外部加熱に対するリチウム二次電池の安全性をさらに向上できるので好ましい。

【0031】

ここで、集電体上に前記合剤を担持させる方法としては、従来公知の方法が使用可能であるため、特に制限されることはない。例えば、加圧成型する方法、または、溶媒などを用いてペースト化し、集電体上に塗布乾燥後プレスするなどして固着する方法が挙げられる。

20

【0032】

<第3実施形態>

本発明の第3実施形態は、上記第2実施形態で得られる非水電解質二次電池用電極を有する、非水電解質二次電池である。

【0033】

本発明により得られる正極活物質及び負極活物質は、それぞれ、正極集電体及び負極集電体の表面に形成され、双極型でない積層型(内部並列接続タイプ)の非水電解質二次電池に用いることができる。以下、双極型でない積層型のリチウムイオン二次電池について、図面を用いて概説するが、これらに制限されることはない。

30

【0034】

図1は、本発明のリチウムイオン電池の代表的な一実施形態である、双極型でない積層型のリチウムイオン二次電池(以下、単にリチウムイオン電池ともいう)の全体構造を模式的に表した断面概略図である。なお、積層の数についても特に制限はないが、好ましくは5層以上30層以下、より好ましくは10層以上25層以下である。

【0035】

図1に示すように、本実施形態のリチウムイオン電池10は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素(電池要素)21が、外装であるラミネートシート29の内部に封止された構造を有する。詳しくは、高分子-金属複合ラミネートシートを電池の外装として用いて、その周辺部の全部を熱融着にて接合することにより、発電要素21を収納し密封した構成を有している。

40

【0036】

発電要素21は、正極集電体11の両面に正極活物質層13が配置された正極と、電解質層17と、負極集電体12の両面に負極活物質層15が配置された負極とを積層した構成を有している。具体的には、1つの正極活物質層13とこれに隣接する負極活物質層15とが、電解質層17を介して対向するようにして、正極、電解質層および負極がこの順に積層されている。

50

【0037】

これにより、隣接する正極、電解質層および負極は、1つの単電池層19を構成する。従って、本実施形態のリチウムイオン電池10は、単電池層19が複数積層されることで、電氣的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。また、単電池層19の外周には、隣接する正極集電体11と負極集電体12との間を絶縁するためのシール部（絶縁層）（図示せず；後述する図4の符号31を参照）が設けられていてもよい。発電要素21の両最外層に位置する最外層正極集電体には、いずれも片面のみに正極活物質層13が配置されているが、両面に活物質層が設けられてもよい。なお、図2とは正極および負極の配置を逆にすることで、発電要素21の両最外層に最外層負極集電体が位置するようにし、該最外層負極集電体の片面のみに負極活物質層が配置されているようにしてもよい。

10

【0038】

正極集電体11および負極集電体12は、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板25および負極集電板27がそれぞれ取り付けられ、ラミネートシート29の端部に挟まれるようにしてラミネートシート29の外部に導出される構造を有している。正極集電板25および負極集電板27はそれぞれ、必要に応じて正極リードおよび負極リード（図示せず）を介して、各電極の正極集電体11および負極集電体12に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられていてもよい。

【0039】

[活物質層]

活物質層は活物質、導電助剤及びバインダを含み、必要に応じてその他の添加剤をさらに含む。

20

【0040】

正極活物質層12は、本発明に係る正極活物質を含む。ここで、前記正極活物質の具体的な説明は、上記第1実施形態において行ったため、ここでは省略する。なお、正極活物質層12の厚み方向の厚さは、好ましくは10 μ m以上500 μ m以下、より好ましくは20 μ m以上250 μ m以下である。

【0041】

負極活物質層15に含まれる負極活物質の具体的な説明は、上記にて行ったため、ここでは割愛する。なお、負極活物質層15の厚み方向の厚さは、好ましくは10 μ m以上500 μ m以下、より好ましくは、20 μ m以上250 μ m以下である。

30

【0042】

活物質以外に、前記活物質層には導電助剤及びバインダも含まれる。さらに、活物質層に含まれるその他の添加剤として、特に限定されることはないが、例えば、電解質塩（リチウム塩）やイオン伝導性ポリマー等が挙げられる。導電助剤及びバインダについては、上記で詳述したため、ここでは説明を省略する。

【0043】

電解質塩（リチウム塩）としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられる。

【0044】

イオン伝導性ポリマーとしては、特に限定されることはないが、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）系やポリプロピレンオキシド（PPO）系のポリマーなどが挙げられる。

40

【0045】

正極活物質層12および負極活物質層15中に含まれるこれら成分の配合比は、特に限定されない。配合比は、リチウムイオン二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。

【0046】

[電解質層]

電解質層は、液体、ゲル、固体のいずれであってもよい。電解質層として固体電解質（詳しくは後述するが、高分子ゲル電解質、固体高分子型電解質及び無機固体型電解質の全

50

てを含むものとする)を用いることにより漏液を防止することが可能となる。

【0047】

電解質層としてゲルポリマー電解質層(高分子ゲル電解質)を用いることで、電解質の流動性がなくなり、集電体への電解質の流出を抑え、各層間のイオン伝導性を遮断することが可能になる。ゲル電解質のホストポリマーとしては、PEO、PPO、PVdF、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVdF-HFP)、PAN、PMAやPMMA等が挙げられる。また、可塑剤としては、通常リチウムイオン電池に用いられる電解液を用いることが可能である。

【0048】

上記ゲルポリマー電解質(高分子ゲル電解質)は、PEO、PPOなどの全固体型高分子電解質に、通常リチウムイオン電池で用いられる電解液を含ませることにより作製される。PVdF、PAN、PMMAなど、リチウムイオン伝導性のない高分子の骨格中に、電解液を保持させたものも、ゲルポリマー電解質(高分子ゲル電解質)に含まれる。ゲルポリマー電解質(高分子ゲル電解質)を構成するポリマーと電解液との比率は、特に限定されない。ポリマー100%を全固体高分子電解質、電解液100%を液体電解質とすると、その中間体はすべてゲルポリマー電解質(高分子ゲル電解質)の概念に含まれる。また、セラミックなどの無機固体などイオン伝導性を有する無機固体型電解質も全固体型電解質に含まれる。よって、上記したように、本発明における固体電解質は、高分子ゲル電解質、固体高分子型電解質及び無機固体型電解質の全てを含む。

【0049】

電解質層としては、具体的には、従来公知の材料として、(a)高分子ゲル電解質(ゲルポリマー電解質)、(b)全固体高分子電解質(高分子固体電解質、無機固体型電解質)、(c)液体電解質(電解液)を用いることができる。また、(d)前記(a)~(c)に挙げた電解質を含浸させたセパレータ(不織布セパレータを含む)を電解質層として用いることもできる。

【0050】

(a)ゲルポリマー電解質(高分子ゲル電解質)

ゲルポリマー電解質(高分子ゲル電解質)とは、ポリマーマトリックス中に電解液を保持させたものをいう。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、導電性高分子膜などの集電体層への電解質の流出を抑え、各層間のイオン伝導性を遮断することが容易になる点で優れている。

【0051】

高分子ゲル電解質として用いるポリマーマトリックス(高分子)またはゲル電解質のホストポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシドを主鎖または側鎖に持つポリマー(PEO)、ポリプロピレンオキシドを主鎖または側鎖に持つポリマー(PPO)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメタクリル酸エステル、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体(PVdF-HFP)、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)及びそれらの共重合体が好ましい。なかでも、PEO、PPO及びそれらの共重合体、あるいは、PVdF-HFPを用いることがより好ましい。また、可塑剤としては通常リチウムイオン電池に用いられる電解液を用いることが可能である。かかる電解液とは、電解質塩を溶媒に溶かしたものであり、電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩から選択される1種以上が好ましい。また、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)、γ-ブチロラクトン(GBL)、ジメチルカーボネート(DMC)及びジエチルカーボネート(DEC)から選択される1種以上が好ましい。

【0052】

本発明におけるゲル電解質中の電解液の割合としては、特に制限されるべきものではな

いが、イオン伝導度などの観点から、数質量%以上98質量%以下程度とするのが好ましい。なかでも、電解液の割合が70質量%以上(かつ98質量%以下)であるような電解液の多いゲル電解質の場合、特に本願所望の効果が得られるため、より好ましい。

【0053】

(b) 全固体型電解質(全固体高分子電解質、高分子固体電解質、無機固体型電解質)電解質として全固体型電解質(真性ポリマー電解質)を用いることで電解質の流動性がなくなり、集電体層への電解質の流出がなくなり各層間のイオン伝導性を遮断することが可能になる点で優れている。すなわち、前記真性ポリマー電解質は、上記のイオン伝導性を有する固体高分子電解質であるマトリックスポリマーに支持塩(リチウム塩)が溶解してなる構成を有し、可塑剤である有機溶媒を含まない。従って、電解質層が真性ポリマー電解質から構成される場合には電池からの液漏れの心配がなく、電池の信頼性が向上する。

10

【0054】

全固体高分子電解質としては、例えば、PEO、PPO、これらの共重合体などの公知の固体高分子電解質、セラミックなどのイオン伝導性を持つ無機固体型電解質が挙げられる。固体高分子電解質中には、イオン伝導性を確保するためにリチウム塩が含まれる。リチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。

【0055】

(c) 液体電解質(電解液)

20

液体電解質とは、電解質塩を有機溶媒(可塑剤)に溶かしたものが挙げられ、特に制限されるべきものではなく、従来公知の各種液体電解質を適宜使用することができる。前記電解質塩は、無機酸陰イオン塩及び有機酸陰イオン塩から選択される1種以上を含みうる。前記無機酸陰イオン塩として、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等が挙げられる。一方、前記有機酸陰イオン塩として、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等が挙げられる。

【0056】

前記溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類；γ-ブチロラクトン(GBL)等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルが挙げられる。そして、これら成分を1種単独、または2種以上混合してなる、非プロトン性溶媒等の可塑剤(有機溶媒)を用いたもの等が使用できる。

30

【0057】

(d) 上記電解質を含浸させたセパレータ(不織布セパレータを含む)

セパレータに含浸させることのできる電解質としては、既に説明した(a)~(c)と同様のものを用いることができる。

40

【0058】

上記セパレータとしては、例えば、上記電解質を吸収保持するポリマーからなる多孔性シート及び不織布を挙げることができる。

【0059】

多孔性シートとしては、例えば、微多孔質セパレータを用いることができる。該ポリマーとしては、例えば、フッ素樹脂；ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィン；PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミド、ナイロン、(芳香族)アラミドが挙げられる。そして、セパレータの具体的な形態としては、上記した材料からなる微多孔膜、不織布や織布などの形態が挙げられる。また、前記セパレータ

50

の厚みは、電池としての体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなるという観点から、機械的かつ化学的な強度が保たれる限り、薄いほどよい。数値で表すと、5 μm 以上200 μm 以下が好ましい。電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）、燃料電池自動車（FCV）などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、単層あるいは多層で4 μm 以上60 μm 以下であることが好ましい。上記セパレータの微細孔径は、最大で1 μm 以下（通常、数十nm程度の孔径である）、その空孔率は20%以上80%以下であることが好ましい。

【0060】

不織布としては、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル；PP、PEなどのポリオレフィン；ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを、単独または混合して用いることができる。また、不織布の嵩密度は、含浸させた高分子ゲル電解質により十分な電池特性が得られるものであればよく、特に制限されることはない。不織布セパレータの空孔率は50%以上90%以下であることが好ましい。さらに、不織布セパレータの厚さは、電解質層と同じであればよく、好ましくは5 μm 以上200 μm 以下であり、より好ましくは10 μm 以上100 μm 以下である。厚さが5 μm 以上の場合には電解質の保持性を向上させることができる。また、200 μm 以下の場合には抵抗の増大を防止することができる。

10

【0061】

なお、本発明の非水電解質二次電池の形状は特に限定されず、上記した双極型でない積層型の電池、双極型電池のいずれであってもよい。なかでも、高エネルギー密度及び高出力密度を共に実現可能な観点より、双極型非水電解質二次電池が好ましい。また、別の観点から見た該二次電池の形状として、特に制限されることはないが、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型やアルミニウムラミネート型などがありうる。

20

【0062】

[シール部]

シール部（周辺絶縁層とも称されている）は、電池内で隣り合う集電体同士が接触したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こったりするのを防止するために単電池層の周辺部に配置されている（図1では、図示せず）。シール部としては、例えば、PE、PPなどのポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ゴム、ポリイミドなどが使用でき、耐蝕性、耐薬品性、製膜性、経済性などの観点からは、ポリオレフィン樹脂が好ましい。ただし、これらに何ら制限されるものではない。

30

【0063】

[タブ（正極タブ及び負極タブ）]

電池外部に電流を取り出す目的で、各集電体に電氣的に接続されたタブ（正極タブ（図示せず、以下同じ）及び負極タブ（図示せず、以下同じ））が電池外装材の外部に取り出されている。具体的には、図1に示すように各正極集電体11に電氣的に接続された正極タブと、各負極集電体12に電氣的に接続された負極タブとが、電池外装材（図示せず）であるラミネートシート29の外部に取り出される。

【0064】

タブ（正極タブ及び負極タブ）を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン電池用のタブとして従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。タブの構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金等の金属材料が好ましく、より好ましくは軽量、耐食性、高導電性の観点からアルミニウム、銅などが好ましい。なお、正極タブと負極タブとの関係においては、同一の材質が用いられてもよいし、異なる材質が用いられてもよい。また、各集電体11、12を延長することにより正極タブ及び負極タブとしてもよいし、別途準備した正極タブ及び負極タブを各集電体11、12に接続してもよい。

40

【0065】

[正極及び負極の端子リード]

正極端子リード（図示せず、以下同じ）及び負極端子リード（図示せず、以下同じ）に

50

関しても、必要に応じて使用する。例えば、各集電体 11、12 から出力電極端子となる正極タブ及び負極タブを直接取り出す場合には、正極端子リード及び負極端子リードは用いなくてもよい。

【0066】

正極端子リード及び負極端子リードの材料は、公知のリチウムイオン二次電池で用いられる端子リードを用いることができる。なお、電池外装材（図示せず）から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆するのが好ましい。

【0067】

[電池外装材]

電池外装材 22 としては、従来公知の金属缶ケースを用いることができるほか、アルミニウムを含むラミネートフィルムを用いた発電要素（電池要素）を覆うことができる袋状のケースを用いることができる。該ラミネートフィルムには、例えば、PP、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる 3 層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。

【0068】

[リチウムイオン電池の外観構成]

図 2 は、本発明に係るリチウムイオン電池の代表的な実施形態である積層型の扁平な非双極型あるいは双極型のリチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

【0069】

図 2 に示すように、積層状の扁平なリチウムイオン電池 50 では、長方形状の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極タブ 58、負極タブ 59 が引き出されている。発電要素（電池要素）57 は、リチウムイオン二次電池 50 の電池外装材 52 によって包まれる。その周囲は熱融着されており、発電要素（電池要素）57 は、正極タブ 58 及び負極タブ 59 を外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素（電池要素）57 は、上述の図 1 に示した双極型でない積層型のリチウムイオン電池 50 の発電要素（電池要素）21 に相当する。すなわち、かかる発電要素（電池要素）21 は、正極（正極活物質層）13、電解質層 17、及び負極（負極活物質層）15 で構成される単電池層（＝電池単位ないし単セル）19 が複数積層されたものである。

【0070】

なお、本発明のリチウムイオン電池は、図 2 に示すような積層状の扁平な形状のものに制限されるものではない。例えば、巻回型のリチウムイオン電池では、円筒型形状のものであってもよい。また、こうした円筒型形状のものを変形させて、長方形状の扁平な形状にしたようなものであってもよい。上記円筒型形状のものでは、その外装材に、ラミネートフィルムを用いてもよいし、従来公知の円筒缶（金属缶）を用いてもよく、特に制限されるものではない。

【0071】

また、図 2 に示すタブ 58、59 の取り出しに関しても、特に制限されるものではなく、正極タブ 58 と負極タブ 59 とを同じ辺から引き出すようにしてもよい。その一方、正極タブ 58 と負極タブ 59 をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出しようにしてもよく、図 2 に示すものに制限されるものではない。また、巻回型のリチウムイオン電池では、タブに変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

【0072】

また、上述の通り、本発明により得られるリチウムイオン二次電池用電極は、双極型の非水電解質二次電池（以下、「双極型電池」ともいう）にも用いることができる。

【0073】

図 3 は、本発明のリチウムイオン電池の他の代表的な他の一実施形態である双極型の積層型リチウムイオン二次電池（以下、単に双極型リチウムイオン電池とも称する）の全体構造を模式的に表わした概略断面図である。しかし、本発明の技術的範囲はかような形態

10

20

30

40

50

のみに制限されない。

【0074】

図3に示す本実施形態の双極型電池10'は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素(電池要素;積層体)21が、電池外装材であるラミネートフィルム29の内部に封止された構造を有する。

【0075】

図3に示すように、本実施形態の双極型電池10'の発電要素21は、集電体11の一方の面に電氣的に結合した正極活物質層13が形成され、前記集電体11の反対側の面に電氣的に結合した負極活物質層15が形成された複数の双極型電極を有する。各双極型電極は、電解質層17を介して積層されて発電要素21を形成する。なお、電解質層17は、基材としてのセパレータの面方向中央部に電解質が保持されてなる構成を有する。この際、一の双極型電極の正極活物質層13と前記一の双極型電極に隣接する他の双極型電極の負極活物質層15とが電解質層17を介して向き合うように、各双極型電極および電解質層17が交互に積層されている。すなわち、一の双極型電極の正極活物質層13と前記一の双極型電極に隣接する他の双極型電極の負極活物質層15との間に電解質層17が挟まれて配置されている。

10

【0076】

隣接する正極活物質層13、電解質層17、および負極活物質層15は、一つの単電池層(=電池単位ないし単セル)19を構成する。したがって、双極型電池10'は、単電池層19が積層されてなる構成を有するともいえる。また、電解質層17からの電解液の漏れによる液絡を防止する目的で、単電池層19の外周部にはシール部31が配置されている。該シール部31を設けることで、隣接する集電体11間を絶縁し、隣接する電極間の接触による短絡を防止することもできる。なお、発電要素21の最外層に位置する正極側の最外層集電体11aには、片面のみに正極活物質層13が形成されている。また、発電要素21の最外層に位置する負極側の最外層集電体11bには、片面のみに負極活物質層15が形成されている。ただし、正極側の最外層集電体11aの両面に正極活物質層13が形成されてもよい。同様に、負極側の最外層集電体11bの両面に負極活物質層15が形成されてもよい。

20

【0077】

さらに、図3に示す双極型電池10'では、正極側最外層集電体11aに隣接するように正極集電板25が配置され、これが延長されて電池外装材であるラミネートシート29から導出している。一方、負極側の最外層集電体11bに隣接するように負極集電板27が配置され、同様にこれが延長されて電池の外装であるラミネートシート29から導出している。

30

【0078】

図3に示す双極型電池10'においては、通常、各単電池層19の周囲にシール部31が設けられる。このシール部31は、電池内で隣り合う集電体11どうしが接触したり、発電要素21における単電池層19の端部の僅かな不揃いなどに起因する短絡が起こったりするのを防止する目的で設けられる。かようなシール部31の設置により、長期間の信頼性および安全性が確保され、高品質の双極型電池10'が提供されうる。

40

【0079】

なお、単電池層19の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。また、双極型電池10'では、電池の厚みを極力薄くしても十分な出力が確保できれば、単電池層19の積層回数を少なくしてもよい。双極型電池10'でも、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、発電要素21を電池外装材であるラミネートシート29に減圧封入し、正極集電板25及び負極集電板27をラミネートシート29の外部に取り出した構造とするのがよい。

【0080】

リチウムイオン電池10と双極型電池10'の各構成要件および製造方法に関しては、双方の電池内の電氣的な接続形態(電極構造)が異なることを除いては、基本的には同様

50

である。そして、双極型電池 10' の各構成要件および製造方法に関しても、同様の構成要件及び製造方法を適宜利用して構成ないし製造することができることは言うまでもない。また、本発明のリチウムイオン電池 10 および / または双極型電池 10' を用いて、組電池や車両を構成することもできる。

【0081】

[非水電解質二次電池の製造方法]

以下では、上記した第1～第3実施形態で得られる物の製造方法の一例を説明する。非水電解質二次電池としては、特に限定されることはないが、例えば、リチウムイオン二次電池などが挙げられる。なお、以下では、リチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。

10

【0082】

(活物質スラリー調製工程)

本工程においては、本発明の特徴である正極活物質、及び負極活物質、並びに必要に応じて他の成分(例えば、バインダ、導電助剤、電解質、重合開始剤など)を、溶媒中で混合して、活物質スラリーを調製する。前記活物質スラリー中に配合される各成分の具体的な形態については、上記の本発明の電極の構成の欄において説明した通りであるため、ここでは詳細な説明を省略する。

【0083】

本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質を製造する際に、複数の工程が焼成工程であってもよい。なお、上記した焼成の温度は、いわゆる「本焼成」の条件を示し、仮焼成については上記の温度範囲に限定されることはない。特に限定されることはないものの、任意工程である仮焼成を行う場合には、一例として、その焼成温度は500 以上700 以下、焼成時間は1時間以上20時間以下が好ましい。また、本焼成や仮焼成は、酸化性雰囲気下で焼成されることが好ましい。

20

【0084】

溶媒の種類や混合手段は特に制限されず、電極製造について従来公知の知見が適宜参照されうる。溶媒の一例としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド等が挙げられる。バインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を採用する場合には、NMPを溶媒として用いるとよい。

30

【0085】

(塗膜形成工程)

続いて、各集電体を準備し、上記で調製した活物質スラリーを当該集電体の表面に塗布し、乾燥させる。これにより、集電体の表面に本発明に係る正極活物質スラリーからなる塗膜が形成される。この塗膜は、後述するプレス工程を経て、活物質層となる。

【0086】

準備する集電体の具体的な形態については、上記の本発明の電極の構成の欄において説明した通りであるため、ここでは詳細な説明を省略する。

【0087】

活物質スラリーを塗布するための塗布手段も特に限定されないが、例えば、自走型コータなどの一般的に用いられている手段が採用されうる。

40

【0088】

塗膜は、製造される電極における各集電体と活物質層との所望の配置形態に応じて、形成される。例えば、製造される電極が双極型電極の場合、集電体の一方の面に本発明に係る正極活物質を含む塗膜が形成される。なお、他方の面には本発明に係る負極活物質を含む塗膜が形成される。これに対し、双極型でない電極を製造する場合には、本発明に係る正極活物質または本発明に係る負極活物質のいずれか一方を含む塗膜が1枚の集電体の両面に形成される。

【0089】

その後、集電体の表面に形成された塗膜を乾燥させる。これにより、塗膜中の溶媒が除

50

去される。

【0090】

塗膜を乾燥させるための乾燥手段も特に制限されず、電極製造について従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、加熱処理が例示される。乾燥条件（乾燥時間、乾燥温度など）は、本発明に係る活物質スラリーの塗布量やスラリーの溶媒の揮発速度に応じて適宜設定されうる。

【0091】

塗膜が重合開始剤を含む場合には、さらに重合工程を行うことで、塗膜中のイオン伝導性ポリマーが架橋性基によって架橋される。

【0092】

重合工程における重合処理も特に制限されることはなく、従来公知の知見を適宜参照すればよい。例えば、塗膜が熱重合開始剤（AIBNなど）を含む場合には、塗膜に熱処理を施す。また、塗膜が光重合開始剤（BDKなど）を含む場合には、紫外光などの光を照射する。なお、熱重合のための熱処理は、上記の乾燥工程と同時にも行われてもよいし、当該乾燥工程の前または後に行われてもよい。

【0093】

（プレス工程）

続いて、前記塗膜形成工程を経て作製された積層体を積層方向にプレスする。これにより、本発明に係る電池用電極が完成する。この際、プレス条件を調節することにより、活物質層の空隙率が制御されうる。

【0094】

プレス処理の具体的な手段やプレス条件は特に制限されず、プレス処理後の活物質層の空隙率が所望の値となるように、適宜調節されうる。プレス処理の具体的な形態としては、例えば、ホットプレス機やカレンダーロールプレス機などが挙げられる。また、プレス条件（温度、圧力など）も特に制限されず、従来公知の知見が適宜参照されうる。

【0095】

<第4実施形態>

[組電池]

本発明の第4実施形態は、上記第3実施形態で得られる非水電解質二次電池を有する、組電池である。

【0096】

本発明の組電池は、本発明のリチウムイオン電池を複数個接続して構成したものである。詳しくは少なくとも2つ以上用いて、直列化あるいは並列化あるいはその両方で構成されるものである。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。なお、本発明の組電池では、本発明の双極型でない積層型のリチウムイオン電池と双極型リチウムイオン電池を用いて、これらを直列に、並列に、または直列と並列とに、複数個組み合わせ、組電池を構成することもできる。

【0097】

また、図4（4A～4C）は、本発明に係る組電池の代表的な一実施形態の外観図である。このうち、図4Aは組電池の平面図であり、図4Bは組電池の正面図であり、図4Cは組電池の側面図である。

【0098】

図4A～図4Cに示すように、本発明に係る組電池300は、本発明のリチウムイオン電池が複数、直列に又は並列に接続して装脱着可能な小型の組電池250を形成している。この装脱着可能な小型の組電池250をさらに複数、直列に又は並列に接続している。これにより、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に適した大容量、大出力を持つ組電池300を形成することもできる。図4Aは、組電池の平面図、図4Aは正面図、図4Cは側面図を示している。作成した装脱着可能な小型の組電池250は、パスパーのような電氣的な接続手段を用いて相互に接続し、この組電池250は接続治具310を用いて複数段積層される。何個の双極型でない積層型ない

10

20

30

40

50

し双極型のリチウムイオン電池を接続して組電池 250 を作成するか、また、何段の組電池 250 を積層して組電池 300 を作製するかは、搭載される車両（電気自動車）の電池容量や出力に応じて決めればよい。

【0099】

< 第 5 実施形態 >

[車両]

第 5 実施形態は、上記第 3 実施形態で得られる非水電解質二次電池、または上記第 4 実施形態で得られる組電池を搭載してなる車両である。本発明に係る車両は、本発明の非水電解質二次電池またはそれらを複数個組み合わせる組電池を搭載したことを特徴とするものである。

10

【0100】

かような電池を搭載すると、EV 走行距離のより長いプラグインハイブリッド電気自動車や、一回の充電による走行距離のより長い電気自動車を構成できる。言い換えれば、本発明の非水電解質二次電池またはこれらを複数個組み合わせる組電池は、車両の駆動用電源として用いられうる。

【0101】

本発明の非水電解質二次電池用電極を用いた非水電解質二次電池またはそれらを複数個組み合わせる組電池を、車両に用いることにより、上記に記載の効果を発揮する車両となりうる。

【0102】

車両としては、特に制限されないが、例えば、自動車ならばハイブリッド車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車など）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）が挙げられる。また、他の車両、例えば、電車などの移動体の各種電源であっても適用は可能であるし、無停電電源装置などの載置用電源として利用することも可能である。

20

【0103】

図 5 は、本発明の組電池を搭載した車両の概念図である。

【0104】

図 5 に示したように、組電池 300 を電気自動車 400 のような車両に搭載するには、電気自動車 400 の車体中央部の座席下に搭載する。座席下に搭載すれば、車内空間およびトランクルームを広く取ることができるからである。なお、組電池 300 を搭載する場所は、座席下に限らず、後部トランクルームの下部でもよいし、車両前方のエンジンルームでも良い。以上のような組電池 300 を用いた電気自動車 400 は高い耐久性を有し、長期間使用しても十分な出力を提供しうる。さらに、燃費、走行性能に優れた電気自動車、ハイブリッド自動車を提供できる。本発明の組電池を搭載した車両としては、図 5 に示すような電気自動車のほか、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車などに幅広く適用できるものである。

30

【実施例】

【0105】

本発明の効果を、以下の実施例及び比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例に示す形態のみに制限されるわけではない。

40

【0106】

< 実施例 1 >

(1) リチウムイオン二次電池用正極活物質 E - 1 の作製

硫酸ニッケル (II) 六水和物、硫酸マンガン (II) 四水和物、硫酸コバルト (II) 七水和物を各遷移金属元素のモル比が $Ni : Mn : Co = 17 : 56 : 7$ となるように秤量し、イオン交換水に添加して、 2 mol / L の硫酸塩水溶液を調整した。この硫酸塩水溶液の温度を 25 に制御して一定速度で攪拌した。この硫酸塩水溶液に、 0.2 mol / L の水酸化アンモニウム水溶液を一定速度で滴下して、 pH の値を 7.5 に調整した。その後、 0.2 mol / L の水酸化アンモニウム水溶液と 2 mol / L の炭酸ナトリウ

50

ム水溶液とを、pH 7.5で保持しながら一定速度で滴下して、沈殿物A-1を得た。沈殿物A-1を、イオン交換水により洗浄、吸引ろ過して、剰余の水分を除去した。さらに、120℃に保持した乾燥機内で、微量の水分を蒸発させて除去し、複合水酸化物B-1を得た。複合水酸化物B-1を大気雰囲気中、500℃に保持しつつ、5時間にかけて仮焼成し、複合酸化物C-1を得た。複合酸化物C-1のうち、Ni、Mn及びCoについて、ICP発光分光分析装置（型番：SPS1500VR、セイコーインスツルメンツ社製）を用いて、組成分析を行った。その結果、複合酸化物C-1における組成と仕込み組成とが一致することを確認した。その後、複合酸化物C-1と水酸化リチウム一水和物とを、各金属元素のモル比がLi:Ni:Mn:Co=125:17:56:7となるように混合・粉碎して、混合原料粉末D-1を得た。混合原料粉末D-1を、大気雰囲気中、900℃、12時間の条件で保持、焼成し、リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子E-1を得た。E-1を目視観察したところ、茶色であった。

10

【0107】

(2) 粉末X線回折の測定

上記(1)で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質粒子E-1について、粉末X線回折の測定をした。測定には理学電機株式会社製のRU-200（回転対陰極型）を使用し、以下の条件で行った。

【0108】

【表1】

X線： CuK α
電圧—電流： 50kV—200mA
測定角度範囲： $2\theta = 10^\circ$ 以上 100° 以下
ステップ： 0.02 $^\circ$
スキャン速度： 1 $^\circ$ /分

20

【0109】

リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子E-1の粉末X線回折測定の結果を図6に示す。そして、図中の最上段に示されたピークと、2段目～4段目（最下段）に示されたピークとを対比した。結果として、観測されたピーク（図中の最上段に示されたピークに相当）は、Li₂MnO₃（単斜晶系構造）またはLiNiO₂（-NaFeO₂型構造）に属するものであった。

30

【0110】

(3) 色差計の測定

上記(1)で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質E-1を色差計にて測定したところ、JIS Z 8729により規定される色空間であるL*a*b系表色系色座標はそれぞれ、a=4.36、b=2.09、及び、L=17.89であった。

【0111】

なお、参考までに、Li₂MnO₃からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質粒子について、L*a*b系表色系色座標を上記条件で測定したところ、それぞれ、a=30.46、b=26.14、及び、L=39.44であった。

40

【0112】

(4) リチウムイオン二次電池の作製

リチウムイオン二次電池用正極活物質E-1 20mgと、導電剤且つバインダであるTAB-2 12mgとを、混練後にペレット成形してリチウムイオン二次電池用正極を得た。

【0113】

上記で作製したリチウムイオン二次電池用正極、対極（負極）としてLi金属、セパレータとしてガラス濾紙、及び、電解液として、1.0MのLiPF₆を含有するエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DMC）との混合溶液（1:2のモル比）を用いて、コイン型2極式セルを作製した。

50

【 0 1 1 4 】

(5) 充放電容量の測定

上記のコイン型 2 極式セルを作製して 2 4 時間経過後に、以下の条件で、定電流定電圧充電及び定電流放電による充放電試験を開始した。

【 0 1 1 5 】

充電：充電電圧 4 . 8 V、充電時間 8 時間、充電電流密度 0 . 2 m A / c m ²

放電：放電電圧 2 . 0 V、放電電流密度 0 . 2 m A / c m ²

ただし、フォーメーションとして上限電圧を 4 . 5 V、4 . 6 V 及び 4 . 7 V と、2 サイクル毎に順次変化させた (計 6 サイクル) 後に、上記の充放電条件により試験を実施した。得られた放電容量は 2 7 5 m A h / g であった。

10

【 0 1 1 6 】

なお、参考までに、リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子が L i ₂ M n O ₃ からなるものを用いた点以外は、上記と同様にして放電容量を測定したところ、得られた放電容量は 2 1 m A h / g であった。

【 0 1 1 7 】

< 実施例 2 >

(1) リチウムイオン二次電池用正極活物質 E - 2 の作製

実施例 1 中の複合酸化物 C - 1 と水酸化リチウム一水和物を、各元素のモル比が L i : N i : M n : C o = 1 3 5 : 1 7 : 5 6 : 7 となるように混合・粉碎した点以外は、実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子 E - 2 を得た。E - 2 を目視観察したところ、茶色であった。

20

【 0 1 1 8 】

(2) 色差計の測定

上記 (1) で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質 E - 2 を色差計にて測定したところ、J I S Z 8 7 2 9 により規定される色空間である L * a * b 系表色系色座標は a = 2 . 1 1、b = - 1 . 1 0、及び、L = 1 9 . 5 2 であった。

【 0 1 1 9 】

(3) リチウムイオン二次電池の作製

リチウムイオン二次電池用正極活物質として E - 2 を用いた点以外は、実施例 1 と同様の方法・条件により、リチウムイオン二次電池を作製した。

30

【 0 1 2 0 】

(4) 充放電容量の測定

実施例 1 と同様の方法・条件で測定したところ、得られた放電容量は 2 5 6 m A h / g であった。

【 0 1 2 1 】

< 実施例 3 >

(1) リチウムイオン二次電池用正極活物質 E - 3 の作製

実施例 1 中の複合酸化物 C - 1 と水酸化リチウム一水和物を、各元素のモル比が L i : N i : M n : C o = 1 4 0 : 1 7 : 5 6 : 7 となるように混合・粉碎した点以外は、実施例 1 にして、リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子 E - 3 を得た。E - 3 を目視観察したところ、茶色であった。

40

【 0 1 2 2 】

(2) 色差計の測定

上記 (1) で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質 E - 3 を色差計にて測定したところ、J I S Z 8 7 2 9 により規定される色空間である L * a * b 系表色系色座標はそれぞれ、a = 1 . 6 8、b = - 0 . 9 5、及び、L = 1 9 . 1 8 であった。

【 0 1 2 3 】

(3) リチウムイオン二次電池の作製

リチウムイオン二次電池用正極活物質として E - 3 を用いた他は、実施例 1 と同様の方法・条件によりリチウムイオン二次電池を作製した。

50

【0124】

(4) 充放電容量の測定

実施例1と同様の手順で測定したところ、得られた放電容量は245 mA h / gであった。

【0125】

<実施例4>

(1) リチウムイオン二次電池用正極活物質E-4の作製

実施例1中の複合酸化物C-1と水酸化リチウム一水和物を、各元素のモル比がLi : Ni : Mn : Co = 145 : 17 : 56 : 7となるように混合・粉碎した点以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子E-4を得た。E-4を目視観察したところ、茶色であった。

10

【0126】

(2) 色差計の測定

上記(1)で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質E-4を色差計にて測定したところ、JIS Z 8729により規定される色空間であるL*a*b系表色系色座標はそれぞれ、a = 1.60、b = -0.92、及び、L = 19.98であった。

【0127】

(3) リチウムイオン二次電池の作製

リチウムイオン二次電池用正極活物質としてE-4を用いた点以外は、実施例1と同様の方法・条件により作製した。

20

【0128】

(4) 充放電容量の測定

実施例1と同様の手順で測定したところ、得られた放電容量は220 mA h / gであった。

【0129】

<実施例5>

(1) リチウムイオン二次電池用正極活物質E-5の作製

上記実施例1中の混合原料粉末D-1を700 で焼成した点以外は、実施例1と同様の手順にて合成して、リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子E-5を得た。E-5を目視観察したところ、茶色であった。

30

【0130】

(2) 色差計の測定

上記(1)で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質E-5を色差計にて測定したところ、JIS Z 8729により規定される色空間であるL*a*b系表色系色座標はそれぞれ、a = 5.70、b = 5.81、及び、L = 18.51であった。

【0131】

(3) リチウムイオン二次電池の作製

リチウムイオン二次電池用正極活物質としてE-5を用いた点以外は、実施例1と同様の方法・条件により作製した。

40

【0132】

(4) 充放電容量の測定

実施例1と同様の手順で測定したところ、得られた放電容量は245 mA h / gであった。

【0133】

<比較例1>

(1) リチウムイオン二次電池用正極活物質E-6の作製

実施例1中の混合原料粉末D-1を1000 で焼成した点以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子E-6を得た。E-6を目視観察したところ、黒色であった。

【0134】

50

(2) 色差計の測定

上記(1)で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質 E - 6 を色差計にて測定したところ、JIS Z 8729により規定される色空間である L * a * b 系表色系色座標はそれぞれ、a = 2 . 43、b = - 1 . 20、及び、L = 18 . 94であった。

【0135】

(3) リチウムイオン二次電池の作製

リチウムイオン二次電池用正極活物質として E - 6 を用いた点以外は、実施例 1 と同様の方法・条件により作製した。

【0136】

(4) 充放電容量の測定

実施例 1 と同様の手順で測定したところ、得られた放電容量は 201 mA h / g であった。

【0137】

上記実施例と比較例との結果の有意な差異は、上記の正極活物質の L * a * b 系表色系色座標の値によるものである。さらに、上記比較例 1 では、焼成温度が Li の一部揮散を生じさせるほど高く、特性の劣る岩塩型結晶構造が一部生成することによると推測される。そのため、放電容量における上記実施例と比較例との結果の有意な差異が生じたものと考えられる。

【0138】

< 参考例 1 >

(1) 熱重量及び示差熱の同時分析

実施例 1 で得られた混合原料粉末 D - 1 について、熱重量 (TG) 及び示差熱 (DTA) の同時分析を以下の条件で行った。なお、かかる同時分析に用いられる装置は、一般に示差熱熱重量同時測定装置 (TG / DTA) と称される。

【0139】

【表 2】

測定機種：	TG-DTA6300 (セイコーインスツルメンツ社製)
温度範囲：	室温以上 1200℃以下
昇温速度：	10℃/分
容器：	酸化アルミニウム製
ガス：	空気 300cc/分

【0140】

熱重量及び示差熱の同時分析の測定結果を図 7 に示す。図 7 中、上側の曲線は重量減少曲線 (TG、質量%) を示し、下側の曲線は示差熱曲線 (DTA、 μV) を示す。重量減少曲線 (TG、質量%) を見ると、急激な減少が生じる交点は約 60、- 2.5% であり、重量の急激な減少が収まる点が約 100、- 16.5% であることが分かる。そして、その後は、1200、- 26.6% という数値からも分かるように、緩やかな重量の減少に留まる。一方、示差熱曲線 (DTA、 μV) では、40 付近及び 419 付近の融解による吸熱、及び 79 付近の熱分解による発熱が見られる。

【0141】

混合原料粉末を空気雰囲気中で焼成することにより、本願所望の効果を十分に発揮するような高性能のリチウムイオン二次電池用正極活物質粒子を得るためには、好ましい焼成温度が約 419 以上、より好ましい焼成温度が 500 以上であることを見出した。なお、上記「500」とは、図 2 の重量減少曲線及び示差熱曲線を微視的に見た結果、導き出したものである。さらに、反応に要する焼成時間を考慮すると、焼成温度を 700 以上とするのが特に好ましいことも見出した。

【図面の簡単な説明】

【0142】

【図 1】本発明のリチウムイオン電池の代表的な一実施形態である積層型の扁平な双極型

10

20

30

40

50

でない積層型のリチウムイオン二次電池の概要を模式的に表した断面概略図である。

【図 2】本発明に係るリチウムイオン電池の代表的な実施形態である積層型の扁平なリチウムイオン二次電池の外観を模式的に表した斜視図である。

【図 3】本発明のリチウムイオン電池の代表的な他の一実施形態である積層型の扁平な双極型リチウムイオン二次電池の概要を模式的に表した断面概略図である。

【図 4 A】本発明に係る組電池の代表的な実施形態を模式的に表した外観図であって、図 4 A は組電池の平面図である。

【図 4 B】本発明に係る組電池の代表的な実施形態を模式的に表した外観図であって、図 4 B は組電池の正面図である。

【図 4 C】本発明に係る組電池の代表的な実施形態を模式的に表した外観図であって、図 4 C は組電池の側面図である。

【図 5】本発明の組電池を搭載した車両の概念図である。

【図 6】リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子 E - 1 の粉末 X 線回折測定の結果を示すグラフである。

【図 7】熱重量及び示差熱の同時分析の測定結果を示すグラフである。

【符号の説明】

【 0 1 4 3 】

1 0、5 0 リチウムイオン電池、

1 0' 双極型電池、

1 1 正極集電体、集電体、

1 1 a 正極側の最外層集電体、

1 1 b 負極側の最外層集電体、

1 2 負極集電体、

1 3 正極、正極活物質層、

1 4 負極集電体、

1 4 a 最外層負極集電体、

1 5 負極、負極活物質層、

1 7 電解質層、

1 9 単電池層 (= 電池単位ないし単セル)、

2 1、5 7 電池要素、発電要素、電池要素 (発電要素 ; 積層体)、

5 2 電池外装材、

2 5 正極集電板、

2 7 負極集電板、

2 9 ラミネートシート、ラミネートフィルム、

3 1 シール部、

5 8 正極タブ、

5 9 負極タブ、

2 5 0 小型の組電池、

3 0 0 組電池、

3 1 0 接続治具、

4 0 0 電気自動車。

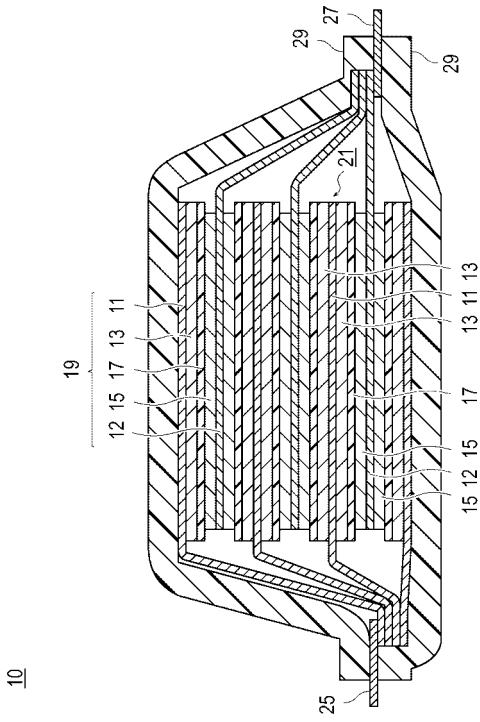
10

20

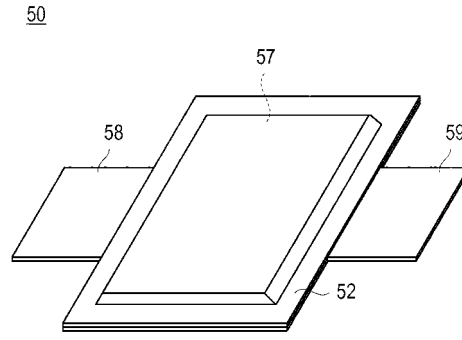
30

40

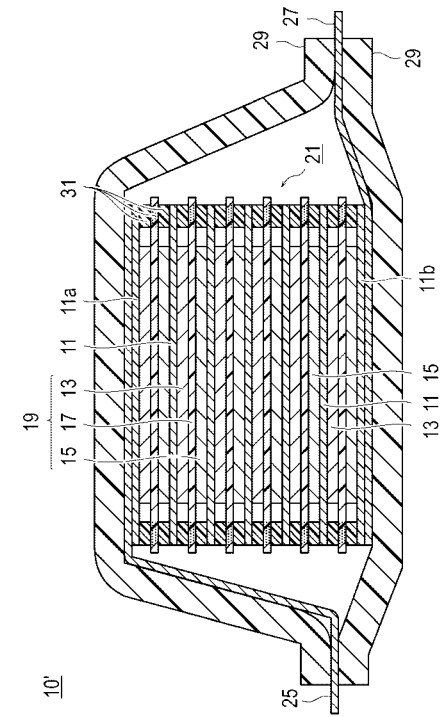
【 図 1 】



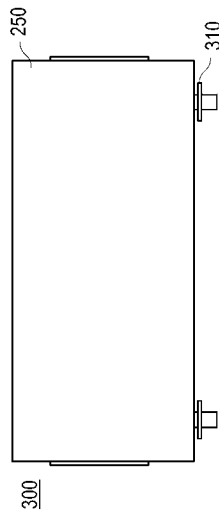
【 図 2 】



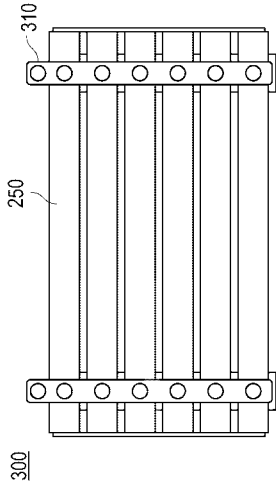
【 図 3 】



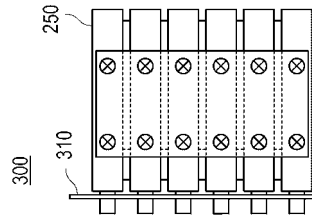
【 図 4 A 】



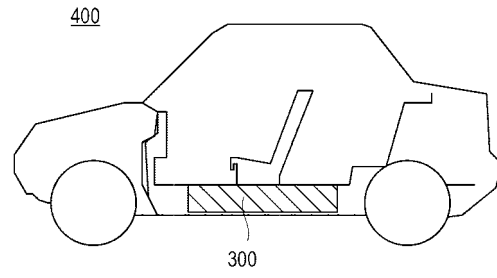
【 図 4 B 】



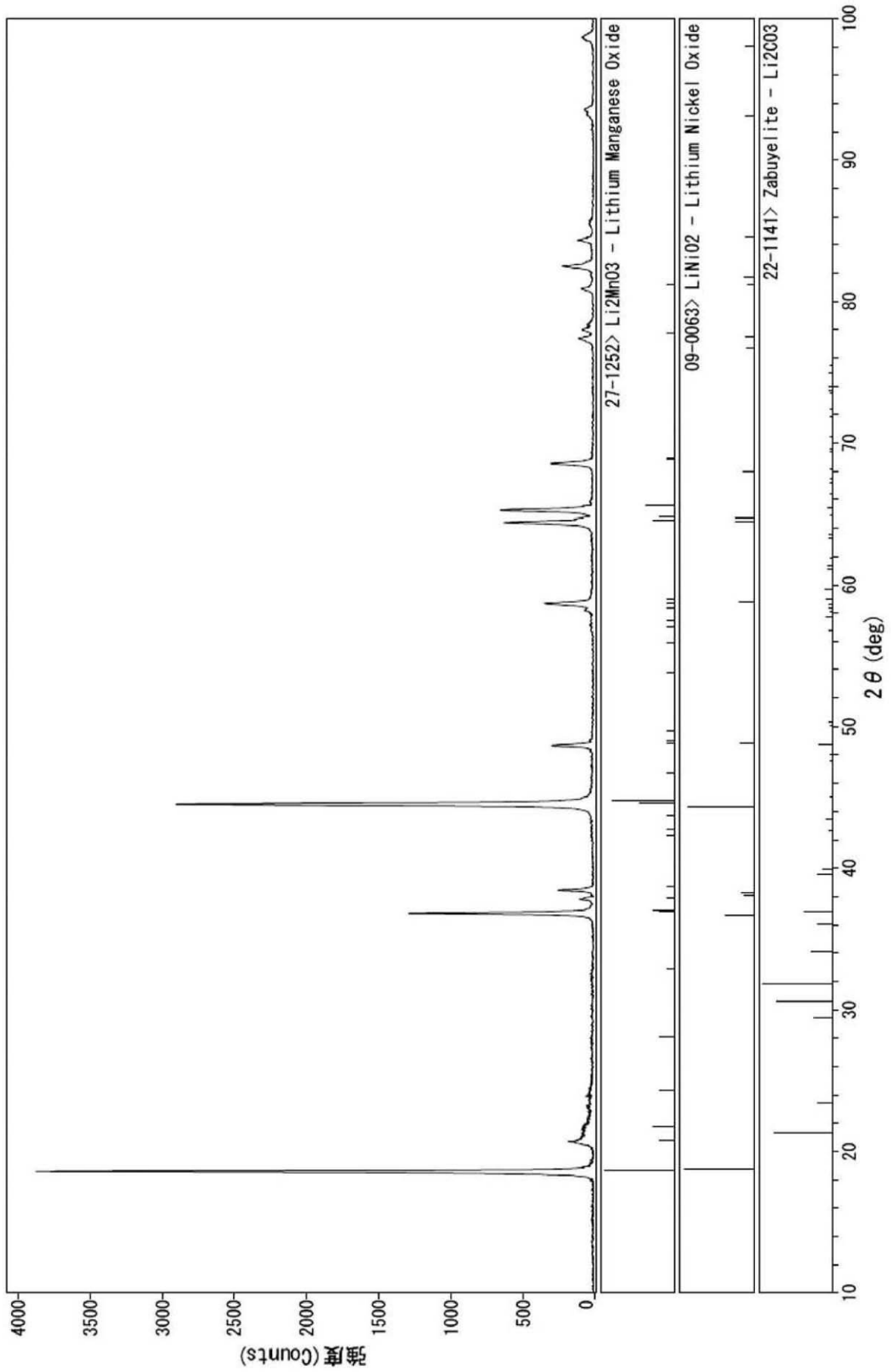
【 図 4 C 】



【 図 5 】

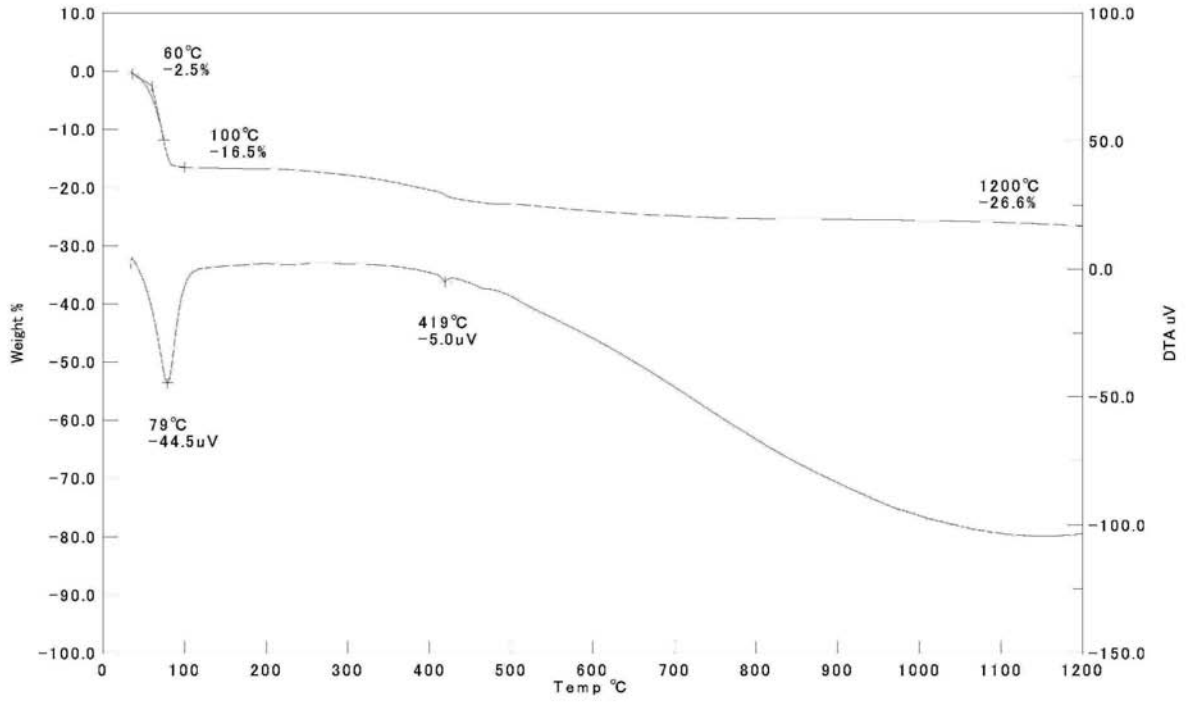


【 図 6 】



【 図 7 】

【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 淳史

神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号

Fターム(参考) 4G048 AA03 AB02 AC06 AD02 AD03 AE05
5H029 AJ03 AK03 AL03 AL06 AL07 AL08 AL12 AM03 AM04 AM07
AM12 AM16 BJ04 BJ17 CJ02 HJ00 HJ02
5H050 AA08 BA16 BA17 BA18 CA08 CA09 CB03 CB07 CB08 CB09
CB12 DA02 EA09 EA10 EA23 EA24 EA28 GA02 HA00 HA02
HA14