

(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
2014年7月31日(31.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/115754 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/34 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051231
- (22) 国際出願日: 2014年1月22日(22.01.2014)
- (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 2013-011524 2013年1月24日(24.01.2013) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP). 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目11番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 坂 秀之 (SAKA, Hideyuki); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式

会社内 Aichi (JP). 小田 周平 (ODA, Shuhei); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社電池研究所内 Ehime (JP). 林徹太郎 (HAYASHI, Tetsutaro); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社電池研究所内 Ehime (JP). 戸屋 広将 (TOYA, Hiroyuki); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社電池研究所内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 安部 誠 (ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47K Tビル10階 特許業務法人協働特許事務所 Aichi (JP).

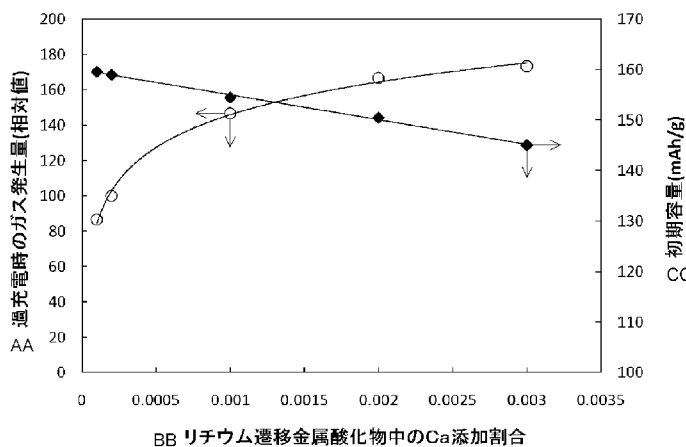
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY CELL USING SAME

(54) 発明の名称: 正極活物質及び該活物質を用いたリチウム二次電池

FIG.7



AA Amount of gas generated when overcharged (relative value)
BB Proportion of Ca in lithium transition metal oxide
CC Initial capacity (mAh/g)

(57) Abstract: The positive electrode active material for a lithium secondary cell disclosed herein comprises a lithium transition metal oxide having a lamellar structure represented by the general formula $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Ca}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ ($-0.05 \leq \alpha \leq 0.2$, $x+y+z+\beta+\gamma \approx 1$, $0.3 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0.1 \leq z \leq 0.4$, $0.0002 \leq \beta \leq 0.0025$ and $0.0002 \leq \beta + \gamma \leq 0.02$; when $\gamma > 0$, M represents one or more elements selected from the group consisting of Na, Mg, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W), and the tap density is 1.8 to 2.5 g/cm³.

(57) 要約: ここで開示されるリチウム二次電池用の正極活物質は、一般式: $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Ca}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ ($-0.05 \leq \alpha \leq 0.2$, $x+y+z+\beta+\gamma \approx 1$, $0.3 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0.1 \leq z \leq 0.4$, $0.0002 \leq \beta \leq 0.0025$, $0.0002 \leq \beta + \gamma \leq 0.02$ である。 $\gamma > 0$ の場合、Mは、Na, Mg, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, TaおよびWからなる群から選択される1種または2種以上の元素である。)で表される層状構造のリチウム遷移金属酸化物からなり、タップ密度が1.8~2.5 g/cm³である。



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, 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))

明 細 書

発明の名称：正極活物質及び該活物質を用いたリチウム二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用の正極活物質に関する。さらには、該正極活物質を用いてなるリチウム二次電池に関する。

なお、本国際出願は2013年1月24日に出願された日本国特許出願2013-11524号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は、既存の電池に比べて小型、軽量かつ高エネルギー密度であって、入出力密度に優れる。このため近年、パソコンや携帯端末等のいわゆるポータブル電源や、車両搭載用の高出力電源として好ましく用いられている。

[0003] このようなリチウム二次電池は、一般に電圧が所定の領域（例えば3.0V～4.2V）に収まるよう制御された状態で使用されるが、誤操作等により電池に通常以上の電流が供給されると、所定の電圧を超えて過充電状態となる場合がある。そこで、かかる過充電に対処するため、電池ケース内の圧力が所定値以上になると充電電流を遮断する電流遮断機構（Current Interrupt Device：以下、「CID」ということがある。）を備えた電池が提案されている。一般に電池が過充電状態になると電解液に含まれる非水溶媒等が電気分解され、ガスが発生する。上記CIDは、このガスを検知して電池の充電経路を切断することで、それ以上の過充電を防止し得るようになっている。したがって、CIDをより過充電の早い段階で作動させるためには、例えば大量のガスを発生させて電池ケース内の圧力を迅速に上昇させる必要がある。

これに係る先行技術として、例えば特許文献1には、非水電解液中に重合性化合物（または重合体）を添加し、かつ正極活物質層中に炭酸ガス発生剤

を添加することが記載されている。かかる構成によれば、過充電時に電解液中の重合性化合物が反応して水素イオンを生じ、この水素イオンと炭酸ガス発生剤とが反応することによって二酸化炭素が発生し得る。特許文献1によれば、これによってC I Dをより迅速に作動させ得る。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許出願公開2012-123955号公報

特許文献2：日本国特許出願公開2003-267732号公報

特許文献3：日本国特許出願公開2011-116580号公報

発明の概要

[0005] ところで、車両駆動用電源等に用いられるようなりチウム二次電池では、性能向上の一環として、更なる高エネルギー密度化が検討されている。かかる高エネルギー密度化は、例えば、正極活物質の組成や性状（物性等）を調整することによって実現し得る。これに関連する先行技術文献としては、例えば特許文献2、3が挙げられる。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、例えば使用する正極活物質の性状等によって過充電時にC I Dの作動が遅れる虞があった。より具体的には、例えば正極活物質の粒径を調整して正極活物質層の密度を高めた場合、該正極活物質層中の空隙が少なくなるために、電極と電解液との接触面積（すなわち反応場）が減少し、これによって過充電時のガス発生が緩やかになる虞があった。また、発生したガスの拡散経路が狭められることで、電極活物質層からスムーズにガスが排出されない虞があった。

[0006] 本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、優れた電池性能（例えば高エネルギー密度）と過充電時の高い信頼性（過充電耐性）とを両立可能な正極を作製するための正極活物質を提供することにある。関連する他の目的は、電池内圧の上昇によって作動する（圧力作動型の）電流遮断機構を備えたりチウム二次電池であって、優れた電池性能と過充電時の信頼性とを兼ね備えたりチウム二次電池を提供することにある。

[0007] 本発明によれば、リチウム二次電池用の正極活物質が提供される。ここで開示されるリチウム二次電池用の正極活物質は、一般式： $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Ca}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ で表される層状構造のリチウム遷移金属酸化物（以下、「 LiNiCoMnCaM 酸化物」と表記することもある。）からなる。ここで、 α 、 x 、 y 、 z 、 β 、 γ は、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.2$ 、 $x+y+z+\beta+\gamma \div 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.4$ 、 $0.0002 \leq \beta \leq 0.0025$ 、 $0.0002 \leq \beta+\gamma \leq 0.02$ である。 $\gamma > 0$ の場合、 M は、ナトリウム（ Na ）、マグネシウム（ Mg ）、アルミニウム（ Al ）、チタン（ Ti ）、バナジウム（ V ）、クロム（ Cr ）、ジルコニウム（ Zr ）、ニオブ（ Nb ）、モリブデン（ Mo ）、ハフニウム（ Hf ）、タンタル（ Ta ）、タングステン（ W ）から選択される１種または２種以上の元素である。また、ここで開示される正極活物質のタップ密度は 1.8 g/cm^3 以上 2.5 g/cm^3 以下である。

[0008] 構成元素に Ni 、 Co 、 Mn を含むリチウム遷移金属酸化物は、熱安定性に優れ、かつ他の酸化物に比べて理論エネルギー密度が高い。このため、高い電池性能（例えばエネルギー密度やサイクル特性）を実現することができる。また、構成元素としてさらに Ca を含むことで、過充電時に多くのガスを迅速に発生させることができる。加えて、正極活物質のタップ密度を上記範囲に調整することで、上記発生したガスの排出経路を確保することができる。過充電時に発生したガスを速やかに電極体外へ排気することができる。このため、過充電の初期段階で CID を的確に作動させることができる。

したがって、ここで開示される正極活物質によれば、優れた電池性能（例えば高エネルギー密度やサイクル特性）と過充電時の信頼性との両立を実現することができる。

[0009] 上記タップ密度は、一般的なタッピング式の密度測定装置を用いて、例えば JIS K1469 (2003) に規定される方法によって測定することができる。なお、本明細書において「リチウム二次電池」とは、電荷担体（電解質イオン）としてリチウムイオンを利用し、正負極間におけるリチウム

イオンの移動によって充放電が実現される二次電池全般をいう。

[0010] ここで開示される好ましい一態様では、レーザー回折・光散乱法に基づいて測定される体積基準の粒度分布において、(a)微粒子側から累積50%に相当する平均粒径 D_{50} が $5\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下であり、(b)微粒子側から累積10%に相当する粒径 D_{10} と、微粒子側から累積90%に相当する粒径 D_{90} と、前記平均粒径 D_{50} とが、以下の関係： $(D_{90}-D_{10})/D_{50}\geq 0.7$ ；を満たしている。

上記粒径の範囲を満たす正極活物質では、粒子間に好適な導電パス（導電経路）を形成することができる。このため、正極活物質層の抵抗（例えば電荷移動抵抗）を低減することができ、高い電池性能を実現することができる。また、正極活物質層内に適度な空隙を保つことができ、非水電解液を十分に浸潤させることができる。加えて、上記関係式は粒度分布の広がりを表す指標となり得る。ここでは、上記関係式が0.7以下となるように粒度分布の広がりを小さく、すなわち正極活物質粒子を均質なものとする。これにより、各粒子に印加される電圧を均等にし得、充放電に伴う正極活物質の局所的な劣化を抑制することができる。したがって、通常使用時には優れた電池性能（例えばエネルギー密度や入出力密度、サイクル特性）を発揮し得、かつ過充電時には迅速にガスを発生しCIDを作動させ得る電池を好適に実現することができる。

[0011] なお、本明細書において「平均粒径」とは、一般的なレーザー回折・光散乱法に基づく粒度分布測定により測定した体積基準の粒度分布において、微粒子側からの累積50%に相当する粒径（ D_{50} 、メジアン径ともいう。）をいう。また、「 D_{10} 」および「 D_{90} 」とは、上記平均粒径と同様に、微粒子側からそれぞれ累積10%、累積90%に相当する粒径をいう。

[0012] 上記正極活物質は、層状構造のリチウム遷移金属酸化物で構成された殻部とその内部に形成された中空部とを有する中空構造であることが好ましい。

中空構造の正極活物質では、リチウムイオンの拡散距離が短いため、電解液との間で効率よく物質交換（例えば、リチウムイオンの吸蔵および放出）

を行うことができる。よって、かかる正極活物質を備えたりチウム二次電池は高い入出力特性（特に、正極活物質内部へのイオン拡散が律速となる低SOC域において高い出力密度）を発揮し得、例えば広いSOC範囲において所望の出力を発揮することができる。

また、本発明者らの検討によれば、一般的な中空構造の正極活物質を用いた場合、過充電時に発生したガスが正極活物質層からスムーズに排出されないことがあった。しかしながら、ここで開示される正極活物質は構成元素としてCaを含むことで過充電時における反応性が向上しているため、正極活物質を中空に近い構造（例えば中空構造）とした場合であっても、多くのガスを迅速に発生させることにより、早い段階でCIDをさせることができる。すなわち、優れた電池性能（例えば入出力密度）と過充電時の信頼性とをより一層高いレベルで両立することができる。

[0013] 中空構造の正極活物質では、上記殻部の電子顕微鏡観察に基づく厚みが2 μm 以下であることが好ましい。殻部の厚みや一次粒径を小さく抑えることで、より一層高い入出力特性を発揮し得る。また、上記殻部の電子顕微鏡観察に基づく厚みは0.1 μm 以上であることが好ましい。かかる厚みとすることで、電池の製造時または使用時に加わり得る応力や充放電に伴う正極活物質の膨張収縮等に対して高い耐久性を確保することができる。したがって、上記殻部の厚みを満たす正極活物質を用いた電池は、優れた性能を長期に渡り安定的に発揮し得る。

[0014] なお、本明細書において「中空構造の正極活物質」とは、正極活物質をランダムな位置で切断した断面において、該活物質の見かけの断面積のうち上記中空部が占める割合（後述する粒子空孔率）が5%以上である正極活物質をいうものとする。また、本明細書において「SOC」とは、電池が通常使用される電圧範囲を基準とする電池の充電状態をいうものとする。例えば、端子間電圧（開回路電圧（open circuit voltage；OCV））が4.1V（上限電圧）～3.0V（下限電圧）の条件で測定される定格容量を基準とする充電状態をいうものとする。

[0015] このような正極活物質粒子は、殻部を貫通する貫通孔を有する（以下、殻部に貫通孔を有する中空構造を「孔空き中空構造」ということがある。）ことが好ましい。孔空き中空構造の正極活物質は、中空部に電解液が含浸し易く、上記中空構造以上に電解液との間での物質交換を効率よく行うことができる。したがって、出力特性（特に、低SOC域における出力特性）が改善され、より広いSOC範囲において所望の出力を発揮することができる。このため、かかる正極活物質を備えた電池は、より高いレベルで電池性能（例えば入出力特性）と過充電時の信頼性とを両立し得る。

[0016] 上記正極活物質のX線回折に基づく結晶子径 r は、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。かかる構成とすることで、抵抗上昇を小さく抑えることができ、電池性能（特に、出力特性）と過充電時の信頼性とをより一層高いレベルで両立することができる。

[0017] また、本発明によれば、正極と負極とを含む電極体と、非水電解液と、が電池ケース内に收容されたりチウム二次電池が提供される。電池ケースは、該電池ケースの内圧上昇時に作動する電流遮断機構を備える。また、上記正極は、ここで開示されるいずれかの正極活物質を備える。ここで開示されるリチウム二次電池は、電池性能を良好に保ちつつ、かつ過充電時には高い信頼性を発揮し得る。例えば、エネルギー密度や入出力密度が高く、例えば広いSOC範囲において所望の出力を発揮し得、かつCIDが適切に作動し得る。したがって、かかる特徴を活かして、例えば車両の動力源（駆動電源）として好適に利用し得る。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、一実施形態に係るリチウム二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

[図2]図2は、図1のII-II線における断面構造を模式的に示す図である。

[図3]図3は、図2の捲回電極体の構成を示す模式図である。

[図4]図4は、一実施形態に係る正極活物質の断面構造を模式的に示す図である。

[図5]図5は、一実施形態に係る正極活物質のSEM観察画像である。

[図6]図6は、一実施形態に係る正極活物質の断面SEM観察画像である。

[図7]図7は、リチウム遷移金属酸化物中のCa添加割合と電池特性との相関を示すグラフである。

[図8]図8は、正極活物質のタップ密度と特性との相関を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、適宜図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態を説明する。本明細書において特に言及している事項（例えば正極活物質の組成や性状）以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば一般的な電池の構築方法）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。なお、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明し、重複する説明は省略または簡略化することがある。また、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は、必ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。

[0020] 《正極活物質》

ここで開示される正極活物質（後述する中空構造の正極活物質では、正極活物質粒子の殻部）は、一般式： $Li_{1+\alpha}Ni_xCo_yMn_zCa_\beta M_\gamma O_2$ で表される層状の結晶構造（典型的には、六方晶系に属する層状岩塩型構造）を有するリチウム遷移金属酸化物からなる。構成元素にCaを含むことで、LiとCaとが化合物を形成し得る。本発明者らの検討によれば、かかる化合物の形成によって非水電解液の重合を抑制することができ、正極活物質表面のアルカリ（例えば水酸化リチウム（ $LiOH$ ））の量を低減することができる。その結果、例えば非水電解液中に添加剤（ガス発生剤）として上記化合物を含ませる場合に比べて、過充電時におけるガス発生剤の反応性を向上させることができ、より多くのガスを迅速に発生させることができる。

なお、ここで「リチウム遷移金属酸化物からなる」とは正極活物質が実質的に上記酸化物から構成されることをいい、不可避免的な不純物の混入等は許

容し得ることをいう。

[0021] 上記 α は、抵抗の増加を抑制する観点から、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.2$ を満たす実数である。また、上記 x, y, z, β, γ は、 $x + y + z + \beta + \gamma \div 1$ （典型的には $0.95 \sim 1.02$ 、例えば $1 \sim 1.02$ 、敢えて言えば 1 ）を満たす実数である。 x, y, z は、典型的には $0.98 \leq x + y + z \leq 0.9998$ であって、 x は $0.3 \leq x \leq 0.7$ を満たす実数であり、 y は $0.1 \leq y \leq 0.4$ を満たす実数であり、 z は $0.1 \leq z \leq 0.4$ を満たす実数である。好ましい一態様では、 x と z が概ね同程度（例えば、 x と z の差が 0.1 以下）、すなわち Ni の量と Mn の量が概ね同等（例えば、 Ni 量と Mn 量との差が 10% 以下）である。また、好ましい他の一態様では、 x, y, z が概ね同程度（例えば、 x, y, z の差が 0.1 以下）、すなわち Ni の量と Co の量と Mn の量とが概ね同等（例えば、 Ni 量と Co 量と Mn 量との差が 10% 以下）である。かかる組成の $LNCMC$ 酸化物は、優れた熱安定性や電池特性を示すので好ましい。

[0022] また、上記 β, γ は、 $LNCMC$ 酸化物における置換的な元素の割合であり、高いエネルギー密度を維持する観点から、 $0.0002 \leq \beta + \gamma \leq 0.02$ を満たす実数である。具体的には、 β は $0.0002 \leq \beta \leq 0.0025$ （典型的には $0.0005 \leq \beta \leq 0.002$ 、例えば $0.001 \leq \beta \leq 0.002$ ）を満たす実数であり、 γ は $0 \leq \gamma \leq 0.0198$ を満たす実数である。かかる組成の $LNCMC$ 酸化物は、優れた熱安定性や電池特性を示すので好ましい。なお、 $\gamma > 0$ の場合、 M は、 $Na, Mg, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W$ から選択される1種または2種以上の元素である。

なお、本明細書においてリチウム遷移金属酸化物を示す化学式では、便宜上、 O （酸素）の組成比を2として示しているが、この数値は厳密に解釈されるべきではなく、多少の組成の変動（典型的には 1.95 以上 2.05 以下の範囲に包含される）を許容し得るものである。

[0023] ここで開示される正極活物質のタップ密度は、 1.8 g/cm^3 以上（好ま

しくは 1.85 g/cm^3 以上、より好ましくは 1.88 g/cm^3 以上)である。上記範囲を満たす場合、正極活物質層に含まれる正極活物質の割合を高めることができ、すなわち単位体積当たりの電池容量(エネルギー密度)を高めることができる。また、正極活物質のタップ密度は、 2.5 g/cm^3 以下(好ましくは 2.45 g/cm^3 以下、より好ましくは 2.41 g/cm^3 以下)である。上記範囲を満たす場合、正極活物質層内に適度な空隙を保持し得るため、電解液が潤浸し易く、正極活物質層内におけるリチウムイオンの拡散抵抗を低く抑えることができる。このため、リチウムイオンの吸蔵および放出を効率よく行うことができ、殊に出力特性(特に低SOC域における出力特性)を向上させることができる。加えて、過充電時には発生したガスを速やかに電極体外へ排気することができ、CIDを迅速に作動させることができる。

[0024] 正極活物質の平均粒径(二次粒径)は、正極活物質層内に好適な空隙を確保する観点から、例えば $3 \mu\text{m}$ 以上であり得る。また、後述する中空構造を有する正極活物質では、特に $5 \mu\text{m}$ 以上(典型的には $5.5 \mu\text{m}$ 以上)であることが好ましい。本発明者らの検討によれば、平均粒径が小さすぎると、中空部の容積が小さいため電池性能を向上させる効果が小さくなり得る。また、生産性等の観点からは、平均粒径が凡そ $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、例えば凡そ $9 \mu\text{m}$ 以下(典型的には $8.5 \mu\text{m}$ 以下)であることがより好ましい。上記を満たす場合、良好な電池性能をより安定して発揮することができる。なお、ここで開示される好適な平均粒径の範囲においては、平均粒径と上述したタップ密度とは概ね相関関係があり、原料や製造方法に差がない場合は、一般的に、平均粒径が大きいほどタップ密度も大きくなる傾向にある。すなわち、平均粒径を上記範囲とすることで、電池性能(例えばエネルギー密度や入出力密度)と過充電時の信頼性とをより高いレベルで両立し得る電池を好適に実現することができる。

[0025] 上記平均粒径 D_{50} と、微粒子側から累積10%に相当する粒径 D_{10} と、微粒子側から累積90%に相当する粒径 D_{90} とを用いて表される、粒度分布の

広がりを表す指標： $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ ；は、0.7以下（典型的には0.6以下、例えば0.55以下、敢えて言えば0.4～0.55）であることが好ましい。粒度分布の広がりを0.7以下と小さく、すなわち正極活物質を均質な粒度とすることで、各正極活物質粒子に印加される電圧をより均一なものとし得、充放電に伴う正極活物質の局所的な劣化を抑制することができる。したがって、長期に渡り安定して高い電池性能（例えばエネルギー密度）を実現し得る高耐久な電池を実現することができる。

[0026] ここで開示されるリチウム遷移金属酸化物は、層状の結晶構造（典型的には、六方晶系に属する層状岩塩型構造）を有している。各層は（003）面方向に沿って積層されており、充放電時にはリチウムイオンが該層間に沿って正極活物質粒子内を移動すると考えられる。このため、正極活物質の（003）面方向に沿った結晶子径 r は、0.05 μm 以上（典型的には0.06 μm 以上、例えば0.08 μm 以上）であって、0.2 μm 以下（典型的には0.15以下、例えば0.11以下）であることが好ましい。かかる構成とすることで、特にハイレートでの充放電サイクルにおける抵抗を低く抑えることができ、かつ容量を高く維持することができる。したがって、電池性能（特に、出力特性やエネルギー密度）と過充電時の信頼性とをより一層高いレベルで両立することができる。

[0027] 結晶子径 r は、CuK α 線を用いたX線回折測定によって得られる回折ピーク（半値幅）の値から、下式（1）を用いて算出することができる。

$$r = (0.9 \times \lambda) / (\beta \times \cos \theta) \quad \text{式 (1)}$$

ここで、 r 、 λ 、 β および θ は、それぞれ以下の内容を意味する。なお、ここでは回折線のブラッグ角 θ を17.9°～19.9°とし、かかる θ における半値幅 β の値を上記式（1）に当てはめる。

r ：結晶子径

λ ：X線の波長（CuK α ）

β ：結晶子由来の回折ピークの広がり（rad）

θ ：回折線のブラッグ角

[0028] 好ましい一態様では、上記正極活物質は、層状構造のリチウム遷移金属酸化物で構成された殻部と、その内部に形成された中空部（空洞部）とを有する中空構造の粒子の形態をなす。かかる粒子形状は、典型的には、概ね球形状、やや歪んだ球形状等であり得る。なお、このような中空構造の粒子と対比されるものとして、一般的な多孔質構造（中実構造）の粒子が挙げられる。多孔質構造とは、実体のある部分と空隙部分とが粒子全体にわたって混在している構造（スポンジ状構造）を指す。ここで開示される中空構造の正極活物質粒子は、実体のある部分が殻部に偏っており、上記中空部に明確にまとまった空間が形成されているという点、および中空部のまとまった空間は二次粒子を構成する隙間より大きいものである点から、多孔質構造の正極活物質粒子とは構造上明らかに区別されるものである。

[0029] このような中空構造の粒子は、中実構造の粒子に比べて応力の負荷等により潰れ易い傾向にある。例えば応力の負荷等によって中空構造が崩れると、正極活物質層中の空隙が少なくなり、過充電時に発生したガスが該活物質層からスムーズに排出されない虞がある。しかしながら、ここで開示される正極活物質は、構成元素としてC aを含むことで過充電時において迅速に大量のガスを発生させることができる。過充電の早い段階で多くのガスを発生させることにより、安定的にC l Dをさせることができる。

[0030] かかる正極活物質粒子の代表的な構造を、図4に模式的に示す。この正極活物質粒子110は、殻部115と中空部116とを有する中空構造の粒子である。殻部115は、一次粒子112が球殻状に集合した形態を有する。好ましい一態様では、殻部115は、その断面の電子顕微鏡（例えば、走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope））を用いた観察画像において、一次粒子112が環状（数珠状）に連なった形態を有する。かかる環状部は、殻部115の全体に亘って一次粒子112が単独（単層）で連なった形態であってもよく、一次粒子112が2つ以上積み重なって（多層で）連なった部分を有する形態であってもよい。上記連なった部分における一次粒子112の積層数は、凡そ5個以下（例えば2個～5個）であるこ

とが好ましく、凡そ3個以下（例えば2個～3個）であることがより好ましい。好ましい一態様に係る正極活物質粒子110は、殻部115の全体に亘って、一次粒子112が実質的に単層で連なった形態に構成されている。

[0031] かかる構成の正極活物質粒子（二次粒子）110は、内部に空洞のない緻密構造の正極活物質粒子に比べ、一次粒子112の凝集が少ない。このため、粒子内に粒界が少なく（ひいてはリチウムイオンの拡散距離がより短く）、粒子内部へのリチウムイオンの拡散速度が速い。したがって、このような粒界の少ない正極活物質粒子110を有するリチウム二次電池では、出力特性を効果的に向上させることができる。例えば、活物質内部へのイオン拡散が律速となる低SOC域（例えば、SOCが30%以下のとき）においても良好な出力を示すリチウム二次電池が構築され得る。

[0032] ここで、一次粒子とは、外見上の幾何学的形態から判断して単位粒子(ultimate particle)と考えられる粒子をいう。ここで開示される正極活物質において、上記一次粒子は、典型的にはリチウム遷移金属酸化物の結晶子の集合物である。正極活物質の形状観察は、例えば、株式会社日立ハイテクノロジーズ製のFE-SEM「日立超高分解能電界放出形走査顕微鏡 S5500」により行うことができる。

[0033] 正極活物質粒子110を構成する一次粒子112は、その長径L1が1 μ m以下であり、例えば凡そ0.1 μ m～1 μ mであり得る。本発明者らの知見によれば、一次粒子112の長径L1が小さすぎると、電池のサイクル特性が低下傾向となることがあり得る。かかる観点から、L1が0.2 μ m以上である正極活物質が好ましく、より好ましくは0.3 μ m以上、さらに好ましくは0.4 μ m以上である。一方、L1が大きすぎると、結晶の表面から内部（L1の中央部）までの距離（リチウムイオンの拡散距離）が長くなるため、結晶内部へのイオン拡散が遅くなり、出力特性（特に、低SOC域における出力特性）が低くなりがちである。かかる観点から、L1は1 μ m以下であり、典型的には0.8 μ m以下、例えば0.75 μ m以下であることが好ましい。好ましい一態様では、一次粒子の長径L1が0.2 μ m～1

μm （例えば $0.3\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ ）である。なお、一次粒子 112 の長径 $L1$ と、上述した結晶子径 r の値とは凡そ相関関係にあり、一般に、長径 $L1$ が大きいほど、結晶子径 r も大きくなる傾向にある。

[0034] 一次粒子 112 の長径 $L1$ は、例えば、正極活物質粒子（二次粒子） 110 の粒子表面の電子顕微鏡（例えばSEM）の観察画像に基づいて測定することができる。正極活物質層内に含まれる正極活物質粒子の一次粒径を測定する場合には、該活物質層を割った断面に現れている正極活物質粒子について、その表面の電子顕微鏡観察を行うとよい。例えば、かかる電子顕微鏡観察画像において、長径 $L1$ を特定するのに適当な一次粒子 112 を特定する。すなわち、正極活物質粒子（二次粒子） 110 の粒子表面の電子顕微鏡観察画像には複数の一次粒子 112 が写っているので、これらの一次粒子 112 を、上記電子顕微鏡観察画像における表示面積が大きい順に複数個抽出する。これにより、該粒子表面の電子顕微鏡観察画像において、概ね最も長い長径 $L1$ に沿った外形が写った一次粒子 112 を抽出することができる。そして、該抽出された一次粒子 112 において最も長い長軸の長さを長径 $L1$ とするとよい。

[0035] 正極活物質粒子 110 において、殻部 115 （一次粒子が球殻状に集合した部分）の厚さは $2\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1.8\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下である。殻部 115 の厚さが小さいほど、充電時には殻部 115 の内部（厚みの中央部）からリチウムイオンが放出されやすく、放電時にはリチウムイオンが殻部 115 の内部まで吸収されやすくなる。このため、所定の条件において単位質量の正極活物質粒子が吸蔵および放出し得るリチウムイオンの量を多くできるとともに、正極活物質粒子がリチウムイオンを吸蔵したり放出したりする際の抵抗を軽減し得る。したがって、かかる正極活物質粒子 110 を用いてなるリチウム二次電池は、出力特性に優れたものとなり得る。

[0036] 殻部 115 の厚さの下限值は特に限定されないが、通常は、概ね $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。殻部 115 の厚さを $0.1\mu\text{m}$ 以上とするこ

とにより、電池の製造時または使用時に加わり得る応力や充放電に伴う正極活物質の膨張収縮等に対して、より高い耐久性を確保することができる。これにより、リチウム二次電池の性能を安定し得、さらに電解液やガスの拡散経路を好適に確保することができる。したがって、内部抵抗低減効果と耐久性および過充電時の信頼性とを高いレベルで両立する観点からは、殻部 115 の厚さが凡そ $0.1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m} \sim 1.8\ \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.5\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$ である。

[0037] ここで、殻部 115 の厚さとは、正極活物質または該正極活物質粒子 110 を含む材料の断面電子顕微鏡観察画像において、殻部 115 の内側面 115a（ただし、貫通孔 118 に相当する部分は内側面 115a に含めない。）の任意の位置 k から殻部 115 の外側面 115b への最短距離 $T(k)$ の平均値をいう。より具体的には、殻部 115 の内側面 115a の複数の位置について上記最短距離 $T(k)$ を求め、それらの算術平均値をいう。この場合、上記最短距離 $T(k)$ を求めるポイントの数を多くするほど殻部 115 の厚さ T が平均値に収束し、殻部 115 の厚みを適切に評価することができる。通常は少なくとも 10 個（例えば 20 個以上）の正極活物質粒子 110 に基づいて殻部 115 の厚さを求めることが好ましい。また、少なくとも正極活物質粒子の任意の 3 箇所（例えば 5 箇所以上）の断面における電子顕微鏡観察画像に基づいて殻部 115 の厚さを求めることが好ましい。

[0038] 正極活物質粒子 110 は、殻部 115 を貫通して中空部 116 と外部（粒子 110 の外部）とを空間的に連続させる貫通孔 118 を有することが好ましい。かかる貫通孔 118 を有することにより、中空部 116 と外部とで電解液が行き来し易くなり、中空部 116 内の電解液が適当に入れ替わる。このため、中空部 116 内で電解液が不足する液枯れが生じ難く、中空部 116 に面する一次粒子 112 がより活発に充放電に活用され得る。かかる構成によると、上述した殻部 115 の厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以下であることによって、結晶内部へのリチウムイオンの拡散が速いことと一次粒子 112 に電解液を効

率よく接触させ得ることが相俟って、リチウム二次電池の出力特性（特に低SOC域における出力特性）をさらに向上させることができる。本発明者らの検討によれば、貫通孔を有する正極活物質粒子は、一般に、過充電時に発生したガスが正極活物質層からスムーズに排出され難い傾向にある。しかしながら、ここで開示される正極活物質によれば、かかる構造であっても早い段階でCIDをさせることができ、過充電時における高い信頼性を実現し得る。

[0039] 正極活物質粒子110の有する貫通孔118の数は、該正極活物質粒子110の一粒子当たりの平均として、凡そ1個～10個程度（例えば1個～5個）であることが好ましい。上記平均貫通孔数が多すぎると、中空構造を維持し難くなることがある。ここで開示される好ましい平均貫通孔数の正極活物質粒子110によると、正極活物質粒子110の強度を確保しつつ、孔開き中空構造を有することによる電池性能向上効果（例えば、出力を向上させる効果）を、良好にかつ安定して発揮することができる。

[0040] 貫通孔118の開口幅hは、複数の正極活物質粒子の平均値として、概ね0.01 μ m以上であるとよい。ここで、貫通孔118の開口幅hとは、該貫通孔118が正極活物質粒子110の外部から中空部116に至る経路で最も狭い部分における差渡し長さをいう。貫通孔118の開口幅が平均0.01 μ m以上であると、電解液の流通路として貫通孔118をより有効に機能させ得る。これにより、リチウム二次電池の電池性能を向上させる効果をより適切に発揮することができる。

なお、一つの正極活物質粒子110が複数の貫通孔118を有する場合、それら複数の貫通孔118のうち最も大きい開口幅を有する貫通孔の開口幅を、該活物質粒子110の開口幅として採用するとよい。また、貫通孔118の開口幅hは平均2 μ m以下、より好ましくは平均1 μ m以下、さらに好ましくは平均0.5 μ m以下であってもよい。

[0041] 上記平均貫通孔数、平均開口サイズ等の特性値は、例えば、正極活物質粒子の断面を電子顕微鏡で観察することにより把握することができる。例えば

、正極活物質粒子または該活物質粒子を含む材料を適当な樹脂（好ましくは熱硬化性樹脂）で包埋した後に、そのサンプルを適当な断面で切断し、切断面を少しずつ研磨しながら電子顕微鏡観察を行うとよい。あるいは、通常は上記サンプル中において正極活物質粒子の向きは概ねランダムであると仮定できることから、単一の断面または2箇所～10箇所程度の比較的少数の断面における電子顕微鏡観察の結果を統計的に処理することによっても上記特性値を算出し得る。

[0042] 好ましい一態様では、殻部115は、貫通孔118以外の部分では緻密に（典型的には、少なくとも一般的な電解液を通過させない程度に緻密に）焼結している。かかる構造の正極活物質粒子110によると、該粒子110の外部と中空部116との間で電解液が流通し得る箇所が貫通孔118のある箇所に制限される。これにより、例えば捲回電極体を備えた電池に用いられる正極活物質粒子において、特に有利な効果が発揮され得る。すなわち、捲回電極体を備える電池では、充放電を繰り返すと、該充放電に伴う正極活物質粒子の膨張収縮によって電極体（特に正極活物質層）から電解液が絞り出され、これにより電極体の一部で電解液が不足して電池性能（例えば入出力特性）が低下することがあり得る。上記構成の正極活物質粒子110によると、貫通孔118以外の部分では中空部116内の電解液の流出が阻止されるので、正極活物質層における電解液の不足（液枯れ）を効果的に防止または軽減することができる。また、かかる正極活物質粒子は、形状維持性が高い（崩れにくいこと；例えば平均硬度が高いこと、圧縮強度が高いこと等に反映され得る。）ものとなり得るので、良好な電池性能をより安定して発揮することができる。

[0043] 正極活物質粒子110は粒子空孔率が5%以上の中空構造を有しており、粒子空孔率が10%以上（例えば15%以上）の中空構造を有していることが好ましい。粒子空孔率が小さすぎると、中空構造であることの利点が十分に発揮され難い場合があり得る。粒子空孔率は20%以上（典型的には23%以上、好ましくは30%以上）であってもよい。粒子空孔率の上限は特に

限定されないが、正極活物質粒子の耐久性（例えば、電池の製造時や使用時に加わり得る圧縮応力等に耐えて中空構造を維持する性能）や製造容易性等の点から、通常は95%以下（典型的には90%以下、例えば80%以下）とすることが適当である。上記範囲とすることで、中空構造を好適に保持することができ、持続的に高い入出力特性を発揮することができる。

[0044] ここで、粒子空孔率とは、正極活物質をランダムな位置で切断した断面の平均において、該活物質の見かけの断面積のうち中空部が占める割合をいう。この割合は、例えば、正極活物質粒子または該正極活物質粒子を含む材料の適当な断面における電子顕微鏡の観察画像を通じて把握することができる。かかる断面の電子顕微鏡観察画像は、上記平均貫通孔数、平均開口サイズ等の把握と同様に行うことができる。断面の電子顕微鏡観察画像では、色調あるいは濃淡の違いによって、正極活物質粒子の殻部115と中空部116と貫通孔118とを区別することができる。そこで、上記サンプルの任意の断面観察画像に表れた複数の正極活物質粒子110について、それらの正極活物質粒子の中空部116が占める面積 C_v と、それらの正極活物質粒子110が見かけの上で占める断面積 C_T との比(C_v/C_T)を得る。なお、ここで正極活物質粒子が見かけの上で占める断面積 C_T とは、正極活物質粒子の殻部115、中空部116および貫通孔118が占める断面積をいう。かかる比(C_v/C_T)によって、正極活物質粒子の見かけの体積のうち中空部116が占める割合（すなわち粒子空孔率）が概ね求められる。

[0045] 好ましくは、上記サンプルの任意の複数の断面の電子顕微鏡観察画像について、上記比(C_v/C_T)の値を算術平均する。このようにして比(C_v/C_T)を求める断面観察画像の数が多くなるほど、また比(C_v/C_T)を算出する基礎とする正極活物質粒子の数が多くなるほど、上記比(C_v/C_T)の算術平均値は収束する。通常は、少なくとも10個（例えば20個以上）の正極活物質粒子に基づいて粒子空孔率を求めることが好ましい。また、少なくともサンプルの任意の3箇所（例えば5箇所以上）の断面における観察画像に基づいて粒子空孔率を求めることが好ましい。

[0046] 正極活物質粒子 110 の平均硬度は、概ね 0.5 MPa 以上 100 MPa 以下であることが好ましい。ここで開示される孔空き中空構造の正極活物質粒子は、構成元素として Ca を含むことで、一般的な多孔質構造（中実構造）の正極活物質粒子に比べて、より硬く（平均硬度が高く）、形状安定性に優れたものとなり得る。このように、中空構造であってかつ平均硬度の高い（換言すれば、形状維持性の高い）正極活物質粒子は、高い性能をより安定して発揮する電池を実現し得るものである。

[0047] ここで平均硬度とは、直径 50 μm の平面ダイヤモンド圧子を使用して、負荷速度 0.5 mN/秒～3 mN/秒の条件で行われるダイナミック微小硬度測定により得られる値をいう。かかるダイナミック微小硬度測定には、例えば、株式会社島津製作所製の微小硬度計、型式「MCT-W500」を用いることができる。より多くの正極活物質粒子について上記硬度測定を行うほど、それらの活物質の硬度の算術平均値は収束する。上記平均硬度としては、少なくとも 3 個（好ましくは 5 個以上）の正極活物質粒子に基づく算術平均値を採用することが好ましい。

[0048] 正極活物質粒子 110 は、Cu K α 線を用いた粉末 X 線回折パターンにおいて、ミラー指数（104）の回折面により得られるピークの半値幅 B に対する、ミラー指数（003）の回折面により得られるピークの半値幅 A の比（A/B）が概ね 0.7 以下（典型的には 0.7 未満）であることが好ましく、より好ましくは 0.65 以下、さらに好ましくは 0.6 以下（典型的には 0.6 未満、例えば 0.58 以下）である。かかる半値幅比（A/B）を示すリチウム遷移金属酸化物は、より大きな半値幅比（A/B）を示すリチウム遷移金属酸化物に比べて、リチウムイオンが挿入可能な面がより広く、かつ結晶内のイオン拡散距離が短い。したがって、かかる構成の正極活物質によると、リチウム二次電池の出力特性（特に低 SOC 域における出力特性）をより一層効果的に向上させることができる。半値幅比（A/B）の下限は特に限定されないが、製造容易性の観点から、通常は半値幅比（A/B）が 0.35 以上（例えば 0.4 以上）であることが好ましい。また、上記半

値幅比 (A/B) が小さすぎる正極活物質を備える電池では、高温保存時等に上記正極活物質中の金属元素が電解液中に溶出しやすくなる懸念がある。かかる金属元素の溶出は、電池の容量劣化を引き起こす原因となり得る。このため、高温保存時のサイクル特性の観点からは、正極活物質の半値幅比 (A/B) は 0.4 以上 (例えば、 $0.4 < (A/B)$) であることが適当であり、0.5 以上 (例えば $0.5 < (A/B)$) であることが好ましい。出力特性とサイクル特性とをバランスよく両立させるという観点から、例えば、 $0.4 \leq (A/B) < 0.7$ を満たす正極活物質を好ましく採用することができる。また $0.4 < (A/B) \leq 0.65$ (さらに $0.4 < (A/B) < 0.6$ 、例えば $0.5 \leq (A/B) < 0.6$) を満たす正極活物質によると、より良好な結果が実現され得る。

[0049] なお、上述のような正極活物質粒子は従来公知の製造方法、例えば該正極活物質粒子を構成するリチウム遷移金属酸化物に含まれる遷移金属元素の少なくとも一つ (好ましくは、該酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の全部) を含む水性溶液から、該遷移金属の水酸化物を適切な条件で析出させ (原料水酸化物の生成)、その遷移金属水酸化物とリチウム化合物とを混合して焼成する方法により製造することができる。

この場合、上記原料水酸化物の生成は、 $pH 12$ 以上かつアンモニウムイオン濃度 25 g/L 以下の条件で、水性溶液から遷移金属水酸化物を析出させる核生成段階と；その析出した遷移金属水酸化物を、 $pH 12$ 未満かつアンモニウムイオン濃度 3 g/L 以上の条件で成長させる粒子成長段階と；を含んでいるとよい。また、上記焼成は、最高焼成温度が $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ となるように行うとよい。かかる製造方法によれば、ここで開示される孔開き中空構造を有する正極活物質粒子を好適に製造することができる。

[0050] 《リチウム二次電池》

また、本発明により、正極と負極とを含む電極体と、非水電解液と、が電池ケース内に収容された構成のリチウム二次電池が提供される。上記正極は、ここで開示される正極活物質 (すなわち、層状のリチウム遷移金属酸化物

）を備えている。上記電池ケースは、該電池ケースの内圧上昇時に作動する電流遮断機構を備えている。

[0051] 特に限定することを意図したものではないが、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池として、扁平に捲回された電極体（捲回電極体）と非水電解液とが扁平な直方体形（角形）の容器に收容された形態のリチウム二次電池を例として、詳細に説明する。

[0052] ここで開示される技術の一実施形態に係るリチウム二次電池は、例えば図1および図2に示すように、捲回電極体80が、図示しない非水電解液とともに、該捲回電極体80の形状に対応した扁平な直方体形状（角形）の電池ケース50に收容された構成を有する。この電池ケース50は、上端が開放された扁平な直方体形状（角形）の電池ケース本体52と、その開口部を塞ぐ蓋体54とを備える。電池ケース50の上面（すなわち蓋体54）には、外部接続用の正極端子70および負極端子72が、それら端子の一部を蓋体54から電池の外方に突出するよう設けられている。また、蓋体54には電池ケース内部で発生したガスをケースの外部に排出するための安全弁55が備えられている。

かかる構成のリチウム二次電池100は、例えば、電池ケース50の開口部から捲回電極体80を内部に收容し、電池ケース50の開口部に蓋体54を取り付けた後、蓋体54に設けられた図示しない電解液注入孔から非水電解液を注入し、次いでかかる注入孔を溶接等によって塞ぐことにより構築することができる。なお、電池ケース50の封止プロセスや電解液の配置（注液）プロセスは、従来のリチウム二次電池の製造で行われている手法と同様にすることができる。

[0053] 図2に示すように、電池ケース50の内部には、長尺状の正極シート10と長尺状の負極シート20とが長尺状のセパレータシート40を介して扁平に捲回された形態の電極体（捲回電極体）80が、図示しない非水電解液とともに收容されている。正極シート10の端部（すなわち正極活物質層14の非形成部分）および負極シート20の端部（すなわち負極活物質層24の

非形成部分) には、正極集電板 7 4 および負極集電板 7 6 がそれぞれ付設されており、上述の正極端子 7 0 および負極端子 7 2 とそれぞれ電氣的に接続されている。

[0054] また、電池ケース 5 0 の内部には、電池ケースの内圧上昇により作動する電流遮断機構 3 0 が設けられている。なお、電流遮断機構 3 0 は、電池ケース 5 0 の内圧が上昇した場合に少なくとも一方の電極端子から捲回電極体 8 0 に至る導電経路（例えば、充電経路）を切断するように構成されていればよく、特定の形状に限定されない。図 2 に示す実施形態では、電流遮断機構 3 0 は蓋体 5 4 に固定した正極端子 7 0 と捲回電極体 8 0 との間に設けられ、電池ケース 5 0 の内圧が上昇した場合に正極端子 7 0 から捲回電極体 8 0 に至る導電経路を切断するように構成されている。より具体的には、上記電流遮断機構 3 0 は例えば第一部材 3 2 と第二部材 3 4 とを含み得る。そして、電池ケース 5 0 の内圧が上昇した場合に第一部材 3 2 および第二部材 3 4 の少なくとも一方が変形して他方から離隔することにより上記導電経路を切断するように構成されている。ここに示す実施形態では、第一部材 3 2 は変形金属板であり、第二部材 3 4 は上記変形金属板 3 2 に接合された接続金属板である。変形金属板（第一部材） 3 2 は、中央部分が下方へ湾曲したアーチ形状を有し、その周縁部分が集電リード端子 3 5 を介して正極端子 7 0 の下面と接続されている。また、変形金属板 3 2 の湾曲部分 3 3 の先端が接続金属板 3 4 の上面と接合されている。接続金属板 3 4 の下面（裏面）には正極集電板 7 4 が接合され、かかる正極集電板 7 4 が捲回電極体 8 0 の正極 1 0 に接続されている。このようにして、正極端子 7 0 から捲回電極体 8 0 に至る導電経路が形成されている。

[0055] 電流遮断機構 3 0 はまた、プラスチック等により形成された絶縁ケース 3 8 を備えている。該絶縁ケース 3 8 は変形金属板 3 2 を囲むように設けられ、変形金属板 3 2 の上面を気密に密閉している。この気密に密閉された湾曲部分 3 3 の上面には電池ケース 5 0 の内圧が作用しない。また、絶縁ケース 3 8 は変形金属板 3 2 の湾曲部分 3 3 を嵌入する開口部を有しており、該開

口部から湾曲部分 33 の下面を電池ケース 50 の内部に露出している。この電池ケース 50 の内部に露出した湾曲部分 33 の下面には電池ケース 50 の内圧が作用する。かかる構成の電流遮断機構 30 において、電池ケース 50 の内圧が高まると該内圧が変形金属板 32 の湾曲部分 33 の下面に作用し、下方へ湾曲した湾曲部分 33 が上方へ押し上げられる。この湾曲部分 33 の上方への押し上げは電池ケース 50 の内圧が上昇するに従い増大する。そして、電池ケース 50 の内圧が設定圧力を超えると湾曲部分 33 が上下反転し上方へ湾曲するように変形する。かかる湾曲部分 33 の変形によって、変形金属板 32 と接続金属板 34 との接合点 36 が切断される。このことにより、正極端子 70 から捲回電極体 80 に至る導電経路が切断され、過充電電流が遮断されるようになっている。

[0056] なお、電流遮断機構 30 は正極端子 70 側に限らず負極端子 72 側に設けてもよい。また、電流遮断機構 30 は上述した変形金属板 32 の変形を伴う機械的な切断に限定されず、例えば、電池ケース 50 の内圧をセンサで検知し該センサで検知した内圧が設定圧力を超えると充電電流を遮断するような外部回路を電流遮断機構として設けることもできる。

[0057] 図 3 は、捲回電極体 80 を組み立てる前段階における長尺状のシート構造（電極シート）を模式的に示す図である。捲回される正極シート 10 は、長尺状の正極集電体 12 の片面または両面（典型的には両面）に長手方向に沿って正極活物質層 14 が形成され、その長手方向に沿う一方の端部において正極活物質層 14 が設けられておらず（あるいは除去されて）、正極集電体 12 が露出している。同様に、捲回される負極シート 20 は、長尺状の負極集電体 22 の片面または両面（典型的には両面）に長手方向に沿って負極活物質層 24 が形成され、その長手方向に沿う一方の端部において負極活物質層 24 が設けられておらず（あるいは除去されて）、負極集電体 22 が露出している。この正極シート 10 と負極シート 20 とを、長尺状のセパレータシート 40 とともに重ね合わせて長尺方向に捲回することで、捲回電極体を作製し得る。このとき、正極シート 10 の正極活物質層非形成部分と負極シ

ート20の負極活物質層非形成部分とがセパレータシート40の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極シート10と負極シート20とを幅方向にややずらして重ね合わせる。かかる捲回電極体を側面方向から押しつぶして拉げさせることによって扁平形状の捲回電極体80が得られる。

[0058] <正極シート10>

ここで開示されるリチウム二次電池の正極シート10は、正極集電体12と、該正極集電体上に形成された少なくとも正極活物質を含む正極活物質層14と、を備えている。正極活物質層14は、ここで開示されるいずれかの正極活物質と必要に応じて用いられる導電材等を含み、これらが正極集電体12上に固着されている。

このような正極シート10は、正極活物質と必要に応じて用いられる導電材やバインダ（結着剤）等とを適当な溶媒に分散させたペースト状またはスラリー状の組成物（正極活物質層形成用の分散液）を正極集電体12に付与（典型的には塗工）し、該組成物を乾燥させることにより好ましく作製することができる。上記正極活物質としては、既に上述したものを適宜選択して用いることができる。また、上記溶媒としては、水性溶媒および有機溶媒のいずれも使用可能であり、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いることができる。

[0059] 正極集電体12には、導電性の良好な金属（例えばアルミニウム、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等）からなる導電性部材が好適に使用され得る。集電体の形状は構築される電池の形状等に応じて異なり得るため特に限定されないが、例えば棒状体、板状体、箔状体、網状体等であり得る。なお、捲回電極体を備えた電池では、主に箔状体が用いられる。箔状集電体の厚みは特に限定されないが、電池の容量密度と集電体の強度との兼ね合いから $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ （より好ましくは $8\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ ）程度とするとよい。

[0060] 導電材としては、典型的には炭素材料を用いることができる。具体的には、例えば、種々のカーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック）、コークス、活性炭、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、炭素繊維

維（PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維）、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラフェン等の炭素材料から選択される１種または２種以上であり得る。なかでも、カーボンブラック（典型的には、アセチレンブラック）を好適に採用し得る。

[0061] バインダとしては、使用する溶媒に溶解または分散可能なポリマーを用いることができる。例えば、非水溶媒を用いた組成物においては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリ塩化ビニリデン（PVdC）等を好ましく採用し得る。また、水性溶媒を用いた組成物においては、カルボキシメチルセルロース（CMC；典型的にはナトリウム塩）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）等のセルロース系ポリマー；ポリビニルアルコール（PVA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系樹脂；スチレンブタジエンゴム（SBR）等のゴム類；を好ましく採用し得る。

[0062] 正極活物質層１４全体に占める正極活物質の割合は、凡そ５０質量％以上（典型的には５０質量％～９５質量％）とすることが適当であり、通常は凡そ７０質量％～９５質量％とすることが好ましい。導電材を使用する場合、正極活物質層１４全体に占める導電材の割合は、例えば凡そ２質量％～２０質量％とすることができ、通常は凡そ２質量％～１５質量％とすることが好ましい。バインダを使用する場合、正極活物質層１４全体に占めるバインダの割合は、例えば凡そ０．５質量％～１０質量％とすることができ、通常は凡そ１質量％～５質量％とすることが好ましい。

[0063] 正極集電体１２の単位面積当たりに設けられる正極活物質層１４の質量（正極集電体１２の両面に正極活物質層１４を有する構成では両面の合計質量）は、例えば $5\text{ mg/cm}^2 \sim 40\text{ mg/cm}^2$ （典型的には $10\text{ mg/cm}^2 \sim 20\text{ mg/cm}^2$ ）程度とすることが適当である。正極活物質層１４の密度は、例えば $1.5\text{ g/cm}^3 \sim 4\text{ g/cm}^3$ （典型的には $1.8\text{ g/cm}^3 \sim 3\text{ g/cm}^3$ ）程度とするとよい。正極活物質層１４の密度を上記範囲とすることで、正極活物質間に好適な導電パス（導電経路）を形成し得る。このため、正極活物質層１４の抵抗を低減することができ、高い電池性能を実現し得

る。また、正極活物質層 14 内に適度な空隙を保つことができ、電解液を十分に浸潤させることができる。このため、通常使用時には優れた電池性能（例えばエネルギー密度や入出力密度）を発揮し得、かつ過充電時には迅速にガスを発生して C I D を作動させ得る電池を好適に実現することができる。

[0064] <負極シート 20>

ここで開示されるリチウム二次電池の負極シート 20 は、負極集電体 22 と、該負極集電体上に形成された少なくとも負極活物質を含む負極活物質層 24 と、を備えている。負極活物質層 24 は少なくとも負極活物質を含み、負極集電体 22 上に固着されている。このような負極シート 20 は、負極活物質と必要に応じて用いられるバインダ（結着剤）等とを適当な溶媒に分散させたペーストまたはスラリー状の組成物（負極活物質層形成用の分散液）を負極集電体 22 に付与（典型的には塗工）し、該組成物を乾燥させることにより好ましく作製することができる。負極集電体 22 としては、導電性の良好な金属（例えば、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等）からなる導電性材料が好ましく用いられる。また負極集電体 22 の形状は正極集電体の形状と同様であり得る。また上記溶媒としては、水性溶媒および有機溶媒のいずれも使用可能であり、例えば水を用いることができる。

[0065] 負極活物質としては、リチウム二次電池の負極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料の 1 種または 2 種以上を特に限定なく使用することができる。特に限定されるものではないが、例えば、天然黒鉛（石墨）、人造黒鉛、ハードカーボン（難黒鉛化炭素）、ソフトカーボン（易黒鉛化炭素）、カーボンブラック等の炭素材料；酸化ケイ素、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ニオブ、酸化錫、リチウムケイ素複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物（Lithium Titanium Composite Oxide: L T O、例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ）、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム錫複合酸化物等の金属酸化物材料；窒化リチウム、リチウムコバルト複合窒化物、リチウムニッケル複合窒化物等の金属窒化物材料；スズ、ケイ

素、アルミニウム、亜鉛、リチウム等の金属もしくはこれらの金属元素を主体とする金属合金からなる金属材料；等を用いることができる。

[0066] バインダとしては、上記正極活物質層形成用のバインダとして例示したポリマー材料から適当なものを選択し得る。具体的には、スチレンブタジエンゴム（SBR）、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）等が例示される。その他、分散剤や導電材等の各種添加剤を適宜使用することもできる。

[0067] 負極活物質層24全体に占める負極活物質の割合は、凡そ50質量%以上とすることが適当であり、好ましくは90質量%～99質量%（例えば95質量%～99質量%）とすることが好ましい。バインダを使用する場合には、負極活物質層24全体に占めるバインダの割合を例えば凡そ1質量%～10質量%とすることができ、通常は凡そ1質量%～5質量%とすることが適当である。

[0068] 負極集電体22の単位面積当たりに設けられる負極活物質層24の質量（負極集電体22の両面に負極活物質層24を有する構成では両面の合計質量）は、例えば $5\text{ mg/cm}^2 \sim 20\text{ mg/cm}^2$ （典型的には $5\text{ mg/cm}^2 \sim 10\text{ mg/cm}^2$ ）程度とすることが適当である。負極活物質層24の密度は、例えば $0.5\text{ g/cm}^3 \sim 2\text{ g/cm}^3$ （典型的には $1\text{ g/cm}^3 \sim 1.5\text{ g/cm}^3$ ）程度とすることができる。負極活物質層24の密度を上記範囲とすることで、所望の容量を維持しつつ、リチウムイオンの拡散抵抗を低く抑えることができる。このため、より高い電池性能（例えば出力特性やエネルギー密度）を実現し得る。

[0069] <セパレータ40>

セパレータ40としては、一般的なりチウム二次電池用セパレータと同様のものを特に限定なく用いることができる。例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂からなる多孔質シート、不織布等を用いることができる。好適例として、1種または2種以上のポリオレフィン樹脂を主体に構成された単層または多

層構造の多孔性シート（微多孔質樹脂シート）が挙げられる。例えば、PEシート、PPシート、PE層の両側にPP層が積層された三層構造（PP/PE/PP構造）のシート等を好適に使用し得る。また、上記多孔質シートの片面または両面（典型的には片面）に多孔質の耐熱層を備える構成であってもよい。かかる多孔質耐熱層は、例えば無機材料（アルミナ粒子等の無機フィラー類を好ましく採用し得る。）とバインダとを含む層であり得る。あるいは、絶縁性を有する樹脂粒子（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の粒子）を含む層であり得る。

[0070] ＜電池ケース50＞

電池ケース50の材質としては、例えば、アルミニウム、スチール等の金属材料；ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂材料；が挙げられる。なかでも放熱性向上やエネルギー密度を高める目的から、比較的軽量の金属（例えば、アルミニウムやアルミニウム合金）を好ましく採用し得る。また、電池ケース50の形状（容器の外形）は特に限定されず、例えば、円形（円筒形、コイン形、ボタン形）、六面体形（直方体形（角形）、立方体形）、袋体形、およびそれらを加工し変形させた形状等であり得る。

[0071] ＜非水電解液＞

非水電解液としては、非水溶媒中に支持塩（リチウム二次電池ではリチウム塩。）を溶解または分散させたものを好ましく採用し得る。支持塩としては、一般的なりチウム二次電池と同様のものを適宜選択して採用し得、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム塩を用いることができる。このような支持塩は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。特に好ましい支持塩として LiPF_6 が挙げられる。また、非水電解液は上記支持塩の濃度が $0.7\text{ mol/L} \sim 1.3\text{ mol/L}$ の範囲内となるように調製することが好ましい。

[0072] 上記非水溶媒としては、一般的なりチウム二次電池の電解液に用いられる

有機溶媒の1種または2種以上を適宜選択して使用することができる。特に好ましい非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ビニレンカーボネート（VC）、プロピレンカーボネート（PC）等のカーボネート類が例示される。例えば、ECとDMCとEMCとを3：4：3の体積比で含む混合溶媒を好適に採用し得る。

[0073] 好ましい一態様では、上記非水電解液は、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得る添加剤（ガス発生剤）を含んでいる。ガス発生剤としては、所定の電池電圧を超えた際に分解してガスを発生し得る化合物（すなわち、酸化電位（vs. Li/Li⁺）が正極の充電上限電位以上であって、かかる電位を超えて過充電状態となった場合に分解してガスを発生し得るような化合物）であれば、同様の用途で用いられているもののなかから1種または2種以上を特に限定することなく使用することができる。具体的には、ビフェニル化合物、アルキルビフェニル化合物、シクロアルキルベンゼン化合物、アルキルベンゼン化合物、有機リン化合物、フッ素原子置換芳香族化合物、カーボネート化合物、環状カルバメート化合物、脂環式炭化水素等の芳香族化合物が挙げられる。

[0074] より具体的な化合物としては、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン、trans-ブチルシクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、1-クロロ-4-tert-ブチルベンゼン、1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ペンチルベンゼン、1-クロロ-4-tert-ペンチルベンゼン、1-ブロモ-4-tert-ペンチルベンゼン、tert-アミノベンゼン、ターフェニル、2-フルオロビフェニル、3-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェ

ニル、4, 4'-ジフルオロビフェニル、o-シクロヘキシルフルオロベンゼン、p-シクロヘキシルフルオロベンゼン、tris-(t-ブチルフェニル)ホスフェート、フェニルフルオライド、4-フルオロフェニルアセテート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、ビスターシャリーブチルフェニルカーボネート、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等が例示される。

[0075] 例えば、正極の充電上限電位 (vs. Li/Li^+) が凡そ4.0 V~4.3 V程度に設定される電池では、ビフェニル (BP) やシクロヘキシルベンゼン (CHB) を好ましく採用し得る。これらのガス発生剤は、凡そ4.5 V~4.6 Vに酸化電位 (vs. Li/Li^+) を有する。すなわち、正極の充電上限電位より凡そ0.2 V~0.6 Vだけ高い酸化電位を有するため、過充電の初期段階に、正極で速やかに酸化分解されて迅速にガス (典型的には水素ガス) を発生し得る。また、かかる化合物は共役系をとりやすく電子授受が容易であるため、反応性 (酸化重合性) が良好である。したがって、電流遮断機構をより迅速かつ的確に作動させることができ、過充電時における該電池の信頼性を一層高めることができる。

[0076] ガス発生剤の非水電解液中の濃度は特に限定されないが、過充電防止機構を作動させるのに十分なガス量を確保する観点からは、上記非水電解液100質量%に対して、凡そ0.1質量%以上とすることが適当であり、0.5質量%以上とすることが好ましい。ただし、ガス発生剤は電池反応の抵抗成分となり得るため、過剰に添加した場合には入出力特性が低下する虞がある。かかる観点からは、ガス発生剤の添加量は凡そ5質量%以下、好ましくは4質量%以下に抑えることが適当である。すなわち、通常は0.1質量%~5質量%とすることが適当であり、例えば0.1質量%~4質量% (好ましくは0.5質量%~3質量%、特には0.5質量%~2質量%) とすることが好適である。

[0077] 非水電解液は、本発明の効果を大きく損なわない限度で、上述した支持塩やガス発生剤、非水溶媒以外の成分を適宜含有することもできる。かかる任

意成分は、例えば、過充電時におけるガス発生量の増加、電池の出力性能の向上、保存性の向上（保存中における容量低下の抑制等）、サイクル特性の向上、初期充放電効率の向上等の1または2以上の目的で使用され得る。一例として、リチウムビスオキサレートボレート（L i B O B）、ビニレンカーボネート（V C）、ビニルエチレンカーボネート（V E C）等の被膜形成剤；カルボキシメチルセルロース（C M C）等の分散剤；増粘剤；等の各種添加剤が挙げられる。

[0078] 以下、本発明に関するいくつかの例を説明するが、本発明をかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0079] まず、正極活物質として、表1に示すような組成および／または性状の異なる9種類のリチウム遷移金属複合酸化物を準備した。これらの正極活物質についてS E M観察を行った結果、例1～例9に係る全ての正極活物質が孔開き中空構造を有するとわかった。

一例として、例1に係る正極活物質のS E M観察画像を図5および図6に示す。図5は上記得られた正極活物質粒子のS E M観察画像であり、図6は正極活物質粒子を包埋研磨して断面出しを行った断面S E M観察画像である。ここで準備した正極活物質粒子は、一次粒子112が集まった二次粒子110の形態であって、明確な殻部115と中空部116とを備えていた。また、図6に示すように、殻部115には一粒子当たり平均1つ以上の貫通孔118が形成され、その貫通孔以外の部分では殻部が緻密に焼結されていることが確認された。かかる観察を任意の10箇所で行ったところ、中空部116の割合（断面積比の粒子空孔率）は凡そ23%、殻部115の厚さ（殻部115の内側面115aの任意の位置kから殻部115の外側面115bへの最短距離T（k）の平均値）は凡そ1.2 μ mであり、1次粒子112の長径L1は0.7 μ mだった。また、既に上述した手法により、上記得られた粒子の硬度、半値幅比（A/B）を測定したところ、平均硬度は0.5 MPa～100 MPa、半値幅比（A/B）は0.4～0.7の範囲にあるとわかった。

[0080] [表1]

表 1

	平均組成	D_{50} (μm)	$(D_{90}-D_{10})$ / D_{50}	タップ密度 (g/cm^3)	結晶子径 ($\text{\AA}$)
例 1	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.0002}\text{O}_2$	5.7	0.42	1.88	1073
例 2	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.002}\text{O}_2$	6.1	0.44	1.82	980
例 3	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.001}\text{O}_2$	5.7	0.42	1.82	1060
例 4	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.0002}\text{O}_2$	8.1	0.56	1.91	903
例 5	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.0002}\text{O}_2$	8	0.55	2.41	860
例 6	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.0001}\text{O}_2$	5.74	0.42	1.8	1050
例 7	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.0002}\text{O}_2$	4	0.39	1.6	1210
例 8	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.003}\text{O}_2$	5.7	0.42	1.82	980
例 9	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.0002}\text{O}_2$	9	0.69	2.55	920

[0081] 上記例 1 ～例 9 に係る正極活物質粒子を用いてラミネートシート型のセル（リチウム二次電池）を構築し、特性評価を行った。

[0082] 表 1 に示す正極活物質粒子（LNCMC）と、導電材としてのアセチレンブラック（AB）と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、これら材料の質量比率が LNCMC : AB : PVdF = 90 : 8 : 2 となるよう混練機に投入し、固形分濃度が 50 質量%となるように N-メチルピロリドン（NMP）で粘度を調製しながら混練し、正極活物質スラリーを調製した。このスラリーを、凡そ $15\mu\text{m}$ の長尺シート状のアルミニウム箔（正極集電体）の両面に、目付量が $20\text{mg}/\text{cm}^2$ （固形分基準）となるようにローラコート法で帯状に塗工して乾燥（乾燥温度 80°C 、5 分間）することにより、正極集電体の両面に正極活物質層が設けられた正極シート（例 1 ～例 9）を作製した。これをロールプレス機により圧延処理して、厚み $130\mu\text{m}$ 、電極密度 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ に調整した。

[0083] 負極活物質（天然黒鉛：C、平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム（SBR）と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（CMC）とを、これら材料の質量比が C : SBR : CMC = 98 : 1 : 1 となるよう混練機に投入し、固形分濃度が 45 質量%となるようにイオン交換水で粘度を調製しながら混練し、負極活物質スラリーを調製した。こ

のスラリーを、厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ の長尺シート状の長尺状銅箔（負極集電体）の両面に、目付量が $14\text{ mg}/\text{cm}^2$ （固形分基準）となるようにローラコート法で帯状に塗工して乾燥（乾燥温度 100°C 、5 分間）することにより、負極集電体の両面に負極活物質層が設けられた負極シートを作製した。これをロールプレス機により圧延して、厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ 、電極密度 $1.4\text{ g}/\text{cm}^3$ に調整した。

[0084] 上記作製した正極シートと負極シートとを、セパレータ（ここでは、ポリエチレン（PE）の両面にポリプロピレン（PP）が積層された三層構造であって、表面にアルミナを主体とする多孔質耐熱層が設けられているもの（総厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率 48 体積％）のものをを用いた。）を介して対面に配置し、積層電極体を作製した。また、電極体の端部において露出した正極集電体（正極活物質層の未塗工部）および負極集電体（負極活物質層の未塗工部）には、それぞれ正極端子および負極端子を取り付けた。この電極体をラミネートフィルム内に收容し、水分を除去するために減圧・高温下にて乾燥させた後、ラミネートフィルムの開口部から非水電解液（ここでは、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを $\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}=3:4:3$ の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を $1.1\text{ mol}/\text{L}$ の濃度で溶解させ、更にガス発生剤（ビフェニル）を 2 重量％の濃度で溶解させたものを用いた。）を注入し、該開口部を封止した。このようにして、正極活物質のみが異なる例 1～例 9 のリチウム二次電池を構築した。

[0085]

[表2]

表 2

	正極活物質粒子			評価結果		
	Ca 添加 割合	D_{50} (μm)	タップ 密度 (g/cm^3)	ガス 発生量 (相対値)	初期 容量 (mAh/g)	正極の 抵抗 ($\text{m}\Omega$)
例 1	0.0002	5.7	1.88	100	159	3.3
例 2	0.002	6.1	1.82	167	150.5	2.3
例 3	0.001	5.7	1.82	147	154.5	3.1
例 4	0.0002	8.1	1.91	113	160.2	2.9
例 5	0.0002	8	2.41	167	153.7	3.9
例 6	0.0001	5.74	1.8	87	159.6	3.2
例 7	0.0002	4	1.6	80	159.2	2.5
例 8	0.003	5.7	1.82	173	145.1	3.3
例 9	0.0002	9	2.55	180	158.3	4.9

[0086] <コンディショニング>

構築した電池をコンディショニング処理した。ここでは、以下の（１）～（４）を１サイクルとして、３サイクルの充放電処理を行った。

（１）１Ｃのレート（５０ｍＡ）で４．１Ｖまで定電流充電（ＣＣ充電）する。

（２）５分間休止する。

（３）１Ｃのレート（５０ｍＡ）で３．０Ｖまで定電流放電（ＣＣ放電）する。

（４）５分間休止する。

[0087] <定格容量（初期容量）の測定>

上記コンディショニング後の電池を、２５℃の温度環境下において、以下の（１）～（４）に従って３．０Ｖから４．２Ｖの電圧範囲で充放電し、初期容量の確認を行った。

（１）電池電圧が４．２Ｖとなるまで１Ｃのレート（５０ｍＡ）で定電流充電（ＣＣ充電）した後、電流が０．０１Ｃのレート（０．５ｍＡ）になるまで定電圧充電（ＣＶ充電）を行う。

（２）１時間休止する。

(3) 電池電圧が3.0Vとなるまで1Cのレート(50mA)でCC放電した後、電流が0.01Cのレート(0.5mA)になるまで定電圧放電(CV放電)を行う。

(4) 5分休止する。

得られた放電容量(電流値と電圧値の積の総和)を定格容量(初期容量)とした。結果を、表2の「初期容量」の欄に示す。また、タップ密度が1.8~1.9と凡そ同等である例1~例3, 例6, 例8に係る電池の、正極活物質のCa添加割合と初期容量との関係を図7に示す。

[0088] 図7から明らかなように、Caの添加割合が増加するほど、電池の初期容量、すなわちエネルギー密度は低下する傾向にあった。例えば、車両駆動用電源等に用いられるような高エネルギー密度を必要とする電池では150mAh/g以上のエネルギー密度を実現し得ることが好ましい。かかる観点から、正極活物質のCa添加割合(上記一般式(1)における β)は、典型的には0.0025以下であり、例えば0.0025未満であり、好ましくは0.002以下であり、特に好ましくは0.002未満であることがわかった。

[0089] <正極の抵抗測定>

次に、25℃の温度環境下において、正極の抵抗を測定した。具体的には、先ず1C(50mA)の定電流にて正負極の端子間電圧が4.1Vとなるまで充電した後、3時間定電圧充電を行って満充電状態に調整した。そして、以下の条件で交流インピーダンス測定法によって正極の抵抗を測定した。得られたCole-Coleプロット(ナイキスト・プロットともいう。)に等価回路をフィッティングさせて、正極の抵抗(m Ω)を求めた。結果を、表2の「電池抵抗(m Ω)」の欄に示す。また、Ca添加割合が0.0002と等しい例1, 例4, 例5, 例7, 例9に係る電池の正極活物質のタップ密度と電池抵抗との関係を図8に示す。

[0090] 図8から明らかなように、正極活物質のタップ密度が大きいほど、正極の抵抗が上昇する傾向にあった。例えば車両駆動用電源等に用いられるような

高エネルギー密度や高出力密度を必要とする電池では、正極の抵抗が4 mΩ以下であることが好ましい。かかる観点から、正極活物質のタップ密度は、2.55未満であり、典型的には2.5以下であり、例えば2.5未満であり、好ましくは2.45以下であり、特に好ましくは2.45未満であることがわかった。

[0091] <過充電試験>

次に、25℃の温度環境下において、ガス発生量の測定を行った。具体的には、まず、過充電試験前の電池の厚み（すなわち電極体の積層方向の厚み）をロータリーキャリパーで測定した。その後、該電池に対して正負極の端子間電圧が4.1 Vに到達するまで1 C（50 mA）でCC充電した後、3時間のCV充電を行って満充電状態に調整した。この満充電状態の電池に、積算電流が150 mA（すなわち過充電状態）となるまで、さらに2 C（1000 mA）でCC充電を行った。そして、過充電状態における電池の厚みを測定した。過充電状態の電池の厚み（cm）から、過充電試験前の電池の厚み（cm）を差し引いて、過充電時のガス発生による厚みの増加分を算出した。得られた結果を、CIDを作動させるのに必要なガス量に相当する厚みで除して、100を掛けることにより、相対値を算出した。結果を、表2の「ガス発生量」の欄に示す。この値が大きいほど過充電時のガス発生量が多いことを表している。また、ガス発生量とCa添加割合との関係を図7に、ガス発生量とタップ密度との関係を図8に、それぞれ示す。

[0092] 図7から明らかなように、Caの添加割合が増加するにつれて過充電時のガス発生量が増加する傾向にあった。これは、構成元素としてCaを含むことによって、過充電時の反応性が向上したためと考えられる。したがって、過充電時の信頼性の観点からは、正極活物質のCa添加割合（上記一般式（1）における β ）は、典型的には0.0002以上であり、好ましくは0.0002より大きいことがわかった。上記 β の値を満たす場合、過充電時において所望のガス量を安定的に得ることができる。

よって、電池性能（例えばエネルギー密度や入出力密度）と過充電時の信

頼性とをより高いレベルで両立させる観点から、上記一般式（１）における β の値は、典型的には $0.0002 \leq \beta \leq 0.0025$ であり、例えば $0.0002 \leq \beta < 0.0025$ であり、好ましくは $0.0002 \leq \beta \leq 0.002$ であり、特に好ましくは $0.0002 \leq \beta < 0.002$ であることがわかった。かかる結果は本発明の技術的意義を表すものである。

[0093] また、図８から明らかなように、正極活物質のタップ密度が大きいほど、過充電時のガス発生量が増加する傾向にあった。これは、タップ密度が大きくすることで、過充電時に発生したガスの排出経路を確保することができ、該ガスを速やかに電極体外へ排気することができたためと考えられる。したがって、過充電時の信頼性の観点からは、正極活物質のタップ密度は、 1.8 以上であり、典型的には 1.85 以上であり、例えば 1.85 より大きく、好ましくは 1.88 以上であり、特に好ましくは 1.88 より大きいことがわかった。

よって、電池性能（例えばエネルギー密度や入出力密度）と過充電時の信頼性とをより高いレベルで両立させる観点から、正極活物質のタップ密度は、典型的には $1.8 \sim 2.55$ であり、例えば $1.8 \sim 2.5$ であり、好ましくは $1.85 \sim 2.5$ であり、特に好ましくは $1.88 \sim 2.45$ であることがわかった。かかる結果は本発明の効果を表すものである。

[0094] 以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態は例示にすぎず、ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

産業上の利用可能性

[0095] ここで開示される技術により提供されるリチウム二次電池は、上記のように優れた性能を示すことから、各種用途向けのリチウム二次電池として利用可能である。なかでも特に、自動車等の車両に搭載されるモータ（電動機）用電源として好適である。かかるリチウム二次電池は、それらの複数個を直列および／または並列に接続してなる組電池の形態で使用されてもよい。したがって、ここで開示される技術によると、かかるリチウム二次電池（組電池の形態であり得る。）を電源として備える車両（典型的には自動車、特に

ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車、原動機付自転車、電動アシスト自転車、電動車いす、電気鉄道等のような電動機を備える自動車）が提供される。

符号の説明

- [0096] 1 0 正極シート（正極）
- 1 2 正極集電体
- 1 4 正極活物質層
- 2 0 負極シート（負極）
- 2 2 負極集電体
- 2 4 負極活物質層
- 3 0 電流遮断機構（C I D）
- 3 2 変形金属板（導通部材；第一部材）
- 3 3 湾曲部分
- 3 4 接続金属板（導通部材；第二部材）
- 3 5 集電リード端子
- 3 6 接合点
- 3 8 絶縁ケース
- 4 0 セパレータシート（セパレータ）
- 5 0 電池ケース
- 5 2 電池ケース本体
- 5 4 蓋体
- 5 5 安全弁
- 7 0 正極端子
- 7 2 負極端子
- 7 4 正極集電板
- 7 6 負極集電板
- 8 0 捲回電極体
- 1 0 0 リチウム二次電池

1 1 0 正極活物質粒子（正極活物質）

1 1 2 一次粒子

1 1 5 殻部

1 1 5 a 殻部の内側面

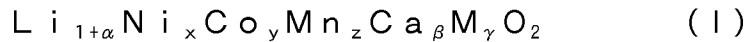
1 1 5 b 殻部の外側面

1 1 6 中空部

1 1 8 貫通孔

請求の範囲

[請求項1] リチウム二次電池に用いられる正極活物質であって、以下の一般式
(1) :



(ここで、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.2$ 、 $x + y + z + \beta + \gamma \div 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.4$ 、 $0.002 \leq \beta \leq 0.0025$ 、 $0.0002 \leq \beta + \gamma \leq 0.02$ であり、Mは、Na, Mg, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, TaおよびWからなる群から選択される1種または2種以上の元素である。)

で表される層状構造のリチウム遷移金属酸化物からなり、

タップ密度が 1.8 g/cm^3 以上 2.5 g/cm^3 以下である粒子状の正極活物質。

[請求項2] レーザー回折・光散乱法に基づいて測定される体積基準の粒度分布において、

微粒子側から累積50%に相当する平均粒径 D_{50} が $5 \mu\text{m}$ 以上 $9 \mu\text{m}$ 以下であり、

微粒子側から累積10%に相当する粒径 D_{10} と、微粒子側から累積90%に相当する粒径 D_{90} と、前記平均粒径 D_{50} とが、以下の関係： $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} \geq 0.7$ ；を満たす、請求項1に記載の正極活物質。

[請求項3] 前記正極活物質が、層状構造のリチウム遷移金属酸化物で構成された殻部と、その内部に形成された中空部と、を有する中空構造であり、

前記殻部の電子顕微鏡観察に基づく厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1または2に記載の正極活物質。

[請求項4] 前記正極活物質が前記殻部を貫通する貫通孔を有する、請求項3に記載の正極活物質。

[請求項5] 前記正極活物質のX線回折に基づく結晶子径 r が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項1から4のいずれか一項に記載の正極活物質。

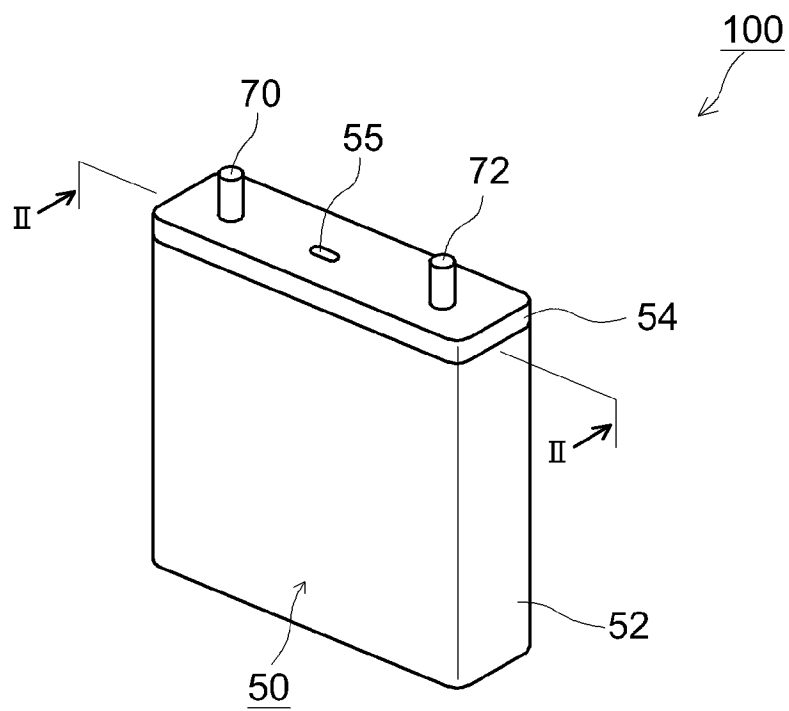
[請求項6] 正極と負極とを含む電極体と、非水電解液と、が電池ケース内に收容されたリチウム二次電池であって、

前記電池ケースは、該電池ケースの内圧上昇時に作動する電流遮断機構を備え、

前記正極は、請求項1から5のいずれか一項に記載の正極活物質を備える、リチウム二次電池。

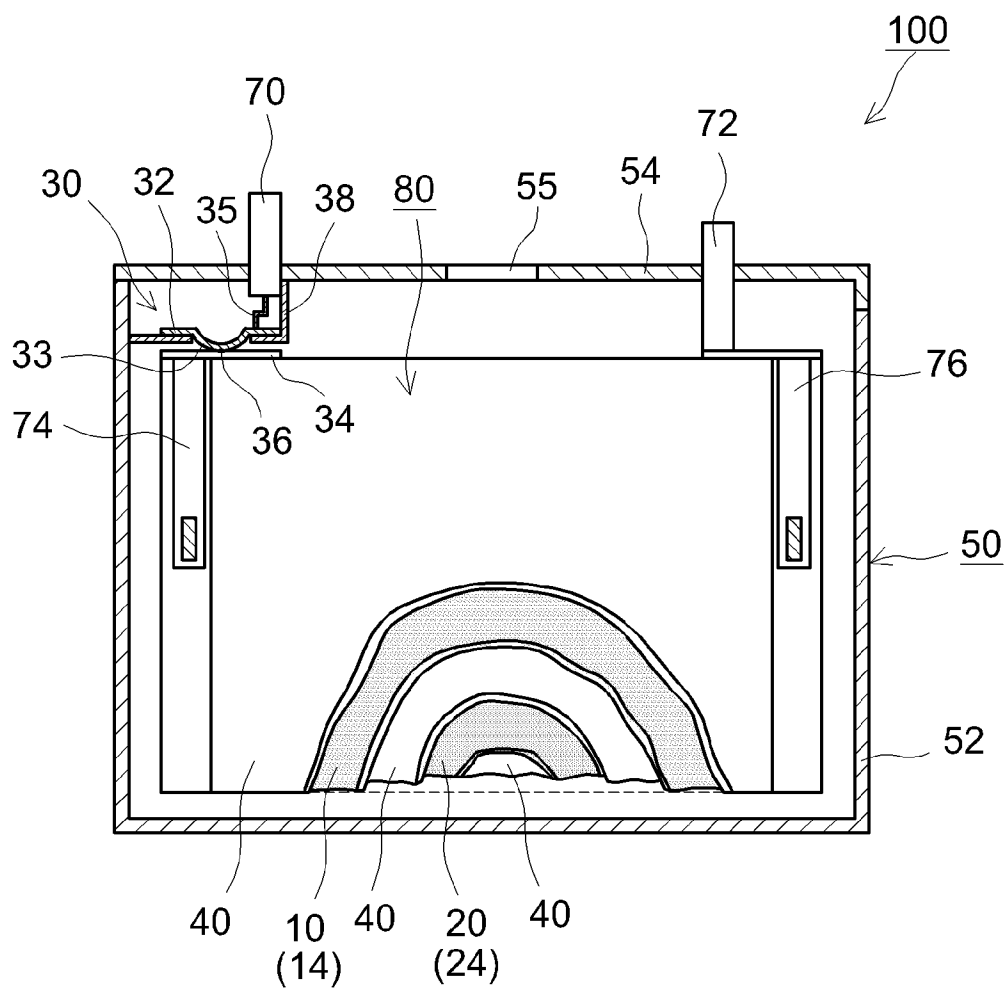
[図1]

FIG.1



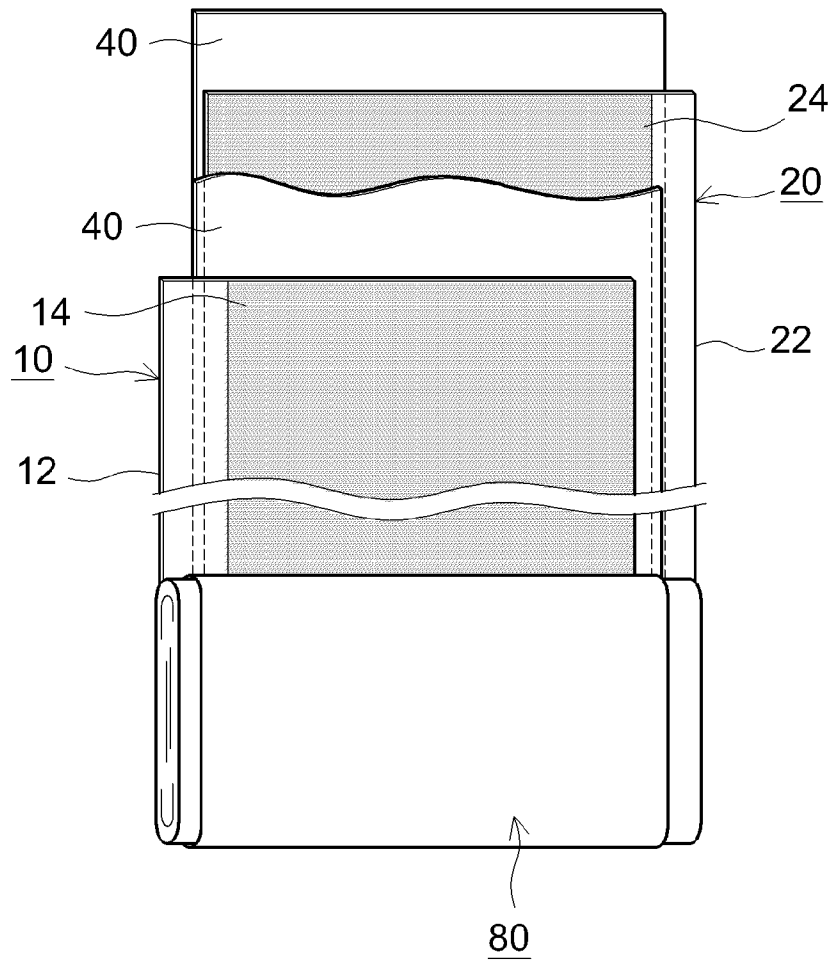
[図2]

FIG.2



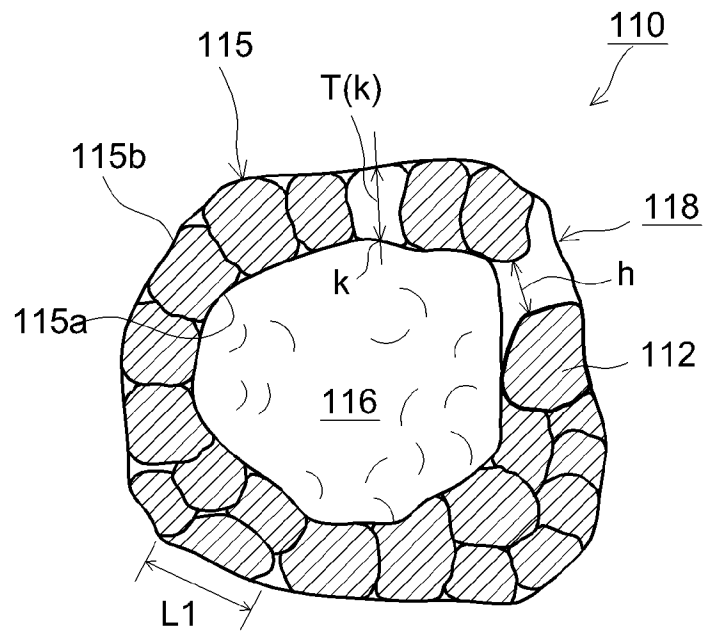
[図3]

FIG.3



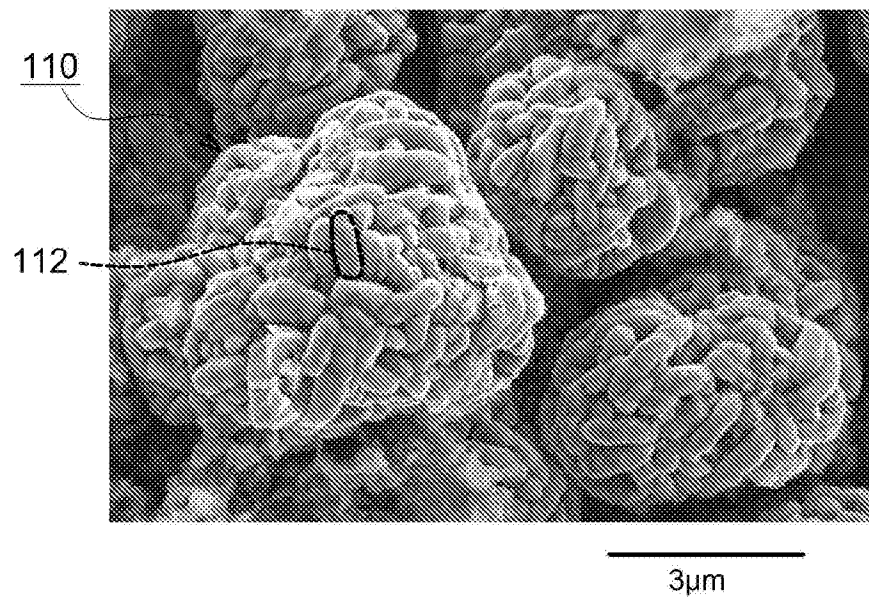
[図4]

FIG.4



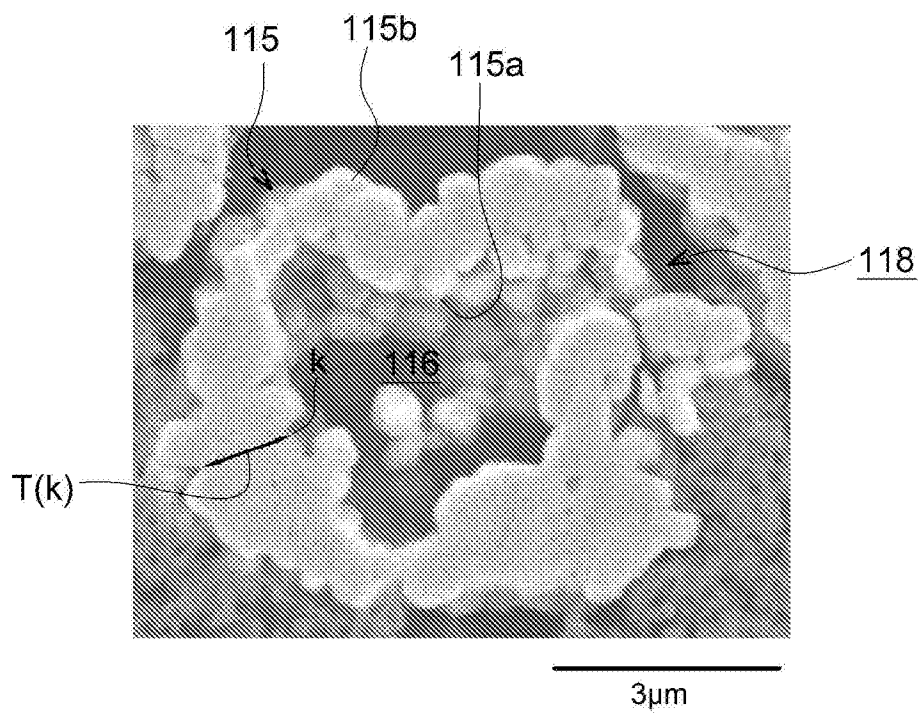
[図5]

FIG.5



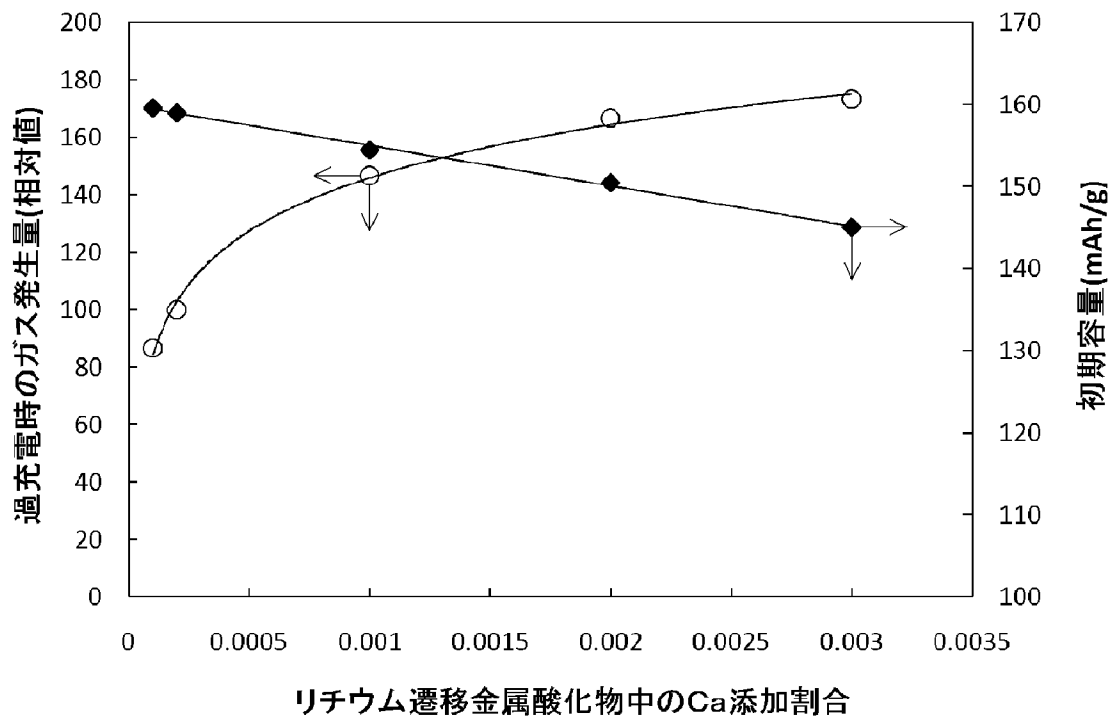
[図6]

FIG.6



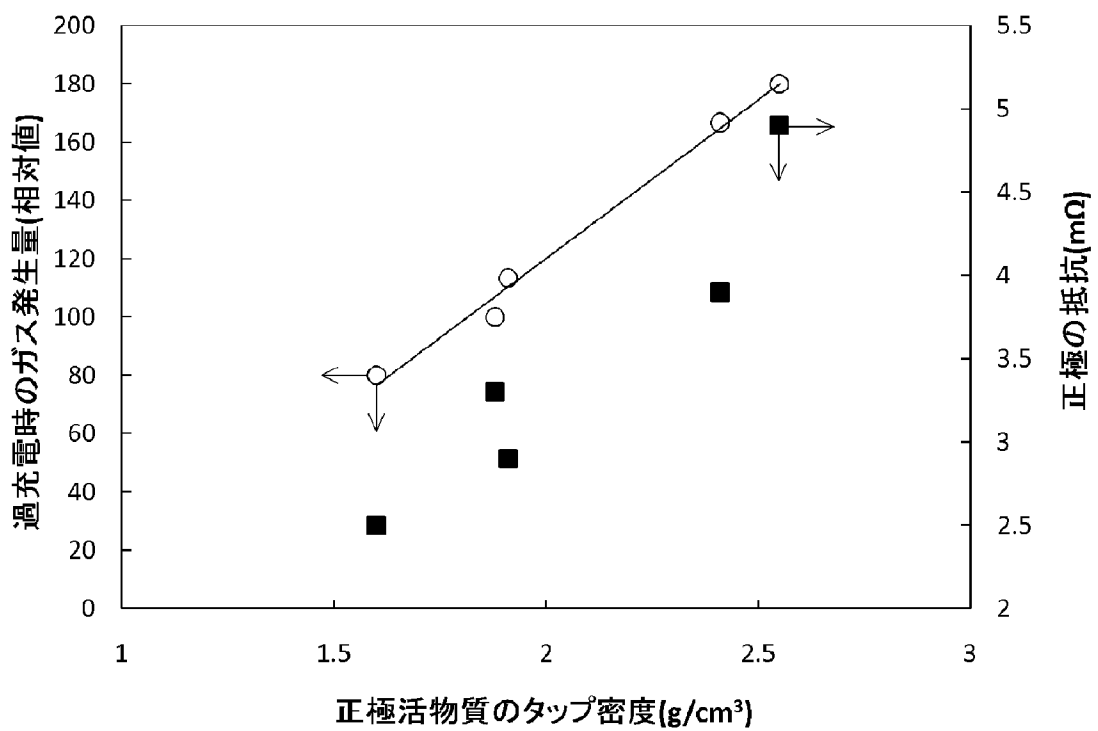
[図7]

FIG.7



[図8]

FIG.8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/34, H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39, H01M4/00-4/62

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.
A	JP 2005-050582 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 February 2005 (24.02.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2006-310181 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), entire text; all drawings & US 2009/0035659 A1 & WO 2006/118013 A1	1-6
A	JP 2010-536697 A (H.C. Starck GmbH), 02 December 2010 (02.12.2010), entire text; all drawings & US 2011/0180748 A1 & EP 2190786 A & WO 2009/024424 A2	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 April, 2014 (08.04.14)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051231

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/123264 A2 (ENVIA SYSTEM, INC.), 10 June 2011 (10.06.2011), entire text; all drawings & JP 2013-524440 A & US 2011/0244331 A1 & EP 2553749 A	1-6
A	JP 2012-064573 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2012-216547 A (Toda Kogyo Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), entire text; all drawings & WO 2012/132155 A	1-6
A	JP 2012-133888 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), entire text; all drawings & WO 2012/081383 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M2/34, H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39, H01M4/00-4/62			
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	
A	JP 2005-050582 A（三菱化学株式会社）2005.02.24, 全文、全図（ファミリーなし）	1 - 6	
A	JP 2006-310181 A（松下電器産業株式会社）2006.11.09, 全文、全図 & US 2009/0035659 A1 & WO 2006/118013 A1	1 - 6	
A	JP 2010-536697 A（ハー. ツェー. スタルク ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング）2010.12.02, 全文、全図 & US 2011/0180748 A1 & EP 2190786 A & WO 2009/024424 A2	1 - 6	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 0 8 . 0 4 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 1 5 . 0 4 . 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） 太田 一平 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 3 8 4 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2011/123264 A2 (ENVIA SYSTEM, INC.) 2011.06.10, 全文、全図 & JP 2013-524440 A & US 2011/0244331 A1 & EP 2553749 A	1-6
A	JP 2012-064573 A (三菱化学株式会社) 2012.03.29, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-216547 A (戸田工業株式会社) 2012.11.08, 全文、全図 & WO 2012/132155 A	1-6
A	JP 2012-133888 A (住友大阪セメント株式会社) 2012.07.12, 全文、 全図 & WO 2012/081383 A1	1-6