

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-177867

(P2016-177867A)

(43) 公開日 平成28年10月6日(2016.10.6)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M 4/505	4 G 0 4 8
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M 4/525	5 H 0 5 0
CO 1 G	53/00	(2006.01)	CO 1 G 53/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2013-159509 (P2013-159509)
 (22) 出願日 平成25年7月31日 (2013.7.31)

(71) 出願人 000003997
 日産自動車株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (72) 発明者 伊藤 淳史
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
 (72) 発明者 山本 伸司
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
 Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD03 AD06 AE05

最終頁に続く

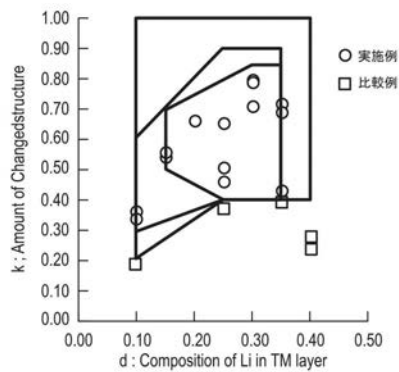
(54) 【発明の名称】 固溶体リチウム含有遷移金属酸化物、及び該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いた非水電解質二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い初期放電容量及び容量維持率、そしてより高い平均電圧を実現し得るリチウムイオン二次電池の正極に用いる固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を提供する。

【解決手段】 固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、組成式： $Li_{1.5}[Ni_aCo_bMn_c[Li]_d]O_3$ (式中、Liはリチウム、Niはニッケル、Coはコバルト、Mnはマンガン、Oは酸素を示し、a、b、c及びdは、以下の関係： $0.1 < d < 0.4$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.1 < a + b + c < 1.4$ 、 $-2/3d + 0.4 < a < -2.5d + 1.15$ を満足する) で表され、層状構造部位と、所定の電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化する部位とを有する。

【選択図】 図7



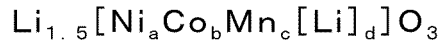
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記組成式 (1) :

【化 1】

組成式(1)



組成式 (1) 中、Li はリチウム、Ni はニッケル、Co はコバルト、Mn はマンガン、O は酸素を示し、a、b、c 及び d は、以下の関係：

$$0.1 \leq d \leq 0.4$$

$$a + b + c + d = 1.5$$

$$1.1 < a + b + c \leq 1.4$$

$$-2/3 d + 0.4 < a < -2.5 d + 1.15$$

を満足する、

で表され、層状構造部位と、所定の電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化する部位とを有する固溶体リチウム含有遷移金属酸化物であって、

この際、前記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物における層状構造の Li_2MnO_3 がスピネル構造の LiMn_2O_4 に全て変化した場合のスピネル構造変化割合に対する前記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物のスピネル構造変化割合を k としたときに、当該 k の平均値 (4.5V、4.6V、4.7V 及び 4.8V (対リチウム金属) のそれぞれの最高電圧までこの順に充放電した際の平均値として算出される) である k' が、

0.1 ≤ d ≤ 0.25 のときには以下の関係：

$$4/3 d + 1/15 \leq k' \leq 1$$

を満足し、0.25 < d ≤ 0.4 のときには以下の関係：

$$0.4 \leq k' \leq 1.0$$

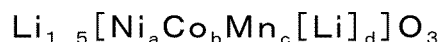
を満足することを特徴とする、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物。

【請求項 2】

下記組成式 (1) :

【化 2】

組成式(1)



組成式 (1) 中、Li はリチウム、Ni はニッケル、Co はコバルト、Mn はマンガン、O は酸素を示し、a、b、c 及び d は、以下の関係：

$$0.1 \leq d \leq 0.35$$

$$a + b + c + d = 1.5$$

$$1.15 < a + b + c \leq 1.4$$

$$-d + 0.5 < a < -1.6 d + 0.81$$

を満足する、

で表され、層状構造部位と、所定の電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化する部位とを有する固溶体リチウム含有遷移金属酸化物であって、

この際、前記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物における層状構造の Li_2MnO_3 がスピネル構造の LiMn_2O_4 に全て変化した場合のスピネル構造変化割合に対する前記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物のスピネル構造変化割合を k としたときに、当該 k の平均値 (4.5V、4.6V、4.7V 及び 4.8V (対リチウム金属) のそれぞれの最高電圧までこの順に充放電した際の平均値として算出される) である k' が、

0.1 ≤ d ≤ 0.25 のときには以下の関係：

$$2/3 d + 0.7/3 \leq k' \leq 2 d + 0.4$$

を満足し、0.25 < d ≤ 0.35 のときには以下の関係：

$$0.4 \leq k' \leq 0.9$$

を満足する

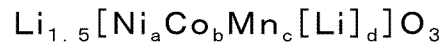
ことを特徴とする、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物。

【請求項3】

下記組成式(1)：

【化3】

組成式(1)



組成式(1)中、Liはリチウム、Niはニッケル、Coはコバルト、Mnはマンガン、Oは酸素を示し、a、b、c及びdは、以下の関係：

$$0.15 \leq d \leq 0.35$$

$$a + b + c + d = 1.5$$

$$1.15 \leq a + b + c \leq 1.35$$

$$-d + 0.5 < a < -1.6d + 0.81$$

を満足する、

で表され、層状構造部位と、所定の電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化する部位とを有する固溶体リチウム含有遷移金属酸化物であって、

この際、前記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物における層状構造の Li_2MnO_3 がスピネル構造の LiMn_2O_4 に全て変化した場合のスピネル構造変化割合に対する前記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物のスピネル構造変化割合をkとしたときに、当該kの平均値(4.5V、4.6V、4.7V及び4.8V(対リチウム金属)のそれぞれの最高電圧までこの順に充放電した際の平均値として算出される)であるk'が、 $0.15 \leq d$

0.3 のときには以下の関係：

$$-d + 0.65 \leq k' \leq d + 0.55$$

を満足し、 $0.3 < d \leq 0.35$ のときには以下の関係：

$$0.4 \leq k' \leq 0.85$$

を満足することを特徴とする、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物、及び該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いた非水電解質二次電池に関する。更に詳細には、本発明の非水電解質二次電池は、例えば、電気自動車、燃料電池自動車、ハイブリッド電気自動車等の車両のモータ等の駆動用電源や補助電源に用いられる。また、本発明の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、通常、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられる。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

10

20

30

40

50

【0004】

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

【0005】

従来、式 (a) $Li_y [M^1_{(1-b)} Mn_b] O_2$ または (b) $Li_x [M^1_{(1-b)} Mn_b] O_{1.5+c}$ (式中、 $0 < y < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、および $0 < c < 0.5$ であり、そして M^1 は、1 種以上の金属元素を表す。ただし、(a) の場合、 M^1 は、クロム以外の金属元素である。) を有するリチウムイオンバッテリー用カソード組成物であって、リチウムイオンバッテリーに組み込んで 30 mA/g の放電電流を用いて 30 および 130 mAh/g の最終容量で 100 回の完全充放電サイクルのサイクル動作を行ったときにスピネル結晶構造への相転移を起こさない O_3 結晶構造を有する単一相の形態であるリチウムイオンバッテリー用カソード組成物が提案されている (特許文献 1 参照。)。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2004 - 538610 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、本発明者らの検討においては、上記特許文献 1 に記載されたリチウムイオンバッテリー用カソード組成物を用いたリチウムイオンバッテリーであっても、高い放電容量及び容量維持率を実現することができていないという問題点があった。また、電池を構成した際の平均電圧についても、依然として改善の余地があることが判明した。

20

【0008】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして、その目的とするところは、高い初期放電容量及び容量維持率、そしてより高い平均電圧を実現し得る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物、及び該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

30

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた。その結果、特定の組成式で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物であって、層状構造部位と、所定の電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化する部位 (層状構造の $Li_2 MnO_3$) とを有し、当該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物における層状構造の $Li_2 MnO_3$ がスピネル構造の $Li Mn_2 O_4$ に変化し、且つ、当該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物における層状構造の $Li_2 MnO_3$ がスピネル構造の $Li Mn_2 O_4$ に全て変化した場合のスピネル構造変化割合に対する前記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物のスピネル構造変化割合 k の平均値 k' を所定の範囲に制御することで、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

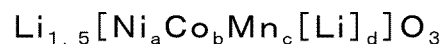
40

すなわち、本発明の一形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、下記組成式 (1) :

【0011】

【化 1】

組成式 (1)



【0012】

組成式 (1) 中、 Li はリチウム、 Ni はニッケル、 Co はコバルト、 Mn はマンガン、 O は酸素を示し、 a 、 b 、 c 及び d は、以下の関係 :

50

$$0.1 < d < 0.4$$

$$a + b + c + d = 1.5$$

$$1.1 < a + b + c < 1.4$$

$$-2/3 d + 0.4 < a < -2.5 d + 1.15$$

を満足する、
で表される。

【0013】

そして、本発明の一形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、層状構造部位と、所定の電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化する部位とを有する。

10

【0014】

さらに、本発明の一形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物において、層状構造の Li_2MnO_3 がスピネル構造の LiMn_2O_4 に全て変化した場合のスピネル構造変化割合に対する前記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物のスピネル構造変化割合を k としたときに、当該 k の平均値（4.5V、4.6V、4.7V及び4.8V（対リチウム金属）のそれぞれの最高電圧までこの順に充放電した際の平均値として算出される）である k' が、 $0.1 < d < 0.25$ のときには以下の関係：

$$4/3 d + 1/15 < k' < 1$$

を満足し、 $0.25 < d < 0.4$ のときには以下の関係：

$$0.4 < k' < 1.0$$

20

を満足する点に特徴がある。

【0015】

また、本発明の他の形態に係る非水電解質二次電池は、上記形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いたものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、従来のリチウムイオン電池用カソード組成物に代えて、上記構成の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を用いることで、高い可逆容量による高い放電容量と容量維持率を実現でき、そしてより高い平均電圧をも実現し得る固溶体正極材料を提供できる。更には上記構成の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いた高性能な非水電解質二次電池を提供できる。これは、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物のスピネル構造変化割合 k の平均値 k' を上記所定の値に制御することで、3価のNiが有するヤーンテラー歪みの影響を抑え、結晶構造の安定性を保持した上で2価、3価のNi混合原子価による電子伝導性の向上が得られるためであると考えられる。

30

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1A】スピネル構造変化割合 k の定義を説明するグラフ図である。

【図1B】スピネル構造変化割合 k の定義に用いるプラトー領域の実容量を説明するグラフ図である。

【図2】本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例の概略を示す断面図である。

40

【図3A】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一（ $d = 0.10$ ）でNi組成（ a の値）が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k （横軸）に対して平均電圧を縦軸にプロットしたグラフである。

【図3B】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一（ $d = 0.15$ ）でNi組成（ a の値）が異なる実施例群のそれぞれについて、構造変化割合 k （横軸）に対して平均電圧を縦軸にプロットしたグラフである。

【図3C】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一（ $d = 0.20$ ）でNi組成（ a の値）が異なる実施例群のそれぞれについて、構造変化割合 k （横軸）に対して平均電圧を縦軸にプロットしたグラフである。

50

【図 3 D】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.25$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して平均電圧を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 3 E】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.30$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して平均電圧を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 3 F】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.35$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して平均電圧を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 4 A】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.10$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して放電容量を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 4 B】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.15$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して放電容量を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 4 C】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.20$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して放電容量を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 4 D】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.25$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して放電容量を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 4 E】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.30$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して放電容量を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 4 F】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.35$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して放電容量を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 5 A】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.10$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して重量エネルギー密度を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 5 B】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.15$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して重量エネルギー密度を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 5 C】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.20$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して重量エネルギー密度を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 5 D】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.25$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して重量エネルギー密度を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 5 E】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.30$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して重量エネルギー密度を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 5 F】実施例の欄において用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について、 d 値が同一 ($d = 0.35$) で Ni 組成 (a の値) が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して重量エネルギー密度を縦軸にプロットしたグラフである。

【図 6】すべての実施例および比較例の電池における正極活物質 (固溶体リチウム含有遷移金属酸化物) の Ni 組成 (a の値) を、各 d 値に対してプロットした結果を示すグラフ

10

20

30

40

50

である。

【図7】すべての実施例および比較例の電池における正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の構造変化割合 k の平均値 k' を、各 d 値に対してプロットした結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物、及び該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いた非水電解質二次電池について詳細に説明する。また、本発明の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、例えば、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることが好適である。そこで、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池については、それぞれリチウムイオン二次電池用正極及びリチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。

10

【0019】

まず、本発明の一実施形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物について詳細に説明する。

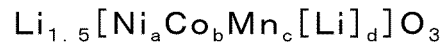
【0020】

本実施形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、組成式(1)で表される。

【0021】

【化2】

組成式(1)



20

【0022】

組成式(1)中、Liはリチウム、Niはニッケル、Coはコバルト、Mnはマンガン、Oは酸素を示す。また、 a 、 b 、 c 及び d は、以下の関係：

$$0.1 \leq d \leq 0.4$$

$$a + b + c + d = 1.5$$

$$1.1 < a + b + c \leq 1.4$$

$$-2/3d + 0.4 < a < -2.5d + 1.15$$

を満足する。

30

【0023】

また、好ましい実施形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、組成式(1)において、以下の関係：

$$0.1 \leq d \leq 0.35$$

$$a + b + c + d = 1.5$$

$$1.15 < a + b + c \leq 1.4$$

$$-d + 0.5 < a < -1.6d + 0.81$$

を満足する。これにより、より高い性能（平均電圧および重量エネルギー密度）を示す電池が提供されうる。

【0024】

40

さらに、より好ましい実施形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、組成式(1)において、以下の関係：

$$0.15 \leq d \leq 0.35$$

$$a + b + c + d = 1.5$$

$$1.15 < a + b + c \leq 1.35$$

$$-d + 0.5 < a < -1.6d + 0.81$$

を満足する。これにより、いっそう高い性能（平均電圧および重量エネルギー密度）を示す電池が提供されうる。

【0025】

そして、本形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、層状構造部位と、所定の

50

電位範囲における充電又は充放電を行うことによりスピネル構造に変化する部位（層状構造の Li_2MnO_3 ）とを有する。更に、当該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物における層状構造の Li_2MnO_3 は、スピネル構造の LiMn_2O_4 に変化する。

【0026】

このような固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、高い放電容量及び容量維持率を実現し得るため、リチウムイオン二次電池用正極やリチウムイオン二次電池に好適に用いられる。その結果、車両の駆動電源用や補助電源用のリチウムイオン二次電池として好適に利用できる。このほかにも、家庭用や携帯機器用のリチウムイオン二次電池にも十分に適用可能である。

【0027】

式(1)において、 a 、 b 、 c 及び d が $0 < d < 0.4$ 、 $a + b + c + d = 1.5$ 、 $1.1 < a + b + c < 1.4$ 、及び、 $-2/3d + 0.4 < a < -2.5d + 1.15$ の関係を満足しない場合は、固溶体における構造が安定化しない。

【0028】

ここで、本明細書では、スピネル構造に変化する部位がスピネル構造の LiMn_2O_4 に全て変化した場合のスピネル構造変化割合を1としたときの実際の構造変化割合を「 k 」で表す。この「スピネル構造変化割合(k)」とは、所定の電位範囲における充電又は充放電を行うことにより、当該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物における層状構造の Li_2MnO_3 がスピネル構造の LiMn_2O_4 に変化した割合を規定するものであって、当該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物における層状構造の Li_2MnO_3 がスピネル構造の LiMn_2O_4 に全て変化した場合のスピネル構造変化割合を1としたときの相対値である。具体的には、下記式にて定義される。また、図1Aは、スピネル構造変化割合 k の定義を説明するグラフ図である。図1Bは、スピネル構造変化割合 k の定義に用いるプラトー領域の実容量を説明するグラフ図である。詳しくは、電気化学前処理及び充放電処理を行う場合において、構造変化割合 k を算出する際に用いるプラトー領域の実容量が、 4.5V (4.3V 以上)付近から生じるプラトー容量を合算して求めて求めた容量(実容量; 図中のBの範囲)であることを説明するグラフ図である。

【0029】

【数1】

$$\left[\text{スピネル構造変化割合}(K) \right] = \frac{\left[\text{プラトー領域の実容量} \right]}{\left[\text{固溶体中のLi}_2\text{MnO}_3\text{に起因する理論容量}(V_s) \right] \times \left[\text{固溶体中のLi}_2\text{MnO}_3\text{の組成比}(x) \right]}$$

【0030】

「スピネル構造変化割合」の定義について、当該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とした正極を用いて組み立てた電池について、充電開始前の初期状態Aから、 4.5V (プラトー領域の始点)まで充電された充電状態Bとし、更にプラトー領域を経て、 4.8V (プラトー領域の終点)まで充電された過充電状態Cとし、更に 2.0V まで放電された放電状態Dとする、図1Aに示すような場合を例に挙げて説明する。上記式における「プラトー領域の実容量」は、図1Aにおけるプラトー領域(具体的には 4.5V から 4.8V までの領域(充電状態Bから過充電状態Cまでの領域BCの実容量 V_{BC} ; プラトー領域の実容量)であり、結晶構造が変化していることに起因する領域である。)の実容量を計測すればよい。なお、プラトー領域の始点は、通常 4.5V であるが、上記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の具体的な組成($a \sim d$ の値)によっては、より低い電位、詳しくは $4.3\text{V} \sim 4.5\text{V}$ の間の電位からプラトー領域が始まる場合もある。すなわち、上記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の組成により構造変化に起因するプラトー容量が発生する電位が異なるものである。

【0031】

10

20

30

40

50

また、実際には、組成式(1)の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物において、初期状態Aから4.5V(プラトー領域の始点)まで充電された充電状態Bまでの領域ABの実用量 V_{AB} は層状構造部位である LiM^1O_2 の組成比(y)と理論容量(V_L)に相当し、4.5V(プラトー領域の始点)まで充電された充電状態Bから4.8V(プラトー領域の終点)まで充電された過充電状態Cの領域BCの実容量 V_{BC} はスピネル構造部位である Li_2MnO_3 の組成比(x)と理論容量(V_S)に相当することから、初期状態Aから所定のプラトー領域までに計測した実容量(V_T)を($V_T = V_{AB} + V_{BC}$)とすると、 $V_{AB} = y(V_L)$ 、 $V_{BC} = x(V_S)$ であるので、下記式を用いて計算することもできる(Mは、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)及びマンガン(Mn)からなる群より選ばれる少なくとも1種を示す。)。なお、4.8V(プラトー領域の終点)まで充電された状態を「過充電状態」としたのは、実際に使用される電池(通常、上限電圧4.5Vで使用)において4.8Vの電位は過充電状態とされるためである。ここでは、活物質(固溶体リチウム含有遷移金属酸化物)の単独評価(特にスピネル構造変化割合kの算出等)では、該活物質の単体の性能限界を見極めるため、4.8V充電で評価(k値の算出等)を行っているのである。

10

【0032】

【数2】

$$\left[\text{スピネル構造変化割合}(K) \right] = \frac{\left(\text{プラトー領域までに計測した実容量}(V_T) \right) - \left(\text{固溶体中の} LiM^1O_2 \text{に起因する理論容量}(V_L) \right) \times \left(\text{固溶体中の} LiM^1O_2 \text{の組成比}(y) \right)}{\left(\text{固溶体中の} Li_2MnO_3 \text{に起因する理論容量}(V_S) \right) \times \left(\text{固溶体中の} Li_2MnO_3 \text{の組成比}(x) \right)}$$

20

【0033】

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

30

【0034】

本実施形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、スピネル構造変化割合kの平均値k'が、d値の関数としての所定の範囲に制御される点に特徴を有するものである。

【0035】

具体的には、スピネル構造変化割合kの平均値k'が、 $0.1 < d < 0.25$ のときには以下の関係：

$$4/3d + 1/15 < k' < 1$$

を満足し、 $0.25 < d < 0.4$ のときには以下の関係：

$$0.4 < k' < 1.0$$

を満足する点に特徴がある。

40

【0036】

ここで、スピネル構造変化割合kの平均値k'は、後述する実施例の欄に記載の手法により、4.5V、4.6V、4.7V及び4.8V(対リチウム金属)のそれぞれの最高電圧までこの順に充放電した際のそれぞれのk値の平均値として算出される。参考までにその算出方法を概説すれば、まず、金属リチウムを対極としてコインセル(リチウムイオン二次電池)を作製し、これに対して以下の充放電工程を順次行う。

(1) 0.1Cレートにて最高電圧が4.2Vとなるまで充電する定電流(CC)充電を行った後、約24時間休止して、電池の最低電圧が2.5Vとなるまで0.1Cレートで放電する定電流(CC)放電を行う。

(2) 0.1Cレートにて最高電圧が4.5Vとなるまで充電する定電流(CC)充電法

50

で充電を行った後、最低電圧が 2.0 V となるまで 0.1 C レートで放電する定電流充放電サイクルを 2 回行う。

(3) 0.1 C レートにて最高電圧が 4.6 V となるまで充電する定電流 (CC) 充電法で充電を行った後、0.1 C レートにて最低電圧が 2.0 V となるまで放電する定電流放電サイクルを 1 回行う。

(4) 0.1 C レートにて最高電圧が 4.7 V となるまで充電する定電流 (CC) 充電法で充電を行った後、0.1 C レートにて最低電圧が 2.0 V となるまで放電する定電流放電サイクルを 1 回行う。

(5) 0.1 C レートにて最高電圧が 4.8 V となるまで充電した後、約 1 時間 ~ 1.5 時間保持する定電流定電圧 (CCCV) 充電法 (充電全体で 15 時間) を行い、電池の最低電圧が 2.0 V となるまで 0.1 C レートで放電する定電流放電法を行う。

【0037】

そして、上記 (2) ~ (5) の各ステップの終了後に、上述した手法に基づいて k 値を測定し、その平均値として k' 値を算出することができるのである。

【0038】

本実施形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は、このようにして算出される k' 値が、d 値を用いた関数として、以下の関係：

$$4/3d + 1/15 \quad k' = 1 \quad (0.1 < d < 0.25 \text{ のとき})$$

$$0.4 \quad k' = 1.0 \quad (0.25 < d < 0.4 \text{ のとき})$$

を満足する点に特徴がある。かような構成を有することにより、本実施形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物によれば、平均電圧および重量エネルギー密度が改善された非水電解質二次電池が提供されうる。

【0039】

また、好ましい実施形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物では、k' 値が、以下の関係：

$$2/3d + 0.7/30 \quad k' = 2d + 0.4 \quad (0.1 < d < 0.25 \text{ のとき})$$

$$0.4 \quad k' = 0.9 \quad (0.25 < d < 0.35 \text{ のとき})$$

を満足する。これにより、平均電圧および重量エネルギー密度がさらに改善された非水電解質二次電池が提供されうる。このとき、組成式 (1) において、以下の関係：

$$0.1 < d < 0.35$$

$$a + b + c + d = 1.5$$

$$1.15 < a + b + c < 1.4$$

$$-d + 0.5 < a < -1.6d + 0.81$$

を満足することが好ましい。

【0040】

そして、より好ましい実施形態の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物では、k' 値が、以下の関係：

$$-d + 0.65 \quad k' = d + 0.55 \quad (0.15 < d < 0.3 \text{ のとき})$$

$$0.4 \quad k' = 0.85 \quad (0.3 < d < 0.35 \text{ のとき})$$

を満足する。これにより、平均電圧および重量エネルギー密度がいっそう改善された非水電解質二次電池が提供されうる。このとき、組成式 (1) において、以下の関係：

$$0.15 < d < 0.35$$

$$a + b + c + d = 1.5$$

$$1.15 < a + b + c < 1.35$$

$$-d + 0.5 < a < -1.6d + 0.81$$

を満足することが好ましい。

【0041】

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

【0042】

10

20

30

40

50

まず、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の製造方法の一例としては、硫酸塩や硝酸塩などのリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物を含む原料を混合して混合物を得、次いで、得られた混合物を不活性ガス雰囲気下、800 以上1000 以下で6時間以上24時間以下焼成する固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の製法方法を挙げる事ができる。

【0043】

また、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の製造方法の他の一例としては、硫酸塩や硝酸塩などのリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物を含む原料を混合して混合物を得、次いで、得られた混合物を800 以上1000 以下で6時間以上24時間以下焼成して焼成物を得、しかる後、得られた焼成物を不活性ガス雰囲気下、600 以上800 以下で熱処理する固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の製法方法を挙げる事ができる。

【0044】

但し、この段階では、所望のスピネル構造変化割合 k を有する固溶体リチウム含有遷移金属酸化物は得られていない。そのため、熱処理で得られた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いて電池を作製し、充放電処理、好ましくは電気化学前処理と充放電処理を施すことにより、所望のスピネル構造変化割合 k を有する固溶体リチウム含有遷移金属酸化物が得られる。

【0045】

即ち、上述の焼成や熱処理で得られた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いたリチウムイオン二次電池において、所定の電位範囲における電池（正極）の最高電位がリチウム金属対極に換算して4.8Vである充電又は充放電を行う充放電処理を施す。かかる充放電処理により、所望の固溶体リチウム含有遷移金属酸化物のスピネル構造変化割合 k を得ることができる。好ましくは、所定の電位範囲における電池（正極）の最高電位が、リチウム金属対極に換算して4.3V以上4.8V未満である充電又は充放電を行う電気化学前処理と、前記充放電処理を施す。こうした電気化学前処理と、充放電処理により、当該固溶体リチウム含有遷移金属酸化物において、より好ましい範囲のスピネル構造変化割合 k を得ることができる。なお、本実施形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いたリチウムイオン二次電池において、固溶体リチウム含有遷移金属酸化物のスピネル構造変化割合 k の具体的な値は特に制限されないが、好ましくは0.1~0.9であり、より好ましくは0.3~0.9であり、さらに好ましくは0.5~0.9であり、特に好ましくは0.7~0.9である。

【0046】

より詳しくは、実施例の表1に k' 値の算出方法も兼ねて示したように、電気化学前処理として、電池（正極）の最高電位が、プラトー領域の始点となる4.3V以上、プラトー領域の終点となる4.8Vよりも低い電位（例えば、4.7V）までの間で充電又は充放電を行うのが望ましい。プラトー領域の始点を4.3V以上としたのは、上記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の組成により構造変化に起因するプラトー容量が発生する電位が異なるためである。すなわち、上記固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の組成、例えば a~d の値によっては4.5V未満（詳しくは4.3V~4.5Vの間）でプラトー容量を生じる場合があるため、4.3V以上としたものである。実施例の結果では4.5V付近からプラトーを生じるため、実施例の記載はそうになっている（表1参照）。また、電気化学前処理では、実施例の表1に示すように、定電流充放電（CC-CCモード）で、プラトー領域の始点となる（4.3Vないし）4.5Vから順に4.6V、4.7Vのように0.1V刻みでより高い最高電位となるように、充放電を行うのが望ましい。これは、スピネル構造変化割合 k をより好ましい範囲（即ち、より構造変化割合の大きなもの）とすることができるためである。また、電気化学前処理では、実施例の表1に示すように、各最高電位ごとに1回以上の充放電を繰り返し行ってもよい。例えば、実施例1の表1に示すように、4.5Vで充放電を2回繰り返し（2サイクル）行っているように、各最高電位ごとに充放電を複数回（具体的には2回~5回程度）繰り返し行ってもよい。

10

20

30

40

50

また、電気化学前処理での電流レートとしては、徐々に結晶構造を変化させ安定化させるという観点から、充放電共に0.01~0.5Cレートの範囲、好ましくは0.1Cレートで行うが好ましい(表1参照)。なお、実施例の表1に示すように、結晶構造の安定化の観点から、電気化学前処理の前に、電池(正極)の最高電位が4.3Vよりも低い電位(例えば、4.2V)において、充電又は充放電を行ってもよい。この場合も、電気化学前処理と同様に定電流充放電(CC-CCモード)で電流レートを0.01~0.5Cレートの範囲、好ましくは0.1Cレートにて充放電を行えばよい。

【0047】

また、充放電処理としては、プラトー領域の終点となる4.8Vで充電又は充放電を行う。好ましくは、上記したように電気化学前処理後に、充放電処理を行うのが望ましい。充放電処理では、実施例の表2に示すように、定電流定電圧充電-定電流放電(CCCV-CCモード)で、2.0-4.8Vの範囲で充放電を行うことで、スピネル構造変化割合kを得ることができる。また、充放電処理での電流レートとしては、結晶構造を変化させ安定化させるという観点から、充放電共に0.01~0.5Cレートの範囲、好ましくは0.1Cレートで行うことが好ましい(表2参照)。

10

【0048】

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

20

【0049】

図2は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例の概略を示す断面図である。なお、このようなリチウムイオン二次電池は、ラミネート型リチウムイオン二次電池と呼ばれる。

【0050】

図2に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池1は、正極リード21及び負極リード22が取り付けられた電池素子10がラミネートフィルムで形成された外装体30の内部に封入された構成を有している。そして、本実施形態においては、正極リード21及び負極リード22が、外装体30の内部から外部に向かって、反対方向に導出されている。なお、図示しないが、正極リード及び負極リードが、外装体の内部から外部に向かって、同一方向に導出されていてもよい。また、このような正極リード及び負極リードは、例えば超音波溶接や抵抗溶接などにより後述する正極集電体及び負極集電体に取り付けることができる。

30

【0051】

正極リード21及び負極リード22は、例えば、アルミニウム(Al)や銅(Cu)、チタン(Ti)、ニッケル(Ni)、これらの合金、ステンレス鋼(SUS)等の金属材料により構成されている。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用のリードとして用いられている従来公知の材料を用いることができる。

【0052】

なお、正極リード及び負極リードは、同一材質のものを用いてもよく、異なる材質のものを用いてもよい。また、本実施形態のように、別途準備したリードを後述する正極集電体及び負極集電体に接続してもよいし、後述する各正極集電体及び各負極集電体をそれぞれ延長することによってリードを形成してもよい。図示しないが、外装体から取り出された部分の正極リード及び負極リードは、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品(例えば、自動車部品、特に電子機器等)に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。

40

【0053】

また、図示しないが、電池外部に電流を取り出す目的で、集電板を用いてもよい。集電板は集電体やリードに電氣的に接続され、電池の外装材であるラミネートフィルムの外部に取り出される。集電板を構成する材料は、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料を用いることができ

50

る。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、チタン（Ti）、ニッケル（Ni）、これらの合金、ステンレス鋼（SUS）等の金属材料が好ましく、軽量、耐食性、高導電性の観点からアルミニウム（Al）、銅（Cu）などがより好ましい。なお、正極集電板と負極集電板とでは、同一の材質が用いられてもよいし、異なる材質が用いられてもよい。

【0054】

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

10

【0055】

なお、高出力化や冷却性能に優れ、電気自動車、ハイブリッド電気自動車の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、例えば、熱伝導性に優れた高分子-金属複合ラミネートフィルムを挙げることができる。より具体的には、熱圧着層としてのポリプロピレン、金属層としてのアルミニウム、外部保護層としてのナイロンをこの順に積層して成る3層構造のラミネートフィルムの外装材で形成された外装体を好適に用いることができる。

【0056】

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

20

【0057】

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

【0058】

外装体として、使用可能な構成を（外部保護層/金属層/熱圧着層）の形式で列挙すると、ナイロン/アルミニウム/無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート/無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/ナイロン/アルミニウム/無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/ナイロン/アルミニウム/ナイロン/無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/ナイロン/アルミニウム/ナイロン/ポリエチレン、ナイロン/ポリエチレン/アルミニウム/直鎖状低密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート/低密度ポリエチレン、及びポリエチレンテレフタレート/ナイロン/アルミニウム/低密度ポリエチレン/無延伸ポリプロピレンなどがある。

30

【0059】

図2に示すように、電池素子10は、正極集電体11Aの両方の主面上に正極活物質層11Bが形成された正極11と、電解質層13と、負極集電体12Aの両方の主面上に負極活物質層12Bが形成された負極12とを複数積層した構成を有している。このとき、一の正極11の正極集電体11Aの片方の主面上に形成された正極活物質層11Bと該一の正極11に隣接する負極12の負極集電体12Aの片方の主面上に形成された負極活物質層12Bとが電解質層13を介して向き合う。このようにして、正極、電解質層、負極の順に複数積層されている。

40

【0060】

これにより、隣接する正極活物質層11B、電解質層13及び負極活物質層12Bは、1つの単電池層14を構成する。従って、本実施形態のリチウムイオン二次電池1は、単電池層14が複数積層されることにより、電氣的に並列接続された構成を有するものとな

50

る。なお、正極及び負極は、各集電体の一方の主面上に各活物質層が形成されているものであってもよい。本実施形態においては、例えば、電池素子10の最外層に位置する負極集電体12aには、片面のみに、負極活物質層12Bが形成されている。

【0061】

また、単電池層の外周には、隣接する正極集電体や負極集電体の間を絶縁するための絶縁層（図示せず）が設けられていてもよい。このような絶縁層は、電解質層などに含まれる電解質を保持し、単電池層の外周に、電解質の液漏れを防止する材料により形成されることが好ましい。具体的には、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリウレタン（PUR）、ポリアミド系樹脂（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリスチレン（PS）などの汎用プラスチックや熱可塑オレフィンゴムなどを使用することができる。また、シリコンゴムを使用することもできる。

10

【0062】

正極集電体11A及び負極集電体12Aは、導電性材料から構成される。集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定することができる。例えば、高エネルギー密度が要求される大型の電池に用いられるのであれば、面積の大きな集電体を用いられる。集電体の厚さについても特に制限はない。集電体の厚さは、通常は1～100μm程度である。集電体の形状についても特に制限されない。図2に示す電池素子10では、集電箔のほか、網目形状（エキスパンドグリッド等）等を用いることができる。

20

【0063】

なお、負極活物質の一例である薄膜合金をスパッタ法等により負極集電体12A上に直接形成する場合には、集電箔を用いるのが望ましい。

【0064】

集電体を構成する材料に特に制限はない。例えば、金属や、導電性高分子材料又は非導電性高分子材料に導電性フィラーが添加された樹脂を採用することができる。

【0065】

具体的には、金属としては、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、ステンレス鋼（SUS）、チタン（Ti）、銅（Cu）などが挙げられる。これらのほか、ニッケル（Ni）とアルミニウム（Al）とのクラッド材、銅（Cu）とアルミニウム（Al）とのクラッド材、又はこれらの金属を組み合わせためっき材などを用いることが好ましい。また、金属表面にアルミニウム（Al）が被覆された箔であってもよい。中でも、電子伝導性や電池作動電位等の観点からは、アルミニウム（Al）、ステンレス鋼（SUS）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）が好ましい。

30

【0066】

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

【0067】

非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン（PE；高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）など）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリスチレン（PS）などが挙げられる。このような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性又は耐溶媒性を有する。

40

【0068】

上記の導電性高分子材料又は非導電性高分子材料には、必要に応じて導電性フィラーを

50

添加することができる。特に、集電体の基材となる樹脂が非導電性高分子のみからなる場合は、樹脂に導電性を付与するために必然的に導電性フィラーが必須となる。導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性又はリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属、導電性カーボンなどが挙げられる。

【0069】

金属としては、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、白金(Pt)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、アンチモン(Sb)及びカリウム(K)からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属若しくはこれらの金属を含む合金又は金属酸化物を含むものを好適例として挙げることができる。また、導電性カーボンとしては、アセチレンブラック、バルカン、ブラックパール、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン及びフラーレンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものを好適例として挙げることができる。導電性フィラーの添加量は、集電体に十分な導電性を付与できる量であれば特に制限はなく、一般的には、5～35質量%程度である。

10

【0070】

しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の集電体として用いられている従来公知の材料を用いることができる。

【0071】

正極活物質層11Bは、正極活物質として、上述した本発明の実施形態に係る固溶体リチウム含有遷移金属酸化物の少なくとも1種を含んでおり、必要に応じて、結着剤や導電助剤を含んでいてもよい。

20

【0072】

結着剤(バインダー)としては、特に限定されるものではないが、例えば、以下の材料が挙げられる。

【0073】

ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルニトリル(PEN)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミド(PI)、ポリアミド(PA)、セルロース、カルボキシメチルセルロース(CMC)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル(PVC)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物などの熱可塑性高分子、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレ

30

40

50

ン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミドであることがより好ましい。これらの好適なバインダーは、耐熱性に優れ、さらに電位窓が非常に広く正極電位、負極電位双方に安定であり正極（及び負極）活物質層に使用が可能である。

【0074】

しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の結着剤として従来用いられている公知の材料を用いることができる。これらの結着剤は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0075】

正極活物質層に含まれる結着剤（バインダー）量は、正極活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは正極活物質層に対して、0.5 ~ 1.5質量%であり、より好ましくは1 ~ 10質量%である。

10

【0076】

導電助剤とは、正極活物質層の導電性を向上させるために配合されるものである。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、気相成長炭素繊維などの炭素材料を挙げることができる。正極活物質層が導電助剤を含むと、正極活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与し得る。

【0077】

しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の導電助剤として用いられている従来公知の材料を用いることができる。これらの導電助剤は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0078】

また、上記導電助剤と結着剤の機能を併せ持つ導電性結着剤をこれら導電助剤と結着剤に代えて用いてもよいし、又はこれら導電助剤と結着剤の一方若しくは双方と併用してもよい。導電性結着剤としては、例えば、既に市販のTAB-2（宝泉株式会社製）を用いることができる。

【0079】

更に、正極活物質層の密度は、 2.5 g/cm^3 以上 3.0 g/cm^3 以下であることが好適である。正極活物質層の密度が 2.5 g/cm^3 以上であれば、単位体積当たりの重量（充填量）を向上させることができ、放電容量を向上させることができる。また、正極活物質層の密度が 3.0 g/cm^3 以下であれば、正極活物質層の空隙量が著しく減少することなく、非水電解液の浸透性やリチウムイオン拡散性に優れる点で有利である。

30

【0080】

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

【0081】

リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料としては、例えば、高結晶性カーボンであるグラファイト（天然グラファイト、人造グラファイト等）、低結晶性カーボン（ソフトカーボン、ハードカーボン）、カーボンブラック（ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック等）、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンフィブリルなどの炭素材料（10質量%以下のケイ素ナノ粒子を含むものを含む。）；ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム（Al）、インジウム（In）、亜鉛（Zn）、水素（H）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、銀（Ag）、金（Au）、カドミウム（Cd）、水銀（Hg）、ガリウム（Ga）、タリウム（Tl）、炭素（C）、窒素（N）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、酸素（O）、硫黄（

40

50

S)、セレン(Se)、テルル(Te)、塩素(Cl)等のリチウムと合金化する元素の単体、及びこれらの元素を含む酸化物(一酸化ケイ素(SiO)、 SiO_x ($0 < x < 2$))、二酸化スズ(SnO_2)、 SnO_x ($0 < x < 2$)、 $SnSiO_3$ など)及び炭化物(炭化ケイ素(SiC)など)等;リチウム金属等の金属材料;リチウム-チタン複合酸化物(チタン酸リチウム: $Li_4Ti_5O_{12}$)等のリチウム-遷移金属複合酸化物を挙げることができる。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池用の負極活物質として用いられている従来公知の材料を用いることができる。これらの負極活物質は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0082】

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

10

【0083】

更に、本実施形態においては、炭素材料及び結着剤を少なくとも含む負極活物質層のBET比表面積が $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好適である。負極活物質層のBET比表面積が $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、非水電解液の浸透性を向上させることができ、更に容量維持率を向上させ、非水電解液の分解によるガス発生を抑制できる。

20

【0084】

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

30

【0085】

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

【0086】

また、各活物質層(集電体片面の活物質層)の厚さについても特に限定されるものではなく、電池についての従来公知の知見を適宜参照することができる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、電池の使用目的(出力重視、エネルギー重視など)、イオン伝導性を考慮し、通常 $1\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $2\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である。

40

【0087】

更に、活物質それぞれ固有の効果を発現する上で、最適な粒径が異なる場合には、それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒径同士を混合して用いればよく、全ての活物質の粒径を均一化させる必要はない。

【0088】

例えば、正極活物質として粒子形態の酸化物を用いる場合、酸化物の平均粒子径は、既存の正極活物質層に含まれる正極活物質の平均粒子径と同程度であればよく、特に制限されない。高出力化の観点からは、好ましくは $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であればよい。なお、本明細中において、「粒子径」とは、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(T

50

EM)などの観察手段を用いて観察される活物質粒子(観察面)の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離を意味する。「平均粒子径」の値としては、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)などの観察手段を用い、数~数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。他の構成成分の粒子径や平均粒子径も同様に定義することができる。

【0089】

ただし、このような範囲に何ら制限されるものではなく、本実施形態の作用効果を有効に発現できるものであれば、この範囲を外れていてもよいことは言うまでもない。

【0090】

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

10

【0091】

電解液としては、例えば、通常リチウムイオン二次電池で用いられるものであることが好ましく、具体的には、有機溶媒に支持塩(リチウム塩)が溶解した形態を有する。リチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF₆)、六フッ化タンタル酸リチウム(LiTaF₆)、四塩化アルミニウム酸リチウム(LiAlCl₄)、リチウムデカクロロデカホウ素酸(Li₂B₁₀Cl₁₀)等の無機酸陰イオン塩、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(Li(CF₃SO₂)₂N)、リチウムビス(ペントフルオロエタンスルホニル)イミド(Li(C₂F₅SO₂)₂N)等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩等を挙げるることができる。また、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも1種類又は2種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の有機溶媒を用いたものなどが使用できる。なお、セパレータとしては、例えば、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)等のポリオレフィンからなる微多孔膜や多孔質の平板、更には不織布を挙げるることができる。

20

30

【0092】

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

【0093】

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

40

【0094】

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などは、どちらかと言うとイオン導伝性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン導伝性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子として例示したもの

50

である。

【0095】

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

【0096】

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

【0097】

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

【0098】

本実施形態のリチウムイオン二次電池の形状（構成）としては、特に制限されるものではなく、図2に示すようなラミネート型（かつ積層型）のほか、角形、ペーパー型、積層型、円筒型、コイン型等、種々の形状を採用することができる。また構成部品は、集電体や絶縁板等（実施例のコインセル参照）があるが、これらは特に限定されるものではなく、上記の形状に応じて選定すればよい。

【0099】

次に、上述した本実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法について若干の例を挙げて説明する。

【0100】

リチウムイオン二次電池の製造方法の一例を説明する。まず、正極を作製する。例えば粒状の正極活物質を用いる場合には、上述した固溶体リチウム含有遷移金属酸化物（例えば、上記した製造方法の一例として焼成により得られたもの）と必要に応じて導電助剤、結着剤（バインダー）及び粘度調整溶剤とを混合し、正極用スラリーを作製する。

【0101】

次いで、この正極用スラリーを正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層を形成することにより、正極が得られる。

【0102】

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

【0103】

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

【0104】

しかる後、六フッ化リン酸リチウムなどのリチウム塩と、炭酸エチレンなどの有機溶媒を含む非水電解質を準備し、外装体の開口部から内部に注入して、外装体の開口部を熱融着し封入する。これにより、ラミネート型のリチウムイオン二次電池が得られる。次に、得られたリチウムイオン二次電池を、上記した充放電処理、好ましくは電気化学前処理と充放電処理を施すことにより、正極活物質に用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物のスピネル構造変化割合 k を所望の範囲（ $0.25 < k < 1.0$ ）とすることができる。これにより、本実施形態のリチウムイオン二次電池が完成する。

10

20

30

40

50

【0105】

リチウムイオン二次電池の製造方法の他の一例を説明する。まず、正極を作製する。例えば粒状の正極活物質を用いる場合には、上述した固溶体リチウム含有遷移金属酸化物（例えば、上記した製造方法の一例として熱処理して得られたもの）と必要に応じて導電助剤、結着剤（バインダー）及び粘度調整溶剤とを混合し、正極用スラリーを作製する。

【0106】

次いで、この正極用スラリーを正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層を形成することにより、正極が得られる。

【0107】

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

10

【0108】

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

【0109】

しかる後、六フッ化リン酸リチウムなどのリチウム塩と、炭酸エチレンなどの有機溶媒を含む非水電解質を準備し、外装体の開口部から内部に注入して、外装体の開口部を熱融着し封入する。更に上述した所定の充電又は充放電を行う、これにより、ラミネート型のリチウムイオン二次電池が得られる。次に、得られたリチウムイオン二次電池を、上記した充放電処理、好ましくは電気化学前処理と充放電処理を施すことにより、正極活物質に用いた固溶体リチウム含有遷移金属酸化物のスピネル構造変化割合 k を所望の範囲（ $0.25 < k < 1.0$ ）とすることができる。これにより、本実施形態のリチウムイオン二次電池が完成する。

20

【実施例】

【0110】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

30

【0111】

[実施例1～4]

<正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成>

正極活物質として、

組成式： $Li_{1.5}[Ni_{0.61}Co_{0.10}Mn_{0.69}[Li]_{0.10}]O_3$

（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.61$ 、 $b = 0.10$ 、 $c = 0.69$ 、 $d = 0.10$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.40$ である）を用いた。この正極活物質は、以下により合成した。

【0112】

<正極活物質の合成>

40

本実施例の正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）は、複合炭酸塩法を用いて合成した。まず、出発物質には Li 、 Ni 、 Co 及び Mn の硫酸塩を使用し、各金属を上記組成式となるように所定量混合した後、 $2M$ (mol/L) の複合硫酸塩水溶液を調製した。沈殿剤には $2M$ (mol/L) 炭酸ナトリウム水溶液を用い、 pH 調整には $0.2M$ (mol/L) アンモニア水溶液を用いた。マグネチックスターラーで攪拌されている上記複合硫酸塩水溶液に上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下し前駆体を沈殿させた。得られた沈殿物を乾燥することで前駆体を得た。その後、得られた前駆体と炭酸リチウムを所定のモル比で粉碎混合し、 $500^\circ C$ で仮焼成後、大気中 $800^\circ C \sim 1000^\circ C$ で 12 時間 ~ 24 時間焼成することにより、目的の試料（正極活物質）を得た。

【0113】

50

< 正極用スラリーの組成 >

正極活物質	: 正極活物質粉末	90 重量部
導電助剤	: 鱗片状黒鉛	1 重量部
	アセチレンブラック	4 重量部
結着剤	: ポリフッ化ビニリデン (P V D F)	5 重量部
粘度調整溶剤	: N - メチルピロリドン (N M P)	74 重量部

< 正極用スラリーの製造 >

上記組成の正極用スラリーを次のように調製した。まず、結着剤（バインダー）としての P V D F 5 . 0 重量部を粘度調整溶剤の N M P 5 0 . 0 重量部に溶解してバインダー溶液を作製した。次に、導電助剤として鱗片状黒鉛 1 . 0 重量部及びアセチレンブラック 4 . 0 重量部（合計 5 . 0 重量部）と、正極活物質粉として上記合成で得られた正極活物質粉末 9 0 重量部を、上記バインダー溶液 6 0 . 0 重量部に加え、プラネタリーミキサー（プライミクス社製、ハイビスミックス 2 P - 0 3 型）にて混練し、その後、混練物に粘度調整溶剤の N M P 2 4 . 0 重量部を加えて、正極用スラリー（固形分濃度 6 0 重量%）とした。

10

【 0 1 1 4 】

< 正極用スラリーの塗布・乾燥 >

集電体として 2 0 μ m 厚の（シート状の）アルミニウム集電箔の片面に、上記正極用スラリーをパーコーターにより（乾燥後の正極活物質層の重量が概ね 3 . 5 m g / c m² となるように）塗布した。続いて、この正極スラリーを塗布した集電箔を、ホットプレート上にて乾燥（1 2 0 ~ 1 3 0 、乾燥時間 1 0 分）を行い、正極活物質層を形成した。乾燥により正極活物質層に残留する N M P 量を 0 . 0 2 重量%以下とした。これにより、シート状正極を得た。

20

【 0 1 1 5 】

< 正極のプレス >

次に、上記シート状正極をローラープレスにかけて圧縮成形し、切断して、片面の正極活物質層の重量を約 3 . 5 m g / c m² に、厚さを約 5 0 μ m に、密度を 2 . 7 0 g / c m³ に調整した。

【 0 1 1 6 】

< 正極の乾燥 >

次に、この正極を用い真空乾燥炉にて乾燥処理を行った。乾燥炉内部に正極を設置した後、室温（2 5 ）にて減圧（1 0 0 m m H g（1 . 3 3 × 1 0⁴ P a））し乾燥炉内の空気を除去した。続いて、窒素ガスを流通（1 0 0 c m³ / 分）しながら、1 0 / 分で 1 2 0 まで昇温し、1 2 0 で再度減圧して炉内の窒素を排気したまま 1 2 時間保持した後、室温まで降温した。こうして正極を完成させた。

30

【 0 1 1 7 】

< リチウムイオン二次電池の作製 >

リチウムイオン二次電池の作製は以下の通り行った。

【 0 1 1 8 】

上記で作製した正極を直径（ ）1 5 m m に打ち抜いた後、再度、電池作製前に真空乾燥機にて 1 0 0 で 2 時間乾燥して用いた。また、セパレータとして用いた直径（ ）1 5 m m に打ち抜いたポリプロピレンの多孔質膜やコインセル部材などは、予め、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内にて室温で 2 4 時間以上乾燥して用いた。

40

【 0 1 1 9 】

リチウムイオン二次電池として、コインセル 2 0 3 2 タイプを作製した。負極（活物質）には直径（ ）1 5 m m に打ち抜いた金属リチウムを使用した。非水系電解液は、エチレンカーボネート（E C）及びジエチルカーボネート（D E C）を、E C : D E C = 1 : 2（体積比）の割合で混合した有機溶媒に、支持塩としての L i P F₆ を濃度が 1 M（m o l / L）となるように溶解させたものを 1 5 0 μ L 用いた。電解液へ特殊な添加剤等は用いなかった。

50

【0120】

コインセル2032タイプのリチウムイオン二次電池の作製手順は以下の通りである。アルゴンガス雰囲気グローブボックス内にて、上記正極と負極（金属リチウム）の間に、厚さ20 μ mのポリプロピレンの多孔質膜2枚を介し、正負極を対向させて、負極、セパレータ、正極の順に積層した積層体を作製した。コインセル（外装缶；CR2032、材質：ステンレス鋼（SUS316））の底部の上に負極、セパレータ、正極の順に重ね合わせた積層体を配置した。次いで、正負極間の絶縁性を保つためにガasketを装着後、シリンジを用いて電解液を注液して、スプリング及びスペーサーを積層後、コインセルの上部（外装缶蓋）を重ね合せ、かしめを行ってコインセル2032タイプのリチウムイオン二次電池を得た。

10

【0121】

<1. 電気化学前処理（工程）>

上記で得られたリチウムイオン二次電池を用いて、所定の電位範囲における電池の最高電位が、リチウム金属対極に換算して4.3V以上4.8V未満である充電又は充放電を行う電気化学前処理を以下の通り行った。

【0122】

充電は、0.1Cレートにて最高電圧が4.2Vとなるまで充電する定電流（CC）充電法で行った。その後、約24時間休止した。放電は、電池の最低電圧が2.5Vとなるまで0.1Cレートで放電する定電流（CC）放電法で行った。

【0123】

次いで、0.1Cレートにて最高電圧が4.5Vとなるまで充電する定電流（CC）充電法で充電を行った後、最低電圧が2.0Vとなるまで0.1Cレートで放電する定電流充放電サイクルを2回行い、実施例1の電池とした。なお、この際の2回目の放電時の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値を下記の表3に示す。

20

【0124】

上記実施例1の電池を、更に0.1Cレートにて最高電圧が4.6Vとなるまで充電する定電流（CC）充電法で充電を行った後、0.1Cレートにて最低電圧が2.0Vとなるまで放電する定電流充放電サイクルを1回行い、実施例2の電池とした。なお、この際の放電時の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値を下記の表3に示す。

30

【0125】

上記実施例2の電池を、さらに0.1Cレートにて最高電圧が4.7Vとなるまで充電する定電流（CC）充電法で充電を行った後、0.1Cレートにて最低電圧が2.0Vとなるまで放電する定電流充放電サイクルを1回行い、実施例3の電池とした。なお、この際の放電時の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値を下記の表3に示す。

【0126】

いずれも、操作は室温下で行った。電気化学前処理の条件（仕様）を下記の表1に示す。

40

【0127】

【表 1】

パターン	状態	電圧		電流レート	時間	モード	繰返回数
-	-	V		C	h	-	回
		下限	上限				
1	充電		4.2	0.1		CC	1
	休止				24		
	放電	2.5		0.1		CC	
2	充電		4.5	0.1		CC	2
	放電	2.0		0.1		CC	
3	充電		4.6	0.1		CC	1
	放電	2.0		0.1		CC	
4	充電		4.7	0.1		CC	1
	放電	2.0		0.1		CC	

10

【0128】

< 2 . 充放電処理（工程）兼初期特性評価 >

上記電気化学前処理を行った実施例 3 の電池に対して、所定の電位範囲における電池の最高電位が、リチウム金属対極に換算して 4 . 8 V である充電又は充放電を行う充放電処理を以下の通り行い、実施例 4 の電池とした。

【0129】

充電は、0 . 1 C レートにて最高電圧が 4 . 8 V となるまで充電した後、約 1 時間 ~ 1 . 5 時間保持する定電流定電圧（CCCV）充電法（充電全体で 15 時間）とし、放電は、電池の最低電圧が 2 . 0 V となるまで 0 . 1 C レートで放電する定電流放電法で行った。いずれも、操作は室温下で行った。充放電処理の条件（仕様）を下記の表 2 に示す。また、この際の放電時の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値を下記の表 3 に示す。

20

【0130】

【表 2】

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

30

【0131】

このように電気化学前処理及び充放電処理を行った際に得られた実施例 1 ~ 4 の電池のそれぞれについて、スピネル構造変化割合 k の値を、本明細書で定義した算出式から求めた（図 1 B を参照）。そして、実施例 1 ~ 4 のそれぞれの k 値の平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。

【0132】

[実施例 5 ~ 8]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、

組成式： $Li_{1.5}[Ni_{0.40}Co_{0.40}Mn_{0.60}[Li]_{0.10}]O_3$

（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.40$ 、 $b = 0.40$ 、 $c = 0.60$ 、 $d = 0.10$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.40$ である）で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 5 ~ 8 の電池を得た。そして、この実施例 5 ~ 8 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記

40

50

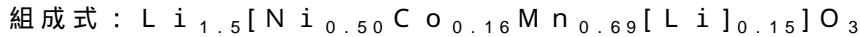
の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

【 0 1 3 3 】

[実施例 9 ~ 1 2]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.50$ 、 $b = 0.16$ 、 $c = 0.69$ 、 $d = 0.15$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.35$ である）で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 9 ~ 1 2 の電池を得た。そして、この実施例 9 ~ 1 2 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

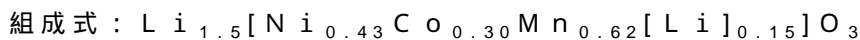
10

【 0 1 3 4 】

[実施例 1 3 ~ 1 6]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.43$ 、 $b = 0.30$ 、 $c = 0.62$ 、 $d = 0.15$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.35$ である）で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 1 3 ~ 1 6 の電池を得た。そして、この実施例 1 3 ~ 1 6 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

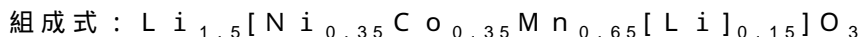
20

【 0 1 3 5 】

[実施例 1 7 ~ 2 0]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.35$ 、 $b = 0.35$ 、 $c = 0.65$ 、 $d = 0.15$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.35$ である）で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 1 7 ~ 2 0 の電池を得た。そして、この実施例 1 7 ~ 2 0 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

30

40

【 0 1 3 6 】

[実施例 2 1 ~ 2 4]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.45$ 、 $b = 0.11$ 、 $c = 0.74$ 、 $d = 0.20$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.30$ である）で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 2 1 ~ 2 4 の電池を得た。そして、この実

50

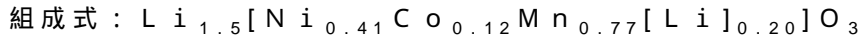
施例 21 ~ 24 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

【0137】

[実施例 25 ~ 28]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



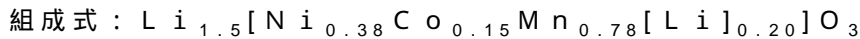
（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.41$ 、 $b = 0.12$ 、 $c = 0.77$ 、 $d = 0.20$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.30$ である）
 で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 25 ~ 28 の電池を得た。そして、この実施例 25 ~ 28 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

【0138】

[実施例 29 ~ 32]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



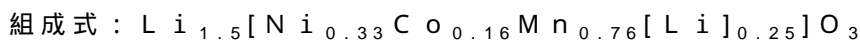
（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.38$ 、 $b = 0.15$ 、 $c = 0.78$ 、 $d = 0.20$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.30$ である）
 で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 29 ~ 32 の電池を得た。そして、この実施例 29 ~ 32 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

【0139】

[実施例 33 ~ 36]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



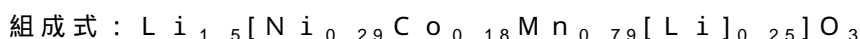
（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.33$ 、 $b = 0.16$ 、 $c = 0.76$ 、 $d = 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.25$ である）
 で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 33 ~ 36 の電池を得た。そして、この実施例 33 ~ 36 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

【0140】

[実施例 37 ~ 40]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.28$ 、 $b = 0.18$ 、 $c = 0.79$ 、 $d = 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.25$ である）

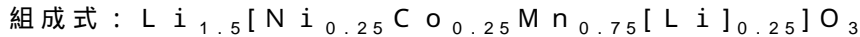
で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 37 ~ 40 の電池を得た。そして、この実施例 37 ~ 40 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

【 0 1 4 1 】

[実施例 4 1 ~ 4 4]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.25$ 、 $b = 0.25$ 、 $c = 0.75$ 、 $d = 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.25$ である）で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 41 ~ 44 の電池を得た。そして、この実施例 41 ~ 44 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

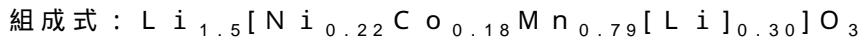
10

【 0 1 4 2 】

[実施例 4 5 ~ 4 8]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.23$ 、 $b = 0.18$ 、 $c = 0.79$ 、 $d = 0.30$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.20$ である）で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 45 ~ 48 の電池を得た。そして、この実施例 45 ~ 48 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

20

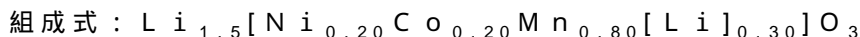
30

【 0 1 4 3 】

[実施例 4 9 ~ 5 2]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



（ここで、上記組成式を組成式（1）に当てはめると、 $a = 0.20$ 、 $b = 0.20$ 、 $c = 0.80$ 、 $d = 0.30$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.20$ である）で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、実施例 49 ~ 52 の電池を得た。そして、この実施例 49 ~ 52 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度（放電容量と平均電圧との積）の値も下記の表 3 に示す。

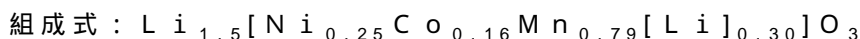
40

【 0 1 4 4 】

[実施例 5 3 ~ 5 6]

< 正極活物質（固溶体リチウム含有遷移金属酸化物）の組成 >

正極活物質として、



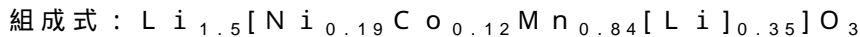
50

(ここで、上記組成式を組成式(1)に当てはめると、 $a = 0.25$ 、 $b = 0.16$ 、 $c = 0.79$ 、 $d = 0.30$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.20$ である)で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例1~4の電池に対応する、実施例53~56の電池を得た。そして、この実施例53~56の電池のそれぞれについて上記と同様にしてk値を求め、その平均値k'を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合kの値、及びその平均値k'を下記の表3に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度(放電容量と平均電圧との積)の値も下記の表3に示す。

【0145】

[実施例57~60]

<正極活物質(固溶体リチウム含有遷移金属酸化物)の組成>
正極活物質として、

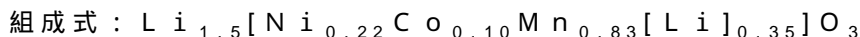


(ここで、上記組成式を組成式(1)に当てはめると、 $a = 0.19$ 、 $b = 0.12$ 、 $c = 0.84$ 、 $d = 0.35$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.15$ である)で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例1~4の電池に対応する、実施例57~60の電池を得た。そして、この実施例57~60の電池のそれぞれについて上記と同様にしてk値を求め、その平均値k'を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合kの値、及びその平均値k'を下記の表3に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度(放電容量と平均電圧との積)の値も下記の表3に示す。

【0146】

[実施例61~64]

<正極活物質(固溶体リチウム含有遷移金属酸化物)の組成>
正極活物質として、

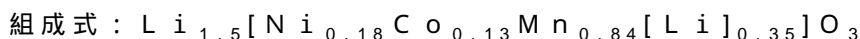


(ここで、上記組成式を組成式(1)に当てはめると、 $a = 0.22$ 、 $b = 0.10$ 、 $c = 0.83$ 、 $d = 0.35$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.15$ である)で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例1~4の電池に対応する、実施例61~64の電池を得た。そして、この実施例61~64の電池のそれぞれについて上記と同様にしてk値を求め、その平均値k'を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合kの値、及びその平均値k'を下記の表3に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度(放電容量と平均電圧との積)の値も下記の表3に示す。

【0147】

[実施例65~68]

<正極活物質(固溶体リチウム含有遷移金属酸化物)の組成>
正極活物質として、



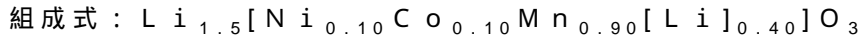
(ここで、上記組成式を組成式(1)に当てはめると、 $a = 0.18$ 、 $b = 0.13$ 、 $c = 0.84$ 、 $d = 0.35$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.15$ である)で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例1~4の電池に対応する、実施例65~68の電池を得た。そして、この実施例65~68の電池のそれぞれについて上記と同様にしてk値を求め、その平均値k'を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合kの値、及びその平均値k'を下記の表3に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度(放電容量と平均電圧との積)の値も下記の表3に示す。

【0148】

[比較例1~4]

<正極活物質(固溶体リチウム含有遷移金属酸化物)の組成>

正極活物質として、



(ここで、上記組成式を組成式(1)に当てはめると、 $a = 0.10$ 、 $b = 0.10$ 、 $c = 0.90$ 、 $d = 0.40$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.10$ である)で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例1~4の電池に対応する、比較例1~4の電池を得た。そして、この比較例1~4の電池のそれぞれについて上記と同様にしてk値を求め、その平均値k'を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合kの値、及びその平均値k'を下記の表3に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度(放電容量と平均電圧との積)の値も下記の表3に示す。

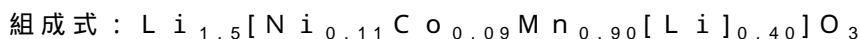
10

【0149】

[比較例5~8]

<正極活物質(固溶体リチウム含有遷移金属酸化物)の組成>

正極活物質として、



(ここで、上記組成式を組成式(1)に当てはめると、 $a = 0.11$ 、 $b = 0.09$ 、 $c = 0.90$ 、 $d = 0.40$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.10$ である)で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例1~4の電池に対応する、比較例5~8の電池を得た。そして、この比較例5~8の電池のそれぞれについて上記と同様にしてk値を求め、その平均値k'を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合kの値、及びその平均値k'を下記の表3に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度(放電容量と平均電圧との積)の値も下記の表3に示す。

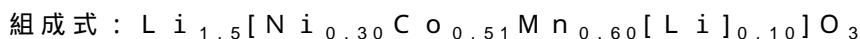
20

【0150】

[比較例9~12]

<正極活物質(固溶体リチウム含有遷移金属酸化物)の組成>

正極活物質として、



(ここで、上記組成式を組成式(1)に当てはめると、 $a = 0.30$ 、 $b = 0.51$ 、 $c = 0.60$ 、 $d = 0.10$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.40$ である)で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例1~4の電池に対応する、比較例9~12の電池を得た。そして、この比較例9~12の電池のそれぞれについて上記と同様にしてk値を求め、その平均値k'を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合kの値、及びその平均値k'を下記の表3に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度(放電容量と平均電圧との積)の値も下記の表3に示す。

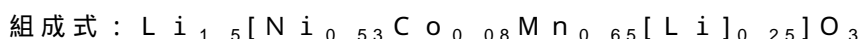
30

【0151】

[比較例13~16]

<正極活物質(固溶体リチウム含有遷移金属酸化物)の組成>

正極活物質として、



(ここで、上記組成式を組成式(1)に当てはめると、 $a = 0.53$ 、 $b = 0.08$ 、 $c = 0.65$ 、 $d = 0.25$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.25$ である)で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例1~4の電池に対応する、比較例13~16の電池を得た。そして、この比較例13~16の電池のそれぞれについて上記と同様にしてk値を求め、その平均値k'を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合kの値、及びその平均値k'を下記の表3に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度(放電容量と平均電圧との積)の値も下記の表3に示す。

40

【0152】

50

[比較例 17 ~ 20]

< 正極活物質 (固溶体リチウム含有遷移金属酸化物) の組成 >

正極活物質として、

組成式 : $\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.80}[\text{Li}]_{0.35}]\text{O}_3$

(ここで、上記組成式を組成式 (1) に当てはめると、 $a = 0.30$ 、 $b = 0.05$ 、 $c = 0.80$ 、 $d = 0.35$ 、 $a + b + c + d = 1.50$ 、 $a + b + c = 1.15$ である) で表される固溶体リチウム含有遷移金属酸化物を上記と同様にして合成して用いたこと以外は、実施例 1 ~ 4 の電池に対応する、比較例 17 ~ 20 の電池を得た。そして、この比較例 17 ~ 20 の電池のそれぞれについて上記と同様にして k 値を求め、その平均値 k' を算出した。このようにして算出されたスピネル構造変化割合 k の値、及びその平均値 k' を下記の表 3 に示す。また、それぞれの電池の放電容量および平均電圧の値、並びに重量エネルギー密度 (放電容量と平均電圧との積) の値も下記の表 3 に示す。

10

【 0 1 5 3 】

ここで、 d 値が同一で N_i 組成 (a の値) が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して平均電圧を縦軸にプロットしたグラフを図 3 A ~ 図 3 F に示す。なお、図 3 A ~ 図 3 F 並びに後述する図 4 A ~ 図 4 F 及び図 5 A ~ 図 5 F のそれぞれに記載のグラフのプロットは、構造変化割合 k の値が小さいほど、若い (番号の小さい) 実施例に対応している。

【0155】

図 3 A ~ 図 3 F に示す結果から、 d 値が同一であれば、 N_i 組成 (a の値) が増加するほど、同一の構造変化割合における平均電圧が向上することがわかる。

【0156】

続いて、 d 値が同一で N_i 組成 (a の値) が異なる実施例・比較例群のそれぞれについて、構造変化割合 k (横軸) に対して放電容量を縦軸にプロットしたグラフを図 4 A ~ 図 4 F に示す。

10

【0157】

図 4 A ~ 図 4 F に示す結果からは、図 3 A ~ 図 3 F を参照して上述した平均電圧についての結果と異なり、 N_i 組成 (a の値) の増加に応じて必ずしも放電容量は増加する結果とはならず、過剰な N_i 組成は放電容量を低下させることがわかる。これは、ヤーンテラ歪を有する 3 価の N_i が増加することにより結晶構造の安定性を低下させるためと考えられる。結果として、各材料のエネルギー密度を同一の d 値において比較すると、図 5 A ~ 図 5 F のようになり、全ての実施例は比較例よりも高い値を示した。

【0158】

20

ところで、 N_i 組成 (a の値) は d 値にも依存することから、その好ましい組成を数値で一義的に規定することはできない。そこで、上述したすべての実施例および比較例の電池における正極活物質 (固溶体リチウム含有遷移金属酸化物) の N_i 組成 (a の値) を、各 d 値に対してプロットしたのが図 6 である。図 6 に示すように、平均電圧ひいてはエネルギー密度を向上させうる N_i 組成 (a の値) は d により規定される特定の範囲に限定されることが判明した。この結果から、まず d の値は $0.1 < d < 0.4$ が必須とされ、好ましくは $0.1 < d < 0.35$ とされ、より好ましくは $0.15 < d < 0.35$ とされる。そして、 a の値は、 d の関数として、 $-2/3d + 0.4 < a < -2.5d + 1.15$ を必須に満たし、好ましくは $-d + 0.5 < a < -1.6d + 0.81$ ($0.1 < d < 0.35$) を満たし、より好ましくは $-d + 0.5 < a < -1.6d + 0.81$ ($0.15 < d < 0.35$) を満たすことがわかる。

30

【0159】

最後に、 d 値と構造変化割合 k の平均値 k' との関係を規定する。構造変化割合 k の平均値 k' の値は、主として N_i 組成 (a の値) と d 値に依存する。なお、 N_i 組成 (a の値) の好ましい範囲については上記で規定したことから、ここでは d 値との関係において、 k' の値の好ましい範囲を規定する。具体的に、上述したすべての実施例および比較例の電池における正極活物質 (固溶体リチウム含有遷移金属酸化物) の構造変化割合 k の平均値 k' を、各 d 値に対してプロットしたのが図 7 である。 N_i 組成 (a の値) の増加に伴う容量低下及び d 値の増加による容量低下はいずれも構造変化割合 k (及びその平均値 k') の低下に反映されることから、比較例の k' 値 (図 7 に示す) はいずれも低い値を示した。図 7 に示す結果から、構造変化割合 k の平均値 k' は、 $0.1 < d < 0.25$ のときには $2/3d + 0.7/30 < k' < 2d + 0.4$ を満たし、 $0.25 < d < 0.35$ のときには $0.4 < k' < 0.9$ を満たすことが必須であることがわかる。また、より高い性能を示す好ましい形態では、 $0.1 < d < 0.25$ のときには $2/3d + 0.7/30 < k' < 2d + 0.4$ を満たし、 $0.25 < d < 0.35$ のときには $0.4 < k' < 0.9$ を満たす。さらに、より好ましい形態では、 $0.15 < d < 0.3$ のときには $-d + 0.65 < k' < d + 0.55$ を満たし、 $0.3 < d < 0.35$ のときには $0.4 < k' < 0.85$ を満たす。

40

【0160】

以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定

50

されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

【0161】

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

【0162】

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

【0163】

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

【符号の説明】

【0164】

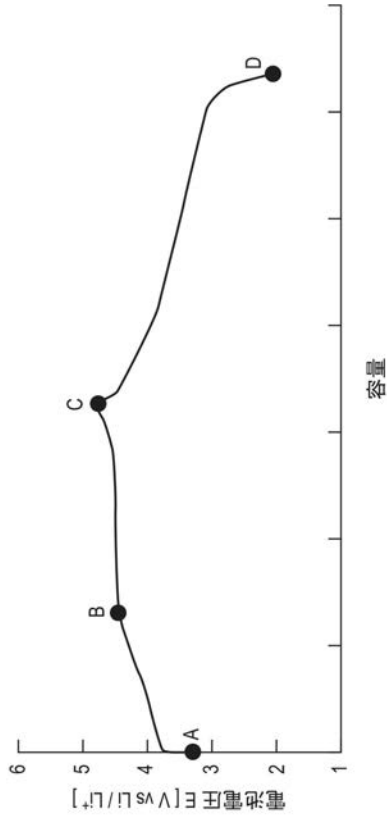
- 1 リチウムイオン二次電池、
- 10 電池素子、
- 11 正極、
- 11A 正極集電体、
- 11B 正極活物質層、
- 12 負極、
- 12A 負極集電体、
- 12B 負極活物質層、
- 13 電解質層、
- 14 単電池層、
- 21 正極リード、
- 22 負極リード、
- 30 外装体。

10

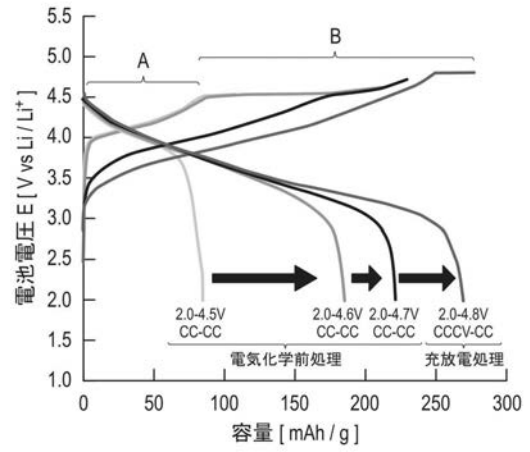
20

30

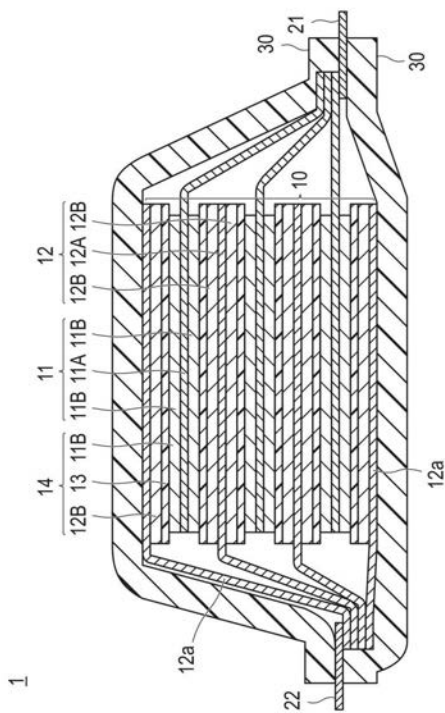
【 図 1 A 】



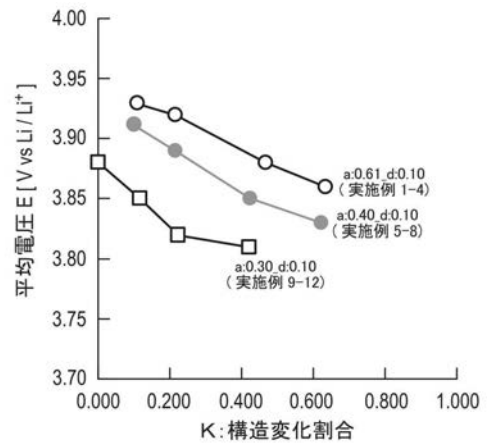
【 図 1 B 】



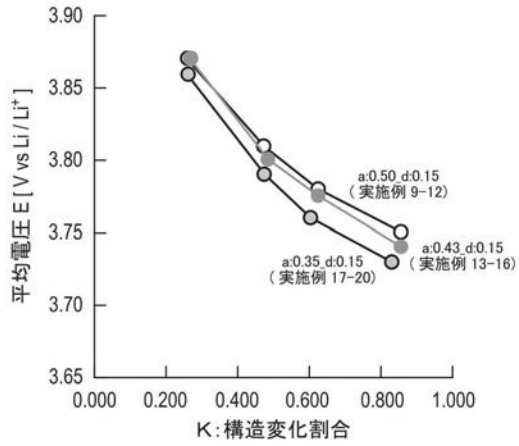
【 図 2 】



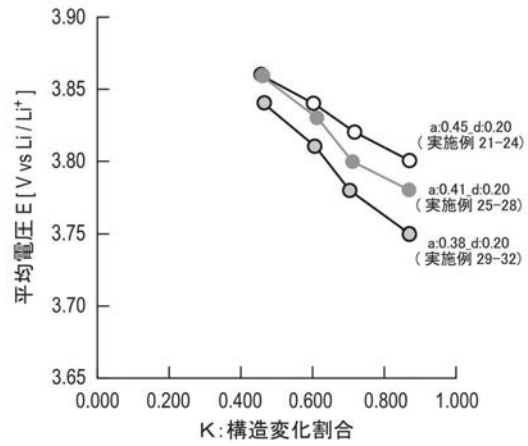
【 図 3 A 】



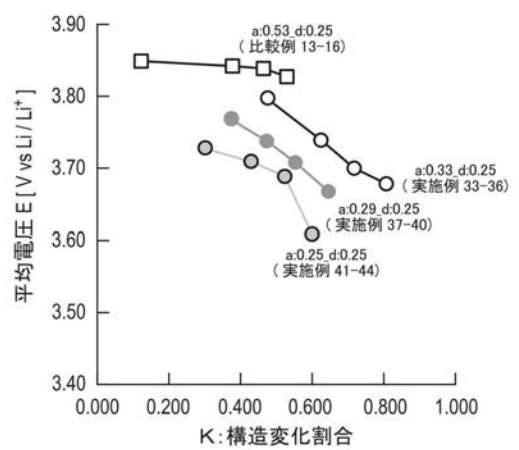
【 図 3 B 】



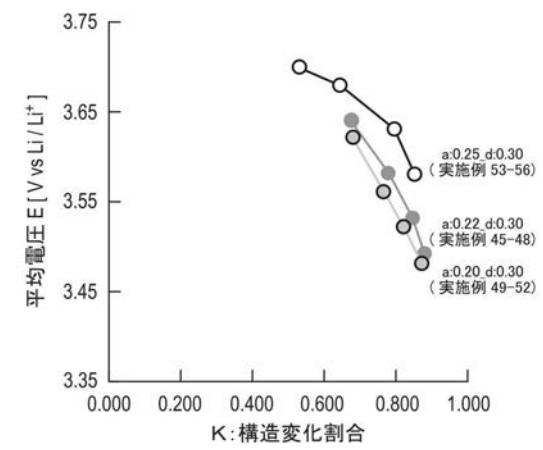
【 図 3 C 】



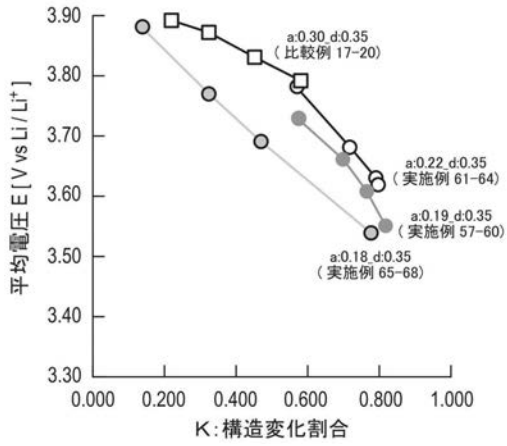
【 図 3 D 】



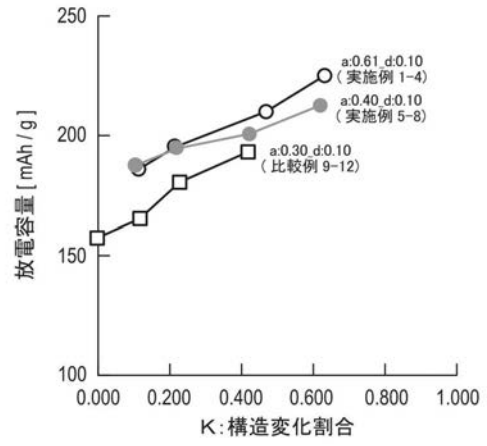
【 図 3 E 】



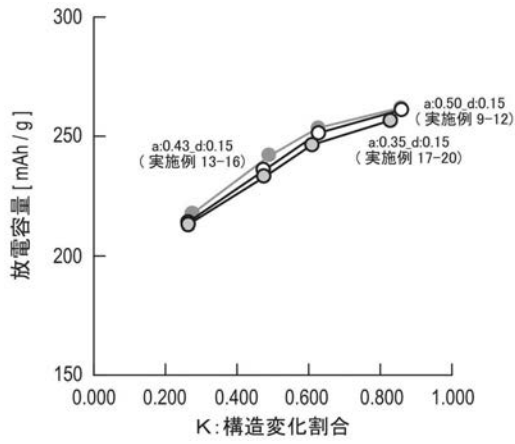
【图 3 F】



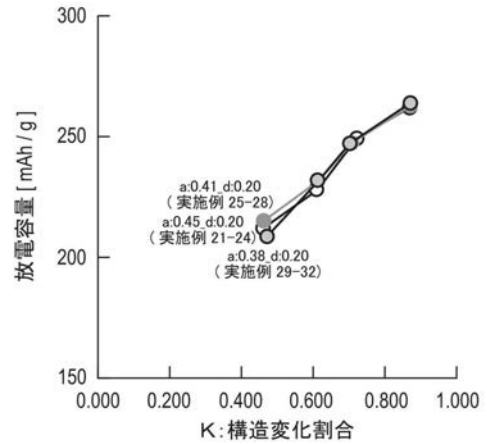
【图 4 A】



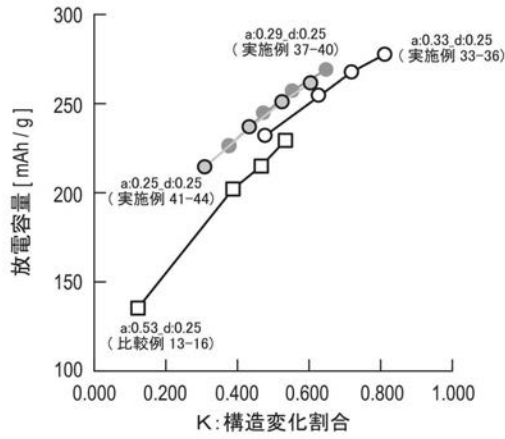
【图 4 B】



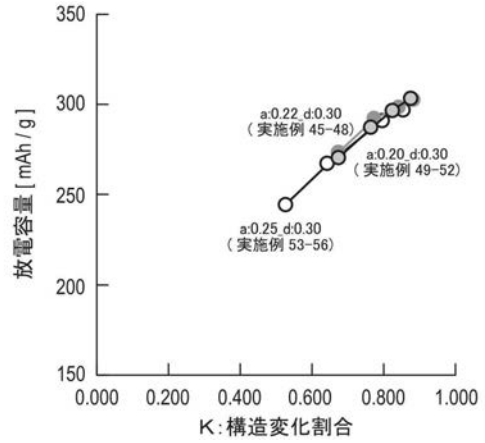
【图 4 C】



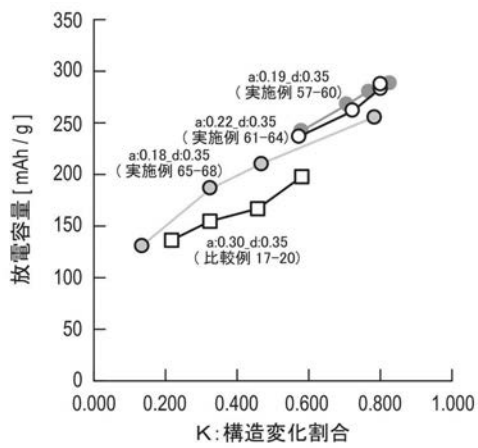
【 図 4 D 】



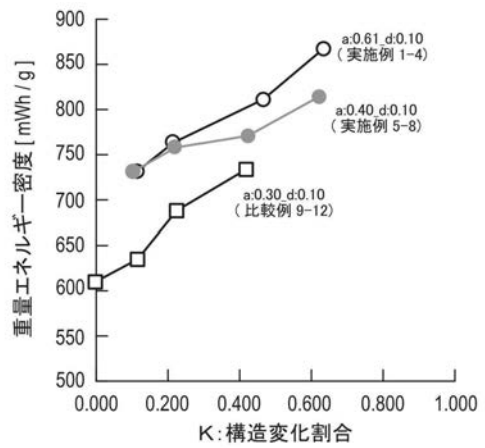
【 図 4 E 】



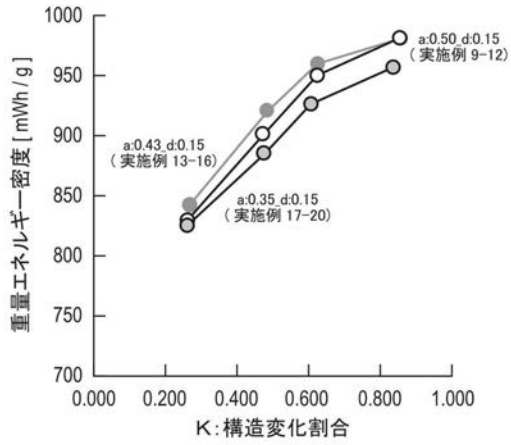
【 図 4 F 】



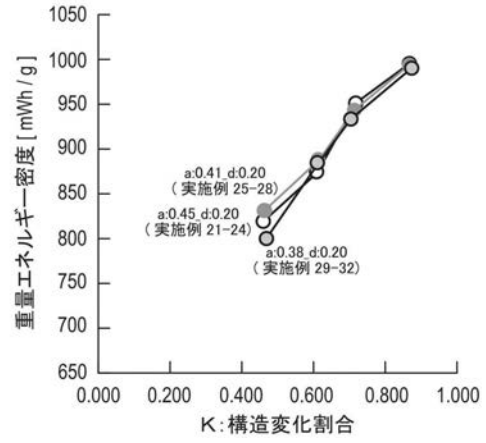
【 図 5 A 】



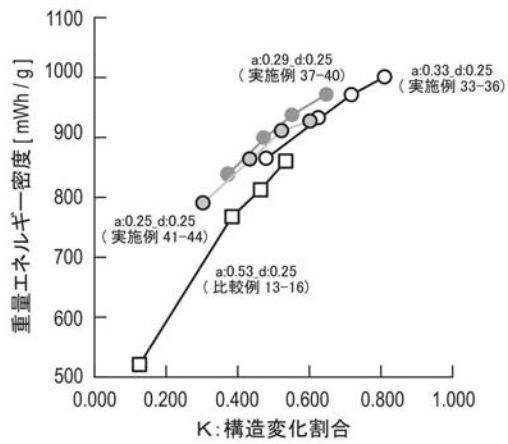
【 図 5 B 】



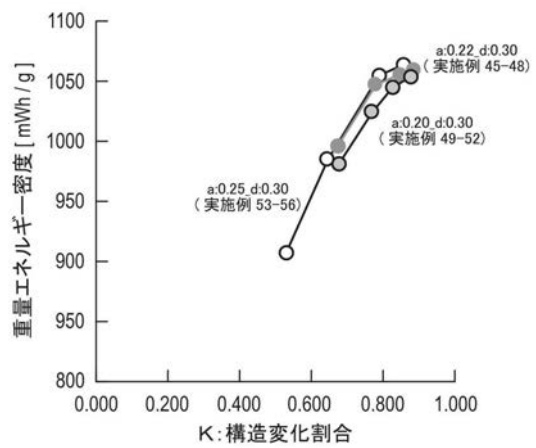
【 図 5 C 】



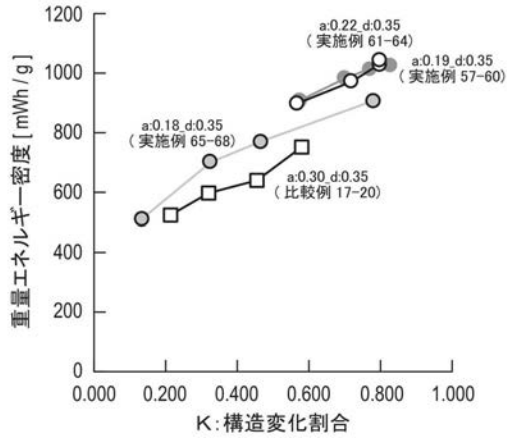
【 図 5 D 】



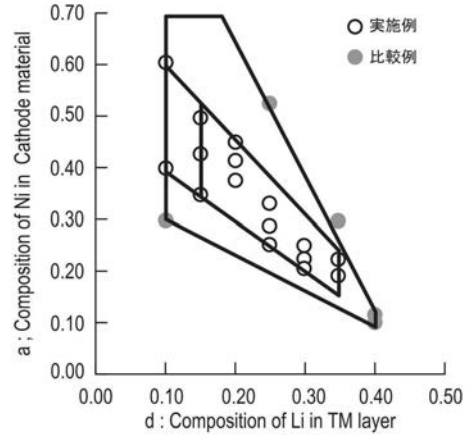
【 図 5 E 】



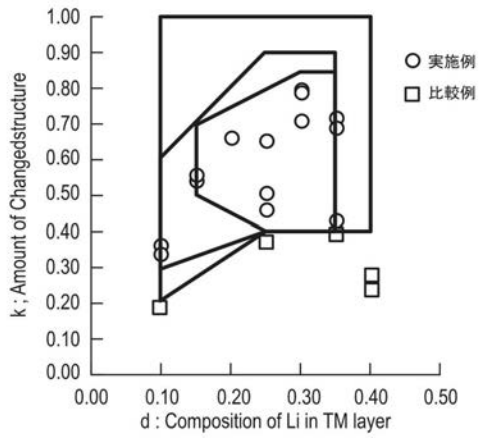
【 図 5 F 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CB01 CB02 CB03 CB07
CB08 CB09 CB11 CB12 CB29 HA02 HA18