

(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
2015年8月27日(27.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/125610 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/053179
- (22) 国際出願日: 2015年2月5日(05.02.2015)
- (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 2014-030511 2014年2月20日(20.02.2014) JP
- (71) 出願人: NECエナジーデバイス株式会社(NEC ENERGY DEVICES, LTD.) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢1120番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 濱中 信秋(HAMANAKA, Nobuaki); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢1120番地 NECエナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
- 虎ノ門ツインビルディング西棟11階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY CATHODE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Provided is a lithium ion secondary battery having high capacity retention rate across charge/discharge cycles. A lithium ion secondary battery cathode contains a cathode active material containing a compound indicated by formula (1), $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_w)\text{O}_2$ (in formula (1), $0.95 \leq x \leq 1.05$, $0.70 \leq y \leq 0.85$, $0.05 \leq z \leq 0.20$, $0.00 \leq w \leq 0.10$, and $y+z+w=1$), and a compound indicated by formula (2), $\text{Li}_{1+u}\text{Mn}_{2-u/3}\text{O}_4$ (in formula (2), $0 \leq u \leq 0.05$), the content of alkali metal hydroxides in the cathode active material being no greater than 0.15 mass%.

(57) 要約: 充放電サイクルにおける容量維持率の高いリチウムイオン二次電池を提供する。下記式(1) $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_w)\text{O}_2$ (式(1)において、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.70 \leq y \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.20$ 、 $0.00 \leq w \leq 0.10$ であり、 $y+z+w=1$ である)で示される化合物と、下記式(2) $\text{Li}_{1+u}\text{Mn}_{2-u/3}\text{O}_4$ (式(2)において、 $0 \leq u \leq 0.05$ である)で示される化合物と、を含む正極活物質を含み、前記正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量が0.15質量%以下であるリチウムイオン二次電池用正極。



WO 2015/125610 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用正極およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本実施形態は、リチウムイオン二次電池用正極およびそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、小型で大容量である特徴を有しており、携帯電話、ノート型パソコン等の電源として広く用いられている。このような用途の拡大と共に、リチウムイオン二次電池は更なる充放電サイクルにおける容量維持率の向上が望まれている。リチウムイオン二次電池に関連する技術としては、例えば特許文献1から12に記載された発明が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平10-265224号公報
特許文献2：特開2000-208148号公報
特許文献3：特開2002-279986号公報
特許文献4：特開2003-282140号公報
特許文献5：特開2006-173049号公報
特許文献6：国際公開第2010/082261号
特許文献7：特開2007-080583号公報
特許文献8：特開2002-319435号公報
特許文献9：特開2010-155775号公報
特許文献10：特開2012-230898号公報
特許文献11：特開平10-208728号公報
特許文献12：特開2000-003724号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、特許文献1～12に記載された発明では、充放電サイクルにおける容量維持率が不十分であり、さらなる改善が望まれている。
- [0005] 本実施形態は、充放電サイクルにおける容量維持率の高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

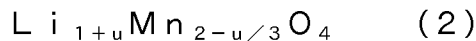
課題を解決するための手段

- [0006] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極は、下記式(1)



(式(1)において、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.70 \leq y \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.20$ 、 $0.00 \leq w \leq 0.10$ であり、 $y + z + w = 1$ である)

で示される化合物と、下記式(2)



(式(2)において、 $0 \leq u \leq 0.05$ である)

で示される化合物と、を含む正極活物質を含み、

前記正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量が0.15質量%以下である。

- [0007] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極と、負極とを備える。

発明の効果

- [0008] 本実施形態によれば、充放電サイクルにおける容量維持率の高いリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例の断面図である。
[図2]本実施例および／または本比較例におけるサイクル回数に対する容量維持率を示したグラフである。

[図3]本実施例および／または本比較例におけるサイクル回数に対する容量維持率を示したグラフである。

[図4]本実施例および／または本比較例におけるサイクル回数に対する容量維持率を示したグラフである。

[図5]本実施例および／または本比較例におけるサイクル回数に対する容量維持率を示したグラフである。

[図6]本実施例および／または本比較例におけるサイクル回数に対する容量維持率を示したグラフである。

[図7]本実施例および／または本比較例におけるサイクル回数に対する容量維持率を示したグラフである。

[図8]本実施例および／または本比較例におけるサイクル回数に対する容量維持率を示したグラフである。

発明を実施するための形態

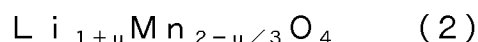
[0010] [リチウムイオン二次電池用正極]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極は、下記式(1)



(式(1)において、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.70 \leq y \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.20$ 、 $0.00 \leq w \leq 0.10$ であり、 $y + z + w = 1$ である)

で示される化合物と、下記式(2)



(式(2)において、 $0 \leq u \leq 0.05$ である)

で示される化合物と、を含む正極活物質を含み、前記正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量が0.15質量%以下である。

[0011] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極では、前記式(1)で示される化合物と前記式(2)で示される化合物との混合物を正極活物質として用い、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量を0.15質量%以下とする。

- [0012] リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにより正極活物質の膨張収縮が促進されると、正極活物質中に不純物として含まれる水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物が溶出し、正極および負極の表面に蓄積する。蓄積したアルカリ金属水酸化物は絶縁物である上、活物質と電解液との接触を阻害するため、電極の抵抗が増大する。このため、アルカリ金属水酸化物により全面を覆われた活物質は、電池反応に寄与しなくなる。一方、アルカリ金属水酸化物により全面を覆われていない活物質のみが充放電に寄与するようになり、活物質の性能劣化が促進される。したがって、ある一定のサイクル回数において急速な性能劣化を引き起こす。
- [0013] 本発明者らは当該現象を見出し、特に、前記式（１）で示される化合物と前記式（２）で示される化合物との混合物を正極活物質として用いる場合に、当該現象が顕著となることを見出した。前記式（１）で示される化合物と前記式（２）で示される化合物とでは動作電圧が異なり、より低電圧側では前記式（１）で示される化合物の充放電のみが寄与している。このとき、二次電池としては高電圧側と同じ動作電圧で電圧を印加する場合、前記式（１）で示される化合物の見かけの充放電レートは高くなり、よりアルカリ金属水酸化物による高抵抗化の影響を受けやすくなると考えられる。
- [0014] 本発明者らは、前記混合物を正極活物質として用いる場合にも、正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量を 0.15 質量%以下とすることにより、アルカリ金属水酸化物による抵抗の増加を大幅に抑制することができ、充放電サイクルを繰り返しても高い容量維持率を示すリチウムイオン二次電池が得られることを見出した。以下、本実施形態の詳細について説明するが、本実施形態はこれらに限定されない。
- [0015] 本実施形態に係る正極活物質は、前記式（１）で示される化合物と、前記式（２）で示される化合物とを含む。
- [0016] 前記式（１）において、 x は、正極活物質の初期充放電容量および充放電後の容量維持率のバランスの観点から、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ であり、 $0.97 \leq x \leq 1.04$ であることが好ましく、 $0.98 \leq x \leq 1.03$ であ

ることがより好ましい。yは、正極活物質の初期充放電容量、二次電池の安全性および充放電後の容量維持率のバランスの観点から、 $0.70 \leq y \leq 0.85$ であり、 $0.77 \leq y \leq 0.83$ であることが好ましく、 $0.79 \leq y \leq 0.81$ であることがより好ましい。zは、正極活物質の初期充放電容量および充放電後の容量維持率のバランスの観点から、 $0.05 \leq z \leq 0.20$ であり、 $0.10 \leq z \leq 0.20$ であることが好ましく、 $0.13 \leq z \leq 0.17$ であることがより好ましく、 $0.14 \leq z \leq 0.16$ であることがさらに好ましい。wは、充放電後の容量維持率の観点から、 $0.00 \leq w \leq 0.10$ であり、 $0.02 \leq w \leq 0.07$ であることが好ましく、 $0.04 \leq w \leq 0.06$ であることがより好ましい。

[0017] 前記式(2)において、uは、正極活物質の初期充放電容量および充放電後の容量維持率のバランスの観点から、 $0 \leq u \leq 0.05$ であり、 $0 < u \leq 0.05$ であることが好ましく、 $0.02 \leq u \leq 0.04$ であることがより好ましく、 $0.03 \leq u \leq 0.04$ であることがさらに好ましい。なお、前記式(1)および前記式(2)における各元素の組成比は、前記式(2)のMnについては酸化還元滴定法、それ以外の元素については誘導結合プラズマ発光分光分析法により測定した値である。

[0018] 前記正極活物質中に含まれる前記式(1)で示される化合物の質量は、前記正極活物質中に含まれる前記式(1)で示される化合物と前記式(2)で示される化合物の合計の質量に対し、5質量%以上、50質量%以下であることが、本実施形態の効果をより得られる観点から好ましい。この割合は、10質量%以上、45質量%以下であることがより好ましく、15質量%以上、40質量%以下であることがさらに好ましく、20質量%以上、35質量%以下であることが特に好ましい。また、該割合は、30質量%以上、50質量%以下とすることができる。

[0019] なお、本実施形態に係る正極活物質は、前記式(1)で示される化合物および前記式(2)で示される化合物以外の他の化合物を含んでもよい。しかしながら、正極活物質中に含まれる前記式(1)で示される化合物および前

記式（２）で示される化合物の割合は、８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、１００質量％、すなわち正極活物質が前記式（１）で示される化合物および前記式（２）で示される化合物からなることが特に好ましい。

[0020] 本実施形態では、前記正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は０．１５質量％以下である。該含有量は、充放電サイクルにおいてより容量維持率が向上する観点から、０．１３質量％以下であることが好ましく、０．１０質量％未満であることがより好ましく、０．０９質量％以下であることがさらに好ましく、０．０７質量％以下であることが特に好ましい。なお、該含有量は０質量％であってもよいが、充電状態にて保存した場合に容量維持率を確保する観点から、０．０１質量％以上であることが好ましい。なお、前記正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は、酸塩基滴定法により測定した値である。

[0021] 前記式（１）で示される化合物に不純物として含まれるアルカリ金属水酸化物の含有量は、０．４５質量％以下であることが好ましい。前記式（１）で示される化合物は、その製造過程において、不純物としてアルカリ金属水酸化物、特に水酸化リチウムが含まれるようになる。該アルカリ金属水酸化物は、前記式（１）で示される化合物の一次粒子間に存在し、該一次粒子同士を結着する。前記式（１）で示される化合物と前記式（２）で示される化合物とを混合する際、また、正極活物質を含むスラリーを正極集電体に塗布する際に、大きな粒子が混在していると、所謂ダマが発生し、フィルタの詰まりや、塗布後の正極上にシミやスジが発生する。そのため、予め前記式（１）で示される化合物を粉碎処理しておく必要がある。しかし、前記式（１）で示される化合物にアルカリ金属水酸化物が多く含まれると、アルカリ金属水酸化物、特に水酸化リチウムは潮解性を有するため、強い結着力があり、粉碎処理において大きな外力が必要となる。該外力がアルカリ金属水酸化物ではなく、前記式（１）で示される化合物に掛かった場合には、前記式（１）で示される化合物の二次粒子が割れ、新生断面が発生する。正極活物質

は電解液に曝される界面の面積が大きいほど劣化が速いため、二次粒子が割れた前記式(1)で示される化合物は充放電サイクルにおいて容量維持率が低下する。本実施形態では、前記式(1)で示される化合物に不純物として含まれるアルカリ金属水酸化物の含有量が0.45質量%以下であることにより、一次粒子同士の結着力を弱めることができ、粉碎処理においても二次粒子の割れを防ぐことができるため、容量維持率が向上する。前記式(1)で示される化合物に不純物として含まれるアルカリ金属水酸化物の含有量は、0.40質量%以下であることがより好ましく、0.35質量%以下であることがさらに好ましく、0.30質量%以下であることが特に好ましい。なお、前記式(1)で示される化合物に不純物として含まれるアルカリ金属水酸化物の含有量は、酸塩基滴定法により測定した値である。

[0022] 前記アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられる。これらは単独で含まれていてもよく、二種以上が含まれていてもよい。前述したように、製造過程において前記式(1)で示される化合物に不純物として含まれることが多いことから、前記アルカリ金属水酸化物としては水酸化リチウムが好ましい。なお、前記アルカリ金属水酸化物は、前記式(1)で示される化合物および前記式(2)で示される化合物の少なくとも一方に含まれていてもよく、これらの化合物に対し別途添加されることで含まれていてもよい。

[0023] 前記式(1)で示される化合物を2質量%含む水分散液のpHは、11.0以上、11.5以下であることが好ましい。電解液中に電解質として LiPF_6 が含まれる場合、充放電において LiPF_6 の一部が分解し、この分解物が水と反応すると酸が発生する。該酸は、ルイス塩基である前記式(2)で示される化合物のMn骨格を攻撃し、Mnが溶出する。溶出したMnは負極側で絶縁物として析出するため、二次電池の抵抗が上昇する。本実施形態においては、前記式(1)で示される化合物を2質量%含む水分散液のpHが11.0以上であることにより、前記酸が中和され、Mnの溶出が抑制さ

れるため、二次電池の抵抗上昇を防ぐことができる。また、電解液が、後述する充放電により負極にルイス酸を有する皮膜を形成できる化合物を含む場合、pHが高いと水酸化物イオンが負極を覆うスルホン酸基等のルイス酸を有する皮膜と酸塩基反応するため、負極の皮膜効果がなくなり、容量維持率が低下する。本実施形態においては、前記式(1)で示される化合物を2質量%含む水分散液のpHが11.5以下であることにより、前記酸塩基反応を抑制することができるため、負極の皮膜効果が十分に得られる。さらに、後述するようにバインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いる場合、PVDFは水酸化物イオンと反応してゲル化するため、前記式(1)で示される化合物を2質量%含む水分散液のpHが11.5以下であることにより、前記ゲル化を抑制することができる。前記式(1)で示される化合物を2質量%含む水分散液のpHは、11.0以上、11.4以下であることがより好ましく、11.0以上、11.2以下であることがさらに好ましく、11.0を超えて、11.2以下であることが特に好ましい。なお、前記式(1)で示される化合物を2質量%含む水分散液のpHとは、前記式(1)で示される化合物を水中に2質量%分散させ、pHメーターで測定したpH値である。

[0024] 前記式(1)で示される化合物および前記式(2)で示される化合物の原料は、特に限定されない。Li原料としては、例えば Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 等を用いることができる。Ni原料としては、例えば NiO 、 Ni(OH) 、 NiSO_4 、 $\text{Ni(NO}_3)_2$ 等を用いることができる。Co原料としては、例えば CoO 、 Co(OH)_2 、 CoCO_3 等を用いることができる。Al原料としては、例えば Al_2O_3 、 Al(OH)_3 等を用いることができる。Mn原料としては、例えば電解二酸化マンガン(EMD)、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、CMD(chemical manganese dioxide)等の種々のMn酸化物、 MnCO_3 、 MnSO_4 等を用いることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0025] 前記式(1)で示される化合物および前記式(2)で示される化合物の製

造方法は、特に限定されない。例えば、前記原料を目的の金属組成比となるように秤量して混合する。混合は、ボールミル、ジェットミル等により粉碎混合することにより行うことができる。得られた混合粉を例えば400℃から1200℃の温度で、空气中又は酸素中で焼成することにより、前記化合物が得られる。

[0026] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極は、前記正極活物質を含む。該リチウムイオン二次電池用正極は、例えば前記正極活物質を正極集電体上に付与することで作製することができる。具体的には、前記正極活物質、バインダ、および導電助剤を溶媒に分散させてスラリーを調製し、該スラリーを正極集電体上に塗布し、乾燥することで作製することができる。バインダとしては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）、アクリル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。これらの中でも、本実施形態の効果がより得られる観点から、バインダとしてはPVDFが好ましい。導電助剤としては、例えば炭素材料、アルミニウム等の金属物質、導電性酸化物の粉末等を用いることができる。正極集電体としては、例えばアルミニウム等を主に含む金属薄膜等を用いることができる。溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等を用いることができる。

[0027] バインダの添加量は1～10質量%とすることができる。該添加量を1質量%以上とすることにより、正極の剥離を防ぐことができる。また、該添加量を10質量%以下とすることにより、正極活物質質量の割合を大きくすることができるため、質量あたりの容量を大きくすることができる。導電助剤の添加量は1～10質量%とすることができる。該添加量を1質量%以上とすることにより、十分な導電性を保つことができる。また、該添加量を10質量%以下とすることにより、正極活物質質量の割合を大きくすることができるため、質量あたりの容量を大きくすることができる。

[0028] [リチウムイオン二次電池]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極と、負極とを備える。例えば、本実施形態に係るリチ

ウムイオン二次電池用正極と、リチウムを吸蔵放出可能な負極活物質を備える負極とを備える。該正極と該負極との間には電氣的接続を起こさないようにセパレータが挟まれ、該正極と該負極とはリチウムイオン伝導性の電解液に浸った状態であり、これらが外装体内に密閉されている。

[0029] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の構成の一例を図1に示す。正極集電体3上に前記正極活物質を含む正極活物質層1が形成され、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極が構成されている。また、負極集電体4上に負極活物質を含む負極活物質層2が形成され、負極が構成されている。これらの正極と負極とは、電解液に浸漬された状態でセパレータ5を介して対向配置されている。これらは外装体6、7内に収容されている。正極は正極タブ9の一方の端部と、負極は負極タブ8の一方の端部と接続されており、正極タブ9および負極タブ8の他方の端部は、それぞれ二次電池の外部に引き出されている。

[0030] 正極と負極に電圧を印加することにより正極活物質からリチウムイオンが脱離し、負極活物質にリチウムイオンが吸蔵され、充電状態となる。また、正極と負極の電氣的接触を二次電池外部で起こすことにより、充電時とは逆に負極活物質からリチウムイオンが放出され、正極活物質にリチウムイオンが吸蔵されることにより放電が起こる。

[0031] 負極活物質としては、リチウムを吸蔵放出可能な材料を用いることができる。負極活物質としては、例えば、黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、非晶質炭素等の炭素材料、Li金属、Si、Sn、Al、SiO等のSi酸化物、Sn酸化物、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 TiO_2 等のTi酸化物、V含有酸化物、Sb含有酸化物、Fe含有酸化物、Co含有酸化物等を用いることができる。これらの負極活物質は一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。負極活物質としては、容量維持率と安全性の観点から黒鉛が好ましい。

[0032] 特に、負極活物質としては、表面に皮膜を備えない黒鉛、または、表面に皮膜を備える黒鉛であって、皮膜の量が黒鉛に対して10質量%未満である黒鉛が好ましい。皮膜の量が黒鉛に対して10質量%未満である黒鉛を用い

る場合、該皮膜は黒鉛を十分に覆っておらず、電解液が後述する添加剤を含む場合には、ルイス酸を有する皮膜が負極を覆っている。このルイス酸を有する皮膜がアルカリ金属水酸化物との反応により溶出すると、Liのインターカレーション反応が大幅に進み、Liが負極中に捕捉されたままとするため、充放電サイクルにおいて容量維持率が低下する場合がある。したがって、皮膜の量が黒鉛に対して10質量%未満である黒鉛を用いる場合、本実施形態による効果がより大きく得られる。また、皮膜の量が黒鉛に対して10質量%未満である黒鉛を用いる場合、初期容量が大きくなるため、充放電サイクルの当初から正極にかかる電圧が増加する傾向がある。この状態で、充放電サイクルに伴いアルカリ金属水酸化物が溶出すると、前述した前記式(1)で示される化合物が寄与する低電圧側での充放電にかかる時間が増加するため、アルカリ金属水酸化物による高抵抗化の影響が増加する。このため、皮膜の量が黒鉛に対して10質量%未満である黒鉛を用いる場合、本実施形態による効果がより大きく得られる。負極活物質としては、皮膜の量が黒鉛に対して8質量%以下である黒鉛が好ましく、6質量%以下である黒鉛がより好ましく、4質量%以下である黒鉛がさらに好ましい。

[0033] 黒鉛の表面に設けられる皮膜としては、ピッチ等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なお、該皮膜は後述するSEI皮膜とは異なり、予め黒鉛表面に存在する皮膜である。

[0034] 負極は、例えば前記負極活物質を負極集電体上に付与することで作製することができる。具体的には、前記負極活物質、バインダ、および導電助剤を溶媒に分散させてスラリーを調製し、該スラリーを負極集電体上に塗布し、乾燥することで作製することができる。バインダとしては、例えばPVDF、アクリル系樹脂、スチレンブタジエンゴム、イミド系樹脂、イミドアミド系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。導電助剤としては、例えば炭素材料、アルミニウム等の金属物質、導電性酸化物の粉末等を用いることができる。負極集電体としては、例えばアルミニウム、銅等を主に含む金属薄膜等を用いることができる。溶媒としては、例えばNMP等

を用いることができる。

[0035] バインダの添加量は1～10質量%とすることができる。該添加量を1質量%以上とすることにより、負極の剥離を防ぐことができる。また、該添加量を10質量%以下とすることにより、負極活物質質量の割合を大きくすることができるため、質量あたりの容量を大きくすることができる。導電助剤の添加量は1～10質量%とすることができる。該添加量を1質量%以上とすることにより、十分な導電性を保つことができる。また、該添加量を10質量%以下とすることにより、負極活物質質量の割合を大きくすることができるため、質量あたりの容量を大きくすることができる。

[0036] 電解液としては、溶媒に支持塩としてのリチウム塩を溶解させた溶液を用いることができる。該溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、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、エチルエーテル、1,3-プロパンスルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステル等の非プロトン性有機溶媒等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらのうち、高電圧で

の安定性や、溶媒の粘度の観点から、溶媒としては環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶液が好ましい。

[0037] 前記リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。前記リチウム塩としては、本実施形態の効果がより得られる観点から、 LiPF_6 が好ましい。

[0038] 支持塩であるリチウム塩の濃度は、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ が好ましい。リチウム塩の濃度を 0.5 mol/L 以上とすることにより、十分な電気伝導率を得ることができる。また、リチウム塩の濃度を 1.5 mol/L 以下とすることにより、密度と粘度の増加を抑制することができる。

[0039] 電解液は、充放電により負極の表面に良質なSEI (Solid Electrolyte Interface) 皮膜を形成させるために、添加剤を含むことが好ましい。SEI皮膜には、電解液との反応性を抑制したり、リチウムイオンの挿入脱離に伴う脱溶媒和反応を円滑にして負極活物質の構造劣化を防止したりする働きがある。該添加剤としては、例えば、メチレンメタンジスルホン酸エステル (MMD S)、エチレンメタンジスルホン酸エステル、プロパンメタンジスルホン酸エステル等の環状ジスルホン酸エステル、1, 3-プロパンスルトン、プロペンスルトン、ブタンスルトン等の環状スルホン酸エステル、スルホラン等の環状スルホン、フッ素化エチレンカーボネート (FEC)、トリフルオロメチルプロピレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート等の環状ハロゲン化カーボネート、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート、フェニレンカーボネート、アリルメチルカーボネート (AMC) 等の不飽和カーボネート、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸等の酸無水物、コハク酸イミド等の環状

イミド、リチウムビスオキサレートボレート (LiBOB)、ジフルオロ [オキソラト-O, O'] ホウ酸リチウム (LiBF₂(C₂O₄))、エチレンサルファイト (ES)、ビニルエチレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト等のサルファイト、ビニルアセテート、ジビニルアジペート (ADV) 等の不飽和エステル、ジメチルグリコリド、テトラメチルグリコリド等のグリコリド、シアノフラン等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、本実施形態の効果がより得られる観点から、該添加剤としては、充放電により負極にスルホン酸基等のルイス酸を有する皮膜を形成できる化合物が好ましい。該化合物としては、前記環状ジスルホン酸エステル、前記環状スルホン酸エステル、等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0040] 電解液中に含まれる添加剤の量は、0.1質量%以上、10質量%以下が好ましく、0.5質量%以上、3質量%以下がより好ましい。添加剤の量が0.1質量%以上であることにより、良質なSEI皮膜を形成できる。また、添加剤の量が10質量%以下であることにより、抵抗が低く、ガス発生を抑制できる。

[0041] なお、電解液の溶媒にポリマー等を添加して、電解液をゲル状に固化したポリマー電解質を用いてもよい。

[0042] セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド等を含む微多孔質膜が挙げられる。

[0043] 外装体としては、電池缶、合成樹脂と金属箔との積層体からなるラミネートフィルム等が挙げられる。

[0044] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極を用いて組み立てることで製造することができる。例えば、乾燥空気又は不活性ガス雰囲気下において、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極と負極とを、セパレータを介して電氣的接触がない状態で対向配置させる。前記正極と負極とをセパレータを挟んで対向配置さ

せたものを、円筒状又は積層状にする。これを外装体内に収納し、正極活物質、負極活物質の両方が電解液に接するように電解液に浸す。正極、負極それぞれに、正極タブ、負極タブを接続し、これらの電極タブが外装体外部に通ずるようにして、外装体を密閉することでリチウムイオン二次電池を作製することができる。

[0045] セパレータを挟んで対向配置されている正極及び負極は、巻回型、積層型等の形態を取ることができる。また、リチウムイオン二次電池の形式としてはコイン型、ラミネート型等が挙げられる。リチウムイオン二次電池の形状としては、角型、円筒型等が挙げられる。

実施例

[0046] 以下、本実施形態の実施例を示すが、本実施形態はこれらに限定されない。

[0047] [実施例1]

(正極の作製)

アルカリ金属水酸化物を含まない $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ と、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ とを 1 : 3 の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は 0 質量%であった。また、 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を 2 質量%含む水分散液の pH は 10.8 であった。

[0048] 前記正極活物質と、バインダとしての PVDF (商品名: #7200、(株)クレハ製) と、導電助剤としてのアセチレンブラック (商品名: super-C65、ティムカル社製) とを、93 : 3 : 4 の質量比で N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中に分散させ、スラリーを調製した。該スラリーをアルミニウム箔である正極集電体の両面に塗布し、乾燥させた。これにより、正極を得た。

[0049] (負極の作製)

負極活物質としての黒鉛と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム (商品名: SBR、日本ゼオン製) と、増粘剤としてのカルボキシメチルセル

ロース（CMC、日本製紙社製）と、導電助剤としてのアセチレンブラック（商品名：super-C65、ティムカル社製）とを、96.5 : 1.5 : 1 : 1の質量比でNMP中に分散させ、スラリーを調製した。該スラリーを銅箔である負極集電体の両面に塗布し、乾燥させた。これにより、負極を得た。なお、前記黒鉛の表面には、黒鉛に対して4質量%のピッチからなる皮膜が形成されている。

[0050] （リチウムイオン二次電池の作製）

前記正極と前記負極との間に、ポリプロピレンからなるセパレータを配置し、負極、セパレータおよび正極の単位層を複数回積層した。得られた積層体をラミネートフィルムからなる外装体に挿入した。さらに、EC : DEC = 30 : 70（体積%）の混合溶媒に、支持塩として1 mol/LのLiPF₆を溶解し、さらに添加剤としてMMD Sを1.6質量%混合した電解液を注入した。その後、外装体内部を真空状態として封止した。これにより、本実施例におけるリチウムイオン二次電池を得た。

[0051] （サイクル試験）

作製したリチウムイオン二次電池を45℃の恒温槽内に配置した。1C（5.0A）の定電流で4.20Vまで充電した後、4.20Vで定電圧充電を行うCCCV方式で充電を行い、1回の合計の充電時間を2.5時間とした。その後、1C（5.0A）の定電流で3.0Vまで放電した。この充放電サイクルを所定のサイクル数繰り返した。所定のサイクル数における放電容量と、初回の放電容量との比率を容量維持率として算出した。

[0052] [実施例2]

水酸化リチウムを0.29質量%含むLi_{1.01}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂と、Li_{1.03}Mn_{1.99}O₄とを1 : 3の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.07質量%であった。また、Li_{1.01}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂を2質量%含む水分散液のpHは11.2であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し

、評価した。

[0053] [実施例3]

水酸化リチウムを0.36質量%含む $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ と、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ とを1:3の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.09質量%であった。また、 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を2質量%含む水分散液のpHは11.4であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0054] [実施例4]

水酸化リチウムを0.43質量%含む $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ と、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ とを1:3の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.11質量%であった。また、 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を2質量%含む水分散液のpHは11.5であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0055] [実施例5]

水酸化リチウムを0.43質量%含む $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ と、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ とを1:3の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.11質量%であった。また、 $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を2質量%含む水分散液のpHは11.4であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0056] [実施例6]

水酸化リチウムを0.43質量%含む $\text{Li}_{1.03}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ と、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ とを1:3の質量比で混合し、正極活物

質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.11質量%であった。また $\text{Li}_{1.03}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を2質量%含む水分散液のpHは11.5であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0057] [比較例1]

水酸化リチウムを0.64質量%含む $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ と、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ とを1:3の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.16質量%であった。また、 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を2質量%含む水分散液のpHは11.7であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0058] [比較例2]

水酸化リチウムを1.30質量%含む $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ と、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ とを1:3の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.33質量%であった。また、 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を2質量%含む水分散液のpHは12.0であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0059] [比較例3]

水酸化リチウムを1.20質量%含む $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ と、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ とを1:3の質量比で混合し、さらに水酸化ナトリウムを正極活物質全体の0.10質量%となるように添加し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は1.30質量%であった。該正極活物質中の水酸化リチウムの含有量は0.30質量%であった。また、 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})$

O₂を2質量%含む水分散液のpHは12.0であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0060] [比較例4]

水酸化リチウムを0.64質量%含むLi_{0.98}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂と、Li_{1.03}Mn_{1.99}O₄とを1:3の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.16質量%であった。また、Li_{0.98}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂を2質量%含む水分散液のpHは11.6であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0061] [比較例5]

水酸化リチウムを0.64質量%含むLi_{1.03}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂と、Li_{1.03}Mn_{1.99}O₄とを1:3の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.16質量%であった。また、Li_{1.03}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂を2質量%含む水分散液のpHは11.8であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0062] [比較例6]

水酸化リチウムを0.80質量%含むLi_{1.01}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂と、Li_{1.03}Mn_{1.99}O₄とを1:4の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.16質量%であった。また、Li_{1.01}(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂を2質量%含む水分散液のpHは11.7であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0063] [比較例7]

水酸化リチウムを0.48質量%含む $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ と、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ とを1:2の質量比で混合し、正極活物質を調製した。なお、該正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量は0.16質量%であった。また、 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を2質量%含む水分散液のpHは11.6であった。該正極活物質を用いて正極を作製した以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0064] [比較例8]

添加剤として、MMDSの代わりにビニレンカーボネート（VC）を用いた以外は比較例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0065] [比較例9]

添加剤として、MMDSの代わりにフッ素化エチレンカーボネート（FEC）を用いた以外は比較例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0066] [比較例10]

負極活物質として、表面に皮膜が形成されていない黒鉛を用いた以外は比較例1と同様に負極を作製した。該負極を用いた以外は比較例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0067] [比較例11]

負極活物質として、黒鉛に対して10質量%のピッチからなる皮膜が形成された黒鉛を用いた以外は比較例1と同様に負極を作製した。該負極を用いた以外は比較例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価した。

[0068] 正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量の影響を確認するために、実施例1から4、並びに比較例1および2のサイクル試験の結果を図2に示す。アルカリ金属水酸化物の別途の添加の影響を確認するために、比較例2および3のサイクル試験の結果を図3に示す。式(1)で示される化合物のLi組成の影響を確認するために、比較例1、4および5のサイクル試験の結果を図4に、実施例4から6のサイクル試験の結果を図5にそれぞれ示す

。式（１）で示される化合物と式（２）で示される化合物との混合割合の影響を確認するために、比較例１、６および７のサイクル試験の結果を図６に示す。添加剤の種類の影響を確認するために、比較例１、８および９のサイクル試験の結果を図７に示す。黒鉛表面の皮膜量の影響を確認するために、比較例１、１０および１１のサイクル試験の結果を図８に示す。

[0069] [表1]

	正極物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量(質量%)	式(1)の化合物中のアルカリ金属水酸化物の含有量(質量%)	式(1)の化合物の2質量%水分散液のpH	式(1)の化合物／式(1)の化合物＋式(2)の化合物(質量%)	式(1)のLi組成	添加剤	黒鉛の皮膜量(質量%)
実施例1	0	0	10.8	25	1.01	MMDS	4
実施例2	0.07	0.29	11.2	25	1.01	MMDS	4
実施例3	0.09	0.36	11.4	25	1.01	MMDS	4
実施例4	0.11	0.43	11.5	25	1.01	MMDS	4
実施例5	0.11	0.43	11.4	25	0.98	MMDS	4
実施例6	0.11	0.43	11.5	25	1.03	MMDS	4
比較例1	0.16	0.64	11.7	25	1.01	MMDS	4
比較例2	0.33	1.30	12.0	25	1.01	MMDS	4
比較例3	1.30	1.20	12.0	25	1.01	MMDS	4
比較例4	0.16	0.64	11.6	25	0.98	MMDS	4
比較例5	0.16	0.64	11.8	25	1.03	MMDS	4
比較例6	0.16	0.80	11.7	20	1.01	MMDS	4
比較例7	0.16	0.48	11.6	33	1.01	MMDS	4
比較例8	0.16	0.64	11.7	25	1.01	VC	4
比較例9	0.16	0.64	11.7	25	1.01	FEC	4
比較例10	0.16	0.64	11.7	25	1.01	MMDS	0
比較例11	0.16	0.64	11.7	25	1.01	MMDS	10

[0070] この出願は、2014年2月20日に出願された日本出願特願2014-30511を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0071] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

請求の範囲

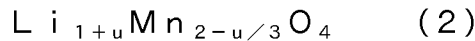
[請求項1]

下記式 (1)



(式 (1) において、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.70 \leq y \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.20$ 、 $0.00 \leq w \leq 0.10$ であり、 $y + z + w = 1$ である)

で示される化合物と、下記式 (2)



(式 (2) において、 $0 \leq u \leq 0.05$ である)

で示される化合物と、を含む正極活物質を含み、

前記正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量が0.15質量%以下であるリチウムイオン二次電池用正極。

[請求項2]

前記式 (1) で示される化合物に不純物として含まれるアルカリ金属水酸化物の含有量が0.45質量%以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極。

[請求項3]

前記アルカリ金属水酸化物が水酸化リチウムである請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用正極。

[請求項4]

前記式 (1) で示される化合物を2質量%含む水分散液のpHが11.0以上、11.5以下である請求項1から3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極。

[請求項5]

前記正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量が0.01質量%以上である請求項1から4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極。

[請求項6]

前記正極活物質中のアルカリ金属水酸化物の含有量が0.10質量%未満である請求項1から5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極。

[請求項7]

前記正極活物質中に含まれる前記式 (1) で示される化合物の質量が、前記正極活物質中に含まれる前記式 (1) で示される化合物と前

記式（２）で示される化合物の合計の質量に対し、５質量％以上、５０質量％以下である請求項１から６のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用正極。

[請求項８] バインダとしてポリフッ化ビニリデンを含む請求項１から７のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用正極。

[請求項９] 請求項１から８のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用正極と、負極とを備えるリチウムイオン二次電池。

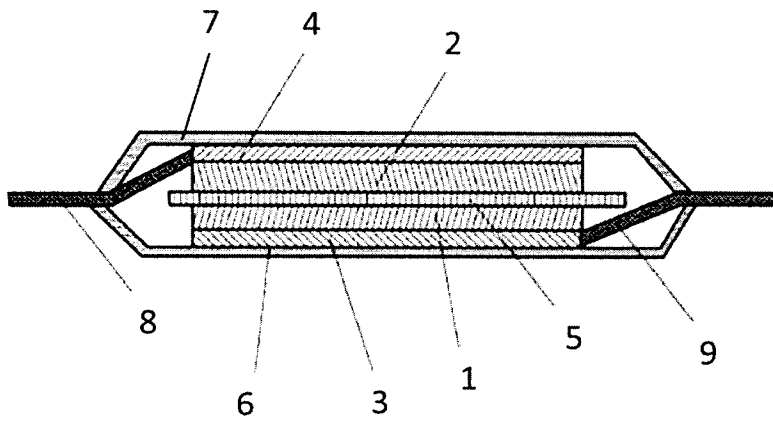
[請求項１０] 前記負極が、黒鉛を含む負極活物質を含む請求項９に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項１１] 前記黒鉛が表面に皮膜を備えない、または、前記黒鉛が表面に皮膜を備え、該皮膜の量が黒鉛に対して１０質量％未満である請求項１０に記載のリチウムイオン二次電池。

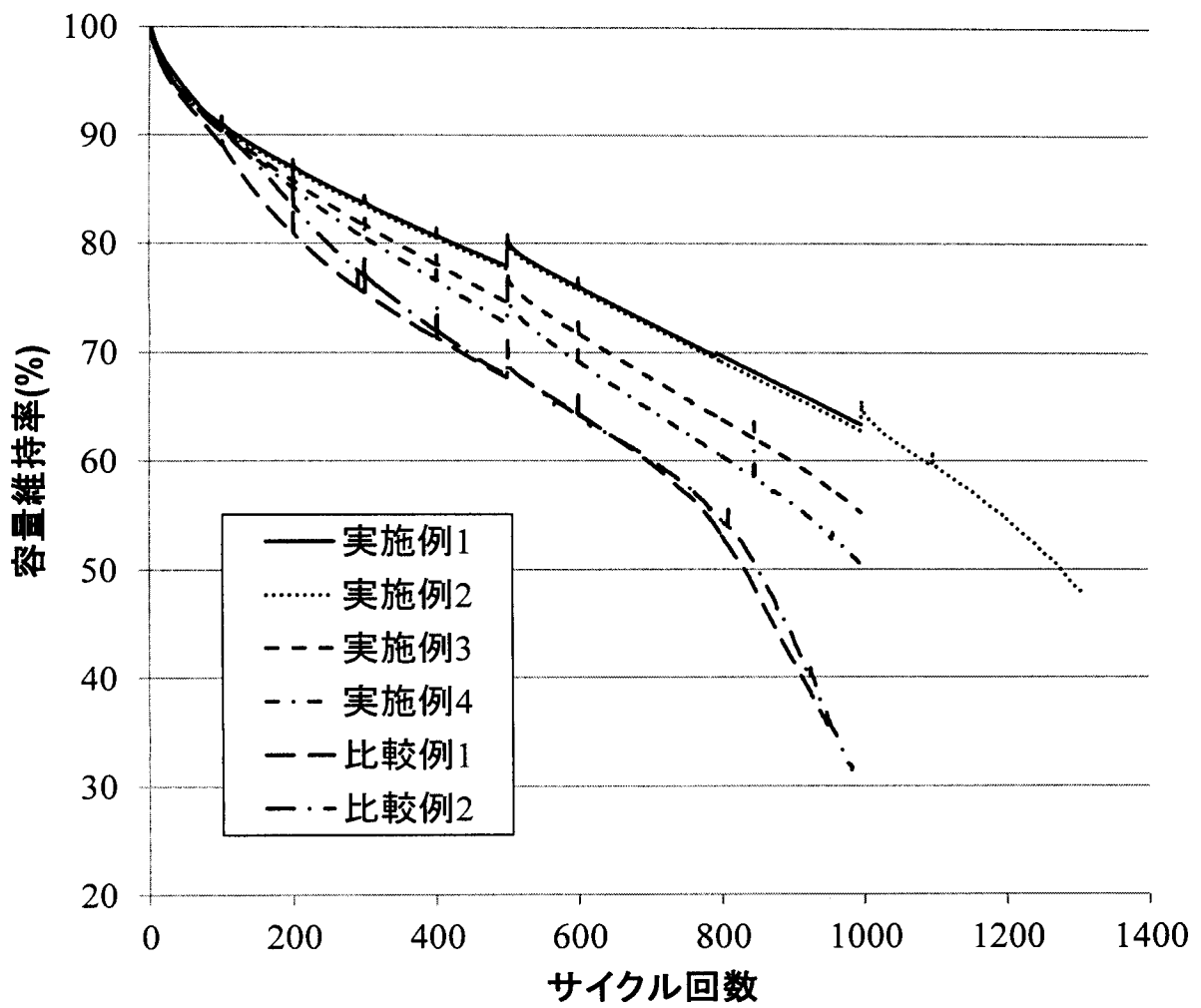
[請求項１２] 添加剤として、充放電により前記負極にルイス酸を有する皮膜を形成できる化合物を含む電解液を備える請求項９から１１のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項１３] $LiPF_6$ を含む電解液を備える請求項９から１２のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池。

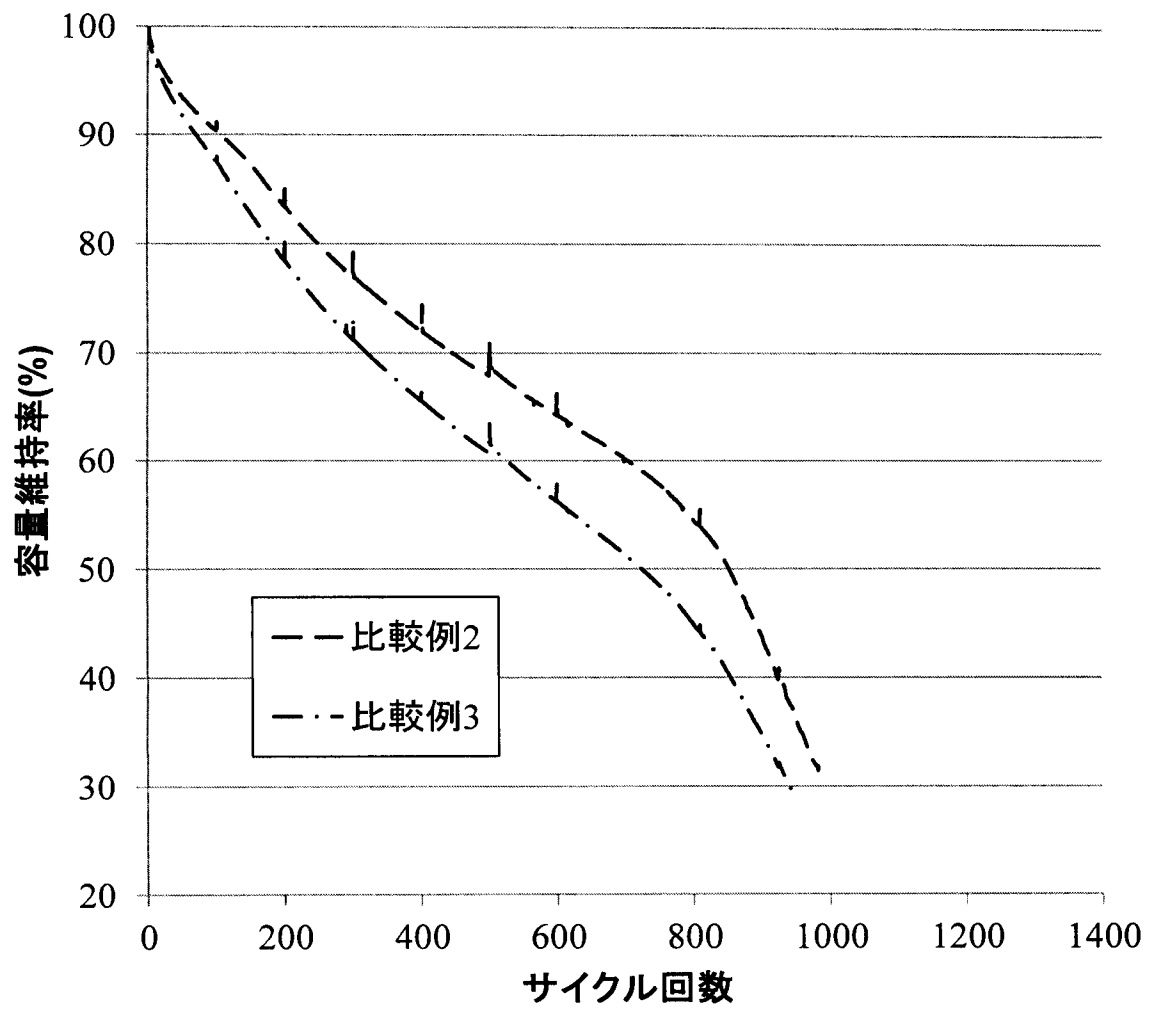
[図1]



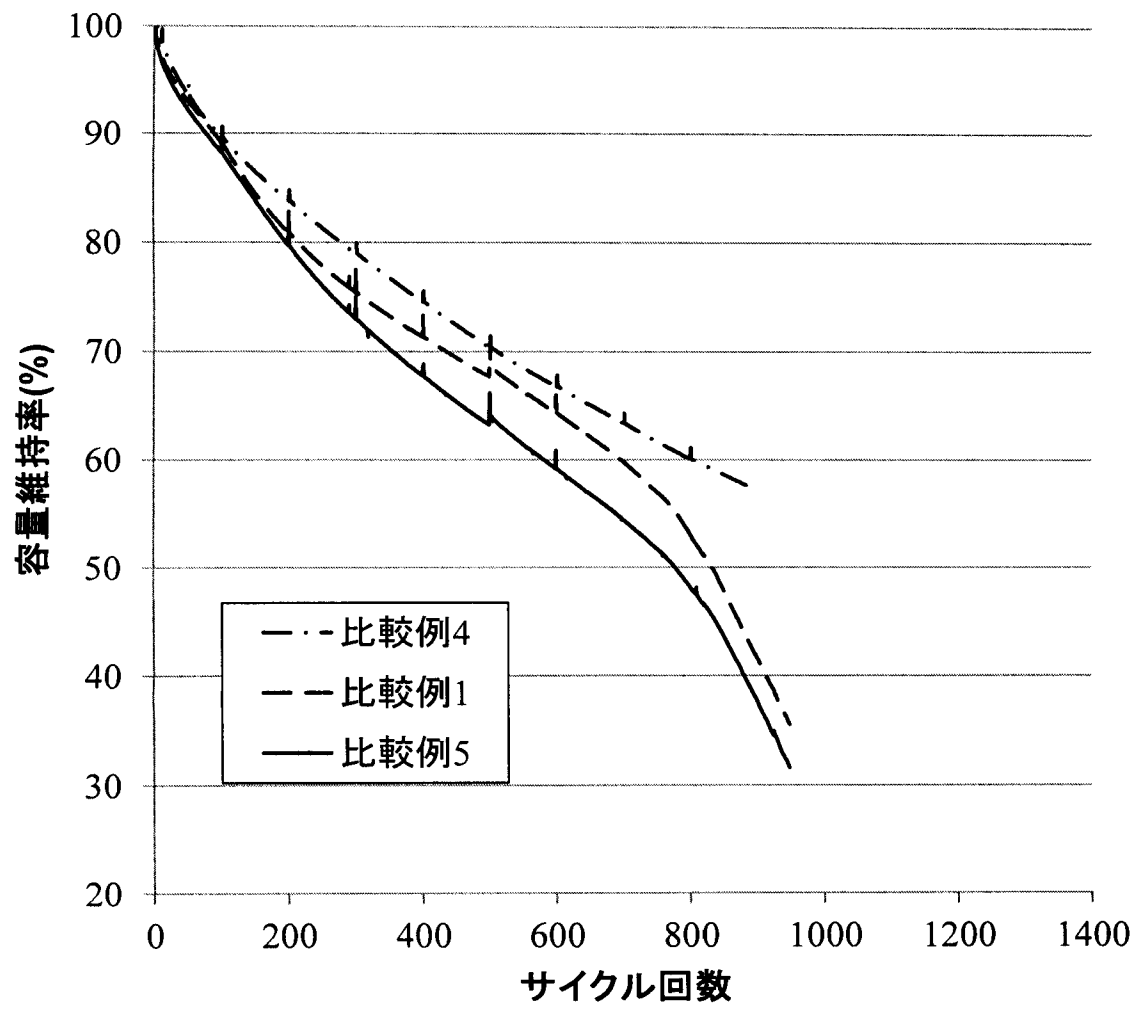
[図2]



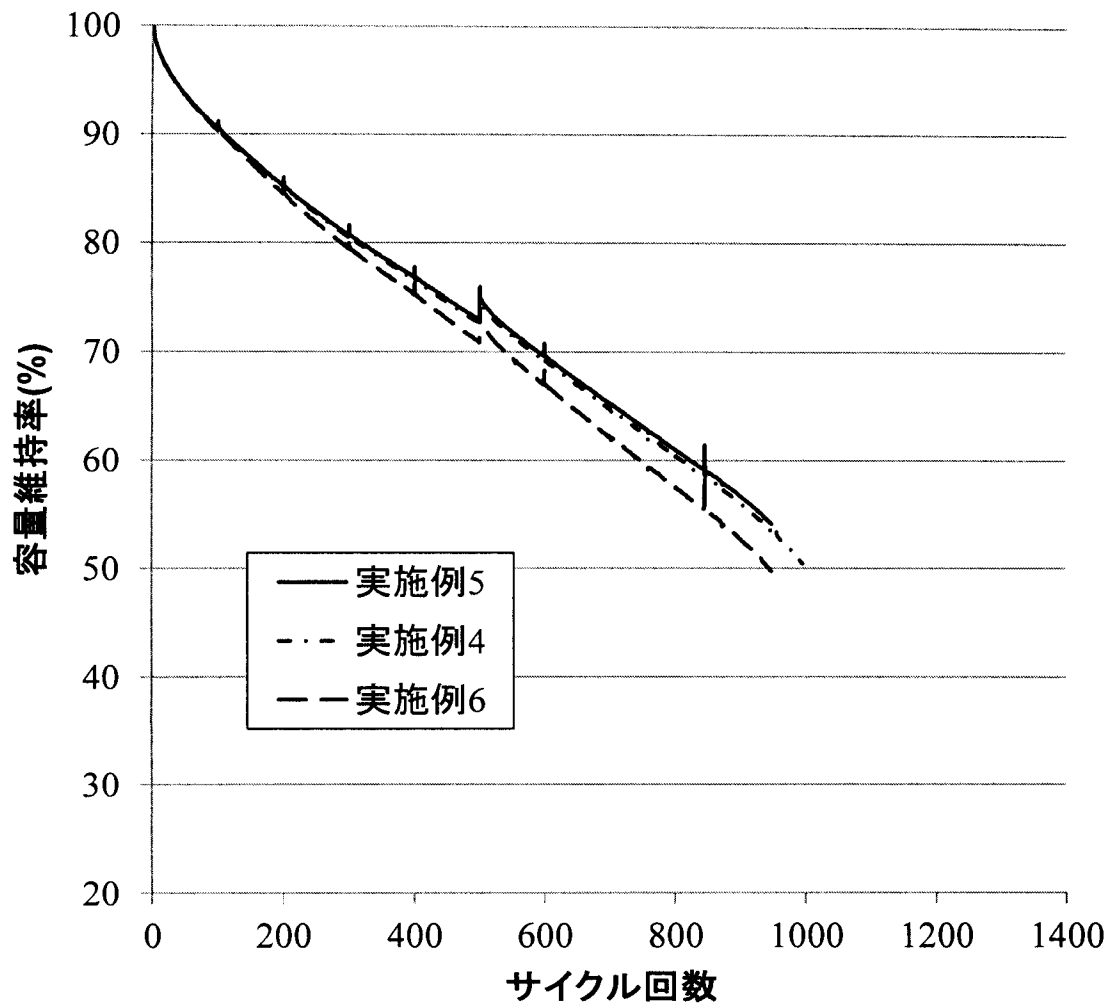
[図3]



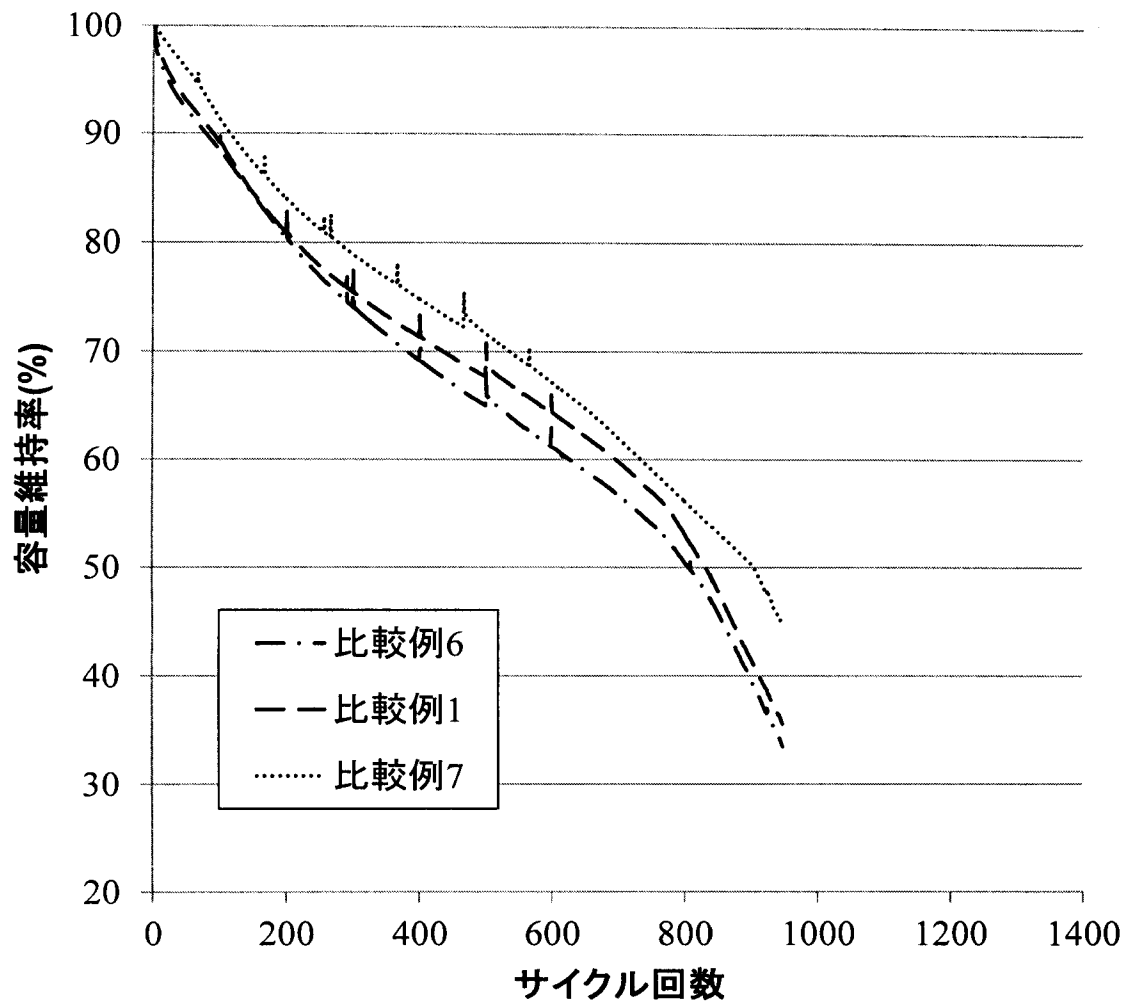
[図4]



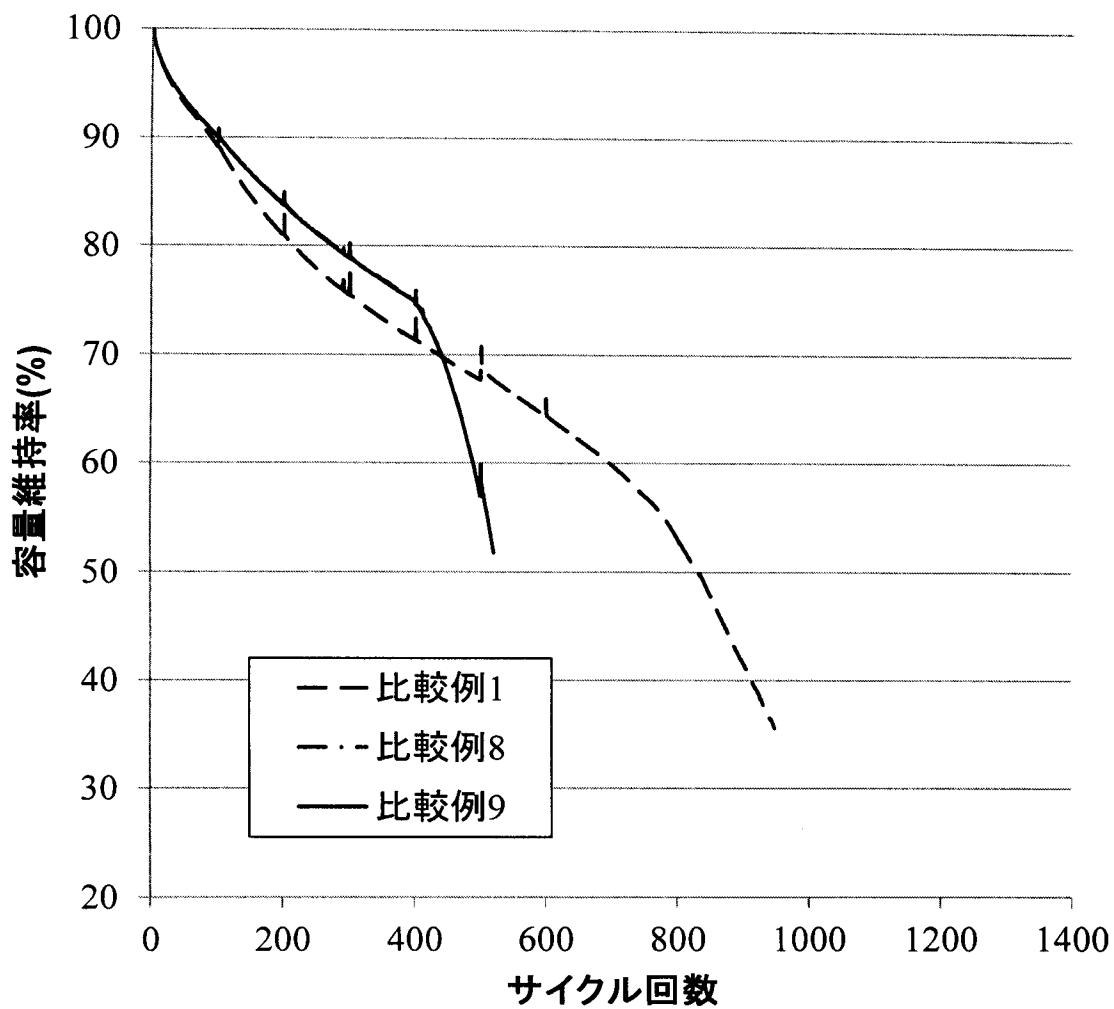
[図5]



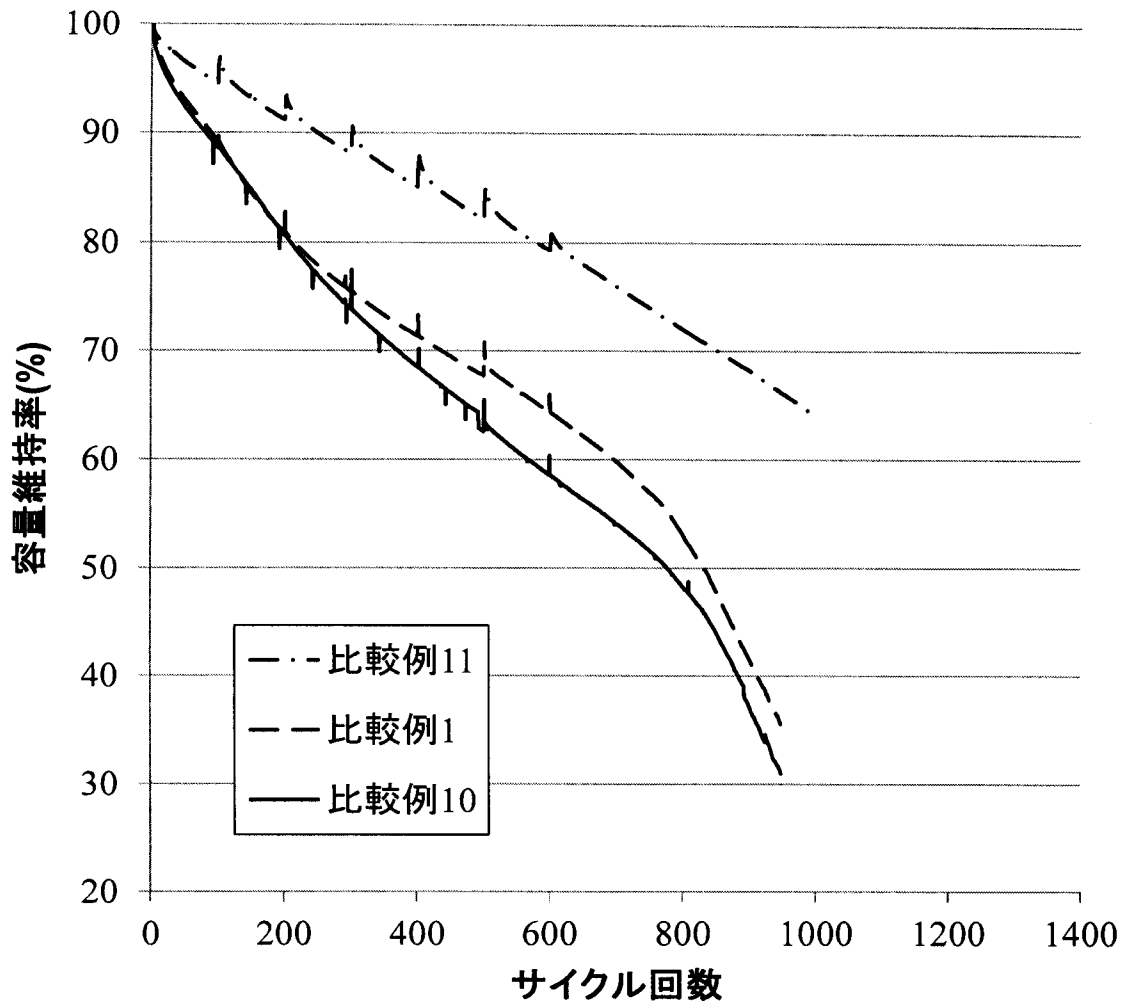
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/053179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/131(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M4/587*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0567*(2010.01)i, *H01M10/0568*(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)
H01M4/131, *H01M4/36*, *H01M4/505*, *H01M4/525*, *H01M4/587*, *H01M4/62*, *H01M10/052*, *H01M10/0567*, *H01M10/0568*

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 1996-2015
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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	JP 2007-080583 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-13
Y	JP 2002-319435 A (Sony Corp.), 31 October 2002 (31.10.2002), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-13
Y	JP 2010-155775 A (Toda Kogyo Corp.), 15 July 2010 (15.07.2010), paragraphs [0039], [0054], [0075], [0077] & US 2011/0281168 A1 & EP 2368851 A1 & WO 2010/064440 A1 & CN 102239118 A & KR 10-2011-0094023 A	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23 February 2015 (23.02.15)	Date of mailing of the international search report 03 March 2015 (03.03.15)
--	--

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/JP2015/053179

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-230898 A (Toda Kogyo Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), paragraphs [0039], [0085], [0087] & US 2014/0087262 A1 & EP 2698351 A1 & WO 2012/141258 A & WO 2012/141258 A1 & TW 201304259 A & CN 103459321 A & KR 10-2014-0016314 A	1-13
Y	JP 10-208728 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 07 August 1998 (07.08.1998), paragraphs [0012], [0028] (Family: none)	1-13
Y	JP 2000-003724 A (Ube Industries, Ltd.), 07 January 2000 (07.01.2000), paragraph [0017] & JP 2000-3725 A & JP 2006-114511 A & JP 2006-120651 A & US 6033809 A & CA 2245354 A & CA 2245354 A1	11-13

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M4/131, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/587, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0568</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015年													
<p>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）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-080583 A（日産自動車株式会社）2007.03.29, 全文, 図1（ファミリーなし）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2002-319435 A（ソニー株式会社）2002.10.31, 全文, 図1-2（ファミリーなし）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-155775 A（戸田工業株式会社）2010.07.15, 段落【0039】、【0054】、【0075】、【0077】 & US 2011/0281168 A1 & EP 2368851 A1 & WO 2010/064440 A1</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2007-080583 A（日産自動車株式会社）2007.03.29, 全文, 図1（ファミリーなし）	1-13	Y	JP 2002-319435 A（ソニー株式会社）2002.10.31, 全文, 図1-2（ファミリーなし）	1-13	Y	JP 2010-155775 A（戸田工業株式会社）2010.07.15, 段落【0039】、【0054】、【0075】、【0077】 & US 2011/0281168 A1 & EP 2368851 A1 & WO 2010/064440 A1	1-13
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	JP 2007-080583 A（日産自動車株式会社）2007.03.29, 全文, 図1（ファミリーなし）	1-13												
Y	JP 2002-319435 A（ソニー株式会社）2002.10.31, 全文, 図1-2（ファミリーなし）	1-13												
Y	JP 2010-155775 A（戸田工業株式会社）2010.07.15, 段落【0039】、【0054】、【0075】、【0077】 & US 2011/0281168 A1 & EP 2368851 A1 & WO 2010/064440 A1	1-13												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「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													
「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	「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													
「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）	「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													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「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>国際調査を完了した日</p> <p>23.02.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>03.03.2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>市川 篤</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>	<table border="1"> <tr> <td>4K</td> <td>9544</td> </tr> </table>	4K	9544										
4K	9544													

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
	& CN 102239118 A & KR 10-2011-0094023 A	
Y	JP 2012-230898 A (戸田工業株式会社) 2012. 11. 22, 段落【0039】、【0085】、【0087】 & US 2014/0087262 A1 & EP 2698351 A1 & WO 2012/141258 A & WO 2012/141258 A1 & TW 201304259 A & CN 103459321 A & KR 10-2014-0016314 A	1-13
Y	JP 10-208728 A (日本化学工業株式会社) 1998. 08. 07, 段落【0012】、【0028】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2000-003724 A (宇部興産株式会社) 2000. 01. 07, 段落【0017】 & JP 2000-3725 A & JP 2006-114511 A & JP 2006-120651 A & US 6033809 A & CA 2245354 A & CA 2245354 A1	11-13