

(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
2016年11月17日(17.11.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/181926 A1

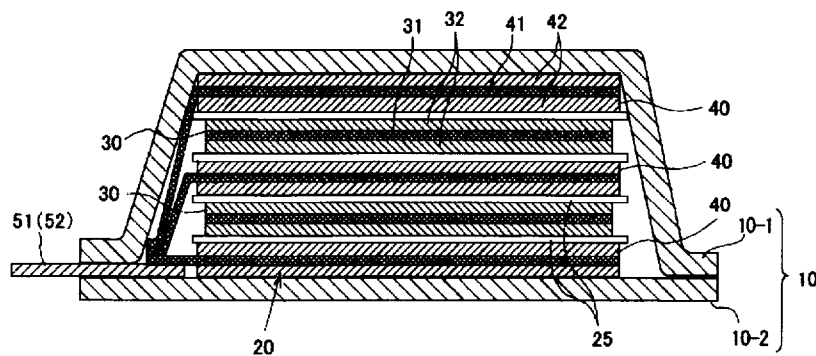
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063719
- (22) 国際出願日: 2016年5月9日(09.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-096933 2015年5月11日(11.05.2015) JP
- (71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 入山 次郎(IRIYAMA, Jiro); 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 志村 健一(SHIMURA, Kenichi); 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 井上 和彦(INOUE, Kazuhiko); 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiko et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町2丁目13番11号 サンアイ茅場町ビル4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, JP, 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).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池

[図2]



(57) Abstract: Provided is a lithium-ion secondary battery having a positive electrode that contains a lithium-nickel complex oxide as a positive electrode active material, and a separator that comprises one or more types of layers selected from a polyimide layer, a polyamide layer, and a polyamide-imide layer, the lithium-ion secondary battery exhibiting a low self-discharge rate even during long-term storage. The present invention pertains to a lithium-ion secondary battery having a positive electrode that contains a lithium-nickel complex oxide, and a separator that comprises one or more types of layers selected from a polyimide layer, a polyamide layer, and a polyamide-imide layer, wherein an acid and/or an acid anhydride is contained in an electrolyte and/or a member contacting the electrolyte.

(57) 要約: リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、ポリイミド層、ポリアミド層およびポリアミドイミド層から選択される1種以上の層からなるセパレータとを有するリチウムイオン二次電池であって、長期保存後においても、自己放電不良率が低いリチウムイオン二次電池を提供する。本発明は、リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、ポリイミド層、ポリアミド層およびポリアミドイミド層から選択される1種以上の層からなるセパレータとを有し、酸および/または酸無水物を電解液および/または電解液と接触する部材に含むリチウムイオン二次電池に関する。

WO 2016/181926 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池、その製造方法ならびにリチウムイオン二次電池を用いた車両および蓄電装置に関する。

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という特徴を有しており、携帯電話、ノート型パソコン等の電子機器の電源として広く用いられ、携帯用IT機器の利便性向上に貢献してきた。近年では、二輪や自動車などの駆動用電源や、スマートグリッドのための蓄電池といった、大型化した用途での利用も注目を集めている。リチウムイオン二次電池の需要が高まり、様々な分野で使用されるにつれて、電池の更なる高エネルギー密度化や、長期使用に耐え得る寿命特性、広範囲な温度条件での使用が可能であること、安全性などの特性が求められている。

[0003] 電池のエネルギー密度および容量を高めるため、正極活物質には高い放電容量を示す化合物を用いることが好ましい。近年、高容量の化合物として、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) のNiの一部を他の金属元素で置換したリチウムニッケル複合酸化物が多く用いられている。特に、Ni含有量が高いものが高容量であり、特に好ましい。特許文献1には、Ni含有量の高いリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とする正極と、炭素材料を負極活物質として、水性高分子を結着剤として使用して形成した負極と、を用いることで高容量且つサイクル特性の高いリチウムイオン二次電池を提供できることが記載されている。

[0004] 一方で、高エネルギー密度化された電池においては、内部短絡による自己放電不良が生じた場合には発熱量が大きく温度上昇速度が速いため、電池内部が高温になりやすい。耐熱性が低いセパレータを使用している場合には、高い熱収縮率および低い融点の材料を含むために、セパレータが高温に曝露

されることで変形や溶融してしまい、セパレータの機能を維持できなくなる。このとき、更なる短絡が生じ、発火や破裂など重大な事故を誘発する。このような危険性を回避するため、耐熱温度が高い、ポリアミドやポリイミドを使用した耐熱セパレータが開発されている。例えば、特許文献2には、空孔の大きさ、空孔率、厚みが規定された、ポリアミドまたはポリイミドの電池セパレータ用多孔性高分子フィルムが開示されている。特許文献3には、耐熱性および機械的強度に優れ、電池用セパレータに好適な全芳香族ポリアミド微多孔膜が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2000-353525号
特許文献2：特開平11-250890号
特許文献3：特開2000-191823号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] リチウムニッケル複合酸化物は、合成時に使用する水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび炭酸水素リチウムなどアルカリ性物質を不純物として含有する。電池を作製したときに、これらのアルカリ性物質は、正極から電解液に溶出し、電解液をアルカリ性とする。しかしながら、特許文献2や特許文献3に記載されるものなど、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドによるセパレータは、耐アルカリ性が低く、アルカリ性溶液下で長期間経過後にはセパレータの強度、伸度、弾性率が低下し、電池の自己放電不良を生じる。このため、高エネルギー密度において優れるセパレータであるにもかかわらず、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドを主材とするセパレータは、高容量化のためにリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池には適さないという問題があった。
- [0007] 本発明の目的は、上述した課題であるリチウムニッケル複合酸化物を正極

活物質として使用した、ポリイミド層、ポリアミド層およびポリアミドイミド層から選択される1種以上の層からなるセパレータを有するリチウムイオン二次電池の自己放電不良の発生を低減することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、ポリイミド層、ポリアミド層およびポリアミドイミド層から選択される1種以上の層からなるセパレータとを有し、酸および／または酸無水物を電解液および／または電解液と接触する部材に含むリチウムイオン二次電池に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、ポリイミド層、ポリアミド層およびポリアミドイミド層から選択される1種以上の層からなるセパレータとを有するリチウムイオン二次電池であって、長期保存後においても、自己放電不良率が低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

[0010] [図1]フィルム外装電池の基本的構造を示す分解斜視図である。

[図2]図1の電池の断面を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明ではリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質の1つとして使用する。リチウムニッケル複合酸化物を含む正極は、アルカリ性の水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび炭酸水素リチウムを不純物として含有している。本発明においては、酸および／または酸無水物が電解液および／または電解液と接触する部材に含まれる。これにより、電池の使用中に正極から水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび炭酸水素リチウムが電解液中に溶出した場合においても、電解液のアルカリ性の上昇を防止することができる。正極合剤層の粒子内部に含まれる水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび炭酸水素リチウムは、事前にリチウムニッケル複合酸化物を水洗したとしても、除去が困難

となり得る。このため、電池を使用している間に正極活物質の粒子が割れることで、水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび炭酸水素リチウムが粒子内部から電解液中へと溶出する場合がある。本発明ではこのような場合においても、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドによるセパレータの、水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび炭酸水素リチウムによる劣化を防止することができる。特に、正極の充填密度を上げた場合では、正極活物質粒子が割れやすく、アルカリ成分が電解液中に溶出するため、本発明がより有効となり得る。

[0012] 酸および／または酸無水物は、本発明において電解液および／または電解液と接触する部材に含まれる。酸および／または酸無水物は、電解液中に含まれることがより好ましいが、例えば電極合剤層中などの電池を構成する部材に含んでいてもよい。電解液中に酸および／または酸無水物を含む場合の方が、酸および／または酸無水物と電解液中のアルカリ成分とが接触しやすいため、電極塗工後のプレス工程での活物質粒子の割れや、電池の使用中の活物質粒子の割れによって発生するアルカリ成分によるセパレータの劣化を確実に防止できることから、好ましい。しかしながら、少なくとも電解液と接触する部材に含まれることで、電解液中に溶出した水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび炭酸水素リチウムに由来するヒドロキシルイオン、炭酸イオンおよび炭酸水素イオンと反応して、その濃度を低減することができる。用いられる酸および酸無水物は、添加する部材に応じて最適なものであることが好ましく、従来から電池の部材に使用されているものを適宜選択してよい。

[0013] 添加される酸としては、常温常圧下の電解液中において水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび／または炭酸水素リチウムを中和して、より塩基性が低く、電解液中で安定なリチウム塩および水を形成するものであればよい。例えば、水溶液中で酸性を示す炭酸や、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基を有する化合物などが挙げられる。

[0014] 添加される酸無水物としては、常温常圧下の電解液中において水酸化リチ

ウム、炭酸リチウムおよび／または炭酸水素リチウムと反応して、より塩基性が低く、電解液中で安定なりチウム塩および化合物を形成するものであればよい。酸無水物としては、例えばカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基から選択される1種以上の酸が脱水縮合したものが挙げられる。

[0015] 以下では、本発明に係るリチウムイオン二次電池の構成について説明する。各部材に添加される好適な酸および／または酸無水物についても、本発明に好適な部材とともに記載する。

[0016] [セパレータ]

セパレータは、電池の電極間の接触を防止しつつ、荷電体を透過させる機能を目的として電池セル中に設置される。

[0017] 本発明においてセパレータは、ポリイミド層、ポリアミド層およびポリアミドイミド層から選択される1種以上の層からなる。ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドによるセパレータは、耐熱性を有し、その高い融点および低い熱収縮率のため高エネルギー密度の電池において安全性を高めることができるが、アルカリ耐性が弱く、アルカリ条件下で使用すると強度、伸度、弾性率が低下し、電池の自己放電不良が生じる。本発明においてリチウムニッケル複合酸化物中のアルカリ性物質を電池内で低減することで、自己放電不良を改善することができる。

[0018] セパレータに含まれるポリイミドは、特に限定されずイミド結合を繰返し単位に有する高分子であればよいが、好ましくは、芳香族化合物がイミド結合で直接つながった、芳香族ポリイミドである。芳香族ポリイミドの例として、ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを重合したものが挙げられる。

[0019] セパレータに含まれるポリアミドは、特に限定されずアミド結合を繰返し単位に有する高分子であればよい。複数のモノマー単位を共重合したポリマーの場合、ランダムポリマーであってもよく、また、ポリアミドがブロックポリマーとして存在する高分子であってもよい。好ましくはホモポリマーのポリアミドである。

[0020] ポリアミドとしては、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミドの何れであってもよい。その中でも芳香族ポリアミドが好ましい。芳香族基を含むポリアミドは、ナイロンなど脂肪族ポリアミドに比べて機械的強度や耐熱性が高いため、リチウムニッケル複合酸化物を正極に用いた高エネルギー密度電池のセパレータに適している。特に、1種または、複数、例えば2種や3種などの芳香族基がアミド結合によって重合した全芳香族ポリアミド、いわゆるアラミドが好ましい。アラミドの芳香族基としては、例えばフェニレン基が挙げられ、また、2個の芳香環が酸素、硫黄またはアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）で結合されたものであってもよい。これらの芳香族基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等）、ハロゲン（クロル基等）等が挙げられる。特に、無置換の芳香環上の水素原子の一部または全部が、フッ素や臭素、塩素などのハロゲン基で置換されているものが、耐酸化性が高く、酸化劣化が生じないことから好ましい。本発明において使用するアラミドは、パラ型およびメタ型のいずれであってもよい。

[0021] 本実施形態において好ましく使用できるアラミドとしては、例えば、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、コポリパラフェニレン3,4'-オキシジフェニレンテレフタルアミドおよびこれらのフェニレン基上の水素を置換したものが挙げられる。

[0022] セパレータに含まれるポリアミドイミドは、イミド結合およびアミド結合を繰返し単位に有する高分子であればよい。

[0023] ポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドから選択される少なくとも1種のポリマーは、セパレータの主材であり、セパレータに耐熱性を付与することができる。ポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドは、好ましくはセパレータの70質量%以上、より好ましくは90質量%以上の量でセパレータ中に含まれる。セパレータには主材であるポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミド以外にも、例えば、セパレータの機械的強度や

加工性などを改善するための金属塩や樹脂などの添加剤を含んでもよい。

[0024] セパレータは、単層構造であっても積層構造であってもよいが、積層構造の場合において各層は何れもポリイミド層、ポリアミド層またはポリアミドイミド層である。積層構造の各層において、主材はポリイミド、ポリアミドまたはポリアミドイミドであり、その含有量は各層の70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い。本発明において、ポリイミド層、ポリアミド層およびポリアミドイミド層から選択される1種以上の層からなるセパレータを使用することで短絡による発熱が生じてもセパレータの熱収縮を防止することができる。一方で、セパレータがポリプロピレンなどの耐熱性の低い素材を主材とする層と、ポリイミド層、ポリアミド層またはポリアミドイミド層との積層構造である場合は、ポリイミド層、ポリアミド層またはポリアミドイミド層は、その耐熱性の低い層の熱収縮に抗する剛性を有しておらず、発熱時に耐熱性の低い層の熱収縮に追従して収縮してしまう。

[0025] セパレータの形態としては、セパレータの機能を有するものであれば特に限定されないが、微多孔膜、不織布が好ましい。特に、微多孔膜は、孔径を小さくし易く、短絡防止の点で有利であるため、より好ましい。上述した通り、セパレータを構成する各層がポリイミド層、ポリアミド層またはポリアミドイミド層であればよく、微多孔膜は単層であっても積層であってもよい。微多孔膜には、例えば、単層ポリイミド微多孔膜、単層ポリアミド微多孔膜、単層ポリアミドイミド微多孔膜または積層ポリイミド／ポリアミド微多孔膜などを使用できる。また、層によって異なる形態を採用してもよい。例えば、ポリイミド不織布またはポリアミド不織布と、ポリイミド微多孔膜またはポリアミド微多孔膜と、を積層して構成されるセパレータを使用してもよい。

[0026] セパレータに使用する微多孔膜の空孔率および不織布の空隙率はリチウムイオン二次電池の特性に応じて適宜設定してよいが、電池の良好なレート特性を得るために、セパレータの空孔率（空隙率）が40%以上であることが

好ましく、50%以上であることがより好ましい。また、セパレータの強度を高めるため、セパレータの空孔率は、90%以下であることが好ましく、80%以下であることがより好ましい。なお、セパレータの空孔率（空隙率）は、JIS P 8118に準じて嵩密度を測定し、

$$\text{空孔率（空隙率）（\%）} = [1 - (\text{嵩密度 } \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} / \text{材料の理論密度 } \rho_0 \text{ (g/cm}^3\text{)})] \times 100$$

として算出することができる。その他の測定方法としては、電子顕微鏡による直接観察法、水銀ポロシメータによる圧入法が挙げられる。

[0027] セパレータの孔径あるいは空隙はリチウムイオン二次電池の特性に応じて適宜設定してよい。孔径あるいは空隙が小さい方が、万一、充電あるいは放電の異常でリチウムが電極上に析出した場合の短絡防止に有利である。好ましい微多孔膜の孔径あるいは不織布の空隙としては、1 μm 以下であり、より好ましくは0.5 μm 以下、更に好ましくは0.1 μm 以下である。また、荷電体の透過のため、微多孔膜の孔径あるいは不織布の空隙は0.005 μm 以上であることが好ましく、0.01 μm 以上がより好ましい。

[0028] セパレータの厚みはリチウムイオン二次電池の特性に応じて適宜設定してよい。例えば、短絡防止や耐熱性を与えるために3 μm 以上であってよく、5 μm 以上が好ましく、8 μm 以上が更に好ましい。通常要求されるエネルギー密度などの電池の仕様に対応するため厚みは40 μm 以下であってよく、30 μm 以下が好ましく、25 μm 以下が更に好ましい。

[0029] [正極]

正極は、充放電に伴いリチウムイオンを可逆的に受容、放出可能な正極活物質および結着剤を含む正極合剤層が、集電体上に積層された構造を有する。

[0030] 本発明において正極は、リチウム遷移金属複合酸化物、特にリチウムニッケル複合酸化物を含む。本発明に使用するリチウムニッケル複合酸化物は特に限定されないが、耐熱性を有するポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドから選択される1種以上のポリマーを主材としたセパレータの特性

を発揮させるために、高エネルギー密度の正極材料であることが好ましい。より具体的には、層状構造やスピネル構造を有するリチウムニッケル複合酸化物が挙げられ、より詳細に以下で説明する。

[0031] 層状構造を有するものとしては、下式 (A) で表されるリチウムニッケル複合酸化物が挙げられる。



(但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 < y \leq 1.2$ 、MはCo、Al、Mn、Fe、Ti及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。)

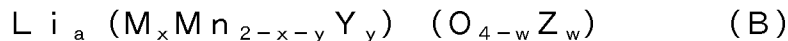
[0032] 式 (A) で表される化合物としては、Niの含有量が高いこと、即ち式 (A) において、 x が0.5未満が好ましく、さらに0.4以下が好ましい。このような化合物としては、例えば、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Mn}_\delta\text{O}_2$ ($0 < \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$)、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{O}_2$ ($0 < \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$)などが挙げられ、特に、 $\text{LiNi}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Mn}_\delta\text{O}_2$ ($0.75 \leq \beta \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq \gamma \leq 0.15$ 、 $0.10 \leq \delta \leq 0.20$)が挙げられる。より具体的には、例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 等を好ましく用いることができる。

[0033] また、熱安定性の観点では、Niの含有量が0.5を超えないこと、即ち、式 (A) において、 x が0.5以上であることも好ましい。また特定の遷移金属が半数を超えないことも好ましい。このような化合物としては、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Mn}_\delta\text{O}_2$ ($0 < \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $0.2 \leq \beta \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq \gamma \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq \delta \leq 0.4$)が挙げられる。より具体的には、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM433と略記)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523と略記)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM532と略記)など(但し

、これらの化合物においてそれぞれの遷移金属の含有量が10%程度変動したのも含む)を挙げることができる。

[0034] また、式(A)で表される化合物を2種以上混合して使用してもよく、例えば、NCM532またはNCM523とNCM433とを9:1~1:9の範囲(典型的な例として、2:1)で混合して使用することも好ましい。さらに、式(A)においてNiの含有量が高い材料(xが0.4以下)と、Niの含有量が0.5を超えない材料(xが0.5以上、例えばNCM433)とを混合することで、高容量で熱安定性の高い電池を構成することもできる。

[0035] スピネル構造を有するリチウムニッケル複合酸化物としては、下式(B)で表されるリチウムニッケル複合酸化物が挙げられる。



(但し、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y < 2$ 、 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0 \leq w \leq 1$ であり、MはNiを含むが、Co、Fe、Cr、Cuから選ばれる少なくとも一種をさらに含んでもよく、YはLi、B、Na、Al、Mg、Ti、Si、K、Caから選ばれる少なくとも一種であり、ZはFおよびClの少なくとも一方である。)

[0036] 式(B)で表されるものとしては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などが挙げられる。

[0037] リチウムニッケル複合酸化物は、2種以上を混合して使用してもよい。リチウムニッケル複合酸化物はエネルギー密度の高い正極活物質であり、高エネルギー密度化のために本発明のリチウムイオン二次電池の正極により多く含まれることが好ましい。好ましいリチウムニッケル複合酸化物の含有量は、使用される全ての正極活物質の25質量%以上であり、より好ましくは50質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0038] 正極用結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオリド

ーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。前記のもの以外にも、スチレンブタジエンゴム（SBR）等が挙げられる。SBR系エマルジョンのような水系の結着剤を用いる場合、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の増粘剤を用いることもできる。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンが好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、正極活物質100質量部に対して、2～10質量部が好ましい。

[0039] 本実施形態の一態様においては、酸および／または酸無水物を正極合剤層に添加してもよい。酸としては、特に、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基などの官能基を有する化合物が挙げられる。酸無水物としては、カルボン酸無水物、特に、無水コハク酸、テトラフルオロ無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0040] 酸および／または酸無水物を有する高分子を正極合剤層に添加してもよい。正極の結着剤として作用する高分子にスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基などの酸性基を結合させて使用してもよい。酸を有するモノマー単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられ、これらを単独で重合または他の重合性モノマーとの共重合により酸を有する結着剤を得ることができる。このような酸を有する結着剤は公知であり、例えば、特開2011-192644号や特開2014-165108号などに記載されている。

[0041] 酸添加剤の含有量は、結着剤と同様に正極活物質100質量部に対して、2～10質量部が好ましく、3～6質量部がより好ましい。添加剤の含有量を制御することで、電解液中のヒドロキシルイオン濃度の低減を達成することができるとともに、正極活物質のエネルギー密度を必要な範囲に維持する

ことができる。

[0042] 正極活物質を含む正極合剤層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材を添加してもよい。導電補助材としては、鱗片状、煤状、線維状の炭素質微粒子等、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相法炭素繊維（例えば、昭和電工製V G C F）等が挙げられる。

[0043] 正極活物質および結着剤を含む正極合剤層は、正極をプレスすることで充填密度を上げることができる。上述した通り、正極の充填密度を上げることで電池の使用中に水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび炭酸水素リチウムの発生が懸念されるが、本発明においては電池内部で水酸化リチウム、炭酸リチウムおよび炭酸水素リチウムを含む電解液中のヒドロキシルイオンの濃度を低減でき、より有利に電池を高エネルギー密度化することができる。正極合剤層の充填密度は、好ましくは 3.0 g/cm^3 以上、より好ましくは 3.1 g/cm^3 以上、更に好ましくは 3.2 g/cm^3 以上である。一方、充填密度を高くすると合剤層中の空隙が少なくなるので、電解液が浸透できなくなる。そのため、正極合剤層の充填密度は、 3.6 g/cm^3 以下が好ましい。

[0044] 正極集電体としては、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄・ニッケル・クロム・モリブデン系のステンレスを用いた集電体が好ましい。

[0045] [負極]

負極は、負極活物質および結着剤を含む負極合剤層が、集電体上に積層された構造を有する。負極活物質は、充放電に伴いリチウムイオンを可逆的に受容、放出可能な材料である。本発明に用いられる負極活物質としては、特に限定はされないが、例えば、金属、金属酸化物、炭素などが挙げられる。

[0046] 金属としては、例えば、Li、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La、またはこれらの2種以上の合金等が挙げられる。また、これらの金属又は合金は2種以上混合して用いてもよい。また、これらの金属又は合金は1種以上の非金属元素を含んでもよい。

- [0047] 金属酸化物としては、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、またはこれらの複合物等が挙げられる。本実施形態では、金属酸化物の負極活物質として酸化スズもしくは酸化シリコンを含むことが好ましく、酸化シリコンを含むことがより好ましい。これは、酸化シリコンが、比較的安定で他の化合物との反応を引き起こしにくいからである。また、金属酸化物に、窒素、ホウ素および硫黄の中から選ばれる一種または二種以上の元素を、例えば0.1～5質量%添加することもできる。こうすることで、金属酸化物の電気伝導性を向上させることができる。
- [0048] 炭素としては、例えば、黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、またはこれらの複合物等が挙げられる。ここで、結晶性の高い黒鉛は、電気伝導性が高く、銅などの金属からなる負極集電体との接着性および電圧平坦性が優れている。一方、結晶性の低い非晶質炭素は、体積膨張が比較的小さいため、負極全体の体積膨張を緩和する効果が高く、かつ結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくい。
- [0049] 負極活物質は、単独の材料を用いずに、複数の材料を混合して用いることもできる。例えば、黒鉛と非晶質炭素のように、同種の材料同士を混合しても良いし、黒鉛とシリコンのように、異種の材料を混合してもよい。複数の材料を混合して用いることで電池の高エネルギー密度化とともにサイクル特性を改善することができる。
- [0050] 負極用結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。前記のもの以外にも、スチレンブタジエンゴム（SBR）等が挙げられる。SBR系エマルジョンのような水系の結着剤を用いる場合、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の増粘剤を用いることもできる。使用する負極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある十分な結着力と高エネルギー

ギー化の観点から、負極活物質100質量部に対して、0.5~20質量部が好ましい。上記の負極用結着剤は、混合して用いることもできる。

[0051] 本実施形態の一態様においては、酸および／または酸無水物を負極合剤層に添加してもよい。酸としては、特に、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基などの官能基を有する化合物が挙げられる。酸無水物としては、カルボン酸無水物、特に、無水コハク酸、テトラフルオロ無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0052] 酸および／または酸無水物を有する高分子を負極合剤層に添加してもよい。負極の結着剤として作用する高分子にスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基などの酸を結合させて使用してもよい。酸を有するモノマー単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられ、これらを単独で重合または他の重合性モノマーと共重合することで酸を有する結着剤を得ることができる。

[0053] 酸添加剤の含有量は、負極活物質100質量部に対して、2~10質量部が好ましく、3~6質量部がより好ましい。添加剤の含有量を制御することで、電解液中のヒドロキシリオン濃度の低減を達成することができるとともに、負極活物質のエネルギー密度を必要な範囲に維持することができる。

[0054] 負極活物質は、導電補助材と共に用いることができる。導電補助材としては、正極において具体的に例示するものと同様のものを挙げることもできる。

[0055] 負極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

[0056] [電解液]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電解液としては特に限定されないが、電池の動作電位において安定な非水溶媒と支持塩を含む非水電解液が好ましい。

[0057] 非水溶媒の例としては、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）等の環状カーボネート類；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）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類；プロピレンカーボネート誘導体、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；ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル等のエーテル類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類等の非プロトン性有機溶媒、及び、これらの化合物の水素原子の少なくとも一部をフッ素原子で置換したフッ素化非プロトン性有機溶媒等が挙げられる。

[0058] これらの中でも、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（MEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の環状または鎖状カーボネート類を含むことが好ましい。

[0059] 非水溶媒は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0060] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩が挙げられる。支持塩は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせで使用することができる。低コスト化の観点からは LiPF_6 が好ましい。

[0061] 本実施形態の一態様においては、電解液中に酸および／または酸無水物を含むことが好ましい。電解液に添加する酸および／または酸無水物としては、酸無水物が特に好ましい。酸無水物は、電解液の非水溶媒に溶解やすく、水酸化リチウムと反応したときにも水が発生しない利点がある。酸無水物としては、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物あるいはカルボン酸スルホン酸無水物などが挙げられる。カルボン酸無水物は、例えば、無水

コハク酸、無水グルタル酸あるいは無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸あるいは無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸あるいは無水スルホ酪酸などである。また、これらの酸無水物は適宜置換基を有してもよい。酸無水物の一部または全ての水素をフッ素や塩素などのハロゲンで置換したものであってもよい。溶媒中における酸無水物の含有量は、例えば、 0.05 mol/l 以上 5 mol/l 以下であり、好ましくは 0.1 mol/l 以上 3 mol/l 以下である。

[0062] 電解液は、酸および酸無水物添加剤の他にも添加剤を含むことができる。他の添加剤としては特に限定されるものではないが、ハロゲン化環状カーボネート、不飽和環状カーボネート、及び、環状または鎖状ジスルホン酸エステル等が挙げられる。これらの化合物を添加することにより、サイクル特性等の電池特性を改善することができる。これは、これらの添加剤がリチウムイオン二次電池の充放電時に分解して電極活物質の表面に皮膜を形成し、電解液や支持塩の分解を抑制するためと推定される。

[0063] [二次電池の構造]

本実施形態の二次電池は、例えば、図1および図2のような構造を有する。この二次電池は、電池要素20と、それを電解質と一緒に収容するフィルム外装体10と、正極タブ51および負極タブ52（以下、これらを単に「電極タブ」ともいう）とを備えている。

[0064] 電池要素20は、図2に示すように、複数の正極30と複数の負極40とがセパレータ25を間に挟んで交互に積層されたものである。正極30は、金属箔31の両面に電極材料32が塗布されており、負極40も、同様に、金属箔41の両面に電極材料42が塗布されている。なお、本発明は、必ずしも積層型の電池に限らず捲回型などの電池にも適用しうる。

[0065] 本実施形態による二次電池は図1および図2のように電極タブが外装体の片側に引き出された構成であってもよいが、二次電池は電極タブが外装体の

両側に引き出されたものであってもいい。詳細な図示は省略するが、正極および負極の金属箔は、それぞれ、外周の一部に延長部を有している。負極金属箔の延長部は一つに集められて負極タブ52と接続され、正極金属箔の延長部は一つに集められて正極タブ51と接続される（図2参照）。このように延長部どうし積層方向に一つに集めた部分は「集電部」などとも呼ばれる。

[0066] フィルム外装体10は、この例では、2枚のフィルム10-1、10-2で構成されている。フィルム10-1、10-2どうしは電池要素20の周辺部で互いに熱融着されて密閉される。図1では、このように密閉されたフィルム外装体10の1つの短辺から、正極タブ51および負極タブ52が同じ方向に引き出されている。

[0067] 当然ながら、異なる2辺から電極タブがそれぞれ引き出されていてもよい。また、フィルムの構成に関し、図1、図2では、一方のフィルム10-1にカップ部が形成されるとともに他方のフィルム10-2にはカップ部が形成されていない例が示されているが、この他にも、両方のフィルムにカップ部を形成する構成（不図示）や、両方ともカップ部を形成しない構成（不図示）なども採用しうる。

[0068] [リチウムイオン二次電池の製造方法]

本実施形態によるリチウムイオン二次電池は、通常の方法に従って作製することができる。積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池を例に、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、乾燥空気または不活性雰囲気において、正極および負極をセパレータを介して対向配置して、前述の電極素子を形成する。次に、この電極素子を外装体（容器）に収容し、電解液を注入して電極に電解液を含浸させる。その後、外装体の開口部を封止してリチウムイオン二次電池を完成する。

[0069] [組電池]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池を複数組み合わせる組電池とすることができる。組電池は、例えば、本実施形態に係るリチウムイオン二次

電池を2つ以上用い、直列、並列又はその両方で接続した構成とすることができる。直列および／または並列接続することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。組電池が備えるリチウムイオン二次電池の個数については、電池容量や出力に応じて適宜設定することができる。

[0070] [車両]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池またはその組電池は、車両に用いることができる。本実施形態に係る車両としては、ハイブリッド車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バス等の商用車、軽自動車等）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）が挙げられる。なお、本実施形態に係る車両は自動車に限定されるわけではなく、他の車両、例えば電車等の移動体の各種電源として用いることもできる。

[0071] [蓄電装置]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池またはその組電池は、蓄電装置に用いることができる。本実施形態に係る蓄電装置としては、例えば、一般家庭に供給される商用電源と家電製品等の負荷との間に接続され、停電時等のバックアップ電源や補助電力として使用されるものや、太陽光発電等の、再生可能エネルギーによる時間変動の大きい電力出力を安定化するための、大規模電力貯蔵用として使用されるものが挙げられる。

実施例

[0072] [実施例1]

(正極の作製)

層状リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) と、カーボンブラック（商品名：「#3030B」、三菱化学株式会社製）と、ポリフッ化ビニリデン（商品名：「W#7200」、株式会社クレハ製）とを、それぞれ93：2：5の質量比で計量した。これらと、N-メチルピロリドン（NMP）とを混合し、スラリーとした。NMPと固形分との質量比は54：46とした。このスラリーを厚さ15 μm のアルミニウム箔にドクターブレードを用いて塗布した。このスラリーが塗布されたアルミニウム

箔を120℃で5分間加熱してNMPを乾燥し、正極を作製した。

[0073] (負極の作製)

人造黒鉛とカルボキシメチルセルロース(CMC)の1質量%の水溶液を、自転・公転ミキサー(株式会社シンキー製 あわとり鍊太郎 ARE-500)を用いて混練し、その後スチレンブタジエン共重合体(SBR)を加え、負極スラリーを調製した。人造黒鉛とCMCとSBRとの質量比は97:1:2とした。このスラリーを厚さ10 μ mの銅箔上にドクターブレードで塗布した後、110℃で5分間加熱乾燥し、負極を作製した。

[0074] (二次電池の組み立て)

作製した正極および負極のそれぞれに、アルミニウム端子、ニッケル端子を溶接した。これらを、セパレータを介して重ね合わせて電極素子を作製した。電極素子をラミネートフィルムで外装し、ラミネートフィルム内部に電解液を注入した。その後、ラミネートフィルム内部を減圧しながらラミネートフィルムを熱融着して封止した。これにより平板型の初回充電前の二次電池を複数個、作製した。なお、セパレータには単層の全芳香族ポリアミド(アラミド)微多孔膜を用いた。このアラミド微多孔膜の、厚みは25 μ m、空孔率は60%であった。ラミネートフィルムにはアルミニウムを蒸着したポリプロピレンフィルムを用いた。電解液には、電解質として1.0mol/lのLiPF₆と、非水電解溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(7:3(体積比))および無水コハク酸(0.1mol/l)を含む溶液を用いた。

[0075] (二次電池の保存試験)

作製した二次電池を4.2Vに充電し、45℃に保った恒温槽内で20日間放置し、保存試験を行った。充電はCCCV方式で行い、4.2Vに達した後は電圧を一定に一時間保った。さらに、CCCV方式で4.2Vまでの1C充電および1C2.5VまでのCC方式の1C放電を1000回繰り返したのち、45℃に保ったまま恒温槽内で20日間放置し、保存試験を行った。ここで、1.0C電流とは、任意の満充電状態の電池を定電流放電させ

た場合、完全に放電させるまで1時間かかる電流のことを意味する。保存後の電池電圧を測定し、4.0V以下になったものを自己放電不良と判断し、10個の電池を試験した中での不良率($n/10$)を求めた。結果を表1に示す。

[0076] (二次電池の釘刺し試験)

作製した二次電池を4.2Vに充電し、釘刺し試験を行った。釘の直径は5mmφ、釘の速さは10mm/sとした。釘刺し後の最高温度を表1に示す。

[0077] [実施例2]

電解液の組成を、電解質として1.0mol/lのLiPF₆と、非水電解溶媒としてエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートの混合溶媒(7:3(体積比))と、テトラフルオロ無水コハク酸(0.1mol/l)と、を含む溶液とした以外、実施例1と同じ電池とした。作製した電池で保存試験、釘刺し試験を行った。結果を表1に示す。

[0078] [実施例3]

電解液の組成を、電解質として1.0mol/lのLiPF₆と、非水電解溶媒としてエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートの混合溶媒(7:3(体積比))と、無水マレイン酸(0.1mol/l)と、を含む溶液とした以外、実施例1と同じ電池とした。作製した電池で保存試験、釘刺し試験を行った。結果を表1に示す。

[0079] [比較例1]

実施例1のセパレータを、ポリプロピレン(PP)微多孔膜にアラミド微多孔膜を積層した、積層セパレータに変更した。この積層セパレータにおいて、PP微多孔膜の厚みは17μm、アラミド微多孔膜の厚みは8μm、積層セパレータ全体としての空孔率は60%であった。セパレータ以外は、実施例1と同様に二次電池を作製し、保存試験、釘刺し試験を行った。結果を表1に示す。

[0080] [比較例2]

電解液の組成を電解質として1.0 mol/lのLiPF₆と、非水電解溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（7：3（体積比））を含む溶液とした以外、比較例1と同じとした。作製した電池で保存試験、釘刺し試験を行った。結果を表1に示す。

[0081] [比較例3]

電解液の組成を電解質として1.0 mol/lのLiPF₆と、非水電解溶媒としてエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートの混合溶媒（7：3（体積比））と、を含む溶液とした以外、実施例1と同じとした。作製した電池で保存試験、釘刺し試験を行った。結果を表1に示す。

[0082] [表1]

	セパレータ	電解液の添加剤	自己放電不良率	最高温度
実施例1	単層アラミド 微多孔膜	無水コハク酸	0/10	30℃
実施例2	単層アラミド 微多孔膜	テトラフルオロ 無水コハク酸	0/10	32℃
実施例3	単層アラミド 微多孔膜	無水マレイン酸	0/10	32℃
比較例1	アラミド+P P微多孔膜	無水コハク酸	0/10	468℃
比較例2	アラミド+P P微多孔膜	なし	0/10	452℃
比較例3	単層アラミド 微多孔膜	なし	3/10	32℃

[0083] 実施例1～3では、単層のアラミド微多孔膜をセパレータとして用い、電解液中に酸無水物を添加したものである。これに対し比較例3のように酸無水物を添加しない場合では、自己放電不良率が高く、長期間経過後にセパレータが劣化したことが確認された。また、アラミド微多孔膜とポリプロピレン微多孔膜を積層したセパレータでは、酸無水物を電解液中に添加しなくともポリプロピレンが高い耐アルカリ性を有するため、長期間経過後でもセパレータの劣化は見られないが、釘刺しにより短絡させた場合は非常に激しく

発熱した。本発明によって、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含み、アラミド微多孔膜をセパレータとして使用したリチウムイオン二次電池であっても、長期保存後において自己放電不良率が低いリチウムイオン二次電池を得ることができることが実施例より確認できた。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明によるリチウムイオン二次電池は、例えば、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電気的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野において利用することができる。具体的には、携帯電話、ノートパソコン等のモバイル機器の電源；電気自動車、ハイブリッドカー、電動バイク、電動アシスト自転車等を含む電動車両、電車、衛星、潜水艦等の移動・輸送用媒体の電源；UPS等のバックアップ電源；太陽光発電、風力発電等で発電した電力を貯める蓄電設備；等に、利用することができる。

符号の説明

[0085] 10 フィルム外装体
20 電池要素
25 セパレータ
30 正極
40 負極

請求の範囲

- [請求項1] リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、ポリイミド層、ポリアミド層およびポリアミドイミド層から選択される1種以上の層からなるセパレータとを有し、酸および／または酸無水物を電解液および／または電解液と接触する部材に含むリチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記セパレータが微多孔膜または不織布である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記セパレータがアラミド微多孔膜である、請求項2に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 酸無水物を電解液中に含む、請求項1～3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5] 前記リチウムニッケル複合酸化物が式(A)で表されることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。
- $$\text{Li}_y\text{Ni}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2 \quad (\text{A})$$
- (但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 < y \leq 1.2$ 、MはCo、Al、Mn、Fe、Ti及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。)
- [請求項6] 正極の充填密度が 3.0 g/cm^3 以上である、請求項1～5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7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池を搭載したことを特徴とする車両。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池を用いたことを特徴とする蓄電装置。
- [請求項9] 電極素子と電解液と外装体とを有するリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、負極とを、ポリイミド層、ポリアミド層およびポリアミドイミド層から選択される1種以上の層からなるセパレータを介して対向配置して電極素子を作製する工程と、

前記電極素子と、電解液と、を外装体の中に封入する工程と、を含み、前記電解液が、酸および／または酸無水物を含むことを特徴とする、リチウムイオン二次電池の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M10/052(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i</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) <i>H01M10/052, H01M2/16, H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/0567, H01M10/058</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2016</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2016</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2016</i></td> </tr> </table>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2016</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2016</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2016</i>				
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2016</i>											
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2016</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2016</i>											
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 4-355065 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 December 1992 (09.12.1992), claims; paragraphs [0007] to [0044] & US 5296319 A column 1, line 39 to column 6, line 37	1-9												
Y	JP 2001-148242 A (Seiko Instruments Inc.), 29 May 2001 (29.05.2001), claims; paragraphs [0015] to [0038], [0058] to [0060], [0067] to [0069] & US 6489062 B1 column 3, line 45 to column 9, line 12; column 12, line 63 to column 13, line 4; column 14, line 41 to column 15, line 29	1-3, 5-8												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	
* 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 24 June 2016 (24.06.16)		Date of mailing of the international search report 05 July 2016 (05.07.16)												
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/JP2016/063719

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 2014-63676 A (Unitika Ltd.), 10 April 2014 (10.04.2014), claims; paragraphs [0001] to [0067] (Family: none)	1-3, 5-8
Y	JP 2008-27766 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 07 February 2008 (07.02.2008), claims; paragraphs [0006] to [0027], [0033] to [0051] (Family: none)	1-9
Y	JP 11-250890 A (Toray Industries, Inc.), 17 September 1999 (17.09.1999), claims; paragraphs [0004] to [0089] (Family: none)	1-9
Y	JP 2009-151959 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), claims; paragraphs [0005] to [0006], [0021] to [0022], [0024] (Family: none)	6
Y	JP 2007-53083 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims; paragraphs [0001] to [0049], [0061] & US 2009/0142663 A1 paragraphs [0001] to [0049], [0061] & WO 2007/010915 A1 & CN 101138125 A & KR 10-2008-0031151 A	6
A	JP 2008-198432 A (Sony Corp.), 28 August 2008 (28.08.2008), entire text & US 2008/0193834 A1 & CN 101242010 A	1-9
A	JP 2009-64564 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), entire text & US 2009/0317718 A1	1-9

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/058(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. H01M10/052, H01M2/16, H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/0567, H01M10/058</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>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016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	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2016年											
日本国実用新案登録公報	1996-2016年											
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 4-355065 A（松下電器産業株式会社）1992. 12. 09, 特許請求の範囲、段落 0007-0044 & US 5296319 A, 第 1 欄第 39 行-第 6 欄 37 行</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2001-148242 A（セイコーインスツルメンツ株式会社）2001. 05. 29, 特許請求の範囲、段落 0015-0038, 0058-0060, 0067-0069 & US 6489062 B1, 第 3 欄第 45 行-第 9 欄 12 行, 第 12 欄 63 行-第 13 欄第 4 行, 第 14 欄第 41 行-第 15 欄 29 行</td> <td>1-3, 5-8</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 4-355065 A（松下電器産業株式会社）1992. 12. 09, 特許請求の範囲、段落 0007-0044 & US 5296319 A, 第 1 欄第 39 行-第 6 欄 37 行	1-9	Y	JP 2001-148242 A（セイコーインスツルメンツ株式会社）2001. 05. 29, 特許請求の範囲、段落 0015-0038, 0058-0060, 0067-0069 & US 6489062 B1, 第 3 欄第 45 行-第 9 欄 12 行, 第 12 欄 63 行-第 13 欄第 4 行, 第 14 欄第 41 行-第 15 欄 29 行	1-3, 5-8	
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 4-355065 A（松下電器産業株式会社）1992. 12. 09, 特許請求の範囲、段落 0007-0044 & US 5296319 A, 第 1 欄第 39 行-第 6 欄 37 行	1-9										
Y	JP 2001-148242 A（セイコーインスツルメンツ株式会社）2001. 05. 29, 特許請求の範囲、段落 0015-0038, 0058-0060, 0067-0069 & US 6489062 B1, 第 3 欄第 45 行-第 9 欄 12 行, 第 12 欄 63 行-第 13 欄第 4 行, 第 14 欄第 41 行-第 15 欄 29 行	1-3, 5-8										
<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>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <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>			「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	
「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>24.06.2016</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>05.07.2016</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）</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>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>小森 利永子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 X</td> <td>4 4 9 1</td> </tr> </table>	4 X	4 4 9 1								
4 X	4 4 9 1											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-63676 A (ユニチカ株式会社) 2014. 04. 10, 特許請求の範囲、段落 0001-0067 (ファミリーなし)	1 - 3, 5 - 8
Y	JP 2008-27766 A (日立マクセル株式会社) 2008. 02. 07, 特許請求の範囲、段落 0006-0027, 0033-0051 (ファミリーなし)	1 - 9
Y	JP 11-250890 A (東レ株式会社) 1999. 09. 17, 特許請求の範囲、段落 0004-0089 (ファミリーなし)	1 - 9
Y	JP 2009-151959 A (日立マクセル株式会社) 2009. 07. 09, 特許請求の範囲、段落 0005-0006, 0021-0022, 0024 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2007-53083 A (松下電器産業株式会社) 2007. 03. 01, 特許請求の範囲、段落 0001-0049, 0061 & US 2009/0142663 A1, [0001]-[0049] [0061] & WO 2007/010915 A1 & CN 101138125 A & KR 10-2008-0031151 A	6
A	JP 2008-198432 A (ソニー株式会社) 2008. 08. 28, 全文 & US 2008/0193834 A1 & CN 101242010 A	1 - 9
A	JP 2009-64564 A (三洋電機株式会社) 2009. 03. 26, 全文 & US 2009/0317718 A1	1 - 9