

(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号

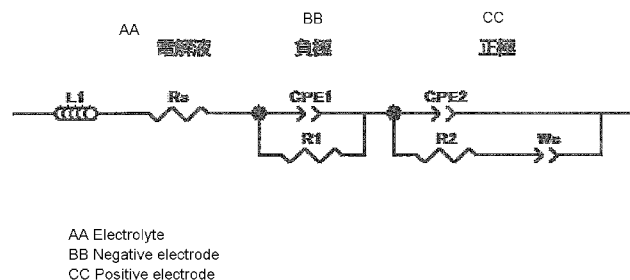
WO 2017/056981 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
G01R 31/36 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 10/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077040
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 14 日(14.09.2016)
- (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 2015-189521 2015 年 9 月 28 日(28.09.2015) JP
- (71) 出願人: NEC エナジーデバイス株式会社(NEC ENERGY DEVICES, LTD.) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 佐々木 英明(SASAKI, Hideaki); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 金子 志奈子(KANEKO, Shinako); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 渡邊 謙次(WATANABE, Kenji); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1080014 東京都港区芝 5 丁目 2 6 番 2 4 号 田町スクエア 3 階 Tokyo (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, KW, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR EVALUATING SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池、その製造方法およびその評価方法

[図2]



(57) Abstract: Provided is a lithium ion secondary battery which includes: a positive electrode which contains, as the positive electrode active substance, a compound oxide that contains lithium and nickel and that has a lamellar crystal structure; a negative electrode which contains a graphite material as the negative electrode active substance; and an electrolyte. The lithium ion secondary battery has a Warburg coefficient (σ_0) per charge capacity as found by the alternating impedance method of 0.005 or less.

(57) 要約: 層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池であって、交流インピーダンス法で求めた充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) が 0.005 以下である、リチウムイオン二次電池。

WO 2017/056981 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池、その製造方法およびその評価方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池、その製造方法およびその評価方法に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れるため、携帯電話やノート型パソコン等の小型のモバイル機器用の電源として広く用いられている。また、近年では、環境問題に対する配慮と省エネルギー化に対する意識の高まりから、電気自動車やハイブリッド電気自動車等の車両用の蓄電池、家庭用蓄電システム等の電力貯蔵システムといった大容量で長寿命が要求される大型電源への需要も高まっている。

[0003] リチウムイオン二次電池の特性改善のために種々の検討が行われている。

例えば、特許文献1には、正極に層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を含み、非水電解液へアルキル基を有し電池動作電圧内で電気化学的に重合可能なモノマー（3-ヘキシルチオフェン等の炭素数1～10のアルキル基を有するチオフェン誘導体又はピロール誘導体）が添加され、交流インピーダンス法による電気二重層が電池放電容量あたり 3 F/Ah （正極面積あたり 4 mF/cm^2 ）以上となることを特徴とするリチウム二次電池が記載されている。そして、この二次電池は、低温環境下での短時間における入出力特性が改善されることが記載されている。

[0004] 特許文献2には、正極に層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物と活性炭を含み、交流インピーダンス法による電気二重層容量が電池放電容量あたり 3 F/Ah （正極面積あたり 4 mF/cm^2 ）以上となることを特徴とするリチウム二次電池が記載されている。そして、この二次電池は、低温環境下での短時間における入出力特性が改善されることが記載されている。

- [0005] 特許文献3には、電解液へLiBOB（リチウムビス（オキサラト）ボレート）が添加され、負極に非晶質炭素でコートされた天然黒鉛を含み、その表面にLiBOB由来の被膜が形成され、電解液に対するLiBOBの添加量 X （ mol/l ）と負極のキャパシタンス Y （F）との比（ X/Y ）が0.01以上0.1以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池が記載されている。そして、この二次電池は、高温環境下で充放電を繰り返し行った際の発熱を抑えることができると記載されている。
- [0006] 特許文献4には、交流インピーダンス法による内部インピーダンスの測定と、インピーダンスモデルによるインピーダンスの周波数特性の計算を行い、測定結果と計算結果が一致するようにインピーダンスモデルを構成する各素子のパラメータの最適値を決定し、正極表面での電荷移動のしやすさを表す素子パラメータと、負極表面での電荷移動のしやすさを表す素子パラメータとを求めて、大小比較することを特徴とするリチウムイオン電池の測定方法が記載されている。また、このインピーダンスモデルは、正極の電気化学インピーダンスを表す第1の等価回路と、この第1の等価回路に直列に接続され、負極の電気化学インピーダンスを表す第2の等価回路とを有することが記載されている。そして、この測定方法によれば、リチウムイオン電池の充放電特性、長期信頼性、安全性等の特性を評価できると記載されている。
- [0007] 特許文献5には、特定の評価用セルを作製し、このセルの交流インピーダンス測定を行って得られた活物質の基本キャパシタンスが0.1～0.16 F/gの範囲にある場合にその活物質が良品であると評価する、活物質の評価方法が記載されている。そして、良品と評価された黒鉛材料等の活物質を用いることで、反応抵抗や容量維持率等の特性に優れたリチウム二次電池を得ることができると記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2002-184458号公報
特許文献2：特開2002-260634号公報

特許文献3：特開2014-056667号公報

特許文献4：特開2009-97878号公報

特許文献5：特開2013-247035号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] リチウムイオン二次電池の特性改善のために種々の検討が行われているが、サイクル特性のより一層の改善が求められている。本発明の目的は、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の態様によれば、

層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池であって、

交流インピーダンス法で求めた充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) が0.005以下である、リチウムイオン二次電池が提供される。

[0011] 本発明の他の態様によれば、

層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池であって、

交流インピーダンス法で求めた電気二重層容量 (C_{dl}) 及び充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) が下記式 (1) :

$$1 / (\sigma_0 C_{dl}) \geq 125 \quad (1)$$

を満たす、リチウムイオン二次電池が提供される。

[0012] 本発明の他の態様によれば、

層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池の評価方法であって、

交流インピーダンス法で求めた充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0)

が0.005以下であるときに良品と判定し、選別する、リチウムイオン二次電池の評価方法が提供される。

[0013] 本発明の他の態様によれば、

層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池の評価方法であって、

交流インピーダンス法で求めた電気二重層容量 (C_{dl}) 及び充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) が下記式 (1) :

$$1 / (\sigma_0 C_{dl}) \geq 125 \quad (1)$$

を満たすときに良品と判定し、選別する、リチウムイオン二次電池の評価方法が提供される。

[0014] 本発明の他の態様によれば、

層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

充電したリチウムイオン二次電池を30℃以上60℃以下で24時間以上720時間以下保持する工程 (A) と、

工程 (A) を経た後の前記リチウムイオン二次電池のワールブルグ係数を交流インピーダンス法で求める工程と、

前記ワールブルグ係数を利用して良否を判定し、良品を選別する工程を含む、リチウムイオン二次電池の製造方法が提供される。

発明の効果

[0015] 本発明の実施形態によれば、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池の一例を説明するための断面図である。

[図2]電気化学的な電極モデルを説明するための等価回路図である。

[図3]図2に示す等価回路のインピーダンスの周波特性を複素平面に表した図である。

[図4]電気二重層容量 (C_{dl}) とサイクル容量維持率との相関性を示す図である (図4 (a) はエージング前の場合、図4 (b) はエージング後の場合)。

[図5]充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) とサイクル容量維持率との相関性を示す図である (図5 (a) はエージング前の場合、図5 (b) はエージング後の場合)。

[図6]充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) と電気二重層容量 (C_{dl}) からなるパラメータ ($1/(\sigma_0 C_{dl})$) とサイクル容量維持率の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含む電池であって、交流インピーダンス解析により見いだされたパラメータを用いた以下の第1及び第2の条件の少なくとも一方を満たす構成を有する。このような構成を有することで、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供できる。

[0018] 第1の条件：

交流インピーダンス法で求めた充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) が0.005以下であること。

[0019] 第2の条件：

交流インピーダンス法で求めた電気二重層容量 (C_{dl}) 及び充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) が下記式 (1)：

$$1/(\sigma_0 C_{dl}) \geq 125 \quad (1)$$

を満たすこと。

[0020] 第2の条件においては、さらに充電容量当たりの電気二重層容量が1.5 (F/Ah) 以上であることが好ましい。

- [0021] ここで、リチウム二次電池の充電容量は、電池作動電圧内における初回充電時の電気容量（A h）を意味する。具体的には、25℃の環境温度下において、電極活物質等の電池の構成に相応して決定される上限電池電圧まで0.2C相当の電流値で、合計時間7時間で定電流定電圧充電したときの充電容量を採用する。
- [0022] また、上記の第1及び第2の条件の少なくとも一方を、二次電池の良品の判定基準として用いることにより、二次電池の充放電サイクル試験を実施することなく、二次電池の良否を判定、選別できるため、効率的な評価方法を提供できる。
- [0023] また、リチウムイオン二次電池の製造方法において、所定の条件で充電状態を保持する工程の後に、電池のワールブルグ係数を交流インピーダンス法で求め、このワールブルグ係数を利用して製品の良否を判定し、良品を選別することにより、効率的に良品率を向上でき、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を高い良品率で効率的に製造できる。
- [0024] 本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池は、次の好適な構成をとることができる。
- [0025] 電解液は、添加剤として環状スルホン酸エステル化合物を含むことが好ましい。また、この電解液は、溶媒としてカーボネート系溶媒を含むことが好ましい。正極活物質は、リチウムニッケル含有複合酸化物を含み、このリチウムニッケル含有複合酸化物はニッケルサイトを占める金属中のニッケルの含有率（原子数比）が60%以上であることが好ましい。負極活物質は、黒鉛質材料を含み、この黒鉛質材料としては、天然黒鉛または人造黒鉛等の黒鉛、非晶質炭素で被覆された黒鉛を好適に使用できる。低コスト化の観点から、天然黒鉛、非晶質炭素で被覆された天然黒鉛が好ましい。
- [0026] 本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池の一例（ラミネート型）の断面図を図1に示す。図1に示すように、本例のリチウムイオン二次電池は、アルミニウム箔等の金属からなる正極集電体3と、その上に設けられた正極活物質を含有する正極活物質層1とからなる正極、及び銅箔等の金属か

らなる負極集電体4と、その上に設けられた負極活物質を含有する負極活物質層2とからなる負極を有する。正極および負極は、正極活物質層1と負極活物質層2とが対向するように、不織布やポリプロピレン微多孔膜などからなるセパレータ5を介して積層されている。この電極対は、アルミニウムラミネートフィルムからなる外装体6、7で形成された容器内に收容されている。正極集電体3には正極タブ9が接続され、負極集電体4には負極タブ8が接続され、これらのタブは容器の外に引き出されている。容器内には電解液が注入され封止される。複数の電極対が積層された電極群が容器内に收容された構造とすることもできる。

[0027] 次に、交流インピーダンス解析と、第1及び第2の条件について説明する。

[0028] 図2に、交流インピーダンス解析に用いた等価回路を示す。図中の L_1 はインダクタ、 R_s は電解液の液抵抗、 R_1 は負極の電荷移動抵抗（活物質と電解液間の電荷の授受に伴う電荷移動抵抗）、 R_2 は正極の電荷移動抵抗、 W_c はリチウムイオンの拡散抵抗（ワールブルグインピーダンス）を示し、 CPE_1 は負極の電気二重層容量（活物質と電解液界面の電気二重層容量）、 CPE_2 は正極の電気二重層容量を示す。

[0029] 交流インピーダンス解析は、ポテンシオスタットと周波数応答解析装置とからなるインピーダンス測定システムを使用し、測定の対象となるリチウム二次電池に微少な電圧振幅を与えて応答電流を解析するものである。測定条件として、25℃の環境温度下で、電圧振幅10mV、周波数範囲は10kHz～50mHzの電圧をかけて測定することができる。ただし、最低周波数は、測定されたインピーダンスを複素平面上に表示した $\text{Cole}-\text{Cole}$ プロットにおいて、約45度の傾きを有する直線部分に相当するワールブルグインピーダンスが見えるように設定することが好ましい。

[0030] 電気二重層容量および拡散抵抗は、下記の式(2)で示される CPE (constant phase element) で表すことができる。

[0031]

[数1]

$$CPE = 1 / [T(l^* \omega)^p] \quad (2)$$

[0032] 式中、パラメータは係数Tと位相pであり、 l^* は虚数、 ω は角周波数を表す。 $p = 1$ のときはCPEは電気二重層容量を表し、 $p = 0.5$ のときはCPEは拡散抵抗（ワールブルグインピーダンス）を表す。

[0033] 図2の等価回路においてCPE1、CPE2、 W_c の各パラメータ値を区別するために、以下、CPE1のTとpの値をCPE1-T、CPE1-P、CPE2のTとpの値をCPE2-T、CPE2-P、 W_c のTとpの値を W_c -T、 W_c -Pと表記する。

[0034] 拡散抵抗（ワールブルグインピーダンス） Z_w は、以下の式（3）で表すことができる。

[0035] [数2]

$$Z_w = \sigma(1-j) / \sqrt{\omega} \quad (3)$$

[0036] 式中、 σ はワールブルグ係数、 j は虚数、 ω は角周波数を表す。

[0037] ワールブルグ係数 σ は、下記の式（4）で表すことができる。

[0038] [数3]

$$\begin{aligned} \sigma &= RT_a / \sqrt{2} n F A_r (1/D^{1/2} C^*) \\ &= RT_a / (\sqrt{2} n F A_r D^{1/2} C^*) \end{aligned} \quad (4)$$

[0039] 式中、Rは気体定数（ $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ）、 T_a は絶対温度（K）、nは電子数、Fはファラデー定数（ $9.6845 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ）、 A_r は電極表面積（ m^2 ）、Dは拡散係数（ m^2/s ）、 C^* はイオン濃度（ mol/m^3 ）を示す。

[0040] $p = 0.5$ の場合、式（2）はワールブルグインピーダンスと一致することから、 T （= W_c -T）及び σ と、拡散係数Dとの関係は、式（5）で示さ

れる。

[0041] したがって、等価回路のインピーダンス解析から W_c-T 及び σ の値を求めることで、イオンの拡散係数、すなわち電池内のリチウムイオンの拡散性について情報を得ることができる。リチウムイオンの拡散性は電池性能に大きな影響を及ぼすことが知られており、電池性能を高める上で重要な指標となると考えられる。

[0042] [数4]

$$T = 1/(\sqrt{2}\sigma) \propto \sqrt{D} \quad (5)$$

[0043] 図3に、図2の等価回路のインピーダンスの周波特性を複素平面に表した図（コールコールプロット）を示す。横軸は実数軸、縦軸は虚数軸である。

[0044] コールコールプロットにおいて、交流電圧の角周波数 ω を高周波側から低周波側へ走査していくと、時計回りに半円を描くインピーダンスの軌跡が得られる（電荷移動過程）。さらに周波数を下げていくと、横軸および縦軸に対して45度の方向に増加するインピーダンスの軌跡が得られる（物質移動過程）。コールコールプロットを得ることにより、電荷移動抵抗、拡散抵抗、電気二重層容量、液抵抗を算出することができる。なお、図3に示されるように、負極による半円と正極による半円が重なった軌跡が得られる。一般に、二つの半円のうち、高周波側の半円が負極、低周波側の半円が正極に由来すると考えられている。本実施形態においては、正極に由来すると考えられる低周波側の半円に着目する。

[0045] 本発明の実施形態においては、フィッティングにより等価回路モデルを構成する各素子のパラメータを求め、得られた各パラメータとサイクル特性との相関を調査した。

[0046] フィッティングにおいては、電池の内部インピーダンスの周波数特性の測定データが、等価回路モデルにより計算したインピーダンスの周波数特性に一致するように、等価回路モデルを構成する各素子のパラメータの最適値を決定する。各パラメータの最適値の決定は、シミュレータに等価回路モデル

及び各パラメータの初期値を入力し、計算により得られたコールコールプロットが測定データに一致するように各パラメータを調整しながら繰り返し計算することにより行うことができる。シミュレータは、市販の一般的な交流インピーダンス測定・解析ソフトウェアを用いることができる。

[0047] 層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含み、電解液の異なる複数種のラミネート型セルを作製し、それらについて、交流インピーダンス測定と充放電サイクル試験を行った。

[0048] 電解液については、カーボネート系溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液と、さらに添加剤を加えた電解液（添加剤の種類と濃度が異なる複数種の電解液）を調製した。これらの電解液を用いて、電解液が異なる以外は同様な構成を有するセルを作製した。

[0049] 交流インピーダンス測定は、エージングを行う前と後で行った。エージングは、充電状態のセルを所定の温度で一定期間保存することで行うことができる。例えばエージング温度は室温以上に設定すればよいが、本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池であれば30℃以上60℃以下が好ましく、エージング時間は24時間以上、720時間（30日間）以下が好ましい。エージング後の電圧低下から自己放電不良のセルを選別するためであったり、一定期間保存することで負極のSEI被膜を安定化させてセル特性を向上させるためなどの目的で行うことができる。本実施形態では、満充電状態（4.15V）で45℃14日間保存することでエージングを行った。

[0050] この充放電サイクル試験は、25℃で25サイクルの充放電を行った際の容量維持率を求めた。

[0051] その結果、初充電後（エージング前）とエージング後の解析にかかわらず、正極の電気二重層容量（CPE2-T）及び拡散抵抗（ワールブルグインピーダンス、Wc-T）が、サイクル容量維持率と相関が高いことが分かった。このことから、正極の反応表面積とリチウムイオンの拡散性がサイクル特性に大きな影響を与えることが推定できる。なお、CPE2-Tはセル容量によ

って大きさが変わるため、充電容量あたりのCPE 2-Tを C_{dl} と表記し、 W_{c-T} は充電容量あたりのワールブルグ係数(σ_0)に変換して表す。

[0052] 図4に、充電容量あたりの電気二重層容量(C_{dl})とサイクル容量維持率との相関性を示す(図4(a)はエージング前の場合、図4(b)はエージング後の場合)。

[0053] C_{dl} は、 ϵ を誘電率、 S を表面積、 δ をイオン間距離として、 $C_{dl} = \epsilon S / \delta$ と表される。ここで、表面積 S は、材料の比表面積 S_0 (m^2/g)との活物質重量 W (g)の積で表されることから、 $C_{dl} = \epsilon S_0 W / \delta$ と書ける。活物質重量 W は、活物質の比容量 C_0 (Ah/g)とセル容量 C_s (Ah)から、 $W = C_s / C_0$ と表され、 $C_{dl} = \epsilon S_0 C_s / C_0 \delta$ となる。したがって、セルの容量が異なると C_{dl} の値も異なり、 $C_{dl} / C_s = \epsilon S_0 / C_0 \delta$ で比較する必要がある。ここで、 C_0 は正極材料が同じであれば不変であり、 ϵ と δ は電解液組成に大きな変化がなければ変化は小さいと考えられるので、容量あたりの電気二重層容量(C_{dl} / C_s)は活物質の反応比表面積の変化を反映していると考えられる。

[0054] 図4(a)が示すように、エージング前の場合は、正極の反応表面積が小さいほどサイクル維持率が高くなっている。これは、正極活物質の活性面や充電時に生じた正極活物質の割れによる新生面に良好な被膜が形成されたことよると考えられる。図4(b)が示すように、エージングを行った場合は、正極の反応表面積が大きいほどサイクル維持率が高くなっている。これは、高SOC下での正極上における電解液の分解が抑制されたことで、リチウムイオンの反応領域が多いことよると考えられる。

[0055] 図4(b)に示す結果から、サイクル特性に優れた電池を得るためには、充電容量あたりの電気二重層容量(C_{dl})が1.5 (F/Ah)以上であることが好ましく、1.6 (F/Ah)以上であることがより好ましい。

[0056] 図5に、充電容量あたりのワールブルグ係数(σ_0)とサイクル容量維持率(縦軸のサイクル維持率(%))の相関性を示す(図5(a)はエージング前の場合、図5(b)はエージング後の場合)。

[0057] ここで、充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) は、ワールブルグ係数 σ と充電容量の積で定義される。式 (4) からワールブルグ係数 σ は電極表面積 A_r に反比例する。電極表面積は活物質重量に比例するためセル容量 C_s に比例し、 $\sigma \propto 1/A_r \propto 1/C_s$ となり、セル容量に反比例する。したがって、 σ とセル容量の積 σC_s がセル容量に依存しないパラメータとなる。

[0058] 図5から、ワールブルグ係数が小さいほど、すなわち、リチウムイオンの拡散性が高いほどサイクル維持率が高くなっている。これは、リチウムイオンの挿入脱離がスムーズであるためと考えられる。

[0059] この結果から、サイクル特性に優れた電池を得るためには、充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) が0.005以下であることが好ましく、0.0045以下であることがより好ましい。

[0060] また、これらの結果から、充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) と電気二重層容量 (C_{dl}) からなる $1/(\sigma_0 C_{dl})$ は、エージングの有無に依らず、セル容量にも依らず (上の議論からセル容量に依らないのは自明)、サイクル特性と高い相関があることを見いだした。これは、 σ はリチウムイオンの拡散性 (拡散のしにくさ)、 C_{dl} は反応表面積を表していると考えられるので、 $1/(\sigma_0 C_{dl})$ は、正極の反応表面積あたりの Li イオンの拡散性 (正極界面でのリチウムイオンの拡散のしやすさ) を示していると考えられる。図6に示すように、このようなパラメータが特定の条件を満たすことにより、サイクル特性に優れた電池を得ることができる。

[0061] 図6は、横軸に $1/(\sigma_0 C_{dl})$ 、縦軸にサイクル容量維持率をとり、プロットした図である。 $1/(\sigma_0 C_{dl})$ が125前後に閾値が存在することが分かる。

[0062] この結果から、サイクル特性に優れた電池を得るためには、式 (1) を満たすこと、すなわち、 $1/(\sigma_0 C_{dl}) (=W_c/C_{dl})$ が125以上が好ましく、135以上がより好ましく、145以上がさらに好ましい。

[0063] 以下に本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池についてさらに説

明する。

[0064] (正極)

正極活物質としては、層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を用いることができる。

[0065] このリチウムニッケル含有複合酸化物は、ニッケルサイトを占める金属中のニッケルの含有比率（原子数比）は、60%以上であることが好ましい。

[0066] また、このリチウムニッケル含有複合酸化物は、ニッケルサイトのニッケルの一部が他の金属で置換されたものを用いることが好ましい。

[0067] ニッケルサイトを占めるNi以外の金属としては、例えば、Mn、Co、Al、Mg、Fe、Cr、Ti、Inから選ばれる少なくとも一種の金属が好ましい。

[0068] このリチウムニッケル含有複合酸化物は、ニッケルサイトを占めるNi以外の金属としてCoを含むことが好ましい。また、このリチウムニッケル含有複合酸化物は、Coに加えてMn又はAlを含むことがより好ましく、すなわち、層状結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物(NCM)、層状結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物(NCA)、又はこれらの混合物を好適に用いることができる。

[0069] 層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物は、下記式で示されるものを好適に用いることができる。

[0070]
$$\text{Li}_{1+a}(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Me}_1\text{Me}_2_{1-b-c-d})\text{O}_2$$

(式中、Me1はMn又はAlであり、Me2は、Mn、Al、Mg、Fe、Cr、Ti、Inからなる群から選択される少なくとも1種であり(Me1と同種の金属を除く)、 $-0.5 \leq a < 0.1$ 、 $0.1 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$)

[0071] 上記式において、 $0.6 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.4$ 、 $0 < d < 0.4$ が好ましく、 $0.6 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 < c < 0.4$ 、 $0 < d < 0.4$ がより好ましい。

- [0072] 正極活物質の平均粒径は、電解液との反応性やレート特性等の観点から、例えば0.1～50 μm が好ましく、1～30 μm がより好ましく、2～25 μm がさらに好ましい。ここで、平均粒径は、レーザ回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値50%での粒径（メジアン径： D_{50} ）を意味する。
- [0073] 正極は、正極集電体と、正極集電体上の正極活物質層から構成されている。この正極は、活物質層がセパレータを介して、負極集電体上の負極活物質層と対向するように配置される。
- [0074] 正極活物質層は、次のようにして形成することができる。まず、正極活物質、バインダー及び溶媒（さらに必要により導電助剤）を含むスラリーを調製し、これを正極集電体上に塗布し、乾燥し、必要に応じてプレスすることにより形成することができる。正極作製時に用いるスラリー溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いることができる。
- [0075] バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の通常正極用バインダーとして用いられるものを使用できる。
- [0076] 正極活物質層は、正極活物質とバインダーの他に導電助剤とバインダーを含むことができる。導電助剤としては特に制限は無く、カーボンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人工黒鉛、炭素繊維等の炭素質材料などの通常正極用導電助剤として用いられる導電性材料を用いることができる。また、バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の通常正極用バインダーとして用いられるものを用いることができる。
- [0077] 正極活物質層中の正極活物質の割合が多い方が質量当たりの容量が大きくなるため好ましいが、電極の低抵抗化の点からは導電助剤を添加することが好ましく、電極強度の点からはバインダーを添加することが好ましい。導電助剤の割合が少なすぎると十分な導電性を保つことが困難になり、電極の抵抗増加につながりやすくなる。バインダーの割合が少なすぎると集電体や活

物質、導電助剤との接着力が保つことが困難になり、電極剥離が生じる場合がある。以上の点から、導電助剤の活物質層中の含有量は、1～10質量％が好ましく、バインダーの活物質層中の含有量は、1～10質量％が好ましい。

[0078] 正極活物質層は、炭酸リチウムや水酸化リチウム等の他のリチウム含有化合物を含んでいてもよい。層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物は Li_2CO_3 や LiOH などの残留 Li 成分を含む場合がある。これら残留 Li 成分はアルカリ性を呈し電解液の分解を起こすことで、サイクル劣化やガス発生の原因になる可能性がある。そのため、このような劣化やガス発生を起こさない程度に残留 Li 成分の含有量が抑えられたリチウムニッケル含有複合酸化物を用いることが好ましい。一般的に電解液の添加剤は、負極上で反応してSEI被膜を形成することで負極での電解液の還元分解を抑制すると考えられているが、添加剤によっては、正極中の残留 Li 成分と添加剤が特異的な反応をすることで、残留 Li 成分による電解液の分解が抑制される可能性も考えられる。

[0079] 正極集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金などを用いることができる。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。特にアルミニウム箔を好適に用いることができる。

[0080] 正極活物質層（集電体は含まない）の空孔率は10～30％が好ましく、20～25％がより好ましい。正極活物質層の空孔率を上記値とすると、高放電レートでの使用時における放電容量が向上するため好ましい。

[0081] 空孔率とは、活物質層の全体としての見かけの体積のうち、活物質や導電助剤などの粒子が占める体積を引いた残りの体積の占める割合を意味する。よって、活物質層の厚さと単位面積当たりの重量、活物質や導電助剤などの粒子の真密度から、計算により求めることができる。

[0082] 空孔率＝（活物質層の見かけ体積－粒子の体積）／（活物質層の見かけの体積）

[0083] なお、上記式中の「粒子の体積」（活物質層に含まれる粒子の占める体積）は下記式で計算できる。

[0084] 粒子の体積＝
（活物質層の単位面積当たりの重量×活物質層の面積×その粒子の含有率）
÷粒子の真密度

[0085] ここで、「活物質層の面積」は、集電体側とは反対側（セパレータ側）の平面の面積をいう。

[0086] （負極）

負極活物質としては、炭素質材料を用いることができる。炭素質材料としては、黒鉛、非晶質炭素（例えば易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素）、ダイヤモンド状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどが挙げられる。黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛を用いることができ、材料コストの観点から安価な天然黒鉛が好ましい。非晶質炭素としては、例えば、石炭ピッチコークス、石油ピッチコークス、アセチレンピッチコークス等を熱処理して得られるものが挙げられる。

[0087] 負極活物質の平均粒径は、充放電時の副反応を抑えて充放電効率の低下を抑える点から、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、入出力特性の観点や電極作製上の観点（電極表面の平滑性等）から、 $80\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $40\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。ここで平均粒径は、レーザ回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値50％での粒子径（メジアン径： D_{50} ）を意味する。

[0088] 負極の作製は、負極活物質（炭素質材料）とバインダ（結着剤）、溶媒、必要に応じて導電助剤を混合し、これらを含むスラリーを調製し、このスラリーを負極集電体上に塗布し、乾燥し、必要に応じてプレスして負極活物質層を形成することで負極（集電体とその上の負極活物質層）を得ることができる。負極スラリーの塗布方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法、ディップコーティング法が挙げられる。スラリーには、必要に応じて、消泡剤や界面活性剤等の添加剤を加えてもよい。

- [0089] 負極活物質層中のバインダの含有率は、トレードオフの関係にある結着力とエネルギー密度の観点から、負極活物質に対する含有率として0.5～30質量%の範囲にあることが好ましく、0.5～25質量%の範囲がより好ましく、1～20質量%の範囲がさらに好ましい。十分な結着力を確保しながらエネルギー密度を重視する場合は、1～15質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。
- [0090] 溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の有機溶媒や、水を用いることができる。溶媒として有機溶媒を用いた場合は、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の有機溶媒用のバインダーを用いることができる。溶媒として水を用いた場合は、ゴム系バインダー（例えばSBR（styrene-butadiene rubber））やアクリル系バインダーを用いることができる。このような水系バインダーはエマルジョンの形態のものを用いることができる。溶媒として水を用いる場合は、水系バインダーとCMC（カルボキシメチルセルロース）等の増粘剤とを併用することが好ましい。
- [0091] アクリル系バインダーとしては、アクリル酸若しくはメタクリル酸、そのエステル又は塩の単位（以下「アクリル単位」という）を含む重合体（単体重合体又は共重合体）が挙げられる。この共重合体としては、アクリル単位とスチレン単位を含む共重合体、アクリル単位とシリコーン単位を含む共重合体が挙げられる。アクリル系バインダは水系エマルジョンの状態で調製されたものを用いることができる。
- [0092] 増粘剤としては、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール又はその変性体、デンプン又はその変性体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸又はその塩、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子増粘剤が挙げられる。これらの中でも、セルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロース（CMC）がより好ましい。CMCとしては、そのナトリウム塩又はアンモニウム塩を用いることができる。
- [0093] 負極活物質層中の水溶性高分子増粘剤の含有率は、負極活物質に対する含有率として0.2～10質量%の範囲にあることが好ましく、0.5～5質

量%の範囲がより好ましく、0.5～2質量%の範囲がさらに好ましい。この増粘剤の含有率は、負極活物質層の電気抵抗の点から10質量%以下が好ましく、活物質粒子の分散性と密着性を高めて十分な結着力を得る点から0.2質量%以上が好ましい。

[0094] 負極活物質層は、必要に応じて導電性助剤を含有してもよい。この導電助剤としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料などの一般に負極の導電助剤として使用されている導電性材料を用いることができる。負極活物質層中の導電助剤の含有量は、負極活物質に対する含有率として0.1～3.0質量%の範囲にあることが好ましい。負極活物質に対する導電助材の含有率は、十分な導電経路を形成する観点から0.1質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましく、導電助材の過剰な添加に起因する電解液分解によるガス発生や剥離強度の低下を抑える点から3.0質量%以下が好ましく、1.0質量%以下がより好ましい。

[0095] 負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金を用いることができる。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

[0096] (電解液)

電解液としては、1種又は2種以上の非水溶媒に、リチウム塩を溶解させた非水系電解液を用いることができる。

[0097] 非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類；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(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類； γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類；1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)などの鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、2

ーメチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル類が挙げられる。これらの非水溶媒のうちの1種を単独で、または2種以上の混合物を使用することができる。

[0098] 非水溶媒に溶解させるリチウム塩としては、特に制限されるものではないが、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビスオキサトボレートが挙げられる。これらのリチウム塩は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせで使用することができる。また、非水系電解質としてポリマー成分を含んでもよい。リチウム塩の濃度は、 $0.8 \sim 1.2 \text{ mol/L}$ の範囲に設定することができ、 $0.9 \sim 1.1 \text{ mol/L}$ が好ましい。

[0099] (添加剤)

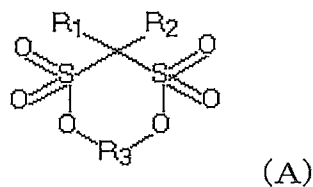
電解液には、非水電解液用添加剤として通常使用されている化合物を含むことが好ましい。例えば、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等のカーボネート系化合物；マレイン酸無水物等の酸無水物；ボロン酸エステル等のホウ素系添加剤；エチレンサルファイト等のサルファイト系化合物；1,3-プロパンスルトン、1,2-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,2-ブタンスルトン、1,3-ブタンスルトン、2,4-ブタンスルトン、1,3-ペンタンスルトン等の環状モノスルホン酸エステル；メチレンメタンジスルホン酸エステル（1,5,2,4-ジオキサジチアン-2,2,4,4-テトラオキシド）、エチレンメタンジスルホン酸エステル等の環状ジスルホン酸エステル化合物が挙げられる。これらの添加剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、正極表面に被膜をより効果的に形成でき、電池特性を向上できる点から、環状スルホン酸エステル化合物が好ましく、環状ジスルホン酸化合物が好ましい。

[0100] 環状スルホン酸エステル等の添加剤の電解液中の含有量は、電解液の粘性や抵抗の増加等を抑えながら十分な添加効果を得る点から、 $0.01 \sim 10$

質量%であることが好ましく、0.1～5質量%であることがより好ましい。電解液が十分な環状スルホン酸エステルを含有することにより、正極表面に被膜をより効果的に形成でき、電池特性を向上できる。

[0101] 環状スルホン酸エステル化合物としては、下記式（A）で示される環状スルホン酸化合物が好ましい。

[0102] [化1]



[0103] (式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基からなる群から選ばれる原子または置換基を示し、 R_3 は炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、スルホニル基、炭素数1～6のフルオロアルキレン基、エーテル結合を介してアルキレン基またはフルオロアルキレン基が結合した炭素数2～6の二価基からなる群の中から選ばれる連結基を示す。)

[0104] 式（A）において、 R_1 、 R_2 のいずれかが水素原子以外の原子または置換基により置換されていてもよい。すなわち、式（A）中の R_1 、 R_2 の少なくとも一方が、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基からなる群から選ばれる原子または置換基であってもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

[0105] 式（A）において、 R_1 および R_2 は、両方が水素原子であってもよいし、一方が水素原子であり、他方が炭素数1～5のアルキル基であってもよいし、 R_1 および R_2 の両方がそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基であってもよいが、 R_1 および R_2 の少なくとも一方が水素原子であることがより好ましい。

[0106] 式（A）中の R_1 および R_2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基およびペンチル基が挙げられ、これらは、直鎖でも分

岐でもよい。特に、メチル基、エチル基およびプロピル基が好ましい。

[0107] 式(A)中の R_3 は、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～6のフルオロアルキレン基が好ましく、炭素数1～3のアルキレン基、炭素数1～3のフルオロアルキレン基がより好ましく、炭素数1又は2のアルキレン基、炭素数1又は2のフルオロアルキレン基がさらに好ましい。これらのアルキレン基およびフルオロアルキレン基は直鎖であっても分岐鎖であってもよい。これらのアルキレン基およびフルオロアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、モノフルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、モノフルオロエチレン基、ジフルオロエチレン基、トリフルオロエチレン基およびテトラフルオロエチレン基が好ましい。これらの中でも、メチレン基、エチレン基がより好ましく、メチレン基が最も好ましい。

[0108] 式(A)で示される好ましい化合物としては、 R_1 及び R_2 が水素原子であり、 R_3 がメチレン基又はエチレン基（好ましくはメチレン基）である化合物、 R_1 及び R_2 の一方が水素原子、他方が炭素数1～5のアルキル基（好ましくは炭素数1～3のアルキル基）であり、 R_3 がメチレン基又はエチレン基（好ましくはメチレン基）である化合物が挙げられる。

[0109] 式(A)で示される化合物は、一種を単独で使用しても二種以上を併用してもよい。

[0110] (セパレータ)

セパレータとしては、樹脂製の多孔質膜、織布、不織布等を用いることができる。多孔質膜を構成する樹脂としては、例えばポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、またはナイロン樹脂等が挙げられる。特にポリオレフィン系の微多孔膜は、イオン透過性と、正極と負極とを物理的に隔離する性能に優れているため好ましい。また、必要に応じて、セパレータには無機物粒子を含む層を形成してもよく、無機物粒子としては、絶縁性の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物などを挙げることができ、なかでも TiO_2 や Al_2O_3 を含むことが好ましい。

[0111] (外装容器)

外装容器には可撓性フィルムからなるケースや、缶ケース等を用いることができ、電池の軽量化の観点からは可撓性フィルムを用いることが好ましい。

[0112] 可撓性フィルムには、基材となる金属層の表裏面に樹脂層が設けられたものを用いることができる。金属層には、電解液の漏出や外部からの水分の浸入を防止する等のバリア性を有するものを選択することができ、アルミニウム、ステンレス鋼などを用いることができる。金属層の少なくとも一方の面には、変性ポリオレフィンなどの熱融着性樹脂層が設けられる。可撓性フィルムの熱融着性樹脂層同士を対向させ、電極積層体を収納する部分の周囲を熱融着することで外装容器が形成される。熱融着性の樹脂層が形成された面と反対側の面となる外装体表面にはナイロンフィルム、ポリエステルフィルムなどの樹脂層を設けることができる。

実施例

[0113] 以下に示す電解液を用い、電解液が異なる以外は同様な以下の構成を有するラミネート型セルを作製し、交流インピーダンス測定と充放電サイクル試験を行った。

[0114] (電解液の調製)

電解液の溶媒としてECとDECの混合液（EC／DEC＝3／7（体積比））を用い、この混合溶媒にリチウム塩としてLiPF₆を1mol／L溶解させた電解液と、さらに添加剤を加えた電解液（添加剤の種類と濃度が異なる複数種の電解液）を作製した。

[0115] 電解液に添加する添加剤として、メタンジメチレンジスルホン酸エステル（MDS）、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を用いた。

[0116] 調製した電解液は次の通りである。

電解液1：添加剤は無添加、

電解液2：硫黄系添加剤（MDS）、添加剤濃度0.4質量%、

電解液 3 : 硫黄系添加剤 (MMD S)、添加剤濃度 0.8 質量%、

電解液 4 : 硫黄系添加剤 (MMD S)、添加剤濃度 1.2 質量%、

電解液 5 : 硫黄系添加剤 (MMD S)、添加剤濃度 1.6 質量%、

電解液 6 : カーボネート系添加剤 (V C)、添加剤濃度 0.5 質量%、

電解液 7 : カーボネート系添加剤 (V C)、添加剤濃度 1.0 質量%、

電解液 8 : カーボネート系添加剤 (V C)、添加剤濃度 1.5 質量%

電解液 9 : フッ素化カーボネート系添加剤 (F E C)、添加剤濃度 0.5 質量%

電解液 10 : フッ素化カーボネート系添加剤 (F E C)、添加剤濃度 1.0 質量%。

[0117] (電池の作製)

(負極)

負極活物質として黒鉛 (表面コート天然黒鉛) を用い、水を溶媒として用い、黒鉛と S B R と C M C を含む水系スラリーを調製した (組成は質量比で黒鉛 : S B R : C M C = 97 : 2 : 1)。このスラリーを銅箔に塗布し、乾燥させた。その後、この塗布物をロールプレス機にて圧縮し、塗布膜 (負極活物質層) の密度が 1.4 g/cm^3 、目付量 (両面) : 24 mg/cm^2 の負極シートを作製し、このシートを所定のサイズに加工して負極を得た。電極面積 (活物質塗布部) は $12 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ 。

[0118] (正極)

正極活物質として NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) を用い、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を溶媒として用い、NCM811 とカーボン (導電助剤) と P V D F を含むスラリーを調製した (組成は質量比で NCM811 / カーボン / P V D F = 92 / 5 / 3)。このスラリーをアルミニウム箔に塗布し、乾燥させた。その後、この塗布物をロールプレス機にて圧縮し、塗布膜 (正極活物質層) の密度が 3.3 g/cm^3 、目付量 (両面) : 40 mg/cm^2 の正極シートを作製し、このシートを所定のサイズに加工して正極を得た。電極面積 (活物質塗布部) は $12 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ 。

[0119] (セル構造)

多孔性フィルムからなるセパレータを介して正極活物質層と負極活物質層が対向するように、正極の両側に負極を重ね合わせ、正極5枚と負極6枚の積層体を得た。正極用の引き出し電極、負極用の引き出し電極を設けた後、この積層体をアルミニウムラミネートフィルムで包み、電解液を注入し、封止した。セル容量（充電容量）は3 Ahであった。

[0120] (交流インピーダンス測定と解析)

作製した電池のエージング前とエージング後に交流インピーダンス測定を行った。

交流インピーダンス測定は、ソーラトロン社製1280Z型電気化学測定システムを用いて行った。また、フィッティングは、等価回路解析ソフトウェア（ソーラトロン社製、商品名：ZView Version:2.9b）を用いた。測定条件は、25℃の環境温度下で、電圧振幅10 mV、周波数範囲は10 kHz～50 mHzの電圧をかけて測定した。ただし、最低周波数は、測定されたインピーダンスを複素平面上に表示したCole-Coleプロットにおいて、約45°の傾きを有する直線部分に相当するワールブルグインピーダンスが見えるように設定した。等価回路は、前述の図2に示す回路を用いた。

[0121] (充放電サイクル試験、容量維持率)

容量維持率は、エージング後の回復放電容量（サイクル前の放電容量）に対するサイクル後の放電容量の比率（%）である。

[0122] 充放電サイクル試験は以下の充放電条件で行った。

充電：1 CのCCV充電、上限電圧4.15 V（充電終止電圧）、充電時間2.5時間、放電：1 CのCC放電、下限電圧2.5 V（放電終止電圧）、充放電サイクル時の環境温度：25℃、充放電サイクル数：25サイクル。

[0123] (エージング)

満充電状態（4.15 V）で45℃14日間保存することでエージングを行った。

[0124] (解析結果とサイクル容量維持率)

交流インピーダンス解析と充放電サイクル試験の結果として、

充電容量当たりの電気二重層容量とサイクル容量維持率との相関性を示す図4（図4（a）はエージング前の場合、図4（b）はエージング後の場合）、

充電容量当たりのワールブルグ係数（ σ_0 ）とサイクル容量維持率との相関性を示す図5（図5（a）はエージング前の場合、図5（b）はエージング後の場合）、

充電容量当たりのワールブルグ係数（ σ_0 ）と電気二重層容量（ C_{dl} ）からなるパラメータ（ $1/(\sigma_0 C_{dl})$ ）とサイクル容量維持率の関係を示す図6が得られた。

[0125] 前述の通り、初充電後（エージング前）とエージング後の解析にかかわらず、正極の電気二重層容量（ C_{PE2-T} ）及び拡散抵抗（ワールブルグインピーダンス、 W_{c-T} ）が、サイクル容量維持率と相関が高いことが分かった。このことから、正極の反応表面積とリチウムイオンの拡散性がサイクル特性に大きな影響を与えることが推定できる。

[0126] 図4（b）に示す結果から、サイクル特性に優れた電池を得るためには、充電容量当たりの電気二重層容量（ C_{dl} ）が1.5（F/Ah）以上であることが好ましく、1.6（F/Ah）以上であることがより好ましいことが分かる。

[0127] 図5に示す結果から、サイクル特性に優れた電池を得るためには、充電容量当たりのワールブルグ係数（ σ_0 ）が0.005以下であることが好ましく、0.0045以下であることがより好ましいことが分かる。

[0128] 図6に示す結果から、サイクル特性に優れた電池を得るためには、式（1）を満たすこと、すなわち、 $1/(\sigma_0 C_{dl})$ が125以上が好ましく、135以上より好ましく、145以上がさらに好ましいことが分かる。

[0129] これらの結果から分かるように、エージング工程後にワールブルグ係数（ σ_0 ）を求める工程を含めた製造方法によれば、当該ワールブルグ係数（ σ_0 ）を利用して、予め定めておいた所定の閾値を超えているか否かなどの方法

によって製品の良否を判断することができ、サイクル特性が低下する可能性がある電池を取り除くことが可能となる。

[0130] 以上、実施の形態および実施例を参照して本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではない。本発明の構成や詳細には、本発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

[0131] この出願は、2015年9月28日に提出された日本出願特願2015-189521を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

- [0132]
- 1 正極活物質層
 - 2 負極活物質層
 - 3 正極集電体
 - 4 負極集電体
 - 5 セパレータ
 - 6 ラミネート外装体
 - 7 ラミネート外装体
 - 8 負極タブ
 - 9 正極タブ

請求の範囲

【請求項1】 層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池であって、

交流インピーダンス法で求めた充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) が 0.005 以下である、リチウムイオン二次電池。

【請求項2】 層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池であって、

交流インピーダンス法で求めた電気二重層容量 (C_{dl}) 及び充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) が下記式 (1) :

$$1 / (\sigma_0 C_{dl}) \geq 125 \quad (1)$$

を満たす、リチウムイオン二次電池。

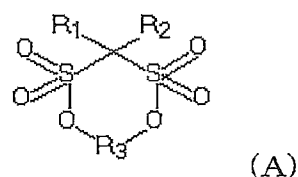
【請求項3】 充電容量当たりのワールブルグ係数 (σ_0) が、0.005 以下である、請求項2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 充電容量当たりの電気二重層容量が、1.5 (F/Ah) 以上である、請求項2又は3に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 前記電解液は、環状スルホン酸エステル化合物を含む、請求項1から4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6】 前記電解液は、前記環状スルホン酸エステル化合物として、下記式 (A) で示される環状ジスルホン酸エステル化合物を含む、請求項5に記載のリチウムイオン二次電池。

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアル

キル基、ハロゲン原子、アミノ基からなる群から選ばれる原子または置換基を示し、 R_3 は炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、スルホニル基、炭素数1～6のフルオロアルキレン基、エーテル結合を介してアルキレン基またはフルオロアルキレン基が結合した炭素数2～6の二価基からなる群の中から選ばれる連結基を示す。)

[請求項7] 前記リチウムニッケル含有複合酸化物は、ニッケルサイトを占める金属中のニッケルの含有率（原子数比）が60%以上である、請求項1から6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8] 前記リチウムニッケル含有複合酸化物は、ニッケルサイトを占めるニッケル以外の金属として、コバルト及びマンガン、又はコバルト及びアルミニウムを含む、請求項1から7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9] 前記電解液は、カーボネート系溶媒を含む、請求項1から8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10] 層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池の評価方法であって、

交流インピーダンス法で求めた充電容量当たりのワールブルグ係数（ σ_0 ）が0.005以下であるときに良品と判定し、選別する、リチウムイオン二次電池の評価方法。

[請求項11] 層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池の評価方法であって、

交流インピーダンス法で求めた電気二重層容量（ C_{dl} ）及び充電容量当たりのワールブルグ係数（ σ_0 ）が下記式（1）：

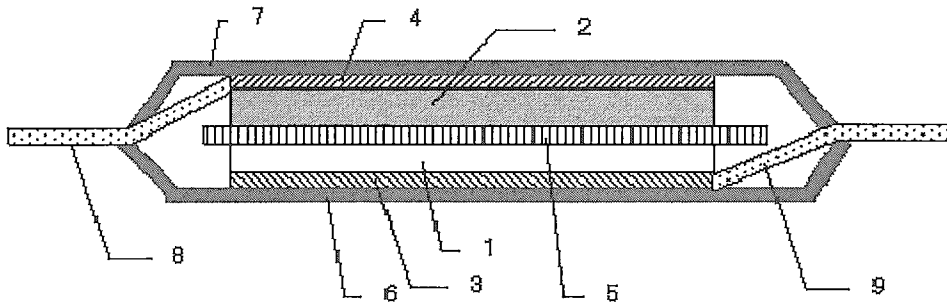
$$1 / (\sigma_0 C_{dl}) \geq 125 \quad (1)$$

を満たすときに良品と判定し、選別する、リチウムイオン二次電池の

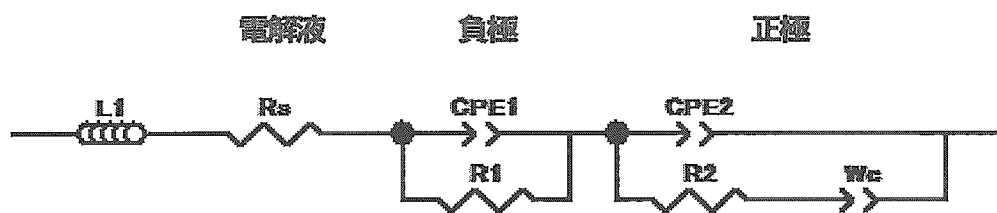
評価方法。

- [請求項12] 層状結晶構造を有するリチウムニッケル含有複合酸化物を正極活物質として含む正極と、黒鉛質材料を負極活物質として含む負極と、電解液を含むリチウムイオン二次電池の製造方法であって、
- 充電したリチウムイオン二次電池を30℃以上60℃以下で24時間以上720時間以下保持する工程（A）と、
- 工程（A）を経た後の前記リチウムイオン二次電池のワールブルグ係数を交流インピーダンス法で求める工程と、
- 前記ワールブルグ係数を利用して良否を判定し、良品を選別する工程を含む、リチウムイオン二次電池の製造方法。

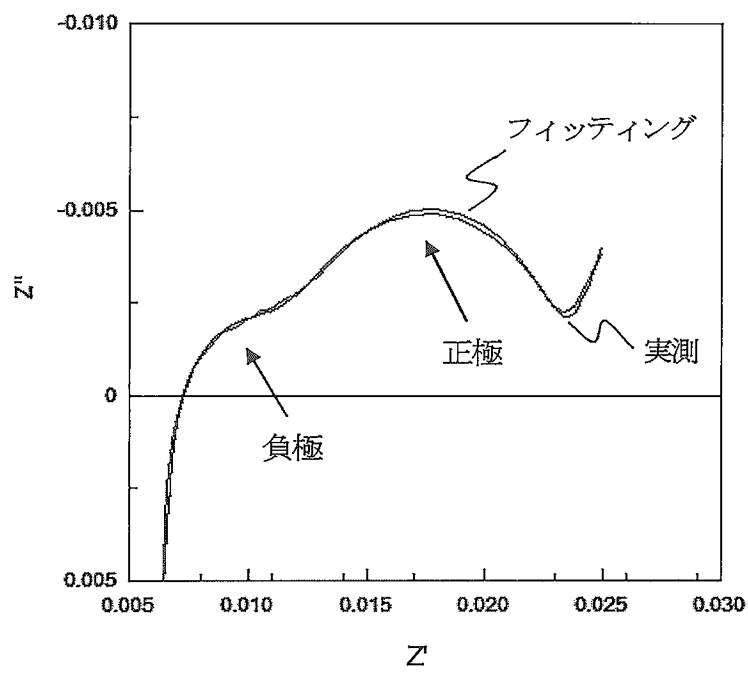
[図1]



[図2]

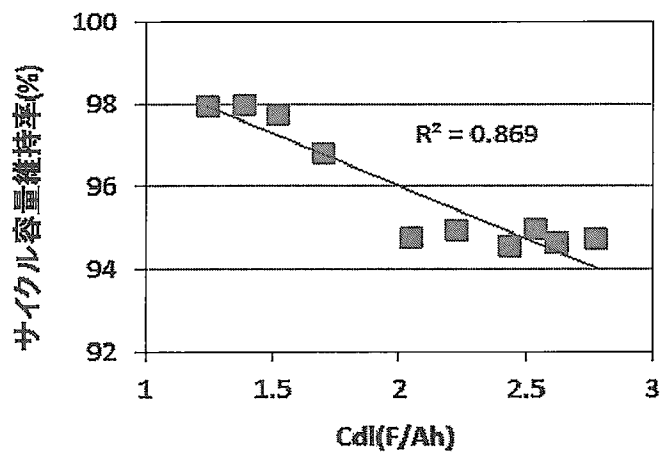


[図3]

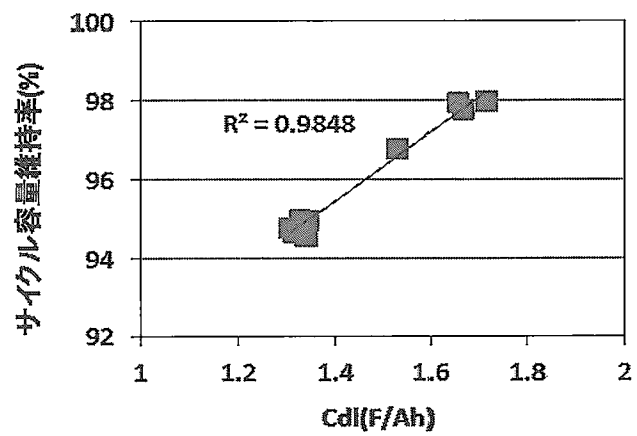


[図4]

(a)

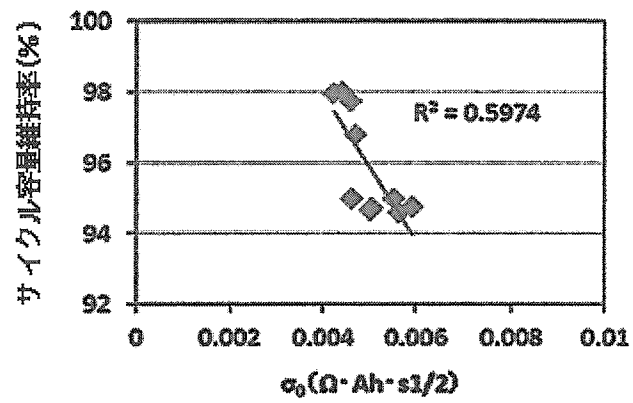


(b)

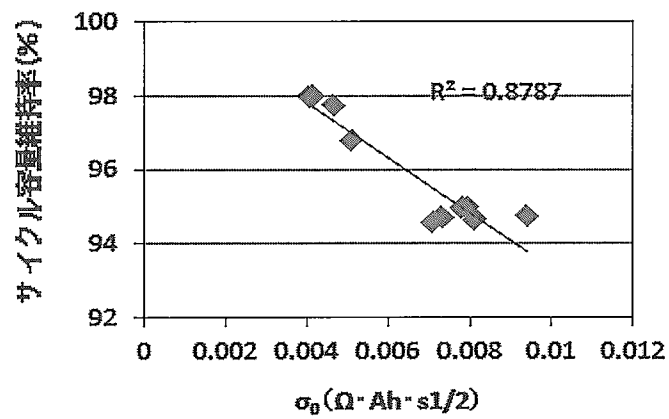


[図5]

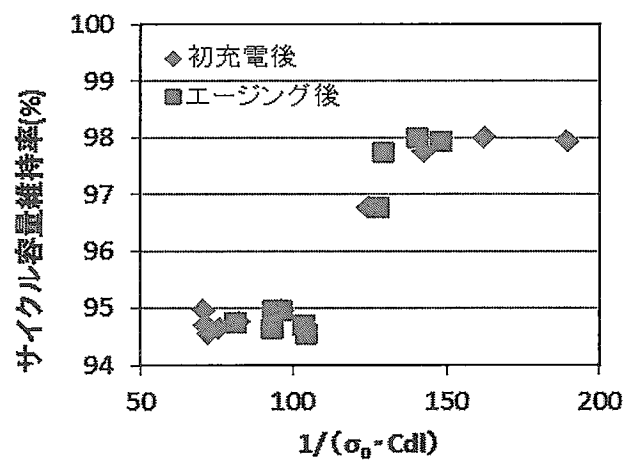
(a)



(b)



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0525(2010.01)i, G01R31/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i,
H01M10/04(2006.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i,
H01M10/058(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)

H01M10/0525, G01R31/36, H01M4/525, H01M10/04, H01M10/0567, H01M10/0569,
H01M10/058

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X Y A	JP 2015-138660 A (GS Yuasa International Ltd.), 30 July 2015 (30.07.2015), paragraphs [0041] to [0045], [0051], [0058] to [0060] (Family: none)	1-4, 9 5-8 10-12
Y A	JP 2004-281368 A (NEC Corp.), 07 October 2004 (07.10.2004), example 1; table 2 & US 2004/0043300 A1 example 1; table 2 & EP 1394888 A1 & DE 60304522 D & KR 10-2004-0019994 A & CN 1495959 A	5-8 10-12

☒ 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
06 December 2016 (06.12.16)

Date of mailing of the international search report
20 December 2016 (20.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077040

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2015-130340 A (BTR New Energy Materials Inc.), 16 July 2015 (16.07.2015), claim 1 & US 2015/0194662 A1 claim 1 & CN 103715423 A & KR 10-2015-0082084 A	5-8 10-12
A	JP 2013-110082 A (Toyota Motor Corp.), 06 June 2013 (06.06.2013), claims 1 to 4; paragraphs [0062] to [0066] (Family: none)	1-12
A	WO 2005/098999 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), paragraphs [0082] to [0084] & US 2007/0287068 A1 paragraphs [0097] to [0099] & EP 1739771 A1 & KR 10-2007-0001212 A & CN 1947286 A	1-12
A	JP 4-95788 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 27 March 1992 (27.03.1992), claim 1; page 2, upper right column, line 2 to lower right column, line 6; fig. 1, 5, 7 to 8 (Family: none)	1-12
A	JP 2009-97878 A (Fujitsu Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claim 1; fig. 3 to 5 & US 2009/0096459 A1 claim 1; fig. 3 to 5	1-12
A	WO 2014/103893 A1 (NEC Corp.), 03 July 2014 (03.07.2014), paragraphs [0014], [0017] to [0025] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0525(2010.01)i, G01R31/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/04(2006.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/058(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. H01M10/0525, G01R31/36, H01M4/525, H01M10/04, H01M10/0567, H01M10/0569, H01M10/058

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y A	JP 2015-138660 A（株式会社GSユアサ）2015.07.30, 段落0041-0045、0051、0058-0060（ファミリーなし）	1-4, 9 5-8 10-12
Y A	JP 2004-281368 A（日本電気株式会社）2004.10.07, 実施例1、表2 & US 2004/0043300 A1、実施例1、表2 & EP 1394888 A1 & DE 60304522 D & KR 10-2004-0019994 A & CN 1495959 A	5-8 10-12

☑ 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

06.12.2016

国際調査報告の発送日

20.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
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）

松嶋 秀忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9836

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 A	JP 2015-130340 A (深▲セン▼市貝特瑞新能源材料股▲ふん▼有限 公司) 2015.07.16, 請求項 1 & US 2015/0194662 A1、請求項 1 & CN 103715423 A & KR 10-2015-0082084 A	5 - 8 1 0 - 1 2
A	JP 2013-110082 A (トヨタ自動車株式会社) 2013.06.06, 請求項 1 - 4、段落 0 0 6 2 - 0 0 6 6 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	WO 2005/098999 A1 (呉羽化学工業株式会社) 2005.10.20, 段落 0 0 8 2 - 0 0 8 4 & US 2007/0287068 A1、段落 0 0 9 7 - 0 0 9 9 & EP 1739771 A1 & KR 10-2007-0001212 A & CN 1947286 A	1 - 1 2
A	JP 4-95788 A (新神戸電機株式会社) 1992.03.27, 請求項 1、第 2 頁右上欄 2 行 - 右下欄 6 行、第 1 図、第 5 図、第 7 図 - 第 8 図 (フ ァミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2009-97878 A (富士通株式会社) 2009.05.07, 請求項 1、図 3 - 5 & US 2009/0096459 A1、請求項 1、図 3 - 5	1 - 1 2
A	WO 2014/103893 A1 (日本電気株式会社) 2014.07.03, 段落 0 0 1 4、 0 0 1 7 - 0 0 2 5 (ファミリーなし)	1 - 1 2