

(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
2014年2月6日(06.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/020729 A1

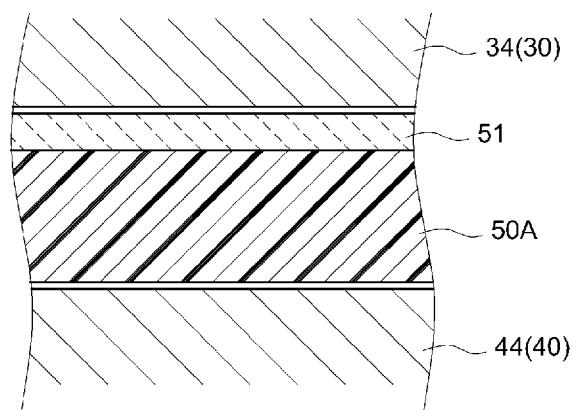
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069617
- (22) 国際出願日: 2012年8月1日(01.08.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 豊島 一平 (TOYOSHIMA, Ippeï) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠 (ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47KTビル10階 特許業務法人協働特許事務所 Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池

[図4]

FIG.4



(57) Abstract: The present invention provides a non-aqueous electrolyte solution secondary battery that is provided with an electrode body that includes a positive electrode and a negative electrode. The operation upper limit potential of the positive electrode is 4.5V or more in terms of a metallic lithium reference potential. The electrode body includes a lithium titanate-containing layer. The lithium titanate-containing layer is isolated from the negative electrode.

(57) 要約: 本発明により、正極と負極とを含む電極体を備える非水電解液二次電池が提供される。前記正極の作動上限電位は、金属リチウム基準で4.5V以上である。前記電極体はチタン酸リチウム含有層を含む。該チタン酸リチウム含有層は前記負極と離隔している。



WO 2014/020729 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液二次電池に関する。詳しくは、車両搭載用電源に適用可能なリチウム二次電池その他の非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池やニッケル水素電池等の二次電池は、電気を駆動源とする車両搭載用電源、あるいはパソコンおよび携帯端末その他の電気製品等に搭載される電源として用いられている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池その他の非水電解液二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車等の車両搭載用高出力電源として好適である。このような非水電解液二次電池では、高エネルギー密度化等のさらなる性能向上が求められている。例えば、特許文献1には、金属リチウム基準で4.3Vより高い作動電圧を示す正極活物質を用いる非水電解液二次電池が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許出願公開第2008-210573号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記従来技術において提案されているように、より作動電位の高い正極活物質を用いることは、高エネルギー密度化の有効な手段となり得る。しかし、作動電位の高い正極活物質を用いて高電位条件で充放電を繰り返すと、正極活物質を構成する金属元素は溶出する虞がある。特に、正極の電位が金属リチウム基準で4.5V以上（以下、金属リチウム基準の電位を「 $v.s. Li^i / Li^+$ 」と表記することがある。）となるまで充電される条件で電池の充放電を繰り返すと、上記金属元素が正極から溶出する傾向が大きくなり、該溶出した金属が負極上に析出することによって電池容量が劣化する虞がある

。

[0005] 本発明は、作動上限電位の高い正極を用いる非水電解液二次電池の改良に関するものであり、その目的は、電池容量の劣化を抑制することが可能な非水電解液二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を実現するべく、本発明により、正極と負極とを含む電極体を備える非水電解液二次電池が提供される。前記正極の作動上限電位は、金属リチウム基準で4.5V以上である。また、前記電極体はチタン酸リチウム含有層を含む。そして、該チタン酸リチウム含有層は前記負極と離隔している。

。

[0007] かかる構成によると、負極と離隔するチタン酸リチウム含有層は、正極から溶出した金属元素を捕捉する。これによって、上記金属元素が負極上で析出することを抑制し、電池容量の劣化が抑制される。なお、チタン酸リチウム含有層が負極に接すると、むしろ容量劣化が大きくなることが確認されている。

[0008] ここで開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、前記正極は、正極活物質としてスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を含み、該リチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属元素として少なくともニッケルとマンガンとを含有する。この正極活物質は作動電位が高いため、上記正極活物質を用いて構築される二次電池は、より高電位まで充電可能となる。そのため、高電位充放電によって正極から遷移金属（典型的にはマンガン（Mn））が溶出し、該溶出した金属元素が負極上に析出する事象が起こりやすい傾向にあるといえる。このような正極活物質を用いる構成に対して、本発明の効果、すなわち負極に到達する前に溶出遷移金属を捕捉して電池容量の劣化を抑制する効果、が好適に発揮され得る。

[0009] ここで開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、前記チタン酸リチウム含有層は、前記正極と前記負極との間に配置されている。これによって、正極から溶出した金属元素が負極に到達する前に、チタン酸リチウム

は該金属元素を好適に捕捉することができる。なかでも、前記正極と前記負極との間にはセパレータが配置されており、前記チタン酸リチウム含有層は、前記セパレータの正極側表面に設けられていることが好ましい。

[0010] ここで開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、前記チタン酸リチウム含有層は、チタン酸リチウムを50質量%以上含む。これによって、チタン酸リチウム含有層は、金属元素を好適に捕捉することができる。

[0011] ここで開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、前記チタン酸リチウム含有層の厚さは5～15 μm である。チタン酸リチウム含有層が薄すぎると、金属元素の捕捉能が低下し、層自体の強度も低下する傾向がある。また、チタン酸リチウム含有層が厚すぎると、エネルギー密度が低下するなど電池特性が低下する虞がある。

[0012] ここで開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、前記非水電解液二次電池を構成する非水電解液は、フッ素化カーボネートを含む。二次電池が4.5V以上まで充電される条件では、非水電解液は酸化分解されやすい傾向がある。そのような二次電池に対して、耐酸化性に優れるフッ素化カーボネートを含む非水電解液を適用することで、非水電解液の酸化分解は抑制される。このような非水電解液は、作動上限電位が4.5V以上(v s. Li/Li⁺)の正極を用いる二次電池用の非水電解液として好適である。

[0013] ここで開示される非水電解液二次電池は、電池容量の劣化が抑制されている。したがって、この特徴を活かして、ハイブリッド自動車(HV)やプラグインハイブリッド自動車(PHV)、電気自動車(EV)等のような車両の駆動電源として好適に利用され得る。すなわち、本発明によると、ここで開示されるいずれかの非水電解液二次電池(複数の電池が接続された組電池の形態であり得る。)を搭載した車両が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]一実施形態に係るリチウム二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

[図2]図1のII-II線における断面図である。

[図3]一実施形態に係る電極体を捲回して作製する状態を模式的に示す斜視図である。

[図4]図3の捲回電極体の一構成例における正負極間の断面の一部を拡大して示す図である。

[図5]図4に対応する図であって、捲回電極体の他の構成例における正負極間の拡大断面図である。

[図6]耐久試験におけるサイクル数と容量維持率との関係を示すグラフである。

[図7]耐久試験後のマンガン（Mn）析出量を示すグラフである。

[図8]一実施形態に係るリチウム二次電池を備えた車両（自動車）を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を参照しながら本発明による実施形態を説明する。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、正極および負極を備えた電極体の構成および製法、セパレータの構成および製法、電池（ケース）の形状等、電池の構築に係る一般的技術等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。また、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明し、重複する説明は省略または簡略化することがある。

[0016] ここで開示される非水電解液二次電池に係る好適な一実施形態として、リチウム二次電池を例にして説明するが、本発明の適用対象をリチウム二次電池に限定することを意図したものではない。なお、本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充放電可能な電池一般をいい、リチウム二次電池等の蓄電池を包含する。また、本明細書において「非水電解液二次電池」とは、非水電解液（典型的には非水溶媒中に支持塩を含む電解液）を備える電池を

いう。さらに、本明細書において「リチウム二次電池」とは、電解質イオンとしてリチウムイオン（ Li^+ イオン）を利用し、正負極間における Li^+ イオンに伴う電荷の移動により充放電が実現される二次電池をいう。一般にリチウムイオン二次電池と称される電池は、本明細書におけるリチウム二次電池に包含される典型例である。

[0017] <リチウム二次電池>

図1および図2に示すように、リチウム二次電池100は、角型箱状の電池ケース10と、電池ケース10内に收容される捲回電極体20とを備える。電池ケース10は上面に開口部12を有している。この開口部12は、捲回電極体20を開口部12から電池ケース10内に收容した後、蓋体14によって封止される。電池ケース10内にはまた、非水電解液25が收容されている。蓋体14には、外部接続用の外部正極端子38と外部負極端子48とが設けられており、それら端子38、48の一部は蓋体14の表面側に突出している。また、外部正極端子38の一部は電池ケース10内部で内部正極端子37に接続されており、外部負極端子48の一部は電池ケース10内部で内部負極端子47に接続されている。

[0018] 図3に示すように、捲回電極体20は、長尺シート状の正極（正極シート）30と、長尺シート状の負極（負極シート）40とを備える。正極シート30は、長尺状の正極集電体32とその少なくとも一方の表面（典型的には両面）に形成された正極合材層34とを備える。負極シート40は、長尺状の負極集電体42とその少なくとも一方の表面（典型的には両面）に形成された負極合材層44とを備える。捲回電極体20はまた、長尺シート状の2枚のセパレータ（セパレータシート）50A、50Bを備える。正極シート30および負極シート40は、2枚のセパレータシート50A、50Bを介して積層されており、正極シート30、セパレータシート50A、負極シート40、セパレータシート50Bの順に積層されている。該積層体は、長尺方向に捲回されることによって捲回体とされ、さらにこの捲回体を側面方向から押しつぶして上げさせることによって扁平形状に成形されている。なお

、電極体は捲回電極体に限定されない。電池の形状や使用目的に応じて、例えばラミネート型等、適切な形状、構成を適宜採用することができる。

[0019] 捲回電極体20の幅方向（捲回方向に直交する方向）の中心部には、正極集電体32の表面に形成された正極合材層34と、負極集電体42の表面に形成された負極合材層44とが重なり合っただけで密に積層された部分が形成されている。また、正極シート30の幅方向の一方の端部には、正極合材層34が形成されずに正極集電体32が露出した部分（正極合材層非形成部36）が設けられている。この正極合材層非形成部36は、セパレータシート50A、50Bと負極シート40とからはみ出た状態となっている。すなわち、捲回電極体20の幅方向の一端には、正極集電体32の正極合材層非形成部36が重なり合った正極集電体積層部35が形成されている。また、捲回電極体20の幅方向の他端にも、上記一端の正極シート30の場合と同様に、負極集電体42の負極合材層非形成部46が重なり合った負極集電体積層部45が形成されている。なお、セパレータシート50A、50Bは、正極合材層34および負極合材層44の積層部分の幅より大きく、捲回電極体20の幅より小さい幅を有する。これを正極合材層34および負極合材層44の積層部分に挟むように配することで、正極合材層34および負極合材層44が互いに接触して内部短絡が生じることを防いでいる。本実施形態では、セパレータシート50A、50Bはそれぞれ、ポリプロピレン（PP）／ポリエチレン（PE）／ポリプロピレン（PP）からなる3層構造のシートである。

[0020] 図4に示すように、セパレータシート50Aの正極シート30側の表面には、チタン酸リチウム含有層（以下、LTO層ともいう。）51が該表面の全体を覆うように形成されている。このLTO層51は負極シート40と隔離している。ここで、LTO層51の作用について説明する。高電位（例えば4.5V以上）まで充電を行った場合、正極から金属元素（典型的には、Mn等の遷移金属）が溶出し得る。この溶出した金属元素は、負極表面にて不可逆的に析出する。この析出によって、充放電に寄与し得るリチウムが失

活し、電池容量の劣化が生じていると考えられる。しかし、LTO層51を負極シート40と離隔して配置することで、このLTO層51が正極シート30から溶出した金属元素を捕捉し、該金属元素が負極上で析出することを抑制する。なお、セパレータ50Bもセパレータ50Aと同様の構成とすることができ、また、セパレータ50Aと同様にLTO層が設けられていてもよい。

[0021] LTO層は、電極体に含まれており、かつ負極と離隔していればよく、その限りにおいて構成や配置の制限はない。LTO層が負極と接していると、容量劣化が逆に大きくなる傾向がある。例えば、図5に示すように、正極シート30および負極シート40間に2枚のセパレータシート50a, 50bが配置されており、それら2枚のセパレータシート50a, 50bの間にLTO層51が配置されていてもよい。その場合、上記セパレータシート50a, 50bはそれぞれ独立して単層または多層のシートであり得る。また、LTO層は正極の表面に設けてもよい。

[0022] また、正極（典型的には正極合材層）にチタン酸リチウムを含有させることにより、正極（典型的には正極合材層）をLTO層として機能させることも可能である。あるいは、LTO層が正極合材層である態様を除外してもよい。さらに、セパレータ（例えば、多層構造のセパレータの少なくとも1層）にチタン酸リチウムを含有させて、チタン酸リチウムを含有するセパレータをLTO層としてもよい。

[0023] 上記LTO層は、溶出金属元素の捕捉性を考慮して、正極と負極との間に配置することが好ましい。また、同様の観点から、LTO層は、正負極間において正負極の表面と面向向していることが特に好ましい。なお、LTO層は参照極として用いられるものとは区別され得るものであるため、ここで開示されるLTO層から、参照極としてチタン酸リチウムを含有するものを除外してもよい。

[0024] また、LTO層は正極と負極との間の一部の領域にのみ設けてもよい。例えば、セパレータ表面の全体ではなく一部領域にのみLTO層を設けること

ができる。具体的には、電極体を捲回電極体として構成する場合において、捲回電極体の外側領域（典型的には、正極シートの最外周部分を含む一部領域）にのみLTO層を設けてもよい。金属元素の溶出は、捲回電極体の最外周近傍で起こりやすいため、上記のように構成することにより、溶出した金属元素が負極表面に析出することを好適に防止することができる。

[0025] <正極>

次に、上述のリチウム二次電池を構成する各構成要素について説明する。リチウム二次電池の正極（例えば正極シート）を構成する正極集電体としては、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。そのような導電性部材としては、例えば、アルミニウムまたはアルミニウムを主成分とする合金を用いることができる。正極集電体の形状は、電池の形状等に応じて異なり得るため、特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。正極集電体の厚さも特に限定されず、例えば $8\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ とすることができる。正極合材層は、正極活物質の他、必要に応じて導電材、結着材（バインダ）等の添加材を含有してもよい。

[0026] 正極活物質としては、SOC (State of Charge ; 充電状態) 0%～100%のうち少なくとも一部範囲における作動電位 (vs. Li/Li^+) が一般的なリチウム二次電池（作動電位の上限が4.2V程度）よりも高いものを用いる。例えば、作動電位の上限（作動上限電位）が4.5V (vs. Li/Li^+) 以上の正極活物質を好ましく使用することができる。換言すれば、SOC 0%～100%における作動電位の最高値が4.5V (vs. Li/Li^+) 以上の正極活物質を好ましく使用することができる。このような正極活物質を用いることにより、正極が4.5V (vs. Li/Li^+) 以上の高い電位で作動するリチウム二次電池が実現され得る。正極活物質の作動上限電位 (vs. Li/Li^+) は、4.5Vより高いことが好ましく、4.6V以上（典型的には4.7V以上）が好ましい。上記作動電位 (vs. Li/Li^+) の上限は特に限定されないが、5.5V以下（例えば5.3V以下

、典型的には5.1V以下)であり得る。

[0027] ここで、正極活物質の作動電位としては、以下のようにして測定される値を採用することができる。すなわち、測定対象となる正極活物質を含む正極を作用極(WE)として用い、対極(CE)としての金属リチウムと、参照極(RE)としての金属リチウムと、エチレンカーボネート(EC):ジメチルカーボネート(DMC)=30:70(体積基準)の混合溶媒中に約1mol/LのLiPF₆を含む電解液と、を用いて三極セルを構築する。このセルのSOC値を、当該セルの理論容量に基づき、SOC0%からSOC100%まで5%刻みで調整する。SOCの調整は、例えば一般的な充放電装置やポテンショスタットを用いて、WEとCEの間で定電流充電することによって行うことができる。そして、各SOC値に調整したセルを1時間放置した後のWEとREとの間の電位を測定し、その電位を当該SOC値における上記正極活物質の作動電位(v.s. Li/Li⁺)とすればよい。

[0028] なお、一般にSOC0%~100%の間で正極活物質の作動電位が最も高くなるのはSOC100%を含む範囲であるため、通常は、SOC100%(すなわち満充電状態)における正極活物質の作動電位を通じて、当該正極活物質の作動電位の上限(典型的には、4.5V以上か否か)を把握することができる。SOC100%における正極活物質の作動電位(作動上限電位)(v.s. Li/Li⁺)は、4.4Vより高いことがより好ましく、4.5V以上(例えば4.6V以上、典型的には4.7V以上)であることがさらに好ましい。ここで開示される技術は、典型的には、SOC100%における正極活物質の作動電位(作動上限電位)(v.s. Li/Li⁺)が7.0V以下(典型的には6.0V以下、例えば5.5V以下)である非水電解液二次電池に好ましく適用される。

[0029] 正極活物質としては、リチウム二次電池の正極活物質として使用できることが知られている各種の材料の1種または2種以上を、特に限定なく使用することができる。正極活物質は、典型的には平均粒径1~20μm(例えば2~10μm)程度の粒子状であり得る。なお、本明細書において「平均粒

径」とは、特記しない限り、一般的なレーザ回折式粒度分布測定装置により得られる体積基準の粒度分布におけるメジアン径 (D_{50}) を指すものとする。正極活物質としては、例えば、リチウム (Li) と少なくとも1種の遷移金属元素とを構成金属元素として含むスピネル構造や層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物や、ポリアニオン型 (例えばオリビン型) のリチウム遷移金属複合酸化物等を用いることができる。

[0030] スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、遷移金属として少なくともマンガン (Mn) を含有するスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物が挙げられる。より具体的には、一般式： $Li_p Mn_{2-q} M_q O_{4+\alpha}$ で表される、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物が挙げられる。ここで、 p は、 $0.9 \leq p \leq 1.2$ であり； q は、 $0 \leq q < 2$ であり、典型的には $0 \leq q \leq 1$ (例えば $0.2 \leq q \leq 0.6$) であり； α は、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ で電荷中性条件を満たすように定まる値である。 q が0より大きい場合 ($0 < q$)、 M はMn以外の任意の金属元素または非金属元素から選択される1種または2種以上であり得る。より具体的には、Na、Mg、Ca、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Fe、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Cu、Zn、B、Al、Ga、In、Sn、La、Ce等であり得る。なかでも、Fe、Co、Ni等の遷移金属元素の少なくとも1種を好ましく採用することができる。具体例としては、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCrMnO_4$ 等が挙げられる。

[0031] ここで開示される技術は、例えば、上記正極活物質に含まれる遷移金属のうち、原子数換算で50%以上がMnであることが好ましい。このような組成を有する正極活物質は、豊富で安価な金属資源であるMnを主に利用するので、原料コストや原料の供給リスクを低減するという観点から好ましい。また、Mnを含む正極活物質 (例えば、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物) は、該正極活物質からMnが溶出しやすい傾向にある。溶出したMnが負極で析出することを抑制するため、ここで開示される技術 (典型的にはLTO層を負極と離隔して設ける技術) を好ましく適用することができる。

る。

[0032] 特に好ましい一態様として、上記一般式におけるMが少なくともNiを含む化合物（リチウムニッケルマンガン複合酸化物）が挙げられる。より具体的には、一般式： $Li_x(Ni_yMn_{2-y-z}M^1_z)O_{4+\beta}$ で表されるスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物が挙げられる。ここで、M¹は、Ni、Mn以外の任意の遷移金属元素または典型金属元素（例えば、Fe、Co、Cu、Cr、ZnおよびAlから選択される1種または2種以上）であり得る。なかでも、M¹は、3価のFeおよびCoの少なくとも一方を含むことが好ましい。あるいは、半金属元素（例えば、B、SiおよびGeから選択される1種または2種以上）や非金属元素であってもよい。また、xは、 $0.9 \leq x \leq 1.2$ であり；yは、 $0 < y$ であり；zは、 $0 \leq z$ であり； $y + z < 2$ （典型的には $y + z \leq 1$ ）であり；βは上記αと同様であり得る。好ましい一態様では、yは、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ （より好ましくは $0.4 \leq y \leq 0.6$ 、例えば $0.45 \leq y \leq 0.55$ ）であり；zは、 $0 \leq z < 1.0$ （例えば $0 \leq z \leq 0.3$ ）である。具体例としては、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 等が挙げられる。上記の組成を有することにより、充電終止時の正極電位を高電位化（典型的には4.5V（vs. Li/Li⁺）以上に高電位化）させることができ、5V級のリチウム二次電池を構築することができる。上記の組成を有する化合物はまた、耐久性にも優れる。なお、化合物（酸化物）がスピネル構造を有しているか否かについては、X線構造解析（好ましくは単結晶X線構造解析）によって判別することができる。より具体的には、CuKα線（波長0.154051nm）を用いたX線回折装置（例えばリガク社製の「単結晶自動X線構造解析装置」）を用いた測定により判別することができる。

[0033] このようなリチウムマンガン複合酸化物は、従来公知の方法で調製して用意することができる。例えば、目的の組成に応じて選択される原料化合物（例えばリチウム源と、ニッケルおよびマンガンを含む遷移金属元素源と）を所定の割合で混合し、その混合物を適切な手段によって焼成する。これを適

宜粉碎、造粒、分級することによって、所望の性状を有する酸化物を調製することができる。

[0034] あるいは、正極活物質は下記の化合物であってもよい。

(1) 一般式 $LiMO_2$ で表される、典型的には層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物。ここで、Mは、Ni, Co, Mn等の遷移金属元素の少なくとも1種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含んでよい。具体例としては、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 等が挙げられる。

(2) 一般式 Li_2MO_3 で表されるリチウム遷移金属複合酸化物。ここで、Mは、Mn, Fe, Co等の遷移金属元素の少なくとも1種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含んでよい。具体例としては、 Li_2MnO_3 、 Li_2PtO_3 等が挙げられる。

(3) 一般式 $LiMPO_4$ で表されるリチウム遷移金属化合物（リン酸塩）。ここで、Mは、Mn, Fe, Ni, Co等の遷移金属元素の少なくとも1種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含んでよい。具体例としては、 $LiMnPO_4$ 、 $LiFePO_4$ 等が挙げられる。

(4) 一般式 Li_2MPO_4F で表されるリチウム遷移金属化合物（リン酸塩）。ここで、Mは、Mn, Ni, Co等の遷移金属元素の少なくとも1種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含んでよい。具体例としては、 $LiMnPO_4F$ 等が挙げられる。

(5) $LiMO_2$ と Li_2MO_3 との固溶体。ここで、 $LiMO_2$ は上記(1)に記載の一般式で表される組成を指し、 Li_2MO_3 は上記(2)に記載の一般式で表される組成を指す。具体例としては、 $0.5LiNiMnCoO_2 - 0.5Li_2MnO_3$ で表される固溶体が挙げられる。

[0035] 上述の正極活物質は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。なかでも、正極活物質は、上記スピネル構造のリチウムマンガ複合酸化物（好適にはリチウムニッケルマンガ複合酸化物）を、使用する全正極活物質のうち50質量%以上（典型的には50質量%~100質量%、例えば70質量%~100質量%、好ましくは80質量%~100質

量%)の割合で含有することが好ましく、正極活物質は、実質的にスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物(好適にはリチウムニッケルマンガン複合酸化物)からなることがより好ましい。

[0036] 上述の層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物(層状化合物)は4.5 V (vs. Li/Li⁺)以上の高電位になると結晶構造が崩れ、化合物を構成する遷移金属(例えばMn)が電解液中に徐々に溶出する傾向がある。そのため、充放電を繰り返すと電池容量が徐々に低下し、耐久性が悪化する虞がある。そのような観点から、他の好ましい一態様として、正極活物質は実質的に層状化合物を含有しないものであってもよい。より具体的には、全正極活物質に占める上記層状化合物の割合が5質量%以下、典型的には2質量%以下、好ましくは1質量%以下(より好ましくは0.1質量%以下)であることが好ましい。

[0037] 導電材としては、種々の炭素材料を好ましく用いることができる。より具体的には、例えば、種々のカーボンブラック、コークス、活性炭、黒鉛(天然黒鉛、人造黒鉛)、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラフェン等の炭素材料から選択される1種または2種以上であり得る。なかでも、比較的粒径が小さく比表面積が大きいカーボンブラック(典型的には、アセチレンブラック)を好ましく用いることができる。あるいは、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等であってもよい。これらは、1種を単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。

[0038] 結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物(活物質粒子の分散媒として水または水を主成分とする混合溶媒を用いた組成物)を用いて正極合材層を形成する場合には、水溶性または水分散性のポリマー材料を結着材として好ましく採用することができる。水溶性または水分散性のポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)等のセルロース系ポリマー;ポリビニルアルコール(PVA);ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂;酢酸ビニル重合体;スチレ

ンブタジエンゴム（SBR）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）等のゴム類；が例示される。あるいは、溶剤系の組成物（活物質粒子の分散媒が主として有機溶媒である組成物）を用いて正極合材層を形成する場合には、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリ塩化ビニリデン（PVdC）等のハロゲン化ビニル樹脂；ポリエチレンオキシド（PEO）等のポリアルキレンオキシド；等のポリマー材料を用いることができる。このような結着材は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、上記で例示したポリマー材料は、結着材として用いられる他に、正極合材層形成用組成物の増粘材その他の添加材として使用されることもあり得る。

[0039] 正極合材層に占める正極活物質の割合は凡そ50質量%を超え、凡そ70質量%～97質量%（例えば75質量%～95質量%）であることが好ましい。また、正極合材層に占める添加材の割合は特に限定されないが、導電材の割合は、正極活物質100質量部に対して凡そ1質量部～20質量部（例えば2質量部～15質量部、典型的には3質量部～12質量部）とすることが好ましい。結着材の割合は、正極活物質100質量部に対して凡そ0.8質量部～10質量部（例えば1質量部～7質量部、典型的には2質量部～5質量部）とすることが好ましい。

[0040] 上述したような正極の作製方法は特に限定されず、従来の方法を適宜採用することができる。例えば以下の方法によって作製することができる。まず、正極活物質、必要に応じて導電材、結着材等を適当な溶媒（水系溶媒、非水系溶媒またはこれらの混合溶媒）で混合してペースト状またはスラリー状の正極合材層形成用組成物を調製する。混合操作は、例えば適当な混練機（プラネタリーミキサー等）を用いて行うことができる。上記組成物を調製するために用いられる溶媒としては、水系溶媒および非水系溶媒のいずれも使用可能である。水系溶媒は全体として水性を示すものであればよく、水または水を主体とする混合溶媒を好ましく用いることができる。非水系溶媒の好適例としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、メチルエチルケト

ン、トルエン等が例示される。

[0041] こうして調製した上記組成物を正極集電体に塗付し、乾燥により溶媒を揮発させた後、圧縮（プレス）する。正極集電体に上記組成物を塗付する方法としては、従来公知の方法と同様の技法を適宜採用することができる。例えば、ダイコーター等の適当な塗付装置を使用することにより、正極集電体に該組成物を好適に塗付することができる。また、溶媒を乾燥するにあたっては、自然乾燥、熱風、低湿風、真空、赤外線、遠赤外線および電子線を、単独でまたは組み合わせて用いることにより良好に乾燥することができる。さらに、圧縮方法としては、従来公知のロールプレス法、平板プレス法等の圧縮方法を採用することができる。厚さを調整するにあたり、膜厚測定器で厚さを測定し、プレス圧を調整して所望の厚さになるまで複数回圧縮してもよい。このようにして正極合材層が正極集電体上に形成された正極が得られる。

[0042] 正極集電体上への正極合材層の単位面積当たりの目付量（正極合材層形成用組成物の固形分換算の塗付量）は特に限定されるものではないが、充分な導電経路（伝導パス）を確保する観点から、正極集電体の片面当たり $3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上（例えば $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上、典型的には $6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上）であり、 $45 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下（例えば $28 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下、典型的には $15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下）とすることが好ましい。正極合材層の密度も特に限定されないが、 $1.0 \text{ g} / \text{cm}^3 \sim 3.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ （例えば $1.5 \text{ g} / \text{cm}^3 \sim 3.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、典型的には $2.0 \text{ g} / \text{cm}^3 \sim 3.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）とすることが好ましい。

[0043] <負極>

負極（例えば負極シート）を構成する負極集電体としては、従来のリチウム二次電池と同様に、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。そのような導電性部材としては、例えば銅または銅を主成分とする合金を用いることができる。負極集電体の形状は、電池の形状等に応じて異なり得るため特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状

等の種々の形態であり得る。負極集電体の厚さも特に限定されず、例えば $8\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ 程度とすることができる。

[0044] 負極合材層には、電荷担体となる Li イオンを吸蔵および放出可能な負極活物質が含まれる。負極活物質の組成や形状に特に制限はなく、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の 1 種または 2 種以上を使用することができる。負極活物質は、典型的には平均粒径 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ (例えば $4\sim 10\ \mu\text{m}$) 程度の粒子状であり得る。そのような負極活物質としては、例えばリチウム二次電池で一般的に用いられる炭素材料が挙げられる。上記炭素材料の代表例としては、グラファイトカーボン (黒鉛)、アモルファスカーボン等が挙げられる。少なくとも一部にグラファイト構造 (層状構造) を含む粒子状の炭素材料 (カーボン粒子) が好ましく用いられる。なかでも天然黒鉛を主成分とする炭素材料の使用が好ましい。上記天然黒鉛は鱗片状の黒鉛を球形化したものであり得る。また、黒鉛の表面にアモルファスカーボンがコートされた炭素質粉末を用いてもよい。その他、負極活物質として、チタン酸リチウム等の酸化物、ケイ素材料、スズ材料等の単体、合金、化合物、上記材料を併用した複合材料を用いることも可能である。なかでも特に、還元電位 (vs. Li/Li^+) が凡そ $0.5\ \text{V}$ 以下 (例えば $0.2\ \text{V}$ 以下、典型的には $0.1\ \text{V}$ 以下) の負極活物質を用いることが好ましい。上記還元電位を有する負極活物質を用いることによって、高いエネルギー密度が実現され得る。そのような低電位となり得る材料としては、黒鉛系の炭素材料 (典型的にはグラファイト粒子) が挙げられる。

[0045] 負極合材層は、負極活物質の他に、一般的なりチウム二次電池の負極合材層に配合され得る 1 種または 2 種以上の結着材や増粘材その他の添加材を必要に応じて含有することができる。結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物または溶剤系の組成物に対して、正極合材層に含有され得るものを好ましく用いることができる。そのような結着材は、結着材として用いられる他に負極合材層形成用組成物の増粘材その他の添加材として使用されることもあり得る。

- [0046] 負極合材層に占める負極活物質の割合は凡そ50質量%を超え、凡そ90質量%~99質量%（例えば95質量%~99質量%、典型的には97質量%~99質量%）であることが好ましい。また、負極合材層に占める添加材の割合は特に限定されないが、凡そ0.8質量%~10質量%（例えば凡そ1質量%~5質量%、典型的には1質量%~3質量%）であることが好ましい。
- [0047] 負極の作製方法は特に限定されず、従来の方法を採用することができる。例えば以下の方法によって作製することができる。まず、負極活物質を結着材等とともに上記適当な溶媒（水系溶媒、有機溶媒またはこれらの混合溶媒）で混合して、ペースト状またはスラリー状の負極合材層形成用組成物を調製する。こうして調製した上記組成物を負極集電体に塗付し、乾燥により溶媒を揮発させた後、圧縮（プレス）する。このように該組成物を用いて負極集電体上に負極合材層を形成することができ、該負極合材層を備える負極を得ることができる。なお、混合、塗付、乾燥および圧縮方法は、上述の正極の作製と同様の手段を採用することができる。
- [0048] 負極集電体上への負極合材層の単位面積当たりの目付量（負極合材層形成用組成物の固形分換算の塗付量）は特に限定されるものではないが、充分な導電経路（伝導パス）を確保する観点から、負極集電体の片面当たり 2 mg/cm^2 以上（例えば 3 mg/cm^2 以上、典型的には 4 mg/cm^2 以上）であり、 40 mg/cm^2 以下（例えば 22 mg/cm^2 以下、典型的には 10 mg/cm^2 以下）とすることが好ましい。負極合材層の密度も特に限定されないが、 $1.0\text{ g/cm}^3\sim 3.0\text{ g/cm}^3$ （例えば $1.2\text{ g/cm}^3\sim 2.0\text{ g/cm}^3$ 、典型的には $1.3\text{ g/cm}^3\sim 1.5\text{ g/cm}^3$ ）とすることが好ましい。
- [0049] <セパレータ>

正極と負極とを隔てるように配置されるセパレータ（セパレータシート）は、正極合材層と負極合材層とを絶縁するとともに、電解質の移動を許容する部材であればよい。上記セパレータとしては、従来のリチウム二次電池に

においてセパレータとして用いられるシートと同様のものを用いることができる。そのような部材としては、例えば、多孔質体や不織布状体、布状体等が挙げられる。なかでも、樹脂からなる多孔性シート（多孔性樹脂シート）を好ましく用いることができる。

[0050] 上記多孔性樹脂シートの好適例としては、ポリオレフィン（ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等）、ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂を主体に構成されたシートが挙げられる。一好適例として、1種または2種以上のポリオレフィン系樹脂を主体に構成された単層または多層構造のシート（ポリオレフィン系シート）が挙げられる。例えば、PEシート、PPシート、PE層の両側にPP層が積層された3層構造（PP/PE/PP構造）のシート等を好適に使用することができる。上記PEは、一般に高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン（LLDPE）と称されるいずれのポリエチレンであってもよく、これらの混合物であってもよい。また、上記セパレータは、必要に応じて、各種可塑剤、酸化防止剤等の添加剤を含有することもできる。

[0051] 単層構造または多層構造のセパレータを構成する樹脂シートとしては、例えば一軸延伸または二軸延伸された多孔性樹脂シートを好適に用いることができる。なかでも、長手方向に一軸延伸された多孔性樹脂シートは、適度な強度を備えつつ幅方向の熱収縮が少ないため特に好ましい。一軸延伸された多孔性樹脂シートを有するセパレータを用いると、長尺シート状の正極および負極とともに捲回された態様において、長手方向の熱収縮も抑制され得る。したがって、長手方向に一軸延伸された多孔性樹脂シートは、上記捲回電極体を構成するセパレータの一要素として特に好適である。

[0052] セパレータの厚さは特に限定されるものではないが、 $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ （例えば $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、典型的には $15\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ）程度が好ましい。セパレータの厚さが上記の範囲内であることにより、セパレータのイオン通過性がより良好となり、また、破膜がより生じにくくなる。なお、セパ

レータには耐熱層が形成されていてもよい。また、液状の電解質に代えて、例えば上記電解質にポリマーが添加されたような固体状（ゲル状）電解質を使用する場合には、電解質自体がセパレータとして機能し得るため、セパレータが不要になることがあり得る。

[0053] <LTO層>

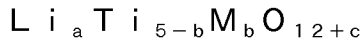
また、ここで開示される電極体はLTO層を含み得る。LTO層は、チタン酸リチウム（以下、LTOともいう）を含有し、負極から離隔している層であればよく、その限りにおいて特に制限はない。LTOの平均粒径（上述の平均粒径 D_{50} ）は特に限定されないが、凡そ $0.5\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ （例えば $0.8\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ 、典型的には $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ ）であることが好ましい。また、LTO層（典型的にはLTO）の電位は調整（例えば 1.5V （ vs. Li/Li^+ ）程度に調整）されていてもよく、電位未調整であってもよい。いずれの場合でも、正極から溶出した金属元素（典型的にはMn等の遷移金属）を捕捉することが可能である。なお、電位の調整はLiを吸蔵させることによって行うことができる。電位未調整の場合、LTOの電位は凡そ 3V （ vs. Li/Li^+ ）程度である。

[0054] LTO層に含まれるLTOは、リチウム（Li）とチタン（Ti）とを含む酸化物である。例えば、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ （ $0 < x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $2 \leq z \leq 12$ ）で表される化合物であってもよい。具体例としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ や $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が挙げられる。典型的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるスピネル構造を有するLTOであり得る。LTOは、ラムズデライト型 LiTiO_4 やアナターゼ型 $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ であってもよい。

[0055] 上記LTOの作製方法は特に限定されないが、例えば水酸化リチウムと二酸化チタンとを、LiとTiのモル比が所定の範囲となるように混合し、乾燥後、温度 $600^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ （好ましくは $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ ）で5時間 \sim 20時間（好ましくは7時間 \sim 14時間）加熱（焼成）することにより作製することができる。

[0056] また、LTOは水素（H）を含んでもよい。水素（H）はリチウム（Li

)の一部と置換されるかたちで含まれ得る。さらに、LTOは、式：



(式中、Mは、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Nb、Mo、W、Bi、NaおよびGaからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、aは3~5、bは0.005~1.5、cは-1~1を満たす。)で表されるものであってもよい。Mは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al、B、Mg、Zr、NbおよびWからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。上述のLTOは、1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

[0057] LTO層は、結着材等の添加材を含有することが好ましい。LTO層形成用組成物が水系の溶媒(結着材の分散媒として水または水を主成分とする混合溶媒を用いた溶液)の場合には、結着材は水系の溶媒に分散または溶解するポリマーを用いることができる。水系溶媒に分散または溶解するポリマーとしては、例えばアクリル系樹脂が挙げられる。アクリル系樹脂としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーを1種類で重合した単独重合体が好ましく用いられる。あるいは、上記モノマーの2種以上を重合した共重合体であってもよい。さらに、上記単独重合体および共重合体の2種類以上を混合したものであってもよい。上述したアクリル系樹脂のほかに、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリル酸変性SBR樹脂(SBR系ラテックス)、アラビアゴム等のゴム類；ポリエチレン(PE)等のポリオレフィン系樹脂；カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)等のセルロース系ポリマー；ポリビニルアルコール(PVA)；ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂；酢酸ビニル重合体；ポリエチレンオキサイド(PEO)等のポリアルキレンオキサイド；等を用いることができる。これらポリマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。な

かでも、アクリル系樹脂、SBR、ポリオレフィン系樹脂、CMCが好ましい。

[0058] また、LTO層形成用組成物が溶剤系の溶媒（結着材の分散媒が主として有機溶媒である溶液）の場合には、結着材は溶剤系の溶媒に分散または溶解するポリマーを用いることができる。溶剤系溶媒に分散または溶解するポリマーの好適例としては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のハロゲン化ビニル樹脂が挙げられる。ポリフッ化ビニリデンとしては、フッ化ビニリデンの単独重合体が好ましく用いられる。さらに、ポリフッ化ビニリデンは、フッ化ビニリデンと共重合可能なビニル系単量体との共重合体であってもよい。フッ化ビニリデンと共重合可能なビニル系単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、三塩化フッ化エチレン等が例示される。あるいは、溶剤系溶媒に分散または溶解するポリマーとして、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル等も好ましく用いられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0059] 結着材の形態は特に制限されず、粒子状（粉末状）のものをそのまま用いてもよく、溶液状あるいはエマルジョン状に調製したものを用いてもよい。2種以上の結着材を、それぞれ異なる形態で用いてもよい。粒子状の結着材を用いる場合、その平均粒径（上述の平均粒径 D_{50} ）は、例えば $0.09\mu\text{m}$ ～ $0.15\mu\text{m}$ 程度である。なお、上記結着材は、結着材としての機能の他に、LTO層形成用組成物の増粘材その他の添加材としての機能を発揮する目的で使用されることもあり得る。

[0060] LTO層をセパレータや正極の表面に形成する場合、LTO層全体に占めるLTOの割合は特に限定されないが、凡そ50質量%以上（例えば70質量%以上、典型的には80質量%以上とすることが好ましい。LTOの含有量が多くなるほど、正極から溶出した金属元素の捕捉量が増える傾向があるためである。したがって、LTOの含有量は、90質量%以上（例えば92質量%～99.5質量%、典型的には95質量%～99質量%）であること

がさらに好ましい。また、L T O層が結着材、増粘材等の添加材を含有する場合、L T O層に占める添加材の割合は凡そ0.1～10質量%（例えば0.5質量%～8質量%、典型的には1質量%～5質量%）とすることが好ましい。これによって、L T O層の投錨性やL T O層自体の強度（保形性）が向上する。また、L T O層をセパレータの表面に形成する場合には、セパレータの強度や伸び率を好適な範囲に調整しやすい。

[0061] ここで開示されるL T O層の形成方法は特に限定されず、例えば以下の方法によって形成することができる。まず、上述のL T O、必要に応じて結着材やその他の添加材を適当な溶媒中に混合、分散させ、ペースト状またはスラリー状のL T O層形成用組成物を調製する。混合、分散操作は、ディスパーミル、クレアミックス、フィルミックス、ボールミル、ホモディスパー、超音波分散機等の適当な混練機を用いて行うことができる。得られたペースト状またはスラリー状のL T O層形成用組成物におけるL T O、必要に応じて添加される結着材やその他の添加材の配合割合は、固形分換算において、上述のL T O層に占める各成分の割合と同じとすることができる。

[0062] L T O層形成用組成物に用いられる溶媒としては、水または水を主体とする混合溶媒が挙げられる。混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶媒（エタノール等の低級アルコール、低級ケトン等）の1種または2種以上を適宜選択して用いることができる。あるいは、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ピロリドン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクサヘキサノン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の有機系溶媒の1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いてもよい。L T O層形成用組成物における溶媒の含有率は特に限定されないが、組成物全体の30質量%～90質量%（例えば40質量%～60質量%）であり得る。

[0063] 次に、得られたペースト状またはスラリー状のL T O層形成用組成物を、セパレータおよび正極の少なくとも一方の表面に適当量塗付し、さらに乾燥することによって、L T O層を形成することができる。L T O層形成用組

成物を、セパレータおよび正極の少なくとも一方の表面に塗付する操作は、従来の一般的な塗付手段を特に限定することなく採用することができる。例えば、適当な塗付装置（グラビアコーター、スリットコーター、ダイコーター、コンマコーター、ディップコート等）を使用して、上記セパレータおよび正極の少なくとも一方の表面に所定量の上記LTO層形成用組成物を均一な厚さに塗付する。その後、適当な乾燥手段で塗付物を乾燥することによって、LTO層形成用組成物中の溶媒を除去する。乾燥方法としては、自然乾燥、熱風、低湿風、真空、赤外線、遠赤外線および電子線を、単独でまたは組み合わせて用いることができる。上記の乾燥は、例えば、セパレータ上にLTO層を形成する場合、セパレータを構成する材料の融点よりも低い温度、例えば110℃以下（典型的には30～80℃）で行われ得る。あるいは低温減圧下に保持して乾燥させてもよい。LTO層形成用組成物から溶媒を除去することによって、LTO層が形成され得る。なお、必要に応じて、従来公知のロールプレス法、平板プレス法等の圧縮方法により圧縮（プレス）してもよい。このようにして、セパレータおよび正極の少なくとも一方の表面上にLTO層が配置された電極体を得ることができる。

[0064] LTO層の厚さは特に限定されないが、凡そ1μm～18μm（例えば3μm～15μm、典型的には5μm～12μm）であることが好ましい。LTO層の厚さが上記の範囲内であることにより、エネルギー密度を損なわずに、正極から溶出した金属元素を好適に捕捉することができる。また、セパレータ上にLTO層を設ける場合には、セパレータの強度や伸び率を好適な範囲に調整しやすい。LTO層の厚さは、SEM（Scanning Electron Microscope）により撮影した画像を解析することにより求めることができる。

[0065] また、LTOをセパレータの少なくとも1層に含ませることで、該層をLTO層とすることも可能である。具体的には、3層構造を有するセパレータの中央に位置する層（典型的には中間樹脂層）や、正極側に位置する層（典型的には、正極に対向する樹脂層）にLTOを配合することができる。また、多層構造のセパレータの負極側に位置する層（典型的には樹脂層）にLTO

Oを含有させてもよい。その場合、セパレータの負極側表面に耐熱層等の追加の層を設けて、LTO層と負極とが離隔するように構成すればよい。同様の手法により、単層構造のセパレータにLTOを配合することも可能である。

[0066] 上述のように、セパレータにLTOを含ませてLTO層とする場合、LTO層の厚さは、セパレータとしての機能を損なわずに正極から溶出した金属元素を捕捉する観点から、 $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ （例えば $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、典型的には $15\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ）程度とすることが好ましい。セパレータが多層構造を有し、そのうちの1層をLTO層とする場合、LTO層の厚さは $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ （例えば $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 、典型的には $7\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ ）程度とすることが好ましい。

[0067] セパレータへのLTOの配合量は特に限定されないが、正極から溶出した金属元素を捕捉する観点から、5質量%以上（例えば10質量%以上、典型的には30質量%以上）とすることが好ましい。さらには、50質量%以上（例えば70質量%以上、典型的には80質量%以上90質量%以下）としてもよい。また、セパレータの機能（例えば、絶縁性、イオン通過性、電解液保持性等）を損なわない観点から、50質量%以下（例えば30質量%以下、典型的には15質量%以下）とすることが好ましい。さらには、10質量%以下（例えば8質量%以下、典型的には1質量%以上5質量%以下）としてもよい。

[0068] また、正極（典型的には正極合材層）にLTOを配合してもよい。これによって、正極をLTO層として機能させることが可能となる。その場合、正極（典型的には正極合材層）へのLTOの配合量は、従来公知の正極合材層構成成分（正極活物質、導電材および結着材等）の合計量100質量部に対して、3質量部以上（例えば5質量部以上、典型的には8質量部以上）とすることが好ましい。また、正極の機能を損なわない観点から、従来公知の正極合材層構成成分の合計量100質量部に対して、15質量部以下（例えば12質量部以下、典型的には10質量部以下）とすることが好ましい。

[0069] <非水電解液>

二次電池に注入される非水電解液は、少なくとも非水溶媒と支持塩とを含み得る。典型的には、適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成を有する電解液である。上記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトンが挙げられ、これらは1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。なかでも、EC、DMCおよびEMCの混合溶媒が好ましい。

[0070] また、上記非水電解液の非水溶媒として、1種または2種以上のフッ素化カーボネート（例えば、上述のようなカーボネート類のフッ素化物）を含有することが好ましい。フッ素化環状カーボネートおよびフッ素化鎖状カーボネートのいずれも好ましく使用可能である。通常は、1分子内に1個のカーボネート構造を有するフッ素化カーボネートの使用が好ましい。フッ素化カーボネートのフッ素置換率は、通常、10%以上が適当であり、例えば20%以上（典型的には20%以上100%以下、例えば20%以上80%以下）であり得る。

[0071] 上記フッ素化カーボネートは、正極活物質の作動電位（作動上限電位）（ $v.s. Li/Li^+$ ）と同等またはそれより高い酸化電位を示すことが好ましい。そのようなフッ素化カーボネートとして、例えば、正極活物質の作動上限電位（ $v.s. Li/Li^+$ ）との差が0Vより大（典型的には0.1V~3.0V程度、好ましくは0.2V~2.0V程度、例えば0.3V~1.0V程度）であるもの、上記差が0V~0.3V程度であるもの、上記差が0.3V以上（典型的には0.3V~3.0V程度、好ましくは0.3V~2

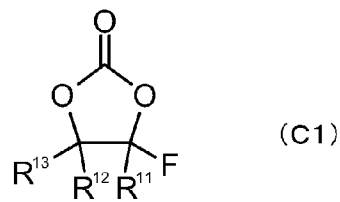
、0 V程度、例えば0.3 V～1.5 V程度)であるもの等を好ましく採用することができる。

[0072] なお、電解液の酸化電位 (vs. Li / Li^+) は、以下の方法で測定することができる。まず、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いて後述する実施例の正極と同様に作用極 (WE) を作製する。上記作製したWEと、対極 (CE) としての金属リチウムと、参照極 (RE) としての金属リチウムと、測定対象となる電解液とを用いて三極式セルを構築する。この三極式セルに対し、WEから完全にLiを脱離させる処理を行う。具体的には、温度25℃において、該WEの理論容量から予測した電池容量 (Ah) の1/5の電流値で4.5 Vまで定電流充電を行い、4.5 Vにおいて電流値が初期電流値 (すなわち、電池容量の1/5の電流値) の1/50となるまで定電圧充電を行う。次いで、測定対象電解液の酸化電位が含まれると予測される電圧範囲 (典型的には4.5 Vよりも高い電圧範囲) において、任意の電圧で所定時間 (例えば10時間) の定電圧充電を行い、その際の電流値を測定する。より具体的には、上記電圧範囲のなかで電圧を段階的に (例えば0.2 Vステップで) 高くしていき、各段階において定電圧充電を所定時間 (例えば、10時間程度) 行い、その際の電流値を測定する。定電圧充電時の電流値が0.1 mAより大きくなったときの電位を、上記電解液の酸化電位 (酸化分解電位) とすればよい。

[0073] 上記フッ素化環状カーボネートとしては、炭素原子数が2～8 (より好ましくは2～6、例えば2～4、典型的には2または3) であるものが好ましい。炭素原子数が多すぎると、非水電解液の粘度が高くなったり、イオン伝導性が低下する場合がある。例えば、以下の式 (C1) で表されるフッ素化環状カーボネートを好ましく用いることができる。

[0074]

[化1]



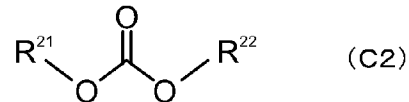
[0075] 上記式 (C 1) 中の R^{11} , R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素原子数 1 ~ 4 (より好ましくは 1 ~ 2、典型的には 1) のアルキル基およびハロアルキル基、ならびにフッ素以外のハロゲン原子 (好ましくは塩素原子) から選択することができる。上記ハロアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の 1 または 2 以上がハロゲン原子 (例えばフッ素原子または塩素原子、好ましくはフッ素原子) で置換された構造の基であり得る。 R^{11} , R^{12} および R^{13} のうちの 1 つまたは 2 つがフッ素原子である化合物が好ましい。例えば、 R^{12} および R^{13} の少なくとも一方がフッ素原子である化合物が好ましい。非水電解液の低粘度化の観点から、 R^{11} , R^{12} および R^{13} がいずれもフッ素原子または水素原子である化合物を採用することが好ましい。

[0076] 上記式 (C 1) により表されるフッ素化環状カーボネートの具体例としては、モノフルオロエチレンカーボネート (MFEC)、ジフルオロエチレンカーボネート (DFEC)、4, 4-ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロエチレンカーボネート、パーフルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(ジフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(トリフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-4-フルオロエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-5-フルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジメチルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジメチルエ

チレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-5,5-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。なかでも、MFEC、DFECが好ましい。

[0077] ここで開示される技術における非水電解液としては、例えば、以下の式(C2)で表されるフッ素化鎖状カーボネートを用いることができる。

[0078] [化2]



[0079] 上記式(C2)中のR²¹およびR²²の少なくとも一方(好ましくは両方)はフッ素を含有する有機基であり、例えば、フッ化アルキル基またはフッ化アルキルエーテル基であり得る。フッ素以外のハロゲン原子によりさらに置換されたフッ化アルキル基またはフッ化アルキルエーテル基であってもよい。R²¹およびR²²の一方は、フッ素を含有しない有機基(例えば、アルキル基またはアルキルエーテル基)であってもよい。R²¹およびR²²の各々は、炭素原子数が1~6(より好ましくは1~4、例えば1~3、典型的には1または2)の有機基であることが好ましい。炭素原子数が多すぎると、非水電解液の粘度が高くなったり、イオン伝導性が低下する場合がある。同様の理由から、通常は、R²¹およびR²²の少なくとも一方は直鎖状であることが好ましく、R²¹およびR²²がいずれも直鎖状であることがより好ましい。例えば、R²¹およびR²²がいずれもフッ化アルキル基であり、それらの合計炭素原子数が1または2であるフッ素化鎖状カーボネートを採用することが好ましい。

[0080] 上記式(C2)で表されるフッ素化鎖状カーボネートの具体例としては、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、フルオロメチルジフルオロメチルカーボネート、ビス(フルオロメチル)カーボネート、ビス(ジフルオロメチル)カーボネート、ビス(トリフルオロメチル)カーボネート、(2-フルオロエチル)メチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート

、（２，２－ジフルオロエチル）メチルカーボネート、（２－フルオロエチル）フルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、（２，２，２－トリフルオロエチル）メチルカーボネート、（２，２－ジフルオロエチル）フルオロメチルカーボネート、（２－フルオロエチル）ジフルオロメチルカーボネート、エチルトリフルオロメチルカーボネート、エチルー（２－フルオロエチル）カーボネート、エチルー（２，２－ジフルオロエチル）カーボネート、ビス（２－フルオロエチル）カーボネート、エチルー（２，２，２－トリフルオロエチル）カーボネート、２，２－ジフルオロエチルー２’－フルオロエチルカーボネート、ビス（２，２－ジフルオロエチル）カーボネート、２，２，２－トリフルオロエチルー２’－フルオロエチルカーボネート、２，２，２－トリフルオロエチルー２’，２’－ジフルオロエチルカーボネート、ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）カーボネート、ペンタフルオロエチルメチルカーボネート、ペンタフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、ペンタフルオロエチルエチルカーボネート、ビス（ペンタフルオロエチル）カーボネート等が挙げられる。

[0081] 上記フッ素化カーボネートの量は、上記非水電解液から支持塩を除いた全成分（以下「支持塩以外成分」ともいう。）のうち、例えば５体積％以上（例えば１０体積％以上、典型的には２０体積％以上）とすることが好ましい。上記支持塩以外成分の実質的に１００体積％（典型的には９９体積％以上）がフッ素化カーボネートであってもよい。通常は、非水電解液の低粘度化、イオン伝導性の向上等の観点から、上記支持塩以外成分のうちフッ素化カーボネートの量は９０体積％以下（例えば７０体積％以下、典型的には６０体積％以下）とすることが好ましい。

[0082] 他の好適例としては、アルキル基の炭素原子数が１～４のジアルキルカーボネート（例えばＥＭＣ）とフッ素化カーボネート（例えばＭＦＥＣ）とを、それらの体積比が１：９～９：１（例えば３：７～７：３、典型的には４：６～６：４）であり、それらの合計量が、上記支持塩以外成分のうち５０体積％以上（例えば７０体積％以上、典型的には９０体積％以上１００体積

%以下)の非水溶媒を含む非水電解液が挙げられる。

[0083] 上記支持塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等のリチウム化合物(リチウム塩)の1種または2種以上を用いることができる。なお、支持塩の濃度は特に限定されないが、凡そ $0.1\text{ mol/L} \sim 5\text{ mol/L}$ (例えば $0.5\text{ mol/L} \sim 3\text{ mol/L}$ 、典型的には $0.8\text{ mol/L} \sim 1.5\text{ mol/L}$)の濃度とすることができる。

[0084] 非水電解液は、本発明の目的を大きく損なわない限度で、必要に応じて任意の添加剤を含んでもよい。上記添加剤は、例えば、電池の出力性能の向上、保存性の向上(保存中における容量低下の抑制等)、サイクル特性の向上、初期充放電効率の向上等の目的で使用され得る。好ましい添加剤の例として、フルオロリン酸塩(好ましくはジフルオロリン酸塩。例えば、 LiPO_2F_2 で表されるジフルオロリン酸リチウム)や、リチウムビスオキサレートボレート(LiBOB)等が挙げられる。また例えば、過充電対策で用いられ得るシクロヘキシルベンゼン、ビフェニル等の添加剤が使用されていてもよい。

[0085] <車両>

このようにして構築されたリチウム二次電池は、正極から溶出した金属元素の負極上での析出が抑制されているので、電池容量の劣化が抑制されている。したがって、各種用途の二次電池として利用可能である。例えば、図8に示すように、リチウム二次電池100は、自動車等の車両1に搭載され、車両1を駆動するモータ等の駆動源用の電源として好適に利用することができる。本発明は、上記リチウム二次電池(典型的には複数直列接続してなる組電池)100を電源として備える車両(典型的には自動車、特にハイブリッド自動車(HV)、プラグインハイブリッド自動車(PHV)、電気自動車(EV)、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車)1を提供することができる。

[0086] 次に、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明を実施例に示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の説明において「部」および「%」は、特に断りがない限り質量基準である。

[0087] <例1>

[正極シートの作製]

正極活物質としてスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) と、導電材としてアセチレンブラックと、結着材としてPVdFとを、これらの材料の質量比が85:10:5となるようにNMPで混合して、ペースト状の正極合材層形成用組成物を調製した。この組成物をアルミニウム箔（正極集電体：厚さ15 μm ）の両面に合計塗付量が30 mg/cm^2 （固形分基準）となるように均一に塗付し、乾燥後、圧縮することによってシート状の正極（正極シート）を作製した。正極合材層の密度は2.8 g/cm^3 であった。

[0088] [負極シートの作製]

負極活物質としてグラファイト粉末と、結着材としてのPVdFと、増粘材としてカルボキシメチルセルロース（CMC）とを、これらの材料の質量比が98:1:1となるようにイオン交換水で混合して、ペースト状の負極合材層形成用組成物を調製した。この組成物を、塗付量が17 mg/cm^2 （固形分基準）となるように銅箔（厚さ14 μm ）に均一に塗付し、乾燥後、圧縮することによって、シート状の負極（負極シート）を作製した。負極合材層の密度は1.4 g/cm^3 であった。

[0089] [LTO層付きセパレータシートの作製]

セパレータシートとして、PP/PE/PPからなる3層構造のセパレータシート（厚さ：20 μm ）を用意した。各層の厚さはPPの各層が7 μm 、PE層が6 μm であった。このセパレータシートの片面にLTO層を形成した。具体的には、チタン酸リチウム（LTO： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）とPVdFとを、これらの質量比が95:5となるようにNMPで混合することによってスラリー状のLTO層形成用組成物を調製した。混合は、エム・テクニ

ック（株）製の超音波分散機「クレアミックス」を用いて行った。得られたLTO層形成用組成物を、セパレータシートの片面全体を覆うようにグラビア塗工方法により塗付し、温度70℃で乾燥させてLTO層を形成した。このようにして厚さ10μmのLTO層が片面に形成されたLTO層付きセパレータシートを作製した。

[0090] [リチウム二次電池の構築]

上記のようにして作製した正極シートと負極シートとを、それぞれ4.4cm角となり、かつタブを有するように切断し、タブ部の合材層を剥がしとって、シール付きリードを取り付けた。正極シート1枚に対し、LTO層付きセパレータシートを介して2枚の負極シートを重ね合わせた。LTO層付きセパレータシートは、LTO層が正極シートに対向するように配置した。このようにして、正負極間の断面が図4に示すような構成の電極体を作製した。この電極体をアルミラミネートフィルム製の袋に収容し、非水電解液を袋内に注入した。非水電解液としては、モノフルオロエチレンカーボネート（MFEC）とエチルメチルカーボネート（EMC）との1：1（体積比）混合溶媒に、支持塩として約1mol/LのLiPF₆を溶解した電解液を用いた。袋内を真空にひきながらアルミラミネートフィルムとリードに取り付けられたシール部とを熱溶着して内部を封止（密封）することにより、ラミネート型電池を作製した。

[0091] <例2>

LTO層付きセパレータシートの他に、PEからなる単層のセパレータシート（厚さ：10μm）を1枚用意し、正極シートと負極シートとの間に、LTO層付きセパレータシートと上記セパレータシート（LTO層なし）を重ね合わせた。このとき、LTO層付きセパレータシートは、LTO層が上記セパレータシート（LTO層なし）と対向するように配置した。その他は例1と同様にして、正負極間の断面が図5に示すような構成の電極体を作製した。この電極体を用いた他は例1と同様にして例2に係るラミネート型電池を作製した。

[0092] <例3>

LTO層付きセパレータシートを、LTO層が負極シートに対向するように配置した他は例1と同様にして例3に係るラミネート型電池を作製した。

[0093] <例4>

セパレータシートとして、LTO層付きセパレータシートに代えてPP/PE/PPからなる3層構造のセパレータシート（厚さ：20 μ m）を用いた他は例1と同様にして例4に係るラミネート型電池を作製した。

[0094] <性能評価>

[耐久試験]

各電池に対し、温度25 $^{\circ}$ Cにて、1/3Cレートで4.9Vまで定電流（CC）充電した後、10分間休止し、次いで1/3Cレートで3.5VまでCC放電した後、10分間休止する充放電操作を3サイクル繰り返し（コンディショニング）、3サイクル目の放電容量を測定し、これを初期容量（初期放電容量）とした（初期容量測定）。

その後、温度60 $^{\circ}$ Cに設定された恒温槽内に2時間以上静置した後、以下の充放電操作（1）～（4）を200サイクル繰り返した（耐久試験）。

（1）2Cのレートで4.9VまでCC充電する。

（2）10分間休止する。

（3）2Cのレートで3.5VまでCC放電する。

（4）10分間休止する。

50サイクル後、100サイクル後、200サイクル後の放電容量を上記初期容量と同様の方法により測定した（サイクル後容量測定）。容量維持率（%）は、初期容量に対する各サイクル（50サイクル、100サイクル、200サイクル）後の容量の割合（（各サイクル後の容量/初期容量） \times 100（%））として算出した。得られた値（容量維持率）を、例4の結果を100とする相対値に換算した。結果を図6に示す。

[0095] [マンガン量測定]

上記耐久試験の後、例1および例4に係るラミネート型電池を解体し、例

1 および例4の負極シートと、例1のLTO層付きセパレータシートを取り出し、負極シートおよびLTO層上に析出したマンガン(Mn)量を測定した。具体的には、取り出した負極シートとLTO層とを、非水電解液として用いた非水溶媒で2~3回軽く洗浄した後、この負極シートとLTO層とを任意の大きさに打ち抜いて誘導結合プラズマ発光分光分析(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)用の測定用試料を得た。この試料を酸溶媒中(ここでは硫酸を用いた。)に加熱溶解させ、この溶液をICP-AESで分析することによって、Mn原子の量(μg)を測定した。得られた測定値は、例4の負極シートにおけるMn量を100とする相対値に換算した。結果を図7に示す。

[0096] 図6に示されるように、LTO層が負極と離隔して電極体内に配置されている例1および例2では、LTO層を設けなかった例4より容量維持率が向上した。一方、LTO層を負極と接するように配置した例3では、容量維持率が著しく低下した。その理由を明らかにする必要はないが、LTO層が負極と接していることで、LTO層の電位が負極の電位まで下がり、LTO層にLiが吸収されることにより、容量劣化が起こったと推察される。また、図7に示されるように、例1における負極上へのMn析出量は、例4よりも減少しており、例1の負極とLTO層におけるMn析出量の合計は、例4の負極におけるMn析出量に近似していた。つまり、例1では、負極へのMn析出の減少に対応するようにLTO層にMnが析出したと認められる。これらの結果から、例1では、正極から溶出したMnをLTO層が捕捉し、その分だけ負極上でのMn析出量が減少したことがわかる。その結果、負極上への金属析出に起因する電池容量の劣化を抑制したものと考えられる。

[0097] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれ得る。

符号の説明

[0098] 1 自動車(車両)

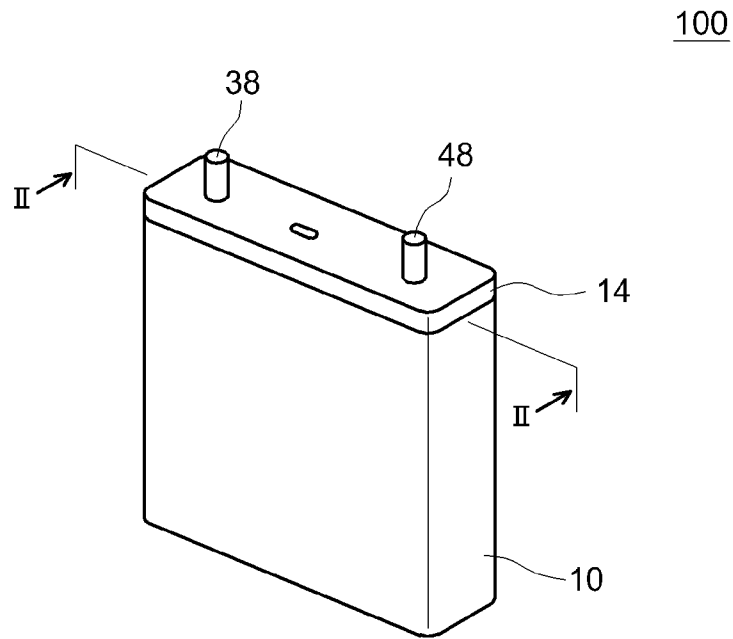
- 1 0 電池ケース
- 1 2 開口部
- 1 4 蓋体
- 2 0 捲回電極体
- 2 5 非水電解液
- 3 0 正極（正極シート）
- 3 2 正極集電体
- 3 4 正極合材層
- 3 5 正極集電体積層部
- 3 6 正極合材層非形成部
- 3 7 内部正極端子
- 3 8 外部正極端子
- 4 0 負極（負極シート）
- 4 2 負極集電体
- 4 4 負極合材層
- 4 5 負極集電体積層部
- 4 6 負極合材層非形成部
- 4 7 内部負極端子
- 4 8 外部負極端子
- 5 0 A, 5 0 B, 5 0 a, 5 0 b セパレータ（セパレータシート）
- 5 1 チタン酸リチウム含有層（L T O層）
- 1 0 0 リチウム二次電池

請求の範囲

- [請求項1] 正極と負極とを含む電極体を備える非水電解液二次電池であって、前記正極の作動上限電位は、金属リチウム基準で4.5V以上であり、
前記電極体はチタン酸リチウム含有層を含み、該チタン酸リチウム含有層は前記負極と離隔している、非水電解液二次電池。
- [請求項2] 前記正極は、正極活物質としてスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を含み、該リチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属元素として少なくともニッケルとマンガンとを含有する、請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項3] 前記チタン酸リチウム含有層は、前記正極と前記負極との間に配置されている、請求項1または2に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項4] 前記正極と前記負極との間にはセパレータが配置されており、前記チタン酸リチウム含有層は、前記セパレータの正極側表面に設けられている、請求項3に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項5] 前記チタン酸リチウム含有層は、チタン酸リチウムを50質量%以上含む、請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。
- [請求項6] 前記チタン酸リチウム含有層の厚さは5～15 μm である、請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液二次電池。
- [請求項7] 前記非水電解液二次電池を構成する非水電解液は、フッ素化カーボネートを含む、請求項1～6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液二次電池を備える車両。

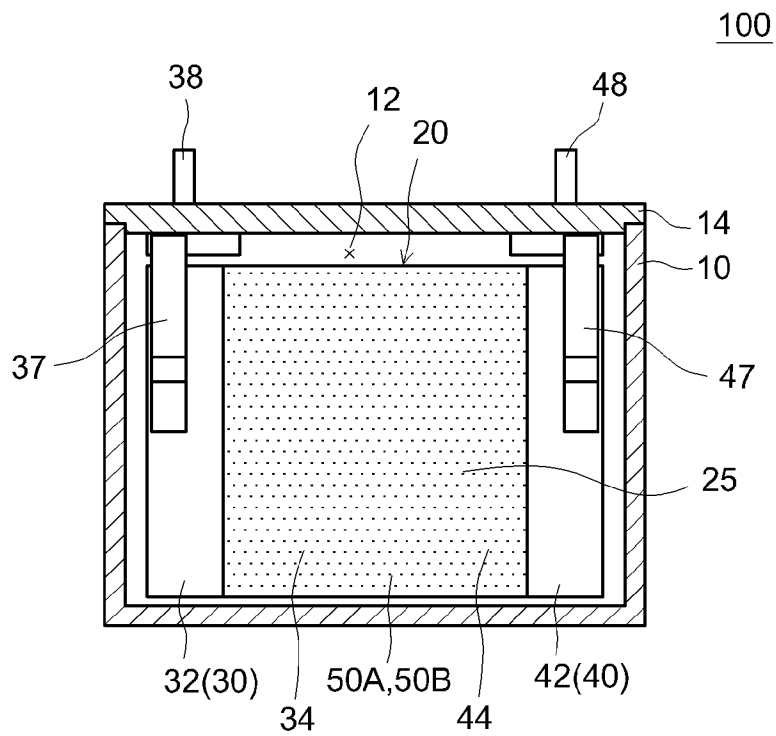
[図1]

FIG.1



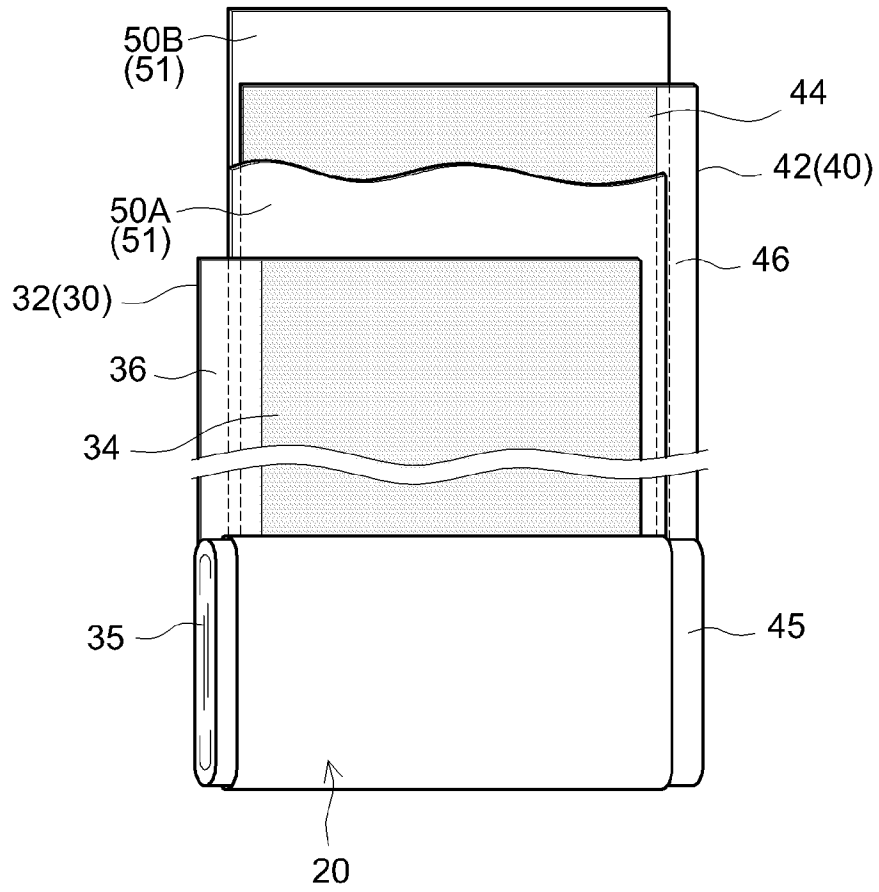
[図2]

FIG.2



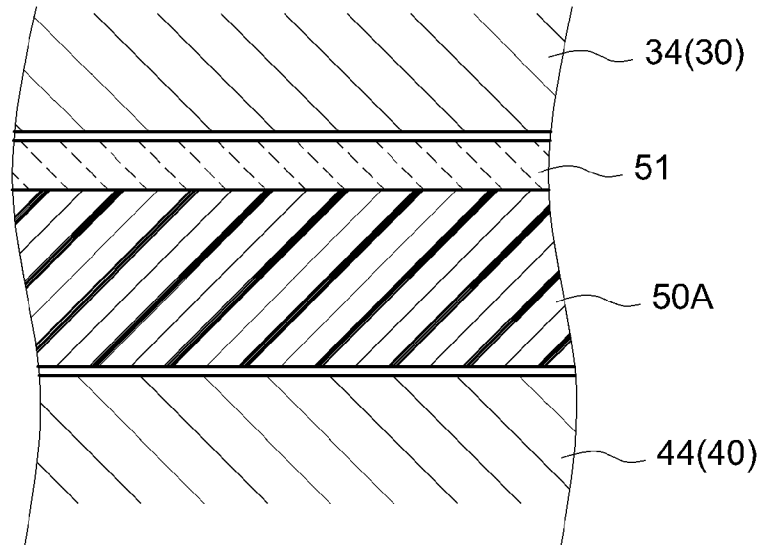
[図3]

FIG.3



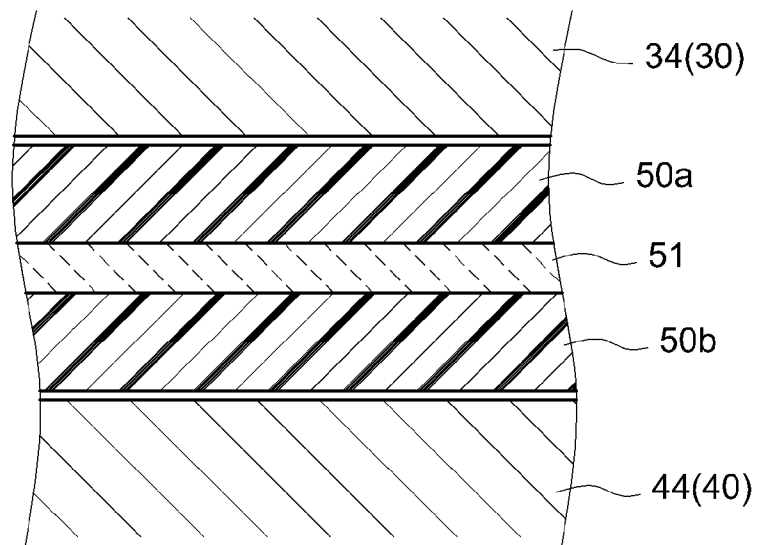
[図4]

FIG.4



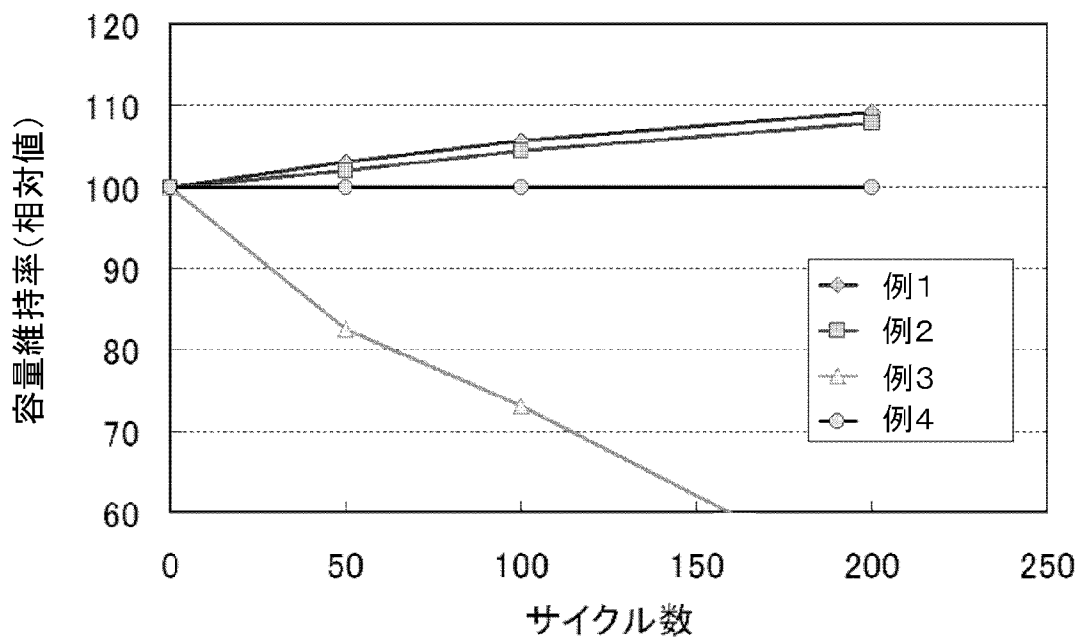
[図5]

FIG.5



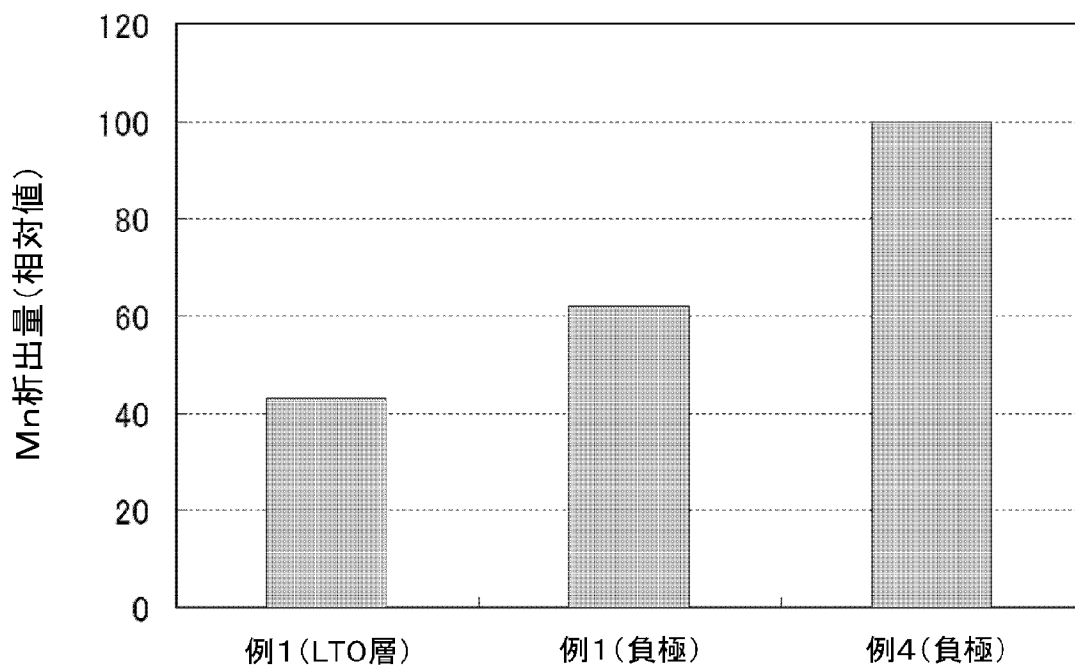
[図6]

FIG.6



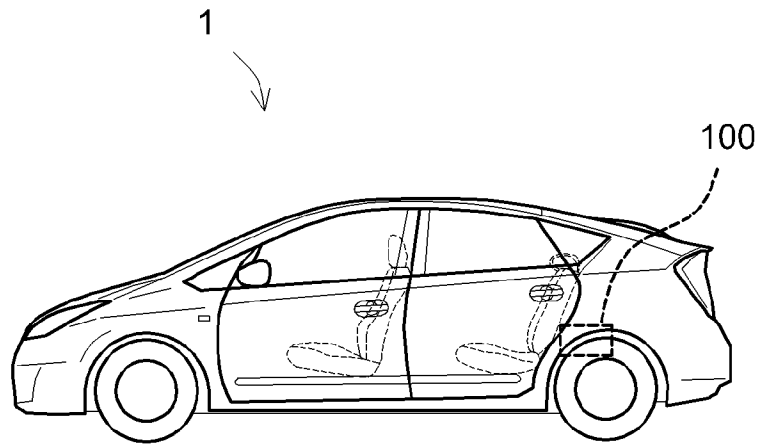
[図7]

FIG.7



[図8]

FIG.8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/131(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0566(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/131, H01M2/16, H01M10/052, H01M10/0566

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y A	JP 2001-052704 A (Hitachi, Ltd.), 23 February 2001 (23.02.2001), paragraphs [0004], [0038], [0041] (Family: none)	1, 8 7 2-6
X Y	JP 2012-059486 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 22 March 2012 (22.03.2012), claim 1; paragraphs [0037], [0040], [0041], [0059] (Family: none)	1-6, 8 7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2012 (19.09.12)

Date of mailing of the international search report
02 October, 2012 (02.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069617

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-138359 A (Zaidan Hojin Industrial Technology Research Institute), 19 July 2012 (19.07.2012), claim 1; paragraphs [0003], [0012] to [0017], [0046] to [0049] (Family: none)	1-6, 8 7
Y	JP 2007-305352 A (GS Yuasa Corp.), 22 November 2007 (22.11.2007), paragraphs [0005], [0006] (Family: none)	7
A	JP 2010-192230 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claim 1; paragraphs [0008] to [0016], [0025] (Family: none)	1-8
A	JP 2011-503828 A (LG Chem, Ltd.), 27 January 2011 (27.01.2011), paragraphs [0023] to [0027], [0068] to [0070] & US 2010/0291430 A1 & EP 2220705 A & WO 2009/066916 A2	1-8
A	JP 2002-343363 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 29 November 2002 (29.11.2002), claim 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2009-190954 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 27 August 2009 (27.08.2009), paragraph [0024] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/131, H01M2/16, H01M10/052, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2001-052704 A (株式会社日立製作所) 2001.02.23, 段落【0004】、【0038】、【0041】 (ファミリーなし)	1,8 7 2-6
X Y	JP 2012-059486 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.03.22, 請求項1、段落【0037】、【0040】、【0041】、 【0059】 (ファミリーなし)	1-6,8 7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.2012

国際調査報告の発送日

02.10.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川村 裕二

4 X 3349

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
X Y	JP 2012-138359 A (財団法人工業技術研究院) 2012.07.19, 請求項1、段落【0003】、【0012】－【0017】、 【0046】－【0049】 (ファミリーなし)	1-6, 8 7
Y	JP 2007-305352 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2007.11.22, 段落【0005】、【0006】 (ファミリーなし)	7
A	JP 2010-192230 A (株式会社村田製作所) 2010.09.02, 請求項1、段落【0008】－【0016】、【0025】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2011-503828 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2011.01.27, 段落【0023】－【0027】、【0068】－【0070】 & US 2010/0291430 A1 & EP 2220705 A & WO 2009/066916 A2	1-8
A	JP 2002-343363 A (東芝電池株式会社) 2002.11.29, 請求項1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-190954 A (株式会社豊田中央研究所) 2009.08.27, 段落【0024】 (ファミリーなし)	1-8