

(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
2018年5月11日(11.05.2018)



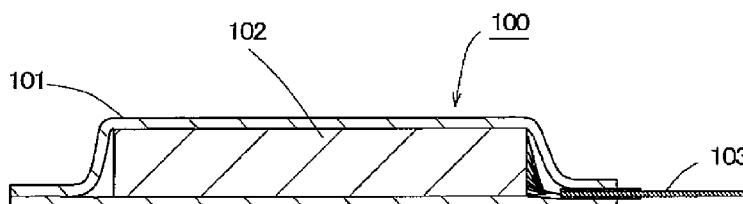
(10) 国際公開番号

WO 2018/084046 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/038481
- (22) 国際出願日: 2017年10月25日(25.10.2017)
- (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 2016-214971 2016年11月2日(02.11.2016) JP
- (71) 出願人: マクセルホールディングス株式会社 (MAXELL HOLDINGS, LTD.) [JP/JP];
〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 阿部 浩史 (ABE, Hiroshi); 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 マクセル株式会社内 Kyoto (JP). 石澤 政嗣 (ISHIZAWA, Seiji); 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 マクセル株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 三輪 鐵雄, 外 (MIWA, Tetsuo et al.);
〒5320002 大阪府大阪市淀川区東三国2丁目34番4号 コーケンビル501号室 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, 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,

(54) **Title:** LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD FOR SAME, AND PRECURSOR FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(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リチウムイオン二次電池の前駆体



(57) **Abstract:** Provided are a lithium ion secondary battery having excellent charge/discharge cycle characteristics, a manufacturing method for the same, and a precursor for constituting the lithium ion secondary battery. The precursor for a lithium ion secondary battery of the present invention is obtained by housing, in an outer casing, a negative electrode having a negative electrode mixture layer, a positive electrode having a positive electrode mixture layer, and a separator; wherein the negative electrode mixture layer contains at least a negative electrode active material doped with Li ions, the positive electrode mixture layer contains, as a positive electrode active material, a metal oxide constituted by Li and a metal M different from the Li, and the separator has a porous membrane (I) comprising mainly a thermoplastic resin, and a porous layer (II) comprising mainly a filler with a heat resistance temperature of 150 ° C or higher. The lithium ion secondary battery of the present invention is constituted by the precursor of the present invention and a non-aqueous electrolyte, and the molar ratio (Li/M) of the Li and the metal M different from the Li contained in the positive electrode active material when discharged under specific conditions is 0.8 to 1.05.



SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池、その製造方法、および前記リチウムイオン二次電池を構成するための前駆体を提供する。本発明のリチウムイオン二次電池の前駆体は、負極合剤層を有する負極、正極合剤層を有する正極、およびセパレータが外装体内に収容されてなり、負極合剤層はLiイオンをドープした負極活物質を少なくとも含有し、正極合剤層は、LiとLi以外の金属Mとで構成される金属酸化物を正極活物質として含有しており、セパレータは、熱可塑性樹脂を主体とする多孔質膜(1)と、耐熱温度が150℃以上のフィラーを主体として含む多孔質層(11)とを有している。本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の前駆体と非水電解液とで構成され、特定条件下で放電したときの正極活物質に含まれるLiとLi以外の金属Mとのモル比(Li/M)が、0.8~1.05である。

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リチウムイオン二次電池の前駆体

技術分野

[0001] 本発明は、充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池、その製造方法、および前記リチウムイオン二次電池を構成するための前駆体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、高電圧・高容量であることから、その発展に対して大きな期待が寄せられている。特に最近では、電池反応に関与する正極活物質や負極活物質、非水電解液のみならず、正極や負極で使用されるバインダについての改良も行われている。

[0003] 例えば、特許文献 1、2 には、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を負極合剤層のバインダに使用することで、負極活物質の脱落や負極合剤層の集電体からの剥離を抑制する技術が提案されている。

[0004] ところで、最近では、小型化および多機能化した携帯機器用のリチウムイオン二次電池について更なる高容量化が望まれており、これを受けて、負極活物質を、従来から汎用されている黒鉛から、低結晶性炭素、S i（シリコン）、S n（錫）などのように、より多くのL iを収容可能な材料（以下、「高容量負極材料」ともいう）へ変更することも検討されている。

[0005] ところが、高容量負極材料は一般に充放電に伴う体積変化量が非常に大きいため、これを用いた電池では、充放電の繰り返しによって電池特性が急激に低下する虞がある。

[0006] こうしたことから、高容量負極材料を使用するリチウムイオン二次電池などの非水二次電池においては、充放電に伴う負極の体積変化により生じる問

題を解決する技術の検討もなされている。例えば、特許文献3には、負極のバインダとして、従来から汎用されているスチレンブタジエンゴム（SBR）やカルボキシメチルセルロース（CMC）よりも高容量負極材料である SiO_x と導電助剤とを強固に接着できるポリイミドやポリアミドイミド、ポリアミドを使用することで、電池の充放電によって SiO_x 粒子と導電助剤とが離れて負極合剤層内での導電性が低下することを抑えて、電池特性の低下を抑制した非水二次電池が提案されている。

[0007] また、高容量負極材料を用いて構成した電池では、一般に、充電によって正極から放出された Li のうち、高容量負極材料に取り込まれて次の放電時に放出されずに残留するものの割合が大きく、電池が本来備えている容量を十分に引き出し得ないといった問題が生じやすい。

[0008] このような電池の不可逆容量を小さくするために、負極（負極合剤層）に Li イオンをドーブ（プレドーブ）して、電池の充放電時に正極と負極との間を行き来できる Li の割合を高める技術も検討されている。こうした負極への Li イオンのプレドーブ技術としては、電池内で負極に Li イオンをプレドーブ（以下、「系内プレドーブ」という場合がある）する手段の他に、特許文献4に記載されているように、あらかじめ Li イオンをプレドーブした負極を用いて電池を組み立てる手段（以下、このような手段での負極への Li イオンのプレドーブを「系外プレドーブ」という場合がある）も提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2014／207967号

特許文献2：特開2015－8147号公報

特許文献3：国際公開第2009／063902号

特許文献4：特開平11－283670号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 系外プレドープを経て得られた負極を用いて電池を構成する手段では、 Li イオンのドープ量を制御しやすく、例えば Li イオンが過剰にドープされてしまうことで発生し得る Li デンドライトの析出による問題を抑制が容易になるなどの利点がある一方で、負極の硬度が増大してしまい、それに起因して電池の充放電サイクル特性が損なわれやすくなるといったデメリットもある。

[0011] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池、その製造方法、および前記リチウムイオン二次電池を構成するための前駆体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 前記目的を達成し得た本発明のリチウムイオン二次電池の前駆体は、負極活物質およびバインダを含有する負極合剤層を有する負極、正極活物質およびバインダを含有する正極合剤層を有する正極、およびセパレータが外装体内に收容されてなり、前記負極合剤層は、 Li イオンをドープした負極活物質を少なくとも含有し、前記正極合剤層は、 Li と Li 以外の金属 M とで構成される金属酸化物を、前記正極活物質として含有しており、前記セパレータは、熱可塑性樹脂を主体とする多孔質膜（ I ）と、耐熱温度が 150°C 以上のフィラーを主体として含む多孔質層（ II ）とを有していることを特徴とするものである。

[0013] また、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池の前駆体と、非水電解液とで構成されており、 0.1C の放電電流レートで電圧が 2.0V に達するまで放電したとき、前記正極活物質に含まれる Li と Li 以外の金属 M とのモル比（ Li/M ）が、 $0.8\sim 1.05$ であることを特徴とするものである。

[0014] 本発明のリチウムイオン二次電池は、負極活物質とバインダとを含有する負極合剤層を有する負極の、前記負極活物質に Li イオンをドープする工程と、前記工程を経た前記負極を用いてリチウムイオン二次電池の前駆体を組

み立てる工程と、前記リチウムイオン二次電池の前駆体と非水電解液とを用いてリチウムイオン二次電池を形成する工程とを有することを特徴とする本発明の製造方法（１）によって製造することができる。

[0015] また、本発明のリチウムイオン二次電池は、少なくとも一部にＬｉイオンがドーピングされている負極活物質とバインダとを含有する負極合剤層を有する負極を作製する工程と、前記工程により得られた前記負極を用いてリチウムイオン二次電池の前駆体を組み立てる工程と、前記リチウムイオン二次電池の前駆体と非水電解液とを用いてリチウムイオン二次電池を形成する工程とを有する本発明の製造方法（２）によっても製造することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池、その製造方法、および前記リチウムイオン二次電池を構成するための前駆体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図１]本発明のリチウムイオン二次電池に係る正極の一例を模式的に表す平面図である。

[図２]本発明のリチウムイオン二次電池に係る負極の一例を模式的に表す平面図である。

[図３]本発明のリチウムイオン二次電池の一例を模式的に表す平面図である。

[図４]図３のⅠ－Ⅰ線断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のリチウムイオン二次電池は、系外プレドーピングによってＬｉイオンをドーピングした負極活物質を含有する負極を用いて構成したものである。

[0019] 負極の負極合剤層中の負極活物質にＬｉイオンをプレドーピングしたものであることは、電池を０．１Ｃの放電電流レートで電圧が２．０Ｖに達するまで放電したときに、正極活物質に含まれるＬｉとＬｉ以外の金属Ｍとのモル比（Ｌｉ／Ｍ）によって把握することができる。リチウムイオン二次電池においては、モル比Ｌｉ／Ｍが、０．８以上１．０５以下である。例えばＬｉを

含まない負極活物質を含有する負極合剤層を備え、かつ前記負極活物質にLiイオンを系外プレドープ（および系内プレドープ）していない負極を有する電池においては、モル比Li/Mが前記下限値よりも小さくなる。

[0020] 電池にした時のモル比Li/Mが0.8以上1.05以下となるように負極活物質に系外プレドープによってドープするLiイオンは、電池容量に換算すると、負極活物質の不可逆容量と同一かまたはそれより少ない量である。

[0021] 0.1Cの放電電流レートで電圧が2.0Vに達するまで放電した時の正極活物質の組成分析は、ICP（Inductive Coupled Plasma）法を用いて以下のように行うことができる。まず、測定対象となる正極活物質を0.2g採取して100mL容器に入れる。その後、純水5mL、王水2mL、純水10mLを順に加えて加熱溶解し、冷却後に更に純水で25倍に希釈し、JARRELAH社製のICP分析装置「ICP-757」を用いて、検量線法により組成を分析する。得られた結果から、組成量を導くことができる。後述する実施例に記載のモル比Li/Mは、この方法によって求めた値である。

[0022] なお、本明細書でいうモル比Li/Mを求める正極活物質には、後述する正極活物質粒子の表面を特定の材料（Al含有酸化物など）で被覆した正極材料も含まれ、この場合、前記正極材料の表面に存在する前記特定の材料に含まれる金属の量も、モル比Li/Mを求めるための金属Mの量に含める。

[0023] ちなみに、モル比Li/Mについて、後述する実施例1を例にとって説明すると、実施例1では $\text{LiCo}_{0.9795}\text{Mg}_{0.011}\text{Zr}_{0.0005}\text{Al}_{0.009}\text{O}_2$ のコバルト酸リチウム（A1）の表面にAl含有酸化物の被膜を形成した正極材料（a1）と、 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.012}\text{Al}_{0.009}\text{O}_2$ のコバルト酸リチウム（B1）の表面にAl含有酸化物の被膜を形成した正極材料（b1）とを用いているが、その際のLi以外の金属Mとは、Co、Mg、Zr、Alのことを指す。つまり、リチウムイオン二次電池作製後、所定の充放電後の電池を分解し、正極合剤層から正極材料（この実施例1では混合物）を採取

・分析し、モル比 $L i / M$ を導き出す。

[0024] 系外プレドープによって $L i$ イオンをドーピングした負極活物質を含有し、かつその $L i$ イオンのドーピングの程度を、正極活物質における前記モル比 $L i / M$ が前記の範囲内となるように調整した負極を用いて組み立てた電池であれば、負極活物質の不可逆容量の低減に適正な量の $L i$ イオンがドーピングされているため、例えば $L i$ デンドライトの発生を抑制でき、この発生によって電池の微短絡が生じることを良好に抑えることができる。

[0025] その一方で、前記の通り、系外プレドープによって $L i$ イオンをドーピングした負極活物質を含有する負極（その負極合剤層）は硬度が大きくなる。 $L i$ イオンのドーピングを要するような負極活物質は、電池の充放電に伴う膨張・収縮量が大きく、これを含有する負極合剤層も電池の充放電に伴って大きく膨張・収縮するが、例えばこの膨張時に、正極との間に介在するセパレータを負極合剤層が傷つけて、微短絡が生じてしまう。このため、系外プレドープによって $L i$ イオンをドーピングした負極活物質を含有する負極を有する電池では、充放電の繰り返しによる容量低下が生じやすい。

[0026] そこで、本発明のリチウムイオン二次電池では、熱可塑性樹脂を主体とする多孔質膜（ I ）と、耐熱温度が 150°C 以上のフィラーを主体として含む多孔質層（ II ）とを有する積層型のセパレータを使用することとした。このような積層型のセパレータは、通常のリチウムイオン二次電池に汎用されているポリオレフィン製の微多孔膜製のセパレータに比べて強度が大きいため、硬度が増し、かつ膨張した負極合剤層が接触しても傷が付き難い。よって、本発明のリチウムイオン二次電池においては、系外プレドープで $L i$ イオンをドーピングした負極活物質を含有する負極を使用することにより、負極の不可逆容量の低減による高容量化を達成しつつ、充放電の繰り返しに伴う微短絡の発生を抑制して、優れた充放電サイクル特性を確保することが可能となる。また、本発明のリチウムイオン二次電池では、前記のようなセパレータの傷付きを抑制できることから、安全性も向上する。

[0027] リチウムイオン二次電池に係る負極は、負極活物質およびバインダを含有

する負極合剤層を有しており、例えば、この負極合剤層が集電体の片面または両面に形成された構造を有するものである。

[0028] 負極合剤層に使用する負極活物質としては、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素材料；S_iまたはS_nの単体；S_iまたはS_nを含む合金；S_iまたはS_nを含む酸化物；などが挙げられる。負極活物質には、これらのうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0029] このような負極活物質の中でも、本発明による効果がより顕著となることから、Liイオンの受け入れ量が大きくかつ不可逆容量が大きいものが望ましく、例えば、S_iとOとを構成元素に含む材料（ただし、S_iに対するOの原子比xは、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 。以下、この材料を「材料S」という場合がある。）を使用することが好ましい。

[0030] 前記材料Sとしては、S_iとOとを構成元素に含む一方でLiを構成元素に含まない材料、例えば、組成式S_iO_x（ $0.5 \leq x \leq 1.5$ ）で表されるものなどが挙げられる。

[0031] S_iO_xは、S_iの微結晶または非晶質相を含んでいてもよく、この場合、S_iとOの原子比は、S_iの微結晶または非晶質相のS_iを含めた比率となる。すなわち、S_iO_xには、非晶質のS_iO₂マトリックス中にS_i（例えば、微結晶S_i）が分散した構造のものが含まれ、この非晶質のS_iO₂と、その中に分散しているS_iを合わせて、前記の原子比xが $0.5 \leq x \leq 1.5$ を満足していればよい。例えば、非晶質のS_iO₂マトリックス中にS_iが分散した構造で、S_iO₂とS_iのモル比が1：1の材料の場合、 $x = 1$ であるので、構造式としてはS_iOで表記される。このような構造の材料の場合、例えば、X線回折分析では、S_i（微結晶S_i）の存在に起因するピークが観察されない場合もあるが、透過型電子顕微鏡で観察すると、微細なS_iの存在が確認できる。

[0032] 材料Sは、炭素材料と複合化した複合体を構成していることが好ましく、

例えば、材料Sの表面が炭素材料で被覆されていることが望ましい。通常、材料Sは導電性が乏しいため、これを負極活物質として用いる際には、良好な電池特性確保の観点から、導電性材料（導電助剤）を使用し、負極内における材料Sと導電性材料との混合・分散を良好にして、優れた導電ネットワークを形成する必要がある。材料Sを炭素材料と複合化した複合体であれば、例えば、単に材料Sと炭素材料などの導電性材料とを混合して得られた材料を用いた場合よりも、負極における導電ネットワークが良好に形成される。

[0033] 材料Sと炭素材料との複合体としては、前記のように、材料Sの表面を炭素材料で被覆したものの他、材料Sと炭素材料との造粒体などが挙げられる。

[0034] 材料Sとの複合体の形成に用い得る炭素材料としては、例えば、低結晶性炭素、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維などが好ましいものとして挙げられる。

[0035] 炭素材料の詳細としては、繊維状またはコイル状の炭素材料、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックを含む。）、人造黒鉛、易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料が好ましい。繊維状またはコイル状の炭素材料は、導電ネットワークを形成しやすく、かつ表面積の大きい点において好ましい。カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックを含む。）、易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素は、高い電気伝導性、高い保液性を有しており、更に、電池の充放電によって材料Sの粒子が膨張・収縮しても、その粒子との接触を保持しやすい性質を有している点において好ましい。

[0036] 前記例示の炭素材料の中でも、材料Sとの複合体が造粒体である場合に用いるものとしては、繊維状の炭素材料が特に好ましい。繊維状の炭素材料は、その形状が細い糸状であり柔軟性が高いために電池の充放電に伴う材料Sの膨張・収縮に追従でき、また、嵩密度が大きいために、材料Sの粒子と多くの接合点を持つことができるからである。繊維状の炭素としては、例えば

、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブなどが挙げられ、これらの何れを用いてもよい。

[0037] 材料Sと炭素材料との複合体において、材料Sと炭素材料との比率は、材料S：100質量部に対して、炭素材料が、3質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、7質量部以上であることが更に好ましく、また、20質量部以下であることが好ましく、17質量部以下であることがより好ましい。理由は定かではないが、Liイオンをドーピングした場合には、前記複合体における材料Sと炭素材料との比率を前記のように調整することで、電池の充放電サイクル特性を更に高めることが可能となる。

[0038] 材料Sと炭素材料との複合体は、例えば下記の方法によって得ることができる。

[0039] 材料Sの表面を炭素材料で被覆して複合体とする場合には、例えば、材料Sの粒子と炭化水素系ガスとを気相中にて加熱して、炭化水素系ガスの熱分解により生じた炭素を、粒子の表面上に堆積させる。このように、気相成長（CVD）法によれば、炭化水素系ガスが材料Sの粒子の隅々にまで行き渡り、粒子の表面に導電性を有する炭素材料を含む薄くて均一な皮膜（炭素材料被覆層）を形成できることから、少量の炭素材料によって材料Sの粒子に均一性よく導電性を付与できる。

[0040] 炭素材料で被覆された材料Sの製造において、CVD法の処理温度（雰囲気温度）については、炭化水素系ガスの種類によっても異なるが、通常、600～1200℃が適当であり、中でも、700℃以上であることが好ましく、800℃以上であることが更に好ましい。処理温度が高い方が不純物の残存が少なく、かつ導電性の高い炭素を含む被覆層を形成できるからである。

[0041] 炭化水素系ガスの液体ソースとしては、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどを用いることができるが、取り扱いやすいトルエンが特に好

ましい。これらを気化させる（例えば、窒素ガスでバブリングする）ことにより炭化水素系ガスを得ることができる。また、メタンガスやアセチレンガスなどを用いることもできる。

[0042] また、材料Sと炭素材料との造粒体を作製する場合には、材料Sが分散媒に分散した分散液を用意し、それを噴霧し乾燥して、複数の粒子を含む造粒体を作製する。分散媒としては、例えば、エタノールなどを用いることができる。分散液の噴霧は、通常、50～300℃の雰囲気内で行うことが適当である。前記の方法以外にも、振動型や遊星型のボールミルやロッドミルなどを用いた機械的な方法による造粒方法においても、材料Sと炭素材料との造粒体を作製することができる。

[0043] 材料Sの平均粒子径は、小さすぎると材料Sの分散性が低下して本発明の効果が十分に得られなくなる虞があることや、材料Sは電池の充放電に伴う体積変化が大きいため、平均粒子径が大きすぎると膨張・収縮による材料Sの崩壊が生じやすくなる（この現象は材料Sの容量劣化につながる）ことから、0.1 μm 以上10 μm 以下であることが好ましい。

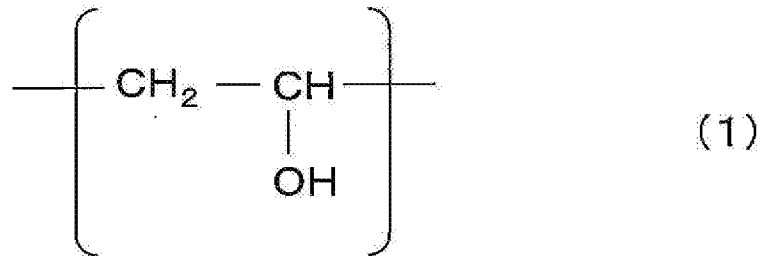
[0044] 負極合剤層が含有する負極活物質全量中の前記複合体の含有量は、例えば前記複合体を使用することによる電池の高容量化効果をより良好に確保する観点から、0.5質量%以上であり、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上とすることが更に好ましい。なお、前記の通り、負極活物質には前記複合体のみを用いてもよいため、負極合剤層が含有する負極活物質全量中の前記複合体の含有量の好適上限値は100質量%である。

[0045] 負極合剤層における負極活物質の含有量（全負極活物質の合計含有量）は、80～99.5質量%であることが好ましい。

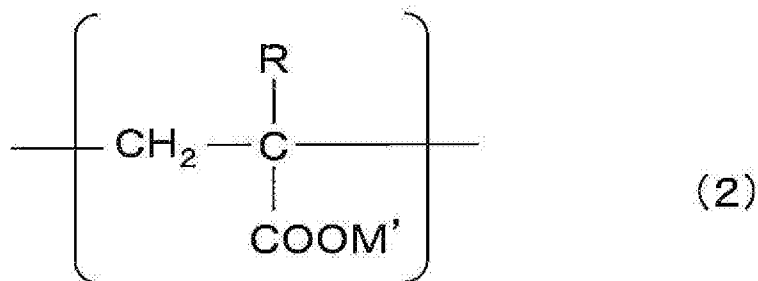
[0046] 負極合剤層に係るバインダには、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドなどを用いることができるが、下記式（1）で表わされるユ

ニットと下記式（２）で表わされるユニットとを有する共重合体〔以下、「共重合体（Ａ）」という〕を使用することが好ましい。

[0047] [化1]



[0048] [化2]



[0049] 前記式（２）中、Rは水素またはメチル基であり、M' はアルカリ金属元素である。

[0050] 前記共重合体（Ａ）は、例えばリチウムイオン二次電池の負極合剤層のバインダとして汎用されているＳＢＲなどに比べて結着力が強く、また、柔軟性にも優れている。よって、材料Ｓのような高容量負極材料を負極活物質に用いた場合であっても、負極活物質の負極合剤層からの脱落や、負極合剤層と集電体との剥離を良好に抑制することができる。

[0051] また、負極へのプレドープに使用されるLiが水分と反応して水酸化リチウムが形成されたり、リチウムイオン二次電池の非水電解液に汎用されている電解質塩に含まれるFと水分とからフッ化水素が形成されたりし、これらが負極合剤層のバインダの劣化を引き起こすこともあるが、共重合体（Ａ）は、これらに対する耐性が高く劣化が生じ難い。

- [0052] よって、負極合剤層のバインダに共重合体（A）を使用した場合には、負極の劣化が生じ難いため、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性がより向上する。
- [0053] 更に、共重合体（A）を負極合剤層のバインダに使用することで、電池の負荷特性も向上する。これは、共重合体（A）をバインダに使用した負極合剤層では、内部に非水電解液が良好に浸透するような構造が形成されているためではないかと考えている。また、共重合体（A）をバインダに使用することで、電池の使用に伴って生じる虞がある負極表面でのLiの析出も、高度に抑制できる。
- [0054] 前記式（1）で表わされるユニットと前記式（2）で表わされるユニットとを有する共重合体（A）は、ビニルエステルと、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルのうちの少なくとも一方とをモノマーとして重合して得られる共重合体を、ケン化することにより得ることができる。
- [0055] 共重合体（A）を得るための前記ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。これらのビニルエステルの中でも酢酸ビニルがより好ましい。
- [0056] また、共重合体（A）を得るためのビニルエステルとアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルのうちの少なくとも一方との共重合体は、ビニルエステル、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル以外のモノマー由来のユニットを有していてもよい。
- [0057] ビニルエステルとアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルのうちの少なくとも一方との共重合体は、例えば、重合触媒と分散剤とを含む水溶液中に、これらのモノマーを懸濁させた状態で重合を行う懸濁重合法によって重合することができる。この際の重合触媒には、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイドなどの有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物；などを使用することができる。また、懸濁重合の際の分散剤には、水溶性高分子〔ポリビニ

ルアルコール、ポリ（メタ）アクリル酸またはその塩、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど）、無機化合物（リン酸カルシウム、ケイ酸マグネシウムなど）などを用いることができる。

[0058] 懸濁重合を行う際の温度は、重合触媒の10時間半減期温度に対して $-20 \sim +20^{\circ}\text{C}$ 程度とすればよく、重合時間は数時間～数十時間とすればよい。

[0059] ビニルエステルとアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルのうちの少なくとも一方との共重合体のケン化は、アルカリ金属を含有するアルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど）を使用し、水性有機溶媒と水との混合溶媒中で行うことができる。このケン化によって、ビニルエステル由来のユニットが、共重合体の主鎖に水酸基が直接結合したユニット〔すなわち、前記式（1）で表わされるユニット〕となり、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルのうちの少なくとも一方のモノマー由来のユニットが、共重合体の主鎖にカルボキシル基のアルカリ金属塩（基）が直接結合したユニット〔すなわち、前記式（2）で表わされるユニット〕となる。よって、前記式（2）における M' は、ナトリウム、カリウム、リチウムなどが挙げられる。

[0060] ケン化に使用する水性有機溶媒としては、低級アルコール（メタノール、エタノールなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。水性有機溶媒と水との使用比率は、質量比で、 $3/7 \sim 8/2$ であることが好ましい。

[0061] ケン化の際の温度は $20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ とすればよく、その際の時間は数時間程度とすればよい。

[0062] ケン化後の共重合体は、反応液から取り出し、洗浄した後に乾燥すればよい。

[0063] 前記のケン化を経て得られる共重合体（A）の有する前記式（1）で表されるユニットは、ビニルアルコールの不飽和結合が開いて重合したような構

造を有しており、また、前記（２）で表されるユニットは、アクリル酸塩やメタクリル酸塩〔以下、両者を纏めて「（メタ）アクリル酸塩」といい、アクリル酸とメタアクリル酸とを纏めて「（メタ）アクリル酸」という〕の不飽和結合が開いて重合したような構造を有している。よって、共重合体（Ａ）は、ビニルアルコールや（メタ）アクリル酸塩をモノマーに使用し、これらを共重合することで得られたものではなくても、便宜上、「ビニルアルコールと（メタ）アクリル酸塩〔（メタ）アクリル酸のアルカリ金属中和物〕との共重合体」と称される場合もある。

[0064] 共重合体（Ａ）において、前記式（１）で表わされるユニットと前記式（２）で表わされるユニットとの組成比は、これらのユニットの合計を１００ｍｏｌ％としたとき、前記式（１）で表わされるユニットの割合が、５ｍｏｌ％以上であることが好ましく、５０ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、６０ｍｏｌ％以上であることが更に好ましく、また、９５ｍｏｌ％以下であることが好ましく、９０ｍｏｌ％以下であることがより好ましい。すなわち、前記式（１）で表わされるユニットと前記式（２）で表わされるユニットとの合計を１００ｍｏｌ％としたとき、前記式（２）で表わされるユニットの割合が、５ｍｏｌ％以上であることが好ましく、１０ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、また、９５ｍｏｌ％以下であることが好ましく、５０ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、４０ｍｏｌ％以下であることが更に好ましい。

[0065] 負極合剤層における共重合体（Ａ）の含有量は、その使用による効果（電池の負荷特性を高める効果、および負極活物質の脱落や負極合剤層と集電体との剥離を抑制する効果）を良好に確保する観点から、２質量％以上であることが好ましく、５質量％以上であることがより好ましい。ただし、負極合剤層中の共重合体（Ａ）の量が多すぎると、負極合剤層の密度を後述する値に調整することが困難となり、また、電池の容量や負荷特性が低下する虞がある。よって、負極合剤層における共重合体（Ａ）の含有量は、１５質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましい。

- [0066] 負極合剤層には、共重合体（A）と共に、通常のリチウムイオン二次電池の負極に係る負極合剤層で使用されているバインダ、例えば、SBR、CMC、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）なども使用することができる。ただし、負極合剤層が含有するバインダ全量中の、共重合体（A）以外のバインダの含有量は、50質量%以下とすることが好ましい。
- [0067] 負極合剤層には、必要に応じて導電助剤を含有させることもできる。負極合剤層に含有させる導電助剤としては、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類；アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類；炭素繊維；などの炭素材料を用いることが好ましく、また、金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン；アルミニウムなどの金属粉末類；酸化亜鉛；チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料；などを用いることもできる。導電助剤には、前記例示のものを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0068] 負極合剤層に導電助剤を含有させる場合には、負極合剤層における導電助剤の含有量を10質量%以下とすることが好ましい。
- [0069] 負極は、例えば、負極活物質およびバインダ、更には必要に応じて導電助剤などを含有する負極合剤を、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）や水などの溶剤に分散させてペースト状やスラリー状の負極合剤含有組成物を調製し（ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理などのプレス処理を施す工程を経て製造することができる。ただし、負極は、前記の方法で製造されたものに限定される訳ではなく、他の方法で製造したものであってもよい。
- [0070] 負極の集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする

場合、厚みの上限は $30\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、機械的強度を確保するために下限は $5\text{ }\mu\text{m}$ であることが望ましい。

[0071] また、負極には、必要に応じて、リチウムイオン二次電池内の他の部材と電氣的に接続するためのリード体を、常法に従って形成してもよい。

[0072] 負極合剤層の厚み（集電体の両面に負極合剤層を有する場合には、片面あたりの厚み）は、 $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0073] 負極活物質の系外プレドープは、例えば、以下の（i）または（ii）によって行うことができる。

[0074] 系外プレドープ法（i）

L i イオンをドープしていない負極活物質を用いて製造した負極を使用し、その負極活物質にL i イオンをドープする。

[0075] 系外プレドープ法（i）において、負極の負極合剤層中の負極活物質へのL i イオンのドープは、例えば、テトラヒドロフランやジエチルエーテルなどの溶媒に、ビフェニル、多環芳香族化合物（アントラセン、ナフタレンなど）、p-ベンゾキノン、金属L iなどを溶解させた溶液中に、負極を浸漬し、その後溶剤で洗浄および乾燥させることで実施することができる〔以下、系外プレドープ法（i-1）という〕。このときのL i イオンのドープ量は、前記溶液中の各成分量などの調整によって制御することができ、例えば前記モル比L i /Mが前記好適値を満たすように調節すればよい。

[0076] また、系外プレドープ法（i）では、負極（作用極）とリチウム金属箔（対極。リチウム合金箔を含む。）とを非水電解液中に浸漬し、これらの間に通電する方法によっても、負極合剤層中の負極活物質にL i イオンをドープすることができる〔以下、系外プレドープ法（i-2）という〕。非水電解液には、リチウムイオン二次電池用の非水電解液（詳しくは後述する）と同じものが使用できる。このときのL i イオンのドープ量は、負極（負極合剤層）の面積当たりの電流密度や、通電する電気量の調整によって制御することができ、例えば前記モル比L i /Mが前記好適値を満たすように調節すればよい。

[0077] 系外プレドープ法 (i i)

Liイオンをドープしていない負極活物質に、Liイオンを直接ドープする。この場合、系外プレドープ法 (i-1) の説明で先に記載した負極を浸漬する前記溶液中に、負極に代えて負極活物質 (Liイオンドープ前の負極活物質) を浸漬することで、負極活物質にLiイオンをドープすることができる。

[0078] この系外プレドープ法 (i i) を採用する場合には、これによって得られた負極活物質 (Liイオンをドープした負極活物質) を使用して、前記の方法などによって負極を製造することで、Liイオンをドープした負極活物質を含有する負極を得ることができる。なお、この場合、負極の製造に使用する負極活物質には、その一部または全部に、系外プレドープ法 (i i) によってLiイオンをドープしたものを使用することができる。負極の製造に使用する負極活物質中の、系外プレドープ法 (i i) によってLiイオンをドープした負極活物質の割合や、負極活物質へのLiイオンのドープ量は、例えば前記モル比 Li/M が前記好適値を満たすように調節すればよい。

[0079] 系外プレドープ法 (i i) でLiイオンをドープさせる負極活物質は、Liイオンの受け入れ量が大きくかつ不可逆容量が大きいものが望ましく、例えば、SiとOとを構成元素に含む材料にLiイオンをドープすることが望ましい。

[0080] リチウムイオン二次電池に係る正極は、正極活物質およびバインダを含有する正極合剤層を有するものであり、例えば、この正極合剤層が集電体の片面または両面に形成された構造を有するものや、正極合剤層で構成されたもの (正極合剤成形体) が挙げられる。

[0081] 正極活物質には、LiとLi以外の金属M (Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Alなど) とで構成される金属酸化物 (リチウム含有複合酸化物) が使用される。このようなリチウム含有複合酸化物としては、例えば、 $LiCoO_2$ などのリチウムコバルト酸化物; $LiMnO_2$ 、 Li_2MnO_3 などのリチウムマンガン酸化物; $LiNiO_2$ などのリチウムニッケル酸化物; $LiCo$

$_{1-x}\text{NiO}_2$ などの層状構造のリチウム含有複合酸化物； LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ などのスピネル構造のリチウム含有複合酸化物； LiFePO_4 などのオリビン構造のリチウム含有複合酸化物；前記の酸化物を基本組成とし各種元素で置換した酸化物；などが挙げられる。

[0082] このような正極活物質の中でも、 Co と、 Mg 、 Zr 、 Ni 、 Mn 、 Ti および Al よりなる群から選択される少なくとも1種の元素 M^1 とを少なくとも含有するリチウムコバルト酸化物（コバルト酸リチウム）が好ましい。そして、正極合剤層は、このようなコバルト酸リチウムの粒子の表面が Al 含有酸化物で被覆されてなる正極材料を含有していることがより好ましい。前記の正極材料を使用した場合には、電池の充電時の正極での抵抗を大きくすることができるため、負極での Li の析出が起こり難くなることから、負極合剤層中での前記複合体の割合を大きくしても、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性をより高めることができる。

[0083] 前記コバルト酸リチウムは、 Co と、 Mg 、 Zr 、 Ni 、 Mn 、 Ti および Al よりなる群から選択される少なくとも1種の元素 M^1 と、更に含有してもよい他の元素とを纏めて元素群 M^a としたときに、組成式 LiM^aO_2 で表されるものである。

[0084] 前記コバルト酸リチウムにおいて、元素 M^1 は、前記コバルト酸リチウムの高電圧領域での安定性を高め、 Co イオンの溶出を抑制する作用を有しており、また、前記コバルト酸リチウムの熱安定性を高める作用も有している。

[0085] 前記コバルト酸リチウムにおいて、元素 M^1 の量は、前記の作用をより有効に発揮させる観点から、 Co との原子比 M^1/Co が、0.003以上であることが好ましく、0.008以上であることがより好ましい。

[0086] ただし、前記コバルト酸リチウム中の元素 M^1 の量が多すぎると、 Co の量が少なくなりすぎて、これらによる作用を十分に確保できない虞がある。よって、前記コバルト酸リチウムにおいて、元素 M^1 の量は、 Co との原子比 M^1/Co が、0.06以下であることが好ましく、0.03以下であることがより好ましい。

- [0087] 前記コバルト酸リチウムにおいて、Zrは、非水電解液中に含まれるフッ素含有リチウム塩（LiPF₆など）が原因となって発生し得るフッ化水素を吸着し、コバルト酸リチウムの劣化を抑制する作用を有している。
- [0088] リチウムイオン二次電池に使用される非水電解液中に若干の水分が不可避免的に混入していたり、他の電池材料に水分が吸着していたりすると、非水電解液が含有するフッ素含有リチウム塩と反応してフッ化水素が生成する。電池内でフッ化水素が生成すると、その作用で正極活物質の劣化を引き起こしてしまう。
- [0089] ところが、Zrも含有するように前記コバルト酸リチウムを合成すると、その粒子の表面にZr酸化物が析出し、このZr酸化物がフッ化水素を吸着する。そのため、フッ化水素による前記コバルト酸リチウムの劣化を抑制することができる。
- [0090] なお、正極活物質にZrを含有させると、電池の負荷特性が向上する。正極材料が含有する前記コバルト酸リチウムが、平均粒子径の異なる2つの材料である場合、平均粒子径が大きい方をコバルト酸リチウム（A）、平均粒子径が小さい方をコバルト酸リチウム（B）とする。一般に、粒子径が大きい正極活物質を使用すると電池の負荷特性が低下する傾向にある。よって、前記正極材料を構成する正極活物質のうち、より平均粒子径が大きいコバルト酸リチウム（A）にはZrを含有させることが好ましい。他方、コバルト酸リチウム（B）は、Zrを含有していてもよく、含有していなくてもよい。
- [0091] 前記コバルト酸リチウムにおいて、Zrの量は、前記の作用をより良好に発揮させる観点から、Coとの原子比Zr/Coが、0.0002以上であることが好ましく、0.0003以上であることがより好ましい。ただし、前記コバルト酸リチウム中のZrの量が多すぎると、他の元素の量が少なくなると、これらによる作用を十分に確保できない虞がある。よって、前記コバルト酸リチウムにおけるZrの量は、Coとの原子比Zr/Coが、0.005以下であることが好ましく、0.001以下であることがより好まし

い。

[0092] 前記コバルト酸リチウムは、 Li 含有化合物（水酸化リチウム、炭酸リチウムなど）、 Co 含有化合物（酸化コバルト、硫酸コバルトなど）、および Mg 含有化合物（硫酸マグネシウムなど）、 Zr 含有化合物（酸化ジルコニウムなど）などの元素 M^1 を含有する化合物（酸化物、水酸化物、硫酸塩など）を混合し、この原料混合物を焼成するなどして合成することができる。なお、より高い純度で前記コバルト酸リチウムを合成するには、 Co および元素 M^1 を含む複合化合物（水酸化物、酸化物など）と Li 含有化合物などとを混合し、この原料混合物を焼成することが好ましい。

[0093] 前記コバルト酸リチウムを合成するための原料混合物の焼成条件は、例えば、 $800 \sim 1050^\circ\text{C}$ で $1 \sim 24$ 時間とすることができるが、一旦焼成温度よりも低い温度（例えば、 $250 \sim 850^\circ\text{C}$ ）まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、その後に焼成温度まで昇温して反応を進行させることが好ましい。予備加熱の時間については特に制限はないが、通常、 $0.5 \sim 30$ 時間程度とすればよい。また、焼成時の雰囲気は、酸素を含む雰囲気（すなわち、大気中）、不活性ガス（アルゴン、ヘリウム、窒素など）と酸素ガスとの混合雰囲気、酸素ガス雰囲気などとすることができるが、その際の酸素濃度（体積基準）は、 15% 以上であることが好ましく、 18% 以上であることが好ましい。

[0094] 前記正極材料においては、前記コバルト酸リチウムの粒子の表面が Al 含有酸化物で被覆されている（例えば、前記コバルト酸リチウムの粒子の表面の全面積中の $90 \sim 100\%$ 以上に、 Al 含有酸化物が存在している）。前記コバルト酸リチウムの粒子の表面を被覆する Al 含有酸化物としては、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 LiAlO_2 、 $\text{LiCo}_{1-w}\text{Al}_w\text{O}_2$ （ただし、 $0.5 < w < 1$ ）などが挙げられ、これらのうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、例えば後述する方法で前記コバルト酸リチウムの表面を Al_2O_3 で被覆した場合、 Al_2O_3 中に、前記コバルト酸リチウムから移行する Co や Li 、 Al などの元素を含む Al 含有酸化物が一部混

在する被膜が形成されるが、前記正極材料を構成する前記コバルト酸リチウムの表面を覆う A l 含有酸化物で形成された被膜は、このような成分を含む被膜であってもよい。

[0095] 前記正極材料に係る A l 含有酸化物の平均被覆厚みは、前記正極材料に係る電池の充放電時における正極活物質でのリチウムイオンの出入りを A l 含有酸化物が阻害することによる抵抗を増加させ、負極での L i 析出を抑制することによる電池の充放電サイクル特性をより向上させる観点と、前記正極材料に係る正極活物質と非水電解液との反応を良好に抑制する観点から、5 n m 以上であることが好ましく、15 n m 以上であることがより好ましい。また、電池の充放電時における正極活物質でのリチウムイオンの出入りを A l 含有酸化物が阻害することによる電池の負荷特性低下を抑制する観点から、前記正極材料に係る A l 含有酸化物の平均被覆厚みは、50 n m 以下であることが好ましく、35 n m 以下であることがより好ましい。

[0096] 本明細書でいう「A l 含有酸化物の平均被覆厚み」は、集束イオンビーム法により加工して得られた正極材料の断面を、透過型電子顕微鏡を用いて40万倍の倍率で観察し、500×500 n m の視野に存在する正極材料粒子のうち、断面の大きさが正極材料の平均粒子径 (d_{50}) $\pm 5 \mu m$ 以内の粒子を10視野分だけ任意に選択し、各視野ごとに、A l 含有酸化物の被膜の厚みを任意の10か所で測定し、全視野で得られた全ての厚み(100箇所の厚み)について算出した平均値(数平均値)を意味している。

[0097] 前記正極材料の比表面積は、0.1 m²/g 以上であることが好ましく、0.2 m²/g 以上であることがより好ましく、また、0.4 m²/g 以下であることが好ましく、0.3 m²/g 以下であることがより好ましい。正極材料の比表面積が前記の値にある場合には、電池の充放電時における抵抗をより増加させるため、電池の充放電サイクル特性が更に良好となる。

[0098] なお、前記正極材料を構成する前記コバルト酸リチウムの表面を A l 含有酸化物で被覆したり、前記コバルト酸リチウム粒子の表面に Z r 酸化物が析出するようにしたりした場合には、通常、正極材料の表面が粗くなって比表

面積が増大する。そのため前記正極材料は、比較的大きな粒径とすることに加えて、前記コバルト酸リチウム粒子の表面を被覆するAⅠ含有酸化物の被膜の性状が良好であると、前記のような小さな比表面積となりやすいことから、好ましい。

[0099] 前記正極材料が含有する前記コバルト酸リチウムについては、1種類であってもよいし、上述したように平均粒子径が異なる2つの材料であってもよいし、平均粒子径が異なる3つ以上の材料であってもよい。

[0100] 前記正極材料の比表面積を前記の値に調整するには、1種類の前記コバルト酸リチウムを使用する場合、前記正極材料の平均粒子径を10～35 μm とすることが好ましい。

[0101] 前記正極材料が含有する前記コバルト酸リチウムに平均粒子径が異なる2つの材料を使用する場合、コバルト酸リチウム(A)の粒子の表面がAⅠ含有酸化物で被覆されてなり、平均粒子径が1～40 μm である正極材料(a)と、コバルト酸リチウム(B)の粒子の表面がAⅠ含有酸化物で被覆されてなり、平均粒子径が1～40 μm であり、かつ正極材料(a)よりも平均粒子径が小さい正極材料(b)とを少なくとも含んでいると好ましい。更に好ましくは、平均粒子径が24～30 μm の大粒子〔正極材料(a)〕と、平均粒子径が4～8 μm の小粒子〔正極材料(b)〕とで構成されている態様である。そして、正極材料が、正極材料(a)と正極材料(b)とを含んでいる場合、正極材料全量中での正極材料(a)の割合は、75～90質量%であることが好ましい。これによって比表面積の調整ができるだけでなく、正極合剤層のプレス処理において、大粒径の正極材料の隙間に小粒径の正極材料が入り込むことで、正極合剤層にかかる応力が全体に分散し、正極材料粒子の割れが良好に抑制されてAⅠ含有酸化物での被覆による作用をより良好に発揮することができる。

[0102] 本明細書でいう正極材料の粒度分布は、日機装株式会社製マイクロトラック粒度分布測定装置「HRA9320」を用いて、粒度分布の小さい粒子から積分体積を求める方法により得られる粒度分布を意味している。また、本

明細書における正極材料や、その他の粒子（前記材料Sなど）の平均粒子径は、前記の装置を用いて、粒度分布の小さい粒子から積分体積を求める場合の体積基準の積算分率における50%径の値（ d_{50} ）を意味している。

[0103] 前記コバルト酸リチウム粒子の表面をAl含有酸化物で被覆して前記正極材料とするには、例えば下記の方法が採用できる。pHを9～11とし、温度を60～80℃とした水酸化リチウム水溶液中に、前記コバルト酸リチウム粒子を投入し攪拌して分散させ、ここに $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と、pHの変動を抑えるためのアンモニア水とを滴下して、 $Al(OH)_3$ 共沈物を生成させ、前記コバルト酸リチウム粒子の表面に付着させる。その後、この反応液から $Al(OH)_3$ 共沈物が付着した前記コバルト酸リチウム粒子を取り出し、洗浄後、乾燥させた後に、熱処理して、前記コバルト酸リチウム粒子の表面にAl含有酸化物の被膜を形成して、前記正極材料とする。 $Al(OH)_3$ 共沈物が付着した前記コバルト酸リチウム粒子の熱処理は大気雰囲気中で行うことが好ましく、また、熱処理温度を200～800℃とし、熱処理時間を5～15時間とすることが好ましい。この方法で前記コバルト酸リチウム粒子の表面をAl含有酸化物で被覆する場合、前記の熱処理温度の調整によって、被膜を構成する主成分となるAl含有酸化物を、 Al_2O_3 としたり、 $AlOOH$ としたり、 $LiAlO_2$ としたり、 $LiCo_{1-w}Al_wO_2$ （ただし、 $0.5 < w < 1$ ）としたりすることができる。

[0104] 前記正極材料と、他の正極活物質とを使用する場合には、電池の連続充電特性がより向上すると共に、前記正極材料によるリチウムイオン二次電池の高温下での充放電サイクル特性や貯蔵特性を損なわないことから、前記他の正極活物質として、NiおよびCoと、Mg、Mn、Ba、W、Ti、Zr、MoおよびAlよりなる群から選択される元素 M^2 とを含有するニッケル酸リチウムを用いることが好ましい。

[0105] 前記ニッケル酸リチウムは、Ni、Coおよび元素 M^2 、並びに、更に含有してもよい他の元素を纏めて元素群 M^b としたときに、化学式 LiM^bO_2 で表されるものであり、元素群 M^2 の全原子数100mol%中のNi、Coおよ

び元素 M^2 の量を、それぞれ、 s (mol%)、 t (mol%) および u (mol%) で表したとき、 $30 \leq s \leq 97$ 、 $0.5 \leq t \leq 40$ 、 $0.5 \leq u \leq 40$ であることが好ましく、 $70 \leq s \leq 97$ 、 $0.5 \leq t \leq 30$ 、 $0.5 \leq u \leq 5$ であることがより好ましい。

[0106] 前記ニッケル酸リチウムは、 Li 含有化合物（水酸化リチウム、炭酸リチウムなど）、 Ni 含有化合物（硫酸ニッケルなど）、 Co 含有化合物（硫酸コバルト、酸化コバルトなど）、および必要に応じて元素 M^b を含有する化合物（酸化物、水酸化物、硫酸塩など）を混合し、この原料混合物を焼成するなどして製造することができる。なお、より高い純度で前記ニッケル酸リチウムを合成するには、 Ni 、 Co および必要に応じて含有させる元素 M^b のうちの複数の元素を含む複合化合物（水酸化物、酸化物など）と、他の原料化合物（ Li 含有化合物など）とを混合し、この原料混合物を焼成することが好ましい。

[0107] 前記ニッケル酸リチウムを合成するための原料混合物の焼成条件も、前記コバルト酸リチウムの場合と同様に、例えば、 $800 \sim 1050^\circ C$ で1～24時間とすることができるが、一旦焼成温度よりも低い温度（例えば、 $250 \sim 850^\circ C$ ）まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、その後に焼成温度まで昇温して反応を進行させることが好ましい。予備加熱の時間については特に制限はないが、通常、0.5～30時間程度とすればよい。また、焼成時の雰囲気は、酸素を含む雰囲気（すなわち、大気中）、不活性ガス（アルゴン、ヘリウム、窒素など）と酸素ガスとの混合雰囲気、酸素ガス雰囲気などとすることができるが、その際の酸素濃度（体積基準）は、15%以上であることが好ましく、18%以上であることが好ましい。

[0108] 正極活物質に前記正極材料と他の正極活物質（例えば前記ニッケル酸リチウム）とを使用する場合には、前記正極材料と他の正極活物質との合計100質量%中の前記正極材料の量が、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい（すなわち、前記正極材料と共に

使用される他の正極活物質の量が、前記正極材料と他の正極活物質との合計 100 質量%中、50 質量%以下であることが好ましく、20 質量%以下であることがより好ましい)。なお、正極活物質には前記正極材料のみを用いてもよい。前記正極材料と他の正極活物質との合計 100 質量%中の前記正極材料の量の好適上限値は、100 質量%である。ただし、前記ニッケル酸リチウムの使用による電池の連続充電特性向上効果をより良好に確保するためには、前記正極材料と前記ニッケル酸リチウムとの合計 100 質量%中の前記ニッケル酸リチウムの量が、5 質量%以上であることが好ましく、10 質量%以上であることがより好ましい。

[0109] 正極合剤層に係る導電助剤としては、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などの黒鉛（黒鉛質炭素材料）；アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維；などの炭素材料などが挙げられる。また、正極合剤層に係るバインダには、PVDF、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体〔P(VDF-CTFE)〕、SBR、CMCなどが好適に用いられる。

[0110] 正極は、例えば、正極活物質（前記正極材料など）、導電助剤およびバインダなどを、NMPなどの溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の正極合剤含有組成物を調製し（ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理などのプレス処理を施す工程を経て製造される。

[0111] ただし、正極は、前記の製造方法で製造されたものに限定される訳ではなく、他の方法で製造したものであってもよい。例えば、正極をペレット状の正極合剤成形体とする場合には、正極活物質、導電助剤およびバインダなどを含有する正極合剤をプレス処理してペレット状に成形する方法で、正極を製造することができる。

[0112] 集電体は、従来から知られているリチウムイオン二次電池の正極に使用さ

れているものと同様のものが使用でき、例えば、アルミニウム製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどがあげられ、厚みは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0113] 正極合剤層や正極合剤成形体の組成としては、正極活物質（前記正極材料を含む）の量が $60 \sim 95$ 質量%であることが好ましく、バインダの量が $1 \sim 15$ 質量%であることが好ましく、導電助剤の量が $3 \sim 20$ 質量%であることが好ましい。また、正極合剤層と集電体とを有する形態の正極の場合、正極合剤層の厚み（集電体の片面あたりの厚み）は、 $30 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましい。他方、正極合剤成形体からなる正極の場合、その厚みは、 $0.15 \sim 1 \text{mm}$ であることが好ましい。

[0114] リチウムイオン二次電池において、負極（系外プレドープによって Li イオンがドープされた負極活物質を含有する負極）と正極とは、セパレータを介して積層した積層体（積層電極体）や、この積層体を更に渦巻状に巻回した巻回体（巻回電極体）などの形態で使用される。

[0115] セパレータには、熱可塑性樹脂を主体とする多孔質膜（ I ）と、耐熱温度が 150°C 以上のフィラーを主体として含む多孔質層（ II ）とを有する積層型セパレータを使用する。このようなセパレータは、多孔質層（ II ）の作用によって機械的強度が大きいことから、系外プレドープによって硬度が増大した負極と電池内で対向させた状態で、電池を充放電させて負極合剤層の膨張・収縮が生じて、傷が付き難いため、充放電に伴う電池特性の劣化を抑制することができる。更に、大きな機械的強度のために、電池の充放電を行っても積層型セパレータにはよれが生じ難く、負極－セパレーター－正極間の密着性を保つことができると考えられる。これらの作用によって、本発明のリチウムイオン二次電池では、優れた充放電サイクル特性を確保できる。

[0116] また、前記積層型セパレータは、シャットダウン特性および耐熱性（耐熱収縮性）を兼ね備えている。

[0117] 本明細書において、「耐熱温度が 150°C 以上」とは、少なくとも 150

℃において軟化などの変形が見られないことを意味している。

[0118] セパレータに係る多孔質膜（１）は、主にシャットダウン機能を確保するためのものであり、電池が多孔質膜（１）の主体となる成分である熱可塑性樹脂の融点以上に達したときには、多孔質膜（１）に係る熱可塑性樹脂が溶融してセパレータの空孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制するシャットダウンを生じる。

[0119] 多孔質膜（１）の主体となる熱可塑性樹脂としては、融点が１４０℃以下の樹脂が好ましく、具体的には、例えばポリエチレンが挙げられる。また、多孔質膜（１）の形態としては、電池用のセパレータとして通常用いられている微多孔膜や、不織布などの基材にポリエチレンの粒子を含む分散液を塗布し、乾燥するなどして得られるものなどのシート状物が挙げられる。ここで、多孔質膜（１）の構成成分の全体積中〔空孔部分を除く全体積。セパレータに係る多孔質膜（１）および多孔質層（１１）の構成成分の体積含有率に関して、以下同じ。〕において、主体となる融点が１４０℃以下の樹脂の体積含有率は、５０体積％以上であり、７０体積％以上であることがより好ましい。なお、例えば多孔質膜（１）を前記ポリエチレンの微多孔膜で形成する場合は、融点が１４０℃以下の樹脂の体積含有率が１００体積％となる。

[0120] セパレータに係る多孔質層（１１）は、電池の内部温度が上昇した際にも正極と負極との直接の接触による短絡を防止する機能を備えたものであり、耐熱温度が１５０℃以上のフィラーによって、その機能を確保している。すなわち、電池が高温となった場合には、たとえ多孔質膜（１）が収縮しても、収縮し難い多孔質層（１１）によって、セパレータが熱収縮した場合に発生し得る正負極の直接の接触による短絡を防止することができる。また、この耐熱性の多孔質層（１１）がセパレータの骨格として作用するため、多孔質膜（１）の熱収縮、すなわちセパレータ全体の熱収縮自体も抑制できる。

[0121] 多孔質層（１１）に係るフィラーは、耐熱温度が１５０℃以上で、電池の有する非水電解液に対して安定であり、更に電池の作動電圧範囲において酸

化還元され難い電気化学的に安定なものであれば無機粒子でも有機粒子でもよいが、分散などの点から微粒子であることが好ましく、また、無機酸化物粒子、より具体的には、アルミナ、シリカ、ベーマイトが好ましい。アルミナ、シリカ、ベーマイトは、耐酸化性が高く、粒径や形状を所望の数値などに調整することが可能であるため、多孔質層（１１）の空孔率を精度よく制御することが容易となる。なお、耐熱温度が１５０℃以上のフィラーは、例えば前記例示のものを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0122] 多孔質層（１１）の「耐熱温度が１５０℃以上のフィラーを主成分として含む」とは、多孔質層（１１）の構成成分の全体積中、前記フィラーを７０体積％以上含むことを意味している。多孔質層（１１）における前記フィラーの量は、多孔質層（１１）の構成成分の全体積中、８０体積％以上であることが好ましく、９０体積％以上であることがより好ましい。多孔質層（１１）中の前記フィラーを前記のように高含有量とすることで、セパレータ全体の熱収縮を良好に抑制して、高い耐熱性を付与することができる。

[0123] また、多孔質層（１１）には、前記フィラー同士を結着したり多孔質層（１１）と多孔質膜（１）とを結着したりするために有機バインダを含有させることが好ましく、このような観点から、多孔質層（１１）におけるフィラー（Ｂ）量の好適上限値は、例えば、多孔質層（１１）の構成成分の全体積中、９９体積％である。なお、多孔質層（１１）におけるフィラー（Ｂ）の量を７０体積％未満とすると、例えば、多孔質層（１１）中の有機バインダ量を多くする必要があるが生じるが、その場合には多孔質層（１１）の空孔が有機バインダによって埋められてしまい、例えばセパレータとしての機能を喪失する虞がある。

[0124] 多孔質層（１１）に用いる有機バインダとしては、前記フィラー同士や多孔質層（１１）と多孔質膜（１）とを良好に接着でき、電気化学的に安定で、かつ電気化学素子用の非水電解液に対して安定であれば特に制限はない。具体的には、フッ素樹脂（ＰＶＤＦなど）、フッ素系ゴム、ＳＢＲ、ＣＭＣ

、ヒドロキシエチルセルロース（H E C）、ポリビニルアルコール（P V A）、ポリビニルブチラール（P V B）、ポリビニルピロリドン（P V P）、ポリN－ビニルアセトアミド、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの有機バインダは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用しても構わない。

[0125] 前記積層型セパレータは、例えば、多孔質膜（1）に、前記フィラーや有機バインダなどと溶剤（水やケトン類などの有機溶剤など）とを含有する多孔質層（11）形成用組成物（スラリー、ペーストなど）を塗布した後、所定の温度で乾燥して多孔質層（11）を形成することによって製造することができる。

[0126] 前記積層型セパレータは、多孔質膜（1）と多孔質層（11）とを、それぞれ1層ずつ有していてもよく、複数有していてもよい。具体的には、多孔質膜（1）の片面にのみ多孔質層（11）を配置して前記積層型セパレータとする他、例えば、多孔質膜（1）の両面に多孔質層（11）を配置して前記積層型セパレータとしてもよい。ただし、前記積層型セパレータの有する層数が多くなりすぎると、セパレータの厚みを増やして電池の内部抵抗の増加やエネルギー密度の低下を招く虞があるので好ましくなく、前記積層型セパレータ中の層数は5層以下であることが好ましい。

[0127] セパレータ（前記積層型セパレータおよびそれ以外のセパレータ）の厚みは、正極と負極とをより確実に隔離する観点から、6 μ m以上であることが好ましく、10 μ m以上であることがより好ましい。他方、セパレータが厚すぎると、電池のエネルギー密度が低下してしまうことがあるため、その厚みは、50 μ m以下であることが好ましく、30 μ m以下であることがより好ましい。

[0128] また、多孔質膜（1）の厚み〔多孔質膜（1）が複数存在する場合には、その総厚み〕は、5～30 μ mであることが好ましい。更に、多孔質層（11）の厚み〔多孔質層（11）が複数存在する場合には、その総厚み〕は、1 μ m以上であることが好ましく、2 μ m以上であることがより好ましく、

4 μm 以上であることが更に好ましく、また、20 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以下であることがより好ましく、6 μm 以下であることが更に好ましい。

[0129] セパレータの空孔率は、30～70%であることが好ましい。更に、セパレータの平均孔径は、0.01 μm 以上であることが好ましく、0.05 μm 以上であることがより好ましく、また、1 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以下であることがより好ましい。

[0130] また、セパレータは、その片面または両面に接着層を有していることが好ましい。積層電極体や巻回電極体の形成時に、セパレータの接着層によってセパレータと電極とを一体化させた場合には、このような電極体を用いた電池において充放電を繰り返しても、電極体の形状変化を抑制できるため、電池の充放電サイクル特性が更に向上する。横断面を扁平状に成形した扁平状巻回電極体を用いた電池の場合には、前記接着層による充放電サイクル特性の向上効果が特に顕著となる。

[0131] セパレータの接着層は、加熱することで接着性が発現する接着性樹脂を含有していることが好ましい。接着性樹脂を含有する接着層の場合は、電極体を加熱しながら押圧する工程（加熱プレス）を経ることでセパレータと電極とを一体化させることができる。接着性樹脂の接着性が発現する最低温度は、セパレータにおける接着層以外の層で、シャットダウンが発現する温度よりも低い温度〔多孔質膜（1）の主成分である熱可塑性樹脂の融点よりも低い温度〕である必要があるが、具体的には、60℃以上120℃以下であることが好ましい。

[0132] このような接着性樹脂を使用することで、セパレータと正極および／または負極とを加熱プレスして一体化する際に、セパレータの劣化を良好に抑制することができる。

[0133] 接着性樹脂は、その存在によって、電極体を構成する電極（例えば負極）とセパレータとの間の180°での剥離試験を実施した際に得られる剥離強度が、加熱プレス前の状態では、好ましくは0.05 N/20 mm以下、特

に好ましくは $0\text{ N}/20\text{ mm}$ （全く接着力のない状態）であり、 $60\sim120^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱プレスした後の状態では $0.2\text{ N}/20\text{ mm}$ 以上となるディレードタック性を有していることが好ましい。

[0134] ただし、前記剥離強度が強すぎると、電極の合剤層（正極合剤層および負極合剤層）が電極の集電体から剥離して、導電性が低下する虞があることから、前記 180° での剥離試験による剥離強度は、 $60\sim120^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱プレスした後の状態で $10\text{ N}/20\text{ mm}$ 以下であることが好ましい。

[0135] なお、本明細書でいう電極とセパレータとの間の 180° での剥離強度は、以下の方法により測定される値である。セパレータおよび電極を、それぞれ長さ $5\text{ cm}\times$ 幅 2 cm のサイズに切り出し、切り出したセパレータと電極と重ねる。加熱プレスした後の状態の剥離強度を求める場合には、片端から $2\text{ cm}\times2\text{ cm}$ の領域を加熱プレスして試験片を作製する。この試験片のセパレータと電極とを加熱プレスしていない側の端部を開き、セパレータと負極とを、これらの角度が 180° になるように折り曲げる。その後、引張試験機を用い、試験片の 180° に開いたセパレータの片端側と電極の片端側とを把持して、引張速度 $10\text{ mm}/\text{min}$ で引っ張り、セパレータと電極とを加熱プレスした領域で両者が剥離したときの強度を測定する。また、セパレータと電極との加熱プレス前の状態での剥離強度は、前記のように切り出した各セパレータと電極とを重ね、加熱をせずにプレスする以外は前記と同様に試験片を作製し、前記と同じ方法で剥離試験を行う。

[0136] よって、接着性樹脂は、室温（例えば 25°C ）では接着性（粘着性）が殆どなく、かつ接着性の発現する最低温度がセパレータのシャットダウンする温度未満、好ましくは 60°C 以上 120°C 以下といったディレードタック性を有するものが望ましい。なお、セパレータと電極とを一体化する際の加熱プレスの温度は、セパレータの熱収縮があまり顕著に生じない 80°C 以上 100°C 以下であることがより好ましく、接着性樹脂の接着性が発現する最低温度も、 80°C 以上 100°C 以下であることがより好ましい。

[0137] ディレードタック性を有する接着性樹脂としては、室温では流動性が殆ど

なく、加熱時に流動性を発揮し、プレスによって密着する特性を有する樹脂が好ましい。また、室温で固体であり、加熱することによって溶融し、化学反応によって接着性が発揮されるタイプの樹脂を接着性樹脂として用いることもできる。

[0138] 接着性樹脂は、融点、ガラス転移点などを指標とする軟化点が60℃以上120℃以下の範囲内にあるものが好ましい。接着性樹脂の融点およびガラス転移点は、例えば、JIS K 7121に規定の方法によって、また、接着性樹脂の軟化点は、例えば、JIS K 7206に規定の方法によって、それぞれ測定することができる。

[0139] このような接着性樹脂の具体例としては、例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリ- α -オレフィン〔ポリプロピレン（PP）、ポリブテン-1など〕、ポリアクリル酸エステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-メチルアクリレート共重合体（EMA）、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA）、エチレン-ブチルアクリレート共重合体（EBA）、エチレン-メチルメタクリレート共重合体（EMMA）、アイオノマー樹脂などが挙げられる。

[0140] また、前記の各樹脂や、SBR、ニトリルゴム（NBR）、フッ素ゴム、エチレン-プロピレンゴムなどの室温で粘着性を示す樹脂をコアとし、融点や軟化点が60℃以上120℃以下の範囲内にある樹脂をシェルとしたコアシェル構造の樹脂を接着性樹脂として用いることもできる。この場合、シェルには、各種アクリル樹脂やポリウレタンなどを用いることができる。更に、接着性樹脂には、一液型のポリウレタンやエポキシ樹脂などで、60℃以上120℃以下の範囲内に接着性を示すものも用いることができる。

[0141] 接着性樹脂には、前記例示の樹脂を1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0142] なお、接着性樹脂で構成される実質的に空孔を含有しない接着層を形成した場合には、セパレータと一体化した電極の表面に、電池の有する非水電解液が接触し難くなる虞があることから、正極、負極およびセパレータにおけ

る接着性樹脂の存在面においては、接着性樹脂の存在する箇所と、存在しない箇所とが形成されていることが好ましい。具体的には、例えば、接着性樹脂の存在箇所と、存在しない箇所とが、溝状に交互に形成されていてもよく、また、平面視で円形などの接着性樹脂の存在箇所が、不連続に複数形成されていてもよい。これらの場合、接着性樹脂の存在箇所は、規則的に配置されていてもランダムに配置されていてもよい。

[0143] なお、正極、負極およびセパレータにおける接着性樹脂の存在面においては、接着性樹脂の存在する箇所と、存在しない箇所とを形成する場合、接着性樹脂の存在面における接着性樹脂の存在する箇所の面積（総面積）は、例えば、セパレータと電極とを加熱圧着した後のこれらの 180° での剥離強度が、前記の値となるようにすればよく、使用する接着性樹脂の種類に応じて変動し得るが、具体的には、平面視で、接着性樹脂の存在面の面積のうち、 $10\sim60\%$ に、接着性樹脂が存在していることが好ましい。

[0144] また、接着性樹脂の存在面において、接着性樹脂の目付けは、電極との接着を良好にして、例えば、セパレータと電極とを加圧接着した後のこれらの 180° での剥離強度を前記の値に調整するには、 0.05 g/m^2 以上とすることが好ましく、 0.1 g/m^2 以上とすることがより好ましい。ただし、接着性樹脂の存在面において、接着性樹脂の目付けが大きすぎると、電極体が厚くなりすぎたり、接着性樹脂がセパレータの空孔を塞ぎ、電池内部でのイオンの移動が阻害されたりする虞がある。よって、接着性樹脂の存在面において、接着性樹脂の目付けは、 1 g/m^2 以下であることが好ましく、 0.5 g/m^2 以下であることがより好ましい。

[0145] 接着層は、接着性樹脂および溶剤などを含む接着層形成用組成物（接着性樹脂の溶液またはエマルジョン）を、多孔質膜（I）と多孔質層（II）との積層体の片面または両面に塗布する工程を経て形成することができる。

[0146] リチウムイオン二次電池に係る非水電解液には、例えば、下記の非水系溶媒中に、リチウム塩を溶解させることで調製した溶液を用いることができる。

[0147] 非水系溶媒には、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)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド (DMSO)、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、燐酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチルー2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を1種単独で、または2種以上を混合した混合溶媒として用いることができる。

[0148] 非水電解液に係るリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [ここでRfはフルオロアルキル基] などのリチウム塩から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらのリチウム塩の非水電解液中の濃度としては、 $0.6 \sim 1.8 \text{ mol/l}$ とすることが好ましく、 $0.9 \sim 1.6 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

[0149] また、非水電解液には、電池の充放電サイクル特性の更なる改善や、高温貯蔵性や過充電防止などの安全性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水酸、スルホン酸エステル、ジニトリル、1, 3-プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、*t*-ブチルベンゼンなどの添加剤（これらの誘導体も含む）を適宜加えることもできる。

[0150] 更に、非水電解液には、ポリマーなどの公知のゲル化剤を添加してゲル化したもの（ゲル状電解質）を用いることもできる。

[0151] リチウムイオン二次電池を組み立てるに際しては、 Li^+ イオンをドープリ

た負極活物質を含有する負極と、正極と、セパレータとを外装体に收容したリチウムイオン二次電池の前駆体を組み立て、この前駆体の外装体内に非水電解液を入れてから、外装体を封止する方法を採用することができる。リチウムイオン二次電池の前駆体において、外装体内に收容する負極、正極およびセパレータは、あらかじめ前記の電極体としておくことができる。また、負極が含有する負極活物質への Li イオンのドーピングは、例えば系外プレドーピング(ⅰ)または(ⅰⅰ)によって行うことができる。

[0152] リチウムイオン二次電池の形態については、特に制限はない。例えば、小型の円筒型、コイン形、ボタン形、扁平形、角形、電気自動車などに用いる大型のものなど、いずれであってもよい。

実施例

[0153] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

[0154] (実施例 1)

<正極の作製>

Li 含有化合物である Li_2CO_3 と、 Co 含有化合物である Co_3O_4 と、 Mg 含有化合物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と、 Zr 化合物である ZrO_2 と、 Al 含有化合物である $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを適正な混合割合で乳鉢に入れて混合した後、ペレット状に固め、マッフル炉を用いて、大気雰囲気中(大気圧下)で、 950°C で 24 時間焼成し、ICP 法で求めた組成式が $\text{LiCo}_{0.9795}\text{Mg}_{0.011}\text{Zr}_{0.0005}\text{Al}_{0.009}\text{O}_2$ のコバルト酸リチウム(A1)を合成した。

[0155] 次に、 pH を 10 とし、温度を 70°C とした水酸化リチウム水溶液: 200 g 中に、前記コバルト酸リチウム(A1): 10 g を投入し、攪拌して分散させた後、ここに $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 0.0154 g と、 pH の変動を抑えるためのアンモニア水とを、5 時間かけて滴下して、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共沈物を生成させ、前記コバルト酸リチウム(A1)の表面に付着させた。その後、この反応液から $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共沈物が付着した前記コバルト酸リチ

ウム（A1）を取り出し、洗浄後、乾燥させた後に、大気雰囲気中で、400℃の温度で10時間熱処理することで、前記コバルト酸リチウム（A1）の表面にAl含有酸化物の被膜を形成して、正極材料（a1）を得た。

[0156] 得られた正極材料（a1）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、27μmであった。

[0157] Li含有化合物である Li_2CO_3 と、Co含有化合物である Co_3O_4 と、Mg含有化合物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と、Al含有化合物である $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを適正な混合割合で乳鉢に入れて混合した後、ペレット状に固め、マッフル炉を用いて、大気雰囲気中（大気圧下）で、950℃で4時間焼成し、ICP法で求めた組成式が $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.012}\text{Al}_{0.009}\text{O}_2$ のコバルト酸リチウム（B1）を合成した。

[0158] 次に、pHを10とし、温度を70℃とした水酸化リチウム水溶液：200g中に、前記コバルト酸リチウム（B1）：10gを投入し、攪拌して分散させた後、ここに $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ：0.077gと、pHの変動を抑えるためのアンモニア水とを、5時間かけて滴下して、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共沈物を生成させ、前記コバルト酸リチウム（B1）の表面に付着させた。その後、この反応液から $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共沈物が付着した前記コバルト酸リチウム（B1）を取り出し、洗浄後、乾燥させた後に、大気雰囲気中で、400℃の温度で10時間熱処理することで、前記コバルト酸リチウム（B1）の表面にAl含有酸化物の被膜を形成して、正極材料（b1）を得た。

[0159] 得られた正極材料（b1）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、7μmであった。

[0160] そして、正極材料（a1）と正極材料（b1）とを、質量比で85：15の割合で混合して、電池作製用の正極材料（1）を得た。得られた正極材料（1）の表面のAl含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、30nmであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分が Al_2O_3 であった。更に、正極材料（1）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒

子径は $25\mu\text{m}$ で、正極材料（a1）および正極材料（b1）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する2つのピークが認められた。また、正極材料（1）のBET比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、 $0.25\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0161] 正極材料（1）：96.5質量部と、バインダであるP（VDF-CTFE）を10質量%の濃度で含むNMP溶液：20質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック：1.5質量部とを、二軸混練機を用いて混練し、更にNMPを加えて粘度を調節して、正極合剤含有ペーストを調製した。このペーストを、厚みが $15\mu\text{m}$ であるアルミニウム箔の両面に塗布し、 120°C で12時間の真空乾燥を行って、アルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成し、プレス処理を行い、所定の大きさに切断して、帯状の正極を得た。なお、アルミニウム箔への正極合剤含有ペーストの塗布の際には、アルミニウム箔の一部が露出するようにし、アルミニウム箔の両面に正極合剤含有ペーストを塗布したものでは、表面で塗布部とした箇所は裏面も塗布部とした。得られた正極の正極合剤層の厚み（アルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成したものでは、片面あたりの厚み）は、 $55\mu\text{m}$ であった。

[0162] アルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成した帯状の正極を、タブ部とするためにアルミニウム箔（正極集電体）の露出部の一部が突出するように、かつ正極合剤層の形成部が四隅を曲線状とした略四角形状になるようにトムソン刃で打ち抜いて、正極集電体の両面に正極合剤層を有する電池用正極とを得た。図1に、前記電池用正極を模式的に表す平面図を示している（ただし、正極の構造の理解を容易にするために、図1に示す正極のサイズは、必ずしも実際のものと一致していない）。正極10は、正極集電体12の露出部の一部が突出するように打ち抜いたタブ部13を有する形状とし、正極合剤層11の形成部の形状を四隅を曲線状にした略四角形とし、図中a、bおよびcの長さを、それぞれ8mm、37mmおよび2mmとした。

[0163] <負極の作製>

SiOの表面を炭素材料で被覆した複合体Si-1（平均粒子径が $5\mu\text{m}$

、比表面積が $8.8 \text{ m}^2/\text{g}$ で、複合体における炭素材料の量が、 $\text{SiO}_2 : 100$ 質量部に対して 10 質量部)を負極活物質とした。前記式(1)で表わされるユニットおよび前記(2)式で表わされるユニットのみを有し、前記式(2)における R が水素で M' がカリウムであり、前記式(1)で表わされるユニットと前記式(2)で表わされるユニットとのモル比が $6/4$ である共重合体(A)をイオン交換水に溶解し、共重合体(A)の濃度が 8 質量%である水溶液を調製した。この水溶液に、前記負極活物質とカーボンブラックとを加え、攪拌混合することで負極合剤含有ペーストを得た。なお、このペーストにおける負極活物質：カーボンブラック：共重合体(A)の組成比(質量比)は、 $90 : 2 : 8$ とした。

[0164] 前記負極合剤含有ペーストを、厚みが $10 \mu\text{m}$ である銅箔に塗布し乾燥を行って、銅箔の片面および両面に負極合剤層を形成し、プレス処理を行って負極合剤層の密度を $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ に調整した後に所定の大きさに切断して、帯状の負極を得た。なお、銅箔への負極合剤含有ペーストの塗布の際には、銅箔の一部が露出するようにし、両面に負極合剤層を形成したものは、表面で塗布部とした箇所は裏面も塗布部とした。

[0165] 前記帯状の負極を作用極、金属リチウムを対極とし、これらを非水電解液(エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比 $30 : 70$ の混合溶媒に、 LiPF_6 を $1 \text{ mol}/\text{l}$ の濃度で溶解させ、ビニレンカーボネート： 4 質量%、 4 -フルオロ- $1,3$ -ジオキソラン- 2 -オン： 5 質量%となる量で添加した溶液)を充填した電解液槽に装填した。そして、負極と金属リチウムとの間に、負極の面積当たり $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、負極活物質質量当たり $500 \text{ mAh}/\text{g}$ に相当する電気量を通電する系外プレドープ法(i)によって、負極合剤層中の負極活物質に Li イオンをドープした。

[0166] Li イオンをドープした後の負極を電解液槽から取り出し、ジエチルカーボネートで洗浄後、ドライエアーを吹付けて乾燥した。

[0167] 乾燥後の前記帯状の負極を、タブ部とするために銅箔(負極集電体)の露

出部の一部が突出するように、かつ負極合剤層の形成部が四隅を曲線状とした略四角形状になるようにトムソン刃で打ち抜いて、負極集電体の両面および片面に負極合剤層を有する電池用負極を得た。図2に、前記電池用負極を模式的に表す平面図を示している（ただし、負極の構造の理解を容易にするために、図2に示す負極のサイズは、必ずしも実際のものと一致していない）。負極20は、負極集電体22の露出部の一部が突出するように打ち抜いたタブ部23を有する形状とし、負極合剤層21の形成部の形状を四隅を曲線状にした略四角形とし、図中d、eおよびfの長さを、それぞれ9mm、38mmおよび2mmとした。

[0168] <セパレータの作製>

板状ベーマイト（平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、アスペクト比10）5kgに、イオン交換水5kgと、分散剤（水系ポリカルボン酸アンモニウム塩、固形分濃度40質量%）0.5kgとを加え、内容積20L、転回数40回/分のボールミルで10時間解砕処理をして分散液を調製した。処理後の分散液の一部を 120°C で真空乾燥し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、ベーマイトの形状はほぼ板状であった。また、処理後のベーマイトの平均粒子径は $1\mu\text{m}$ であった。

[0169] 前記分散液500gに、増粘剤としてキサンタンガムを0.5g、バインダとして樹脂バインダーディスパージョン（変性ポリブチルアクリレート、固形分含量45質量%）を17g加え、スリーワンモーターで3時間攪拌して均一な多孔質層（11）形成用スラリー（固形分比率50質量%）を調製した。

[0170] 多孔質膜（1）であるPE製の微多孔膜（厚み $10\mu\text{m}$ 、空孔率40%、平均孔径 $0.08\mu\text{m}$ 、PEの融点 135°C ）の片面にコロナ放電処理（放電量 $40\text{W}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ ）を施し、この処理面に上記多孔質層（11）形成用スラリーをマイクログラビアコーターによって塗布し、乾燥して厚みが $2\mu\text{m}$ の多孔質層（11）を多孔質膜（1）の片面に形成した。

[0171] 次に、接着性樹脂としてディレードタック型の接着性樹脂の水溶液（ポリ

アクリル酸を20質量%含有)を、前記積層物における多孔質膜(1)側および多孔質層(11)側に、マイクログラビアコーターを用いて塗布し、乾燥して、接着性樹脂が両面に存在するセパレータ(厚み22 μ m)を得た。なお、このセパレータの、接着性樹脂の存在面における接着性樹脂の存在箇所の総面積は、セパレータにおける接着性樹脂の存在面の面積の30%であり、接着性樹脂の目付けは、0.5g/m²であった。

[0172] <電池の組み立て>

負極集電体の片面に負極合剤層を形成した電池用負極2枚、負極集電体の両面に負極合剤層を形成した電池用負極16枚、正極集電体の両面に正極合剤層を形成した電池用正極17枚、および前記セパレータを用いて積層体を形成した。この積層体では、最外部に負極集電体の片面に負極合剤層を形成した電池用負極を配置し、それらの内側に、正極集電体の両面に正極合剤層を形成した電池用正極と、両面に負極合剤層を形成した電池用負極とを交互に配置した。そして、各電池用正極と各電池用負極との間には前記セパレータを、多孔質層(11)が正極に対面するように1枚介在させた。また、電池用正極および電池用負極を積層する際には、全ての電池用正極のタブ部が同じ側になるようにし、全ての電池用負極のタブ部が同じ側であって、かつ電池用正極のタブ部とは異なる側となるようにした。

[0173] 次に、前記積層体における各電池用正極のタブ部同士を溶接し、また、前記積層体における各電池用負極のタブ部同士を溶接して、積層電極体を得た。そして、この電極体が収まるように窪みを形成した厚み：0.15mm、幅：34mm、高さ：50mmの金属(アルミニウム)ラミネートフィルムの、前記窪みに前記積層電極体を挿入し、その上に前記と同じサイズの金属(アルミニウム)ラミネートフィルムを置いて、両金属ラミネートフィルムの3辺を熱溶着した。そして、両金属ラミネートフィルムの残りの1辺から非水電解液(エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比30：70の混合溶媒に、LiPF₆を1mol/lの濃度で溶解させ、ビニレンカーボネート：4質量%、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

： 5 質量%、アジポニトリル： 0. 5 質量%、および 1, 3-ジオキサン： 0. 5 質量%となる量で添加した溶液）を注入した。その後、両金属ラミネートフィルムの前記残りの 1 辺を真空熱封止して、図 3 に示す外観で、図 4 に示す断面構造のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0174] ここで、図 3 および図 4 について説明すると、図 3 はリチウムイオン二次電池を模式的に表す平面図であり、図 4 は、図 3 の I-I 線断面図である。リチウムイオン二次電池 100 は、2 枚の金属（アルミニウム）ラミネートフィルムで構成した金属（アルミニウム）ラミネートフィルム外装体 101 内に、積層電極体 102 と、非水電解液（図示しない）とを収容しており、金属ラミネートフィルム外装体 101 は、その外周部において、上下の金属ラミネートフィルムを熱融着することにより封止されている。なお、図 4 では、図面が煩雑になることを避けるために、金属ラミネートフィルム外装体 101 を構成している各層や、積層電極体を構成している正極、負極およびセパレータを区別して示していない。

[0175] 積層電極体 102 の有する各正極は、タブ部同士を溶接して一体化し、この溶接したタブ部の一体化物を電池 100 内で正極外部端子 103 と接続しており、また、図示していないが、積層電極体 102 の有する各負極および第 3 電極も、タブ部同士を溶接して一体化し、この溶接したタブ部の一体化物を電池 100 内で負極外部端子 104 と接続している。そして、正極外部端子 103 および負極外部端子 104 は、外部の機器などと接続可能なように、片端側を金属ラミネートフィルム外装体 101 の外側に引き出している。

[0176] （実施例 2）

実施例 1 で用いたものと同じ PE 製の微多孔膜〔多孔質膜（I）〕の片面にコロナ放電処理（放電量 $40 \text{ W} \cdot \text{分} / \text{m}^2$ ）を施し、この処理面に実施例 1 で用いたものと同じ多孔質層（II）形成用スラリーをマイクログラビアコーターによって塗布し、乾燥して、厚みが $4 \mu\text{m}$ の多孔質層（II）を多孔質膜（I）の片面に形成してセパレータを得た。このセパレータを用いた以

外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0177] (実施例 3)

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の使用量を 0.0026 g に変更した以外は、正極材料 (a 1) と同じ方法で正極材料 (a 2) を作製した。得られた正極材料 (a 2) について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、 $27\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0178] また、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の使用量を 0.013 g に変更した以外は、正極材料 (b 1) と同じ方法で正極材料 (b 2) を作製した。得られた正極材料 (b 2) について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、 $7\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0179] 次に、正極材料 (a 2) と正極材料 (b 2) とを、質量比で 85 : 15 の割合で混合して、電池作製用の正極材料 (2) を得た。得られた正極材料 (2) の表面の Al 含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、 5 nm であった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分が Al_2O_3 であった。更に、正極材料 (2) の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は $25\text{ }\mu\text{m}$ で、正極材料 (a 2) および正極材料 (b 2) の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する 2 つのピークが認められた。また、正極材料 (2) の BET 比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、 $0.25\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0180] そして、正極材料 (1) に代えて正極材料 (2) を用いた以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例 2 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0181] (実施例 4)

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の使用量を 0.0256 g に変更した以外は、正極材料 (a 1) と同じ方法で正極材料 (a 3) を作製した。得られた正極材料 (a 3) について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、 $27\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0182] また、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の使用量を0.128gに変更した以外は、正極材料(b1)と同じ方法で正極材料(b3)を作製した。得られた正極材料(b3)について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、 $7\mu\text{m}$ であった。

[0183] 次に、正極材料(a3)と正極材料(b3)とを、質量比で85:15の割合で混合して、電池作製の正極材料(3)を得た。得られた正極材料(3)の表面のAl含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、 50nm であった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分が Al_2O_3 であった。更に、正極材料(3)の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は $25\mu\text{m}$ で、正極材料(a3)および正極材料(b3)の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する2つのピークが認められた。また、正極材料(3)のBET比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、 $0.25\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0184] そして、正極材料(1)に代えて正極材料(3)を用いた以外は実施例1と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例2と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0185] (実施例5)

実施例1と同様の方法で合成したコバルト酸リチウム(A1)およびコバルト酸リチウム(B1)とを、質量比で85:15の割合で混合して、電池作製の正極材料(4)を得た。

[0186] 正極材料(4):96.5質量部と、バインダであるP(VDF-CTFE)を10質量%の濃度で含むNMP溶液:17質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック:1.3質量部と、平均粒子径が $0.7\mu\text{m}$ であるアルミナフィラー:0.5質量部を、二軸混練機を用いて混練し、更にNMPを加えて粘度を調節して、正極合剤含有ペーストを調製し、この正極合剤含有ペーストを用いた以外は実施例1と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例2と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0187] (実施例 6)

正極活物質である LiCoO_2 : 96.5 質量部と、バインダである P (VDF-CFTE) を 10 質量%の濃度で含む NMP 溶液 : 17 質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック : 1.3 質量部と、平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ であるアルミナフィラー : 0.5 質量部とを、二軸混練機を用いて混練し、更に NMP を加えて粘度を調節して、正極合剤含有ペーストを調製し、この正極合剤含有ペーストを用いた以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例 2 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0188] (実施例 7)

黒鉛 A (表面を非晶質炭素で被覆していない黒鉛) : 25 質量%と、黒鉛 B (天然黒鉛からなる母粒子の表面を、ピッチを炭素源とした非晶質炭素で被覆した黒鉛であり、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ である) : 25 質量%と、複合体 $\text{Si}-1$: 50 質量%とを、V 型ブレンダーで 12 時間混合し、負極活物質を得た。この負極活物質を用いた以外は実施例 1 と同様にして帯状の負極を作製し、通電電気を、負極活物質質量当たり 250mAh/g とした以外は、実施例 1 と同様にして前記帯状の負極に Li イオンをドーピングした。そして、この帯状の負極を用いた以外は、実施例 2 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0189] (実施例 8)

前記黒鉛 A : 48 質量%と、前記黒鉛 B : 48 質量%と、前記 $\text{Si}-1$: 4 質量%とを、V 型ブレンダーで 12 時間混合し、負極活物質を得た。この負極活物質を用いた以外は実施例 1 と同様にして帯状の負極を作製し、通電電気を負極活物質質量当たり 50mAh/g とした以外は、実施例 1 と同様にして前記帯状の負極に Li イオンをドーピングした。そして、この帯状の負極を用いた以外は、実施例 2 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0190] (実施例 9)

S i Oの表面を炭素材料で被覆した複合体S i - 2（平均粒径が $5\mu\text{m}$ 、比表面積が $7.9\text{m}^2/\text{g}$ で、複合体における炭素材料の量が、S i O : 1 0 0質量部に対して5質量部）を負極活物質として使用した以外は、実施例2と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0191]（実施例10）

S i Oの表面を炭素材料で被覆した複合体S i - 3（平均粒径が $5\mu\text{m}$ 、比表面積が $9.9\text{m}^2/\text{g}$ で、複合体における炭素材料の量が、S i O : 1 0 0質量部に対して15質量部）を負極活物質として使用した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0192]（実施例11）

通電電気を負極活物質質量当たり 450mAh/g とした以外は、実施例1と同様にして帯状の負極にL i イオンをドーブし、この負極を用いた以外は実施例2と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0193]（実施例12）

通電電気を負極活物質質量当たり 550mAh/g とした以外は、実施例1と同様にして帯状の負極にL i イオンをドーブし、この負極を用いた以外は実施例2と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0194]（実施例13）

前記黒鉛A : 50質量%と、前記黒鉛B : 50質量%とを、V型ブレンダーで12時間混合し、負極活物質を得た。この負極活物質 : 97質量部、CMC : 1.5質量部、およびSBR : 1.5質量部を、イオン交換水と混合して、負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤用ペーストを用いた以外は、実施例1と同様にして帯状の負極を作製し、通電電気を負極活物質質量当たり 30mAh/g とした以外は、実施例1と同様にして前記帯状の負極にL i イオンをドーブした。そして、この帯状の負極を用いた以外は、実施例2と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0195]（比較例1）

セパレータとして、実施例1で多孔質膜（I）として用いたものと同じP

E製の微多孔膜を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0196] (比較例2)

通電電気を負極活物質質量当たり 0 mAh/g とした以外は、実施例1と同様にして帯状の負極へのLiイオンのドーピングと同じ処理を施し、この負極を用いた以外は実施例2と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0197] (比較例3)

通電電気を負極活物質質量当たり 650 mAh/g とした以外は、実施例1と同様にして帯状の負極にLiイオンをドーピングし、この負極を用いた以外は実施例2と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

[0198] 実施例および比較例の各リチウムイオン二次電池について、以下の各評価を行った。

[0199] <正極活物質中のLi量測定>

実施例および比較例のリチウムイオン二次電池の各5個を、 0.5 C の電流値で 4.4 V まで定電流充電し、引き続いて 4.4 V の一定電圧で電流値が 0.02 C に到達するまで充電した。その後、 0.1 C の放電電流レートで電圧が 2.0 V に達するまで放電した。そして、グローブボックス内で金属ラミネートフィルム外装体を解体し、正極のみを取り出した。取り出した正極をジエチルカーボネートで洗浄した後、正極合剤層を掻き出し、前述したICP法により、LiとLi以外の金属の組成比率「 Li/M 」(Li: Li量、M: Li以外の金属量)を算出し、5個の正極の平均値を求めた。

[0200] <充放電サイクル特性評価>

実施例および比較例のリチウムイオン二次電池(前述したLi/M算出用とは別の電池)の各5個を、 0.5 C の電流値で 4.4 V まで定電流充電し、引き続いて 4.4 V の一定電圧で電流値が 0.02 C に到達するまで充電した。その後、 0.2 C の定電流で 2.0 V まで放電を行って、初回放電容量を求めた。

[0201] 初回放電容量測定後のリチウムイオン二次電池（各5個）を、0.5Cの電流値で4.4Vまで定電流充電し、引き続いて4.4Vの一定電圧で電流値が0.02Cに到達するまで充電した。その後、0.2Cの定電流で2.0Vまで放電を行って、初回放電容量を求めた。次に、各電池について、1Cの電流値で4.4Vまで定電流充電し、引き続いて4.4Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電した後に、1Cの電流値で2.0Vまで放電する一連の操作を1サイクルとして、これを500回サイクル実施した。そして、各電池について、初回放電容量測定時と同じ条件で定電流一定電圧充電および定電流放電を行って、放電容量を求めた。そして、これらの放電容量を初回放電容量で除した値を百分率で表して容量維持率を求め、それぞれ5個の平均値を算出した。

[0202] 前記の各評価結果を、各電池に係るセパレータの構成と共に表1に示す。なお、表1では、多孔質膜（I）と多孔質層（II）とを有するセパレータを「積層型」と記載する。また、表1では、充放電サイクル特性評価時の容量維持率は、比較例1の電池の値を100としたときの相対値で示す。

[0203]

[表1]

	セパレータ	モル比 Li/M	充放電 サイクル特性 容量維持率
実施例1	積層型	0.9	140
実施例2	積層型	0.9	125
実施例3	積層型	0.9	116
実施例4	積層型	0.9	116
実施例5	積層型	0.9	114
実施例6	積層型	0.9	112
実施例7	積層型	0.9	160
実施例8	積層型	0.9	175
実施例9	積層型	0.9	116
実施例10	積層型	0.9	116
実施例11	積層型	0.8	116
実施例12	積層型	1.05	116
実施例13	積層型	0.9	180
比較例1	PE製微多孔膜	0.9	100
比較例2	積層型	0.7	80
比較例3	積層型	1.2	80

[0204] 表1に示す通り、系外プレドープを施した負極を用いて特定条件下での正極活物質におけるモル比 Li/M を適正值とし、かつ多孔質膜(1)と多孔質層(11)とを有する積層型セパレータを使用した実施例1～13のリチウムイオン二次電池は、通常のリチウムイオン二次電池で汎用されているPE製微多孔膜セパレータを使用した比較例1の電池に比べて、充放電サイクル特性評価時の容量維持率が高く、優れた充放電サイクル特性を有していた。

[0205] 一方、系外プレドープの際に通電しなかったため、 Li イオンのドープが十分に進んでいない負極を使用して前記モル比 Li/M が小さすぎた比較例

2の電池、および系外プレドープの通電電気量の設定によってLiイオンのドープ量を過剰にした負極を使用して前記モル比 L_i/M が大きすぎた比較例3の電池は、充放電サイクル特性評価時の容量維持率が低く、充放電サイクル特性が劣っていた。

[0206] 〔系外プレドープ法（ii）によってLiイオンをドープした負極活物質を含有する負極を有するリチウムイオン二次電池の実験例〕

実施例1で用いたものと同じ複合体 S_i-1 に系外プレドープ法（ii）によってLiイオンをドープしたものを負極活物質とした以外は、実施例1と同様にして負極を作製した。そして、この負極を、系外プレドープ法（ii）によるプレドープを行うことなく用いた以外は、実施例1と同様にすることで、リチウムイオン二次電池を良好に作製することができた。

[0207] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0208] 本発明のリチウムイオン二次電池は、従来から知られているリチウムイオン二次電池の用途と同じ用途に適用することができる。

符号の説明

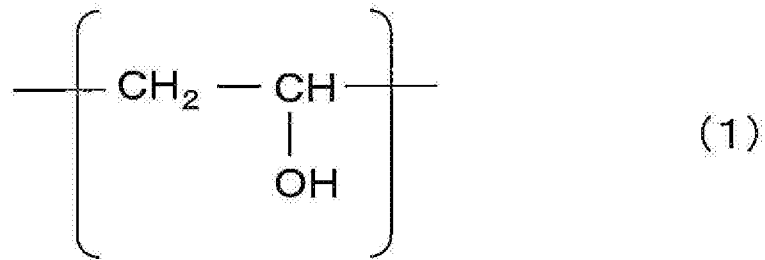
- [0209]
- 10 正極
 - 11 正極合剤層
 - 12 正極集電体
 - 13 タブ部
 - 20 負極
 - 21 負極合剤層
 - 22 負極集電体
 - 23 タブ部

- 1 0 0 リチウムイオン二次電池
- 1 0 1 金属ラミネートフィルム外装体
- 1 0 2 積層電極体
- 1 0 3 正極外部端子
- 1 0 4 負極外部端子

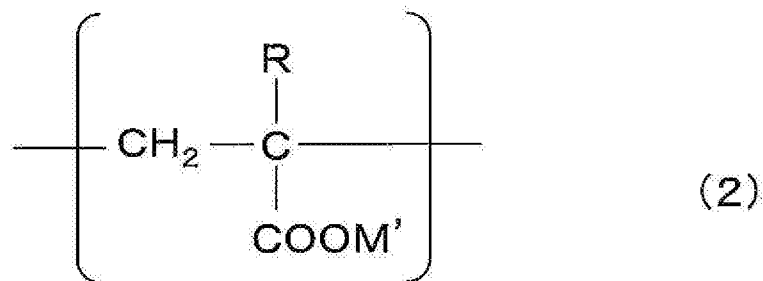
請求の範囲

- [請求項1] 負極活物質およびバインダを含有する負極合剤層を有する負極、正極活物質およびバインダを含有する正極合剤層を有する正極、およびセパレータが外装体内に収容されてなるリチウムイオン二次電池の前駆体であって、
- 前記負極合剤層は、 Li イオンをドーブした負極活物質を少なくとも含有し、
- 前記正極合剤層は、 Li と Li 以外の金属 M とで構成される金属酸化物を、前記正極活物質として含有しており、
- 前記セパレータは、熱可塑性樹脂を主体とする多孔質膜 (I) と、耐熱温度が 150°C 以上のフィラーを主体として含む多孔質層 (II) とを有していることを特徴とするリチウムイオン二次電池の前駆体。
- [請求項2] 前記負極合剤層は、 Si を含む材料 S を前記負極活物質として含有している請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池の前駆体。
- [請求項3] 前記材料 S は、 SiO_x (ただし、 $0.5 \leq x \leq 1.5$) である請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池の前駆体。
- [請求項4] 前記 SiO_x は炭素材料と複合体を構成している請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池の前駆体。
- [請求項5] 前記負極合剤層が含有する負極活物質全量中における前記複合体の含有量が、5 質量%以上である請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池の前駆体。
- [請求項6] 前記負極合剤層は、下記式 (1) で表されるユニットと下記式 (2) で表されるユニットとを有する共重合体を前記バインダとして含有している請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池の前駆体。

[化1]



[化2]



〔前記式（２）中、Rは水素またはメチル基であり、M' はアルカリ金属元素である。〕

[請求項7] 前記正極合剤層は、正極活物質の粒子の表面がA I 含有酸化物で被覆されてなる正極材料を含み、前記A I 含有酸化物の平均被覆厚みが5～50nmであり、前記正極材料が含有する正極活物質は、Coと、Mg、Zr、Ni、Mn、TiおよびA I よりなる群から選択される少なくとも1種の元素M¹とを少なくとも含有するコバルト酸リチウムである請求項1～6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池の前駆体。

[請求項8] 前記セパレータは、片面または両面に接着層を有している請求項1～7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池の前駆体。

[請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池の前駆体と、非水電解液とで構成されており、

0.1 C の放電電流レートで電圧が 2.0 V に達するまで放電したとき、前記正極活物質に含まれる Li と Li 以外の金属 M とのモル比 (Li / M) が、0.8 ~ 1.05 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10] 請求項9に記載のリチウムイオン二次電池を製造する方法であって、

負極活物質とバインダとを含有する負極合剤層を有する負極の、前記負極活物質に Li イオンをドーピングする工程と、

前記工程を経た前記負極を用いてリチウムイオン二次電池の前駆体を組み立てる工程と、

前記リチウムイオン二次電池の前駆体と非水電解液とを用いてリチウムイオン二次電池を形成する工程とを有することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

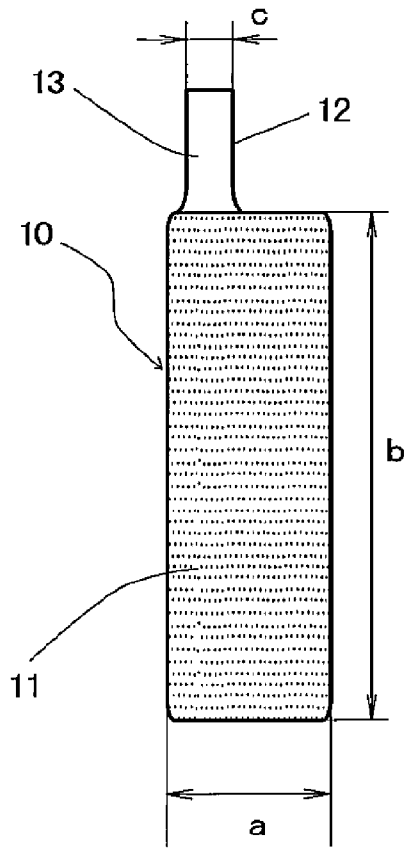
[請求項11] 請求項9に記載のリチウムイオン二次電池を製造する方法であって、

少なくとも一部に Li イオンがドーピングされている負極活物質とバインダとを含有する負極合剤層を有する負極を作製する工程と、

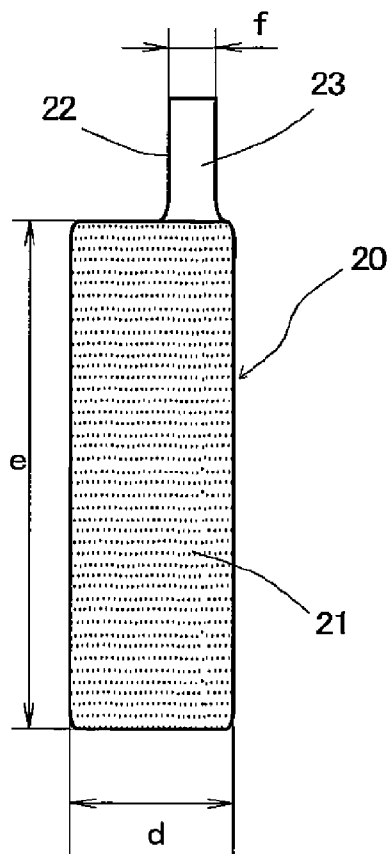
前記工程により得られた前記負極を用いてリチウムイオン二次電池の前駆体を組み立てる工程と、

前記リチウムイオン二次電池の前駆体と非水電解液とを用いてリチウムイオン二次電池を形成する工程とを有することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

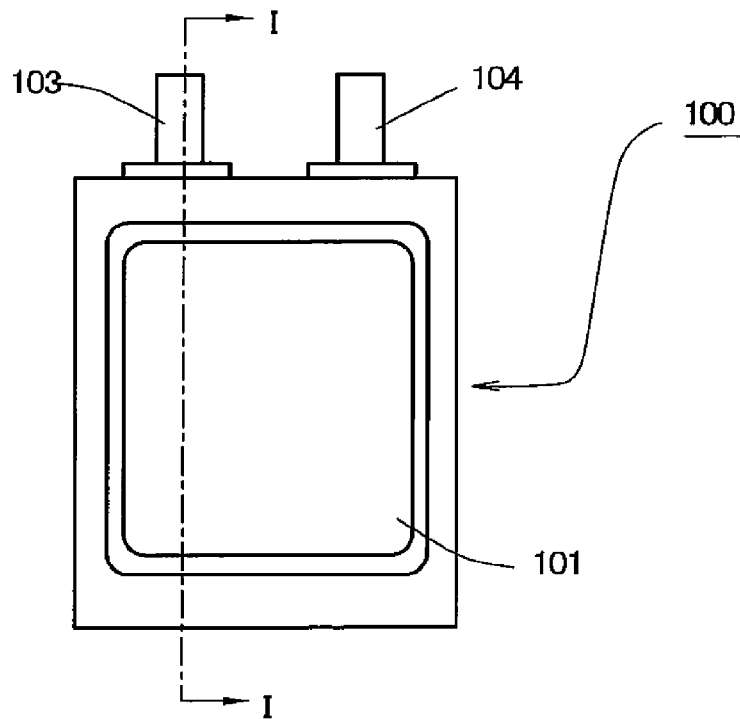
[図1]



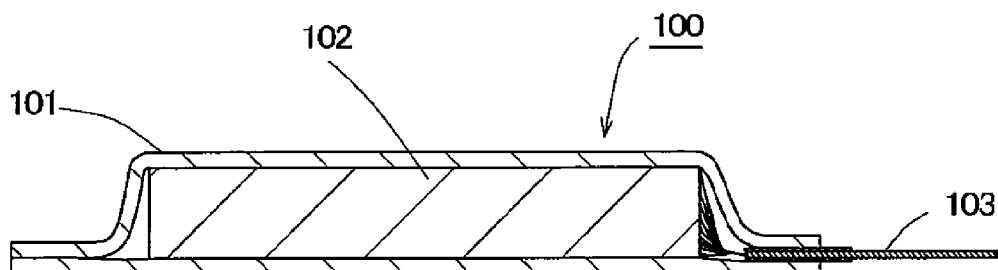
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010. Q1)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010. 01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M4/48, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/131, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0566

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017
Registered utility model specifications of Japan 1996-2017
Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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	WO 2016/129629 A1 (HITACHI MAXELL, LTD.) 18 August 2016, claims, paragraphs [0008], [0010], [0012]-[0041], [0054], [0061]-[0092], embodiments (Family: none)	1-11
Y	JP 2009-76372 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 09 April 2009, claims, paragraphs [0005]-[0009], [0014], [0017] [0018], [0026]-[0034], embodiments (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

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/JP2017/038481

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/207967 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 31 December 2014, claims, paragraphs [0011], [0012], [0015], [0032], [0035]-[0071], [0075], embodiments & US 2016/0156024 A1: claims, paragraphs [0021], [0022], [0025], [0042], [0047]-[0082], [0087], examples & EP 3016180 A1 & CN 105340110 A & KR 10-2016-0024921 A	6
Y	JP 2011-54503 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 17 March 2011, claims, [0006], [0009], [0017], [0021], [0026], [0033], [0047], [0065], embodiments (Family: none)	8
Y	JP 2013-219006 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 24 October 2013, claims, paragraphs [0007], [0036]-[0039] & US 2014/0227603 A1: claims, paragraphs [0090]-[0095] & CN 103828114 A & KR 10-2014-0069201 A	8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i,
H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i,
H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/48, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/131, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/505, H01M4/525,
H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	WO 2016/129629 A1（マクセルホールディングス株式会社） 2016.08.18, 請求の範囲、[0008][0010][0012]-[0041][0054] [0061]-[0092]、実施例（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 2009-76372 A（信越化学工業株式会社）2009.04.09, 特許請求の範囲、[0005]-[0009][0014][0017] [0018][0026]-[0034]、実施例（ファミリーなし）	1-11

☑ 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

24.11.2017

国際調査報告の発送日

05.12.2017

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）

小川 知宏

4 X

3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/207967 A1 (住友精化株式会社) 2014. 12. 31, 請求の範囲、 [0011][0012][0015][0032][0035]-[0071][0075]、実施例 & US 2016/0156024 A1:Claims, [0021][0022][0025][0042] [0047]-[0082][0087], Examples & EP 3016180 A1 & CN 105340110 A & KR 10-2016-0024921 A	6
Y	JP 2011-54503 A (日立マクセル株式会社) 2011. 03. 17, 特許請求の 範囲、[0006][0009][0017][0021][0026] [0033][0047][0065]、実施例 (ファミリーなし)	8
Y	JP 2013-219006 A (住友化学株式会社) 2013. 10. 24, 特許請求の範囲、[0007][0036] - [0039] & US 2014/0227603 A1:Claims, [0090]-[0095] & CN 103828114 A & KR 10-2014-0069201 A	8