

(21)申請案號：102103979

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl. : C01G53/04 (2006.01)

H01M10/052(2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2012/02/03 日本

2012-022002

(71)申請人：日產自動車股份有限公司 (日本) NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：燕木智裕 KABURAGI, TOMOHIRO (JP) ; 大澤康彦 OSAWA, YASUHIKO (JP) ;

伊藤淳史 ITO, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：4 共 43 頁

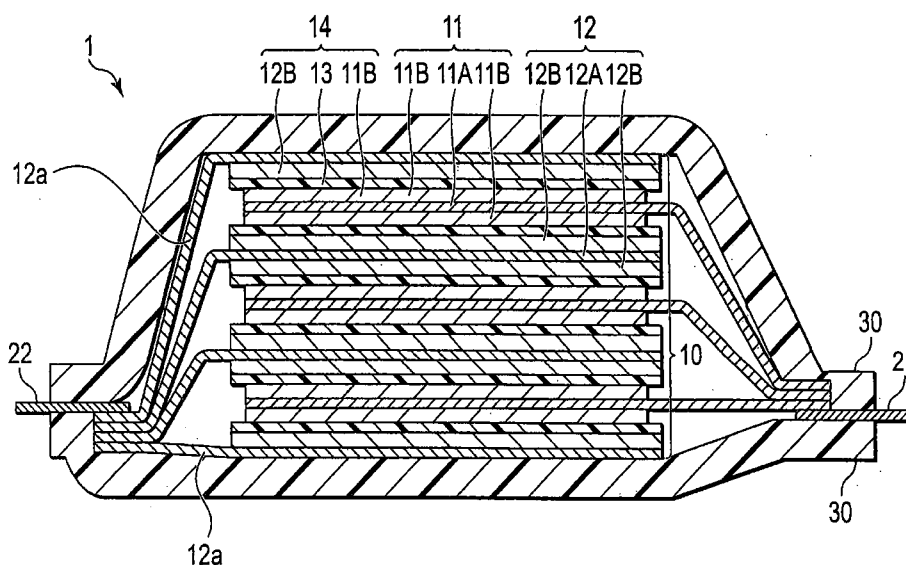
(54)名稱

含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物及鋰離子蓄電池

(57)摘要

本發明之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，其係包含以化學式(1)所示的化合物， $[Li_{1.5}Ni_aCo_bMn_c[Li]_d]O_3$ (式中， a 、 b 、 c 及 d 為滿足 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a+b+c+d=1.5$ 之關係)。將如此般的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物適用於鋰離子蓄電池時，可降低該電池之滯後量並實現高的能量效率，同時使成為具有優異的放電容量者。

圖 4



1：鋰離子蓄電池

10：電池元件

11：正極

11A：正極集電體

11B：正極活性物質層

12：負極

12a：負極集電體

12A：負極集電體

12B：負極活性物質層

13：電解質層

14：單電池層

21：正極引線

22：負極引線

30：外包裝體

(21)申請案號：102103979

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl. : C01G53/04 (2006.01)

H01M10/052(2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2012/02/03 日本

2012-022002

(71)申請人：日產自動車股份有限公司 (日本) NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：燕木智裕 KABURAGI, TOMOHIRO (JP) ; 大澤康彦 OSAWA, YASUHIKO (JP) ;

伊藤淳史 ITO, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：4 共 43 頁

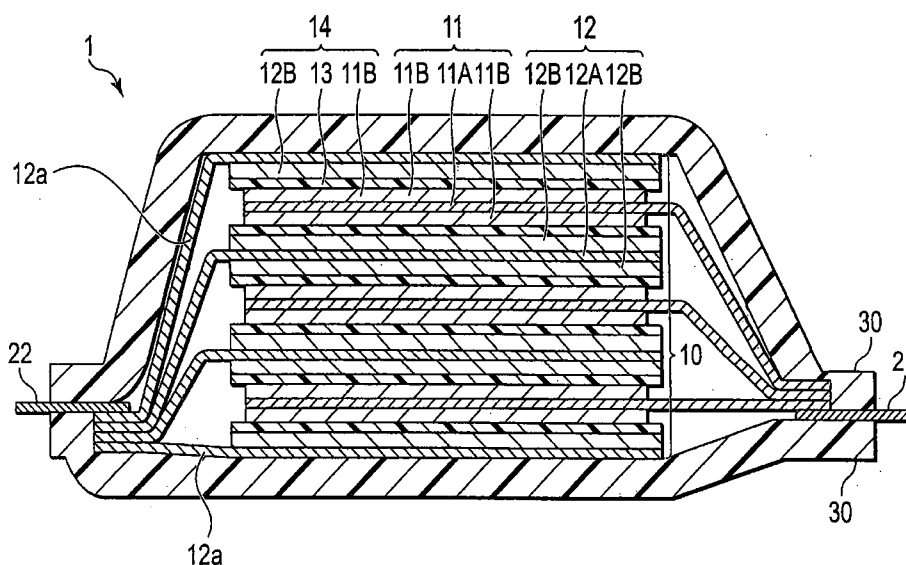
(54)名稱

含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物及鋰離子蓄電池

(57)摘要

本發明之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，其係包含以化學式(1)所示的化合物， $[Li_{1.5}Ni_aCo_bMn_c[Li]_d]O_3$ (式中， a 、 b 、 c 及 d 為滿足 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a+b+c+d=1.5$ 之關係)。將如此般的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物適用於鋰離子蓄電池時，可降低該電池之滯後量並實現高的能量效率，同時使成為具有優異的放電容量者。

圖 4



1：鋰離子蓄電池

10：電池元件

11：正極

11A：正極集電體

11B：正極活性物質層

12：負極

12a：負極集電體

12A：負極集電體

12B：負極活性物質層

13：電解質層

14：單電池層

21：正極引線

22：負極引線

30：外包裝體

發明摘要

※申請案號：102103979

※申請日：102年02月01日

※IPC分類：

C01G 53/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

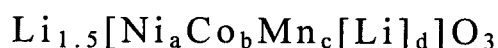
【發明名稱】(中文/英文)

含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物及鋰離子蓄電池

【中文】

本發明之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，其係包含以化學式(1)所示的化合物，

[化 1]



(式中，a、b、c 及 d 為滿足 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 之關係)。將如此般的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物適用於鋰離子蓄電池時，可降低該電池之滯後量並實現高的能量效率，同時使成為具有優異的放電容量者。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(4)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1：鋰離子蓄電池
- 10：電池元件
- 11：正極
- 11A：正極集電體
- 11B：正極活性物質層
- 12：負極
- 12A：負極集電體
- 12B：負極活性物質層
- 12a：負極集電體
- 13：電解質層
- 14：單電池層
- 21：正極引線
- 22：負極引線
- 30：外包裝體

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物及鋰離子蓄電池

【技術領域】

[0001] 本發明為關於含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物。又，本發明為關於將該含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物適用的鋰離子蓄電池。

【先前技術】

[0002] 近年，為對應大氣污染或地球暖化而期盼著二氧化碳排放量之降低。在汽車業界，對於藉由電動汽車（EV）或油電混合汽車（HEV）之導入來降低二氧化碳之排放量被受期待。因此，作為此等之實用化之關鍵因素之馬達驅動用蓄電池等之開發，正如火如荼地進行著。

[0003] 作為馬達驅動用蓄電池，具有高的理論能量之鋰離子蓄電池受到矚目，現在正急速地進行開發中。鋰離子蓄電池，一般為具有正極、負極及位於此等之間之電解質為收藏於電池外殼（case）中之構成。上述正極為將包含正極活性物質的正極用漿料塗佈並形成於集電體之表面。又，上述負極為將包含負極活性物質的負極用漿料塗佈並形成於負極集電體之表面。

[0004] 為了使鋰離子蓄電池之容量特性、輸出特性

等提昇，各活性物質之選定極為重要。

[0005] 專利文獻 1 中已提案有一種電池，其係使用含有以化學式： $\text{Li}_{1+a}[\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Ni}_{(1-b-c)}]_{(1-a)}\text{O}_{(2-d)}$ 所示的鋰複合氧化物之正極活性物質。尚，上述化學式中， a 、 b 、 c 及 d 係分別設定為滿足 $0 < a < 0.25$ 、 $0.5 \leq b < 0.7$ 、 $0 \leq c < (1-b)$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ 。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1] 日本特開 2007-220630 號公報

【發明內容】

[發明概要]

[0007] 然而，使用專利文獻 1 的上述正極活性物質之鋰離子蓄電池時，會產生滯後（hysteresis）現象等而具有問題點。所謂的滯後現象，係充電時的開路電壓（OCV）曲線與放電時的開路電壓曲線之差異變大之現象。當顯示該差異程度之滯後量越大時，能量效率越具有變低之傾向。

[0008] 本發明為有鑑於如此般以往技術所具有之課題。然後，本發明之其目的為提供一種具有低的滯後量及高的放電容量之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，以及提供使用前述本發明過渡金屬氧化物之鋰離子蓄電池。

[0009] 關於本發明之樣態的含有固溶體鋰之過渡金

屬氧化物，其特徵係具有以化學式（1）所示的化合物，

[化 1]



（式中， a 、 b 、 c 及 d 為滿足 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 之關係）。

[0010] 又，關於本發明之樣態的鋰離子蓄電池，其係使用上述樣態之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物者。

【圖式簡單說明】

[0011]

[圖 1]圖 1（A）示為鋰量與滯後量之關係曲線圖。圖 1（B）示為鋰量與放電容量之關係曲線圖。

[圖 2]圖 2（A）示為鈷量與滯後量之關係曲線圖。圖 2（B）示為鈷量與放電容量之關係曲線圖。

[圖 3]圖 3（A）示為鎳量與滯後量之關係曲線圖。圖 3（B）示為鎳量與放電容量之關係曲線圖。

[圖 4]圖 4 示為本發明之一實施形態相關的鋰離子蓄電池之一例之概略斷面圖。

【實施方式】

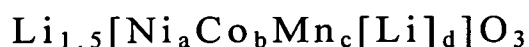
[0012] 以下對於本發明之一實施形態相關的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物及鋰離子蓄電池進行詳細說明。

[0013]

〔含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物〕

首先，對於本發明之一實施形態相關的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物進行詳細說明。本形態之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，其係包含以下述化學式（1）所示的化合物，

[化 1]



上述化學式（1）中，Li 示為鋰，Ni 示為鎳，Co 示為鈷，Mn 示為錳，O 示為氧。又，a、b、c 及 d 為滿足 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 之關係。

[0014] 如上述般的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，在作為鋰離子蓄電池之正極活性物質使用時，可降低所適用的電池之滯後量，並實現高的能量效率。更，可確保所適用的電池中高的放電容量。即，適合使用於作為鋰離子蓄電池之正極活性物質之用途。因此，可適合利用作為車輛之驅動電源用或補助電源用之鋰離子蓄電池。此外，亦可充分地適用於家庭用或攜帶機器用之鋰離子蓄電池。

[0015] 尚，上述化學式（1）中的各參數 a、b、c 及 d 之值，可藉由例如使用 X 射線繞射法之組成分析而予以特定。

[0016] 本說明書中所謂的「高的放電容量」，可例如以如下述般之方式來進行定量性評價。首先，準備使用

作用極（其係使用含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物作為正極活性物質者）與對極（其係包含鋰金屬、鋰合金或石墨等負極活性物質者）所構成的鋰離子蓄電池。以 $0.1C$ 速率進行定電流充電，至此鋰離子蓄電池之最高電壓成為 $4.5V$ 為止，接著，以 $0.1C$ 速率進行定電流放電，至同電池之最低電壓成為 $2.0V$ 為止。當此時所測定的初期放電容量為 $200mAh/g$ 以上時，可評價電池之放電容量為充分高者。

[0017] 又，本說明書中所謂的「低的滯後量」，可例如以下述般之方式而求得。首先，準備使用作用極（其係使用含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物作為正極活性物質者）與對極（其係包含鋰金屬、鋰合金或石墨等負極活性物質者）所構成的鋰離子蓄電池。以 $0.1C$ 速率進行定電流充電，至此鋰離子蓄電池之最高電壓成為 $4.5V$ 為止，接著，以 $0.1C$ 速率進行定電流放電，至同電池之最低電壓成為 $2.0V$ 為止。在此，可將上述電池在具有 $100mAh/g$ 之容量之狀態時，充電電壓及放電電壓之差分（difference）為 $0.25V$ 以下之情形，評價為電池之滯後量為充分低者。除了上述之外，亦可例如以如下述之方式來進行評價。即，使用與上述為相同的鋰離子蓄電池，並以定電流進行充放電操作。然後，可將該電池之充電率（SOC）為 40% 之狀態時，充電電壓及放電電壓之差分為 $0.25V$ 以下之情形，評價為電池之滯後量為充分低者。

[0018] 化學式（1）中，當 a 、 b 、 c 及 d 為不滿足

$0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 之關係時，無法得到本發明所希望之效果。即，若為如斯般之化合物時，無法成為具有低的滯後量及高的放電容量之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物。例如，化學式（1）中，當 a 未滿 0.39 時，滯後量會變得較 $0.25V$ 為高，無法稱為充分低之值。又，當 a 為 0.75 以上時，固溶體之結構無法安定化。其次，化學式（1）中，當 b 超過 0.18 時，滯後量會變得較 $0.25V$ 為高，無法稱為充分低之值。更，化學式（1）中，當 c 為 0 或為 1.0 以上時，固溶體之結構無法安定化。又，化學式（1）中，當 d 超過 0.25 時，滯後量會變得較 $0.25V$ 為高，無法稱為充分低之值。當 d 未滿 0.05 時，放電容量會變得較 $200mAh/g$ 為低，放電容量無法稱為充分高者。

[0019] 關於滿足上述參數 a 之適合之範圍，可進而說明如下。就使成為 $0.2V$ 以下之低滯後量之觀點而言， a 較佳為 0.42 以上。又，就使成為 $0.15V$ 以下之更低滯後量之觀點而言， a 較佳為 0.48 以上且 0.53 以下。

[0020] 關於滿足上述參數 b 之適合之範圍，可進而說明如下。就使成為 $0.2V$ 以下之低滯後量之觀點而言， b 較佳為 0.11 以下。又，就使成為 $0.15V$ 以下之更低滯後量之觀點而言， b 較佳為 0.02 以上且 0.07 以下。

[0021] 關於滿足上述參數 d 之適合之範圍，可進而說明如下。就使成為 $0.2V$ 以下之低滯後量之觀點而言， d 較佳為 0.23 以下。又，就使成為 $220mA/g$ 以上的高放電

容量之觀點而言， d 較佳為 0.05 以上。

[0022] 尚，關於上述 a 、 b 及 d 之適合之範圍，不論何種情形皆須滿足 $a + b + c + d = 1.5$ 之關係。圖 1 (A) 示為，表示化學式 (1) 中以 [Li] 所示的鋰量之 d 與滯後量之關係；圖 1 (B) 示為，表示鋰量之 d 與放電容量之關係。圖 2 (A) 示為，表示鈷量之 b 與滯後量之關係；圖 2 (B) 示為，表示鈷量之 b 與放電容量之關係。圖 3 (A) 示為，表示鎳量之 a 與滯後量之關係；圖 3 (B) 示為，表示鎳量之 a 與放電容量之關係。以上內容之更詳細之說明，係如下述。

[0023] 關於化學式 (1) 中的 a 、 b 、 c 及 d ，較佳為滿足 $0.42 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.23$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 。如上述般地控制時，可更降低滯後量。

[0024] 關於化學式 (1) 中的 a 、 b 、 c 及 d ，更佳為滿足 $0.42 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.11$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.23$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 。如上述般地控制時，可降低滯後量且更提高放電容量。

[0025] 關於化學式 (1) 中的 a 、 b 、 c 及 d ，又更佳為滿足 $0.42 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.11$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.10 \leq d \leq 0.23$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 。如上述般地控制時，可又更降低滯後量。

[0026] 關於化學式 (1) 中的 a 、 b 、 c 及 d ，最佳為滿足 $0.48 \leq a < 0.53$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.07$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.10 \leq$

$d \leq 0.23$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 。如上述般地控制時，可最降低滯後量。

[0027] 如同上述，使用本形態之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物作為鋰離子蓄電池之正極活性物質時，可降低所適用的電池之滯後量，並實現高的能量效率。更，可確保所適用的電池中高的放電容量。因此，可稱得上特別適合作為鋰離子蓄電池之用途。因此，可更適合利用作為車輛之驅動電源用或補助電源用之鋰離子蓄電池。此外，亦可充分地適用於家庭用或攜帶機器用之鋰離子蓄電池。

[0028]

〔含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物之製造方法〕

接著，列舉若干例子來對於本發明之一實施形態相關的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物之製造方法進行詳細說明。

[0029] 首先，關於本形態之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物之製造方法，可例如以下述般之方式而得到含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物。首先，將包含硫酸鹽或硝酸鹽等之鋰化合物、鎳化合物、鈷化合物及錳化合物之原料混合以得到混合物。其次，將所得到的混合物於惰性氣體氣氛下以 800°C 以上且 1000°C 以下進行 6 小時以上且 24 小時以下之煅燒，可得到所希望的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物。

[0030] 又，作為用來得到含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物之其他例，可例如下述般之方式。首先，將

包含硫酸鹽或硝酸鹽等之鋰化合物、鎳化合物、鈷化合物及錳化合物之原料混合以得到混合物。其次，將所得到的混合物以 800°C 以上且 1000°C 以下進行 6 小時以上且 24 小時以下之煅燒，得到煅燒物。之後，將所得到的煅燒物於惰性氣體氣氛下以 600°C 以上且 800°C 以下來進行熱處理，可得到所希望的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物。

[0031] 藉由上述方法等而得到以化學式 (1) 所示的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物後，可藉由將上述前驅物進行氧化處理而得到本形態之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物。作為上述氧化處理，可列舉例如 (1) 於指定電位範圍之充電或充放電（電化學前處理、充放電前處理），(2) 使用對應於充電之氧化劑之氧化，(3) 使用氧化還原媒子（redox mediator）之氧化等。在此，上述 (1) 於指定電位範圍之充電或充放電，詳細指為：「從最初開始即以不會引起含有鋰之過渡金屬氧化物之結晶結構大幅度轉變之低電位領域，並由此低電位領域來進行充電或充放電」之意。又，作為在上述 (2) 使用的氧化劑，可列舉例如溴、氯等之鹵素。例如，基於上述 (1)，可將本形態之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物之製造方法設定如下述之方式。首先，使用以如上述般之方式所得到的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物，以得到作用極。其次，使用所得到的作用極並進行於指定電位範圍之充電或充放電，可得到所希望的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化

物。

[0032] 在此，對於含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物之製造方法之一例，進行更具體之說明。首先，含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物之製造方法，例如可適當地利用在作為以往的鋰離子蓄電池之正極活性物質所使用的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物之製作方法。即，首先，調製硫酸鎳、硫酸鈷及硫酸錳之 2mol/L 之水溶液。接著，秤量此等之指定量後調製混合溶液。之後，以磁攪拌器一邊攪拌混合溶液，一邊將氨水滴入於混合溶液中，直到成為 pH7 為止。更，滴下 2mol/L 的碳酸鈉水溶液，使鎳-鈷-錳的複合碳酸鹽沈澱。其次，將所得到的沈澱物吸引過濾後水洗，並以指定的溫度、時間進行乾燥。關於指定的乾燥條件，可例如設定以 120℃、5 小時左右。更，將所得到的乾燥物以指定的溫度、時間進行暫時煅燒。關於指定的暫時煅燒條件，可例如設定以 500℃、5 小時左右。對此以指定的莫耳比添加氫氧化鋰，並以自動研鉢來進行指定時間之混合。此時，可例如設定為以花費 30 分鐘左右來進行混合。更，以指定的溫度、時間來進行主要煅燒。作為主要煅燒之條件，可例如設定以 900℃、12 小時左右。之後，藉由以指定的氣氛、溫度、時間來進行熱處理，可得到所希望的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物。作為熱處理之條件，可例如設定為於氮氣氛下，以 600℃ 進行 12 小時。尚，藉由以指定的氣氛、溫度、時間之煅燒來取代主要煅燒及其之後的熱處

理，亦可得到相同的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物。作為指定的煅燒條件，可例如設定為於氮氣氛下，以 900℃ 進行 12 小時。

[0033] 接著，對於含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物之製造方法之一例更具體予以說明。首先，使用以如上述之方式所得到的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物，而得到作用極。其次，使用所得到的作用極，並使指定電位範圍之最高電位，以對於使用鋰金屬或鋰合金、石墨等負極活性物質之對極為成為 4.3V 以上且未滿 4.8V 之方式來進行充電或充放電。如此般之操作，可得到所希望的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物。

[0034]

〔鋰離子蓄電池〕

接著，對於本發明之一實施形態相關的鋰離子蓄電池，一邊參考圖面一邊進行詳細說明。尚，以下實施形態所引用之圖面之尺寸比率，基於說明上之權宜而有所誇大，與實際之比率有差異之情形。

[0035] 本形態之鋰離子蓄電池，可例如設定如圖 4 所示般之構成。尚，如此般的鋰離子蓄電池亦被稱為層合型鋰離子蓄電池。

[0036] 如圖 4 所示般，本形態之鋰離子蓄電池 1 為具有如下述之構成，即，安裝有正極引線 21 及負極引線 22 之電池元件 10 為封裝於以層合薄膜所形成的外包裝體 30 之內部。然後，本形態中，正極引線 21 及負極引線 22

爲自外包裝體 30 之內部朝向外外部並以相反方向所導出。尚，雖然未有圖示，但正極引線及負極引線亦可自外包裝體之內部朝向外外部並以相同之方向所導出之構成。又，如此般的正極引線 21 及負極引線 22，可利用例如超音波銲接或電阻銲接等而安裝於後述的正極集電體 11A 及負極集電體 12A。

[0037] 正極引線 21 及負極引線 22，可藉由例如鋁（Al）或銅（Cu）、鈦（Ti）、鎳（Ni）、此等之合金、不銹鋼（SUS）等之金屬材料所構成。然而，並不限定於此等，亦可使用在作爲鋰離子蓄電池用引線中所使用的以往習知材料。

[0038] 尚，正極引線 21 及負極引線 22 可使用相同材質者，亦可使用相異材質者。又，如本形態般，亦可將另行準備的引線連接至後述的正極集電體 11A 及負極集電體 12A，或亦可將後述的各正極集電體 11A 及各負極集電體 12A 分別藉由延長來形成引線。雖然未有圖示，自外包裝體取出之部分的正極引線及負極引線較佳爲藉由耐熱絕緣性之熱收縮導管等予以被覆。如此般之操作時，可防止接觸於周邊機器或配線等所產生的漏電等之不良狀況，可防止對於例如汽車零件，特別是電子機器等造成不良影響。

[0039] 又，雖然未有圖示，就使電流取出於電池外部爲目的，亦可使用集電板。集電板爲以電性連接於集電體或引線，並使取出於電池之外包裝材之層合薄膜之外

部。構成集電板之材料未特別限定，可使用以往在作為鋰離子蓄電池用集電板所使用的習知高導電性材料。作為集電板之構成材料，較佳例如鋁（Al）、銅（Cu）、鈦（Ti）、鎳（Ni）、此等之合金、不銹鋼（SUS）等之金屬材料，此等之中，就輕量、耐蝕性、高導電性之觀點而言，更佳為鋁（Al）、銅（Cu）等。尚，正極集電板與負極集電板可使用相同之材質，亦可使用相異之材質。

[0040] 外包裝體 30，就例如小型化、輕量化之觀點而言，較佳為使用薄膜狀之外包裝材所形成者。但，並不限定於此，可使用以往鋰離子蓄電池用外包裝體所使用的習知材料。即，金屬罐外殼亦可適用。

[0041] 作為上述外包裝材，可列舉例如導熱性為優異的高分子-金屬複合層合薄膜。更具體而言，可適合使用以下述般的外包裝材所形成的外包裝體，前述外包裝材係依序將作為熱壓著層的聚丙烯、作為金屬層的鋁、作為外部保護層的尼龍層合，所構成的 3 層結構的層合薄膜之外包裝材。採用如此般的材料時，就可發揮高輸出或優異的冷卻性能，並適合利用於電動汽車、油電混合電動汽車之大型機器用電池之觀點而言，故宜。

[0042] 尚，外包裝體 30，亦可藉由例如不具有金屬材料之層合薄膜、聚丙烯等之高分子薄膜或金屬薄膜等來取代上述層合薄膜而構成。

[0043] 在此，外包裝體 30 之一般構成，能以外部保護層/金屬層/熱壓著層之層合結構來表示。但，外部保護

層及熱壓著層亦有使用複數層構成之情形。尚，作為金屬層，只要是具有作為耐透濕性之障壁膜之機能即足夠，不僅只限於鋁箔，亦可使用不銹鋼箔、鎳箔、已施予鍍敷之鐵箔等。此等之中，可適合使用薄、輕量且加工性優異的鋁箔。

[0044] 外包裝體 30，將可使用之構成例以「外部保護層/金屬層/熱壓著層」之形式列舉時，如下述。即，可舉例如尼龍/鋁/無延伸聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯/鋁/無延伸聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯/鋁/聚對苯二甲酸乙二酯/無延伸聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯/尼龍/鋁/無延伸聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯/尼龍/鋁/尼龍/無延伸聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯/尼龍/鋁/尼龍/聚乙烯、尼龍/聚乙烯/鋁/直鏈狀低密度聚乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯/聚乙烯/鋁/聚對苯二甲酸乙二酯/低密度聚乙烯、及聚對苯二甲酸乙二酯/尼龍/鋁/低密度聚乙烯/無延伸聚丙烯等。

[0045] 如圖 4 所示般，電池元件 10 為具有如下述之構成，其係將正極集電體 11A 之雙側主面上為形成有正極活性物質層 11B 之正極 11、電解質層 13、與負極集電體 12A 之雙側主面上為形成有負極活性物質層 12B 之負極 12 予以複數層合者。此時，正極活性物質層 11B（其係形成於一正極 11 之正極集電體 11A 之單側主面上）為透過電解質層 13 而與鄰接於前述正極 11 之負極活性物質層 12B（其係形成於一負極 12 之負極集電體 12A 之單側主面上）相對。如此般地，依序複數層合有正極 11、電解

質層 13、負極 12。

[0046] 如上述般，鄰接的正極活性物質層 11B、電解質層 13 及負極活性物質層 12B 為構成 1 個單電池層 14。即，本形態之鋰離子蓄電池 1 為藉由層合複數個單電池層 14，而成為具有電性並連連接之構成。尚，正極 11 及負極 12 可為各集電體之僅一側之主面上形成有各活性物質層者。本形態中，例如，位於電池元件 10 之最外層之負極集電體 12a，可僅於單面形成負極活性物質層 12B。

[0047] 又，雖然未有圖示，亦可於單電池層 14 之外周圍設置有用來使鄰接的正極集電體 11A 或負極集電體 12A 間絕緣之絕緣層。如此般的絕緣層，較佳為藉由能保持電解質層等中所包含的電解質，且能防止電解質漏液之材料所形成者。具體而言，可使用聚丙烯（PP）、聚乙烯（PE）、聚胺基甲酸酯（PUR）、聚醯胺系樹脂（PA）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚苯乙烯（PS）等之泛用塑膠或熱可塑烯烴橡膠等。又，亦可使用聚矽氧橡膠。

[0048] 正極集電體 11A 及負極集電體 12A 為由導電性材料所構成。集電體之大小可因應電池之使用用途而予以決定。例如，只要是使用於要求高能量密度之大型電池者，即使用面積為大的集電體。關於集電體之厚度亦未特別限制。集電體之厚度，通常為 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 左右。關於集電體之形狀亦未特別限制。如圖 4 所示的電池元件 10

時，除了集電箔以外，亦可使用展開格網（expand grid）等之網目形狀等。尚，使負極活性物質之一例的薄膜合金藉由濺鍍法等而直接形成於負極集電體 12A 上時，宜為使用集電箔。

[0049] 構成集電體之材料未特別限制。例如，可採用於金屬或導電性高分子材料，或於非導電性高分子材料中添加導電性填充劑之樹脂。具體而言，作為金屬可舉例如鋁（Al）、鎳（Ni）、鐵（Fe）、不銹鋼（SUS）、鈦（Ti）、銅（Cu）等。此等之外，較佳為使用鎳（Ni）與鋁（Al）之覆蓋材、銅（Cu）與鋁（Al）之覆蓋材、或組合此等金屬之鍍敷材等。又，亦可為於金屬表面被覆鋁（Al）之箔。其中，從電子傳導性或電池作動電位等之觀點而言，較佳為鋁（Al）、不銹鋼（SUS）、銅（Cu）、鎳（Ni）。

[0050] 又，作為導電性高分子材料，列舉例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚對苯、聚伸苯基伸乙烯基、聚丙烯腈、聚噁二唑等。如此般的導電性高分子材料係即使不添加導電性填充劑，亦具有充分之導電性，故在製造步驟之容易化或集電體之輕量化之點為有利。

[0051] 作為非導電性高分子材料，列舉例如高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）等之聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚醚腈（PEN）、聚醯亞胺（PI）、聚醯胺醯亞胺（PAI）、聚醯胺（PA）、聚四氟乙烯（PTFE）、苯乙

烯-丁二烯橡膠（SBR）、聚丙烯腈（PAN）、聚甲基丙烯酸酯（PMA）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚氯乙烯（PVC）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚苯乙烯（PS）等。如此般的非導電性高分子材料係具有優異的耐電位性或耐溶劑性。

[0052] 上述導電性高分子材料或非導電性高分子材料中可因應所需而添加導電性填充劑。尤其，成為集電體之基材之樹脂為僅由非導電性高分子所構成時，為了賦予樹脂導電性，可使用導電性填充劑。導電性填充劑係只要是具有導電性之物質，未特別限制而可使用。例如，就作為導電性、耐電位性或鋰離子遮斷性為優異之材料而言，可舉例如金屬、導電性碳等。作為上述金屬，可舉例如由鎳（Ni）、鈦（Ti）、鋁（Al）、銅（Cu）、鉑（Pt）、鐵（Fe）、鉻（Cr）、錫（Sn）、鋅（Zn）、銦（In）、銻（Sb）及鉀（K）所構成之群中選出的至少一種之金屬，或可舉例如含有此等金屬之合金或金屬氧化物來作為適當例。又，作為導電性碳，可舉例包含由乙炔黑、Vulcan、真珠黑、碳奈米纖維、科琴黑（Ketjen black）、奈米碳管、奈米碳角、奈米碳球及富勒烯所構成之群中選出的至少一種來作為適當例。導電性填充劑之添加量，只要是對於集電體可賦予充分導電性之量即可，未特別限定，一般為5~35質量%左右。然而，並不限定於此等，亦可使用在作為鋰離子蓄電池用集電體中所使用的以往習知材料。

[0053] 正極活性物質層 11B，係包含上述本發明之

實施形態相關的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物的至少一種來作為正極活性物質。即，為包含可將鋰吸藏及釋出之前述正極材料中任意 1 種或 2 種以上者。尚，亦可因應所需而包含結著劑或導電助劑。由於正極 11 為由如此般之材料所構成，故如上述般，本形態之鋰離子蓄電池 1 為滯後量低，且具有高能量效率之同時，能確保高的放電容量。

[0054] 作為結著劑（黏結劑）未特別限定者，例如可使用以下之材料。即，舉例如聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚醚腈（PEN）、聚丙烯腈（PAN）、聚醯亞胺（PI）、聚醯胺（PA）、纖維素、羧甲基纖維素（CMC）、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯（PVC）、苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）、異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氫化物、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氫化物等之熱塑性高分子；聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（FEP）、聚四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）、乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE）、聚氯三氟乙烯（PCTFE）、乙烯-氯三氟乙烯共聚物（ECTFE）、聚氟乙烯（PVF）等之氟樹脂；偏二氟乙烯-六氟丙烯系氟橡膠（VDF-HFP 系氟橡膠）、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡膠（VDF-HFP-TFE 系氟橡膠）、偏二氟乙烯-五氟

丙烯系氟橡膠（VDF-PFP 系氟橡膠）、偏二氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯系氟橡膠（VDF-PFP-TFE 系氟橡膠）、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯系氟橡膠（VDF-PFMVE-TFE 系氟橡膠）、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯系氟橡膠（VDF-CTFE 系氟橡膠）等之偏二氟乙烯系氟橡膠、環氧樹脂等。其中，更佳為聚偏二氟乙烯、聚醯亞胺、苯乙烯-丁二烯橡膠、羧甲基纖維素、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚醯胺。此等適合的黏結劑為耐熱性優，進一步電位窗非常廣且正極電位、負極電位之雙方為安定，故可使用於正極活性物質層及負極活性物質層。然而，不限定於此等，亦可使用在作為鋰離子蓄電池用結著劑中所使用的以往習知材料。此等結著劑可僅單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

[0055] 於正極活性物質層 11B 中所包含的黏結劑量，只要是能使正極活性物質結著之量即可，未特別限定，以相對於正極活性物質層 11B 較佳為 0.5~15 質量%，更佳為 1~10 質量%。

[0056] 導電助劑，係用以提昇正極活性物質層 11B 之導電性所摻合者。作為導電助劑，可列舉例如乙炔黑等之碳黑、石墨、氣相成長碳纖維等之碳材料。然而，不限定於此等，亦可使用在作為鋰離子蓄電池用導電助劑中所使用的以往習知材料。此等導電助劑可僅單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。當正極活性物質層 11B 為添加導電助劑時，可有效地形成正極活性物質層 11B 之內部的電子網

路，有助於電池之輸出特性之提昇。

[0057] 又，亦可使用一併具有上述導電助劑與結著劑之機能之導電性結著劑來取代此等導電助劑與結著劑。又，亦可將導電性結著劑與導電助劑及結著劑之一者或兩者合併使用。作為導電性結著劑，可使用例如市售之 TAB-2（寶泉股份有限公司製）。

[0058] 負極活性物質層 12B，係包含鋰、鋰合金、或可吸藏及釋出鋰之負極材料來作為負極活性物質，亦可因應所需而含有結著劑或導電助劑。尚，結著劑或導電助劑可使用如上述說明者。

[0059] 作為可吸藏及釋出鋰之負極材料，列舉例如天然石墨或人造石墨等之高結晶性碳之石墨、軟碳、硬碳等之低結晶性碳、科琴黑（Ketjen black）、乙炔黑、隧道黑、燈黑、燃油爐黑、熱裂碳黑等之碳黑、富勒烯、奈米碳管、碳奈米纖維、奈米碳角、碳纖維等之碳材料。又，可舉例如矽（Si）、鍺（Ge）、錫（Sn）、鉛（Pb）、鋁（Al）、銦（In）、鋅（Zn）、氫（H）、鈣（Ca）、銣（Sr）、鋇（Ba）、鈺（Ru）、銩（Rh）、銱（Ir）、鈀（Pd）、鉑（Pt）、銀（Ag）、金（Au）、鎘（Cd）、汞（Hg）、鎳（Ga）、鉍（Tl）、碳（C）、氮（N）、銻（Sb）、鉍（Bi）、氧（O）、硫（S）、硒（Se）、碲（Te）、氯（Cl）等與鋰進行合金化之元素之單體。更，可舉例如一氧化矽（SiO）、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）、二氧化錫（ SnO_2 ）、 SnO_x （ $0 < x < 2$ ）、 SnSiO_3 等含有上述

元素之氧化物及碳化物等。作為上述碳化物有碳化矽（ SiC ）等。更，可舉例如鋰金屬等之金屬材料、或如鈦酸鋰（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）般的鋰-鈦複合氧化物等之鋰-過渡金屬複合氧化物。然而，不限定於此等，亦可使用在作為鋰離子蓄電池用負極活性物質中所使用的以往習知材料。此等負極活性物質可僅單獨使用 1 種，亦可併用二種以上。

[0060] 又，關於各活性物質層，即，集電體單面之活性物質層之厚度亦未特別限定，可適當參考有關電池之習知公知的見識。例如，考量因應電池之使用目的之輸出特性及能量特性，或是考量離子傳導性時，各活性物質層之厚度一般為 $1\sim 500\mu\text{m}$ 左右，較佳為 $2\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0061] 更，為使展現出各活性物質之固有效果，當最佳粒徑為相異時，亦可將能展現出分別固有之效果之最佳粒徑彼此混合使用，而不須使全部的活性物質之粒徑均一化。例如，作為正極活性物質為使用粒子形態的氧化物時，該氧化物的平均粒徑只要是與已存在於正極活性物質層中所含有的正極活性物質之平均粒徑為同等程度即可，未特別限制。從高輸出化之觀點而言，較佳為 $1\sim 20\mu\text{m}$ 之範圍即可。但，並不限制於如此般之範圍，只要是可有效地展現出本形態之作用效果，亦可超出此範圍。

[0062] 尚，在本說明中所謂的「粒徑」，係意指使用掃描型電子顯微鏡（SEM）或穿透型電子顯微鏡（TEM）等之觀察手段，來觀察活性物質粒子的輪廓線上之任意 2 點間之距離中「最大之距離」。作為「平均粒

徑」之值，係使用掃描型電子顯微鏡（SEM）或穿透型電子顯微鏡（TEM）等之觀察手段，採用於數~數十的視野中所觀察到的粒子之粒徑的平均值所算出之值。其他的構成成分之粒徑或平均粒徑亦可相同地定義。

[0063] 作為電解質層 13，係可列舉例如使用如後述的保持於分隔膜（separator）中的電解液、或高分子凝膠電解質、固體高分子電解質而形成的層結構者。進一步，可舉例如使用高分子凝膠電解質或固體高分子電解質而形成的層合結構者等。

[0064] 作為電解液，較佳例如在一般鋰離子蓄電池中所使用者，具體而言可使用於有機溶劑中為溶解有支持鹽（鋰鹽）者。作為鋰鹽，可採用例如由六氟化磷酸鋰（ LiPF_6 ）、四氟化硼酸鋰（ LiBF_4 ）、過氯酸鋰（ LiClO_4 ）、六氟化砷酸鋰（ LiAsF_6 ）、六氟化鉬酸鋰（ LiTaF_6 ）、四氯化鋁酸鋰（ LiAlCl_4 ）及鋰十氯十硼酸（ $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ）等之無機酸陰離子鹽中選出的至少 1 種類。又，亦可採用例如由三氟甲烷磺酸鋰（ LiCF_3SO_3 ）、鋰雙（三氟甲烷磺醯基）醯亞胺（ $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ）及鋰雙（五氟乙烷磺醯基）醯亞胺（ $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ）等之有機酸陰離子鹽中選出的至少 1 種類。

[0065] 又，作為有機溶劑，可列舉例如碳酸伸丙酯（PC）、碳酸伸乙酯（EC）等之環狀碳酸酯類；二甲基碳酸酯（DMC）、乙基甲基碳酸酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）等之鏈狀碳酸酯類；四氫呋喃、2-甲基四氫呋

喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷等之醚類； γ -丁內酯等之內酯類；乙腈等之腈類；丙酸甲酯等之酯類；二甲基甲醯胺等之醯胺類；乙酸甲酯、蟻酸甲酯等之酯類。亦可使用混合有此等有機溶劑中之至少 1 種或 2 種以上的非質子性溶劑等之有機溶劑等。

[0066] 尚，作為分隔膜，可列舉例如由聚乙烯（PE）或聚丙烯（PP）等之聚烯烴所構成的微多孔膜或多孔質之平板，進一步可舉例如不織布。

[0067] 高分子凝膠電解質，可使用於具有離子傳導性的固體高分子電解質中含有通常鋰離子蓄電池所使用的上述電解液者。然而，並不限定於此，於不具有鋰離子傳導性的高分子的骨架中，保持相同的電解液者亦被包含。又，作為高分子凝膠電解質，亦可舉例按照以往習知的比率含有構成高分子凝膠電解質的聚合物及電解液者。作為上述比率，就例如離子傳導度等之觀點而言，宜設定為數質量%～98 質量%左右。

[0068] 作為高分子凝膠電解質用之不具有鋰離子傳導性之高分子，可使用例如聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚氯乙烯（PVC）、聚丙烯腈（PAN）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等。但，不限定於此等。尚，聚丙烯腈（PAN）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等為其中幾乎不會發揮離子傳導性之材料。因此，亦可設定為具有上述離子傳導性之高分子，但在此係示例為包含於高分子凝膠電解質用之不具有鋰離子傳導性之高分子。

[0069] 固體高分子電解質，可舉例如聚環氧乙烷（PEO）、聚環氧丙烷（PPO）等中為溶解有上述鋰鹽，且不含有有機溶劑者。因此，當電解質層為由固體高分子電解質所構成時，無來自於電池之漏液之擔憂，可提昇電池之信賴性。

[0070] 電解質層之厚度，就降低內部電阻之觀點而言宜為薄者。電解質層之厚度一般為 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，較佳為 $5\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0071] 尚，高分子凝膠電解質或固體高分子電解質之基質聚合物，可藉由形成交聯構造而展現出優異的機械強度。為使形成交聯構造，使用適當的聚合起始劑，對於高分子電解質形成用的聚合性聚合物，只要是實施熱聚合、紫外線聚合、輻射線聚合、電子束聚合等之聚合處理即可。作為聚合性聚合物，可舉例如聚環氧乙烷（PEO）或聚環氧丙烷（PPO）。

[0072]

〔鋰離子蓄電池之製造方法〕

接著，列舉若干例來說明有關本發明之一實施形態相關的鋰離子蓄電池之製造方法。

[0073] 作為本形態相關的鋰離子蓄電池之製造方法之一例，如同下述。首先，製作正極。例如使用粒狀之正極活性物質時，使上述含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物與因應所需的導電助劑、黏結劑及黏度調整溶劑混合，來製作正極用漿料。然後，將此正極用漿料塗佈於正極集電

體，經乾燥，壓縮成型而形成正極活性物質層。

[0074] 又，製作負極。例如使用粒狀之負極活性物質時，使負極活性物質與因應所需的導電助劑、黏結劑及黏度調整溶劑混合，來製作負極用漿料。然後，將此負極用漿料塗佈於負極集電體，經乾燥，壓縮成型而形成負極活性物質。

[0075] 其次，於正極安裝正極引線，同時並於負極安裝負極引線後，層合正極、分隔膜及負極。進一步，使所層合者以高分子-金屬複合層合薄片挾住，並令一邊以外之外周緣部熱融接而形成袋狀之外包裝體。

[0076] 之後，準備包含六氟化磷酸鋰等之鋰鹽、及碳酸伸乙酯等之有機溶劑的非水電解質，從外包裝體之開口部注入於內部，熱融接外包裝體之開口部予以封裝。藉此，完成了層合型鋰離子蓄電池。

[0077] 接著，說明鋰離子蓄電池之製造方法之其他例。首先，製作正極。例如使用粒狀之正極活性物質時，使上述含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物與因應所需的導電助劑、黏結劑及黏度調整溶劑混合，來製作正極用漿料。然後，將此正極用漿料塗佈於正極集電體，經乾燥，壓縮成型而形成正極活性物質層。

[0078] 又，製作負極。例如使用粒狀之負極活性物質時，使負極活性物質與因應所需的導電助劑、黏結劑及黏度調整溶劑混合，來製作負極用漿料。然後，將此負極用漿料塗佈於負極集電體，經乾燥，壓縮成型而形成負極

活性物質。

[0079] 其次，於正極安裝正極引線，同時並於負極安裝負極引線後，層合正極、分隔膜及負極。進一步，使所層合者以高分子-金屬複合層合薄片挾住，並令一邊以外之外周緣部熱融接而形成袋狀之外包裝體。

[0080] 之後，準備包含六氟化磷酸鋰等之鋰鹽、及碳酸仲乙酯等之有機溶劑的非水電解質，從外包裝體之開口部注入於內部，熱融接外包裝體之開口部予以封裝。進一步，進行上述指定的充電或充放電。藉此，完成了層合型鋰離子蓄電池。

[實施例]

[0081] 以下，基於實施例及比較例更詳細地說明本發明，但本發明並不限定於此等實施例。

[0082]

(實施例 1)

< 正極活性物質 1 之組成及物性 >

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] 調製硫酸鎳、硫酸鈷及硫酸錳之 2mol/L 之水溶液。其次，秤量此等之指定量，調製混合溶液。然後，以磁攪拌器一邊攪拌混合溶液，一邊將氨水以成為 pH7 為止滴入於混合溶液中。更，將 2mol/L 之碳酸鈉水溶液滴入，使鎳-鈷-錳之複合碳酸鹽沈澱。將所得到的沈澱物吸

引過濾後水洗，並以指定的溫度、時間進行乾燥。即，以 120℃ 左右、5 小時程度之條件來進行乾燥。然後，將所得到的乾燥物以指定的溫度、時間予以暫時煅燒。即，以 500℃ 左右、5 小時程度之條件來進行暫時煅燒。於此中以指定的莫耳比添加氫氧化鋰，並使用自動研鉢進行 30 分鐘左右的指定時間之混合。更，以指定的溫度、時間來進行主要煅燒。即，以 900℃ 左右、12 小時程度之條件來進行主要煅燒。之後，以氮氣氛下、600℃ 左右、12 小時程度之於指定氣氛、溫度、小時來進行熱處理，而得到含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物前驅物。

[0084]

< 正極用漿料之組成 >

正極活性物質 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 重量份)

導電助劑 : 乙炔黑 (10 重量份)

黏結劑 : 聚偏二氟乙烯 (PVDF) (5 重量份)

溶劑 : N-甲基吡咯啉酮 (NMP)

[0085]

< 正極用漿料之製造・塗佈・乾燥 >

將上述正極活性物質 85 重量份、乙炔黑 10 重量份、與作為黏結劑的聚偏二氟乙烯 5 重量份混練。於此中添加 N-甲基吡咯啉酮 (NMP)，混合後製成正極用漿料。接著，將所得到的正極用漿料，以每 100mm^2 單位面積之活性物質質量成為 10mg 之方式塗佈於作為集電體的鋁箔上。

然後，使用 120℃ 的乾燥機進行 4 小時乾燥，而得到正極。尚，使正極設定為直徑 15mm。

[0086]

< 負極用漿料之組成 >

負極活性物質 ： 石墨（85 重量份）
導電性結著劑 ： TAB-2（15 重量份）
溶劑 ： N-甲基吡咯啉酮（NMP）

[0087]

< 負極用漿料之製造・塗佈・乾燥 >

將負極活性物質 85 重量份與導電性結著劑 15 重量份混練。於此中添加 N-甲基吡咯啉酮（NMP），混合後製成負極用漿料。尚，上述 TAB-2 為含有乙炔黑與聚四氟乙烯（PTFE）以重量比為 1：1 者。接著，將所得到的負極用漿料，以每 100mm² 單位面積之活性物質量成為 10mg 之方式塗佈於作為集電體的不銹鋼網目上。然後，使用 120℃ 的乾燥機進行 4 小時乾燥，而得到負極。尚，使負極設定為直徑 16mm。

[0088]

< 鋰離子蓄電池之製作 >

使正極與負極對向，在此間配置 2 片分隔膜。分隔膜係使用以聚丙烯為材料之厚度 20μm 者。其次，將此負極、分隔膜、正極之層合體配置入於以不銹鋼（SUS316）為材料的銅幣型電池（CR2032）之底部側。進一步，安裝用來保持正極與負極之間的絕緣性之墊片，

藉由注射器注入後述的電解液。之後，層合彈簧及間隔物，重疊銅幣型電池之上部側，藉鎖緊進行密閉，而製作鋰離子蓄電池。尚，作為上述電解液為使用下述者。首先，準備碳酸伸乙酯（EC）與碳酸二乙酯（DEC）以體積比為 $EC:DEC=1:2$ 之比例所混合的有機溶劑。於此有機溶劑中，使作為支撐鹽之六氟化磷酸鋰（ $LiPF_6$ ）以濃度成為 $1mol/L$ 之方式溶解，而製作電解液。

[0089]

<電化學前處理>

第 1 循環為以 $0.1C$ 速率定電流充電至電池之最高電壓成為 $4.45V$ 為止，再以 $0.1C$ 速率定電流放電至電池之最低電壓成為 $2.0V$ 為止。第 2 循環為以 $0.1C$ 速率定電流充電至電池之最高電壓成為 $4.55V$ 為止，再以 $0.1C$ 速率定電流放電至電池之最低電壓成為 $2.0V$ 為止。第 3 循環為以 $0.1C$ 速率定電流充電至電池之最高電壓成為 $4.65V$ 為止，再以 $0.1C$ 速率定電流放電至電池之最低電壓成為 $2.0V$ 為止。第 4 循環為以 $0.1C$ 速率定電流充電至電池之最高電壓成為 $4.75V$ 為止，再以 $0.1C$ 速率定電流放電至電池之最低電壓成為 $2.0V$ 為止。如此般之操作，而得到本例的鋰離子蓄電池。將正極活性物質 1 之規格之一部份表示於表 1 中。尚，將本例的鋰離子蓄電池分解，對於所取出的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，藉由 X 射線繞射分析（XRD）而確認組成。

[0090]

【表 1】

區分	正極活性物質 試料	化學式：Li _{1.5} [Ni _a Co _b Mn _c [Li] _d]O ₃ 0.39≤a<0.75、0≤b≤0.18、0<c<1.00、0.05≤d≤0.25、a+b+c+d=1.5				放電容量 (mAh/g)	滯後量 (V)
		a (Ni量)	b (Co量)	c (Mn量)	d ([Li]量)		
實施例1	1	0.50750	0.03500	0.80750	0.15000	227	0.120
實施例2	2	0.49000	0.07000	0.79000	0.15000	226	0.150
實施例3	3	0.44975	0.15050	0.74975	0.15000	224	0.200
實施例4	4	0.43500	0.03000	0.83500	0.20000	242	0.152
實施例5	5	0.42000	0.06000	0.82000	0.20000	238	0.160
實施例6	6	0.38550	0.12900	0.78550	0.20000	238	0.250
實施例7	7	0.60000	0.00000	0.80000	0.10000	220	0.100
實施例8	8	0.52500	0.00000	0.82500	0.15000	226	0.138
實施例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]

(實施例 2～實施例 9、比較例 1～比較例 6)

除了使用表 1 中所示的正極活性物質 2～16 以外，與實施例 1 重複相同之操作，而分別得到實施例 2～實施例 9、比較例 1～比較例 6 的鋰離子蓄電池。尚，將各例的鋰離子蓄電池分解，對於所取出的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物均藉由 X 射線繞射分析 (XRD) 而確認組成。

[0092]

[電池之性能評價]

(電池之容量)

對於上述各例的鋰離子蓄電池，以 0.1C 速率定電流充電至電池之最高電壓成為 4.5V 為止，再以 0.1C 速率定電流放電至電池之最低電壓成為 2.0V 為止。將此第 1 循環之放電容量設定為各例的放電容量。尚，當包含電化學前處理時，將採用第 5 循環之放電容量之值。將所得到的結果一併記載於表 1 中。

[0093]

(滯後量)

對於上述各例的鋰離子蓄電池，以 0.1C 速率定電流充電至電池之最高電壓成為 4.5V 為止，再以 0.1C 速率定電流放電至電池之最低電壓成為 2.0V 為止。將如此般操作所得到的開路電壓曲線之第 1 循環作為對象，以各例的電池為具有 100mAh/g 之容量之狀態時，將充電電壓及放

電電壓之差分作為各例的滯後量而計算出來。尚，當包含電化學前處理時，將採用第 5 循環之滯後量之值。將所得到的結果一併記載於表 1 中。

[0094] 關於如上述般的放電容量與滯後量所進行的各例的電池之性能評價之結果，係表示於圖 1～3 中。更詳細地，將實施例 7～9 及比較例 3～6 作為對象，表示參數 d 與滯後量、及放電容量之關係，如圖 1 (A)、及 1 (B)。又，將實施例 1～6、8～9 及比較例 2 作為對象，表示參數 b 與滯後量、及放電容量之關係，如圖 2 (A)、及 2 (B)。更，將實施例 1～6、8～9 及比較例 2 作為對象，表示參數 a 與滯後量、及放電容量之關係，如圖 3 (A)、3 (B)。

[0095] 如同表 1 及圖 1～3 中所示，相對於比較例 1～比較例 6，實施例 1～實施例 9 為具有低的滯後量及高的放電容量。即，實施例相關的電池均可評價為具有低的滯後量及高的能量效率，同時具有高的放電容量。現時間點，具有實施例 1～2 所示組成之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，就滯後量及放電容量之觀點而言，係認為是特優者。

[0096] 以上為藉由若干的實施形態及實施例來說明本發明，但本發明並不限定於此等之記載，只要是在本發明之要旨之範圍內可予以各種之變換。

[0097] 在上述實施形態及實施例中，作為鋰離子蓄電池雖已示例了層合型電池或銅幣型電池，但並不限定於

此。例如，鈕扣型電池、方形或圓筒形等之瓶型電池等，對於以往習知之形態・結構亦可予以適用。

[0098] 又，本發明不僅限制於例如上述層合型（扁平型）電池，對於捲回型（圓筒型）電池等以往習知之形態・結構亦可予以適用。

[0099] 更，例如將本發明以鋰離子蓄電池內之電性連接形態（即，電極結構）來觀看時，不僅是上述內部並連連接型的通常型電池，對於內部串連連接型的雙極型電池等以往習知之形態・結構亦可予以適用。尚，雙極型電池之電池元件，一般係具有將如下述般之雙極型電極與電解質層複數層合之構成，前述雙極型電極為於集電體之一表面上形成負極活性物質層，並於另一表面上形成正極活性物質者。

[0100] 日本國專利申請案號：特願 2012-022002 號（申請日：2012 年 2 月 3 日）之全內容係在此被援用。

[產業利用性]

[0101] 藉由本發明可製作一種包含以上述化學式（1）所示的化合物之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物。將如此般的含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物適用於鋰離子蓄電池時，可降低該電池之滯後量，同時使成為具有高的放電容量者。

【符號說明】

[0102]

1：鋰離子蓄電池

10：電池元件

11：正極

11A：正極集電體

11B：正極活性物質層

12：負極

12A：負極集電體

12B：負極活性物質層

13：電解質層

14：單電池層

21：正極引線

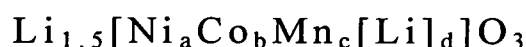
22：負極引線

30：外包裝體

申請專利範圍

1.一種含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，其特徵係包含以化學式（1）所示的化合物，

[化 1]



（式中， a 、 b 、 c 及 d 為滿足 $0.39 \leq a < 0.75$ 、 $0 \leq b \leq 0.18$ 、 $0 < c < 1.00$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 之關係）。

2.如請求項 1 之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，其中，前述化學式（1）中的前述 a 及 d 為滿足 $0.42 \leq a < 0.75$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.23$ 之關係。

3.如請求項 2 之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，其中，前述化學式（1）中的前述 b 滿足 $0 \leq b \leq 0.11$ 之關係。

4.如請求項 3 之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，其中，前述化學式（1）中的前述 a 及 d 為滿足 $0.48 \leq a < 0.75$ 、 $0.10 \leq d \leq 0.23$ 之關係。

5.如請求項 4 之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物，其中，前述化學式（1）中的前述 b 滿足 $0.02 \leq b \leq 0.07$ 之關係。

6.一種鋰離子蓄電池，其特徵係使用請求項 1～5 中任一項之含有固溶體鋰之過渡金屬氧化物。

圖 式

圖 1

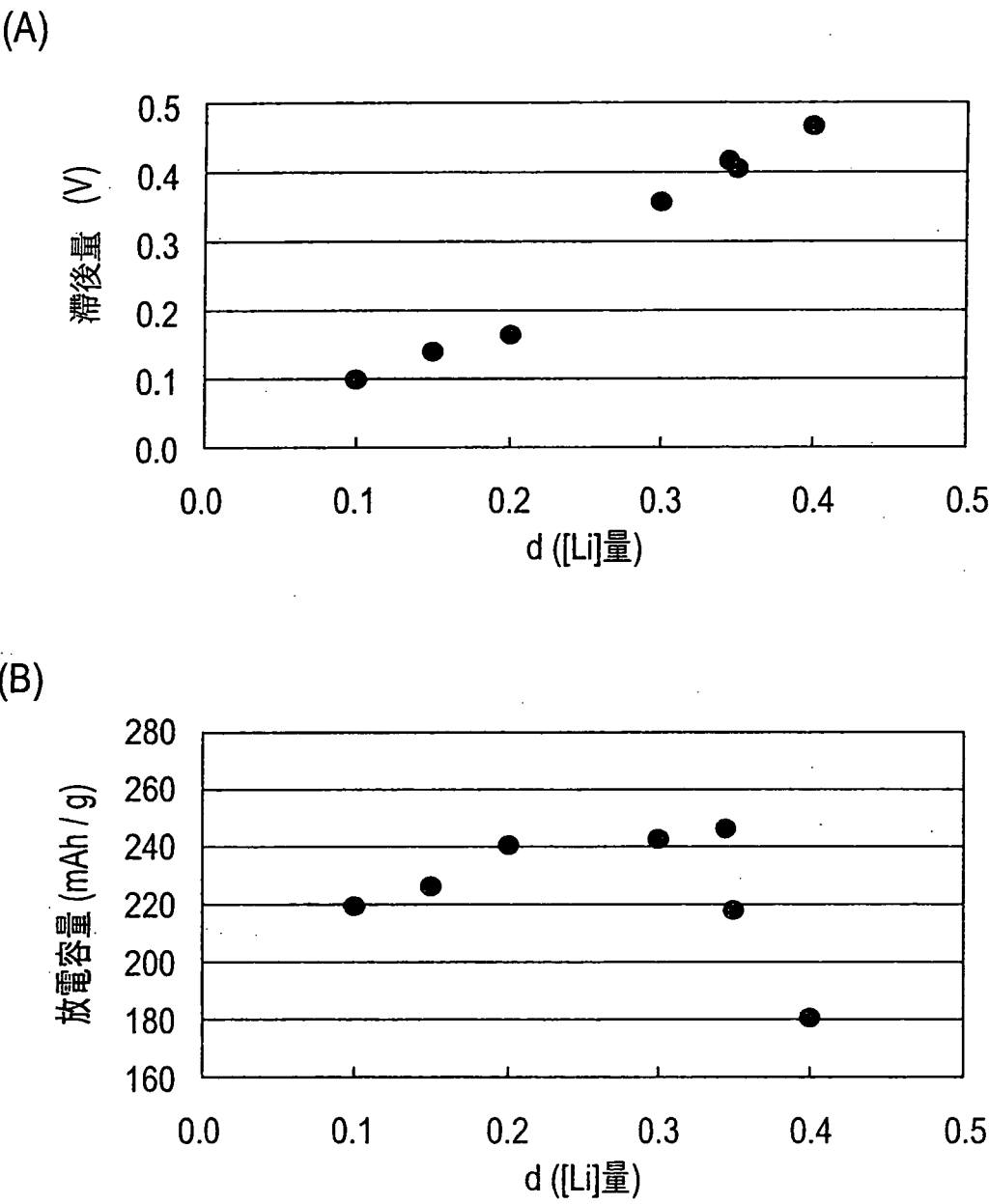
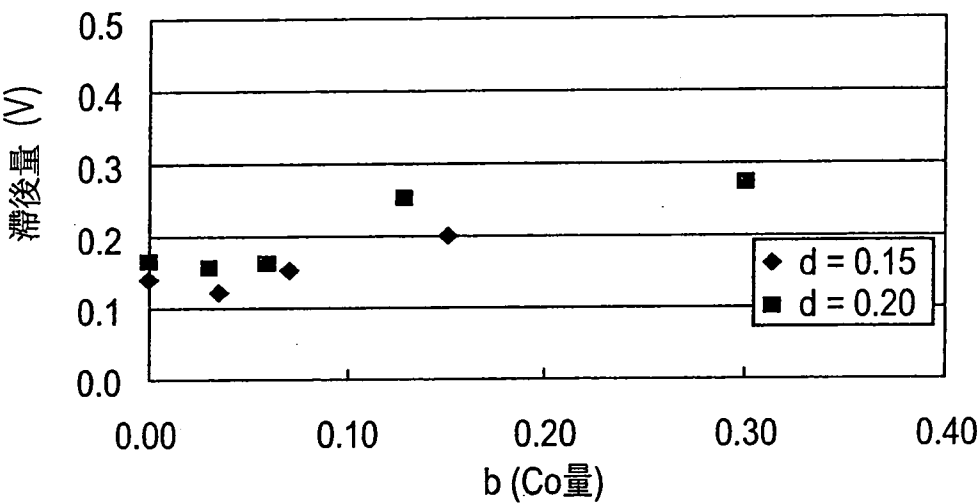


圖 2

(A)



(B)

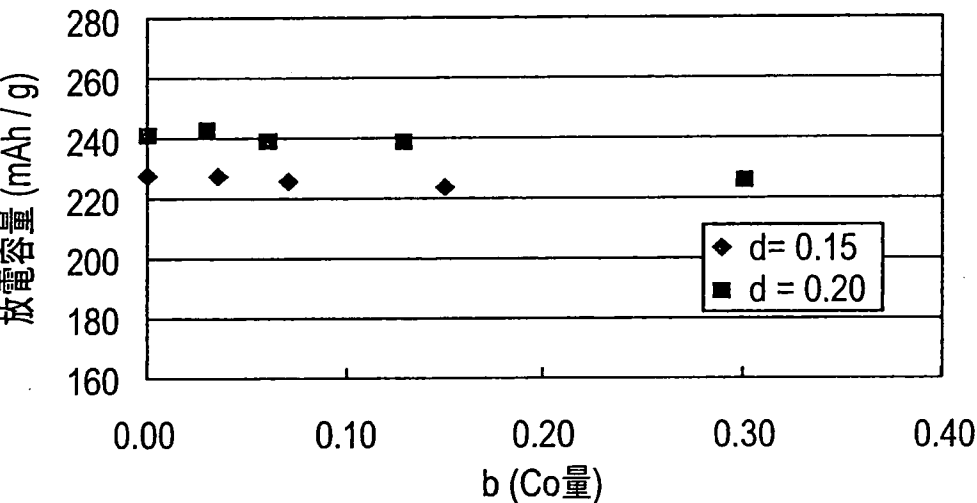
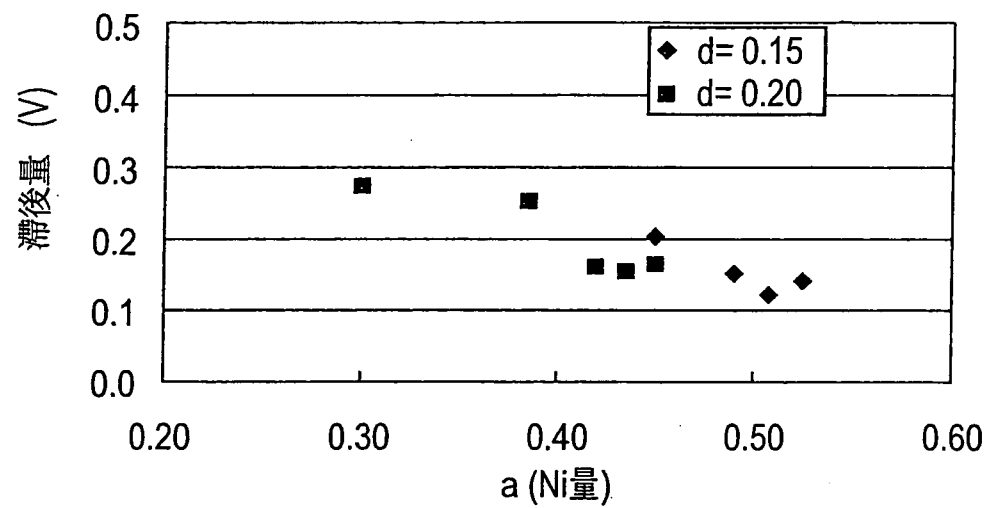


圖 3

(A)



(B)

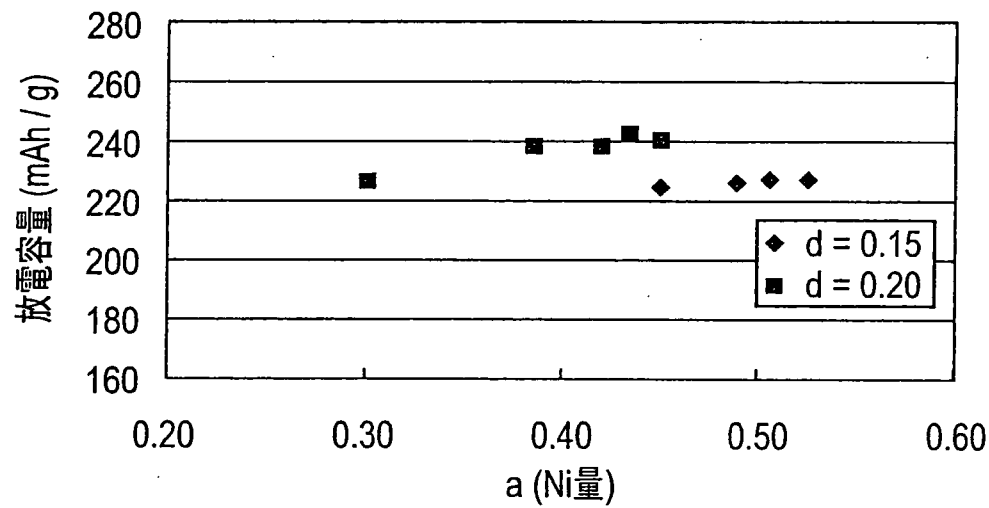


圖 4

