

(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



(10) 国際公開番号

WO 2011/046000 A1

(43) 国際公開日

2011 年 4 月 21 日(21.04.2011)

PCT

(51) 国際特許分類:

H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065832

(22) 国際出願日: 2010 年 9 月 14 日(14.09.2010)

(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 2009-236469 2009 年 10 月 13 日(13.10.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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). 株式会社豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原 富太郎 (HARA, Tomitaro) [JP/JP]; 〒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). 辻子 曜 (TSUJIKO, Akira) [JP/JP]; 〒

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). 湯浅 幸恵 (YUASA, Sachie) [JP/JP]; 〒4440059 愛知県岡崎市康生通西 3-15-7 岡崎タワーレジデンス 504 Aichi (JP). 今峰 崇仁 (IMAMINE, Takahito) [JP/JP]; 〒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). 佐々木 巖 (SASAKI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 伊藤 勇一 (ITO, Yuichi) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 竹内 要二 (TAKEUCHI, Youji) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 蛭田 修 (HIRUTA, Osamu) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 奥田 匠昭 (OKUDA, Chikaaki) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 水谷 守 (MIZUTANI, Mamoru) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 佐和田 博 (SAWADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION TYPE LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液型リチウムイオン二次電池

[図4]

FIG.4

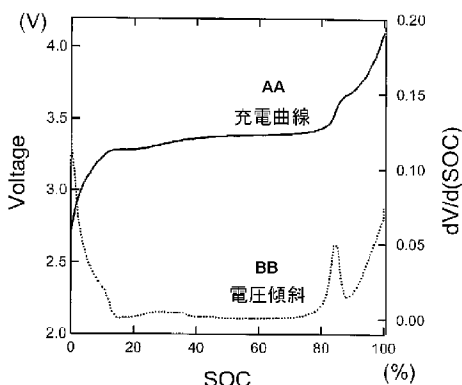


FIG. 4:
AA CHARGING CURVE
BB VOLTAGE GRADIENT

(57) Abstract: Disclosed is a lithium ion secondary battery which uses a two-phase compound as a positive electrode active material and has excellent durability. The lithium ion secondary battery comprises: an electrode body that has a positive electrode containing a positive electrode active material and a negative electrode containing a negative electrode active material; and a nonaqueous electrolyte solution that contains a lithium salt in an organic solvent. The positive electrode active material is mainly composed of a lithium-containing two-phase compound and additionally contains particles that are formed from a lithium transition metal oxide having a lamellar structure. The particles of the lamellar oxide have an average particle diameter of 2 μm or less and are contained in the positive electrode active material in an amount of 5% by mass or less.

(57) 要約: 正極活物質として二相共存型化合物を用い、かつ耐久性に優れたリチウムイオン二次電池が提供される。このリチウムイオン二次電池は、正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極を有する電極体と、有機溶媒中にリチウム塩を含む非水電解液と、を備える。前記正極活物質は、リチウムを含有する二相共存型化合物を主体とし、層状構造のリチウム遷移金属酸化物からなる粒子を更に含む。前記層状酸化物の粒子は、平均粒

径が 2 μm 以下であり、且つ前記正極活物質における含有割合が 5 質量% 以下である。



知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1
株式会社豊田中央研究所内 Aichi (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 2 0 番 3 号 4 7
K T ビル 1 0 階 特許業務法人てしま協働特
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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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： 非水電解液型リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二相共存型正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

なお、本出願は2009年10月13日に出願された日本国特許出願第2009-236469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] リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出可能な正負の電極と、それら両電極間に介在された電解質とを備え、該電解質中のリチウムイオンが両電極間を行き来することにより充放電を行う。軽量でエネルギー密度が高いため、各種携帯機器の電源として普及している。また、ハイブリッド車両や電気自動車等のように大容量の電源を要する分野においても利用が期待されており、安全性や耐久性の更なる向上が求められている。リチウムイオン二次電池の種々の性能向上に関する技術文献として、特許文献1～2が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許出願公開2007-317534号公報

特許文献2：日本国特許出願公開2008-34218号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、電池の安全性向上に繋がる正極活物質として、オリビン型化合物やリシコン型化合物（ナシコン型化合物と称されることもある。）等の二相共存型化合物（例えば LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等）が注目されている。これらの化合物では、酸素元素がポリアニオン中で強く共有結合

した状態で存在し、従来の一般的な正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物（コバルト酸リチウム等）に比べて、酸素ガスを発生させ難いことから、より安全性に優れた正極材料として期待されている。このため、正極活物質として二相共存型化合物を用いたリチウムイオン二次電池（以下、単に二相共存型リチウムイオン二次電池ということもある。）であって、より高性能な電池が求められている。例えば、耐久試験による性能（充放電サイクル特性等）の低下が抑制された二相共存型リチウムイオン二次電池が提供されれば有益である。

[0005] 本発明は、正極活物質として二相共存型化合物を用いつつ、優れた耐久性を有するリチウムイオン二次電池を提供することを一つの目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、二相共存型リチウムイオン二次電池に車両用レベルの耐久試験を行うと、小型機器用レベルの耐久試験に比べて性能（充放電サイクル特性等）が著しく劣化する場合があることを見出した。そして、二相共存型リチウムイオン二次電池では、充電末期に電圧が急激に上昇する場合があることに着目し、上記充電末期の電圧上昇を緩やかにすることにより耐久性を向上させ得ることを見出して、本発明を完成した。

[0007] 本発明によると、正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極を有する電極体と、有機溶媒中にリチウム塩を含む非水電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池が提供される。上記正極活物質は、リチウムを含有する二相共存型化合物を主体としつつ、層状構造のリチウム遷移金属酸化物からなる粒子を更に含有する。上記層状リチウム遷移金属酸化物（以下、層状Li酸化物ともいう。）の粒子は、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、且つ上記正極活物質における含有割合が5質量%以下である。なお、二相共存型化合物とは、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出可能で、かつリチウムイオンを含む相とリチウムイオンを含まない相とが同じ結晶構造内に同時に安定して存在し得る化合物を意味する。

このように正極活物質としての二相共存型化合物に層状Li酸化物を添加

することにより、充電後期（SOC（State of Charge）が50～100%の領域；典型的には、SOC75～100%の充電末期）の電圧上昇が緩やかになり、電池の劣化が抑制され得る。これにより、より厳しい条件での充放電サイクルを繰り返しても、容量（放電容量）を高レベルに維持することができる。したがって、かかる構成によると、車両用その他、厳しい使用条件を伴う用途にも対応し得る耐久性（充放電サイクル特性等）を備えたりチウムイオン二次電池が提供され得る。

[0008] ここに開示されるリチウムイオン二次電池の好ましい一態様では、上記二相共存型化合物が、一般式（I）： $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{Z}\text{O}_4$ で表されるオリビン型化合物（オリビン型の結晶構造を有する化合物）である。上記式（I）中、Mは、Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Cr, V, Nb, Mo, Ti, Gaから選択される少なくとも一種である。Zは、PまたはSiである。xは、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ を満たす。また、yは、 $0 \leq y \leq 0.5$ を満たす。このようにメタル価格の安い鉄元素を含む正極活物質は、コスト低減に繋がり得るため好ましい。

[0009] 他の好ましい一態様では、上記電池が、上記温度20℃にて0.2Cの定電流でSOC0%から100%まで充電する電圧傾斜測定試験において、SOC50%～100%の領域でSOC－電圧曲線の微分値 $dV/d(\text{SOC})$ が0.125以下に維持される、という特性を有する。かかる特性を有する二相共存型リチウムイオン二次電池は、充電末期の電圧上昇がより適切に緩和され、より優れた耐久性が実現され得る。

[0010] 他の好ましい一態様では、上記層状リチウム遷移金属酸化物粒子が、一般式（II）： $\text{LiNi}_{0.3+m}\text{Mn}_{0.3+n}\text{Co}_{0.4-m-n}\text{O}_2$ で表される組成を有する。上記式（II）中、mは、 $0 \leq m \leq 0.4$ を満たす。また、nは、 $0 \leq n \leq 0.4$ を満たす。かかる三元素系複合酸化物はコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムよりも製造コストが低いため、優れた充放電サイクル特性を有するリチウムイオン二次電池がより安価に提供され得る。

[0011] また、ここに開示されるリチウムイオン二次電池は、正極活物質として、

上記二相共存型化合物とともに上記層状Li酸化物を用いることにより、厳しい条件での充放電サイクル（例えば、急速充放電等）にも耐え得る優れた耐久性を示し得るため、車載用電池として好適である。したがって、本発明によると、更に他の側面として、ここに開示されるリチウムイオン二次電池を備えた車両が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] 図1は、一実施形態に係る電池を示す模式的斜視図である。

[図2] 図2は、一実施形態に係る電池を構成する正負極およびセパレータを示す模式的平面図である。

[図3] 図3は、図1のIII-III線断面図である。

[図4] 図4は、例5に係る電池の充電曲線および電圧傾斜を示すグラフである。

[図5] 図5は、例9に係る電池の充電曲線および電圧傾斜を示すグラフである。

[図6] 図6は、本発明のリチウムイオン二次電池を備えた車両（自動車）を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、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。

[0014] ここに開示される技術は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な二相共存型化合物を正極活物質として含む正極を備えたリチウムイオン二次電池に適用することができる。この二次電池の外形は用途に応じて適切に変更することができ、特に限定されないが、例えば直方体状、扁平形状、円筒状等の外形であり得る。また、上記正極を含む電極体の形状は、上記二次電池の形状等に応じて異なり得るため特に制限はない。例えば、シート状の正極お

よび負極をシート状のセパレータとともに捲回してなる電極体を好ましく採用し得る。

[0015] 以下、かかる捲回電極体を備えたリチウムイオン二次電池の一実施形態につき、図 1 ～ 3 に示す模式図を参照しつつ本発明をより具体的に説明するが、本発明の適用対象はかかる電池に限定されない。図示されるように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 100 は、金属製（樹脂製またはラミネートフィルム製も好適である。）の筐体 12 を備えている。この筐体 12 の中には、長尺状の正極シート 30、セパレータ 50A、負極シート 40 およびセパレータ 50B をこの順に積層し次いで扁平形状に捲回して構築された捲回電極体 20 が収容される。

[0016] 正極シート 30 は、例えば、正極合材を正極集電体 32 の少なくとも片面（好ましくは両面）に塗布乾燥して正極合材層 35 を形成することにより作製することができる。上記正極合材としては、正極活物質を、必要に応じて導電材、結着剤（バインダ）等とともに、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を使用することができる。

[0017] 正極集電体 32 としては、導電性の良好な金属材料からなる導電性部材が用いられる。例えば、アルミニウムやアルミニウムを主成分とする合金を用いることができる。正極集電体の形状は、リチウムイオン二次電池の形状等に応じて異なり得るため、特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。本実施形態では、シート状の正極集電体が好適に採用され得る。

[0018] 上記正極活物質は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な二相共存型化合物を主体とする。例えば、オリビン型化合物、リシコン型化合物等から選択される一種、または二種以上を含み得る。中でも、下記一般式（I）：



で表されるオリビン型化合物の使用が好ましい。上記式（I）中、M は、Mn、Mg、Ni、Co、Cu、Zn、Ge、Cr、V、Nb、Mo、Ti、Ga から選択される少なくとも一種である。Z は、P または Si である。x

は、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ を満たす。また、 y は、 $0 \leq y \leq 0.5$ を満たす。かかるオリビン型化合物の具体例としては、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 等が挙げられる。特に好ましい例として、 LiFePO_4 が挙げられる。また、リシコン型化合物としては、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ 等が挙げられる。

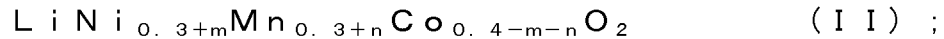
これら二相共存型化合物としては、例えば、従来公知の方法で製造または提供されるものをそのまま使用することができる。例えば、平均粒径が $0.2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の粉末状に調製されたものを好ましく使用することができる。

上記正極活物質に占める上記二相共存型化合物の配合量は、凡そ95質量%以上とする。この配合量は、好ましくは凡そ97質量%以上、より好ましくは凡そ98質量%以上とすることができる。

[0019] 上記正極活物質は、上記二相共存型化合物に加えて、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能であり、且つ層状構造を有する各種リチウム遷移金属酸化物（層状Li酸化物）を一種または二種以上含む。かかる層状Li酸化物は、例えば、一般的なりチウムイオン二次電池の正極に用いられる層状構造の各種リチウム遷移金属酸化物であり得る。上記層状Li酸化物としては、その遷移金属として少なくともニッケルを含む酸化物（ニッケル含有リチウム複合酸化物）、少なくともコバルトを含む酸化物、少なくともマンガンを含む酸化物等が挙げられる。

[0020] 層状構造のリチウム遷移金属酸化物の一好適例として、ニッケル含有リチウム複合酸化物（以下、層状LiNi酸化物ともいう。）が挙げられる。この層状LiNi酸化物は、LiおよびNi以外に、他の一種または二種以上の金属元素（すなわち、リチウムおよびニッケル以外の遷移金属元素および／または典型金属元素）を含むものであり得る。例えば、LiおよびNi以外に、Mn、Co、Mg、Alからなる群から選択される一種または二種以上を含むものであり得る。遷移金属元素のうちの主成分がNiであるか、あ

るいは遷移金属元素としてNiと他の一種または二種以上の遷移金属元素（例えば、MnおよびCo）とを概ね同程度の割合で含有するものが好ましい。特に好ましい層状LiNi酸化物として、下記一般式（I I）：



で表される酸化物が例示される。上記式（I I）中、mは、 $0 \leq m \leq 0.4$ を、nは、 $0 \leq n \leq 0.4$ を満たす。好適例として、NiとMnとCoとを概ね同程度の割合で含む、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

[0021] ここに開示されるリチウムイオン二次電池の正極に用いられる層状Li酸化物としては、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子状のものを用いる。上記層状Li酸化物粒子の好ましい平均粒径は $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、例えば $1 \mu\text{m}$ 程度またはそれ以下のものを好ましく使用し得る。平均粒径の下限は特に限定されないが、通常は平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の層状Li酸化物粒子の使用が好ましい。

上記正極活物質に占める層状Li酸化物の配合量は、凡そ5質量%以下とする。この配合量は、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%程度またはそれ以下であってもよい。多すぎると、正極活物質の主体として二相共存型化合物を用いることの利点が損なわれやすくなる。層状Li酸化物の配合量の下限は特に限定されないが、通常は、0.1質量%以上とすることが好ましい。配合量が少なすぎると、十分な電圧上昇緩和効果が発揮され難くなる。例えば、二相共存型化合物として LiFePO_4 を、層状Li酸化物として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を用いる場合、その配合量を上記範囲から適宜選択することができる。

[0022] 好ましい一態様では、層状Li酸化物粒子の平均粒径および配合量を、後述する好ましい $dV/d(SOC)$ を満たす電池が得られるように設定する。かかる構成によると、二相共存型化合物に加えて少量の層状Li酸化物粒子を用いることにより、充電末期の急激な電圧上昇を効果的に緩和することができる。これにより電池の耐久性が向上する。ここで、一般的なサイズ（典型的には $10 \mu\text{m}$ 程度またはそれ以上）の層状Li酸化物粒子を使用する

場合には、該層状Li酸化物粒子の使用量を多くすると、活物質として二相共存型化合物を用いることの利点（充放電時の電圧一定性、安全性向上等）が損なわれやすくなる。一方、層状Li酸化物粒子の使用量を少なくすると、電圧急上昇を緩和する効果が十分に発揮され難くなる。本発明の構成によると、平均粒径の小さな層状Li酸化物粒子を使用することにより、少量の添加によっても十分な電圧上昇緩和効果が得られる。したがって、正極活物質として二相共存型化合物を用いることの利点をよりよく活かしつつ、電池の耐久性を向上させることができる。

[0023] ここに開示されるリチウムイオン二次電池では、正極活物質として二相共存型化合物と層状Li酸化物粒子を含む構成により、充電時、電圧が充電後期半ば（例えば、SOC 80%）程度から段階的かつ緩やかに上昇し、その充電曲線（SOCの変化に対する電圧の推移を示すグラフ）には、充電後期半ば程度から緩やかな電圧上昇を意味する「肩」（例えば、図4における充電曲線のSOC 85%前後の部分）が現れる。更に詳しくは、ここに開示されるリチウムイオン二次電池は、充電後期において、上記充電曲線の微分値 $dV/d(SOC)$ （以下、電圧傾斜ともいう。）が0.125（単位は「V/%」である。他の箇所においても同じ。）以下（更には0.10以下）であるという特性を有し得る。かかる特性を有するリチウムイオン二次電池では、充電末期の電圧上昇が緩やかであることにより、容量劣化が抑制され得る。

[0024] ここに開示される技術は、他の側面として、リチウムを含有する二相共存型化合物を主体とする正極活物質を含む正極を備え；且つ、温度20℃にて0.2Cの定電流でSOC 0%からSOC 100%まで充電する電圧傾斜測定試験において、SOCの上昇に対する電圧変化を示す充電曲線の微分値 $dV/d(SOC)$ が、SOC 50%~100%の領域で0.125（V/%）以下となるように構築された、リチウムイオン二次電池；が含まれる。上記微分値は、0.10以下であることが好ましい。特に、充電末期（SOC 100%近傍；例えば、SOC 80%以上の領域）において、上記微分値が

0.125以下（より好ましくは0.10以下）となるように構築されることが好ましい。かかる充電特性を有する二相共存型リチウムイオン二次電池は、充電末期の電圧急上昇が緩和されることにより、より優れた耐久性を有するものとなり得る。

[0025] したがって、かかる特性を付与し得る技術の好適な適用対象として、層状Li酸化物粒子を含まない構成においては上記微分値が（典型的には、SOC100%近傍で）0.125を超えるような二相共存型リチウムイオン二次電池が挙げられる。かかる二次電池は、例えば、上述のような層状Li酸化物粒子を含む正極活物質構成を適用して、充電末期の $dV/d(SOC)$ を引き下げることが特に有意義である。かかる構成の二相共存型リチウムイオン二次電池は、上記電圧傾斜測定試験において、電圧が充電後期半ば（例えば、SOC80%）程度から段階的かつ緩やかに上昇し、その充電曲線にかかる緩やかな電圧上昇を意味する「肩」（例えば、図4における充電曲線のSOC85%前後の部分）が現れる。これにより、充電後期（すなわち、SOC50%からSOC100%の領域）においても、上記微分値が0.125以下（好ましくは0.10以下）に抑えられた電池となり得る。

[0026] なお、充電末期の急激な電圧上昇を防いで電池を保護する手法として、例えば、電圧が所定上限値に到達した時点で充電を自動終了するような装置を併せて用いることも考えられる。しかし、かかるシステムが装備されている場合でも、二相共存型リチウムイオン二次電池のように充電末期の電圧上昇が急激すぎると、充電が自動終了しても、その直前の瞬間電圧傾斜が過大になり、部分的に過充電領域が発生するなどして、電池が著しく劣化する虞がある。したがって、かかるシステムと併せて二相共存型リチウムイオン二次電池を用いる場合であっても、充電末期の電圧上昇は緩やかであることが望ましい。

[0027] また、かかる電池の保護システムを用いる場合、所定電圧値に到達して充電が自動終了する前により多くの電気を充電するためには、上記充電曲線に上述のような「肩」が現れるSOCレベルを可能な限り高くして（すなわち

、SOC100%により近づけて）、電圧がほぼ平坦なまま（すなわち、電圧傾斜がほぼゼロの状態）充電が進行するSOC領域をより長く継続させることが望ましい。例えば、平均粒径のより小さい（例えば、サブミクロンレベル（1 μ m未満））層状Li酸化物を用いることにより、電圧上昇緩和効果の効率が高まり、より少ない配合量（好ましくは1質量%未満、例えば0.4質量%程度）であっても優れた耐久性を実現し、且つ充電可能な電気量を増加させ得る。

[0028] 上記正極合材に含まれ得る導電材としては、カーボン粉末やカーボンファイバー等の導電性粉末材料が好ましく用いられる。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、グラファイト粉末等が好ましい。導電材は、一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。正極合材に含まれる導電材の量は、正極活物質の種類や量に応じて適宜選択すればよい。

導電材を使用する代わりに、あるいは導電材の使用と併せて、上記正極活物質の粒子表面に導電性を高める処理を施したものをを用いてもよい。例えば、公知の方法により粒子表面に炭素被膜（炭素コーティング）を付与したものを好ましく使用し得る。

[0029] 上記結着剤（増粘剤としても把握され得る。）としては、例えば、水に溶解する水溶性ポリマーや、水に分散するポリマー、非水溶媒（有機溶媒）に溶解するポリマー等から適宜選択して用いることができる。また、一種のみを単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせる用いてもよい。

[0030] 水溶性ポリマーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、酢酸フタル酸セルロース（CAP）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート（HPMCP）、ポリビニルアルコール（PVA）等が挙げられる。

[0031] 水分散性ポリマーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PT

F E)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(P F A)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(F E P)、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体(E T F E)等のフッ素系樹脂、酢酸ビニル共重合体、スチレンブタジエンブロック共重合体(S B R)、アクリル酸変性S B R樹脂(S B R系ラテックス)、アラビアゴム等のゴム類等が挙げられる。

[0032] 非水溶媒(有機溶媒)に溶解するポリマーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)、ポリ塩化ビニリデン(P V D C)、ポリエチレンオキサイド(P E O)、ポリプロピレンオキサイド(P P O)、ポリエチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体(P E O-P P O)等が挙げられる。

結着剤の添加量は、正極活物質の種類や量に応じて適宜選択すればよい。

[0033] 上記正極シート30とともに電極体20を構成する負極シート40は、例えば、負極合材を負極集電体42の少なくとも片面(好ましくは両面)に塗布乾燥して負極合材層45を形成することにより作製することができる。

上記負極合材としては、負極活物質を、必要に応じて一種または二種以上の結着剤(バインダ)等とともに、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が使用され得る。

[0034] 負極集電体42としては、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。例えば、銅または銅を主成分とする合金を用いることができる。また、負極集電体42の形状は、リチウムイオン二次電池の形状等に応じて異なり得るため、特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。本実施形態ではシート状の銅製の負極集電体42が用いられ、捲回電極体20を備えるリチウムイオン二次電池100に好ましく使用され得る。

[0035] 負極活物質としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。例えば、好適な負極活物質としてカーボン粒子が挙げられる。少なくとも一部にグラファ

イト構造（層状構造）を含む粒子状の炭素材料（カーボン粒子）が好ましく用いられる。いわゆる黒鉛質のもの（グラファイト）、難黒鉛化炭素質のもの（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素質のもの（ソフトカーボン）、これらを組み合わせた構造を有するもののいずれの炭素材料も好適に使用され得る。中でも特に、天然黒鉛等の黒鉛粒子を好ましく使用することができる。

[0036] 結着剤（増粘剤としても把握され得る。）には、上述の正極と同様のものを、一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。結着剤の添加量は、負極活物質の種類や量に応じて適宜選択すればよい。

[0037] また、正極シート30および負極シート40と重ね合わせて使用されるセパレータ50A、50Bとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂から成る多孔質フィルムを好適に使用し得る。該フィルムは単層であってもよく多層であってもよい。二枚のセパレータ50A、50Bは、同一のものを使用してもよく、異なるものを使用してもよい。

[0038] 図2に示すように、正極シート30の長手方向に沿う第1の端部は正極合材層35が形成されておらず（または形成後除去されており）、正極集電体32が露出している。負極シート40についても同様に第1の端部は負極集電体42が露出している。正負極シート30、40をセパレータ50A、50Bとともに重ね合わせて積層体を形成する際には、正極シートの第1端部（正極集電体露出部）と負極シートの第1端部（負極集電体露出部）とが該積層体の長手方向の軸に対称に配置され、かつ両合材層35、45が重なり合うように、正負極シート30、40をややずらして重ね合わせる。この積層体を捲回し、次いで得られた捲回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20が得られる。

[0039] 得られた捲回電極体20を筐体12に收容するとともに（図3）、正極集電体32の露出部を外部接続用正極端子14に、負極集電体42の露出部を外部接続用負極端子16に、それぞれ電氣的に接続する。この際、これら端子が筐体12の外部に一部配置されるようにする。そして、非水電解液を筐

体 1 2 内に配置（注入）し、筐体 1 2 の開口部を当該筐体とそれに対応する蓋部材 1 3 との溶接等により封止して、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の組み立てが完了する。なお、筐体 1 2 の封止や電解液の配置は、従来のリチウムイオン二次電池の製造で行われている手法と同様にして行うことができる。

[0040] 上記非水電解液は、適当な電解質を有機溶媒に溶解して調製することができる。電解質としては、一般的なりチウムイオン二次電池に用いられる電解質を特に制限なく使用することができる。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等から選択される一種または二種以上のリチウム塩を用いることができる。電解液中の電解質の濃度は特に制限されず、例えば従来のリチウムイオン二次電池に用いられる電解液の濃度と同等とすることができる。また、上記電解液には、上記電解質に加えて、各種添加剤等を加えてもよい。

[0041] また、上記非水電解液に用いられる有機溶媒（非水溶媒）としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の非プロトン性溶媒を好ましく用いることができる。例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、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）、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 3-ジオキサラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン（BL）等の、一般にリチウムイオン二次電池に用いられる有機溶媒を、一種のみを単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0042] 上述のように、二相共存型化合物は、結晶構造を維持したまま、リチウム

イオンを含まない相（例えば FePO_4 ）とリチウムイオンを含む相（例えば LiFePO_4 ）との二相が安定して共存し得る。すなわち、二相共存型化合物の結晶内では、リチウムイオン含有相とリチウムイオン非含相との間でリチウムイオンの拡散がほとんど起こらず、リチウムイオンが拡散した中間相が存在しないことにより、充放電中の電位がほぼ一定に保たれ得る。したがって、車両や風力発電等、深度やレートが不規則な出入力が繰り返される用途にも、安定した電源となり得る。また、リチウムイオンのほとんどが放出されても結晶構造が壊れないため、理論容量と略同等の実効容量（可逆的に利用できる実際のリチウム量）を得ることができ、従来のリチウムイオン二次電池に匹敵する容量を得ることも可能である。したがって、二相共存型化合物を用いることによる安全性に加え、これらの特性からも、二相共存型リチウムイオン二次電池は、車両用電源として適したものとなり得る。

[0043] ここに開示される二相共存型リチウムイオン二次電池は、正極活物質として二相共存型化合物を用いたことによる上記特性に加え、正極活物質に層状 Li 酸化物が配合されていることから、更に、上述のように厳しい充放電サイクルにも対応し得る優れた耐久性を有し得る。そのため、自動車等の車両に搭載されるモータ（電動機）用電源として好適に使用され得る。かかる二次電池は、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。したがって本発明は、図5に模式的に示すように、かかるリチウムイオン二次電池（組電池の形態であり得る。）100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、電気自動車、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車）1を提供する。

[0044] なお、本発明を実施する上で、ここに開示される二相共存型リチウムイオン二次電池において、車両用レベルの耐久試験でも電池性能が劣化し難くなる機構について解明する必要はないが、以下のようなことが考えられる。

[0045] 二相共存型リチウムイオン二次電池は、上述のように、リチウムイオンが拡散した中間相が存在しないことで充電中の電位がほぼ一定に保たれ、また理論容量のほとんどが利用可能な半面、充電末期には正極中のリチウムイオ

ンのほとんどが放出された状態になるため、電圧が急激に上昇して過充電状態に陥ることがある。車両用の耐久試験では、かかる過充電状態が生じる可能性がより高いため、著しい性能劣化（正極集電体の腐食や負極表面でのリチウム析出等）が起こり得る。

これに対し、正極活物質に層状Li酸化物を配合してなる二相共存型リチウムイオン二次電池では、二相共存型化合物と層状Li酸化物との充放電電位に差があり、前者の電位が後者の電位よりも低いため、電池全体では二段階の充放電電位を有することになる。このことにより、上述の充電曲線に「肩」が生じ、充電末期の電圧上昇が段階的かつ緩やかになる。換言すれば、上記層状Li酸化物中のリチウムイオンが、充電末期まで使用されないリザーバタンクとして確保されており、充電末期に二相共存型化合物のリチウムイオンが不足して電圧が上昇し始めると、そのリザーバタンクのリチウムイオンがリチウムイオン不足を補うようになる。また、層状Li酸化物では、リチウムイオンが拡散しながら充電が進むため、充電中の電位も徐々に上昇していく。これらのことから、充電末期における電圧上昇が段階的かつ緩やかになり、電極の過充電状態が抑制されて電池の劣化を低減することができる。

[0046] また、上記層状Li酸化物の平均粒径をより小さくすると、その分布がより均一（緻密）になるため、正極合材層中のリチウムイオン不足をより均一かつ迅速に緩和することができる。したがって、同じ配合量であっても、平均粒径の違いによって、効果の程度に差が生じ得る。そして、平均粒径がより小さい層状Li酸化物を、より少ない配合量で用いることにより、十分な電圧上昇緩和効果（すなわち、容量劣化抑制効果）に加えて、電圧を一定に維持したまま充電可能な電気量をより多くする効果を得ることができる。

[0047] 以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明に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。

[0048] <例1>

LiFePO₄を、公知文献（Kaoru Dokkoら、Journal

of Power Sources, vol. 165, pp. 656—659, 2007) に従い、水熱合成法により合成した。得られた LiFePO_4 を、ボールミルを用いて平均粒径約 $0.7\ \mu\text{m}$ の粒子状に調製した。

次いで、特開 2008-311067 号公報に従い、得られた粒子状の LiFePO_4 の表面に炭素コーティングを付与した。すなわち、100 質量部の LiFePO_4 に対して、5 質量部のポリビニルアルコールを加えて水に分散させたスラリー状の組成物から、旋回流動層方式により、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の LiFePO_4 —ポリビニルアルコール凝集体を得た。これを水素雰囲気下にて 800°C で 1.5 時間焼成し、ポリビニルアルコールを還元、炭素化して炭素コート付 LiFePO_4 を得た。

[0049] 得られた炭素コート付 LiFePO_4 (化合物 A) に、 LiFePO_4 : 炭素コート : 結着剤 (PVDF) が質量比で 88 : 2 : 10 となるように PVDF を加え、NMP を分散媒としてビーズミルにて均一に粉砕混練して、固形分 (NV) が 40 質量% のスラリー状の正極合材を得た。この正極合材に対し、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (化合物 B) を、化合物 A と B との質量比 A : B が 90 : 10 となるように添加し、よく混ぜ合わせた。

上記正極合材を、厚さ約 $15\ \mu\text{m}$ 、 $10.0\ \text{cm} \times 100\ \text{cm}$ のアルミニウム箔 (正極集電体) の両面に、塗布量 (NV 基準) が両面合わせて約 $30\ \text{mg}/\text{m}^2$ となるように塗布した。これを乾燥した後、全体の厚みが約 $150\ \mu\text{m}$ となるようにプレスして正極シートを得た。

[0050] 負極合材として、天然黒鉛粉末と SBR と CMC とを、これら材料の質量比が 95 : 2.5 : 2.5 であり、かつ NV が 45 質量% となるように、イオン交換水と混合してスラリー状組成物を調製した。この負極合材を、厚さ約 $12\ \mu\text{m}$ 、 $10.5\ \text{cm} \times 100\ \text{cm}$ の銅箔 (負極集電体) の両面に塗布した。これを乾燥した後、全体の厚みが $100\ \mu\text{m}$ となるようにプレスして負極シートを得た。

[0051] 得られた正極シートおよび負極シートを、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン

／ポリエチレン複合体多孔質シート二枚とともに重ね合わせて捲回し、得られた捲回電極体を正極端子および負極端子が取り出せる構造の内容積 100 mL の容器に電解液とともに収容し、該容器を封止して例 1 に係る電池を得た。電解液としては、EC と DMC と EMC とを 1 : 1 : 1 の体積比で混合した溶媒に、1 mol/L の濃度で LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

この電池に対し、コンディショニング処理として、1/5 C のレートで定電流充電を行い、次いで 1/3 C のレートで 4.1 V まで充電する操作と、1/3 C のレートで 3.0 V まで放電させる操作とを 3 回繰り返す、例 1 に係る電池を得た。なお、ここで 1 C とは、正極の理論容量より予測した電池容量 (Ah) を 1 時間で充電できる電流量を意味する。

[0052] <例 2>

正極活物質として、化合物 A と化合物 B との質量比を 95 : 5 としたこと以外は例 1 と同様にして、例 2 に係る電池を得た。

<例 3>

正極活物質として、化合物 A と化合物 B との質量比を 97 : 3 としたこと以外は例 1 と同様にして、例 3 に係る電池を得た。

<例 4>

正極活物質として、化合物 A と化合物 B との質量比を 99 : 1 としたこと以外は例 1 と同様にして、例 4 に係る電池を得た。

<例 5>

平均粒径が 10 μm の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を使用したこと以外は例 1 と同様にして、例 5 に係る電池を得た。

<例 6>

平均粒径が 10 μm の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を使用したこと以外は例 2 と同様にして、例 6 に係る電池を得た。

[0053] <例 7>

平均粒径が 10 μm の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を使用したこと以外は例 3 と同様にして、例 7 に係る電池を得た。

<例 8>

平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を使用したこと以外は例 4 と同様にして、例 8 に係る電池を得た。

<例 9>

LiFePO_4 のみを使用した（すなわち、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を使用しなかった）こと以外は例 1 と同様にして、例 9 に係る電池を得た。

[0054] [電圧傾斜測定試験]

例 5 および例 9 の電池を SOC 0% の状態に調製し、温度 20°C にて、 $0.2\ \text{C}$ のレートで SOC 0% から SOC 100% となるまで充電する操作を行い、その間の電圧値の変化（充電曲線）を記録し、その充電曲線の微分値 $dV/d(\text{SOC})$ を電圧傾斜として算出した。これらの電池について、充電曲線および電圧傾斜をプロットしたグラフを、それぞれ図 4、図 5 に示す。

[0055] [充放電サイクル試験]

各電池に対し、 60°C において、端子間電圧が $4.1\ \text{V}$ となるまで $2\ \text{C}$ で充電する操作と、 $4.1\ \text{V}$ から $2.5\ \text{V}$ まで $2\ \text{C}$ で放電させる操作とを 1 充放電サイクルとして、これを 1000 サイクル繰り返した。

[0056] [容量維持率]

各電池につき、上記サイクル試験前後において、SOC (State of Charge) 100% の状態に調製したのち、温度 25°C にて、SOC 0% となるまで $0.2\ \text{C}$ のレートで放電させ、このときの放電容量を測定した。容量維持率 (%) を、耐久試験後の放電容量に対する耐久試験前の放電容量の百分率として求めた。

また、容量維持率の向上比として、層状 Li 酸化物を使用しなかった例 9 の電池の容量維持率 (82%) と例 4 の電池 (平均粒径 $10\ \mu\text{m}$; 配合量 1 質量%) の容量維持率 (82.5%) との差 (0.5%) を基準値 1 とし、当該基準値に対する各電池の容量維持率向上分の比を、容量維持率向上比として算出した。

[0057] 例 1 ～ 9 の電池について、これらの結果を、各電池における層状 Li 酸化物の平均粒径 (μm) および正極活物質の総量に対する配合比率 (質量%) とともに表 1 に示す。

[0058] [表1]

表 1

表 1 例	層状 Li 酸化物		容量維持率 (%)	容量維持率 向上比
	平均粒径 (μm)	配合比率 (質量%)		
1	1	10	89	14
2	1	5	88	12
3	1	3	87	10
4	1	1	85.5	7
5	10	10	85	5
6	10	5	84	4
7	10	3	83	2
8	10	1	82.5	1
9	—	0	82	—

[0059] 表 1 に示されるように、正極活物質として二相共存型化合物（ここでは LiFePO_4 ）および層状 Li 酸化物（ここでは $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）を用いてなる例 1 ～ 8 の電池は、例 9 の電池と比べ、いずれも充放電サイクル試験後の容量維持率が向上した。中でも、平均粒径が $1\mu\text{m}$ の層状 Li 酸化物を用いてなる例 1 ～ 4 の電池は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ の層状 Li 酸化物を用いてなる例 5 ～ 8 の電池と比べ、容量維持率の向上比が約 3 ～ 7 倍高かった。詳しくは、配合量が 1 質量% のものでは、平均粒径が $1\mu\text{m}$ の場合（例 4）は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ の場合（例 8）と比べ、7 倍の向上比を示した。同様に、平均粒径が $1\mu\text{m}$ の場合と平均粒径が $10\mu\text{m}$ の場合とを向上比で比べた場合、配合量 3 質量% では前者（例 3）が後者（例 7）の 5 倍、配合量 5 質量% では前者（例 2）が後者（例 6）の 3 倍、配合量 1 質量% では前者（例 1）が後者（例 5）の略 3 倍と、より高い容量劣化抑制効果を示した。例えば、平均粒径が $1\mu\text{m}$ の層状 Li 酸化物を用いた場合、わず

か 1 質量%の配合量で、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ の層状 Li 酸化物を 5 質量%配合した場合に勝る高容量維持率が得られた。

また、図 5 に示されるように、正極活物質として二相共存型化合物のみを用いてなる例 9 の電池は、充電末期に、電圧傾斜が 0.125 を超える急激な電圧上昇が起こった。これに対し、図 4 から明らかなように、層状 Li 酸化物を用いてなる例 5 の電池は、充電曲線が SOC 80% を超える時点まで平坦に維持され、充電末期近く（ここでは、SOC 80~100% の領域）において、電圧傾斜が 0.125 以下（ここでは凡そ 0.075 以下）という緩やかな電圧上昇を示した。また、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の層状 Li 酸化物を例 5 の電池の 1/10 の配合量で用いた例 4 の電池では、上記充電曲線の平坦部分が更に長く（すなわち、より SOC 100% に近い領域まで）継続し、一定電圧で充電できる電気量がさらに増加し得る。

[0060] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した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

[0061] 本発明に係るリチウムイオン二次電池は、各種用途における電源として利用することができる。特に、コスト低減につながり得る二相共存型化合物を正極活物質として用い、且つ厳しい条件での充放電に対しても優れた耐久性を示し得るので、車載用電池として好適に利用され得る。また、この二次電池を搭載した車両の形態で好適に利用され得る。

符号の説明

- [0062]
- 1 車両（自動車）
 - 20 捲回電極体
 - 30 正極シート（正極）
 - 32 正極集電体
 - 35 正極合材層
 - 40 負極シート（負極）

4 2 負極集電体

4 5 負極合材層

5 0 A, 5 0 B セパレータ

1 0 0 リチウムイオン二次電池

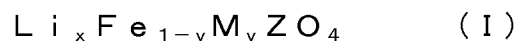
請求の範囲

[請求項1] 正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極を有する電極体と、有機溶媒中にリチウム塩を含む非水電解液と、を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記正極活物質は、リチウムを含有する二相共存型化合物を主体としつつ、層状構造のリチウム遷移金属酸化物からなる粒子を更に含有し、

ここで、前記層状リチウム遷移金属酸化物粒子は、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、且つ前記正極活物質における含有割合が5質量%以下であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

[請求項2] 前記二相共存型化合物が、以下の一般式 (I) :



(ここで、Mは、Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Cr, V, Nb, Mo, Ti, Gaからなる群から選択される少なくとも一種であり；Zは、PまたはSiであり；xは、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ を満たし；yは、 $0 \leq y \leq 0.5$ を満たす。)；

で表されるオリビン型化合物である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項3] 20°C にて0.2Cの定電流でSOC0%から100%まで充電する電圧傾斜測定試験において、SOC50%~100%の領域でSOC-電圧曲線の微分値 $dV/d(\text{SOC})$ が0.125以下に維持される、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項4] 前記層状リチウム遷移金属酸化物粒子は、以下の一般式 (II) :



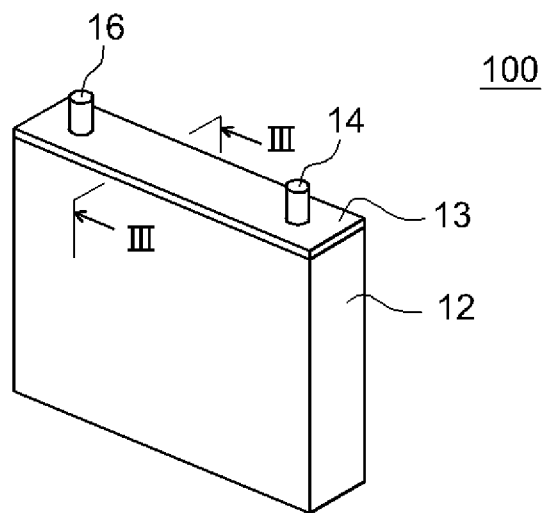
(ここで、mは、 $0 \leq m \leq 0.4$ を満たし；nは、 $0 \leq n \leq 0.4$ を満たす。)；

で表される組成を有する、請求項1~3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池を備える、車両。

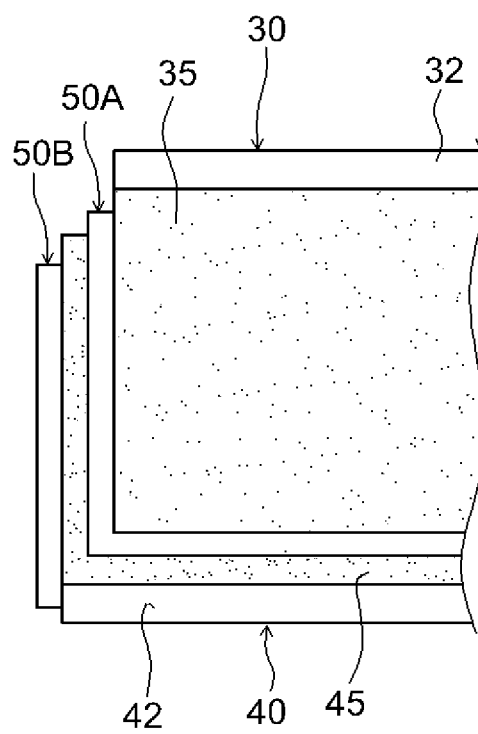
[図1]

FIG.1



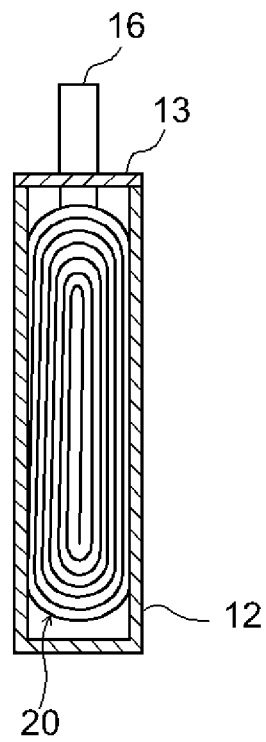
[図2]

FIG.2



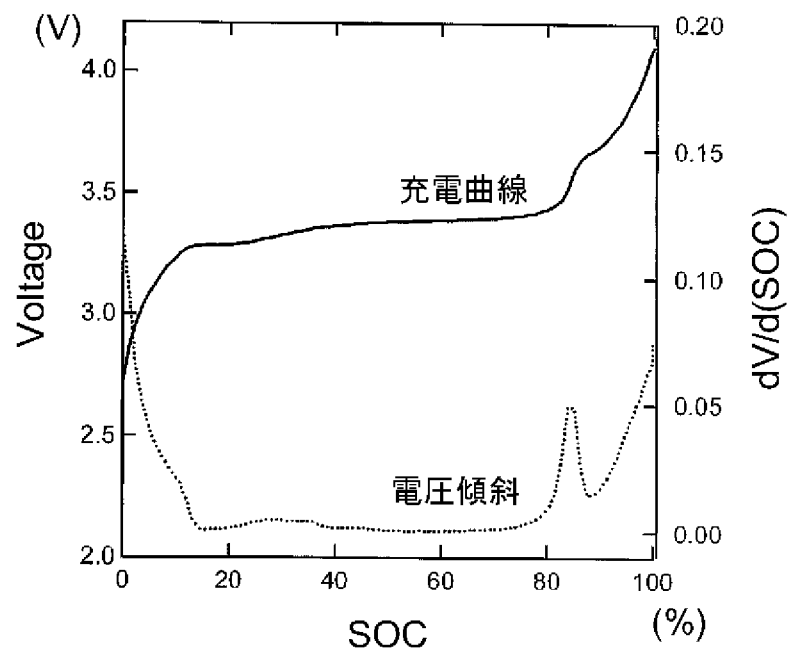
[図3]

FIG.3



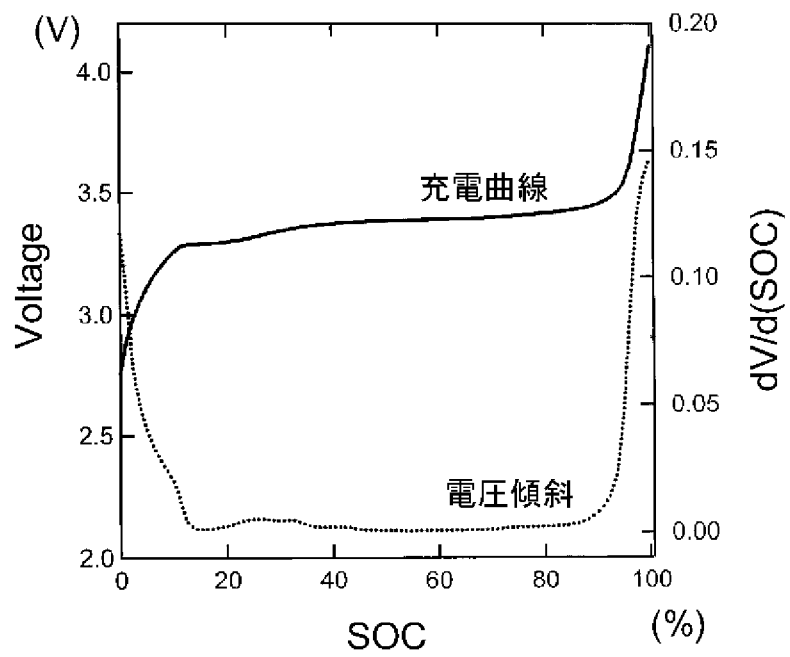
[図4]

FIG.4



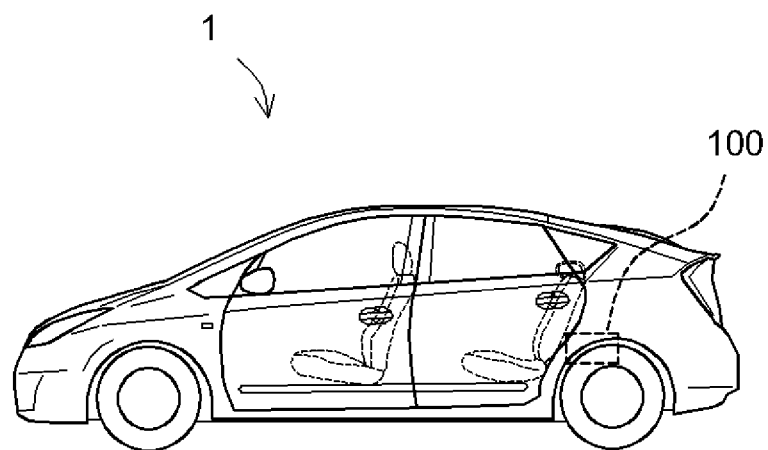
[図5]

FIG.5



[図6]

FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(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)

H01M4/58, C01B25/45, C01G53/00, H01M4/136, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2007-250299 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), paragraphs [0005] to [0010], [0015] to [0018], [0033] to [0038] (Family: none)	1-5
Y	JP 2005-044722 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 17 February 2005 (17.02.2005), paragraphs [0004], [0037] to [0038], [0086], [0103] (Family: none)	1-5

☒ 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
05 November, 2010 (05.11.10)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2010 (16.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065832

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-317534 A (Sony Corp.), 06 December 2007 (06.12.2007), paragraphs [0051] to [0053] (Family: none)	1-2, 4
A	JP 2008-198596 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0014] to [0020] (Family: none)	1-2, 4
A	JP 2002-216755 A (Denso Kabushiki Kaisha), 02 August 2002 (02.08.2002), paragraphs [0014] to [0017] (Family: none)	1-2, 4
A	JP 2007-026676 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 01 February 2007 (01.02.2007), paragraphs [0091], [0120] to [0129], [0142] & US 2006-0019151 A1 & EP 001619733 A1 & KR 10-2006-0053980 A & CN-001725548 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/136(2010.01)i,
H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

A

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. H01M4/58, C01B25/45, C01G53/00, H01M4/136, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, 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	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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 2007-250299 A （日立ビークルエナジー株式会社） 2007. 9. 27 【0005】～【0010】、【0015】～【0018】、【0033】～【0038】 （ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2005-044722 A （日亜化学工業株式会社） 2005. 2. 17 【0004】、【0037】～【0038】、【0086】、【0103】 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 2007-317534 A （ソニー株式会社） 2007. 12. 6 【0051】～【0053】 （ファミリーなし）	1-2, 4

☒ 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

0 5 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 1 . 2 0 1 0

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）

國島 明弘

4 X

4 7 6 1

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-198596 A (日立マクセル株式会社) 2008. 8. 28 【0014】～【0020】 (ファミリーなし)	1-2, 4
A	JP 2002-216755 A (デンソー株式会社) 2002. 8. 2 【0014】～【0017】 (ファミリーなし)	1-2, 4
A	JP 2007-026676 A (三洋電機株式会社) 2007. 2. 1 【0091】、【0120】～【0129】、【0142】 & US 2006-0019151 A1 & EP 001619733 A1 & KR 10-2006-0053980 A & CN-001725548 A	1-5