

(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  
2013年8月8日(08.08.2013)



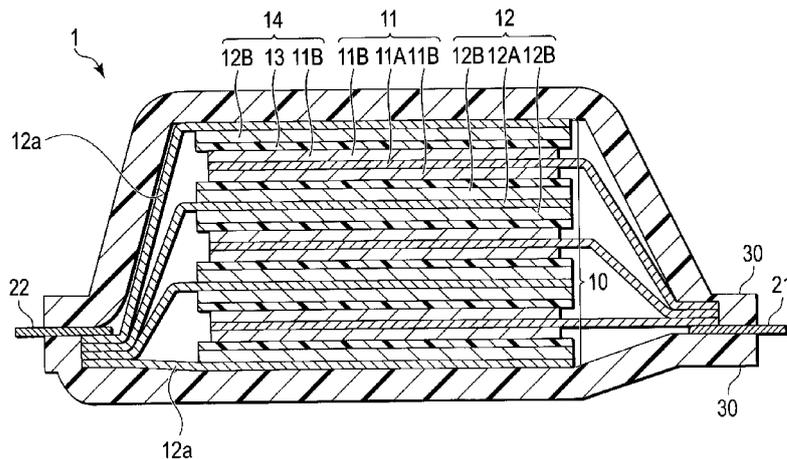
(10) 国際公開番号  
WO 2013/115314 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/525* (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)  
*C01G 53/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052195
- (22) 国際出願日: 2013年1月31日(31.01.2013)
- (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 2012-022002 2012年2月3日(03.02.2012) JP
- (71) 出願人: 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 蕪木 智裕 (KABURAGI, Tomohiro); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社知的財産部内 Kanagawa (JP). 大澤 康彦 (OSAWA, Yasuhiko); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社知的財産部内 Kanagawa (JP). 伊藤 淳史 (ITO, Atsushi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社知的財産部内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

[続葉有]

(54) Title: SOLID SOLUTION LITHIUM-CONTAINING TRANSITION METAL OXIDE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 固溶体リチウム含有遷移金属酸化物及びリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: A solid solution lithium-containing transition metal oxide including a compound indicated in chemical formula (1). Chemical formula 1:  $Li_{1.5} [Ni_aCo_bMn_c[Li]_d]O_3$ . (In formula, a, b, c, and d fulfill the relationships  $0.39 \leq a < 0.75$ ,  $0 \leq b \leq 0.18$ ,  $0 < c < 1.00$ ,  $0.05 \leq d \leq 0.25$ , and  $a+b+c+d=1.5$ .) When this kind of solid solution lithium-containing transition metal oxide is applied to a lithium ion secondary battery, the hysteresis amount for the battery is reduced, high energy efficiency can be achieved, and the battery becomes capable of having excellent discharge capacity.

(57) 要約: 固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、化学式(1) [化1]  $Li_{1.5} [Ni_aCo_bMn_c[Li]_d]O_3$  (式中、a、b、c及びdは、 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a+b+c+d=1.5$ の関係を満足する。) で表される化合物を含む。このような固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を、リチウムイオン二次電池に適用すると、当該電池のヒステリシス量を低減し、高いエネルギー効率を実現することができると共に、優れた放電容量を有するものとする事ができる。



WO 2013/115314 A1



(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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

固溶体リチウム含有遷移金属酸化物及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物に関する。また、本発明は、当該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を適用したリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、大気汚染や地球温暖化に対処するため、二酸化炭素排出量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）等の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっている。そこで、これらの実用化の鍵となるモータ駆動用二次電池などの開発が盛んに行われている。

[0003] モータ駆動用二次電池としては、高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。リチウムイオン二次電池は、一般に、正極と、負極と、これらの間に位置する電解質とが、電池ケースに収納された構成を有する。上記正極は、正極活物質を含む正極用スラリーを集電体の表面に塗布して形成される。また、上記負極は、負極活物質を含む負極用スラリーを負極集電体の表面に塗布して形成される。

[0004] リチウムイオン二次電池の容量特性、出力特性などの向上のためには、各活物質の選定が極めて重要である。

[0005] 特許文献1では、化学式： $Li_{1+a}[Mn_bCo_cNi_{(1-b-c)}]_{(1-a)}O_{(2-d)}$  で表されるリチウム複合酸化物を含有する正極活物質を用いた電池が提案されている。なお、上記化学式において、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  は、それぞれ  $0 < a < 0.25$ 、 $0.5 \leq b < 0.7$ 、 $0 \leq c < (1-b)$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$  を満足するものとされている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-220630号公報

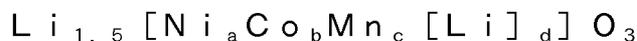
### 発明の概要

[0007] しかしながら、特許文献1に記載された上記正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池にあつては、ヒステリシス現象が発生してしまうという問題点があつた。ヒステリシス現象は、充電時の開回路電圧（OCV）曲線と放電時の開回路電圧曲線とが大きく異なってくるという現象である。その相違の程度を示すヒステリシス量が大きい場合、エネルギー効率が低くなる傾向がある。

[0008] 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして、本発明の目的とするところは、低いヒステリシス量及び高い放電容量を有する固溶体リチウム含有遷移金属酸化物並びにこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

[0009] 本発明の態様に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、化学式（1）で表される化合物を有することを特徴とする。

[化1]



（式中、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ は、 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ の関係満足する。）

[0010] また、本発明の態様に係るリチウムイオン二次電池は、上記態様の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を用いたものである。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1（A）は、リチウム量とヒステリシス量との関係を示すグラフである。図1（B）は、リチウム量と放電容量との関係を示すグラフである。

[図2]図2（A）は、コバルト量とヒステリシス量との関係を示すグラフであ

る。図2（B）は、コバルト量と放電容量との関係を示すグラフである。

[図3]図3（A）は、ニッケル量とヒステリシス量との関係を示すグラフである。図3（B）は、ニッケル量と放電容量との関係を示すグラフである。

[図4]図4は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す概略断面図である。

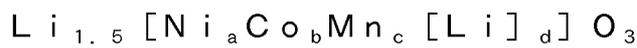
### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物及びリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。

[0013] [固溶体リチウム含有遷移金属酸化物]

まず、本発明の一実施形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について詳細に説明する。本形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、下記化学式（1）で表される化合物を含む。

[化1]



上記化学式（1）において、Liはリチウム、Niはニッケル、Coはコバルト、Mnはマンガン、Oは酸素を示す。また、a、b、c及びdは、 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ の関係を満足する。

[0014] 上記のような固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、適用した電池のヒステリシス量を低減して高いエネルギー効率を実現することができる。さらに、適用した電池において高い放電容量を確保することができる。すなわち、リチウムイオン二次電池の正極活物質としての用途に好適である。したがって、車両の駆動電源用や補助電源用のリチウムイオン二次電池として好適に利用できる。このほか、家庭用や携帯機器用のリチウムイオン二次電池にも十分に適用可能である。

[0015] なお、化学式（1）中における各パラメータa、b、c及びdの値は、例えば、X線回折法を用いた組成分析により特定することができる。

[0016] 本明細書における「高い放電容量」とは、例えば、次のようにして定量的に評価することができる。まず、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用いた作用極と、リチウム金属、リチウム合金又はグラファイト等の負極活物質を含む対極と、を用いて構成したリチウムイオン二次電池を準備する。このリチウムイオン二次電池の最高電圧が4.5 Vとなるまで0.1 Cレートにて定電流充電を行い、次いで、同電池の最低電圧が2.0 Vとなるまで0.1 Cレートにて定電流放電を行う。このときに測定される初期放電容量が200 mA h / g以上である場合、電池の放電容量が十分に高いものと評価することができる。

[0017] また、本明細書における「低いヒステリシス量」とは、例えば、次のようにして定量的に評価することができる。まず、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用いた作用極と、リチウム金属、リチウム合金又はグラファイト等の負極活物質を含む対極と、を用いて構成したリチウムイオン二次電池を準備する。このリチウムイオン二次電池の最高電圧が4.5 Vとなるまで0.1 Cレートにて定電流充電を行い、次いで、同電池の最低電圧が2.0 Vとなるまで0.1 Cレートにて定電流放電を行う。ここで、上記電池が100 mA h / gの容量を有する状態における充電電圧及び放電電圧の差分が0.25 V以下である場合、電池のヒステリシス量が十分に低いものと評価することができる。上記の他、例えば、次のようにして評価することもできる。すなわち、上記と同様のリチウムイオン二次電池を用いて定電流にて充放電操作を行う。そして、当該電池の充電率(SOC)が40%の状態における充電電圧及び放電電圧の差分が0.25 V以下である場合、電池のヒステリシス量が十分に低いものと評価することができる。

[0018] 化学式(1)において、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ が、 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ の関係を満足しない場合は、本発明所望の効果が得られない。すなわち、そのような化合物である場合、低いヒステリシス量及び高い放電容量を有する固溶体リチウム含有遷移金属酸化物とならない。例えば、化

学式(1)において、 $a$ が0.39未満の場合は、ヒステリシス量が0.25Vより高くなり、十分に低い値とはいえない。また、 $a$ が0.75以上の場合は、固溶体の構造が安定化しない。次いで、化学式(1)において、 $b$ が0.18を超える場合は、ヒステリシス量が0.25Vより高くなり、十分に低い値とはいえない。さらに、化学式(1)において、 $c$ が0であるか、1.0以上となる場合は、固溶体の構造が安定化しない。また、化学式(1)において、 $d$ が0.25を超える場合は、ヒステリシス量が0.25Vより高くなり、十分に低い値とはいえない。 $d$ が0.05未満の場合は、放電容量が200mAh/gより低くなり、放電容量が十分に高いものとはいえない。

[0019] 上記のパラメータ  $a$  が満足する好適な範囲に関しては、さらに次のことがいえる。0.2V以下の低いヒステリシス量とする観点からは、 $a$ が0.42以上であることが好ましい。また、0.15V以下のさらに低いヒステリシス量とする観点からは、 $a$ が0.48以上0.53以下であることが好ましい。

[0020] 上記のパラメータ  $b$  が満足する好適な範囲に関しては、さらに次のことがいえる。0.2V以下の低いヒステリシス量とする観点からは、 $b$ が0.11以下であることが好ましい。また、0.15V以下のさらに低いヒステリシス量とする観点からは、 $b$ が0.02以上0.07以下であることが好ましい。

[0021] 上記のパラメータ  $d$  が満足する好適な範囲に関しては、さらに次のことがいえる。0.2V以下の低いヒステリシス量とする観点からは、 $d$ が0.23以下であることが好ましい。また、220mAh/g以上の高い放電容量とする観点からは、 $d$ が0.05以上であることが好ましい。

[0022] なお、上記した  $a$ 、 $b$  及び  $d$  の好適な範囲に関しては、いずれの場合も、 $a + b + c + d = 1.5$  の関係を満足することが必要である。図1(A)に、化学式(1)中、 $[Li]$  で表されるリチウム量を示す  $d$  とヒステリシス量との関係を示し、図1(B)に、リチウム量を示す  $d$  と放電容量との関係

を示す。図2 (A) は、コバルト量を示す  $b$  とヒステリシス量との関係を示し、図2 (B) は、コバルト量を示す  $b$  と放電容量との関係を示す。図3 (A) は、ニッケル量を示す  $a$  とヒステリシス量との関係を示し、図3 (B) は、ニッケル量を示す  $a$  と放電容量との関係を示す。以上のことをより詳しく説明すると、次のようになる。

[0023] 化学式(1)中の  $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  に関し、 $0.42 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.23$ 、 $a + b + c + d = 1.5$  を満足することが好ましい。上記のように制御する場合、ヒステリシス量をより低くすることができる。

[0024] 化学式(1)中の  $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  に関し、 $0.42 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.11$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.23$ 、 $a + b + c + d = 1.5$  を満足することがより好ましい。上記のように制御する場合、ヒステリシス量を低くし、かつ、放電容量をより高くすることができる。

[0025] 化学式(1)中の  $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  に関し、 $0.42 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.11$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.10 \leq d \leq 0.23$ 、 $a + b + c + d = 1.5$  を満足することがさらに好ましい。上記のように制御する場合、ヒステリシス量をさらに低くすることができる。

[0026] 化学式(1)中の  $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  に関し、 $0.48 \leq a < 0.53$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.07$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.10 \leq d \leq 0.23$ 、 $a + b + c + d = 1.5$  を満足することがもっとも好ましい。上記のように制御する場合、ヒステリシス量をもっとも低くすることができる。

[0027] 以上説明したとおり、本形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、適用した電池のヒステリシス量を低減して高いエネルギー効率を実現することができる。さらに、適用した電池において高い放電容量を確保することができる。そのため、リチウムイオン二次電池への用途が特に好適であるといえる。したがって、車両の駆動電源用や補助電源用のリチウムイオン二次電池としてより好適に利用できる。このほか、家庭用や携帯機器用のリチウムイオン二次電池にも十

分に適用可能である。

[0028] [固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の製造方法]

次に、本発明の一実施形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の製造方法について若干の例を挙げて詳細に説明する。

[0029] まず、本形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の製造方法に関し、例えば、次のようにして固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体を得ることができる。まず、硫酸塩や硝酸塩などのリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物を含む原料を混合して混合物を得る。次いで、得られた混合物を不活性ガス雰囲気下で、800℃以上1000℃以下で6時間以上24時間以下焼成し、所望の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体を得ることができる。

[0030] また、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体を得るための他の例として、次のような方法とすることができる。まず、硫酸塩や硝酸塩などのリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物を含む原料を混合して混合物を得る。次いで、得られた混合物を800℃以上1000℃以下で6時間以上24時間以下焼成して焼成物を得る。その後、得られた焼成物を不活性ガス雰囲気下、600℃以上800℃以下で熱処理して所望の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体を得ることができる。

[0031] 上記した方法等によって得られた化学式(1)で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体を得た後、上記前駆体を酸化処理することにより本形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を得ることができる。上記酸化処理としては、例えば、(1)所定の電位範囲での充電又は充放電(電気化学前処理、充放電前処理)、(2)充電に対応する酸化剤での酸化、(3)レドックスメディエーターを用いての酸化などを挙げるることができる。ここで、上記(1)所定の電位範囲での充電又は充放電は、詳しくはリチウム含有遷移金属酸化物の結晶構造の大幅な変化を最初から引き起こすことのない低い電位領域からの充電又は充放電をいう。また、上記(2)で用いる酸化剤としては、例えば、臭素、塩素などのハロゲンを挙げるることができる。例

例えば、上記（１）に基づき、次のようにして本形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の製造方法とすることができる。まず、上記のようにして得られた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体を用いて作用極を得る。次いで、得られた作用極を用いて所定の電位範囲での充電又は充放電を行い、所望の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を得ることができる。

[0032] ここで、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体の製造方法の一例について、より具体的に説明する。まず、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体の製造方法は、例えば、従来のリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられる固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の作製方法を適宜利用することができる。すなわち、まず、硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンの2 mol/Lの水溶液を調製する。次いで、これらを所定量秤量して、混合溶液を調製する。その後、マグネティックスターラーで混合溶液を攪拌しながら、混合溶液にアンモニア水をpH7になるまで滴下する。さらに、2 mol/Lの炭酸ナトリウム水溶液を滴下して、ニッケル-コバルト-マンガンの複合炭酸塩を沈殿させる。次いで、得られた沈殿物を吸引ろ過した後、水洗して、所定の温度、時間で乾燥する。所定の乾燥条件については、例えば、120℃にて5時間程度とすることができる。さらに、得られた乾燥物を所定の温度、時間で仮焼成する。所定の仮焼成条件については、例えば、500℃にて5時間程度とすることができる。これに所定のモル比で水酸化リチウムを加え、自動乳鉢で所定時間混合する。この際、例えば、30分間程度かけて混合するものとする。さらに、所定の温度、時間で本焼成を行う。本焼成の条件としては、例えば、900℃にて12時間程度とすることができる。しかる後、所定の雰囲気、温度、時間で熱処理することにより、所望の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体を得ることができる。熱処理の条件としては、例えば、窒素雰囲気下において、600℃にて12時間とすることができる。なお、本焼成及びそれに続く熱処理に代えて、所定の雰囲気、温度、時間で焼成することにより、同様の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体を得ることもできる。所定の焼成条件

としては、例えば、窒素雰囲気下において、900℃にて12時間とすることができ。

[0033] 次に、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の製造方法の一例についてより具体的に説明する。まず、上述のようにして得られた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体を用いて作用極を得る。次いで、得られた作用極を用い、所定の電位範囲における最高電位が、リチウム金属やリチウム合金、グラファイトなどの負極活物質を用いた対極に対して4.3V以上4.8V未満となるように充電又は充放電を行う。このようにして、所望の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を得ることができる。

[0034] [リチウムイオン二次電池]

次に、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、以下の実施形態で引用する図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0035] 本形態のリチウムイオン二次電池は、例えば、図4に示すような構成とすることができる。なお、このようなりチウムイオン二次電池は、ラミネート型リチウムイオン二次電池と呼ばれる。

[0036] 図4に示すように、本形態のリチウムイオン二次電池1は、正極リード21及び負極リード22が取り付けられた電池素子10がラミネートフィルムで形成された外装体30の内部に封入された構成を有している。そして、本形態においては、正極リード21及び負極リード22が、外装体30の内部から外部に向かって、反対方向に導出されている。なお、図示しないが、正極リード及び負極リードが、外装体の内部から外部に向かって、同一方向に導出される構成であってもよい。また、このような正極リード21及び負極リード22は、例えば超音波溶接や抵抗溶接などにより後述する正極集電体11A及び負極集電体12Aに取り付けることができる。

[0037] 正極リード21及び負極リード22は、例えば、アルミニウム(A1)や銅(Cu)、チタン(Ti)、ニッケル(Ni)、これらの合金、ステンレス鋼(SUS)等の金属材料により構成することができる。なお、これらに

限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用のリードとして用いられている従来公知の材料を用いることができる。

[0038] なお、正極リード21及び負極リード22は、同一材質のものを用いてもよく、異なる材質のものを用いてもよい。また、本形態のように、別途準備したリードを後述する正極集電体11A及び負極集電体12Aに接続してもよいし、後述する各正極集電体11A及び各負極集電体12Aをそれぞれ延長することによってリードを形成してもよい。図示しないが、外装体から取り出された部分の正極リード及び負極リードは、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。このようにすれば、周辺機器や配線などに接触して漏電する等の不具合を防止でき、例えば自動車部品、特に電子機器等の製品に悪影響を及ぼすことを防止できる。

[0039] また、図示しないが、電池外部に電流を取り出す目的で、集電板を用いてもよい。集電板は集電体やリードに電氣的に接続され、電池の外装材であるラミネートフィルムの外部に取り出される。集電板を構成する材料は、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料を用いることができる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム(A l)、銅(C u)、チタン(T i)、ニッケル(N i)、これらの合金、ステンレス鋼(S U S)等の金属材料が好ましい。これらの中でも、軽量、耐食性、高導電性の観点からはアルミニウム(A l)、銅(C u)などがより好ましい。なお、正極集電板と負極集電板とでは、同一の材質が用いられてもよいし、異なる材質が用いられてもよい。

[0040] 外装体30は、例えば、小型化、軽量化の観点から、フィルム状の外装材で形成されたものであることが好ましい。しかしながら、これに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の外装体に用いられている従来公知のものを用いることができる。すなわち、金属缶ケースを適用することもできる。

[0041] 上記外装材としては、例えば、熱伝導性に優れた高分子-金属複合ラミネ

ートフィルムを挙げることができる。より具体的には、熱圧着層としてのポリプロピレン、金属層としてのアルミニウム、外部保護層としてのナイロンをこの順に積層して構成される3層構造のラミネートフィルムの外装材で形成された外装体を好適に用いることができる。このような材料を採用する場合、高出力や優れた冷却性能を発揮し、電気自動車、ハイブリッド電気自動車の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から好ましい。

[0042] なお、外装体30は、上述したラミネートフィルムに代えて、例えば、金属材料を有さないラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルム又は金属フィルムなどにより構成してもよい。

[0043] ここで、外装体30の一般的な構成は、外部保護層／金属層／熱圧着層の積層構造で表すことができる。ただし、外部保護層及び熱圧着層は、複数層に構成することもできる。なお、金属層としては、耐透湿性のバリア膜として機能すれば十分であり、アルミニウム箔のみならず、ステンレス箔、ニッケル箔、メッキを施した鉄箔などを使用することができる。これらの中でも、薄く軽量で加工性に優れるアルミニウム箔を好適に用いることができる。

[0044] 外装体30として、使用可能な構成の例を「外部保護層／金属層／熱圧着層」の形式で列挙すると、次のようになる。すなわち、ナイロン／アルミニウム／無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／アルミニウム／無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／アルミニウム／ポリエチレンテレフタレート／無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／ナイロン／アルミニウム／無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／ナイロン／アルミニウム／ナイロン／無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／ナイロン／アルミニウム／ナイロン／ポリエチレン、ナイロン／ポリエチレン／アルミニウム／直鎖状低密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン／アルミニウム／ポリエチレンテレフタレート／低密度ポリエチレン、及びポリエチレンテレフタレート／ナイロン／アルミニウム／低密度ポリエチレン／無延伸ポリプロピレ

ンなどを挙げるができる。

[0045] 電池素子 10 は、図 4 に示すように、正極集電体 11A の両方の主面上に正極活物質層 11B が形成された正極 11 と、電解質層 13 と、負極集電体 12A の両方の主面上に負極活物質層 12B が形成された負極 12 とを複数積層した構成を有している。このとき、一の正極 11 における正極集電体 11A の片方の主面上に形成された正極活物質層 11B と該一の正極 11 に隣接する負極 12 における負極集電体 12A の片方の主面上に形成された負極活物質層 12B とが、電解質層 13 を介して向き合う。このようにして、正極 11、電解質層 13、負極 12 の順に複数積層されている。

[0046] 上記のように、隣接する正極活物質層 11B、電解質層 13 及び負極活物質層 12B は、1 つの単電池層 14 を構成する。すなわち、本形態のリチウムイオン二次電池 1 は、単電池層 14 が複数積層されることにより、電氣的に並列接続された構成を有するものとなる。なお、正極 11 及び負極 12 は、各集電体の一方の主面上に各活物質層が形成されているものであってもよい。本形態においては、例えば、電池素子 10 の最外層に位置する負極集電体 12a には、片面のみに負極活物質層 12B が形成されている。

[0047] また、図示しないが、単電池層 14 の外周には、隣接する正極集電体 11A や負極集電体 12A の間を絶縁するための絶縁層が設けられていてもよい。このような絶縁層は、電解質層などに含まれる電解質を保持し、電解質の液漏れを防止する材料により形成されることが好ましい。具体的には、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ポリウレタン (PUR)、ポリアミド系樹脂 (PA)、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)、ポリスチレン (PS) などの汎用プラスチックや熱可塑オレフィンゴムなどを使用することができる。また、シリコーンゴムを使用することもできる。

[0048] 正極集電体 11A 及び負極集電体 12A は、導電性材料から構成される。集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定することができる。例えば、高エネルギー密度が要求される大型の電池に用いられるのであれば、面積

の大きな集電体がいられる。集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は1～100 $\mu$ m程度である。集電体の形状についても特に制限されない。図4に示す電池素子10では、集電箔のほか、エキスパンドグリッド等の網目形状などを用いることができる。なお、負極活物質の一例である薄膜合金をスパッタ法等により負極集電体12A上に直接形成する場合には、集電箔を用いるのが望ましい。

[0049] 集電体を構成する材料に特に制限はない。例えば、金属又は導電性高分子材料若しくは非導電性高分子材料に導電性フィラーが添加された樹脂などを採用することができる。具体的には、金属としては、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、ステンレス鋼（SUS）、チタン（Ti）、銅（Cu）などが挙げられる。これらのほか、ニッケル（Ni）とアルミニウム（Al）とのクラッド材、銅（Cu）とアルミニウム（Al）とのクラッド材、又はこれらの金属を組み合わせためっき材などを用いることが好ましい。また、金属表面にアルミニウム（Al）が被覆された箔であってもよい。中でも、電子伝導性や電池作動電位等の観点からは、アルミニウム（Al）、ステンレス鋼（SUS）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）が好ましい。

[0050] また、導電性高分子材料としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、ポリオキサジアゾールなどが挙げられる。このような導電性高分子材料は、導電性フィラーを添加しなくても十分な導電性を有するため、製造工程の容易化又は集電体の軽量化の観点から好適である。

[0051] 非導電性高分子材料としては、例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）などのポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンー

ブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリスチレン（PS）などが挙げられる。このような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性又は耐溶媒性を有する。

[0052] 上記の導電性高分子材料又は非導電性高分子材料には、必要に応じて導電性フィラーを添加することができる。特に、集電体の基材となる樹脂が非導電性高分子のみからなる場合は、樹脂に導電性を付与するために導電性フィラーを用いることができる。導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性又はリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属、導電性カーボンなどが挙げられる。上記金属としては、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、白金（Pt）、鉄（Fe）、クロム（Cr）、スズ（Sn）、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、アンチモン（Sb）及びカリウム（K）からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属若しくはこれらの金属を含む合金又は金属酸化物を含むものを好適例として挙げる事ができる。また、導電性カーボンとしては、アセチレンブラック、バルカン、ブラックパール、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン及びフラーレンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものを好適例として挙げる事ができる。導電性フィラーの添加量は、集電体に十分な導電性を付与できる量であれば特に制限はなく、一般的には、5～35質量%程度である。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の集電体として用いられている従来公知の材料を用いることができる。

[0053] 正極活物質層11Bは、正極活物質として、上述した本発明の実施形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の少なくとも1種を含む。すなわち、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な前述の正極材料のいずれか1種又は2種以上を含むものである。なお、必要に応じて、結着剤や導電助剤を

含んでいてもよい。このような材料から正極 11 が構成されるため、上記したとおり、本形態のリチウムイオン二次電池 1 は、ヒステリシス量が低く高いエネルギー効率を有するとともに、高い放電容量を確保することができる。

[0054] 結着剤（バインダー）としては、特に限定されるものではないが、例えば、以下の材料を用いることができる。すなわち、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド（PI）、ポリアミド（PA）、セルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル（PVC）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体やその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体やその水素添加物などの熱可塑性高分子、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-HFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-PFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム

(VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドクロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミドであることがより好ましい。これらの好適なバインダーは、耐熱性に優れ、さらに電位窓が非常に広く、正極電位、負極電位双方に安定であるため、正極ないし負極の活物質層に使用できる。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の結着剤として従来用いられている公知の材料を用いることができる。これらの結着剤は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0055] 正極活物質層11Bに含まれるバインダー量は、正極活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは正極活物質層11Bに対して、0.5~15質量%であり、より好ましくは1~10質量%である。

[0056] 導電助剤は、正極活物質層11Bの導電性を向上させるために配合されるものである。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、気相成長炭素繊維などの炭素材料を挙げることができる。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の導電助剤として用いられている従来公知の材料を用いることができる。これらの導電助剤は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。正極活物質層11Bに導電助剤を添加する場合、正極活物質層11Bの内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与し得る。

[0057] また、上記導電助剤と結着剤の機能を併せ持つ導電性結着剤をこれら導電助剤と結着剤に代えて用いてもよい。また、導電性結着剤を導電助剤と結着剤の一方又は双方と併用してもよい。導電性結着剤としては、例えば、市販

のTAB-2（宝泉株式会社製）を用いることができる。

[0058] 負極活物質層12Bは、負極活物質として、リチウム、リチウム合金、又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料を含んでおり、必要に応じて、結着剤や導電助剤を含んでいてもよい。なお、結着剤や導電助剤は上記で説明したものをを用いることができる。

[0059] リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料としては、例えば、天然グラファイトや人造グラファイト等の高結晶性カーボンであるグラファイト、ソフトカーボン、ハードカーボンなどの低結晶性カーボン、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンフィブリルなどの炭素材料を挙げることができる。また、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム（Al）、インジウム（In）、亜鉛（Zn）、水素（H）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、銀（Ag）、金（Au）、カドミウム（Cd）、水銀（Hg）、ガリウム（Ga）、タリウム（Tl）、炭素（C）、窒素（N）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、酸素（O）、硫黄（S）、セレン（Se）、テルル（Te）、塩素（Cl）等のリチウムと合金化する元素の単体を挙げることができる。さらに、一酸化ケイ素（SiO）、 $SiO_x$ （ $0 < x < 2$ ）、二酸化スズ（ $SnO_2$ ）、 $SnO_x$ （ $0 < x < 2$ ）、 $SnSiO_3$ などの上記した元素を含む酸化物及び炭化物等が挙げられる。上記炭化物としては、炭化ケイ素（SiC）などがある。さらに、リチウム金属等の金属材料や、チタン酸リチウム（ $Li_4Ti_5O_{12}$ ）のようなリチウム-チタン複合酸化物等のリチウム-遷移金属複合酸化物を挙げることができる。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の負極活物質として用いられている従来公知の材料を用いることができる。これらの負極

活物質は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0060] また、各活物質層、すなわち集電体片面の活物質層の厚さについても特に限定されるものではなく、電池についての従来公知の知見を適宜参照することができる。例えば、電池の使用目的に応じた出力特性ないしエネルギー特性や、イオン伝導性を考慮し、各活物質層の厚さは、通常1～500 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは2～100 $\mu\text{m}$ である。

[0061] さらに、各活物質固有の効果を発現する上で、最適な粒径が異なる場合には、それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒径同士を混合して用いればよく、全ての活物質の粒径を均一化させる必要はない。例えば、正極活物質として粒子形態の酸化物を用いる場合、酸化物の平均粒子径は、既存の正極活物質層に含まれる正極活物質の平均粒子径と同程度であればよく、特に制限されない。高出力化の観点からは、好ましくは1～20 $\mu\text{m}$ の範囲であればよい。ただし、このような範囲に何ら制限されるものではなく、本形態の作用効果を有効に発現できるものであれば、この範囲を外れていてもよい。

[0062] なお、本明細中において、「粒子径」とは、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用いて観察される活物質粒子の輪郭線上における任意の2点間の距離のうち、最大の距離を意味する。

「平均粒子径」の値としては、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。他の構成成分の粒子径や平均粒子径も同様に定義することができる。

[0063] 電解質層13としては、例えば、後述するセパレータに保持させた電解液や高分子ゲル電解質、固体高分子電解質を用いて層構造を形成したものを挙げることができる。さらには、高分子ゲル電解質や固体高分子電解質を用いて積層構造を形成したものなどを挙げることができる。

[0064] 電解液としては、例えば、通常リチウムイオン二次電池で用いられるものであることが好ましく、具体的には、有機溶媒に支持塩（リチウム塩）が溶

解したものをを用いることができる。リチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化ヒ酸リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、六フッ化タンタル酸リチウム ( $\text{LiTaF}_6$ )、四塩化アルミニウム酸リチウム ( $\text{LiAlCl}_4$ ) 及びリチウムデカクロロデカホウ素酸 ( $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ) 等の無機酸陰イオン塩の中から選ばれる少なくとも1種類を採用することができる。また、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ( $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ) 及びリチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド ( $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ) 等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる少なくとも1種類を採用することもできる。

[0065] また、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC) 等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC) 等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチル等のエステル類を挙げることができる。これらの中から少なくとも1種類又は2種類以上を混合した、非プロトン性溶媒等の有機溶媒を用いたものなどが使用できる。

[0066] なお、セパレータとしては、例えば、ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) 等のポリオレフィンからなる微多孔膜や多孔質の平板、さらには不織布を挙げることができる。

[0067] 高分子ゲル電解質は、イオン導伝性を有する固体高分子電解質に、通常リチウムイオン二次電池で用いられる上記電解液を含有させたものをを用いることができる。しかしながら、これに限定されるものではなく、リチウムイオン導伝性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含

まれる。また、高分子ゲル電解質として、高分子ゲル電解質を構成するポリマーと電解液を従来公知の比率で含有したものを挙げることもできる。上記比率としては、例えば、イオン伝導度などの観点から、数質量%～98質量%程度とするのが望ましい。

[0068] 高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) などが使用できる。ただし、これらに限定されない。なお、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) などは、中でもイオン伝導性をほとんど発揮しない材料である。そのため、上記イオン伝導性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子を含めて例示した。

[0069] 固体高分子電解質は、例えばポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO) などに上記リチウム塩が溶解しており、有機溶媒を含まないものを挙げる事ができる。したがって、電解質層が固体高分子電解質から構成される場合には電池からの液漏れの心配がなく、電池の信頼性を向上させることができる。

[0070] 電解質層の厚みは、内部抵抗を低減させるという観点からは薄い方が好ましい。電解質層の厚みは、通常1～100 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは5～50 $\mu\text{m}$ である。

[0071] なお、高分子ゲル電解質や固体高分子電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現させることができる。架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマーに対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。重合性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド (PEO) やポリプロピレンオキシド (PPO) を挙げる事ができる。

[0072] [リチウムイオン二次電池の製造方法]

次に、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法について若干の例を挙げて説明する。

[0073] 本形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法の一例としては、次のとおりである。まず、正極を作製する。例えば、粒状の正極活物質を用いる場合には、上述した固溶体リチウム含有遷移金属酸化物と、必要に応じて導電助剤、バインダー及び粘度調整溶剤と、を混合し、正極用スラリーを作製する。次いで、この正極用スラリーを正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層を形成する。

[0074] また、負極を作製する。例えば粒状の負極活物質を用いる場合には、負極活物質と必要に応じて導電助剤、バインダー及び粘度調整溶剤とを混合し、負極用スラリーを作製する。この後、この負極用スラリーを負極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層を形成する。

[0075] 次いで、正極に正極リードを取り付けるとともに、負極に負極リードを取り付けた後、正極、セパレータ及び負極を積層する。さらに、積層したものを、高分子-金属複合ラミネートシート等で挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状の外装体とする。

[0076] その後、六フッ化リン酸リチウムなどのリチウム塩と、炭酸エチレンなどの有機溶媒を含む非水電解質を準備し、外装体の開口部から内部に注入して、外装体の開口部を熱融着し封入する。これにより、ラミネート型のリチウムイオン二次電池が完成する。

[0077] 次に、リチウムイオン二次電池の製造方法の他の一例を説明する。まず、正極を作製する。例えば粒状の正極活物質を用いる場合には、上述した固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体と必要に応じて導電助剤、バインダー及び粘度調整溶剤とを混合し、正極用スラリーを作製する。次いで、この正極用スラリーを正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層を形成する。

[0078] また、負極を作製する。例えば粒状の負極活物質を用いる場合には、負極活物質と必要に応じて導電助剤、バインダー及び粘度調整溶剤とを混合し、

負極用スラリーを作製する。この後、この負極用スラリーを負極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層を形成する。

[0079] 次いで、正極に正極リードを取り付けるとともに、負極に負極リードを取り付けた後、正極、セパレータ及び負極を積層する。さらに、積層したものを高分子-金属複合ラミネートシート等で挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状の外装体とする。

[0080] その後、六フッ化リン酸リチウムなどのリチウム塩と、炭酸エチレンなどの有機溶媒を含む非水電解質を準備し、外装体の開口部から内部に注入して、外装体の開口部を熱融着し封入する。さらに上述した所定の充電又は充放電を行う、これにより、ラミネート型のリチウムイオン二次電池が完成する。

## 実施例

[0081] 以下、本発明を実施例及び比較例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0082] (実施例1)

<正極活物質1の組成及び物性>

組成式： $\text{Li}_{1.5} [\text{Ni}_{0.5075} \text{Co}_{0.035} \text{Mn}_{0.8075} [\text{Li}]_{0.15}] \text{O}_3$   
( $a + b + c + d = 1.5$ 、 $d = 0.15$ )

[0083] 硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンの2 mol/Lの水溶液を調製した。次いで、これらを所定量秤量して、混合溶液を調製した。そして、マグネティックスターラーで混合溶液を攪拌しながら、混合溶液にアンモニア水をpH7になるまで滴下した。さらに、2 mol/Lの炭酸ナトリウム水溶液を滴下し、ニッケル-コバルト-マンガンの複合炭酸塩を沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過した後、水洗して、所定の温度、時間で乾燥した。すなわち、120℃程度、5時間ほどの条件で乾燥を行った。そして、得られた乾燥物を所定の温度、時間で仮焼成した。すなわち、500℃程度、5時間ほどの条件で仮焼成を行った。これに所定のモル比で水酸化リチウムを加え、自動乳鉢で30分間程度の所定時間混合を行った。さらに、所

定の温度、時間で本焼成を行った。すなわち、900℃程度、12時間ほどの条件で本焼成を行った。その後、窒素雰囲気下、600℃程度、12時間ほどの所定の雰囲気、温度、時間で熱処理し、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物前駆体を得た。

[0084] <正極用スラリーの組成>

正極活物質 1 :  $\text{Li}_{1.5} [\text{Ni}_{0.5075} \text{Co}_{0.035} \text{Mn}_{0.8075} [\text{Li}]_{0.15}] \text{O}_3$  (85重量部)

導電助剤 : アセチレンブラック (10重量部)

バインダー : ポリフッ化ビニリデン (PVDF) (5重量部)

溶剤 : N-メチルピロリドン (NMP)

[0085] <正極用スラリーの製造・塗布・乾燥>

正極活物質85重量部と、アセチレンブラック10重量部と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン5重量部とを混練した。これにN-メチルピロリドン (NMP) を添加し、混合して、正極用スラリーとした。次に、集電体としてのアルミニウム箔上に、得られた正極用スラリーを単位面積100mm<sup>2</sup>当たりの活物質量が10mgとなるように塗布した。そして、120℃の乾燥機にて4時間乾燥して、正極を得た。なお、正極は直径15mmとした。

[0086] <負極用スラリーの組成>

負極活物質 : グラファイト (85重量部)

導電性結着剤 : TAB-2 (15重量部)

溶剤 : N-メチルピロリドン (NMP)

[0087] <負極用スラリーの製造・塗布・乾燥>

負極活物質85重量部と、導電性結着剤15重量部とを混練した。これにN-メチルピロリドン (NMP) を添加し、混合して、負極用スラリーとした。なお、上記TAB-2は、アセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を重量比1:1で含むものである。次に、集電体としてのステンレスメッシュ上に、得られた負極用スラリーを単位面積100mm<sup>2</sup>

当たりの活物質量が10mgとなるように塗布した。そして、120℃の乾燥機にて4時間乾燥して、負極を得た。なお、負極は直径16mmとした。

[0088] <リチウムイオン二次電池の作製>

正極と、負極とを対向させ、この間に、セパレータを2枚配置した。セパレータは、ポリプロピレンを材料とする厚み20 $\mu$ mのものを用いた。次いで、この負極、セパレータ、正極の積層体を、ステンレス鋼(SUS316)を材料とするコインセル(CR2032)の底部側に配置した。さらに、正極と負極の間の絶縁性を保つためのガスケットを装着し、後述する電解液をシリンジにより注入した。そして、スプリング及びスペーサーを積層し、コインセルの上部側を重ね合わせ、かしめることにより密閉して、リチウムイオン二次電池を作製した。なお、上記電解液としては、次のものを用いた。まず、エチレンカーボネート(EC)及びジエチルカーボネート(DEC)を、体積比でEC:DEC=1:2の割合で混合した有機溶媒を準備した。これに、支持塩としての六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を濃度が1mol/Lとなるように溶解させ、電解液とした。

[0089] <電気化学前処理>

1サイクル目は、電池の最高電圧が4.45Vとなるまで0.1Cレートで定電流充電し、電池の最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで定電流放電した。2サイクル目は、電池の最高電圧が4.55Vとなるまで0.1Cレートで定電流充電し、電池の最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで定電流放電した。3サイクル目は、電池の最高電圧が4.65Vとなるまで0.1Cレートで定電流充電し、電池の最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで定電流放電した。4サイクル目は、電池の最高電圧が4.75Vとなるまで0.1Cレートで定電流定電圧充電し、電池の最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで定電流放電した。このようにして、本例のリチウムイオン二次電池を得た。正極活物質1の仕様の一部を表1に示す。なお、本例のリチウムイオン二次電池を分解して取り出した固溶体リチウム含有遷移金属酸化物については、X線回折分析(XRD)より組

成を確認した。

[0090] [表1]

区分	正極活物質 試料	化学式: $\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c[\text{Li}_d]\text{O}_3$ $0.39 \leq a < 0.75, 0 \leq b \leq 0.18, 0 < c < 1.00, 0.05 \leq d \leq 0.25, a+b+c+d=1.5$				放電容量 (mAh/g)	ヒステリシス量 (V)
		a (Ni量)	b (Co量)	c (Mn量)	d ([Li]量)		
実施例1	1	0.50750	0.03500	0.80750	0.15000	227	0.120
実施例2	2	0.49000	0.07000	0.79000	0.15000	226	0.150
実施例3	3	0.44975	0.15050	0.74975	0.15000	224	0.200
実施例4	4	0.43500	0.03000	0.83500	0.20000	242	0.152
実施例5	5	0.42000	0.06000	0.82000	0.20000	238	0.160
実施例6	6	0.38550	0.12900	0.78550	0.20000	238	0.250
実施例7	7	0.60000	0.00000	0.80000	0.10000	220	0.100
実施例8	8	0.52500	0.00000	0.82500	0.15000	226	0.138
実施例9	9	0.45075	0.00000	0.84975	0.19950	240	0.162
比較例1	10	0.75000	0.00000	0.75000	0.00000	180	0.050
比較例2	11	0.30050	0.30050	0.69950	0.19950	226	0.273
比較例3	12	0.20000	0.20000	0.80000	0.30000	242	0.355
比較例4	13	0.15500	0.15500	0.84500	0.34500	246	0.416
比較例5	14	0.20700	0.03750	0.90600	0.34950	218	0.407
比較例6	15	0.09950	0.09950	0.90050	0.40050	181	0.465

[0091] (実施例2～実施例9、比較例1～比較例6)

表1に示す正極活物質2～16を用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、実施例2～実施例9、比較例1～比較例6のリチウムイオン二次電池をそれぞれ得た。なお、各例のリチウムイオン二次電池を分解して取り出した固溶体リチウム含有遷移金属酸化物については、いずれもX線回折分析(XRD)より組成を確認した。

[0092] [電池の性能評価]

(電池の容量)

上記各例のリチウムイオン二次電池に対して、電池の最高電圧が4.5Vとなるまで0.1Cレートで定電流充電し、電池の最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで定電流放電した。この1サイクル目の放電容量を各例の放電容量とした。なお、電気化学前処理を含めると、5サイクル目の放電容量の値を採用するということになる。得られた結果を表1に併記する。

[0093] (ヒステリシス量)

上記各例のリチウムイオン二次電池に対して、電池の最高電圧が4.5Vとなるまで0.1Cレートで定電流充電し、電池の最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで定電流放電した。このようにして得られた開回路電圧曲線の1サイクル目を対象とし、各例の電池が100mAh/gの容量を有する状態における、充電電圧及び放電電圧の差分を各例のヒステリシス量として算出した。なお、電気化学前処理を含めると、5サイクル目のヒステリシス量の値を採用するということになる。得られた結果を表1に併記する。

[0094] 上記のように放電容量とヒステリシス量について各例の電池の性能評価を行った結果を図1～3に示す。より詳細には、実施例7～9及び比較例3～6を対象として、パラメータdとヒステリシス量及び放電容量との関係示したものが図1(A)、(B)である。また、実施例1～6、8～9及び比較例2を対象として、パラメータbとヒステリシス量及び放電容量との関係示したものが図2(A)、(B)である。さらに、実施例1～6、8～9及び

比較例 2 を対象として、パラメータ a とヒステリシス量及び放電容量との関係示したものが図 3 (A) , (B) である。

[0095] 表 1 及び図 1 ~ 3 に示すとおり、実施例 1 ~ 実施例 9 は、比較例 1 ~ 比較例 6 と比較して、低いヒステリシス量及び高い放電容量を有する。すなわち、実施例に係る電池は、いずれも、ヒステリシス量が低く高いエネルギー効率を有するとともに、高い放電容量を有するものと評価できる。現時点においては、実施例 1 ~ 2 に示す組成を有する固溶体リチウム含有遷移金属酸化物が、ヒステリシス量及び放電容量の観点から特に優れているものと考えられる。

[0096] 以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

[0097] 上記実施形態及び実施例においては、リチウムイオン二次電池として、ラミネート型電池やコイン型電池を例示したが、これに限定されるものではない。例えば、ボタン型電池、角形や円筒形などの缶型電池など従来公知の形態・構造についても適用することができる。

[0098] また、例えば、本発明は、上述した積層型（扁平型）電池だけでなく、巻回型（円筒型）電池など従来公知の形態・構造についても適用することができる。

[0099] さらに、例えば、本発明は、リチウムイオン二次電池内の電気的な接続形態、すなわち電極構造で見た場合、上述した内部並列接続タイプの通常型電池だけでなく、内部直列接続タイプの双極型電池など、従来公知の形態・構造についても適用することができる。なお、双極型電池における電池素子は、一般的に、集電体の一方の表面に負極活物質層が形成され、他方の表面に正極活物質層が形成された双極型電極と、電解質層とを複数積層した構成を有している。

[0100] 日本国特許出願特願 2012-022002 号（出願日：2012 年 2 月 3 日）の全内容は、ここに引用される。

## 産業上の利用可能性

[0101] 本発明によれば、上記化学式（１）で表される化合物を含む固溶体リチウム含有遷移金属酸化物とした。このような固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を、リチウムイオン二次電池に適用すると、当該電池のヒステリシス量を低減しつつ、高い放電容量を有するものとすることができる。

## 符号の説明

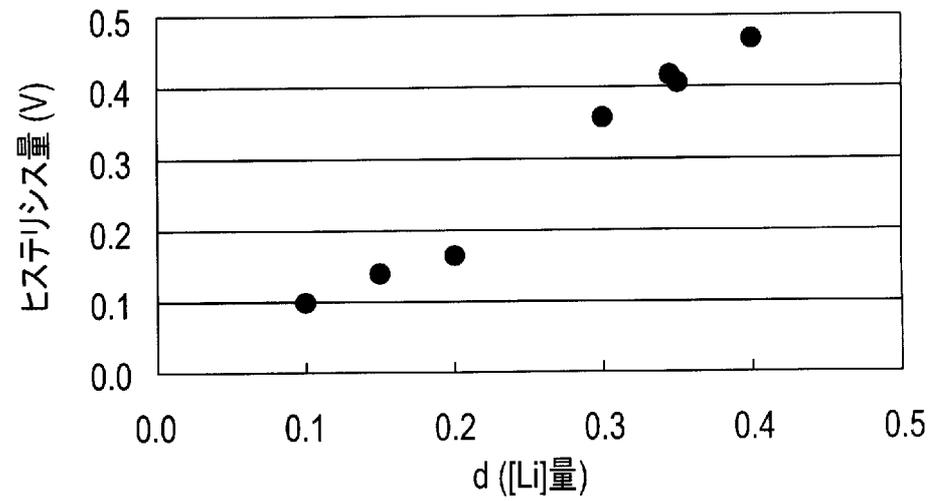
- [0102]
- 1 リチウムイオン二次電池
  - 10 電池素子
  - 11 正極
  - 11A 正極集電体
  - 11B 正極活物質層
  - 12 負極
  - 12A 負極集電体
  - 12B 負極活物質層
  - 13 電解質層
  - 14 単電池層
  - 21 正極リード
  - 22 負極リード
  - 30 外装体

## 請求の範囲

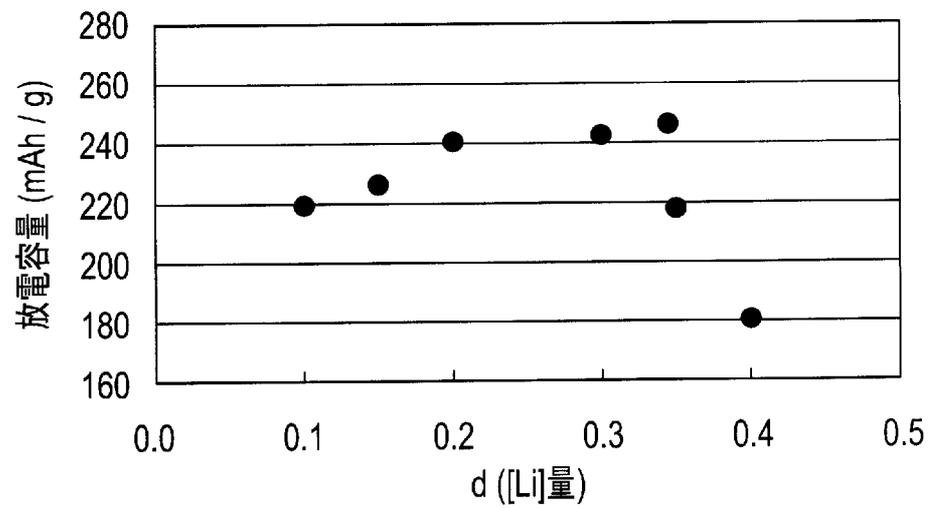
- [請求項1] 化学式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする固溶体リチウム含有遷移金属酸化物。
- [化1]
- $$\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c[\text{Li}]_d]\text{O}_3$$
- (式中、a、b、c及びdは、 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ の関係を満たす。)
- [請求項2] 前記化学式(1)において、前記a及びdが、 $0.42 \leq a < 0.75$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.23$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物。
- [請求項3] 前記化学式(1)において、前記bが、 $0 \leq b \leq 0.11$ の関係を満たすことを特徴とする請求項2に記載の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物。
- [請求項4] 前記化学式(1)において、前記a及びdが、 $0.48 \leq a < 0.75$ 、 $0.10 \leq d \leq 0.23$ の関係を満たすことを特徴とする請求項3に記載の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物。
- [請求項5] 前記化学式(1)において、前記bが、 $0.02 \leq b \leq 0.07$ の関係を満たすことを特徴とする請求項4に記載の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1つの項に記載の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[図1]

(A)

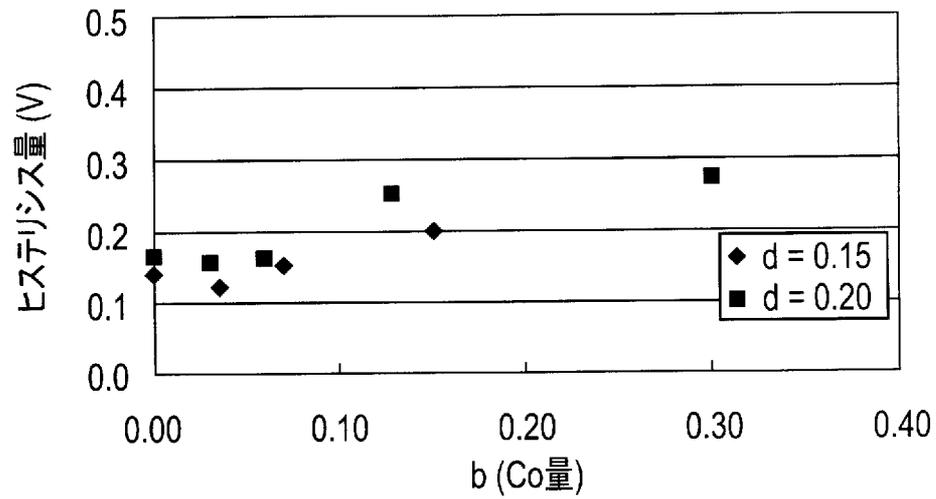


(B)

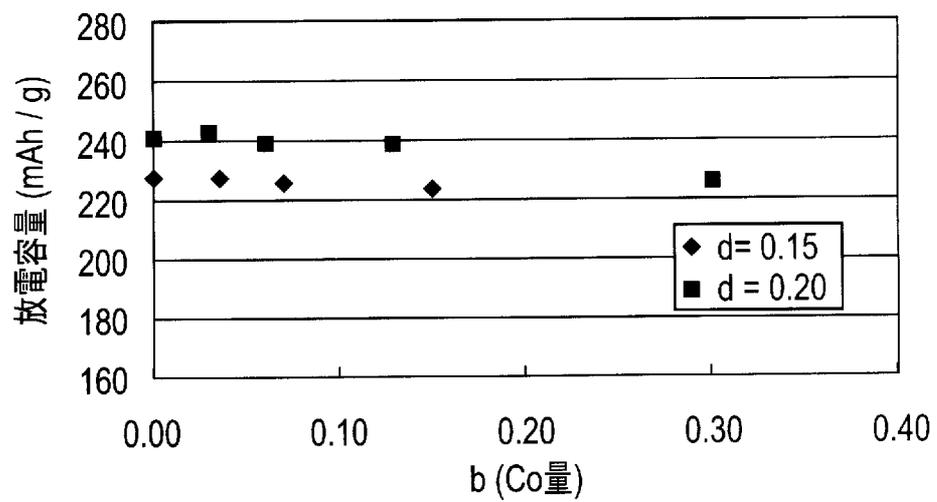


[図2]

(A)

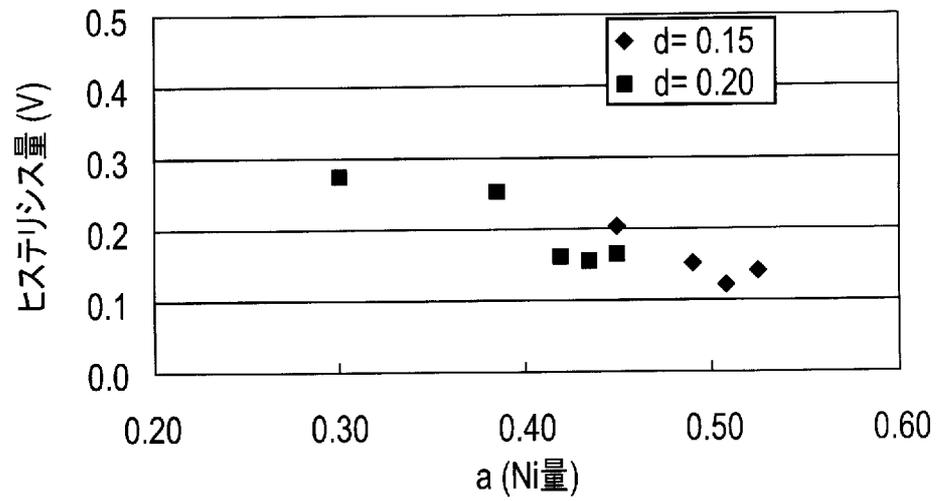


(B)

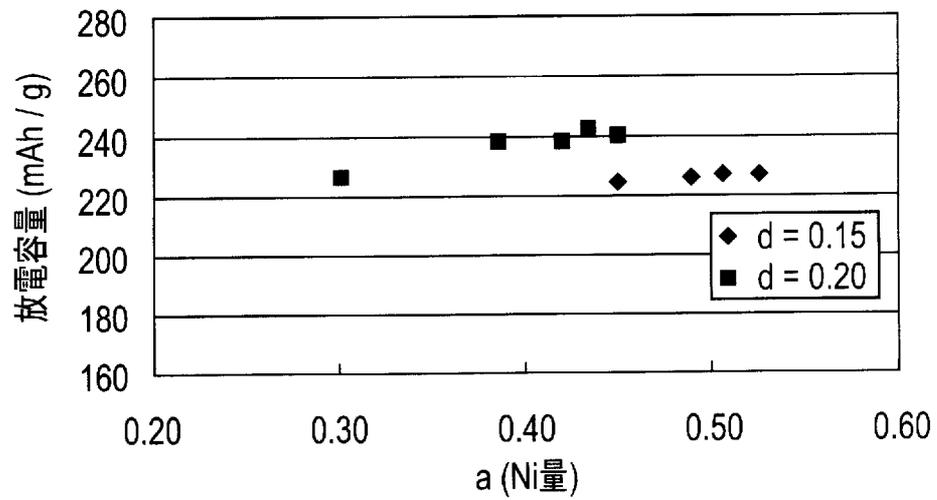


[図3]

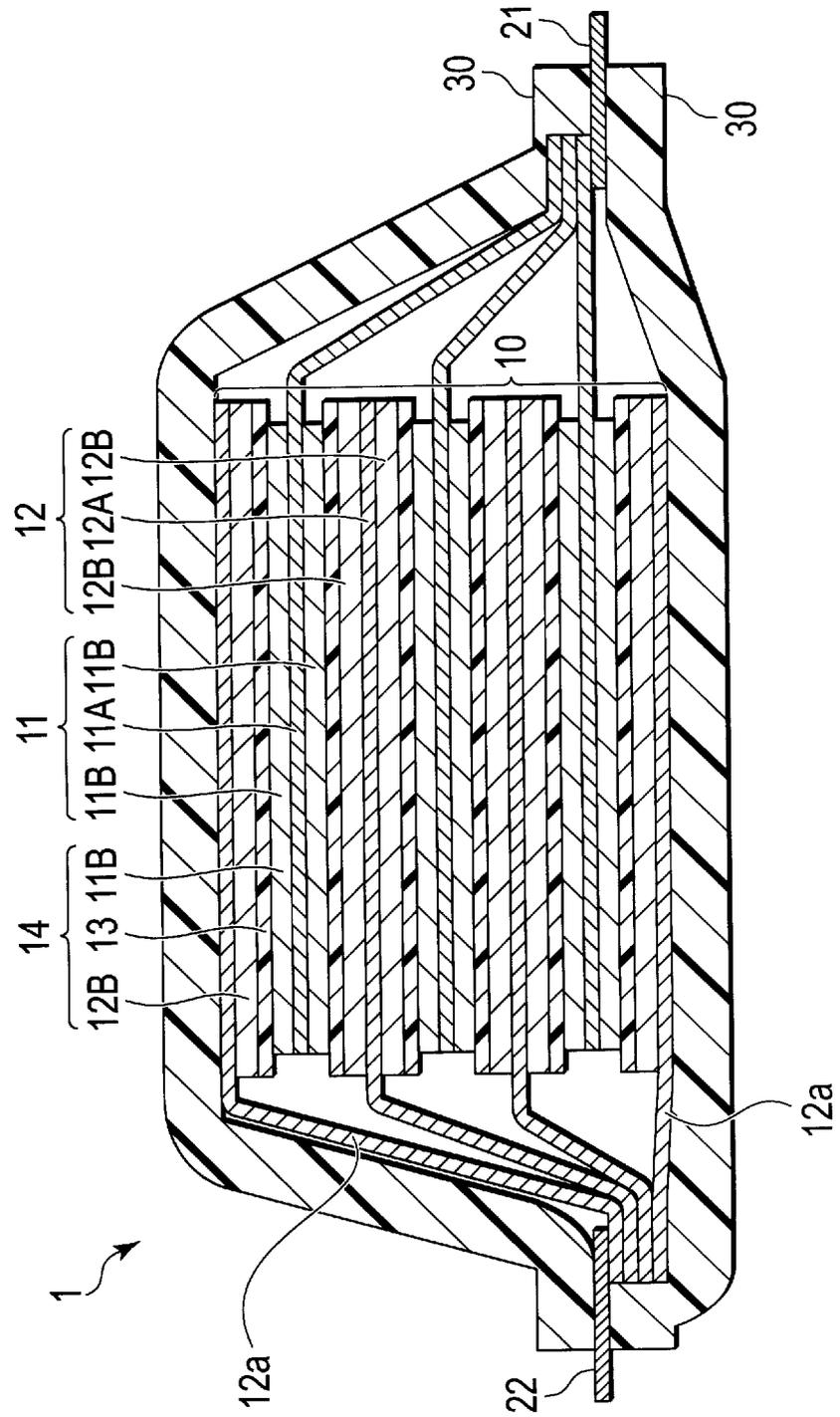
(A)



(B)



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052195

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/525, C01G53/00, H01M4/505

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2009-259505 A (GS Yuasa Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; example 3 (Family: none)	1-6
X	JP 2009-152114 A (GS Yuasa Corp.), 09 July 2009 (09.07.2009), claims; comparative examples 12, 14, 15 & US 2010/0233542 A1 & US 2011/0037440 A1 & EP 2219251 A1 & EP 2278642 A1 & WO 2009/063838 A1 & KR 10-2010-0085966 A & CN 101878556 A & KR 10-2010-0122122 A & CN 102055023 A	1-6

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 April, 2013 (04.04.13)Date of mailing of the international search report  
16 April, 2013 (16.04.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/052195

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-142325 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), paragraphs [0062] to [0089]; fig. 3 to 5 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(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. H01M4/525, C01G53/00, H01M4/505

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 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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	JP 2009-259505 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2009.11.05, 特許請求の範囲, 実施例3 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2009-152114 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2009.07.09, 特許請求の範囲, 比較例12, 14, 15 & US 2010/0233542 A1 & US 2011/0037440 A1 & EP 2219251 A1 & EP 2278642 A1 & WO 2009/063838 A1 & KR 10-2010-0085966 A & CN 101878556 A & KR 10-2010-0122122 A & CN 102055023 A	1-6

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。

<p>* 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</p>	<p>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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 04.04.2013	国際調査報告の発送日 16.04.2013
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) 原 和秀 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
A	JP 2007-142325 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2007.06.07, 段落[0062]-[0089], 図3-5 (ファミリーなし)	1-6