

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6229709号

(P6229709)

(45) 発行日 平成29年11月15日 (2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日 (2017.10.27)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/505 (2010.01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

C

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 4/36

E

H O 1 M 10/052

請求項の数 14 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2015-503008 (P2015-503008)

(86) (22) 出願日 平成26年2月27日 (2014.2.27)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2014/054829

(87) 国際公開番号 W02014/133063

(87) 国際公開日 平成26年9月4日 (2014.9.4)

審査請求日 平成27年8月28日 (2015.8.28)

(31) 優先権主張番号 特願2013-40094 (P2013-40094)

(32) 優先日 平成25年2月28日 (2013.2.28)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(74) 代理人 110000671

八田国際特許業務法人

(72) 発明者 加世田 学

神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内

(72) 発明者 井深 重夫

神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内

(72) 発明者 谷崎 博章

神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質、正極材料、正極および非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、

一次粒子が凝集してなる二次粒子の構成を有し、

前記一次粒子の算術平均粒子径 (D_1) が $0.9 \mu\text{m}$ 以下であり、前記一次粒子の算術平均粒子径 (D_1) に対する前記二次粒子の算術平均粒子径 (D_2) の比の値 (D_2/D_1) が $1.6 \sim 33.5$ であり、

結晶子径が $0.35 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記一次粒子の算術平均粒子径 (D_1) が $0.25 \sim 0.48 \mu\text{m}$ である、非水電解質二次電池用正極活物質。

10

【請求項2】

前記複合酸化物は、

一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$ (但し、式中、 a 、 b 、 c 、 d 、 x は、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $b + c + d = 1$ を満たす。 M は Ti 、 Zr 、 Nb 、 W 、 P 、 Al 、 Mg 、 V 、 Ca 、 Sr および Cr からなる群から選ばれる少なくとも1種である) で表される組成を有する、請求項1に記載の正極活物質。

【請求項3】

前記 b 、 c および d が、 $0.44 \leq b \leq 0.51$ 、 $0.27 \leq c \leq 0.31$ 、 0.19

20

$\leq d \leq 0.26$ である、請求項2に記載の正極活物質。

【請求項4】

前記一次粒子の算術平均粒子径 (D_1) に対する前記二次粒子の算術平均粒子径 (D_2) の比の値 (D_2/D_1) が $2.5 \sim 33.5$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載の正極活物質。

【請求項5】

タップ密度が 2.0 g/cm^3 以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の正極活物質。

【請求項6】

BET比表面積が $0.1 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載の正極活物質。

10

【請求項7】

粉末X線回折測定による(104)面の回折ピークと(003)面の回折ピークとが、回折ピーク強度比((003)/(104))として1.28以上であり、回折ピーク積分強度比((003)/(104))として1.05以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の正極活物質。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の正極活物質を含むコア部と、
前記正極活物質と異なるリチウム含有複合酸化物を含むシェル部と、
を有する非水電解質二次電池用正極材料。

20

【請求項9】

請求項1～7のいずれか1項に記載の正極活物質と、スピネル系マンガン正極活物質とが混合状態で含有されてなる、非水電解質二次電池用正極材料。

【請求項10】

請求項1～7のいずれか1項に記載の正極活物質と、前記スピネル系マンガン正極活物質との混合重量比率が、 $50:50 \sim 90:10$ である、請求項9に記載の正極材料。

【請求項11】

正極集電体の表面に、請求項1～7のいずれか1項に記載の正極活物質、および請求項8～10のいずれか1項に記載の正極材料からなる群から選択される少なくとも1種を含む正極活物質層が形成されてなる非水電解質二次電池用正極。

30

【請求項12】

請求項11に記載の正極と、
負極集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極と、
セパレータと、
を含む発電要素を有する非水電解質二次電池。

【請求項13】

定格容量に対する電池面積(電池外装体まで含めた電池の投影面積)の比の値が $5 \text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上であり、かつ、定格容量が 3 Ah 以上である、請求項12に記載の非水電解質二次電池。

【請求項14】

40

矩形状の正極活物質層の縦横比として定義される電極のアスペクト比が $1 \sim 3$ である、請求項12または13に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極活物質、正極材料、正極および非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、携帯電話などの携帯機器向けに利用される、リチウムイオン二次電池をはじめとする非水電解質二次電池が商品化されている。非水電解質二次電池は、一般的に、正極活

50

物質等を集電体に塗布した正極と、負極活物質等を集電体に塗布した負極とが、セパレータに非水電解液または非水電解質ゲルを保持した電解質層を介して接続された構成を有している。そして、リチウムイオン等のイオンが電極活物質中に吸蔵・放出されることにより、電池の充放電反応が起こる。

【0003】

ところで、近年、地球温暖化に対処するために二酸化炭素量を低減することが求められている。そこで、環境負荷の少ない非水電解質二次電池は、携帯機器等だけでなく、ハイブリッド自動車（HEV）、電気自動車（EV）、および燃料電池自動車等の電動車両の電源装置にも利用されつつある。

【0004】

10

電動車両への適用を指向した非水電解質二次電池は、高出力および高容量であることが求められる。電動車両用の非水電解質二次電池の正極に使用する正極活物質としては、層状複合酸化物であるリチウムコバルト複合酸化物が、4V級の高電圧を得ることができ、かつ高いエネルギー密度を有することから、既に広く実用化されている。しかし、その原料であるコバルトは、資源的にも乏しく高価であるため、今後も大幅に需要が拡大してゆく可能性を考えると、原料供給の面で不安がある。また、コバルトの原料価格が高騰する可能性もある。そこで、コバルトの含有比率の少ない複合酸化物が望まれている。

【0005】

リチウムニッケル複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物と同様に層状構造を有し、リチウムコバルト複合酸化物と比較して安価であり、また、理論放電容量においてもリチウムコバルト複合酸化物に匹敵する。このような観点から、リチウムニッケル複合酸化物は、実用的な大容量の電池を構成できるものとして期待されている。

20

【0006】

リチウムニッケル複合酸化物のようなリチウムとニッケルとを含有する複合酸化物（以下、単に「リチウムニッケル系複合酸化物」とも称する）を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池においては、当該複合酸化物にリチウムイオンが脱離・挿入されることにより充電・放電が行われる。このとき、リチウムイオンの脱離・挿入に伴ってこの複合酸化物が収縮－膨張するため、結晶構造の崩壊等の要因から、充放電サイクルを重ねるにつれて大きな容量低下を生じ、電池を長期間使用した場合の容量低下が著しくなるといった問題があった。

30

【0007】

かような課題に鑑み、例えば、特開2001-85006号公報では、放電容量およびサイクル特性の向上を目的として、リチウムニッケル複合酸化物において、二次粒子を構成する一次粒子を比較的大きなもので構成する技術が提案されている。

【発明の概要】

【0008】

しかしながら、特開2001-85006号公報に記載の技術においてもサイクル特性の向上は十分なものではなかった。

【0009】

そこで、本発明の目的は、非水電解質二次電池において、長期間使用した場合の容量低下を抑制し、サイクル特性を向上させる手段を提供することである。

40

【0010】

本発明者らは、鋭意研究を積み重ねた。その結果、非水電解質二次電池用正極活物質であるリチウムとニッケルとを含有する複合酸化物を、一次粒子が凝集してなる二次粒子の構成とし、かつ、当該一次粒子の平均粒子径の値、および当該一次粒子と当該二次粒子との平均粒子径の比の値を特定の範囲に制御することで上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち、本発明の一形態によれば、リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物からなる非水電解質二次電池用正極活物質が提供される。当該正極活物質は、一次粒子が凝集

50

してなる二次粒子の構成を有し、当該一次粒子の平均粒子径（ D_1 ）が $0.9\ \mu\text{m}$ 以下であり、当該一次粒子の平均粒子径（ D_1 ）に対する当該二次粒子の平均粒子径（ D_2 ）の比の値（ D_2/D_1 ）が1.1以上である点に特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1A】コアーシェル型正極材料の一実施形態を示す断面概略図である。

【図1B】コアーシェル型正極材料の他の一実施形態を示す断面概略図である。

【図2】非水電解質リチウムイオン二次電池の一実施形態である、扁平型（積層型）の双極型でない非水電解質リチウムイオン二次電池の基本構成を示す断面概略図である。

【図3】二次電池の代表的な実施形態である扁平なリチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の一形態によれば、リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、一次粒子が凝集してなる二次粒子の構成を有し、前記一次粒子の平均粒子径（ D_1 ）が $0.9\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記一次粒子の平均粒子径（ D_1 ）に対する前記二次粒子の平均粒子径（ D_2 ）の比の値（ D_2/D_1 ）が1.1以上である、非水電解質二次電池用正極活物質が提供される。本形態に係る非水電解質二次電池用正極活物質によれば、一次粒子の平均粒子径（ D_1 ）が小さいことで活物質粒子の収縮－膨張の変位量をそもそも小さくすることができる。また、二次粒子の平均粒子径（ D_2 ）が D_1 に対してある程度大きいことで、二次粒子を構成する一次粒子の緻密性が向上し、粒界が増加する結果、さらなる収縮－膨張の緩和効果が得られる。その結果、長期間使用した場合の容量低下が少なく、サイクル特性に優れる非水電解質二次電池が提供される。

20

【0014】

ここで、上述したように、リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物においては、リチウムイオンが脱離・挿入されることにより充電・放電が行われる際に、リチウムイオンの脱離・挿入に伴って、複合酸化物が収縮－膨張する。このため、結晶構造の崩壊等の要因から、充放電サイクルを重ねるにつれて大きな容量低下を生じ、電池を長期間使用した場合の容量低下（サイクル特性の低下）が著しくなるといった問題があった。

30

【0015】

このようなサイクル特性の低下は、積層構造電池、特に車載用電池において一層顕著となる。積層構造電池、特に車載用電池では一般に携帯電話やモバイルパソコンに用いられる電池と異なり大型ゆえ、積層内部と外部とで大きな温度差が生まれることが懸念される。積層構造電池は積層方向内部が最も温度が上がりやすく、端部に向かうに従い、外装からの放熱により温度が低下すると考えられる。NMC複合酸化物のような層状岩塩型構造を有する正極材料は、反応に温度依存性があり、温度上昇に伴い、結晶構造の崩壊が起きやすくなる。これは、温度が上昇するにつれてリチウムの挿入・脱離反応が進行しやすくなるのに伴い、複合酸化物の収縮－膨張頻度が高くなるためと考えられる。つまり、積層型電池では、積層方向に温度ムラが生じやすいため、正極材料の膨張収縮度合いにも不均一性が生じる。電池が長期間使用されるようになると、温度負荷の高い部分には、正極活物質材料の膨張・収縮による粒子の剥がれが生じやすくなり、これにより、電池容量が低下するものと考えられる。

40

【0016】

さらに、かような複合酸化物を非水電解質二次電池、特に車載用電池に適用する場合、従来の電気・携帯電子機器用途から桁違いの長寿命化が必要となってくる。例えば、従来の電気・携帯電子機器用途ではせいぜい500サイクル程度で十分であるが、車載用電池では、1000～1500サイクルというサイクル数においても、一定以上の容量が維持されることが必要となる。このような長期サイクルに耐えうるリチウムニッケル系複合酸化物についてはこれまで十分に検討されていなかった。

50

【0017】

加えて、非水電解質二次電池が車両の動力源などとして用いられる場合、航続距離をさらに長くするために高い体積エネルギー密度を有していることが必要である。

【0018】

本発明者らは、このような厳しい要求を伴う車載用電池を念頭におき、サイクル特性を向上させつつ、高い体積エネルギー密度を有する二次電池に用いることができるリチウムニッケル系複合酸化物の検討を行った。

【0019】

その結果、一次粒子が凝集してなる二次粒子の構成を有するリチウムニッケル系複合酸化物において、一次粒子の平均粒子径の値、および一次粒子と二次粒子との平均粒子径の比の値を特定の範囲に制御することで、体積エネルギー密度の低下を抑えつつ、サイクル特性に優れた正極活物質が提供されることを見出したものである。

10

【0020】

本形態に係る正極活物質は、リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物からなるものである限り、その組成は具体的に限定されない。リチウムとニッケルとを含有する複合酸化物の典型的な例としては、リチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) が挙げられる。ただし、リチウムニッケル複合酸化物のニッケル原子の一部が他の金属原子で置換された複合酸化物がより好ましく、好ましい例として、リチウム－ニッケル－マンガン－コバルト複合酸化物（以下、単に「NMC複合酸化物」とも称する）は、リチウム原子層と遷移金属 (Mn 、 Ni および Co が秩序正しく配置) 原子層とが酸素原子層を介して交互に積み重なった層状結晶構造を持ち、遷移金属 M の 1 原子あたり 1 個の Li 原子が含まれ、取り出せる Li 量が、スピネル系リチウムマンガン酸化物の 2 倍、つまり供給能力が 2 倍になり、高い容量を持つことができる。加えて、 LiNiO_2 より高い熱安定性を有しているため、正極活物質として用いられるニッケル系複合酸化物の中でも特に有利である。

20

【0021】

本明細書において、NMC複合酸化物は、遷移金属元素の一部が他の金属元素により置換されている複合酸化物も含む。その場合の他の元素としては、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 W 、 P 、 Al 、 Mg 、 V 、 Ca 、 Sr 、 Cr 、 Fe 、 B 、 Ga 、 In 、 Si 、 Mo 、 Y 、 Sn 、 V 、 Cu 、 Ag 、 Zn などが挙げられ、好ましくは、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 W 、 P 、 Al 、 Mg 、 V 、 Ca 、 Sr 、 Cr であり、より好ましくは、 Ti 、 Zr 、 P 、 Al 、 Mg 、 Cr であり、サイクル特性向上の観点から、さらに好ましくは、 Ti 、 Zr 、 Al 、 Mg 、 Cr である。

30

【0022】

NMC複合酸化物は、理論放電容量が高いことから、好ましくは、一般式 (1) : $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_x\text{O}_2$ (但し、式中、 a 、 b 、 c 、 d 、 x は、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $b + c + d = 1$ を満たす。 M は Ti 、 Zr 、 Nb 、 W 、 P 、 Al 、 Mg 、 V 、 Ca 、 Sr 、 Cr から選ばれる元素で少なくとも 1 種類である) で表される組成を有する。ここで、 a は、 Li の原子比を表し、 b は、 Ni の原子比を表し、 c は、 Co の原子比を表し、 d は、 Mn の原子比を表し、 x は、 M の原子比を表す。サイクル特性の観点からは、一般式 (1) において、 $0.4 \leq b \leq 0.6$ であることが好ましい。なお、各元素の組成は、例えば、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法により測定できる。

40

【0023】

一般に、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) およびマンガン (Mn) は、材料の純度向上および電子伝導性向上という観点から、容量および出力特性に寄与することが知られている。 Ti 等は、結晶格子中の遷移金属を一部置換するものである。サイクル特性の観点からは、遷移元素の一部が他の金属元素により置換されていることが好ましく、特に一般式 (1) において $0 < x \leq 0.3$ であることが好ましい。 Ti 、 Zr 、 Nb 、 W 、 P 、 Al 、 Mg 、 V 、 Ca 、 Sr および Cr からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が固溶することにより結晶構造が安定化されるため、その結果、充放電を繰り返しても電池の容量

50

低下が防止でき、優れたサイクル特性が実現し得ると考えられる。

【0024】

NMC複合酸化物において、本発明者らは、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のように、ニッケル、マンガンおよびコバルトの金属組成が不均一であると、上記充放電時の複合酸化物のひずみ／割れの影響が大きくなることを見出した。これは、金属組成が不均一であるために、膨張収縮時に粒子内部にかかる応力にひずみが生じ、複合酸化物に割れがより生じやすくなるためであると考えられる。したがって、例えば、Niの存在比がリッチである複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ）や、Ni、MnおよびCoの存在比率が均一である複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ）と比較して、長期サイクル特性の低下が顕著となる。一方、本形態に係る構成とすることにより、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のように金属組成が不均一である複合酸化物においても、驚くべきことに、サイクル特性が改善されることを見出した。

10

【0025】

したがって、一般式（1）において、 b 、 c および d が、 $0.44 \leq b \leq 0.51$ 、 $0.27 \leq c \leq 0.31$ 、 $0.19 \leq d \leq 0.26$ である複合酸化物の正極活物質であると、本発明の効果が顕著に得られることから好ましい。

【0026】

本形態に係る正極活物質は、一次粒子が凝集してなる二次粒子の構成を有している。そして、当該一次粒子の平均粒子径（ $D1$ ）は $0.9 \mu\text{m}$ 以下とされている。かような構成とすることで、活物質粒子の収縮－膨張の変位量を小さくすることができる。また、当該一次粒子の平均粒子径（ $D1$ ）に対する当該二次粒子の平均粒子径（ $D2$ ）の比の値（ $D2/D1$ ）は 1.1 以上とされている。このように二次粒子の平均粒子径（ $D2$ ）が一次粒子の平均粒子径（ $D1$ ）に対してある程度大きいことで、二次粒子を構成する一次粒子の緻密性が向上し、粒界が増加する。その結果、さらなる収縮－膨張の緩和効果が得られ、長期間使用した場合の容量低下が少なく、サイクル特性に優れる非水電解質二次電池が提供されるものと推測される。ただし、このメカニズムによって本発明の技術的範囲は何ら制限されることはない。

20

【0027】

一次粒子の平均粒子径（ $D1$ ）は、好ましくは $0.20 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.25 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。また、二次粒子の平均粒子径（ $D2$ ）は、好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である。そして、これらの比の値（ $D2/D1$ ）は、 1.1 より大きければよいが、好ましくは $1.5 \sim 5.0$ であり、より好ましくは $2.5 \sim 4.0$ である。なお、リチウムニッケル系複合酸化物を構成する一次粒子は通常、層状構造を有する六方晶系の結晶構造を有しているが、その結晶子径の大小は $D1$ の大小と相関性を有している。ここで「結晶子」とは、単結晶とみなせる最大の集まりを意味し、粉末X線回折測定などにより得られた回折強度から、結晶の構造パラメータを精密化する方法により測定が可能である。結晶子径の具体的な値について特に制限はないが、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.55 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.4 \mu\text{m}$ 以下である。かような構成とすることで、活物質の膨張収縮時の変位量をよりいっそう低減することが可能となり、充放電の繰返しに伴う二次粒子の微細化（割れ）の発生が抑制され、サイクル特性のよりいっそうの向上に寄与しうる。なお、結晶子径の値の下限値について特に制限はないが、通常は $0.02 \mu\text{m}$ 以上である。ここで、本明細書において、リチウムニッケル系複合酸化物における $D1$ 、 $D2$ および結晶子径の値は、後述する実施例の欄に記載の手法により測定した値を採用するものとする。

30

40

【0028】

本形態に係る正極活物質のタップ密度は、好ましくは 2.0 g/cm^3 以上であり、より好ましくは 2.3 g/cm^3 以上であり、さらに好ましくは $2.4 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$ である。かような構成とすることで、正極活物質の二次粒子を構成する一次粒子の高い緻密性が十分に確保され、サイクル特性の改善効果も維持されうる。

50

【0029】

また、本形態に係る正極活物質のBET比表面積は、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.3 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $0.3 \sim 0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ である。活物質の比表面積がかような範囲にあることで、活物質の反応面積が確保され、電池の内部抵抗が小さくなることから、電極反応時の分極発生を最小限に抑えることができる。

【0030】

さらに、本形態に係る正極活物質について、粉末X線回折測定により得られる(104)面の回折ピークと(003)面の回折ピークとが、回折ピーク強度比((003)/(104))として 1.28 以上であることが好ましく、より好ましくは $1.35 \sim 2.1$ である。また、回折ピーク積分強度比((003)/(104))としては 1.05 以上であることが好ましく、 1.08 以上であることがより好ましく、さらに好ましくは $1.10 \sim 1.45$ である。これらの規定が好ましいのは以下の理由による。すなわち、リチウムニッケル系複合酸化物は、酸素層の間に Li^+ 層、 Ni^{3+} 層が存在する層状岩塩構造を有している。しかしながら、 Ni^{3+} は Ni^{2+} に還元されやすく、また Ni^{2+} のイオン半径($0.83 \text{ \AA}$)は Li^+ のイオン半径($0.90 \text{ \AA}$)とほぼ等しいため、活物質合成時に生じる Li^+ 欠損部に Ni^{2+} が混入しやすくなる。 Li^+ サイトに Ni^{2+} が混入すると、局所的に電気化学的に不活性な構造ができるとともに、 Li^+ の拡散を妨げるようになる。このため、結晶性の低い活物質を用いた場合には。電池充放電容量の減少や耐久性が低下する可能性がある。この結晶性の高さの指標として、上記の規定が用いられるのである。ここでは、結晶性を定量化する方法として、上述したようにX線回折を用いた結晶構造解析による(003)面と(104)面の回折ピークの強度の比と回折ピークの積分強度の比を用いた。これらのパラメータが上記の規定を満たすことで、結晶内の欠陥が少なくなり、電池充放電容量の減少や耐久性の低下を抑えることができる。なお、このような結晶性のパラメータは、原料、組成や焼成条件などによって制御されうる。

【0031】

本形態に係る正極活物質によれば、充放電サイクルに伴う膨張収縮による構造のゆがみを抑制できるため、温度負荷の高い部分の膨張・収縮による粒子の剥がれが抑制できるものと考えられる。したがって、積層構造型の車載用電池のように長期間使用されることが前提の電池においても、長期間使用による容量の低下が抑制される。

【0032】

本形態に係るNMC複合酸化物などのリチウムニッケル系複合酸化物は、共沈法、スプレードライ法など、種々公知の方法を選択して調製することができる。本形態に係る複合酸化物の調製が容易であることから、共沈法を用いることが好ましい。具体的に、NMC複合酸化物の合成方法としては、例えば、特開2011-105588号(参照により全体として組み入れられる米国特許出願公開第2013/045421号明細書に対応)に記載の方法のように、共沈法によりニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物を製造した後、ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物と、リチウム化合物とを混合して焼成することにより得ることができる。以下、具体的に説明する。

【0033】

複合酸化物の原料化合物、例えば、 Ni 化合物、 Mn 化合物および Co 化合物を、所望の活物質材料の組成となるように水などの適当な溶媒に溶解させる。 Ni 化合物、 Mn 化合物および Co 化合物としては、例えば、当該金属元素の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物などが挙げられる。 Ni 化合物、 Mn 化合物および Co 化合物として具体的には、例えば、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸マンガンなどが挙げられるが、これらに制限されるものではない。この過程で、必要に応じて、さらに所望の活物質の組成になるように、活物質を構成する層状のリチウム金属複合酸化物の一部を置換する金属元素として、例えば、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 W 、 P 、 Al 、 Mg 、 V 、 Ca 、 Sr および Cr 等の少なくとも1種の金属元素を含む化合物をさらに混入させてもよい。

【0034】

上記原料化合物とアルカリ溶液とを用いた中和、沈殿反応により共沈反応を行うことができる。これにより、上記原料化合物に含まれる金属を含有する金属複合水酸化物、金属複合炭酸塩が得られる。アルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液を用いることができるが、中和反応用に水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム又はそれらの混合溶液を用いることが好ましい。加えて、錯体反応用にアンモニア水溶液やアンモニウム塩を用いることが好ましい。

【0035】

中和反応に用いるアルカリ溶液の添加量は、含有する全金属塩の中和分に対して当量比1.0でよいが、pH調整のためにアルカリ過剰分を合わせて添加することが好ましい。

10

【0036】

錯体反応に用いるアンモニア水溶液やアンモニウム塩の添加量は、反応液中のアンモニア濃度が0.01~2.00mol/lの範囲で添加することが好ましい。反応溶液のpHは10.0~13.0の範囲に制御することが好適である。また、反応温度は30℃以上が好ましく、より好ましくは30~60℃である。

【0037】

共沈反応で得られた複合水酸化物は、その後、吸引ろ過し、水洗して、乾燥することが好ましい。なお、共沈反応を行う際の条件（攪拌時間、アルカリ濃度など）を調節することで、複合水酸化物の粒子径を制御することができ、これが最終的に得られる正極活物質の二次粒子の平均粒子径(D2)に影響する。

20

【0038】

次いで、ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物をリチウム化合物と混合して焼成することによりリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト複合酸化物を得ることができる。Li化合物としては、例えば、水酸化リチウムまたはその水和物、過酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム等がある。

【0039】

焼成処理は、1段階であってもよいが、2段階（仮焼成および本焼成）で行うことが好ましい。2段階の焼成により、効率よく複合酸化物を得ることができる。仮焼成条件としては、特に限定されるものではなく、リチウム原料によっても異なるため一義的に規定することは困難である。ここで、特にD1（ひいてはD2/D1）および結晶子径を制御するための因子としては、焼成（2段階の場合には仮焼成および本焼成）時の焼成温度および焼成時間が特に重要であり、これらを以下のような傾向に基づき調節することで、D1（ひいてはD2/D1）および結晶子径を制御することが可能である。すなわち、焼成時間を長くすると、D1および結晶子径は大きくなる。また、焼成温度を高くすると、D1および結晶子径は大きくなる。なお、昇温速度は室温から1~20℃/分であることが好ましい。また、雰囲気は、空気中ないし酸素雰囲気下であることが好ましい。ここで、Li原料に炭酸リチウムを用いて、NMC複合酸化物を合成する場合において、仮焼成温度は、好ましくは500~900℃であり、より好ましくは600~800℃であり、さらに好ましくは650~750℃である。さらに、仮焼成時間は、好ましくは0.5~10時間であり、より好ましくは4~6時間である。一方、本焼成の条件についても特に限定されるものではないが、昇温速度は室温から1~20℃/分であることが好ましい。また、雰囲気は、空気中ないし酸素雰囲気下であることが好ましい。また、Li原料に炭酸リチウムを用いて、NMC複合酸化物を合成する場合において、焼成温度は、好ましくは800~1200℃であり、より好ましくは850~1100℃であり、さらに好ましくは900~1050℃である。さらに、焼成時間は、好ましくは1~20時間であり、より好ましくは8~12時間である。

30

40

【0040】

必要に応じて、活物質材料を構成する層状のリチウム金属複合酸化物の一部を置換する金属元素を微量添加する場合、該方法としては、あらかじめニッケル、コバルト、マンガン酸塩と混合する方法、ニッケル、コバルト、マンガン酸塩と同時に添加する方法、反応

50

途中で反応溶液に添加する方法、Li化合物とともにニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物に添加する方法などいずれの手段を用いても構わない。

【0041】

本発明の複合酸化物は、反応溶液のpH、反応温度、反応濃度、添加速度、攪拌時間などの反応条件を適宜調整することにより製造することができる。

【0042】

本形態に係る正極活物質の一実施形態によれば、上述した第一の形態に係る正極活物質を含むコア部と、前記正極活物質と異なるリチウム含有複合酸化物を含むシェル部と、を有するコア-シェル型の非水電解質二次電池用正極材料が提供される。

【0043】

図1Aは、コア-シェル型正極材料の一実施形態であって、粒子内が異なる活物質材料によりコア-シェル型構造となっている様子を表した活物質粒子の断面模式図である。図1Aおよび図1Bにおいて、1は正極材料のシェル部、2は正極材料のコア部、3は正極材料を示す。かようなコア-シェル構造によって、非水電解質二次電池のサイクル特性がより向上する。本発明者らの研究において、サイクル耐久試験後のNMC複合酸化物の粒子を分析したところ、粒子表層部のみNi価数の低下が確認された。このことから、本発明者らは、粒子表層部においてはNiが不活性化して実質的に充放電に寄与できなくなっている可能性があるとの仮説を設定した。そのうえで、この劣化し易い局所部にNi濃度の低いNMC複合酸化物やNi以外の材料を配置することがサイクル特性のいっそうの向上に繋がると考え、これを実証したのである。

【0044】

コア部は、1層（単層）であってもよいし、2層以上で構成していてもよい。コア部を2層以上で構成する態様には、（1）コア部の表面から中心部に向けて、同心円状に複数積層された構造、（2）コア部の表面から中心部に向けて連続的に含有量が増加するような構造も含まれる。これらの場合には、例えば、各層ごとに材料を変えたり、2種以上の活物質材料の混合比率を変えるなどして、コア部の表面から中心部に向けて容量や出力等の性能が増加ないし減少するように変化（機能傾斜）させることができる。さらに、本発明では、2種以上の材料を用いた造粒技術により製造可能なものが含まれる。例えば、（3）マトリックス材料内に島状に別の材料が点在して配置されてなるような海島構造であってもよい。また（4）コア粒子の半球部分ごとに異なる材料が配置されたような構造

であってもよい。さらに（5）異なる材料からなる微粒子群を寄せ集めて固めて造粒したような二次粒子（凝集）構造であってもよい。さらに、上記（1）～（5）を適当に組み合わせた構造などが挙げられる。製造容易性、材料点数及び製造工数の削減（材料及び製造コストの低減）などの観点からは、1層（単層）で構成するのが望ましい。

【0045】

コア部の形状としては、特に制限されるものではなく、例えば、球状、立方体形状、直方体、楕円球状、針状、板状、角状、柱状、不定形状などが挙げられる。好ましくは球状および楕円球状である。

【0046】

シェル部は、コア部の外側（外層）に形成されてなるものであればよく、1層（単層）であってもよいし、2層以上で構成していてもよい。

【0047】

また、シェル部はコア部全体を被覆する形態に限られず、一部被覆する形態であってもよい（すなわち、シェル部の複合酸化物がコア部の複合酸化物表面に点在するように配置され、コア部表面の一部が露出したままの状態であってもよい）。

【0048】

また、シェル部は、コア部の表面全体を被覆するように層状に配置されていてもよいし（図1A参照）、あるいはコア部の表面全体を多数の微粒子（粉末）を用いて覆う（添着する）ように配置されていてもよい（図1B参照）。

【0049】

シェル部を2層以上で構成する態様には、上記コア部で記載した(1)～(5)の構造が挙げられる。

【0050】

シェル部に含有されるリチウム複合酸化物としては、上述した本発明の第一の形態に係る正極活物質と異なるリチウム含有複合酸化物であれば特に限定されず、具体的には、例えば、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造のマンガン酸リチウム、 LiMnO_2 および Li_2MnO_3 等のマンガン酸リチウム、上述した第一の形態に係る正極活物質とは異なる組成のリチウムニッケル系複合酸化物(例えば、NMC複合酸化物)、 LiCoO_2 などのコバルト酸リチウム、 LiNiO_2 などのニッケル酸リチウム、 LiFeO_2 などのリチウム鉄酸化物、 LiFePO_4 などのリン酸鉄リチウム等が挙げられる。中でも、サイクル特性の観点から、上述した第一の形態に係る正極活物質とは異なる組成のリチウムニッケル系複合酸化物(例えば、NMC複合酸化物)、ニッケル酸リチウム、またはスピネル系マンガン正極活物質であることが好ましく、上述した第一の形態に係る正極活物質とは異なる組成のNMC複合酸化物(好適には、一般式(2): $\text{Li}_{a'} \cdot \text{Ni}_{b'} \cdot \text{Co}_{c'} \cdot \text{Mn}_{d'} \cdot \text{M}_x \cdot \text{O}_2$ (但し、式中、 a' 、 b' 、 c' 、 d' 、 x' は、 $0.9 \leq a' \leq 1.2$ 、 $0 < b' < 1$ 、 $0 < c' \leq 0.5$ 、 $0 < d' \leq 0.5$ 、 $0 \leq x' \leq 0.3$ 、 $b + c + d = 1$ を満たす。MはTi、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Srから選ばれる元素で少なくとも1種類を含む)で表される。)であることがより好ましい。

10

【0051】

さらに、コア部に含まれる正極活物質が、一般式(1)において、 b 、 c および d が、 $0.44 \leq b \leq 0.51$ 、 $0.27 \leq c \leq 0.31$ 、 $0.19 \leq d \leq 0.26$ である複合酸化物であり、シェル部に含まれる複合酸化物が上述した第一の形態に係る正極活物質とは異なる組成のリチウムニッケル系複合酸化物であることが好ましく、上述した第一の形態に係る正極活物質とは異なる組成のNMC複合酸化物であることがより好ましい。

20

【0052】

これらシェル部に含まれる複合酸化物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。シェル部を2層以上で構成する場合には、各層ごとに活物質材料を1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0053】

このようなコア-シェル型構造をとる正極材料にあっては、コア部100重量%に対してシェル部が1～30重量%であることが好ましく、1～15重量%であることがより好ましい。なお、コア-シェル型の構造を有する正極材料は、特開2007-213866号公報に記載の方法により製造することができる。

30

【0054】

本発明のさらに他の形態によれば、上述した本発明の第一の形態に係る正極活物質と、スピネル系マンガン正極活物質とが混合状態で含有されてなる正極材料が提供される。本発明者らは、NMC複合酸化物が低温での高出力放電時の電圧低下が大きく、例えば寒冷地においては車両の出力不足が生じるといった課題があることを見出した。そして、スピネル系マンガン正極活物質と混合することによって、低温での高出力放電時の電圧低下が少なく、例えば、寒冷地においても車両の出力不足が少なくなることを見出したものである。

40

【0055】

上述した第一の形態に係る正極活物質と、スピネル系マンガン正極活物質との混合重量比率は、サイクル特性の観点から、上述した第一の形態に係る正極活物質：スピネル系マンガン正極活物質＝50：50～90：10であることが好ましく、容量、寿命、熱安定性のバランスから、70：30～90：10であることがより好ましい。

【0056】

本発明のさらに他の形態によれば、正極集電体の表面に、上述した本発明の第一の形態に係る正極活物質、コア-シェル型の正極材料、および第一の形態に係る正極活物質とスピネル系マンガン正極活物質とが混合されてなる正極材料からなる群から選択される少な

50

くとも1種を含む正極活物質層が形成されてなる正極が提供される。

【0057】

なお、正極において活物質の役割を果たす他の正極活物質を含んでいてもよいことはもちろんである。ただし、正極活物質層に含まれる正極活物質として機能しうる材料100重量%に対して、上述した本発明の第一の形態に係る正極活物質、コアシェル型の正極材料、および第一の形態に係る正極活物質とスピネル系マンガン正極活物質とが混合されてなる正極材料からなる群から選択される材料の合計含量は80～100重量%であることが好ましく、95～100重量%であることがより好ましく、100重量%であることがさらに好ましい。

【0058】

正極活物質層は活物質の他、必要に応じて、導電助剤、バインダー、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤をさらに含む。

【0059】

正極活物質層中、正極活物質として機能しうる材料の含有量は、85～99.5重量%であることが好ましい。

【0060】

（バインダー）

正極活物質層に用いられるバインダーとしては、特に限定されないが、例えば、以下の材料が挙げられる。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、セルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）およびその塩、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、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）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-HFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-HFP-TEFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-PFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFP-TEFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFMVE-TEFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-CTFE系フッ素ゴム）等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのバインダーは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0061】

正極活物質層中に含まれるバインダー量は、活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは活物質層に対して、0.5～15重量%であり、より好ましくは1～10重量%である。

【0062】

正極活物質層は、必要に応じて、導電助剤、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤をさらに含む。

10

20

30

40

50

【0063】

導電助剤とは、正極活物質層または負極活物質層の導電性を向上させるために配合される添加物をいう。導電助剤としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。活物質層が導電助剤を含むと、活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与しうる。

【0064】

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

【0065】

イオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）系およびポリプロピレンオキシド（PPO）系のポリマーが挙げられる。

【0066】

正極活物質層および後述の負極活物質層中に含まれる成分の配合比は、特に限定されない。配合比は、リチウムイオン二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。各活物質層の厚さについても特に制限はなく、電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。

【0067】

本発明のさらに他の形態によれば、上述した正極と、負極集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極と、セパレータと、を含む発電要素を有する非水電解質二次電池が提供される。

【0068】

以下、非水電解質二次電池の好ましい実施形態として、非水電解質リチウムイオン二次電池について説明するが、以下の実施形態のみには制限されない。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

【0069】

図2は、扁平型（積層型）の双極型ではない非水電解質リチウムイオン二次電池（以下、単に「積層型電池」ともいう）の基本構成を模式的に表した断面概略図である。図2に示すように、本実施形態の積層型電池10は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素21が、外装体である電池外装材29の内部に封止された構造を有する。ここで、発電要素21は、正極と、セパレータ17と、負極とを積層した構成を有している。なお、セパレータ17は、非水電解質（例えば、液体電解質）を内蔵している。正極は、正極集電体12の両面に正極活物質層15が配置された構造を有する。負極は、負極集電体11の両面に負極活物質層13が配置された構造を有する。具体的には、1つの正極活物質層15とこれに隣接する負極活物質層13とが、セパレータ17を介して対向するようにして、負極、電解質層および正極がこの順に積層されている。これにより、隣接する正極、電解質層および負極は、1つの単電池層19を構成する。したがって、図2に示す積層型電池10は、単電池層19が複数積層されることで、電氣的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。

【0070】

なお、発電要素21の両最外層に位置する最外層正極集電体には、いずれも片面のみに負極活物質層13が配置されているが、両面に活物質層が設けられてもよい。すなわち、片面にのみ活物質層を設けた最外層専用の集電体とするのではなく、両面に活物質層がある集電体をそのまま最外層の集電体として用いてもよい。また、図2とは正極および負極の配置を逆にすることで、発電要素21の両最外層に最外層正極集電体が位置するようにし、該最外層正極集電体の片面または両面に正極活物質層が配置されているようにしてもよい。

【0071】

正極集電体 1 2 および負極集電体 1 1 は、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板（タブ） 2 7 および負極集電板（タブ） 2 5 がそれぞれ取り付けられ、電池外装材 2 9 の端部に挟まれるようにして電池外装材 2 9 の外部に導出される構造を有している。正極集電板 2 7 および負極集電板 2 5 はそれぞれ、必要に応じて正極リードおよび負極リード（図示せず）を介して、各電極の正極集電体 1 2 および負極集電体 1 1 に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられていてもよい。

【0072】

なお、図 2 では、扁平型（積層型）の双極型ではない積層型電池を示したが、集電体の一方の面に電氣的に結合した正極活物質層と、集電体の反対側の面に電氣的に結合した負極活物質層と、を有する双極型電極を含む双極型電池であってもよい。この場合、一の集電体が正極集電体および負極集電体を兼ねることとなる。

【0073】

以下、各部材について、さらに詳細に説明する。

【0074】

〔負極活物質層〕

負極活物質層は活物質を含み、必要に応じて、導電助剤、バインダー、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤をさらに含む。導電助剤、バインダー、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩などのその他の添加剤については、上記正極活物質層の欄で述べたものと同様である。

【0075】

負極活物質層においては、少なくとも水系バインダーを含むことが好ましい。水系バインダーは、結着力が高い。また、原料としての水の調達が容易であることに加え、乾燥時に発生するのは水蒸気であるため、製造ラインへの設備投資が大幅に抑制でき、環境負荷の低減を図ることができるという利点がある。

【0076】

水系バインダーとは水を溶媒もしくは分散媒体とするバインダーをいい、具体的には熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー、水溶性高分子など、またはこれらの混合物が該当する。ここで、水を分散媒体とするバインダーとは、ラテックスまたはエマルジョンと表現される全てを含み、水と乳化または水に懸濁したポリマーを指し、例えば自己乳化するような系で乳化重合したポリマーラテックス類が挙げられる。

【0077】

水系バインダーとしては、具体的にはスチレン系高分子（スチレンーブタジエンゴム、スチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンーアクリル共重合体等）、アクリロニトリルーブタジエンゴム、メタクリル酸メチルーブタジエンゴム、（メタ）アクリル系高分子（ポリエチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリメチルメタクリレート（メタクリル酸メチルゴム）、ポリプロピルメタクリレート、ポリイソプロピルアクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヘキシルアクリレート、ポリヘキシルメタクリレート、ポリエチルヘキシルアクリレート、ポリエチルヘキシルメタクリレート、ポリラウリルアクリレート、ポリラウリルメタクリレート等）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリブタジエン、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、エチレンープロピレンージエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂；ポリビニルアルコール（平均重合度は、好適には 200～4000、より好適には、1000～3000、ケン化度は好適には 80 モル%以上、より好適には 90 モル%以上）およびその変性体（エチレン／酢酸ビニル＝2／98～30／70 モル比の共重合体の酢酸ビニル単位のうちの 1～80 モル%ケン化物、ポリ

ビニルアルコールの1～50モル%部分アセタール化物等)、デンプンおよびその変性体(酸化デンプン、リン酸エステル化デンプン、カチオン化デンプン等)、セルロース誘導体(カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの塩等)、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸(塩)、ポリエチレングリコール、(メタ)アクリルアミドおよび/または(メタ)アクリル酸塩の共重合体[(メタ)アクリルアミド重合体、(メタ)アクリルアミド-(メタ)アクリル酸塩共重合体、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1～4)エステル-(メタ)アクリル酸塩共重合体など]、スチレン-マレイン酸塩共重合体、ポリアクリルアミドのマンニヒ変性体、ホルマリン縮合型樹脂(尿素-ホルマリン樹脂、メラミン-ホルマリン樹脂等)、ポリアミドポリアミンもしくはジアルキルアミン-エピクロルヒドリン共重合体、ポリエチレンイミン、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白、並びにガラクトンマンナン誘導体等の水溶性高分子などが挙げられる。これらの水系バインダーは1種単独で用いてもよいし、2種以上併用して用いてもよい。

【0078】

上記水系バインダーは、結着性の観点から、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル-ブタジエンゴム、およびメタクリル酸メチルゴムからなる群から選択される少なくとも1つのゴム系バインダーを含むことが好ましい。さらに、結着性が良好であることから、水系バインダーはスチレン-ブタジエンゴムを含むことが好ましい。

【0079】

水系バインダーとしてスチレン-ブタジエンゴムを用いる場合、塗工性向上の観点から、上記水溶性高分子を併用することが好ましい。スチレン-ブタジエンゴムと併用することが好適な水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびその変性体、デンプンおよびその変性体、セルロース誘導体(カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびこれらの塩等)、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸(塩)、またはポリエチレングリコールが挙げられる。中でも、バインダーとして、スチレン-ブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロース(塩)とを組み合わせることが好ましい。スチレン-ブタジエンゴムと、水溶性高分子との含有重量比は、特に制限されるものではないが、スチレン-ブタジエンゴム：水溶性高分子=1：0.1～10であることが好ましく、1：0.5～2であることがより好ましい。

【0080】

負極活物質層に用いられるバインダーのうち、水系バインダーの含有量は80～100重量%であることが好ましく、90～100重量%であることが好ましく、100重量%であることが好ましい。

【0081】

負極活物質としては、例えば、グラファイト(黒鉛)、ソフトカーボン、ハードカーボン等の炭素材料、リチウム-遷移金属複合酸化物(例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、金属材料、リチウム合金系負極材料などが挙げられる。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、炭素材料またはリチウム-遷移金属複合酸化物が、負極活物質として用いられる。なお、上記以外の負極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

【0082】

負極活物質の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは1～100 μm 、より好ましくは1～20 μm である。

【0083】

[セパレータ(電解質層)]

セパレータは、電解質を保持して正極と負極との間のリチウムイオン伝導性を確保する機能、および正極と負極との間の隔壁としての機能を有する。

【0084】

セパレータの形態としては、例えば、上記電解質を吸収保持するポリマーや繊維からな

10

20

30

40

50

る多孔性シートのセパレータや不織布セパレータ等を挙げることができる。

【0085】

ポリマーないし繊維からなる多孔性シートのセパレータとしては、例えば、微多孔質（微多孔膜）を用いることができる。該ポリマーないし繊維からなる多孔性シートの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン；これらを複数積層した積層体（例えば、PP/PE/PPの3層構造をした積層体など）、ポリイミド、アラミド、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）等の炭化水素系樹脂、ガラス繊維などからなる微多孔質（微多孔膜）セパレータが挙げられる。

【0086】

微多孔質（微多孔膜）セパレータの厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできない。1例を示せば、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）、燃料電池自動車（FCV）などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、単層あるいは多層で4～60 μmであることが望ましい。前記微多孔質（微多孔膜）セパレータの微細孔径は、最大で1 μm以下（通常、数十nm程度の孔径である）であることが望ましい。

【0087】

不織布セパレータとしては、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル；PP、PEなどのポリオレフィン；ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを、単独または混合して用いる。また、不織布のかさ密度は、含浸させた電解質により十分な電池特性が得られるものであればよく、特に制限されるべきものではない。さらに、不織布セパレータの厚さは、電解質層と同じであればよく、好ましくは5～200 μmであり、特に好ましくは10～100 μmである。

【0088】

また、上述したように、セパレータは、電解質を含む。電解質としては、かような機能を発揮できるものであれば特に制限されないが、液体電解質またはゲルポリマー電解質が用いられる。ゲルポリマー電解質を用いることにより、電極間距離の安定化が図られ、分極の発生が抑制され、耐久性（サイクル特性）が向上する。

【0089】

液体電解質は、リチウムイオンのキャリアとしての機能を有する。電解液層を構成する液体電解質は、可塑剤である有機溶媒に支持塩であるリチウム塩が溶解した形態を有する。用いられる有機溶媒としては、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）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類が例示される。また、リチウム塩としては、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiCF_3SO_3 等の電極の活物質層に添加されうる化合物が同様に採用されうる。液体電解質は、上述した成分以外の添加剤をさらに含んでもよい。かような化合物の具体例としては、例えば、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、ジフェニルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1,2-ジビニルエチレンカーボネート、1-メチル-1-ビニルエチレンカーボネート、1-メチル-2-ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-1-ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-2-ビニルエチレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、ビニルオキシメチルエチレンカーボネート、アリルオキシメチルエチレンカーボネート、アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、メタクリルオキシメチルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、プロパルギルエチレンカーボネート、エチニルオキシメチルエチレンカーボネート、プロパルギルオキシエチレンカーボネート、メチレンエチレンカーボネート、1,1-ジメチル-2-メチレンエチレンカーボネートなどが挙げられる。なかでも、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ビニルエ

10

20

30

40

50

チレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートがより好ましい。これらの環式炭酸エステルは、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0090】

ゲルポリマー電解質は、イオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマー（ホストポリマー）に、上記の液体電解質が注入されてなる構成を有する。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、各層間のイオン伝導性を遮断することで容易になる点で優れている。マトリックスポリマー（ホストポリマー）として用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）、ポリ（メチルメタクリレート（PMMA）およびこれらの共重合体等が挙げられる。

10

【0091】

ゲル電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現しうる。架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー（例えば、PEOやPPO）に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。

【0092】

また、セパレータとしては多孔質基体に耐熱絶縁層が積層されたセパレータ（耐熱絶縁層付セパレータ）であることが好ましい。耐熱絶縁層は、無機粒子およびバインダーを含むセラミック層である。耐熱絶縁層付セパレータは融点または熱軟化点が150℃以上、好ましくは200℃以上である耐熱性の高いものを用いる。耐熱絶縁層を有することによって、温度上昇の際に増大するセパレータの内部応力が緩和されるため熱収縮抑制効果が得られうる。その結果、電池の電極間ショートの誘発を防ぐことができるため、温度上昇による性能低下が起こりにくい電池構成になる。また、耐熱絶縁層を有することによって、耐熱絶縁層付セパレータの機械的強度が向上し、セパレータの破膜が起こりにくい。さらに、熱収縮抑制効果および機械的強度の高さから、電池の製造工程でセパレータがカールしにくくなる。

20

【0093】

耐熱絶縁層における無機粒子は、耐熱絶縁層の機械的強度や熱収縮抑制効果に寄与する。無機粒子として使用される材料は特に制限されない。例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタンの酸化物（SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂）、水酸化物、および窒化物、ならびにこれらの複合体が挙げられる。これらの無機粒子は、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、マイカなどの鉱物資源由来のものであってもよいし、人工的に製造されたものであってもよい。また、これらの無機粒子は1種のみが単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。これらのうち、コストの観点から、シリカ（SiO₂）またはアルミナ（Al₂O₃）を用いることが好ましく、アルミナ（Al₂O₃）を用いることがより好ましい。

30

【0094】

耐熱性粒子の目付けは、特に限定されるものではないが、5～15 g/m²であることが好ましい。この範囲であれば、十分なイオン伝導性が得られ、また、耐熱強度を維持する点で好ましい。

40

【0095】

耐熱絶縁層におけるバインダーは、無機粒子どうしや、無機粒子と樹脂多孔質基体層とを接着させる役割を有する。当該バインダーによって、耐熱絶縁層が安定に形成され、また多孔質基体層および耐熱絶縁層の間の剥離を防止される。

【0096】

耐熱絶縁層に使用されるバインダーは、特に制限はなく、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリアクリロニトリル、セルロース、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、イソプレンゴム、ブタジエ

50

ンゴム、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリフッ化ビニル（P V F）、アクリル酸メチルなどの化合物がバインダーとして用いられうる。このうち、カルボキシメチルセルロース（C M C）、アクリル酸メチル、またはポリフッ化ビニリデン（P V D F）を用いることが好ましい。これらの化合物は、1 種のみが単独で使用されてもよいし、2 種以上が併用されてもよい。

【0097】

耐熱絶縁層におけるバインダーの含有量は、耐熱絶縁層 1 0 0 重量%に対して、2 ~ 2 0 重量%であることが好ましい。バインダーの含有量が 2 重量%以上であると、耐熱絶縁層と多孔質基体層との間の剥離強度を高めることができ、セパレータの耐振動性を向上させることができる。一方、バインダーの含有量が 2 0 重量%以下であると、無機粒子の隙間が適度に保たれるため、十分なリチウムイオン伝導性を確保することができる。

10

【0098】

耐熱絶縁層付セパレータの熱収縮率は、1 5 0 °C、2 g f / c m ² 条件下、1 時間保持後に M D、T D とともに 1 0 % 以下であることが好ましい。このような耐熱性の高い材質を用いることで、正極発熱量が高くなり電池内部温度が 1 5 0 °C に達してもセパレータの収縮を有効に防止することができる。その結果、電池の電極間ショートのを誘発を防ぐことができるため、温度上昇による性能低下が起こりにくい電池構成になる。

【0099】

[集電体]

集電体を構成する材料に特に制限はないが、好適には金属が用いられる。

20

【0100】

具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅、その他合金等などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材、またはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく用いられうる。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅が好ましい。

【0101】

集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定される。例えば、高エネルギー密度が要求される大型の電池に用いられるのであれば、面積の大きな集電体が用いられる。集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は 1 ~ 1 0 0 μ m 程度である。

30

【0102】

[正極集電板および負極集電板]

集電板（2 5、2 7）を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（S U S）、これらの合金等の金属材料が好ましい。軽量、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム、銅であり、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極集電板 2 7 と負極集電板 2 5 とでは、同一の材料が用いられてもよいし、異なる材料が用いられてもよい。

40

【0103】

[正極リードおよび負極リード]

また、図示は省略するが、集電体 1 1 と集電板（2 5、2 7）との間を正極リードや負極リードを介して電氣的に接続してもよい。正極および負極リードの構成材料としては、公知のリチウムイオン二次電池において用いられる材料が同様に採用されうる。なお、外装から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。

【0104】

50

〔電池外装体〕

電池外装体 29 としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルムを用いた袋状のケースが用いられうる。該ラミネートフィルムには、例えば、PP、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる 3 層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。高出力化や冷却性能に優れ、EV、HEV 用の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、ラミネートフィルムが望ましい。また、外部から掛かる発電要素への群圧を容易に調整することができ、所望の電解液層厚みへと調整容易であることから、外装体はアルミネートラミネートがより好ましい。

【0105】

10

〔セルサイズ〕

図 3 は、二次電池の代表的な実施形態である扁平なリチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

【0106】

図 3 に示すように、扁平なリチウムイオン二次電池 50 では、長方形の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極タブ 58、負極タブ 59 が引き出されている。発電要素 57 は、リチウムイオン二次電池 50 の電池外装材 52 によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素 57 は、正極タブ 58 および負極タブ 59 を外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素 57 は、先に説明した図 2 に示すリチウムイオン二次電池 10 の発電要素 21 に相当するものである。発電要素 57 は、正極（正極活物質層）15、電解質層 17 および負極（負極活物質層）13 で構成される単電池層（単セル）19 が複数積層されたものである。

20

【0107】

なお、上記リチウムイオン二次電池は、積層型の扁平な形状のものに制限されるものではない。巻回型のリチウムイオン二次電池では、円筒型形状のものであってもよいし、こうした円筒型形状のものを変形させて、長方形の扁平な形状にしたようなものであってもよいなど、特に制限されるものではない。上記円筒型の形状のものでは、その外装材に、ラミネートフィルムを用いてもよいし、従来の円筒缶（金属缶）を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。好ましくは、発電要素がアルミニウムラミネートフィルムで外装される。当該形態により、軽量化が達成されうる。

30

【0108】

また、図 3 に示すタブ 58、59 の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極タブ 58 と負極タブ 59 とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極タブ 58 と負極タブ 59 をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出しようにしてもよいなど、図 3 に示すものに制限されるものではない。また、巻回型のリチウムイオン電池では、タブに変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

【0109】

一般的な電気自動車では、電池格納スペースが 170 L 程度である。このスペースにセルおよび充放電制御機器等の補機を格納するため、通常セルの格納スペース効率は 50 % 程度となる。この空間へのセルの積載効率が電気自動車の航続距離を支配する因子となる。単セルのサイズが小さくなると上記積載効率が損なわれるため、航続距離を確保できなくなる。

40

【0110】

したがって、本発明において、発電要素を外装体で覆った電池構造体は大型であることが好ましい。具体的には、ラミネートセル電池の短辺の長さが 100 mm 以上であることが好ましい。かような大型の電池は、車両用途に用いることができる。ここで、ラミネートセル電池の短辺の長さとは、最も長さが短い辺を指す。短辺の長さの上限は特に限定されるものではないが、通常 400 mm 以下である。

【0111】

〔体積エネルギー密度および定格放電容量〕

50

一般的な電気自動車では、一回の充電による走行距離（航続距離）は100kmが市場要求である。かような航続距離を考慮すると、電池の体積エネルギー密度は157Wh/L以上であることが好ましく、かつ定格容量は20Wh以上であることが好ましい。

【0112】

また、電極の物理的な大きさの観点とは異なる、大型化電池の観点として、電池面積や電池容量の関係から電池の大型化を規定することもできる。例えば、扁平積層型ラミネート電池の場合には、定格容量に対する電池面積（電池外装体まで含めた電池の投影面積）の比の値が $5\text{ cm}^2/\text{Ah}$ 以上であり、かつ、定格容量が3Ah以上である電池においては、単位容量当たりの電池面積が大きいと、活物質の膨張収縮に伴う結晶構造の崩壊等に起因する電池特性（サイクル特性）の低下の問題がよりいっそう顕在化しやすい。したがって、本形態に係る非水電解質二次電池は、上述したような大型化された電池であることが、本発明の作用効果の発現によるメリットがより大きいという点で、好ましい。さらに、矩形状の電極のアスペクト比は1～3であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。なお、電極のアスペクト比は矩形状の正極活物質層の縦横比として定義される。アスペクト比をかような範囲とすることで、車両要求性能と搭載スペースを両立できるという利点がある。

10

【0113】

〔組電池〕

組電池は、電池を複数個接続して構成した物である。詳しくは少なくとも2つ以上用いて、直列化あるいは並列化あるいはその両方で構成されるものである。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。

20

【0114】

電池が複数、直列にまたは並列に接続して装脱着可能な小型の組電池を形成することもできる。そして、この装脱着可能な小型の組電池をさらに複数、直列に又は並列に接続して、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に適した大容量、大出力を持つ組電池を形成することもできる。何個の電池を接続して組電池を作製するか、また、何段の小型組電池を積層して大容量の組電池を作製するかは、搭載される車両（電気自動車）の電池容量や出力に応じて決めればよい。

【0115】

〔車両〕

本発明の非水電解質二次電池は、長期使用しても放電容量が維持され、サイクル特性が良好である。さらに、体積エネルギー密度が高い。電気自動車やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車などの車両用途においては、電気・携帯電子機器用途と比較して、高容量、大型化が求められるとともに、長寿命化が必要となる。したがって、上記非水電解質二次電池は、車両用の電源として、例えば、車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。

30

【0116】

具体的には、電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を車両に搭載することができる。本発明では、長期信頼性および出力特性に優れた高寿命の電池を構成することから、こうした電池を搭載するとEV走行距離の長いプラグインハイブリッド電気自動車や、一充電走行距離の長い電気自動車を構成できる。電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を、例えば、自動車ならばハイブリッド車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車など）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）に用いることにより高寿命で信頼性の高い自動車となるからである。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、他の車両、例えば、電車などの移動体の各種電源であっても適用は可能であるし、無停電電源装置などの載置用電源として利用することも可能である。

40

【実施例】

【0117】

以下、実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例の

50

みに何ら限定されるわけではない。

【0118】

[実施例1]

(1) 正極活物質の作製

硫酸ニッケル、硫酸コバルト、および硫酸マンガンを溶解した水溶液 (1 mol/L) に、60℃にて水酸化ナトリウムおよびアンモニアを連続的に供給してpHを11.3に調整し、共沈法によりニッケルとマンガンとコバルトとが50:30:20のモル比で固溶してなる金属複合水酸化物を作製した。

【0119】

この金属複合水酸化物と炭酸リチウムを、Li以外の金属 (Ni、Co、Mn) の合計のモル数とLiのモル数の比が1:1となるように秤量した後、十分混合し、昇温速度5℃/minで昇温し、空気雰囲気中で900℃、2時間仮焼成した後、昇温速度3℃/minで昇温し、920℃で10時間本焼成し、室温まで冷却してNMC複合酸化物 (Li_{0.50}Mn_{0.30}Co_{0.20}O₂) を得た。

【0120】

得られたNMC複合酸化物について、一次粒子の平均粒子径 (D1)、二次粒子の平均粒子径 (D2) および結晶子径を測定し、D1およびD2の値からD2/D1を計算により算出した。なお、D1およびD2の測定は、FIB (集束イオンビーム; Focused Ion Beam) を用いて、得られたNMC複合酸化物の断面を切り出し、走査型イオン顕微鏡 (SIM) を用いてその断面の画像を撮影することによって測定した。なお、D1については200個以上の一次粒子を抽出してそれらの長軸方向の径の平均値として算出し、D2については50個以上の二次粒子を抽出してそれらの長軸方向の径の平均値として算出した。さらに、結晶子径については、粉末X線回折測定により得られる回折ピーク強度から結晶子径を算出する、リートベルト法により測定した。

【0121】

また、得られたNMC複合酸化物について、タップ密度、BET比表面積、および、粉末X線回折測定による (104) 面のピーク強度 (I (104)) と (003) 面のピーク強度 (I (003)) とのピーク強度比 (I (003)/I (104)) を算出した。なお、タップ密度は試料粉体を10mLのガラス製メスシリンダーに入れ、200回タップした後の粉体充填密度として測定した。また、BET比表面積は、AMS8000型全自動粉体比表面積測定装置 (大倉理研製) を用い、吸着ガスに窒素、キャリアガスにヘリウムを使用し、連続流動法によるBET1点式法測定を行った。具体的には、粉体試料を混合ガスにより150℃の温度で加熱脱気し、次いで液体窒素温度まで冷却して窒素/ヘリウム混合ガスを吸着させた後、これを水により室温まで加温して吸着された窒素ガスを脱着させ、その量を熱伝導検出器によって検出し、これから試料の比表面積を算出した。さらに、ピーク強度比 (I (003)/I (104)) をおよび上述した結晶子径を算出するための粉末X線回折測定には、Cu-Kα線を用いたX線回折装置 (理学製) を使用し、Fundamental Parameterを採用して解析を行った。回折角2θ=15~120°の範囲より得られたX線回折パターンを用いて、解析用ソフトウェアTopas Version 3を用いて解析を行った。結晶構造は、空間群R-3mの六方晶に帰属され、その3aサイトにLi、3bサイトにM (Ni、Co、Mn、Alなど)、そして過剰なLi分x、そして6cサイトにOが占有されていると仮定し、結晶子径 (Gauss) および結晶歪み (Gauss) を求めた。なお、等方性温度因子 (Beq: isotropic temperature factor) を1と仮定し、Rwp<10.0、GOF<1.3まで精密化を行った。精密化の手順としては、Beq=1に固定し、酸素のz座標および席占有率、結晶子径 (Gauss) および、各サイト間の結合距離を変数とした状態で、各変数が変動しなくなるまで繰り返し行った。

【0122】

(2) 正極の作成

(1) で得られた正極活物質を90重量%、導電助剤としてケッチェンブラック (平均

粒子径：300 nm）5重量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）5重量%、およびスラリー粘度調整溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量混合して、正極活物質スラリーを調製し、得られた正極活物質スラリーを集電体であるアルミニウム箔（厚さ：20 μm ）に塗布し、120 $^{\circ}\text{C}$ で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形して、正極活物質層の片面塗工量18 mg / cm^2 の正極を作製した。

【0123】

（3）コインセルの作製

次に、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、上記（2）で得られた正極を直径14 mmの円盤形状に打ち抜き、コインセル用の正極とした。負極としては、金属リチウムを直径15 mmの円盤形状に打ち抜いたものを用いた。また、電解液としては、1.0 M LiPF_6 をエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）との混合溶媒（体積比1:1）に溶解した溶液を準備した。正極と負極とを、セパレータ（材質：ポリプロピレン、厚さ：25 μm ）を介して積層し、コインセル容器内に入れ、電解液を注入し、上蓋をすることにより評価用コインセルを作製した。作製した電池は24時間放置し、開回路電圧（OCV：Open Circuit Voltage）が安定した後、正極に対する電流密度を0.2 mA / cm^2 としてカットオフ電圧4.25 Vまで充電して初期充電容量とし、1時間の休止後カットオフ電圧3.0 Vまで放電したときの容量を初期放電容量とした。さらに、この充放電サイクルを200回繰り返した後の容量維持率を求め、サイクル耐久性として評価した。各物性評価、電池評価の結果を下記の表1に示す。なお、得られたコインセルに対して4.25 V充電状態でコインセルを解体し、当該正極の示差熱分析（DSC）を行った結果、発熱開始温度は292 $^{\circ}\text{C}$ であった。

【0124】

〔実施例2〕

本焼成の条件を930 $^{\circ}\text{C}$ 、12時間としたこと以外は、上述した実施例1と同様の手法によりNMC複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ ）を合成し、コインセルを作製して、各物性評価および電池評価を実施した。結果を下記の表1に示す。

【0125】

〔実施例3〕

本焼成の条件を935 $^{\circ}\text{C}$ 、12時間としたこと以外は、上述した実施例1と同様の手法によりNMC複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ ）を合成し、コインセルを作製して、各物性評価および電池評価を実施した。結果を下記の表1に示す。

【0126】

〔実施例4〕

本焼成の条件を940 $^{\circ}\text{C}$ 、12時間としたこと以外は、上述した実施例1と同様の手法によりNMC複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ ）を合成し、コインセルを作製して、各物性評価および電池評価を実施した。結果を下記の表1に示す。

【0127】

〔実施例5〕

本焼成の条件を940 $^{\circ}\text{C}$ 、15時間としたこと以外は、上述した実施例1と同様の手法によりNMC複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ ）を合成し、コインセルを作製して、各物性評価および電池評価を実施した。結果を下記の表1に示す。

【0128】

〔実施例6〕

本焼成の条件を950 $^{\circ}\text{C}$ 、12時間としたこと以外は、上述した実施例1と同様の手法によりNMC複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ ）を合成し、コインセルを作製して、各物性評価および電池評価を実施した。結果を下記の表1に示す

。

【0129】

〔実施例7〕

本焼成の条件を980℃、12時間としたこと以外は、上述した実施例1と同様の手法によりNMC複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$) を合成し、コインセルを作製して、各物性評価および電池評価を実施した。結果を下記の表1に示す。

。

【0130】

〔比較例1〕

本焼成の条件を1000℃、10時間としたこと以外は、上述した実施例1と同様の手法によりNMC複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$) を合成し、コインセルを作製して、各物性評価および電池評価を実施した。結果を下記の表1に示す。

10

【0131】

〔比較例2〕

本焼成の条件を1000℃、20時間としたこと以外は、上述した実施例1と同様の手法によりNMC複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$) を合成し、コインセルを作製して、各物性評価および電池評価を実施した。結果を下記の表1に示す。

【0132】

20

【表 1】

	NMC 複合酸化物 製造仮焼成条件		NMC 複合酸化物 製造本焼成条件		一次粒子 平均粒子径 D1(μm)	二次粒子 平均粒子径 D2(μm)	D2/D1	結晶子径 μm	タツブ 密度 g/cm ³	BET 比表面積 m ² /g	I(003)/I(104)		初期放電 容量 mAh/g	200 サイクル後 容量維持率 %
	温度	時間	温度	時間							ピーク強度比	積分強度比		
実施例 1	900	2	920	10	0.25	8.5	33.5	0.10	2.65	0.23	1.70	1.16	167	97.1
実施例 2	900	2	930	12	0.29	8.4	28.7	0.15	2.63	0.26	1.70	1.16	167	95.6
実施例 3	900	2	935	12	0.36	5.8	16.2	0.27	2.32	0.48	1.62	1.14	167	92.1
実施例 4	900	2	940	12	0.48	7.8	16.2	0.35	2.33	0.66	1.62	1.14	167	92.5
実施例 5	900	2	940	15	0.49	5.8	11.7	0.37	2.19	0.40	1.28	1.08	165	77.3
実施例 6	900	2	950	12	0.62	7.4	12.0	0.66	2.09	0.55	1.43	1.16	166	88.4
実施例 7	900	2	980	12	0.90	12.5	13.9	0.95	2.22	0.27	1.37	1.14	160	85.3
比較例 1	900	2	1000	10	1.1	5.3	4.8	1.15	2.01	0.52	1.51	1.14	157	72.1
比較例 2	900	2	1000	20	2.3	16.4	7.1	2.10	2.15	0.25	1.62	1.14	153	75.3

【0133】

以上の結果から、本発明に係る正極活物質を用いた実施例 1～7 では、比較例 1～2 と比べて、200 サイクル後の容量維持率が高いことから、サイクル耐久性に優れるものであることがわかる。

10

20

30

40

50

【0134】

[実施例8]

電解二酸化マンガン、水酸化アルミニウムを混合し、750℃で熱処理し、三二酸化マンガンとした後、 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Al})$ モル比が0.55となるように炭酸リチウムを加えて混合し、850℃で20時間焼成してスピネルマンガン酸リチウムを得た。

【0135】

次に、実施例1と同様に作製したNMC複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$) 100重量%に対して、重量百分率が5重量%となるように上記スピネルマンガン酸リチウムを混合し、粉碎機を用いて1時間機械的処理を行った。その後、再度空気雰囲気下、920℃で10時間焼成して、核(コア)となる $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ の二次粒子表面にスピネルマンガン酸リチウムが5重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物を正極活物質として用いて実施例1と同様に評価用コインセルを作製して、200サイクル後の容量維持率を求め、サイクル耐久性として評価した。結果を下記の表2に示す。なお、得られたコインセルに対して4.25V充電状態でコインセルを解体し、当該正極の示差熱分析(DSC)を行った結果、発熱開始温度は305℃であった。

10

【0136】

[実施例9]

硫酸ニッケル、硫酸コバルトおよび硫酸マンガンを溶解した水溶液に水酸化ナトリウムおよびアンモニアを供給し、共沈法によりニッケル、コバルトおよびマンガンのモル比が1/3:1/3:1/3で固溶してなる金属複合水酸化物を調製した。この金属複合水酸化物と炭酸リチウムとを、Li以外の金属(Ni、Co、Mn)の合計モル数とLiのモル数との比が1:1となるように秤量した後、これらを十分混合し、昇温速度5℃/minで昇温し、空気雰囲気下、920℃で10時間焼成し、室温まで冷却した。次に、実施例1と同様に作製したNMC複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$) 100重量%に対して、重量百分率が5重量%となるように $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を混合し、粉碎機を用いて30分間機械的処理を行った。その後、再度空気雰囲気下、930℃で10時間焼成し、核(コア)となる $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ の二次粒子表面に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ が5重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物を正極活物質として用いて実施例1と同様に評価用コインセルを作製して、200サイクル後の容量維持率を求め、サイクル耐久性として評価した。結果を下記の表2に示す。なお、得られたコインセルに対して4.25V充電状態でコインセルを解体し、当該正極の示差熱分析(DSC)を行った結果、発熱開始温度は295℃であった。

20

30

【0137】

【表 2】

	コアシェル正極材料			初期 放電容量 mAh/g	200 サイクル後 容量維持率 %	DSC 発熱開始 温度 °C
	コア材料	シェル材料	シェル添加量 (重量% vs.コア)			
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	—	—	167	97.1	292
実施例 8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	スピネル マンガン酸 リチウム	5	161	96.8	305
実施例 9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	5	164	97.8	295

【0138】

以上の結果から、本発明に係る正極活物質からなるコアの周囲にスピネルマンガン酸リチウムまたは $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ からなるシェルが形成されてなるコアシェル型正極材料を用いた実施例8および実施例9では、200サイクル後の容量維持率が実施例1よりも高いことから、サイクル耐久性がよりいっそう優れるものである

10

20

30

40

50

ことがわかる。また、DSC発熱開始温度も実施例1と比べて上昇していることから、熱安定性にも優れた効果を発揮しうるものであることがわかる。

【0139】

[実施例10]

実施例1と同様に作製したNMC複合酸化物($\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$)と、実施例8と同様に作製したスピネルマンガン酸リチウムとの混合物を正極活物質として用いた。この際、上記活物質の混合比は、90:10(NMC複合酸化物:スピネルマンガン酸リチウムの重量比)であった。このこと以外は実施例1と同様に評価用コインセルを作製して、200サイクル後の容量維持率を求め、サイクル耐久性として評価した。また、得られたコインセルについて-20℃の温度条件の下、上限電圧4.25Vの定電流0.4mA/cm²で充電した後、放電終止電圧3.0Vまでの定電流放電を行った。その後、同じコインセルについて電流4.0mA/cm²の条件で定電流充電を行い、放電終止電圧3.0Vまでの定電流放電を行った。そして、電流0.4mA/cm²の条件で充放電を行ったときの容量に対する電流4.0mA/cm²の条件で充放電を行ったときの容量の割合を算出して、低温負荷特性(-20℃出力特性)として評価した。これらの結果を下記の表3に示す。

10

【0140】

[実施例11]

NMC複合酸化物($\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$)とスピネルマンガン酸リチウムとの混合物における混合比を70:30(NMC複合酸化物:スピネルマンガン酸リチウムの重量比)としたこと以外は実施例10と同様に評価用コインセルを作製して、200サイクル後の容量維持率を求め、サイクル耐久性として評価した。また、上記と同様にして低温負荷特性(-20℃出力特性)を評価した。これらの結果を下記の表3に示す。

20

【0141】

[実施例12]

NMC複合酸化物($\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$)とスピネルマンガン酸リチウムとの混合物における混合比を30:70(NMC複合酸化物:スピネルマンガン酸リチウムの重量比)としたこと以外は実施例10と同様に評価用コインセルを作製して、200サイクル後の容量維持率を求め、サイクル耐久性として評価した。また、上記と同様にして低温負荷特性(-20℃出力特性)を評価した。これらの結果を下記の表3に示す。

30

【0142】

【表 3】

	活物質混合重量比率(重量%)		初期 放電容量 mAh/g	200 サイクル後 容量維持率 %	-20℃ 出力特性 4.0mA/cm ² 容量 / 0.4mA/cm ² 容量
	NMC 複合酸化物	スピネル マンガン酸 リチウム			
実施例 1	100	0	167	97.1	0.62
実施例 10	90	10	160	94.6	0.74
実施例 11	70	30	147	91.6	0.89
実施例 12	30	70	120	82.5	0.98

【0143】

以上の結果から、本発明に係る正極活物質とスピネルマンガン酸リチウムとが混合されてなる正極材料を用いた実施例10～12では、200サイクル後の容量維持率は実施例1よりも若干低下するものの、-20℃出力特性が向上している。このことから、低温での高出力放電時の電圧低下が少なく、例えば、寒冷地においても車両の出力不足が生じにくいものであることがわかる。

【0144】

[実施例13]

無機粒子であるアルミナ粒子（BET比表面積：5m²/g、平均粒子径2μm）95質量部およびバインダーであるカルボキシメチルセルロース（バインダー質量あたりの含

10

20

30

40

50

有水分量：9.12質量%、日本製紙ケミカル社製、サンローズ（登録商標）MACシリーズ）5質量部を水に均一に分散させた水溶液を調製した。この水溶液をグラビアコーターを用いてポリエチレン（PE）微多孔膜（膜厚：2 μm 、空隙率：55%）の両面に塗工した。次いで、60℃にて乾燥して水を除去し、多孔膜の両面に3.5 μm ずつ耐熱絶縁層が形成された、総膜厚25 μm の多層多孔膜である耐熱絶縁層付セパレータを作製した。このときの耐熱絶縁層の目付は両面の合計で9 g/m^2 であった。

【0145】

（4）負極の作製

続いて、負極活物質として人造グラファイト96.5質量%、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩1.5質量%およびスチレンーブタジエン共重合体ラテックス2.0質量%を精製水中に分散させて負極活物質スラリーを調製した。この負極活物質スラリーを負極集電体となる銅箔（厚さ10 μm ）に塗布し、120℃で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形して負極を作製した。裏面にも同様にして負極活物質層を形成して、負極集電体（銅箔）の両面に負極活物質層が形成されてなる負極を作製した。

【0146】

実施例1の（2）で作製した正極を同様にして正極集電体（アルミニウム箔）の両面に形成してなる正極と、上記（4）で作製した負極とを、上記で得られた耐熱絶縁層付セパレータを介して交互に積層（正極20層、負極21層）することによって発電要素を作製した。得られた発電要素を外装であるアルミラミネートシート製のバッグ中に載置し、電解液を注液した。電解液としては、1.0M LiPF_6 をエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）との混合溶媒（体積比1：1）に溶解した溶液を用いた。次いで、真空条件下において、両電極に接続された電流取り出しタブが導出するようにアルミラミネートシート製バッグの開口部を封止し、長さ280mm×幅210mm×厚み7mmのラミネート型リチウムイオン二次電池である試験用セルを完成させた。

【0147】

得られた試験用セルに組み込まれたセパレータの特性評価として、試験用セルを150℃の恒温槽内に1時間放置し、セパレータの収縮率を測定して耐熱特性を評価した。熱収縮率の測定は、試験用セルを150℃の恒温槽内に1時間放置した後に取り出してセパレータの長さを測定し、試験前の長さと比較して長さの減少割合を熱収縮率とした。また、得られた試験用セルの信頼性試験として、電池を150℃の恒温槽中に放置して、電池の機能が失われるまでの時間を測定し、高温時における信頼性試験を実施した。熱収縮率の測定結果および信頼性試験の結果を下記の表4に示す。このように作製された電池の定格容量は56.6Ahであり、定格容量に対する電池面積の比は13.0 cm^2/Ah であった。

【0148】

〔実施例14〕

グラビアコーターの塗布ギャップを変更して耐熱絶縁層の目付けが両面の合計で13 g/m^2 となるように調整した以外は、実施例13と同様にして、耐熱絶縁層付セパレータを得て、同様にしてセパレータの熱収縮率を測定した。測定結果を下記の表4に示す。

【0149】

また、得られた耐熱絶縁層付セパレータを用いたこと以外は実施例13と同様にして試験用セルを作製し、同様にして熱収縮率の測定および信頼性評価を行なった。結果を下記の表4に示す。

【0150】

〔実施例15〕

グラビアコーターの塗布ギャップを変更して耐熱絶縁層の目付けが両面の合計で15 g/m^2 となるように調整した以外は、実施例13と同様にして、耐熱絶縁層付セパレータを得て、同様にしてセパレータの熱収縮率を測定した。測定結果を下記の表4に示す。

【0151】

また、得られた耐熱絶縁層付セパレータを用いたこと以外は実施例 1 3 と同様にして試験用セルを作製し、同様にして熱収縮率の測定および信頼性評価を行なった。結果を下記の表 4 に示す。

【0 1 5 2】

[実施例 1 6]

グラビアコーターの塗布ギャップを変更して耐熱絶縁層の目付けが両面の合計で 17 g/m^2 となるように調整した以外は、実施例 1 3 と同様にして、耐熱絶縁層付セパレータを得て、同様にしてセパレータの熱収縮率を測定した。測定結果を下記の表 4 に示す。

【0 1 5 3】

また、得られた耐熱絶縁層付セパレータを用いたこと以外は実施例 1 3 と同様にして試験用セルを作製し、同様にして熱収縮率の測定および信頼性評価を行なった。結果を下記の表 4 に示す。

【0 1 5 4】

[実施例 1 7]

グラビアコーターの塗布ギャップを変更して耐熱絶縁層の目付けが両面の合計で 5 g/m^2 となるように調整した以外は、実施例 1 3 と同様にして、耐熱絶縁層付セパレータを得て、同様にしてセパレータの熱収縮率を測定した。測定結果を下記の表 4 に示す。

【0 1 5 5】

また、得られた耐熱絶縁層付セパレータを用いたこと以外は実施例 1 3 と同様にして試験用セルを作製し、同様にして熱収縮率の測定および信頼性評価を行なった。結果を下記の表 4 に示す。

【0 1 5 6】

[実施例 1 8]

グラビアコーターの塗布ギャップを変更して耐熱絶縁層の目付けが両面の合計で 2 g/m^2 となるように調整した以外は、実施例 1 3 と同様にして、耐熱絶縁層付セパレータを得て、同様にしてセパレータの熱収縮率を測定した。測定結果を下記の表 4 に示す。

【0 1 5 7】

また、得られた耐熱絶縁層付セパレータを用いたこと以外は実施例 1 3 と同様にして試験用セルを作製し、同様にして熱収縮率の測定および信頼性評価を行なった。結果を下記の表 4 に示す。

【0 1 5 8】

[実施例 1 9]

実施例 1 3 において、得られた発電要素を渦巻状に巻回して巻回体電極群を作製した。次いで、得られた巻回体電極群を押しつぶして扁平状にし、厚み 6 mm 、高さ 50 mm 、幅 34 mm のアルミニウム製外装缶に入れ、電解液を注入した後に封止を行って、リチウムイオン二次電池である試験用セルを作製し、同様にして熱収縮率の測定および信頼性試験を行った。結果を下記の表 4 に示す。

【0 1 5 9】

[実施例 2 0]

実施例 1 9 において、耐熱絶縁層付セパレータの耐熱絶縁層を形成する前の多孔質基体であるポリエチレン (PE) 微多孔膜をそのままセパレータとして準備し、同様にして熱収縮率の測定を行った。また、このセパレータを用いて上述した実施例 1 3 と同様の手法により試験用セルを作製し、同様にして熱収縮率の測定および信頼性試験を行った。これらの結果を下記の表 4 に示す。

【0 1 6 0】

[実施例 2 1]

実施例 1 3 において、耐熱絶縁層付セパレータの耐熱絶縁層を形成する前の多孔質基体であるポリエチレン (PE) 微多孔膜をそのままセパレータとして準備し、同様にして熱収縮率の測定を行った。また、このセパレータを用いて上述した実施例 1 3 と同様の手法により試験用セルを作製し、同様にして熱収縮率の測定および信頼性試験を行った。これ

らの結果を下記の表 4 に示す。

【 0 1 6 1 】

【表 4】

	セルタイプ	耐熱絶縁層 目付	熱収縮率	信頼性評価
		g/m^2	%	分 (電池電圧 低下までの 時間)
実施例 13	ラミネート	9	8	> 60
実施例 14	ラミネート	13	7	> 60
実施例 15	ラミネート	15	7	> 60
実施例 16	ラミネート	17	7	> 60
実施例 17	ラミネート	5	10	50
実施例 18	ラミネート	2	15	35
実施例 19	缶	9	8	> 60
実施例 20	缶	0	20	15
実施例 21	ラミネート	0	30	10

【 0 1 6 2 】

以上の結果から、耐熱絶縁層（セラミック層）を表面に有するセパレータ（いわゆるセラミックセパレータ）を用いた実施例 13～19では、かようなセパレータを用いない実施例 20および実施例 21と比べて、セパレータの熱収縮率が低減されており、信頼性評価の結果も向上していることがわかる。また、セラミックセパレータを用いることにより奏されるこのような効果（熱収縮率の低減割合および信頼性評価の向上）は、電池外装体として外装缶を用いた巻回型電池よりも、ラミネートフィルムを用いた扁平積層型ラミネート電池においてより顕著に発現することもわかる。

【 0 1 6 3 】

本出願は、2013年2月28日に出願された日本特許出願番号2013-040094号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として組み入れられている。

【符号の説明】

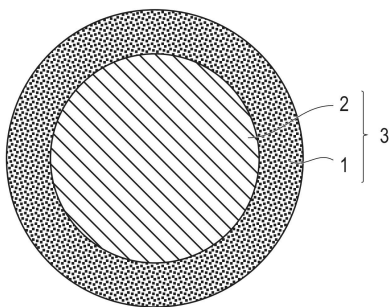
【 0 1 6 4 】

- 1 正極材料のシェル部、
- 2 正極材料のコア部、

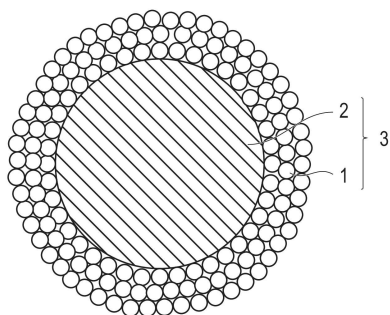
- 3 正極材料、
 10、50 リチウムイオン二次電池、
 11 負極集電体、
 12 正極集電体、
 13 負極活物質層、
 15 正極活物質層、
 17 セパレータ、
 19 単電池層、
 21、57 発電要素、
 25 負極集電板、
 27 正極集電板、
 29、52 電池外装材、
 58 正極タブ、
 59 負極タブ。

10

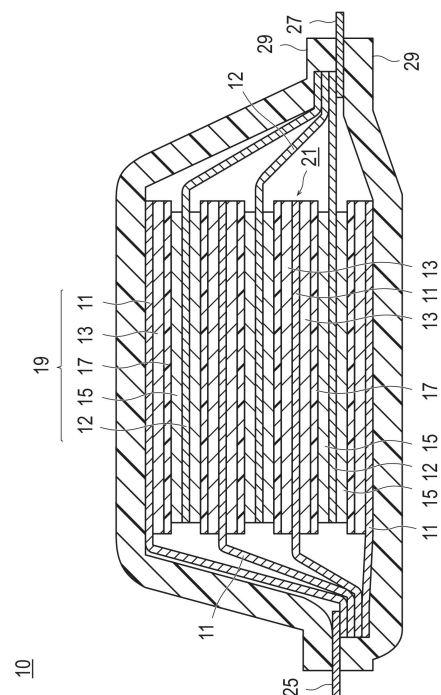
【図1A】



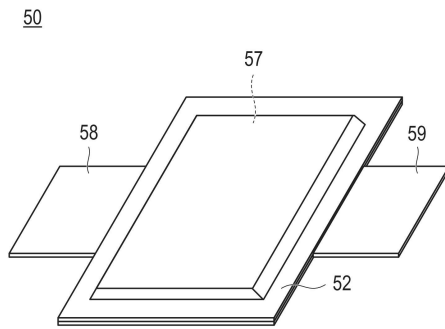
【図1B】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 長野 幸大

神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内

(72)発明者 上井 健太

神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2005-251717 (JP, A)

特許第4213768 (JP, B2)

特開2011-082150 (JP, A)

特開2006-172753 (JP, A)

特開2012-043637 (JP, A)

特開2003-282146 (JP, A)

特開2011-086603 (JP, A)

国際公開第2010/053058 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/525

H01M 2/16

H01M 4/36

H01M 4/505

H01M 10/052