

(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 9 月 12 日(12.09.2013)



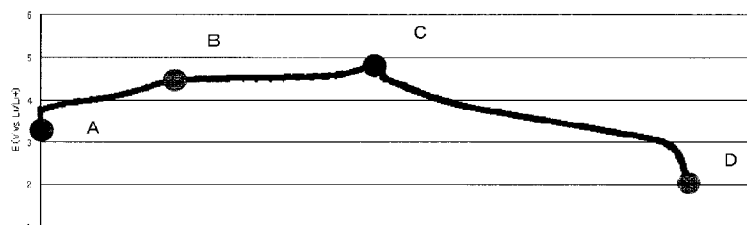
(10) 国際公開番号

WO 2013/133322 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056151
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 6 日(06.03.2013)
- (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 2012-050862 2012 年 3 月 7 日(07.03.2012) 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: 山本 伸司(YAMAMOTO, Shinji); 〒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: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 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.
- (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))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE FOR ELECTRIC DEVICE, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 発明の名称: 正極活物質、電気デバイス用正極及び電気デバイス



(57) Abstract: The positive electrode active material of the present invention contains a solid solution lithium-containing transition metal oxide (A) represented by the formula $\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c[\text{Li}]_d]\text{O}_3$ (where a, b, c, and d satisfy the relationships $0.1 \leq d \leq 0.4$, $a + b + c + d = 1.5$, and $1.1 \leq a + b + c \leq 1.4$), and a lithium-containing transition metal oxide (B) represented by the formula $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{a'}\text{Co}_{b'}\text{Mn}_{c'}\text{O}_2$ (where a', b', and c' satisfy the relationship $a' + b' + c' = 1.0$).

(57) 要約: 正極活物質は、 $\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c[\text{Li}]_d]\text{O}_3$ (a、b、c 及び d は、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.1 \leq a + b + c \leq 1.4$ の関係を満足する。) で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A と、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{a'}\text{Co}_{b'}\text{Mn}_{c'}\text{O}_2$ (a'、b' 及び c' は、 $a' + b' + c' = 1.0$ の関係を満足する。) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物 B とを含有する。



WO 2013/133322 A1

明 細 書

発明の名称：正極活物質、電気デバイス用正極及び電気デバイス 技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質、電気デバイス用正極及び電気デバイスに関する。

更に詳細には、本発明の電気デバイスは、例えば、電気自動車、燃料電池自動車、ハイブリッド電気自動車等の車両用電気デバイスとして好適に用いられる。また、本発明の正極活物質は、通常、電気デバイスとしてのリチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタの正極活物質として好適に用いられる。

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おり、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電気デバイス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した正極と、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した負極と、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。

[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] 従来、式（a） $\text{Li}_y[\text{M}^{1}_{(1-b)}\text{Mn}_b]\text{O}_2$ または（b） $\text{Li}_x[\text{M}^{1}_{(1-b)}\text{Mn}_b]\text{O}_{1.5+c}$ （式中、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、および $0 < c < 0.5$ であり、そして M^1 は、1種以上の金属元素を表す。ただし、（a）の場合、 M^1 は、クロム以外の金属元素である。）を有するリチウムイオンバッテリー用カソード組成

物であって、リチウムイオンバッテリーに組み込んで 30 mA/g の放電電流を用いて 30°C および 130 mAh/g の最終容量で 100 回の完全充放電サイクルのサイクル動作を行ったときにスピネル結晶構造への相転移を起こさない O_3 結晶構造を有する単一相の形態であるリチウムイオンバッテリー用カソード組成物が提案されている（特許文献 1 参照。）。

[0006] しかしながら、本発明者らの検討においては、上記特許文献 1 に記載されたりチウムイオンバッテリー用カソード組成物を用いたりチウムイオンバッテリーであっても、放電容量、放電作動電圧及び初期レート特性が十分なものとなっていないという問題点があった。

[0007] 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、高い放電容量を維持しつつ、優れた放電作動電圧及び初期レート特性を実現し得る正極活物質、電気デバイス用正極及び電気デバイスを提供することにある。

先行技術文献

特許文献

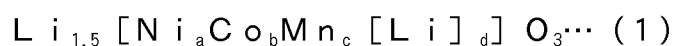
[0008] 特許文献 1：特開 2004-538610 号公報

発明の概要

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた。その結果、特定組成式で表せる固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A とリチウム含有遷移金属酸化物 B とを含有する構成とすることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明の正極活物質は、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A と、リチウム含有遷移金属酸化物 B とを含有する正極活物質である。

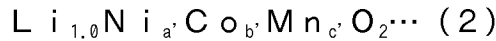
そして、本発明の正極活物質における固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A は、組成式 (1)



(式 (1) 中、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 は酸素を示し、 a 、 b 、 c 及び d は、 $0 < a < 1.4$ 、 $0 \leq b$

< 1.4 、 $0 < c < 1.4$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.1 \leq a + b + c \leq 1.4$ の関係を満足する。)で表される。

また、本発明の正極活物質におけるリチウム含有遷移金属酸化物Bは、組成式(2)



(式(2)中、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は酸素を示し、 a' 、 b' 及び c' は、 $0 < a' < 1.0$ 、 $0 < b' < 1.0$ 、 $0 < c' < 1.0$ 、 $a' + b' + c' = 1.0$ の関係を満足する。)で表される。

[0011] また、本発明の電気デバイス用正極は、上記本発明の正極活物質を含むものである。

[0012] 更に、本発明の電気デバイスは、上記電気デバイス用正極を有するものである。

[0013] 本発明によれば、高い放電容量を維持しつつ、優れた放電作動電圧及び初期レート特性を実現し得る正極活物質、電気デバイス用正極及び電気デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]スピネル構造変化割合の定義を説明するグラフ図である。

[図2]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の概略を示す断面図である。

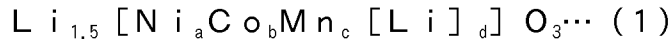
発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の正極活物質、電気デバイス用正極及び電気デバイスについて詳細に説明する。また、本発明の正極活物質は、例えば、電気デバイスであるリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることが好適である。そこで、本発明の一実施形態に係る電気デバイス用正極及び電気デバイスについては、それぞれリチウムイオン二次電池用正極及びリチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。

[0016] まず、本発明の一実施形態に係る正極活物質について詳細に説明する。

本実施形態の正極活物質は、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aとリチウム含有遷移金属酸化物Bとを含有する正極活物質である。

そして、本実施形態の正極活物質における固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aは、組成式(1)で表される。

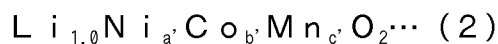


(式(1)中、Liはリチウム、Niはニッケル、Coはコバルト、Mnはマンガン、Oは酸素を示し、a、b、c及びdは、 $0 < a < 1.4$ 、 $0 \leq b < 1.4$ 、 $0 < c < 1.4$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.1 \leq a + b + c \leq 1.4$ の関係を満たす。)

また、本実施形態の正極活物質における固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aは、4.3V以上4.8V以下の電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化する層状構造部位と、変化しない層状構造部位とを有する。

更に、本実施形態の正極活物質における固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aは、変化する層状構造部位の Li_2MnO_3 がスピネル構造の LiMn_2O_4 に全て変化した場合のスピネル構造変化割合を1としたとき、スピネル構造変化割合が0.25以上1.0未満である。

また、本実施形態の正極活物質におけるリチウム含有遷移金属酸化物Bは、組成式(2)で表される。



(式(2)中、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は酸素を示し、 a' 、 b' 及び c' は、 $0 < a' < 1.0$ 、 $0 < b' < 1.0$ 、 $0 < c' < 1.0$ 、 $a' + b' + c' = 1.0$ の関係を満たす。)

更に、本実施形態の正極活物質におけるリチウム含有遷移金属酸化物Bは、4.3V以上4.8V以下の電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化しない層状構造部位を有する。

[0017] このような正極活物質は、リチウムイオン二次電池に用いた場合、高い放

電容量を維持しつつ、優れた放電作動電圧及び初期レート特性を実現し得る。そのため、リチウムイオン二次電池用正極やリチウムイオン二次電池に好適に用いられる。また、このような正極活物質は、特に 3.0 V 以上 4.5 V 以下の電位範囲において、高い容量維持率を示す。その結果、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。このほかにも、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。

なお、「充電」とは、連続的又は段階的に電極間の電位差を大きくする操作のことをいう。また、「充放電」とは、連続的又は段階的に電極間の電位差を大きくする操作の後に、連続的又は段階的に電極間の電位差を小さくする操作、又はこれを適宜繰り返す操作のことをいう。

[0018] 固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A の組成式 (1) において、a、b、c 及び d が $0 < a < 1.4$ 、 $0 \leq b < 1.4$ 、 $0 < c < 1.4$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.1 \leq a + b + c \leq 1.4$ の関係を満足しない場合は、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A における構造が安定化しない。

また、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A において、4.3 V 以上 4.8 V 以下の電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化する層状構造部位や変化しない層状構造部位を有さない場合には、高い放電容量と容量維持率を実現し得るものとならない。具体的には、4.5 V 付近の電位プラトー区間以上まで 1 回以上曝すことが重要である。

更に、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A において、上述のスピネル構造変化割合がスピネル構造変化割合が 1.0 となることはなく、0.25 未満である場合には、高い放電容量や容量維持率、優れた初期レート特性を実現し得るものとならない。

[0019] ここで、本発明において「スピネル構造変化割合」とは、所定の電位範囲における充電又は充放電を行うことにより、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A における層状構造の Li_2MnO_3 がスピネル構造の LiMn_2O_4 に変化

した割合を規定するものであって、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aにおける層状構造の Li_2MnO_3 がスピネル構造の LiMn_2O_4 に全て変化した場合のスピネル構造変化割合を1としたものである。具体的には、下記式にて定義される。

[0020] [数1]

$$\left[\text{スピネル構造変化割合}(K) \right] = \frac{\left[\text{プラトー領域の実容量} \right]}{\left[\text{固溶体中のLi2MnO3に起因する理論容量}(V_s) \right] \times \left[\text{固溶体中のLi2MnO3の組成比}(x) \right]}$$

[0021] 「スピネル構造変化割合」の定義について、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aを正極活物質とした正極を用いて組み立てた電池について、充電開始前の初期状態Aから、4.5Vまで充電された充電状態Bとし、更にプラトー領域を経て、4.8Vまで充電された過充電状態Cとし、更に2.0Vまで放電された放電状態Dとする、図1に示すような場合を例に挙げて説明する。上記式における「プラトー領域の実容量」は、図1におけるプラトー領域（具体的には4.5Vから4.8Vまでの領域（充電状態Bから過充電状態Cまでの領域BCの実容量 V_{BC} ；プラトー領域の実容量）であり、結晶構造が変化していることに起因する領域である。）の実容量を計測すればよい。

[0022] また、実際には、組成式(1)の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aにおいて、初期状態Aから4.5Vまで充電された充電状態Bまでの領域ABの実容量 V_{AB} は層状構造部位である LiMO_2 の組成(y)と理論容量(V_L)に相当し、4.5Vまで充電された充電状態Bから4.8Vまで充電された過充電状態Cの領域BCの実容量 V_{BC} はスピネル構造部位である Li_2MnO_3 の組成比(x)と理論容量(V_s)に相当することから、初期状態Aから所定のプラトー領域までに計測した実容量(V_T)を($V_T = V_{AB} + V_{BC}$)とすると、 $V_{AB} = y(V_L)$ 、 $V_{BC} = x(V_s)$ Kであるので、下記式を用いて計算することもできる(Mは、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)及びマンガン(Mn

) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を示す。))。

[0023] [数2]

$$\left[\text{スピネル構造変化割合 (K)} \right] = \frac{\left(\text{プラトー領域までに計測した実容量 (V_T)} \right) - \left(\text{固溶体中の LiMO}_2 \text{に起因する理論容量 (V_L)} \right) \times \left(\text{固溶体中の LiMO}_2 \text{の組成比 (y)} \right)}{\left(\text{固溶体中の Li}_2\text{MnO}_3 \text{に起因する理論容量 (V_S)} \right) \times \left(\text{固溶体中の Li}_2\text{MnO}_3 \text{の組成比 (x)} \right)}$$

[0024] 更に、「固溶体中の Li_2MnO_3 の組成比」は、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A の組成式から算出することができる。なお、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A における層状構造部位とスピネル構造部位の有無は、X 線回折分析 (XRD) による層状構造及びスピネル構造に特異なピークの存在により判定することができ、その割合は、上述したような容量の計測・計算から判定することができる。

[0025] また、本実施形態の正極活物質における固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A は、組成式 (1) において、 a 、 b 、 c 及び d が、 $0 < a < 1.35$ 、 $0 \leq b < 1.35$ 、 $0 < c < 1.35$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.25 \leq a + b + c \leq 1.35$ の関係を満足することが好適である。

[0026] このような固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A を含む正極活物質は、より高い放電容量を維持しつつ、優れた放電作動電圧及び初期レート特性を実現し得る。

[0027] 更に、本実施形態の正極活物質における固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A は、組成式 (1) において、 a 、 b 、 c 及び d は、 $0.25 \leq a < 0.525$ 、 $0 \leq b < 1.35$ 、 $0 < c < 1.35$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.25 \leq a + b + c \leq 1.35$ の関係を満足し、所定の電位範囲における充電又は充放電を行うことにより、スピネル構造変化割合が 0.65 以上 0.85 以下であることがより好適である。

[0028] このような固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A を含む正極活物質は、より高い放電容量や容量維持率を維持しつつ、優れた放電作動電圧及び初期レ

ート特性を実現し得る。これは、結晶構造の安定性が優れるためとも考えられる。

[0029] また、本実施形態の正極活物質における固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aは、BET比表面積が $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、50%通過粒径(D50)が $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0030] このような範囲とすることにより、高い放電容量や容量維持率、初期充放電効率を維持しつつ、優れた放電作動電圧及び初期レート特性を実現し得る。例えば、BET比表面積が $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、結晶構造におけるバルク内からのリチウムイオンの拡散性が低くなるため、高い初期充放電効率や優れた初期レート特性を実現することができないことがある。また、例えば、BET比表面積が $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 超であり、50%通過粒径が $20 \mu\text{m}$ 超である場合には、容量維持率が低下することがある。

[0031] 次に、本発明の一実施形態に係る正極活物質における固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aの製造方法について若干の例を挙げて詳細に説明する。

固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aの前駆体の製造方法の一例としては、炭酸塩法（複合炭酸塩法）を適用する製造方法を挙げることができる。まず、出発物質としてニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）の各硫酸塩、硝酸塩などを使用し、所定の量を秤量し、これらの混合溶液を調製する。次いで、この混合溶液にアンモニア水をpH7になるまで滴下して、更に炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）水溶液を滴下して、Ni-Co-Mnの複合炭酸塩が沈殿される（ Na_2CO_3 水溶液を滴下している間、アンモニア水でpH7を保持する）。更に、吸引ろ過し、水洗して、乾燥し、仮焼成する。乾燥条件としては、大気下で、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ で2～10時間程度（例えば 120°C にて5時間）乾燥すればよいが、かかる範囲に制限されるものではない。仮焼成条件としては、大気下で、 $360 \sim 600^\circ\text{C}$ で3～10時間（例えば、 500°C にて5時間）仮焼成すればよいが、かかる範囲に制限されるものではない。更に、仮焼成したものに、小過剰の水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を加えて混合する。しかる後、本焼成することにより

、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aの前駆体を作製することができる。
好ましくは本焼成してから、液体窒素を用いて急速冷却する。本焼成後、液体窒素等を用いて急冷（クエンチ）することが、反応性及びサイクル安定性のために好ましいためである。本焼成は、例えば、大気中、700～1000℃（例えば、800～900℃）の焼成温度にて3～20時間程度（例えば、12時間）行えばよい。

[0032] 固溶体リチウム含有遷移金属酸化物Aは、上記前駆体を酸化処理することにより得ることができる。例えば、（１）所定の電位範囲での充電又は充放電、詳しくは固溶体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、（２）充電に対応する酸化剤（例えば、臭素、塩素などのハロゲン）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の酸化処理を挙げることができる。

[0033] ここで、上記（１）～（３）の酸化処理の中で比較的簡便な方法である上記（１）の酸化処理方法としては、電池を構成した状態や電極又は電極相当の構成にて、所定の最高電位を超えないようにして、充電又は充放電をすること（＝電位を規制した充放電前処理）が有効である。これにより、高い放電容量と容量維持率を実現し得る。そのため、リチウムイオン二次電池用正極やリチウムイオン二次電池に好適に用いられる。

[0034] 電位を規制した充放電前処理法として、リチウム金属対極に対する所定の電位範囲の最高の電位（リチウム金属またはリチウム金属に換算した充放電の上限電位）が、4.3V以上4.8V以下となる条件下で充放電を1～30サイクル行うことが望ましい。より好ましくは4.4V以上4.6V以下となる条件下で充放電を1～30サイクル行うことが望ましい。上記範囲内で充放電による酸化処理を行うことにより、高い放電容量と容量維持率を実現し得る。特に、上記酸化処理（電位を規制した充放電前処理）後に高容量とすべく、最高の電位を4.8V程度として充電又は充放電を行う場合に、特に顕著な容量維持率の維持を有効に発現することができる。更に、この場

合には初期の所定上限電位にて充放電のあと、上限電位を徐々に（段階的に）上げていくことが容量維持率向上の点で好ましい。なお、上記リチウム金属またはリチウム金属に換算した電位は、リチウムイオンが 1 mol/L 溶解した電解液中でリチウム金属が示す電位を基準とした電位に相当する。

[0035] また、リチウム金属対極に対する上記所定の電位範囲の充放電を 1～30 サイクル行ったあとさらに、充放電の所定の電位範囲の最高の電位を段階的に上げていくのが望ましい。特に、4.7 V、4.8 V vs. Li という高電位の容量分まで使用（高容量使用）する場合において、酸化処理での充放電電位の最高電位を段階的に上げていくことで、短時間の酸化処理（上記充放電前処理）でも電極の耐久性を改善することができる。

[0036] 充放電の所定の電位範囲の最高電位（上限電位）を段階的に上げていく際の各段階の充放電に必要なサイクル回数は特に制限されないが、1～10回の範囲が効果的である。また、充放電の所定の電位範囲の最高電位（上限電位）を段階的に上げていく際の酸化処理工程における総充放電サイクル回数（各段階の充放電に必要なサイクル回数を足し合わせた回数）は特に制限されないが、4回～20回の範囲が効果的である。

[0037] 充放電の所定の電位範囲の最高電位（上限電位）を段階的に上げていく際の各段階の電位の上げ幅（上げ代）は特に制限されないが、0.05 V～0.1 V が効果的である。

[0038] 充放電の所定の電位範囲の最高電位（上限電位）を段階的に上げていく際の最終的な最高電位（終止最高電位）は、4.6 V～4.9 V とするのが効果的である。ただし、上記範囲に制限されるものではなく、上記効果を奏することができるものであれば、より高い終止最高電位まで酸化処理（電位を規制した充放電前処理）を行ってもよい。

[0039] 所定の電位範囲の最低の電位は特に制限されず、リチウム金属対極に対して 2 V 以上 3.5 V 未満、より好ましくは 2 V 以上 3 V 未満である。上記範囲内で充電又は充放電による酸化処理（電位を規制した充放電前処理）を行うことにより、高い放電容量と容量維持率を実現し得る。なお、上記充放電

の電位（V）は、単電池（単セル）当たりの電位を指すものとする。

[0040] また、酸化処理（電位を規制した充放電による電気化学前処理）として充放電する電極（材料）の温度としては、本発明の作用効果を損なわない範囲内であれば、任意に設定することができる。経済性の観点からは、特段の加熱冷却を要しない室温下で行うのが望ましい。一方、より大きな容量を発現でき、短時間の充放電処理により容量維持率が向上し得るという観点からは、室温より高い温度で行うのが望ましい。

[0041] 更に、酸化処理（電位を規制した充放電による電気化学前処理）方法を適用する工程（時期）としては、特に制限されるものではない。例えば、このような酸化処理は、上記したように、電池を構成した状態や電極又は電極相当の構成にて、行うことができる。すなわち、正極活物質粉体の状態での適用、電極を構成しての適用、負極とあわせて電池を組んでからの適用のいずれであってもよい。電池への適用に際しては、組み合わせる負極の電気容量の電位プロファイルを考えて、酸化処理条件（電位を規制した充放電による電気化学前処理条件）を適用することによって実施できる。

[0042] ここで、電池を構成した状態の場合には、個々の電極又は電極相当の構成ごとに行うよりも、一度にまとめて多くの電極の酸化処理が行える点で優れている。一方、個々の電極又は電極相当の構成ごとに行う場合には、電池を構成した状態よりも、酸化電位等の条件の制御が容易であるほか、個々の電極への酸化の度合いのバラツキが生じにくい点で優れている。

[0043] なお、上記（２）の酸化処理方法で用いられる酸化剤としては、特に制限されるものではなく、例えば、臭素、塩素などのハロゲンなどを用いることができる。これらの酸化剤は単独で又は併用して使用しても良い。酸化剤による酸化は、例えば、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物が溶解しない溶媒に固溶体微粒子を分散させて、その分散溶液に酸化剤を吹き込んで溶解させて徐々に酸化させることができる。

[0044] また、リチウム含有遷移金属酸化物Bの組成式（２）において、 a' 、 b' 及び c' が、 $0 < a' < 1.0$ 、 $0 < b' < 1.0$ 、 $0 < c' < 1.0$ 、

$a' + b' + c' = 1.0$ の関係を満足しない場合には、リチウム含有遷移金属酸化物 B において層状構造を採り得ない。

更に、リチウム含有遷移金属酸化物 B において、4.3 V 以上 4.8 V 以下の電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化しない層状構造部位を有さない場合にも、リチウム含有遷移金属酸化物 B における層状構造が安定化しない。

[0045] また、本実施形態の正極活物質における固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 B は、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、50% 通過粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0046] このような範囲とすることにより、高い放電容量や充放電効率を維持しつつ、優れた放電作動電圧及び初期レート特性を実現し得る。例えば、BET 比表面積が $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、結晶構造におけるバルク内からのリチウムイオンの拡散性が低くなるため、高い初期充放電効率や優れた初期レート特性を実現することができないことがある。また、例えば、BET 比表面積が $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 超であり、50% 通過粒径が $20 \mu\text{m}$ 超である場合には、容量維持率が低下することがある。

[0047] 更に、本実施形態の正極活物質においては、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A とリチウム含有遷移金属酸化物 B とが、下記式 (3) の関係を満足することが好ましい。

$$0.1 \leq M_B / (M_A + M_B) < 1.0 \dots (3)$$

(式 (3) 中、 M_A は固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A の質量、 M_B はリチウム含有遷移金属酸化物 B の質量を示す。)

[0048] このような範囲とすることにより、より高い放電容量を維持しつつ、優れた放電作動電圧及び初期レート特性を実現し得る。また、初期充放電効率も優れたものとなる。

[0049] 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用正極及び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。

[0050] 図2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の概略を示す断面図である。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。

[0051] 図2に示すように、本実施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、本実施形態においては、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ていてもよい。また、このような正極リード及び負極リードは、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及び負極集電体に取り付けることができる。

[0052] 正極リード21及び負極リード22は、例えば、アルミニウム（Al）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されている。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。

[0053] なお、正極リード及び負極リードは、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、本実施形態のように、別途準備したリードを後述する正極集電体及び負極集電体に接続してもよいし、後述する各正極集電体及び各負極集電体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、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。

[0054] 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く、軽量、耐食性、高導電性の観点からアルミニウム（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。

[0055] 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が、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。

[0056] なお、高出力化や冷却性能に優れ、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、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成る 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。

[0057] なお、外装体は、上述したラミネートフィルムに代えて、他の構造、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。

[0058] ここで、外装体の一般的な構成は、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（但し、外部保護層及び熱圧着層は複数層で構成されることがある。）。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が、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。

[0059] 外装体として、使用可能な構成を（外部保護層／金属層／熱圧着層）の形式で列挙すると、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がある。

[0060] 図2に示すように、電池素子10は、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の正極集電体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の負極集電体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、電解質層、負極の順に複数積層されている。

[0061] これにより、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。従って、本実施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、正極及び負極は、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。本実施形態においては、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。

[0062] また、単電池層の外周には、隣接する正極集電体や負極集電体の間を絶縁

するための絶縁層（図示せず）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、単電池層の外周に、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。

[0063] 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用いられる。集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は 1 ～ 100 μm 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 2 に示す電池素子 10 では、集電箔のほか、網目形状（エキスパンドグリッド等）等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。

[0064] 集電体を構成する材料に特に制限はない。例えば、金属や、導電性高分子材料又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。

[0065] 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点において有利である。

[0066] 非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン（PE；高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）など）、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。

[0067] 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必然的に導電性フィラーが必須となる。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。

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ることができる。

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ことができる。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。

[0068] 正極活物質層１１Ｂは、正極活物質として、上述した本発明の一実施形態に係る正極活物質を含んでおり、必要に応じて、結着剤や導電助剤を含んでいてもよい。

[0069] 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、以下の材料が挙げられる。

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及びその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物などの熱可塑性高分子、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、ポリフッ化ビニル（ＰＶＦ）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオラ

イドー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ーヘキサフルオロプロピレンー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ー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ーペンタフルオロプロピレンー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ーパーフルオロメチルビニルエーテルー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ー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り正極（及び負極）活物質層に使用が可能である。

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。

[0070] 正極活物質層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。

[0071] 導電助剤とは、正極活物質層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。正極活物質層が導電助剤を含むと、正極活物質層の内部における電子ネ

ットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与し得る。

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。

[0072] 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し、又はこれら導電助剤と結着剤の一方若しくは双方と併用してもよい。導電性結着剤としては、例えば、既に市販のTAB-2（宝泉株式会社製）を用いることができる。

[0073] 更に、正極活物質層の密度は、 2.5 g/cm^3 以上 3.0 g/cm^3 以下であることが好適である。正極活物質層の密度が 2.5 g/cm^3 未満である場合には、単位体積当たりの重量（充填量）を向上させることができないため、放電容量を向上させることが難しい。また、正極活物質層の密度が 3.0 g/cm^3 を超える場合には、正極活物質層の空隙量が著しく減少し、非水電解液の浸透性やリチウムイオン拡散性が低下することがある。

[0074] 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説明したものをを用いることができる。

[0075] 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、高結晶性カーボンであるグラファイト（天然グラファイト、人造グラファイト等）、低結晶性カーボン（ソフトカーボン、ハードカーボン）、カーボンブラック（ケッチェンブラック、アセチレンブラック、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）、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（10質量%以下のケイ素ナノ粒子を含むものを含む。）；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、及びこれらの元素を含む酸化物(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)及び炭化物(炭化ケイ素(SiC)など)等; リチウム金属等の金属材料; リチウム-チタン複合酸化物(チタン酸リチウム: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)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。

[0076] また、本実施形態においては、炭素材料が、非晶質炭素層で表面が被覆され、且つ鱗片状ではない黒鉛材料からなり、炭素材料のBET比表面積が $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり且つタップ密度が $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好適である。非晶質炭素層で表面が被覆され、且つ鱗片状ではない黒鉛材料からなる炭素材料は、黒鉛層状構造へのリチウムイオン拡散性が高く好ましい。また、このような炭素材料のBET比表面積が $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、更に容量維持率を向上させることができるため、好ましい。更に、このような炭素材料のタップ密度が $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であると、単位体積当たりの重量(充填量)を向上させることができ、放電容量を向上させることができる。

[0077] 更に、本実施形態においては、炭素材料及び結着剤を少なくとも含む負極活物質層のBET比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であること

が好適である。負極活物質層のBET比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、非水電解液の浸透性を向上させることができ、更に容量維持率を向上させ、非水電解液の分解によるガス発生を抑制できる。

[0078] また、本実施形態においては、炭素材料及び結着剤を少なくとも含む負極活物質層の加圧成型後のBET比表面積が $2.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好適である。負極活物質層の加圧成型後のBET比表面積が $2.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることにより、非水電解液の浸透性を向上させることができ、更に容量維持率を向上させ、非水電解液の分解によるガス発生を抑制できる。

[0079] 更に、本実施形態においては、炭素材料及び結着剤を少なくとも含む負極活物質層の加圧プレス成型前後のBET比表面積の増加分が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好適である。負極活物質層の加圧成型後のBET比表面積が $2.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができるため、非水電解液の浸透性を向上させることができ、更に容量維持率を向上させ、非水電解液の分解によるガス発生を抑制できる。

[0080] また、各活物質層（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。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮し、通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

更に、活物質それぞれ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 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であればよい。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（観察面）の輪郭線上の任意の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。

ただし、このような範囲に何ら制限されるものではなく、本実施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ことは言うまでもない。

[0081] 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、更には、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。

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）が溶解した形態を有する。リチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、六フッ化ヒ酸リチウム（ LiAsF_6 ）、六フッ化タンタル酸リチウム（ LiTaF_6 ）、四塩化アルミニウム酸リチウム（ LiAlCl_4 ）、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、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ）、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種類のリチウム塩等を挙げることができる。その中でも、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）が好ましい。また、有機溶媒としては、例えば、環状カーボネート類、含フッ素環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、含フッ素鎖状カーボネ

ート類、脂肪族カルボン酸エステル類、含フッ素脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、含フッ素 γ -ラクトン類、環状エーテル類、含フッ素環状エーテル類、鎖状エーテル類及び含フッ素鎖状エーテル類からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を用いることができる。環状カーボネート類としては、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）、ブチレンカーボネート（BC）を挙げることができる。また、含フッ素環状カーボネート類としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を挙げることができる。更に、鎖状カーボネート類としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、ジプロピルカーボネート（DPC）を挙げることができる。また、脂肪族カルボン酸エステル類としては、例えば、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルを挙げることができる。更に、 γ -ラクトン類としては、例えば、 γ -ブチロラク톤を挙げることができる。また、環状エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンを挙げることができる。更に、鎖状エーテル類としては、例えば、1,2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンを挙げることができる。その他としては、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類を挙げることができる。これらは、1種を単独で、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0082] 電解液には、スルトン誘導体や環状スルホン酸エステルなどの有機スルホン系化合物、ジスルトン誘導体や環状ジスルホン酸エステルなどの有機ジスルホン系化合物、ビニレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート誘導体、エステル誘導体、2価フェノール誘導体、エチレングリコール誘導体、テルフェニル誘導体、ホスフェート誘導体などの添加剤を添加してもよい。これらは負極活物質の表面に被膜を形成し、電池におけるガス発生が低減さ

れ、更に容量維持率の向上を図ることができる。

有機スルホン系化合物としては、例えば、1, 3-プロパンスルホン（飽和スルトン）、1, 3-プロペンスルトン（不飽和スルトン）を挙げることができる。また、有機ジスルホン系化合物としては、例えば、メタンジスルホン酸メチレンを挙げることができる。更に、ビニレンカーボネート誘導体としては、例えば、ビニレンカーボネート（VC）を挙げることができる。また、エチレンカーボネート誘導体としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を挙げることができる。更に、エステル誘導体としては、例えば、4-ビフェニルアセテート、4-ビフェニルベンゾエート、4-ビフェニルベンジルカルボキシレート、2-ビフェニルプロピオネートを挙げることができる。また、2価フェノール誘導体としては、例えば、1, 4-ジフェノキシベンゼン、1, 3-ジフェノキシベンゼンを挙げることができる。更に、エチレングリコール誘導体としては、例えば、1, 2-ジフェノキシエタン、1-（4-ビフェニルオキシ）-2-フェノキシエタン、1-（2-ビフェニルオキシ）-フェノキシエタンを挙げることができる。また、テルフェニル誘導体としては、例えば、o-テルフェニル、m-テルフェニル、p-テレフェニル、2-メチルーo-テルフェニル、2, 2-ジメチルーo-テルフェニルを挙げることができる。更に、ホスフェート誘導体としては、例えば、トリフェニルホスフェートを挙げることができる。

[0083] 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、更には不織布を挙げることができる。

[0084] 高分子ゲル電解質としては、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ができる。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。

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である。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。

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、これらに限られるわけではない。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、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、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として例示したものである。

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成る構成を有し、有機溶媒を含まないものを挙げることができる。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、電池の信頼性が向上させることができる。

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 μm であり、好ましくは5～50 μm である。

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（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））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。

[0085] 次に、上述した本実施形態の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。

リチウムイオン二次電池の製造方法の一例を説明する。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、上述した正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、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。

[0086] 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。

[0087] 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。更に、積層したものを高分子-金属複合ラミネートシートで挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状の外装体とする。

[0088] しかる後、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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。更に、積層したものを高分子-金属複合ラミネートシートで挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状の外装体とする。

[0092] しかる後、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。更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

[0093] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明する。

[0094] (実施例 1)

<固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A 1 の合成>

固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A 1 は複合炭酸塩法を用いて合成した。出発物質にはニッケル (Ni)、マンガン (Mn) の硫酸塩を使用し、2 mol/L の硫酸塩水溶液を調製した。沈殿剤には 2 mol/L の炭酸ナトリウム水溶液を使用し、pH 調整剤には 0.2 mol/L のアンモニア水溶液を用いた。

マグネチックスターラーで攪拌されている複合硫酸塩水溶液に炭酸ナトリウム水溶液を滴下して前駆体を沈殿させた。その後、吸引ろ過を行い、ろ紙上に堆積した沈殿物を乾燥することにより、複合水酸化物の前駆体を得た。

その後、得られた前駆体と炭酸リチウムを所定のモル比で粉碎混合し、500℃で仮焼成し、大気中、800℃～1000℃で12時間～24時間本焼成することにより目的の試料を得た。

[0095] <リチウム含有遷移金属酸化物 B の合成>

リチウム含有遷移金属酸化物 B は水酸化物共沈法を用いて合成した。出発物質にはニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn) の硫酸塩を使用し、2 mol/L の硫酸塩水溶液を調製した。沈殿剤には 2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を使用し、pH 調整剤には 0.2 mol/L の

アンモニア水溶液を用いた。

マグネチックスターラーで攪拌されている複合硫酸塩水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下して前駆体を沈殿させた。その後、吸引ろ過を行い、ろ紙上に堆積した沈殿物を乾燥することにより、複合水酸化物の前駆体を得た。

その後、得られた前駆体と炭酸リチウムを所定のモル比で粉碎混合し、500℃で仮焼成し、大気中、900℃で12時間本焼成することにより目的の試料を得た。

[0096] <固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A1の組成>

組成式： $\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.85}[\text{Li}]_{0.20}]\text{O}_3$

($a + b + c + d = 1.5$ 、 $d = 0.20$ 、 $a + b + c = 1.30$)

[0097] <リチウム含有遷移金属酸化物Bの組成>

組成式： $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$

($a + b + c = 1.0$)

[0098] <正極用スラリーの組成>

正極活物質：固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A1：75質量部

：リチウム含有遷移金属酸化物B：25質量部

導電助剤：鱗片状黒鉛：2.0質量部

：アセチレンブラック：3.5質量部

バインダー：ポリフッ化ビニリデン(PVDF)：5.5質量部

溶剤：N-メチルピロリドン(NMP)：74質量部

[0099] <正極用スラリーの製造>

バインダー5.5質量部をNMP49.5質量部に溶解してバインダー溶液を作製した。次に、導電助剤5.5質量部と正極活物質100質量部の混合粉に、バインダー溶液55.0質量部を加え、プラネタリーミキサー（プライミクス社製、ハイビスミックス2P-03型）にて混練し、その後、混練物にNMP24.5質量部を加えて、正極用スラリー（固形分濃度60質量%）を得た。

[0100] <正極用スラリーの塗布・乾燥>

20 μ m厚のアルミニウム箔からなる集電体の片面に、得られた正極用スラリーをバーコーターにより塗布した。次いで、この正極用スラリーを塗布した集電体を、ホットプレート上で、120～130℃で10分間乾燥させ、正極活物質層に残留するNMP量を0.02質量%以下とした。

[0101] <正極のプレス>

得られたシート状正極をロールプレスを用いて圧縮成形し、切断して、片面の正極活物質層の重量約3.5 mg/cm²、厚さ約50 μ m、密度2.70 g/cm³の正極C1を得た。

[0102] <正極の乾燥>

次に、この正極C1を用い、真空乾燥炉にて乾燥処理を行った。乾燥炉内部に正極C1を設置した後、室温(25℃)にて減圧(100 mmHg (1.33 × 10⁴ Pa))し、乾燥炉内の空気を除去した。次いで、窒素ガスを流通(100 cm³/分)しながら、10℃/分で120℃まで昇温し、120℃で再度減圧して炉内の窒素を排気したまま12時間保持した後、室温まで降温して、正極C11を得た。

[0103] <リチウムイオン二次電池の作製>

実施例1で作製した正極C11をφ15 mmに打ち抜いた後、再度、電池作製前に真空乾燥機にて100℃で2時間乾燥して用いた。また、ポリプロピレンの多孔質膜やコインセル部材などは、予め、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内にて室温で24時間以上乾燥して用いた。

アルゴンガス雰囲気グローブボックス内にて、正極と、金属リチウムからなる負極とを対向させ、この間に、セパレータ(材質:ポリプロピレン、厚み:20 μ m)を2枚配置した。

次いで、この負極、セパレータ、正極の積層体をコインセル(CR2032、材質:ステンレス鋼(SUS316))の底部側に配置した。

更に、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、下記電解液をシリンジを用いて150 μ L注入し、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、電解液としては、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、EC：DEC＝1：2（体積比）の割合で混合した有機溶媒に、支持塩としての六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を濃度が1 mol/Lとなるように溶解させたものを用いた。電解液へ特殊な添加剤等は添加しなかった。

その後、上記電池素子を評価セル取り付け治具にセットし、正極リードと負極リードを電池素子の各タブ端部に取り付け、試験を行った。

[0104] ＜電気化学前処理＞

充電は、電池の最高電圧が4.2 Vとなるまで0.1 Cレートで充電した後、約24時間保持する定電流定電圧充電（CCCV）法とし、放電は、電池の最低電圧が2.5 Vとなるまで1.0 Cレートで放電する定電流放電（CC）法で行った。

次に、表1に示すように、最高電圧が4.5 Vとなるまで0.1 Cレートで充電した後、最低電圧が2.0 Vとなるまで0.1 Cレートで放電する定電流充放電サイクルを2回、最高電圧が4.6 Vとなるまで0.1 Cレートで充電した後、最低電圧が2.0 Vとなるまで0.1 Cレートで放電する定電流充放電サイクルを1回、最高電圧が4.7 Vとなるまで0.1 Cレートで充電した後、最低電圧が2.0 Vとなるまで0.1 Cレートで放電する定電流充放電サイクルを1回、最高電圧が4.8 Vとなるまで0.1 Cレートで充電した後、最低電圧が2.0 Vとなるまで0.1 Cレートで放電する定電流充放電サイクルを1回、最高電圧が4.8 Vとなるまで0.1 Cレートで定電流定電圧充電した後、最低電圧が2.0 Vとなるまで0.1 Cレートで定電流放電するサイクルを1回行った。いずれも、室温下で行った。このようにして、本例のリチウムイオン二次電池を得た。

[0105]

[表1]

パターン	状態 (—)	上限電圧 (V)	下限電圧 (V)	電流レート (C)	時間 (h)	モード (—)	繰返回数 (回)
1	充電		4.5	0.1	15	CC	2
	放電	2.0		0.1	15	CC	
2	充電		4.6	0.1	15	CC	1
	放電	2.0		0.1	15	CC	
3	充電		4.7	0.1	15	CC	1
	放電	2.0		0.1	15	CC	
4	充電		4.8	0.1	15	CC	1
	放電	2.0		0.1	15	CC	
5	充電		4.8	0.1	15	CCCV	1
	放電	2.0		0.1	15	CC	

[0106] (実施例2)

正極用スラリーの組成において、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A 1を50質量部、リチウム含有遷移金属酸化物Bを50質量部としたこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例のリチウムイオン二次電池を得た。

[0107] (実施例3)

正極用スラリーの組成において、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A 1を25質量部、リチウム含有遷移金属酸化物Bを75質量部としたこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例のリチウムイオン二次電池を得た。

[0108] (実施例4)

<固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A 2の合成>

固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A 2は複合炭酸塩法を用いて合成した。出発物質にはニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)の硫酸塩を使用し、2mol/Lの硫酸塩水溶液を調製した。沈殿剤には2mol/Lの炭酸ナトリウム水溶液を使用し、pH調整剤には0.2mol/Lのアンモニア水溶液を用いた。

マグネチックスターラーで攪拌されている複合硫酸塩水溶液に炭酸ナトリウム水溶液を滴下して前駆体を沈殿させた。その後、吸引ろ過を行い、ろ紙上に堆積した沈殿物を乾燥することにより、複合水酸化物の前駆体を得た。

その後、得られた前駆体と炭酸リチウムを所定のモル比で粉碎混合し、500℃で仮焼成し、大気中、800℃～1000℃で12時間～24時間本焼成することにより目的の試料を得た。

[0109] <固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A2の組成>

組成式： $\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}[\text{Li}]_{0.25}]\text{O}_3$

($a + b + c + d = 1.5$ 、 $d = 0.25$ 、 $a + b + c = 1.25$)

[0110] 正極用スラリーの組成において、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A2を75質量部、リチウム含有遷移金属酸化物Bを25質量部としたこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例のリチウムイオン二次電池を得た。

[0111] (実施例5)

正極用スラリーの組成において、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A2を50質量部、リチウム含有遷移金属酸化物Bを50質量部としたこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例のリチウムイオン二次電池を得た。

[0112] (実施例6)

正極用スラリーの組成において、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A2を25質量部、リチウム含有遷移金属酸化物Bを75質量部としたこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例のリチウムイオン二次電池を得た。

[0113] (比較例1)

正極用スラリーの組成において、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A1を100質量部としたこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例のリチウムイオン二次電池を得た。

[0114] (比較例2)

正極用スラリーの組成において、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A2を100質量部としたこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例のリチウムイオン二次電池を得た。

[0115] (比較例 3)

正極用スラリーの組成において、リチウム含有遷移金属酸化物 B を 100 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、本例のリチウムイオン二次電池を得た。上記各例の正極活物質の仕様の一部を表 2 に示す。

[0116]

[表2]

正極活物質															
種類	固溶体リチウム含有遷移金属酸化物A					リチウム含有遷移金属酸化物B					放電容量 (0.1C) (mAh/g)	充放電 効率 (%)	平均電圧 (V)	レート 特性 (2.5C/ 0.1C) (%)	
	スピンル 構造変化 割合k	BET 比表面積	50%通過 粒径(D50)	含有率	BET 比表面積	50%通過 粒径(D50)	含有率	MB/ (MA+MB)							
									(-)	(m ² /g)					(μm)
実施例1	A1	0.86	4.22	6.60	75	0.85	10.1	25	0.25	0.25	3.74 *	83.3	222.8	3.74 *	76.6 *
実施例2	A1	0.86	4.22	6.60	50	0.85	10.1	50	0.50	0.50	3.77 *	84.0 *	218.3 *	3.77 *	75.2 *
実施例3	A1	0.86	4.22	6.60	25	0.85	10.1	75	0.75	0.75	3.80 *	80.7	203.5	3.80 *	72.0 *
実施例4	A2	0.84	1.38	6.40	75	0.85	10.1	25	0.25	0.25	3.73 *	83.1 *	211.9	3.73 *	76.2 *
実施例5	A2	0.84	1.38	6.40	50	0.85	10.1	50	0.50	0.50	3.75 *	83.8 *	210.9 *	3.75 *	74.8 *
実施例6	A2	0.84	1.38	6.40	25	0.85	10.1	75	0.75	0.75	3.79 *	80.5	199.9	3.79 *	71.6 *
比較例1	A1	0.86	4.22	6.60	100	-	-	0	0	0	3.68	84.3	235.5	3.68	76.7
比較例2	A2	0.84	1.38	6.40	100	-	-	0	0	0	3.65	83.3	220.8	3.65	72.7
比較例3	-	-	-	-	0	0.85	10.1	100	1	1	3.83	80.1	197.0	3.83	70.1

[0117] [性能評価]

(電池の放電容量及び平均電圧)

上記各例のリチウムイオン二次電池に対して、表3に示すように、最高電圧が4.8Vとなるまで0.1Cレートで定電流定電圧充電した後、最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで定電流放電するサイクルを2回行った。このとき、電池の放電容量と平均電圧とを測定、算出した。なお、本発明においては、放電作動電圧を平均電圧により評価することとした。得られた結果を表2に併記する。

[0118] [表3]

パターン	状態 (-)	上限電圧 (V)	下限電圧 (V)	電流レート (C)	時間 (h)	モード (-)	繰返回数 (回)
1	充電		4.8	0.1	15	CCCV	2
	放電	2.0		0.1	15	CC	

[0119] (充放電効率)

また、上記各例のリチウムイオン二次電池に対して、電気化学前処理及び本充放電サイクルにおいて充電容量や放電容量を測定した。このとき、電気化学前処理における充放電サイクルにおける充電容量の差分及び本充放電サイクルにおける充電容量の差分及び最後の充電における充電容量の総和に対する本充放電サイクルにおける最後の放電における放電容量の割合から充放電効率を算出した。得られた結果を表2に併記する。

[0120] 上記各例のリチウムイオン二次電池に対して、表4に示すように、最高電圧が4.8Vとなるまで0.1Cレートで定電流定電圧充電した後、最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで定電流放電するサイクルを2回、最高電圧が4.8Vとなるまで0.1Cレートで定電流定電圧充電した後、最低電圧が2.0Vとなるまで0.5Cレートで定電流放電するサイクルを2回、最高電圧が4.8Vとなるまで0.1Cレートで定電流定電圧充電した後、最低電圧が2.0Vとなるまで1Cレートで定電流放電するサイクルを2回、最高電圧が4.8Vとなるまで0.1Cレートで定電流定電圧充電した後、最低電圧が2.0Vとなるまで2.5Cレートで定電流放電するサイクルを2回、最高電圧が4.8Vとなるまで0.1Cレートで定電流定電圧充電した後、最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで定電流放電

するサイクルを2回行った。いずれも、室温下で行った。このとき、各レートにおける電池の放電容量を測定し、容量維持率を算出し、0.1 Cレートにおける容量維持率に対する2.5 Cレートにおける容量維持率の割合から初期レート特性を算出した。得られた結果を表2に併記する。

[0121] [表4]

パターン	状態 (-)	上限電圧 (V)	下限電圧 (V)	電流レート (C)	時間 (h)	モード (-)	繰返回数 (回)
1	充電		4.8	0.1	15	CCCV	2
	放電	2.0		0.1	15	CC	
2	充電		4.8	0.1	15	CCCV	2
	放電	2.0		0.5	15	CC	
3	充電		4.8	0.1	15	CCCV	2
	放電	2.0		1.0	15	CC	
4	充電		4.8	0.1	15	CCCV	2
	放電	2.0		2.5	15	CC	
5	充電		4.8	0.1	15	CCCV	2
	放電	2.0		0.1	15	CC	

[0122] 表2より、本発明の範囲に属する実施例1～実施例6は、本発明外の比較例1～比較例3と比較して、高い放電容量を維持しつつ、優れた放電作動電圧及び初期レート特性を実現し得ることが分かる。特に、表2に示す結果において、「*」を付した結果は、比較例1又は比較例2の結果と比較例3の結果とから求められる混合比に応じた算術平均値より改善しているものを示す。現時点においては、実施例2や実施例5が特に優れていると考えられる。

[0123] また、式(1)において、 a 、 b 、 c 及び d が、 $0.25 \leq a < 0.525$ 、 $0 \leq b < 1.35$ 、 $0 < c < 1.35$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.25 \leq a + b + c \leq 1.35$ の関係を満足し、スピネル構造変化割合が0.65以上0.85以下である実施例4～実施例6は、実施例1～実施例3や本発明外の比較例1～比較例3と比較して、高い放電容量や容量維持率を維持しつつ、優れた放電作動電圧及び初期レート特性を実現し得る。これは、結晶構造の安定性に優れるためと考えられる。

[0124] 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Aについては、X線回折分析(XRD)による層状構造

及びスピネル構造に特異なピークの存在により層状構造部位とスピネル構造部位を有することを確認した。また、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Bについては、X線回折分析（XRD）による層状構造に特異なピークの存在により層状構造部位を有することを確認した。なお、構造については、電子線回折分析によって確認してもよく、組成については、例えば誘導結合プラズマ（ICP）によって確認することができる。

[0125] 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。

[0126] すなわち、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く、シート型電池、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。

[0127] 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。

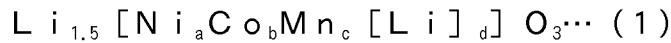
[0128] 更に、例えば、本発明は、リチウムイオン二次電池内の電氣的な接続形態（電極構造）で見た場合、上述した通常型（内部並列接続タイプ）電池だけでなく、双極型（内部直列接続タイプ）電池など従来公知の形態・構造についても適用することができる。なお、双極型電池における電池素子は、一般的に、集電体の一方の表面に負極活物質層が形成され、他方の表面に正極活物質層が形成された双極型電極と、電解質層とを複数積層した構成を有している。

[0129] 更にまた、上記実施形態及び実施例においては、電気デバイスとしてリチウムイオン二次電池を例に挙げて説明したが、これに限定されるものではなく、本発明はリチウムイオンキャパシタなどに適用することもできる。

請求の範囲

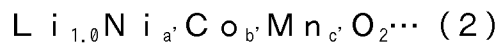
[請求項1]

組成式 (1)



(式 (1) 中、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 は酸素を示し、a、b、c 及び d は、 $0 < a < 1.4$ 、 $0 \leq b < 1.4$ 、 $0 < c < 1.4$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.1 \leq a + b + c \leq 1.4$ の関係を満足する。) で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A と、

組成式 (2)



(式 (2) 中、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 は酸素を示し、a'、b' 及び c' は、 $0 < a' < 1.0$ 、 $0 < b' < 1.0$ 、 $0 < c' < 1.0$ 、 $a' + b' + c' = 1.0$ の関係を満足する。) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物 B と

を含有する正極活物質。

[請求項2]

上記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A は、上記式 (1) において、a、b、c 及び d が、 $0 < a < 1.35$ 、 $0 \leq b < 1.35$ 、 $0 < c < 1.35$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.25 \leq a + b + c \leq 1.35$ の関係を満足する請求項 1 に記載の正極活物質。

[請求項3]

上記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A は、上記式 (1) において、a、b、c 及び d が、 $0.25 \leq a < 0.525$ 、 $0 \leq b < 1.35$ 、 $0 < c < 1.35$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.25 \leq a + b + c \leq 1.35$ の関係を満足する請求項 1 又は 2 に記載の正極活物質。

[請求項4]

上記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A の BET 比表面積が、 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、

上記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A の 50% 通過粒径が 20 μm 以下である

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つの項に記載の正極活物質。

[請求項 5] 上記リチウム含有遷移金属酸化物 B の BET 比表面積が、0.2 m^2/g 以上 3.0 m^2/g 以下であり、

上記リチウム含有遷移金属酸化物 B の 50% 通過粒径が 20 μm 以下である

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つの項に記載の正極活物質。

[請求項 6] 上記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A と上記リチウム含有遷移金属酸化物 B とが、下記式 (3) の関係を満足する請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 つの項に記載の正極活物質。

$$0.1 \leq M_B / (M_A + M_B) < 1.0 \cdots (3)$$

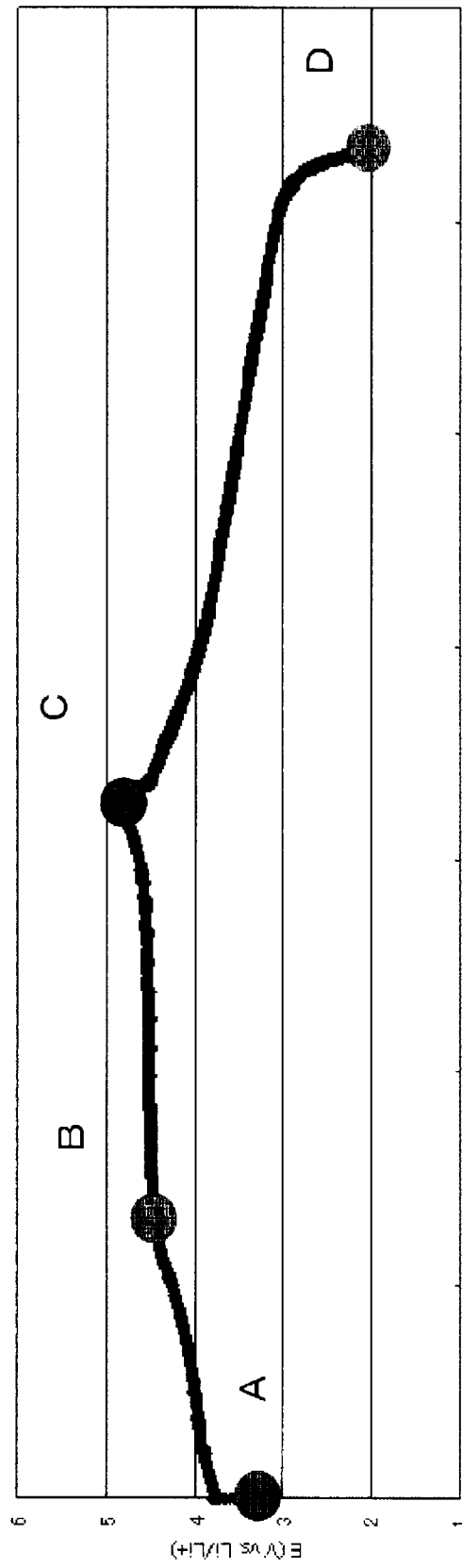
(式 (3) 中、 M_A は固溶体リチウム含有遷移金属酸化物 A の質量、 M_B はリチウム含有遷移金属酸化物 B の質量を示す。)

[請求項 7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 つの項に記載の正極活物質を含む電気デバイス用正極。

[請求項 8] 請求項 7 に記載の電気デバイス用正極を有する電気デバイス。

[請求項 9] 上記電気デバイスがリチウムイオン二次電池である請求項 8 に記載の電気デバイス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(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, H01M4/131, H01M4/36, 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.
A	JP 2012-3879 A (NGK Insulators, Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2001-266875 A (Director General of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 September 2001 (28.09.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2011-146132 A (Hitachi, Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

☒ 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
28 March, 2013 (28.03.13)

Date of mailing of the international search report
09 April, 2013 (09.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056151

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 2011-171150 A (Sony Corp.), 01 September 2011 (01.09.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2010-232038 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2011-198629 A (GS Yuasa International Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2008-198463 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2011-96661 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), entire text; all drawings & US 2011/0101924 A1 & EP 2317595 A1 & KR 10-2011-0047607 A & CN 102055019 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/525, H01M4/131, H01M4/36, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2012-3879 A（日本碍子株式会社）2012.01.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-266875 A（経済産業省産業技術総合研究所長）2001.09.28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

2 8 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 重樹

4 X

4 1 4 5

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-146132 A (株式会社日立製作所) 2011. 07. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2011-171150 A (ソニー株式会社) 2011. 09. 01, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-232038 A (三洋電機株式会社) 2010. 10. 14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2011-198629 A (株式会社G Sユアサ) 2011. 10. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-198463 A (松下電器産業株式会社) 2008. 08. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2011-96661 A (三星エスディアイ株式会社) 2011. 05. 12, 全文, 全図 & US 2011/0101924 A1 & EP 2317595 A1 & KR 10-2011-0047607 A & CN 102055019 A	1-9