(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/045400 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0585 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 2/10 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/004931

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 26 日(26.09.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-203346 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP

(71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 西出 太祐(NISHIDE, Daisuke). 地藤 大造(JITO, Daizo). 小笠原 毅(OGASAWARA, Takeshi). 藤本 洋行(FUJIMOTO, Hiroyuki).

(74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: FLAT NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND GROUP OF CELLS USING SAME

(54) 発明の名称 : 偏平形非水電解質二次電池及びそれを用いた組電池

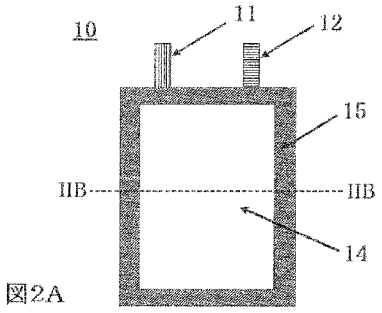


図2A

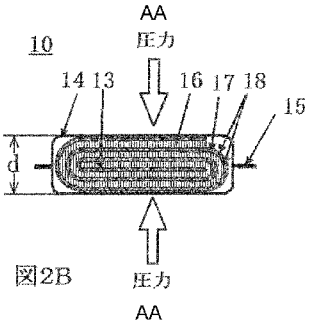


図2B

AA Pressure

(57) **Abstract**: Provided is a flat non-aqueous electrolyte secondary cell and a group of cells by which it is possible to achieve excellent charging/discharging cycles even if the capacitance at the cathode is increased. A flat non-aqueous electrolyte secondary cell of one aspect of the present invention is provided with: a cathode plate in which a cathode composite layer containing a cathode active material able to reversibly absorb and discharge lithium is formed; an anode plate in which an anode composite layer containing an anode active material able to reversibly absorb and discharge lithium is formed; an electrode body having a structure in which the cathode plate and the anode plate are stacked across a separator; and a non-aqueous electrolyte. In the cathode composite layer, a compound including at least one element selected from among a group of elements (M) belonging to Group 5 of the periodic table is present, and the flat non-aqueous electrolyte secondary cell has pressure applied from outside in the direction in which the cathode plate, the anode plate, and the separator are stacked.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/045400 A1

正極の容量を高くしても、良好な充放電サイクルを達成することができる偏平形非水電解質二次電池及び組電池を提供する。　本発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板がセパレータを介して積層した構造を有する電極体と、非水電解液と、を備え、正極合剤層中には、周期律表の第５族に帰属される元素Ｍよりなる群から選択される少なくとも１種を含む化合物が存在しており、前記偏平形非水電解質二次電池は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に圧力が加えられている。

明　細　書

発明の名称 ： 偏平形非水電解質二次電池及びそれを用いた組電池

技術分野

[0001] 本発明は、偏平形非水電解質二次電池及びそれを用いた組電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての二次電池にはさらなる高容量化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行う非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

[0003] さらに最近では、非水電解質二次電池は、電動工具、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ、ＰＨＥＶ）等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。こうした動力用電源では、長時間の使用が可能となるような高容量化や、比較的短時間に大電流充放電を繰り返す場合の出力特性の向上が求められる。特に、電動工具、ＥＶ、ＨＥＶ、ＰＨＥＶ等の用途では、大電流充放電での出力特性を維持しつつ高容量化を達成することが必須となっている。

[0004] 非水電解質二次電池を高容量化するためには、正極に高容量な活物質を用いることが考えられるが、サイクル後の容量維持率や出力維持率を改良するといった取り組みが必要である。

[0005] 例えば、下記特許文献１には、Ｌｉ元素と、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎから選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含むリチウム含有複合酸化物（ただし、Ｌｉ元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して１．２倍超である。）に、ＺｒやＴａ酸化物を添加した後、低温で焼成した正極活物質を用いることにより、サイクル後の容量維持率が向上することが示唆されている。

[0006] また、下記特許文献２には、自動車用電池において、負極表面にアルミナ層からなる絶縁粒子層を設け、電池の構成圧を４ｋｇｆ／ｃｍ^2（０．３９ＭＰａ）から５０ｋｇｆ／ｃｍ^2（４．９１ＭＰａ）とすることにより、負極表面に絶縁粒子層を設けた際にサイクル時の電池の出力低下を抑制できることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１２－１３８１９７号公報

特許文献2：特開２０１０－１１３９６６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献１及び２に開示されている技術を用いても、サイクル後の正極抵抗が小さい電池が得られないことが明らかとなった。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一局面によれば、偏平形非水電解質二次電池において、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板がセパレータを介して積層した構造を有する電極体と、非水電解液と、を備え、前記正極合剤中には、周期律表の第５族に帰属される元素Ｍよりなる群から選択される少なくとも１種を含む化合物が存在しており、前記電池は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に圧力が加えられている。

[0010] さらに、本発明の別の局面の組電池によれば、複数の偏平形非水電解質二次電池が、直列、並列又は直並列に接続された組電池であって、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板がセパレータを介して積層した

構造を有する電極体と、非水電解液と、を備え、前記正極合剤中には、周期律表の第５族に帰属される元素Ｍよりなる群から選択される少なくとも１種を含む化合物が存在しており、前記組電池を構成する前記複数の偏平形非水電解質二次電池は、正極板、負極板及びセパレータの積層方向に配列されるとともに、前記配列方向に偏平形非水電解質二次電池が互いに拘束されており、前記偏平形非水電解質二次電池は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に拘束圧が加えられている。

発明の効果

[0011] 本発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池及び別の局面の組電池によれば、正極に高容量な活物質を用いても、サイクル後の正極抵抗が小さい電池を得ることができるようになる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は偏平形の電極体の斜視図である。

[図2]図２Ａはラミネート形非水電解質二次電池の正面模式図であり、図２Ｂは図２ＡのIIＢ－IIＢ線に沿った断面図である。

[図3]図３Ａは実験例４における正極活物質の二次粒子部分の充電前の模式図であり、図３Ｂは同じく充電後の模式図である。

[図4]図４はナイキストプロットを示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本願発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池及び組電池を、各種実験例を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す実験例は、本発明の技術思想を具体化するための非水電解質二次電池及び組電池の一例を説明するために例示したものであり、本発明をこれらの実験例のいずれかに限定することを意図するものではない。本発明は、これらの実験例に示したものに対して、特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく、種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

[0014] 〔第１実験例〕

［実験例１］

まず、実験例１の偏平形非水電解質二次電池の構成を説明する。

[0015] 〔正極板の作製〕

炭酸リチウムLi_2CO_3と、共沈により得られた$[Ni_{0.35}Co_{0.35}Mn_{0.30}](OH)_2$で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物とを、Ｌｉと遷移金属全体とのモル比が１．１０：１になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。次に、この混合物を空気雰囲気中にて１０００℃で２０時間熱処理後に粉砕することにより、平均二次粒子径が約１５μｍの$Li_{1.06}[Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.28}]O_2$で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。

[0016] 次に、上記の$Li_{1.06}[Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.28}]O_2$で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物と、平均粒径が０．２μｍのTa_2O_5とを所定の割合で混合し、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面に部分的にTa_2O_5が付着した正極活物質を作製した。尚、このようにして作製した正極活物質中におけるTa_2O_5の量は、０．３ｍｏｌ％であった。

[0017] このようにして得られた正極活物質に、正極導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、正極活物質と正極導電剤と結着剤との質量比が９２：５：３の割合になるように適量の分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドンに加えた後に混練して、正極合剤スラリーを調製した。その後、この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥した後、圧延ローラにより圧延し、正極集電体の両面に形成された正極合剤層の充填密度を２．６ｇ／cm^3にした。更に、正極集電体の表面に正極集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極板を作製した。

[0018] 〔負極板の作製〕

増粘剤であるＣＭＣ（カルボキシメチルセルロースナトリウム）を水に溶かした水溶液中に、負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としてのＳＢＲ（スチレン－ブタジエンゴム）とを、負極活物質と結着剤と増粘剤の質量比

が９８：１：１の比率になるようにして加えた後に混練し、負極合剤スラリーを作製した。この負極合剤スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥した後、圧延ローラにより圧延し、負極集電体の表面に負極集電タブを取り付けることにより、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極板を作製した。

[0019] 〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート（ＥＣ）とメチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）を、２５℃で３：３：４の体積比で混合した混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を１．２モル／リットルの濃度になるように溶解した。さらにビニレンカーボネート（ＶＣ）を電解液全量に対して１質量％添加し溶解させて、非水電解液を調製した。

[0020] 〔電池の作製〕

偏平状の巻取り体の作製には、上記正極板を１枚、上記負極板を１枚、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを２枚用いた。まず、正極板１６と負極板１７とをセパレータ１８（図２Ｂ参照）を介して互いに絶縁した状態で対向させ、図１に示したように、正極タブ１１、負極タブ１２共に最外周側となるようにして、円柱型の巻き芯で渦巻き状に巻回した後、巻き芯を引き抜いて巻回電極体を作製した後、押し潰して、偏平状の巻取り体１３を得た。この偏平状の巻取り体１３は、正極板１６と負極板１７とがセパレータ１８を介して積層された構造を有している。

[0021] このようにして作製された偏平状の巻取り体１３及び上述の非水電解液を、アルゴン雰囲気下のグローボックス中にて、アルミニウムラミネート製の外装体１４内に挿入し、図２Ａ及び図２Ｂに示される構造を有する、厚さｄ＝３．６ｍｍ、幅３．５ｃｍ、長さ６．２ｃｍのラミネート形非水電解質二次電池１０を作製した。このラミネート形非水電解質二次電池１０は、正極板１６、正極タブ１１、負極板１７、負極タブ１２、アルミニウムラミネート材の外装体１４、アルミニウムラミネート材の端部同士をヒートシールした閉口部１５を有しており、非水電解液及び偏平状の巻取り体１３はアルミ

ニウムラミネート材の外装体１４内に封入されている。

[0022] 次いで、ラミネート形非水電解質二次電池１０を、図示省略した加圧用治具を用いて、図２Ｂに示される厚さｄの方向、すなわち正極板１６、負極板１７及びセパレータ１８の積層方向（図２Ｂにおける矢印方向）に対して０．０８８３ＭＰａ（０．９ｋｇｆ／ｃｍ^2）の圧力（構成圧）が偏平状の巻取り体１３にかかるようにし、実験例１の偏平形非水電解質二次電池を得た。

[0023] ［実験例２］

正極活物質として、Ta_2O_5を混合させていない$Li_{1.06}[Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.28}]O_2$で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用いた以外は、上記実験例１と同様にして、実験例２の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

[0024] ［実験例３］

構成圧をかけないこと以外は、上記実験例１と同様にして、実験例３の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

[0025] ［実験例４］

正極活物質として、Ta_2O_5を混合させていない$Li_{1.06}[Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.28}]O_2$で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用い、構成圧をかけないこと以外は上記実験例１と同様にして、実験例４の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

[0026] 〔正極抵抗の測定〕

上述のようにして作製された実験例１～４の偏平形非水電解質二次電池について、それぞれ以下の条件で充放電を繰り返し、４０サイクル後の正極の抵抗を測定した。

・１サイクル目の充電条件

７００ｍＡの定電流で電池電圧が４．４Ｖ（正極電位はリチウム基準で４．５Ｖ）となるまで定電流充電を行い、電池電圧が４．４Ｖに達した後は、４．４Ｖの定電圧で電流値が３５ｍＡとなるまで定電圧充電を行った。

・１サイクル目の放電条件

７００ｍＡの定電流で電池電圧が３．０Ｖとなるまで定電流放電を行った。

・休止

上記充電と放電との間の休止間隔は１０分間とした。

[0027] 上記の条件での充放電を１サイクルとし、この充放電サイクルを４０回行った。４０サイクル後、上記１サイクル目の充電条件で電池電圧が４．４Ｖとなるまで充電した電池を用いて、交流インピーダンス法により抵抗値を測定した。抵抗値の測定方法について、以下に説明する。まず、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバノスタット（ソーラトロン製）の装置を使用することにより、図４に示すナイキストプロットが得られる。ナイキストプロットは、集電抵抗、溶液抵抗、負極抵抗、及び正極抵抗の和を表しており、このうち正極抵抗は図４における円弧２で示される。

[0028] 上記の測定方法を用いることにより、上記実験例１～４の電池の４０サイクル後の正極抵抗をそれぞれ測定した。そして、実験例４の電池における正極抵抗の値を１００とした場合に対する実験例１～３の電池の正極抵抗の相対値をそれぞれ求め、４０サイクル後の正極抵抗比とした。その結果を纏めて下記表１に示した。

[0029] [表1]

	添加化合物種	構成圧（MPa）	40サイクル後の正極抵抗比
実験例1	Ta_2O_5	8.83×10-2	60
実験例2	無し	8.83×10-2	73
実験例3	Ta_2O_5	0	106
実験例4	無し	0	100

[0030] 上記表１の結果から明らかなように、正極合剤層中にTa_2O_5を含み、かつ８．８３×１０$^{-2}$ＭＰａ（０．９ｋｇｆ／ｃｍ^2）の構成圧がかかっている実験例１の電池は、実験例２～４の電池に比べてサイクル後の正極抵抗が小さいことがわかる。また、正極合剤層中にTa_2O_5を含まないが構成圧がかかっている実験例２の電池についても、それらのどちらも備えていない実験例４の電池に比べてサイクル後の正極抵抗が小さくなっており一定の改善が

見られるが、正極合剤層中にTa_2O_5を含むが構成圧がかかっていない実験例３の電池は、それらのどちらも備えていない実験例４の電池に比べてサイクル後の正極抵抗が大きくなっている。しかしながら、両者が兼ね備わった実験例１の電池では、構成圧のみの効果をはるかに上回る改善が見られている。

[0031] このような結果が得られた理由は、以下に述べるとおりのものと考えられる。すなわち、構成圧がなく、正極合剤層中に添加化合物が存在しない実験例４の電池の場合では、図３に示したように、正極活物質の二次粒子２１の表面で非水電解液の分解反応が生じることで、二次粒子表面近傍にある一次粒子界面からの劣化が進行し、一次粒子接合界面に割れ２４を生じながら劣化するだけでなく、充放電サイクル中に正極活物質の膨張収縮により二次粒子２１の内部に割れ２３も生じて一次粒子２２化し、サイクル後の正極抵抗が大きくなってしまう。

[0032] 構成圧がなく、正極合剤層中に添加化合物が存在する実験例３の電池の場合では、正極活物質粒子表面の近傍に存在する添加化合物により、二次粒子表面での非水電解液の分解反応は抑制できるものの、構成圧がないために充放電サイクル中に正極活物質が膨張収縮することにより二次粒子の内部で割れ２３が生じてしまい、一次粒子化するのを防ぐことができず、絶縁性の添加化合物の存在も抵抗となり、サイクル後の正極抵抗が大きくなってしまう。

[0033] 構成圧があり、正極合剤層中に添加化合物が存在しない実験例２の電池の場合では、構成圧を加えることより正極活物質の膨張収縮による二次粒子内部の割れは抑制できるものの、添加化合物が存在しないために非水電解液の分解反応が二次粒子の表面で生じ、二次粒子の表面の劣化が生じる。この劣化は、特に正極活物質の二次粒子の表面近傍にある一次粒子接合界面から始まり、界面からの割れ２４を生じながら劣化するため、サイクル後の正極抵抗が大きくなってしまう。

[0034] これに対し、構成圧もあり、正極合剤層中に添加化合物も存在する実験例

１の電池の場合には、二次粒子表面での電解液の分解反応と正極活物質の割れ（二次粒子内部、一次粒子接合界面）の双方を抑制できるため、絶縁性の添加化合物の存在による抵抗以上に、サイクル後の正極抵抗が大幅に小さくなったものと考えられる。

[0035] 〔第２実験例〕

［実験例５］

電池にかける構成圧を、０．０８８３ＭＰａ（０．９ｋｇｆ／ｃｍ^2）に代えて０．１３ＭＰａにした以外は、上記実験例１と同様にして実験例５の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

[0036] ［実験例６］

電池にかける構成圧を、０．０８８３ＭＰａ（０．９ｋｇｆ／ｃｍ^2）に代えて０．２２ＭＰａにした以外は、上記実験例１と同様にして実験例６の偏平形非水電解質二次電池を作製した。

[0037] このようにして作製された実験例５～６の電池について、実験例１～４と同様に、充放電サイクル試験を行い、４０サイクル後の正極抵抗比を算出した。その結果を、実験例１及び３の結果とともに纏めて下記表２に示した。

[0038] [表2]

	添加化合物種	構成圧（MPa）	40サイクル後の正極抵抗比
実験例3	Ta_2O_5	0	106
実験例1	Ta_2O_5	0.0883	60
実験例5	Ta_2O_5	0.1300	63
実験例6	Ta_2O_5	0.2200	60

[0039] 上記表２の結果から明らかなように、正極合剤層中にTa_2O_5を含み、かつ０．０８８３ＭＰａ（０．９ｋｇｆ／ｃｍ^2）を超える構成圧がかかっている実験例５、６の電池は、それら構成圧がかかっていない実験例３の電池に比べてサイクル特性が優れていることがわかる。また、実験例５，６の電池は、０．０８８３ＭＰａの構成圧がかかっている実験例１の電池と同様に小さい正極抵抗比を示している。このことから、構成圧を０．１３ＭＰａ、０．２２ＭＰａにした場合にも、構成圧を０．０８８３ＭＰａにした場合と同

様に効果を発現していると考えられる。さらに、実験例１の電池と実験例６の電池では構成圧が２倍以上になっているものの、サイクル後の正極抵抗比は同じ値を示している。これは、構成圧による二次粒子内部の割れ抑制の効果が０．０８８３ＭＰａでほぼ飽和しているためと考えられる。従って、構成圧が０．２２ＭＰａを超える場合にも、実験例５、６の場合と同様の効果が期待できる。

[0040] なお、実験例１、５、６では、構成圧が０．０８８３ＭＰａ、０．１３ＭＰａ、０．２２ＭＰａの場合について述べたが、構成圧は９．８１×１０$^{-3}$ＭＰａ（０．１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}）以上の圧力であれば、同様の効果を奏する。構成圧が９．８１×１０$^{-3}$ＭＰａ未満の場合、上述の正極活物質の二次粒子内部からの割れが生じやすくなり、サイクル特性が低下する。なお、構成圧力の上限は、上述した正極活物質の二次粒子内部の割れ抑制の観点からは特にないが、電池ケースの耐圧等も考慮した場合、１０ＭＰａ以下とすることが好ましい。

[0041] また、実験例１、５、６では、添加化合物としてＴａを含む化合物を用いた場合について述べたが、添加化合物としては周期律表の第５族に帰属される元素Ｍよりなる群から選択される少なくとも１種を含む化合物を採用し得る。このような偏平形非水電解質二次電池であることと、上記添加化合物と、上記構成圧との組合せにより、正極活物質表面や正極活物質粒子間界面での非水電解液との反応による正極活物質の劣化が抑制されるようになり、サイクル特性の向上に繋がる。

[0042] また、実験例１、５、６では、正極板１６と負極板１７とをセパレータ１８（図２Ｂ参照）を介して互いに絶縁した状態で対向させ、渦巻き状に巻回した後、押し潰して作製した偏平状の巻取り体１３（図１及び図２Ｂ参照）を用いた例を示した。しかしながら、本発明の一つの局面においては、正極板と負極板とをそれぞれセパレータを介して互いに絶縁した状態で積層することにより作製された積層形電極体（図示省略）を用いても同様の作用効果を奏する。

[0043] さらに、実験例１、５、６では、偏平状の巻取り体１３を収納する外装体１４としてアルミニウムラミネート材を用いた例を示したが、本発明に用いる外装体としては、従来の単電池で使用されるものであれば特に限定されず、偏平形非水電解質二次電池の外部より加えられた圧力が外装体内の偏平状の巻取り体に伝達されるものであればよい。このような外装体として、例えば金属缶やアルミニウムラミネートを挙げることができる。本発明では、外装体の材質や肉厚が異なる場合でも、偏平形非水電解質二次電池の外部より加える圧力を適宜調整することにより、偏平状の巻取り体に目的の圧力を加えることができる。組電池においては、拘束圧を適宜調整することにより、各々の偏平状の巻取り体に目的の圧力を加えることができる。実施例１、５、６では、外装体１４としてアルミニウムラミネート材を用いており、図２Ｂに示されるように、外装体１４の内壁と偏平状の巻取り体１３とが密着配置された構成をとっている。この構成によれば、偏平形非水電解質二次電池の外部より加えられた圧力とほぼ同等の圧力が外装体１４内の偏平状の巻取り体１３に伝達されると考えられる。なお、外装体として角型の金属缶を用いた場合も上記実験例１、５、６と同様に、外装体の内壁と巻き取り体とが密着配置される状態となれば、偏平形非水電解質二次電池の外部より加えられた圧力とほぼ同等の圧力が外装体内の巻取り体に伝達されると考えられる。

[0044] さらに、実施例１、５、６では、正極合剤中に存在している添加化合物が酸化物の場合について述べたが、添加化合物としては、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、炭酸化合物、燐酸化合物及びフッ素含有化合物から選ばれた少なくとも１種であることが好ましく、これらの化合物を用いた場合にも同様の効果を奏する。

[0045] 本発明の一つの局面によれば、正極活物質は、複数の一次粒子からなる正極活物質が凝集して形成された二次粒子からなる正極活物質であることが好ましい。正極活物質が一次粒子のみで形成されている場合よりも、非水電解液が内部にも侵入するため、出力性能が高くなるからである。

[0046] 本発明の一つの局面によれば、正極活物質は、Ｐａｗｌｅｙ法で求めた積分幅よりＨａｌｄｅｒ－ｗａｇｎｅｒ法を用いて求めた平均結晶子サイズが４５０Å以上であることが好ましい。

[0047] 〔参考実験例〕

［参考実験例１］

まず、参考実験例１で用いた三電極式試験用セルの構成を説明する。

[0048] 〔正極板の作製〕

炭酸リチウムLi_2CO_3と、共沈により得られた$[Ni_{0.55}Co_{0.10}Mn_{0.35}](OH)_2$で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物とを、Ｌｉと遷移金属全体とのモル比が１．１０：１になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。次に、この混合物を空気雰囲気中にて９６０℃で２０時間熱処理後に粉砕することにより、平均二次粒子径が約１５μｍの$Li_{1.07}[Ni_{0.51}Co_{0.10}Mn_{0.32}]O_2$で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。

[0049] このようにして得られた正極活物質を用いた以外は、上記実験例１と同様にして正極板を作製した。

[0050] 作用極として上記の正極板を用い、対極及び参照極としてそれぞれ金属リチウムを用いて三電極式試験用セルを作製した。なお、非水電解質として、エチレンカーボネート（ＥＣ）とメチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）を、３：３：４の体積比で混合させた混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を１．０モル／リットルの濃度になるように溶解した。さらに、ビニレンカーボネート（ＶＣ）を電解液全量に対して１質量％添加し溶解させた非水電解液を用いた。このようにして作製した三電極式試験用セルを、以下、参考実験例１の電池と称する。

[0051] ［参考実験例２］

正極活物質を作製する際に、熱処理温度を９３０℃にしたこと以外は、上記参考実験例１と同様にして三電極式試験用セルを作製した。このようにして作製した三電極式試験用セルを、以下、参考実験例２の電池と称する。

[0052] ［参考実験例３］

正極活物質を作製する際に、熱処理温度を９００℃にしたこと以外は、上記参考実験例１と同様にして三電極式試験用セルを作製した。このようにして作製した三電極式試験用セルを、以下、参考実験例３の電池と称する。

[0053] ［参考実験例４］

正極活物質を作製する際に、熱処理温度を８７０℃にしたこと以外は、上記参考実験例１と同様にして三電極式試験用セルを作製した。このようにして作製した三電極式試験用セルを、以下、参考実験例４の電池と称する。

[0054] 〔初回放電容量及び正極活物質の二次粒子内部の割れの評価〕

まず、上述のようにして作製された参考実験例１～４の電池について、それぞれ以下の条件で充放電し、初回放電容量及び５０サイクル後の正極活物質の二次粒子内部の割れの有無を評価した。

・１サイクル目の充電条件

０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で正極電位が４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）となるまで定電流充電を行い、正極電位が４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）に達した後は、４．３Ｖの定電圧で電流密度が０．０４ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った。

・１サイクル目の放電条件

０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で電池電圧が２．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）となるまで定電流放電を行った。このときの放電容量を測定し、初回放電容量とした。

・休止

上記充電と放電との間の休止間隔は１０分間とした。

[0055] ・２サイクル目以降の充電条件

２．０ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で正極電位が４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）となるまで定電流充電を行い、正極電位が４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）に達した後は、４．３Ｖの定電圧で電流密度が０．０４ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った。

・２サイクル目以降の放電条件

２．０ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で電池電圧が２．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）となるまで定電流放電を行った。

・休止

上記充電と放電との間の休止間隔は１０分間とした。

[0056] 上記条件での１サイクル目の充放電を１サイクルとし、この充放電サイクルを１回行なった。その後、上記条件での２サイクル目以降の充放電を１サイクルとし、この充放電サイクルを４９回繰り返し行なった。５０サイクル後、各電池を解体し正極板を取り出した。取り出した正極板を用い、クロスセクションポリッシャーなどで、二次粒子の断面を作製し、この断面をＳＥＭやＴＥＭで観察し、二次粒子内部の割れの有無を確認した。

[0057] 〔正極活物質の平均結晶子サイズの評価〕

上記とは別に、参考実験例１～４で得られた正極活物質を用い、正極活物質の平均結晶子サイズを、Ｐａｗｌｅｙ法で求めた積分幅よりＨａｌｄｅｒ－ｗａｇｎｅｒ法を用いて評価した。正極活物質の平均結晶子サイズは、以下の方法で求めた。

[0058] ＜平均結晶子サイズＬの求め方＞

１）Ｘ線回折用標準資料（Ｎａｔｉｏｎａｌ Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ ｏｆ Ｓｔａｎｄａｒｄｓ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（ＮＩＳＴ） Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｒｅｆｅｒｅｎｃｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ（ＳＲＭ） ６６０ｂ(ＬａＢ６)）のＸ線回折パターンから、ミラー指数（１００）、（１１０）、（１１１）、（２００）、（２１０）、（２１１）、（２２０）、（２２１）、（３１０）、（３１１）の１０本のピークを用いてＰａｗｌｅｙ法で分割型擬ｖｏｉｇｔ関数を用いて、積分強度、ピーク高さから積分幅β１を算出。

[0059] ２）測定サンプル（リチウム遷移金属複合酸化物）のＸ線回折パターンの中からミラー指数（００３）、（１０１）、（００６）、（０１２）、（１０４）、（０１５）、（１０７）、（０１８）、（１１０）、（１１３）の１０本のピークを用いてＰａｗｌｅｙ法で分割型擬ｖｏｉｇｔ関数を用いて

、フィッティングし、積分強度、ピーク高さから積分幅β２を算出。

[0060] ３）上記結果から下記に示す式（ａ）に基づき、測定サンプルに由来する積分幅βを算出。

測定サンプルに由来する積分幅β＝β２－β１・・・（ａ）

４）Ｈａｌｄｅｒ－ｗａｇｎｅｒ法を用いて、β２／ｔａｎ２θをβ／(ｔａｎθｓｉｎθ)に対してプロットして近似する直線の傾きから測定サンプルに由来する平均結晶子サイズＬを算出。

[0061] Ｘ線回折パターンの測定は、リチウム遷移金属複合酸化物をサンプルホルダーに充填し、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折装置（株式会社ＲＩＧＡＫＵ製ＲＩＮＴ－ＴＴＲ２）を使用し、管電圧 ５０ｋＶ、管電流３００ｍＡの条件で行った。

[0062] 平均結晶子サイズを算出するために用いたリチウム遷移金属複合酸化物のＸ線回折パターンの１０本のピークは以下のとおりである。

[0063] ・２θ＝１８．７°付近にあるミラー指数（００３）で指数付けされるピーク・２θ＝３６．７°付近にあるミラー指数（１０１）で指数付けされるピーク

・２θ＝３７．９°付近にあるミラー指数（００６）で指数付けされるピーク

・２θ＝３８．４°付近にあるミラー指数（０１２）で指数付けされるピーク

・２θ＝４４．５°付近にあるミラー指数（１０４）で指数付けされるピーク

・２θ＝４８．６°付近にあるミラー指数（０１５）で指数付けされるピーク

・２θ＝５８．６°付近にあるミラー指数（１０７）で指数付けされるピーク

・２θ＝６４．４°付近にあるミラー指数（０１８）で指数付けされるピーク

・２θ＝６５．０°付近にあるミラー指数（１１０）で指数付けされるピーク

・２θ＝６８．３°付近にあるミラー指数（１１３）で指数付けされるピーク

上記した正極活物質の平均結晶子サイズ、初回放電容量、サイクル後の粒子割れの有無を表３に纏めて示す。

[0064] [表3]

	平均結晶子サイズ (Å)	初回放電容量 (mAh/g)	50サイクル後の 二次粒子割れ有無
参考実験例1	2470	165	有り
参考実験例2	1080	164	有り
参考実験例3	470	162	有り
参考実験例4	360	152	無し

[0065] 上記表３の結果から明らかなように、Ｐａｗｌｅｙ法で求めた積分幅よりＨａｌｄｅｒ－ｗａｇｎｅｒ法を用いて求めた正極活物質の平均結晶子サイズが４７０Å以上であることが、正極活物質を高容量化する上で好ましい。しかしながら、結晶子サイズを大きくすると、充放電時の正極活物質の膨張収縮による二次粒子内部の割れが生じやすくなり、サイクル後の正極活物質内部の割れによる接触不良が原因で正極抵抗が大きくなりやすくなることが示唆される。ところが、本発明のように、正極板合剤中に周期律表の第５族に帰属される元素Ｍよりなる群から選択される少なくとも１種を含む化合物が存在しており、かつ偏平形非水電解質二次電池が外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に圧力が加えられることにより、上記した高容量な正極活物質を用いてもサイクル後の正極抵抗を小さくすることができる。

[0066] なお、上記参考実験例１～４においては、サイクル後の二次粒子割れの有無について、上記の条件を用いて検証したが、高温であればあるほど、また、高電圧で充電すればするほど粒子割れはおきやすい。このため、結晶子サイズが３６０Åである場合、どのような条件でも必ず粒子が割れないというわけではないが、幅広い温度領域、電圧領域において割れにくいものにはな

る。しかしながら、結晶子サイズが３６０Åである場合には、容量低下は大きくなるため、結晶子サイズは４５０Å以上にすることが好ましい。

[0067] 本発明の一つの局面によれば、正極合剤中に存在している化合物は、部分的に前記活物質の二次粒子の表面に付着していることが好ましい。これは、二次粒子の表面を化合物で覆い過ぎると、レート特性の低下や放電容量の低下等を招くためである。また、周期律表の第５族に帰属される元素Ｍよりなる群から選択される少なくとも１種を含む化合物を正極活物質粒子に混合した後、例えば４５０℃以下の温度で熱処理をすると、より強固に付着させることができる。これにより、二次粒子の表面や一次粒子界面での劣化が抑制されるからである。

[0068] 本発明の一つの局面によれば、正極合剤中に存在している化合物は、周期律表の第５族に帰属される元素Ｍよりなる群から選択される少なくとも１種を含む化合物であることが好ましい。これは、５族に帰属される元素Ｍの化合物の場合、ＣｏやＮｉといった遷移金属の触媒性による電解液の分解反応を効率よく抑制できるからである。中でも、電解液中でも安定性が高いタンタルが好ましい。

[0069] また、正極活物質粒子及び上記元素を含む化合物の合計質量中の上記の元素の合計質量は、０．０１～５質量％程度であることが好ましく、０．０２質量％～１質量％とすることがより好ましい。０．０１質量％未満では特性改善の効果が小さく、５質量％を超えると放電レート特性が低下する。

[0070] なお、用いる正極活物質種によっては、劣化による割れは、二次粒子の表面近傍にある一次粒子接合界面のみでなく、結晶子の接合界面から生じる場合もある。この場合においても、本発明の構成を用いることにより、結晶子の接合界面からの割れを同様に抑制できる。

[0071] 本発明の一つの局面によれば、正極合剤層の充填密度は２．２ｇ／ｃｍ^{3}以上３．４ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましい。正極合剤層の充填密度が２．２ｇ／ｃｍ^{3}未満であると充填密度が低すぎ、抵抗がむしろ上昇することがあるからである。３．４ｇ／ｃｍ^{3}を超えると特に一次粒子が凝集した二次粒子

が粉砕されて、一次粒子化してしまい、導電剤と接していない正極活物質が孤立しやすくなり、出力が低下する恐れがあるからである。

[0072] 本発明の別の局面によれば、上記のような付着化合物を有する複数の偏平形非水電解質二次電池が、直列、並列又は直並列に接続された組電池であって、組電池を構成するそれぞれの偏平形非水電解質二次電池は、正極板、負極板及びセパレータの積層方向に配列されるとともに、この配列方向に偏平形非水電解質二次電池が互いに拘束されており、これらの複数の偏平形非水電解質二次電池は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に拘束圧が加えられている、組電池が提供される。この場合においても、構成圧は９．８１×１０$^{-3}$ＭＰａ以上であることが好ましく、９．８１×１０$^{-3}$ＭＰａ以上１０ＭＰａ以下であることがより好ましい。

[0073] 正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物を用いることができる。特にＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ系のリチウム複合酸化物、Ｎｉ－Ｃｏ－Ａｌ系のリチウム複合酸化物は、高容量で入出力性が高いことから、好ましい。その他の例としては、リチウムコバルト複合酸化物や、Ｎｉ－Ｍｎ－Ａｌ系のリチウム複合酸化物、鉄、マンガンなどを含むオリビン型の遷移金属酸化物（$LiMPO_4$で表され、ＭはＦｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉから選択される）が例示される。また、これらを単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、上記リチウム含有遷移金属複合酸化物には、Ａｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｚｒ、W等の物質が固溶されていてもよい。

[0074] また、上記Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ系のリチウム複合酸化物としては、ＮｉとＣｏとＭｎとのモル比が、１：１：１であったり、５：２：３、４：４：２である等、公知の組成のものを用いることができる。特に、正極容量を増大させることができるようにするためには、ＮｉやＣｏの割合がＭｎより多いものを用いることが好ましく、ＮｉとＣｏとＭｎのモルの総和に対するＮｉとＭｎのモル率の差は、０．０４％以上であることが好ましい。なお、同種の正極活物質のみを用いる場合や異種の正極活物質を用いる場合において、正極活物質の粒径としては、同一のものを用いても良く、また、異なるものを

用いてもよい。

[0075] 本発明の非水電解質二次電池に用いる非水電解液は、従来から使用されている、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、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を用いることができる。特に、低粘度、低融点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を用いることが好ましい。また、この混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比は、２：８～５：５の範囲に規制することが好ましい。また、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ－ブチロラクトン等のエステルを含む化合物；プロパンスルトン等のスルホン基を含む化合物；１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、２－メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物；ブチロニトリル、バレロニトリル、ｎ－ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、１，２，３－プロパントリカルボニトリル、１，３，５－ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物；ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を上記の溶媒とともに用いることもでき、また、これらの水素原子Ｈの一部がフッ素原子Ｆにより置換されている溶媒も用いることができる。

[0076] 本発明の非水電解質二次電池用正極活物質を用いた電池に用いるリチウム塩は、従来から使用されているフッ素含有リチウム塩、例えば$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、及び$LiAsF_6$などを用いることができる。更にフッ素含有リチウム塩に、フッ素含有リチウム塩以外のリチウム塩〔Ｐ、Ｂ、Ｏ、Ｓ、Ｎ、Ｃｌの中の一種類以上の元素を含むリチウム塩（例えば、$LiClO_4$等）〕を加えたものを用いても良い。特に、高温環境下においても負極の

表面に安定な被膜を形成する点から、フッ素含有リチウム塩とオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩とを含むことが好ましい。

[0077] 上記のオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩の例として、ＬｉＢＯＢ〔リチウム－ビスオキサレートボレート〕、Ｌｉ［Ｂ（C_2O_4）F_2］、Ｌｉ［Ｐ（C_2O_4）F_4］、Ｌｉ［Ｐ（C_2O_4）$_2F_2$］が挙げられる。中でも特に負極で安定な被膜を形成させるＬｉＢＯＢを用いることが好ましい。

[0078] 本発明の非水電解質二次電池に用いるセパレータとしては、従来から使用されている、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や、セパレータの表面にアラミド系の樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いることができる。

[0079] セパレータとしては、従来から用いられてきたセパレータを用いることができる。具体的には、ポリエチレンからなるセパレータのみならず、ポリエチレン層の表面にポリプロピレンからなる層が形成されたものや、ポリエチレンのセパレータの表面にアラミド系の樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いてもよい。

[0080] 本発明の負極に用いる負極活物質としては、従来から用いられてきた負極活物質を用いることができ、特に、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料、あるいはリチウムと合金を形成可能な金属またはその金属を含む合金化合物が挙げられる。炭素材料としては、天然黒鉛や難黒鉛化性炭素、人造黒鉛等のグラファイト類、コークス類等を用いることができ、合金化合物としては、リチウムと合金可能な金属を少なくとも１種類含むものが挙げられる。特に、リチウムと合金形成可能な元素としてはケイ素やスズであることが好ましく、ケイ素やスズの合金等を用いることもできる。これらの炭素材料や合金化合物の表面に、他の炭素材料（非晶質の炭素や低結晶性の炭素など）を点在させたり、被覆させることができる。また、上記炭素材料とケイ素やスズの化合物とを混合したものを用いることができる。上記の他、エネルギー密度は低下するものの、負極材料としてはチタン酸リチウム等の金属リチウムに対する充放電の電位が、炭素材料等より高いものも用いることができる。

[0081] 負極活物質としては、上記ケイ素や、上記ケイ素合金の他に、ケイ素酸化物（SiO_x（$0<x<2$、特に$0<x<1$が好ましい））を用いてもよい。したがって、上記ケイ素には、SiO_x（$0<x<2$）（$SiO_x=(Si)_{1-1/2x}+(SiO_2)_{1/2x}$）で表されるケイ素酸化物中のケイ素も含まれる。負極活物質としては、炭素材料を主として用いることが好ましく、特に黒鉛を主として用いることが好ましい。これにより、本発明において正極活物質として用いるリチウム遷移金属複合酸化物との組合せにおいて、幅広い充放電深度の範囲において出力回生特性を維持できる。

[0082] 上記負極活物質を含む負極合剤層には、グラファイトなどの公知の炭素導電剤、ＣＭＣ（カルボキシメチルセルロースナトリウム）、ＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム）などの公知の結着剤などが含まれていてもよい。

[0083] 正極とセパレータとの界面、又は、負極とセパレータとの界面には、従来から用いられてきた無機物のフィラーからなる層を形成することができる。フィラーとしても、従来から用いられてきたチタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独もしくは複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているものを用いることができる。上記フィラー層の形成方法は、正極、負極、或いはセパレータに、フィラー含有スラリーを直接塗布して形成する方法や、フィラーで形成したシートを、正極、負極、或いはセパレータに貼り付ける方法等を用いることができる。

[0084] 本発明の一局面の偏平型非水電解質二次電池は、サイクル後の正極の抵抗が上昇しないため、例えば、長期に渡って幅広い温度、特に低温での高い出力が期待できる。特に多直多並で用いるような電池において、長期に渡って幅広い温度、特に低温での高い出力を得られることが期待できる。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池は、例えば、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン、タブレット端末等の移動情報端末の駆動電源で、特に高エネルギー密度が必要とされる用途に適用することができる。さらに、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ、ＰＨＥＶ）

や電動工具のような高出力用途への展開も期待できる。

符号の説明

[0086]

１０	ラミネート形非水電解質二次電池
１１	正極タブ
１２	負極タブ
１３	偏平状の巻取り体
１４	外装体
１５	閉口部
１６	正極板
１７	負極板
１８	セパレータ
２１	二次粒子
２２	一次粒子
２３	割れ
２４	割れ

請求の範囲

[請求項1] リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板とがセパレータを介して積層された構造を有する電極体と、非水電解液と、を備えた偏平形非水電解質二次電池であって、

前記正極合剤層中には、周期律表の第５族に帰属される元素Ｍよりなる群から選択される少なくとも１種を含む化合物が存在しており、

前記電池は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に圧力が加えられている、偏平形非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記正極活物質は、複数の一次粒子からなる正極活物質が凝集して形成された二次粒子を含む、請求項１に記載の偏平形非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記正極活物質は、Ｐａｗｌｅｙ法で求めた積分幅よりＨａｌｄｅｒ－ｗａｇｎｅｒ法を用いて求めた平均結晶子サイズが４５０Å以上である、請求項１又は２に記載の偏平形非水電解質二次電池。

[請求項4] 前記正極合剤層の充填密度は、２．２ｇ／ｃｍ^{3}以上３．４ｇ／ｃｍ^{3}以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の偏平形非水電解質二次電池。

[請求項5] 前記圧力は、９．８１×１０$^{-3}$ＭＰａ以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載の偏平形非水電解質二次電池。

[請求項6] 前記正極合剤層中に存在している化合物は、前記正極活物質の二次粒子の表面に部分的に付着している、請求項１～５のいずれか１項に記載の偏平形非水電解質二次電池。

[請求項7] 前記正極合剤層中に存在している化合物は、Ｔａを含む化合物である、請求項１～６のいずれか１項に記載の偏平形非水電解質二次電池。

[請求項8] 前記正極合剤層中に存在している化合物は、水酸化物、酸化物、オ

キシ水酸化物、炭酸化合物、燐酸化合物及びフッ素含有化合物から選ばれた少なくとも１種である、請求項１～７のいずれか１項に記載の偏平形非水電解質二次電池。

[請求項9] 複数の偏平形非水電解質二次電池が、直列、並列又は直並列に接続された組電池であって、

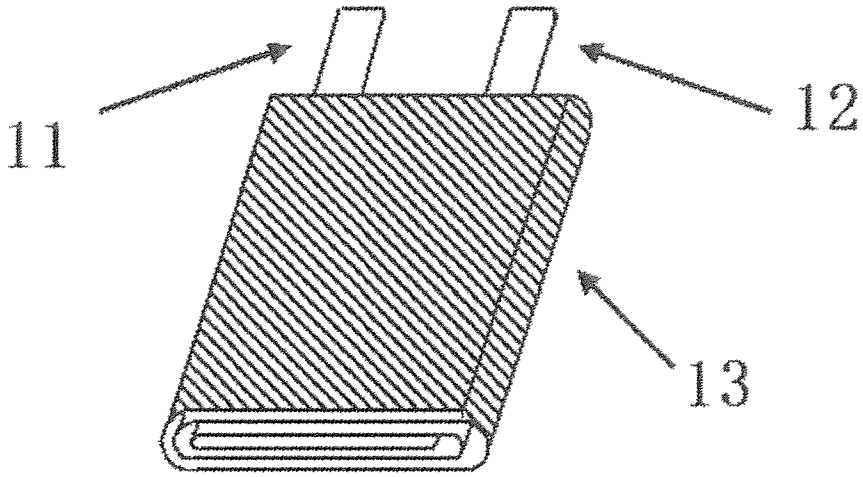
リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極合剤層が形成された正極板と、リチウムを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極合剤層が形成された負極板と、前記正極板と前記負極板とがセパレータを介して積層された構造を有する電極体と、非水電解液と、を備え、

前記正極合剤層中には、周期律表の第５族に帰属される元素Ｍよりなる群から選択される少なくとも１種を含む化合物が存在しており、

前記組電池を構成する前記複数の偏平形非水電解質二次電池は、正極板、負極板及びセパレータの積層方向に配列されるとともに、前記配列方向に偏平形非水電解質二次電池が互いに拘束されており、前記偏平形非水電解質二次電池は、外部より正極板、負極板及びセパレータの積層方向に拘束圧が加えられている、組電池。

[請求項10] 前記拘束圧は、９．８１×１０$^{-3}$ＭＰａ以上である、請求項９に記載の組電池。

[図1]



[図2]

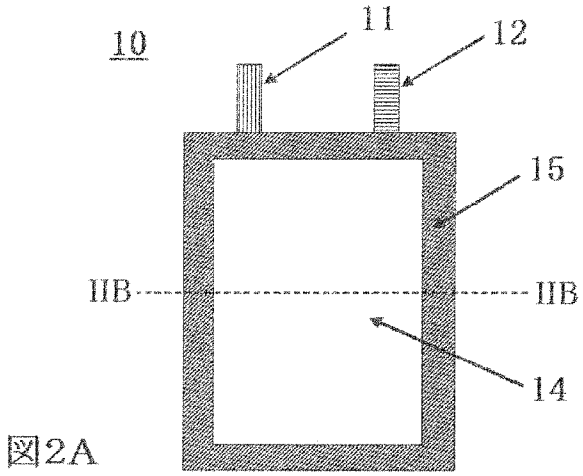


図2A

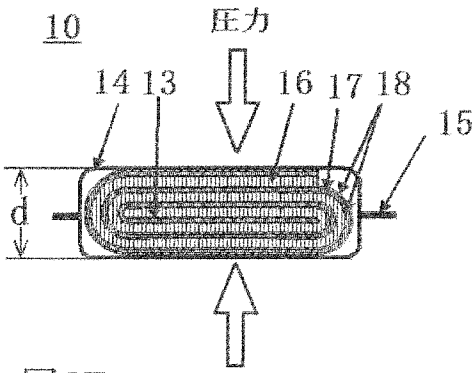


図2B

[図3]

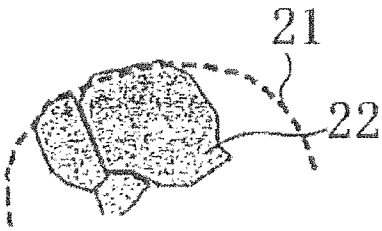


図3A

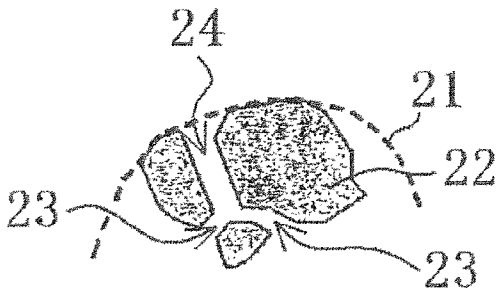
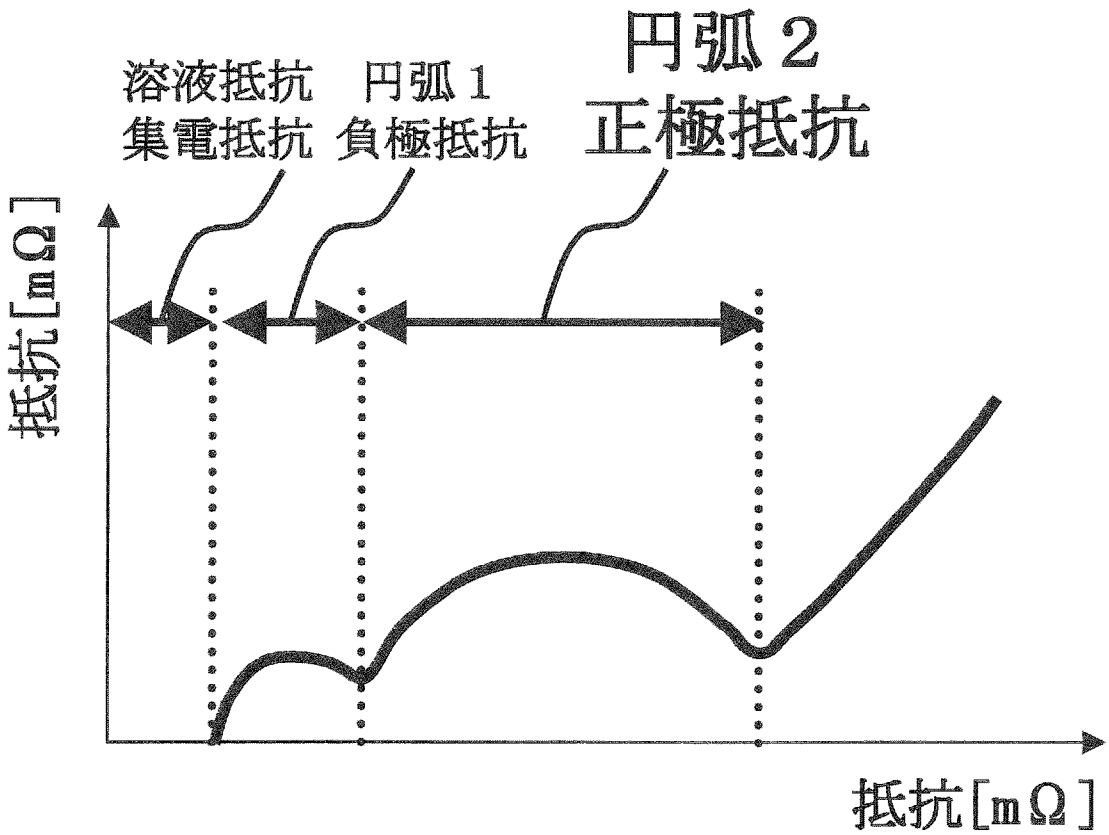


図3B

[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/004931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0585(2010.01)i, *H01M2/10*(2006.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M10/0525*(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)
H01M10/0585, H01M2/10, H01M4/36, H01M10/0525, H01M10/0566

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-171646 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 September 2013 (02.09.2013), claims 1, 3, 7, 9, 10; paragraphs [0009] to [0028]; examples; fig. 2 & US 2013/0216913 A1	1-10
Y	JP 2001-093577 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 06 April 2001 (06.04.2001), claim 1; paragraphs [0007], [0010] to [0011], [0042] to [0044]; examples; fig. 5 (Family: none)	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
22 October, 2014 (22.10.14)	04 November, 2014 (04.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/004931

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-209064 A (Toyota Industries Corp.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims 1, 2; paragraphs [0016] to [0017]; examples; fig. 2 to 4 (Family: none)	6,8
A	JP 2003-068298 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 07 March 2003 (07.03.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2011-070789 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2012-138352 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 July 2012 (19.07.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／００４９３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0585(2010.01)i, H01M2/10(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/0525(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0585, H01M2/10, H01M4/36, H01M10/0525, H01M10/0566

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2013-171646 A (三洋電機株式会社) 2013.09.02, 請求項 1,3,7,9,10,段落【0009】-【0028】,実施例,図 2 & US 2013/0216913 A1	1-10
Y	JP 2001-093577 A (株式会社豊田中央研究所) 2001.04.06, 請求項 1,段落【0007】,【0010】-【0011】,【0042】-【0044】, 実施例,図 5 (ファミリーなし)	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２２．１０．２０１４	国際調査報告の発送日 ０４．１１．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　４８６３ 宮田　透 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2012-209064 A（株式会社豊田自動織機）2012.10.25, 請求項1,2,段落【0016】-【0017】,実施例,図2-4 （ファミリーなし）	6,8
A	JP 2003-068298 A（セイミケミカル株式会社）2003.03.07, 全文,全図（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2011-070789 A（三洋電機株式会社）2011.04.07, 全文,全図（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2012-138352 A（三菱化学株式会社）2012.07.19, 全文,全図（ファミリーなし）	1-10