

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月23日(23.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/098708 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/084827
 - (22) 国際出願日: 2015年12月11日(11.12.2015)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2014-254122 2014年12月16日(16.12.2014) JP
特願 2015-061426 2015年3月24日(24.03.2015) JP
 - (71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号
Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 筋 丈史(AZAMI, Takeshi); 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社
内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiko et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町2丁目13番11号 サンアイ茅場町ビル4階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2016/098708 A1

(54) Title: LITHIUM-ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池



(57) Abstract: Provided is a lithium-ion secondary cell in which a lithium-nickel composite oxide having a high Ni content is included in a positive electrode, wherein the lithium-ion secondary cell has excellent cycle characteristics at high temperatures. This lithium-ion secondary cell is provided with a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, and is characterized in that the positive electrode contains the lithium-nickel composite oxide represented by general formula $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (x , y , and z are within the ranges, respectively, $0.75 \leq x \leq 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, and $0.10 \leq z \leq 0.20$.)

(57) 要約: Ni含有量の高いリチウムニッケル複合酸化物を正極に含むリチウム二次電池において、高温で優れたサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供する。本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極および電解液を備えるリチウムイオン二次電池であって、正極が一般式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (x , y , z はそれぞれ $0.75 \leq x \leq 0.85$, $0.05 \leq y \leq 0.15$, $0.10 \leq z \leq 0.20$ の範囲である。) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含むことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極にリチウムニッケル複合酸化物を備える、高温度におけるサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高い、長期信頼性に優れる等の利点により、ノート型パソコンや携帯電話等の電池として広く実用化が進められている。近年では、電子機器の高性能化や、電気自動車等への利用が進み、容量、エネルギー密度、寿命、安全性等の電池特性のさらなる改善が強く望まれている。

[0003] 電池のエネルギー密度および容量を高めるため、正極活物質には高い放電容量を示す化合物を用いることが好ましい。近年、高容量の化合物として、リチウム酸ニッケル (LiNiO_2) のNiの一部を他の金属元素で置換したリチウムニッケル複合酸化物が多く用いられている。その中でも、Ni含有量が高いものが高容量であり、特に好ましい。その一方で、Ni含有量の高いリチウムニッケル複合酸化物を、正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、初期放電容量が従来のもものと比較して高いものの、充放電を繰り返すうちに放電容量が低下するという課題がある。このため、サイクル特性に優れたリチウムニッケル複合酸化物正極材について検討がされている。

[0004] 特許文献1には、正極活物質となる層状岩塩構造 LiNiO_2 のNiサイトの一部を、Coおよび必要に応じAl、Fe、Mn、Bの1種以上の元素で置換して結晶構造の安定化等を図り、さらに、負極活物質となる炭素材料の結着剤として水溶性高分子を用い、電解液による結着剤自体の膨潤を抑制することで、充放電サイクルを繰り返すことによる電池容量の低下が抑制可能であることが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-353525号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述した特許文献1に記載のリチウムイオン二次電池であっても、サイクル特性は十分でなく、充放電サイクルを繰り返すことで、次第に電池の容量が低下していく問題が残されている。依然として、より長期のサイクル特性を有する、Ni含有量の高いリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池が望まれている。さらに、様々な分野で使用されるために、より広範囲な温度条件での使用が可能であることが求められている。

[0007] 本発明の目的は、Ni含有量の高いリチウムニッケル複合酸化物を正極に含むリチウムイオン二次電池において、高温で優れたサイクル特性を有するリチウムイオン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

[0008] 本発明は、正極、負極および電解液を備えるリチウムイオン二次電池であって、正極が一般式 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ (x 、 y 、 z はそれぞれ $0.75 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.15$ 、 $0.10 \leq z \leq 0.20$ の範囲である。)で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む、リチウムイオン二次電池に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、Ni含有量の高いリチウムニッケル複合酸化物を正極に含むリチウムイオン二次電池において、高温で優れたサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係るラミネート型リチウムイオン二次電池の概略

構成図である。

[図2]フィルム外装電池の基本的構造を示す分解斜視図である。

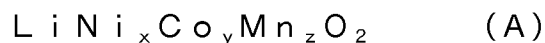
[図3]図2の電池の断面を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の電極およびこの電極を使用することができるリチウムイオン二次電池の例を構成要素ごとに説明する。

[0012] <正極>

本実施形態における正極活物質としては、下記の式(A)で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む。式(A)で表されるリチウムニッケル複合酸化物を正極に含むことで、良好なサイクル特性を達成できる。



(式(A)において、 x 、 y 、 z はそれぞれ $0.75 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.15$ 、 $0.10 \leq z \leq 0.20$ の範囲であり、好ましくは、 $0.78 \leq x \leq 0.82$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.10 \leq z \leq 0.15$ である。)

[0013] 式(A)における x 、 y 、 z について、 $x + y + z$ は好ましくは1であるが、0.9以上1.2以下であってもよい。

[0014] 式(A)で表されるリチウムニッケル複合酸化物は、例えば、あらかじめ所望の組成比率のニッケル・コバルト・マンガン系化合物粒子粉末を作製し、該ニッケル・コバルト・マンガン系化合物粒子粉末とリチウム化合物とを混合し、焼成して得ることができる。

[0015] 前記ニッケル・コバルト・マンガン系化合物粒子粉末の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、ニッケル、コバルト及びマンガンを含有する金属塩を、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn}$ が $x : y : z$ のモル比となるように混合した水溶液とアルカリ溶液とを、同時にアルカリ溶液中に滴下し、中和、沈殿反応を行ってニッケル・コバルト・マンガン系化合物粒子を含有する反応ス

ラリーを得、該反応スラリーを濾過、水洗し、必要により乾燥して、ニッケル・コバルト・マンガン系化合物粒子粉末（水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物又はそれらの混合物）を得ることができる。

- [0016] 本発明に係るリチウムニッケル複合酸化物粒子粉末は、前記ニッケル・コバルト・マンガン系化合物粒子粉末とリチウム化合物を、 $Li : Ni : Co : Mn$ がモル比で $1 : x : y : z$ となるように混合し、焼成して得られるものであり、前記ニッケル・コバルト・マンガン系化合物粒子粉末は、挙動粒子の平均粒径が $1 \sim 15 \mu m$ 程度の化合物が好ましい。ニッケル・コバルト・マンガン系化合物粒子粉末の挙動粒子の平均粒径は、後に添加するときの反応性を低下させて粒子内部への拡散を抑制するために $1 \mu m$ 以上が好ましく、工業的生産の面から $15 \mu m$ 以下が好ましい。
- [0017] 上記リチウムニッケル複合酸化物は、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- [0018] 本実施形態に係る正極は、上記リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質中75質量%以上含むことが好ましく、85質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むことがさらに好ましく、95質量%以上含むことが特に好ましく、100質量%であってもよい。
- [0019] 上記リチウムニッケル複合酸化物に加えて、その他の活物質を正極活物質として用いることができる。その他の活物質としては、特に限定されず、公知の正極活物質を用いてよい。例えば、 $LiMnO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x < 2$)、 Li_2MnO_3 、 $Li_xMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ ($0 < x < 2$)等の層状構造またはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム； $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ またはこれらの遷移金属の一部を他の金属で置き換えたもの； $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 等の特定の遷移金属が半数を超えないリチウム遷移金属酸化物；これらのリチウム遷移金属酸化物において化学量論組成よりも Li を過剰にしたもの；および $LiFePO_4$ 等のオリビン構造を有するもの等が挙げられる。さらに、これらの金属酸化物を Al 、 Fe 、 P 、 Ti 、 Si 、 Pb 、 Sn 、 In 、 Bi 、 Ag 、 Ba 、 Ca 、 Hg 、 Pd 、 Pt 、 Te 、

Zn、La等により一部置換した材料も使用することができる。これらの活物質は、1種を単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。

[0020] 正極用結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、正極活物質100質量部に対して、2～10質量部が好ましい。

[0021] 正極活物質を含む塗工層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材を添加してもよい。導電補助材としては、鱗片状、煤状、線維状の炭素質微粒子等、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相法炭素繊維（昭和電工製VGC F（登録商標））等が挙げられる。

[0022] 正極集電体としては、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄・ニッケル・クロム・モリブデン系のステンレスが好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

[0023] 正極は、正極集電体上に、正極活物質と正極用結着剤を含む正極活物質層を形成することで作製することができる。

[0024] <負極>

本実施形態に係る負極活物質は特に限定されず公知の負極活物質を用いることができるが、人造黒鉛および難黒鉛化炭素を含むことが好ましい。負極活物質に人造黒鉛および難黒鉛化炭素を用いることで、より良好なサイクル特性を達成できる。

[0025] 人造黒鉛とは、石炭コークス、ピッチ、重質油などを主原料として、2200℃～3000℃という比較的の高い温度領域で黒鉛化処理されたものである。天然鉱物を主原料とする天然黒鉛とは、原料が全く異なる。リチウムイオン電池においては、電池の安全性の観点から金属不純物が少ないことが

より望ましいが、一般的には人造黒鉛は、上記の高い温度で黒鉛化処理をするので、不純物が少なく、電子伝導性の点では抵抗が低いので、リチウムイオン電池の負極材には適している。

[0026] 難黒鉛化炭素とは、不活性雰囲気中で加熱しても黒鉛にならない物質であり、微小な黒鉛の結晶がでたらめな方向に配置され、結晶と結晶の間に数 nm（ナノメートル）の大きさの空孔を有している。

[0027] 本実施形態に係る負極は、人造黒鉛および難黒鉛化炭素を負極活物質中 75 質量%以上含むことが好ましく、85 質量%以上含むことがより好ましく、90 質量%以上含むことがさらに好ましく、95 質量%以上含むことが特に好ましく、100 質量%であってもよい。また、本実施形態に係る負極は、前記記載の人造黒鉛と難黒鉛化炭素の混合負極が特段に好ましく、難黒鉛化炭素を負極活物質中に 5 質量%以上含むことが好ましく、10 質量%以上含むことがより好ましく、15 質量%以上含むことが特に好ましい。

[0028] 本発明の一実施形態において、良好なサイクル特性を得るためには、混合する人造黒鉛と難黒鉛化炭素の質量比は、80 : 20 ~ 95 : 5 の範囲が好ましく、85 : 15 ~ 95 : 5 の範囲がより好ましい。

[0029] 人造黒鉛の形状としては、特に限定されないが、塊状人造黒鉛、りん片状人造黒鉛、MCMB（メゾフェーズ マイクロ ビーズ）等球状の人造黒鉛が挙げられ、これらのうち塊状人造黒鉛が好ましい。難黒鉛化炭素の形状としては、特に限定されないが、塊状やフレーク状やりん片状の形状が挙げられ、これらのうち塊状が好ましい。

[0030] 負極活物質に含まれる炭素の形状が球状または塊状であることは、SEM（走査型顕微鏡）観察により確認することができる。

[0031] 負極活物質のSEM画像においては、その短軸方向（長さが最も短い方向の長さ）と長軸方向（長さが最も長い方向の長さ）の長さの比である（短軸） / （長軸）が 0.2 よりも大きい場合は球状または塊状の形状と判断することができる。なお、球状黒鉛の（短軸） / （長軸）は、好ましくは 0.3 以上、より好ましくは 0.5 以上であるのが良い。

- [0032] 球状の黒鉛は、鱗片状の黒鉛を原料として製造され、鱗片状黒鉛が折り畳まれて球形化した構造を有している。このため、球状の黒鉛には片理が観察され、片理が種々の方向に向かうキャベツ状の外観を有している。また、球状の黒鉛の破断面には、空隙が観察される。負極活物質として球状の黒鉛を含むことにより、電極作製時の圧延工程後も結晶の配向がいろいろな方向を向くため、電極間のリチウムイオンの移動がスムーズに行われやすくなる。さらに、球状黒鉛を用いることにより、負極活物質間に電解液の保持に適した空隙を得ることができるので、高出力特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。
- [0033] 塊状の黒鉛においては、上記球状の黒鉛で観察されるような片理は観察されず、均質な形状を有している。
- [0034] その他の負極活物質としては、例えば、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ等の炭素材料、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、酸化ゲルマニウム、酸化リン等の酸化物、Al、Si、Pb、S、Zn、Cd、Sb、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、La等の金属が挙げられる。これらの活物質は、1種を単独で、もしくは2種以上を組合せて用いてもよく、上記の人造黒鉛および難黒鉛化炭素に加えることもできる。
- [0035] 負極用結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。前記のもの以外にも、スチレンブタジエンゴム（SBR）等が挙げられる。SBR系エマルジョンのような水系の結着剤を用いる場合、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の増粘剤を用いることもできる。使用する負極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある十分な結着力と高エネルギー化の観点から、負極活物質100質量部に対して、0.5～20質量部が好ましい。上記の負極用結着剤は、混合して用いることもできる。

[0036] 負極活物質は、導電補助材と共に用いることができる。導電補助材としては、具体的には、上記正極において具体的に例示したものと同様のものを挙げることができる、その使用量も同様とすることができる。

[0037] 負極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

[0038] 負極活物質層の形成方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法、CVD法、スパッタリング法等が挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を形成して、負極集電体としてもよい。

[0039] <電解液>

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

[0040] 非水溶媒の例としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類；プロピレンカーボネート誘導体、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル等のエーテル類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類等の非プロトン性有機溶媒、及び、これらの化合物の水素原子の少なくとも一部をフッ素原子で置換したフッ素化非プロトン性有機溶媒等が挙げられる。

[0041] これらの中でも、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（ME

C)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の環状または鎖状カーボネート類を含むことが好ましい。

[0042] 非水溶媒は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

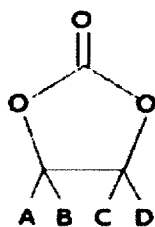
[0043] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩が挙げられる。支持塩は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。低コスト化の観点からは LiPF_6 が好ましい。

[0044] 本実施形態に係る電解液は、さらに添加剤を含むことができる。

[0045] 添加剤としては特に限定されるものではないが、ハロゲン化環状カーボネート、不飽和環状カーボネート、及び、環状または鎖状ジスルホン酸エステル等が挙げられる。これらの化合物を添加することにより、サイクル特性等の電池特性を改善することができる。これは、これらの添加剤がリチウムイオン二次電池の充放電時に分解して電極活物質の表面に皮膜を形成し、電解液や支持塩の分解を抑制するためと推定される。

[0046] ハロゲン化環状カーボネートとしては、例えば、下記式(B)で表される化合物を挙げることができる。

[0047] [化1]



(B)

[0048] 式(B)において、A、B、CおよびDは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基またはハロゲン化アルキル基であり、A、B、CおよびDの少なくともひとつは、ハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基である。アルキル基およびハロゲン化アルキル基の炭素数は

1～4であることがより好ましく、1～3であることがさらに好ましい。

[0049] 一実施形態において、ハロゲン化環状カーボネートはフッ素化環状カーボネートであることが好ましい。フッ素化環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）等の一部または全部の水素原子をフッ素原子に置換した化合物等を挙げることができ、中でも、4-フルオロ-1,3-ジオキサソラン-2-オン（フルオロエチレンカーボネート：FEC）が好ましい。

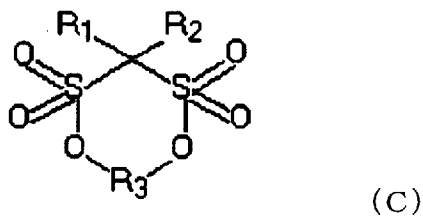
[0050] フッ素化環状カーボネートの含有量は、特に制限されるものではないが、電解液中0.01質量%以上1質量%以下であることが好ましい。0.01質量%以上含有することにより十分な皮膜形成効果が得られる。また、含有量が1質量%以下であるとフッ素化環状カーボネート自体の分解によるガス発生を抑制することができる。本実施形態では、特に、0.8質量%以下がさらに好ましい。フッ素化環状カーボネートの含有量を0.8質量%以下とすることにより、負極活物質の活性低下を抑制し、良好なサイクル特性を維持できる。

[0051] 不飽和環状カーボネートは、分子内に炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状カーボネートであり、例えば、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物；4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物等が挙げられる。中でも、ビニレンカーボネート又は4-ビニルエチレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートが特に好ましい。

[0052] 不飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されるものではないが、電解液中0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましい。0.01質量%以上含有することにより十分な皮膜形成効果が得られる。また、含有量が10質量%以下であると不飽和環状カーボネート自体の分解によるガス発生を抑制することができる。本実施形態では、特に、負極活物質の活性低下を抑制する観点から、5質量%以下がより好ましい。

[0053] 環状または鎖状ジスルホン酸エステルとしては、例えば、下記式(C)で表される環状ジスルホン酸エステル、または下記式(D)で表される鎖状ジスルホン酸エステルを挙げることができる。

[0054] [化2]



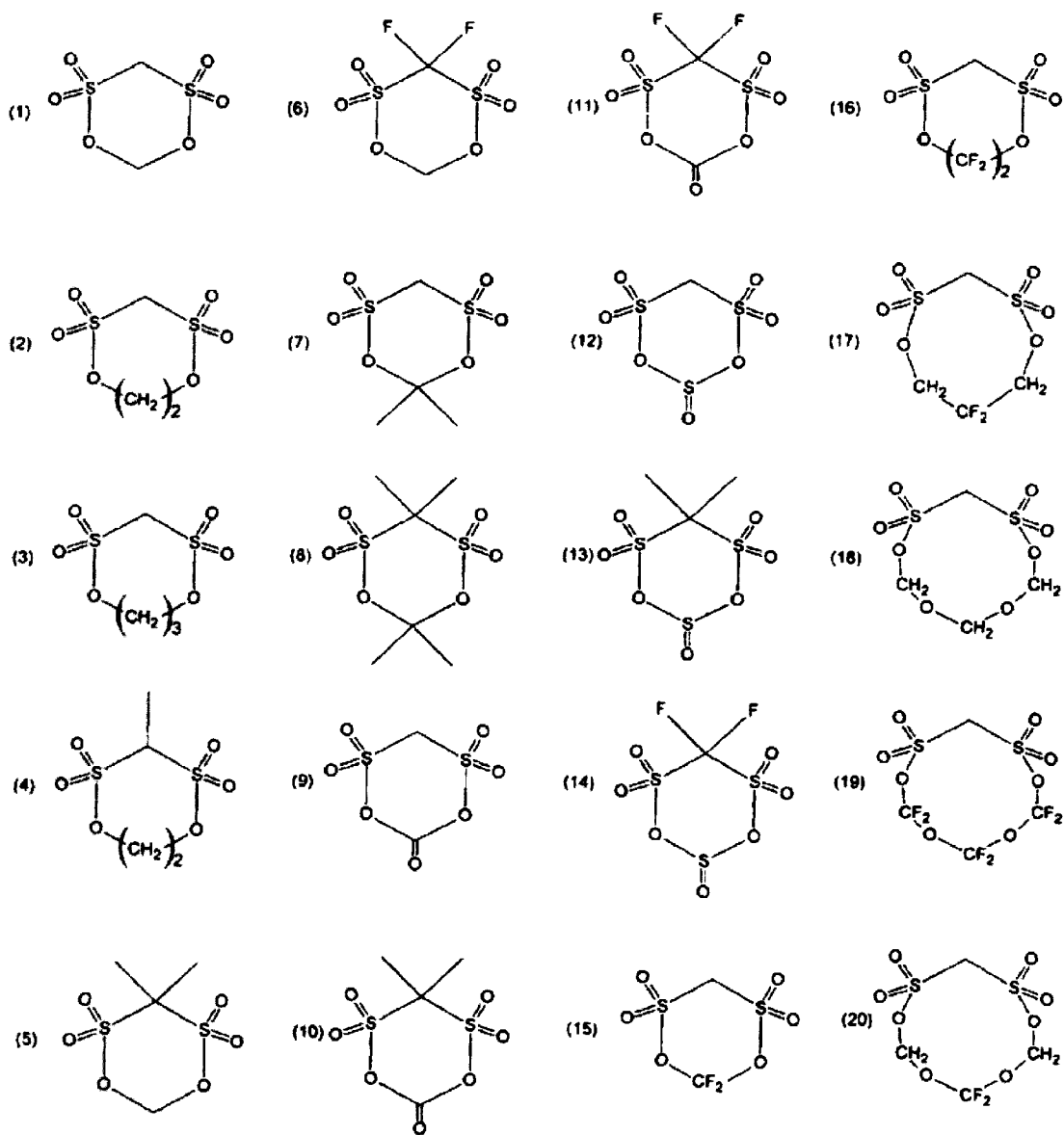
[0055] 式(C)において、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン基、アミノ基からなる群の中から選ばれる置換基である。 R_3 は炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、炭素数1～6のフルオロアルキレン基、または、エーテル基を介してアルキレン単位もしくはフルオロアルキレン単位が結合した炭素数2～6の2価の基を示す。

[0056] 式(C)において、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはハロゲン基であることが好ましく、 R_3 は、炭素数1または2のアルキレン基またはフルオロアルキレン基であることがより好ましい。

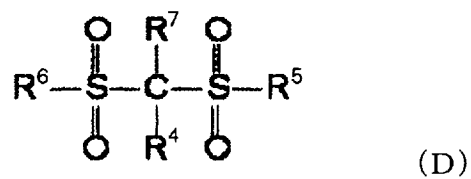
[0057] 式(C)で表される環状ジスルホン酸エステルの好ましい化合物としては、例えば以下の式(1)～(20)で表される化合物を挙げることができる。

[0058]

[化3]



[0059] [化4]



[0060] 式 (D) において、R⁴およびR⁷は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のフル

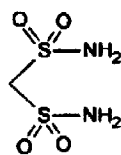
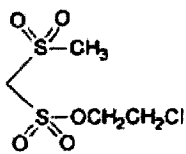
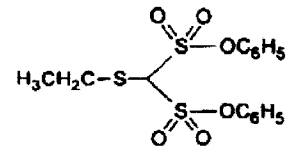
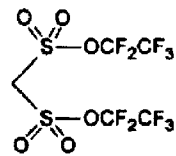
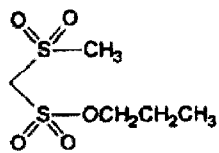
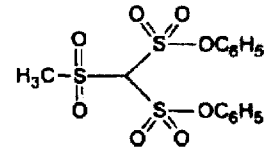
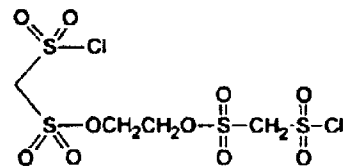
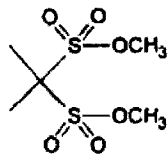
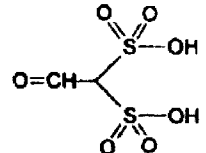
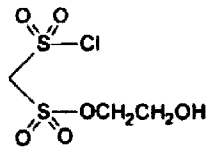
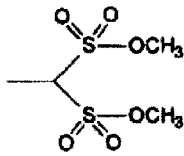
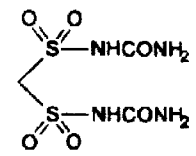
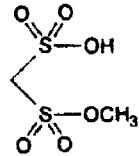
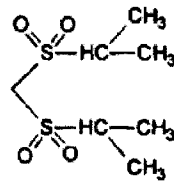
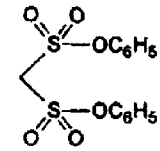
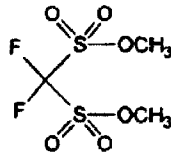
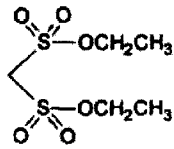
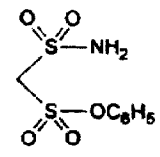
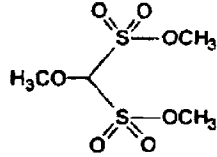
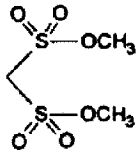
オロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、 $-SO_2X_3$ (X_3 は炭素数1～5のアルキル基)、 $-SY_1$ (Y_1 は炭素数1～5のアルキル基)、 $-COZ$ (Z は水素原子、または炭素数1～5のアルキル基)、およびハロゲン原子から選ばれる原子または基を示す。 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、炭素数1～5のポリフルオロアルキル基、炭素数1～5のフルオロアルコキシ基、炭素数1～5のポリフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、 $-NX_4X_5$ (X_4 および X_5 は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～5のアルキル基)、および $-NY_2CONY_3Y_4$ ($Y_2\sim Y_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～5のアルキル基)から選ばれる原子または基を示す。

[0061] 式(D)において、 R^4 および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1もしくは2のアルキル基、炭素数1もしくは2のフルオロアルキル基、またはハロゲン原子であることが好ましく、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフルオロアルキル基、炭素数1～3のポリフルオロアルキル基、水酸基またはハロゲン原子であることがより好ましい。

[0062] 式(D)で表される鎖状ジスルホン酸エステル化合物の好ましい化合物としては、例えば以下の化合物を挙げることができる。

[0063]

[化5]



[0064] 環状または鎖状ジスルホン酸エステルの含有量は、電解液中0.005 mol/L以上10 mol/L以下であることが好ましく、0.01 mol/L以上5 mol/L以下であることがより好ましく、0.05 mol/L以上0.15 mol/L以下が特に好ましい。0.005 mol/L以上含有することにより、十分な皮膜効果を得ることができる。また、含有量が10 mol/L以下であると電解液の粘性の上昇、およびそれに伴う抵抗の増加を抑制することができる。

[0065] 添加剤は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。2種以上の添加剤を組合せて使用する場合、添加剤の含有量の合計が、電解液中10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0066] <セパレータ>

セパレータは、正極および負極の導通を抑制し、荷電体の透過を阻害せず、電解液に対して耐久性を有するものであれば、いずれであってもよい。具体的な材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、アラミド等が挙げられる。これらは、微多孔膜、織物、不織布等として用いることができる。特にアラミド微多孔膜からなるセパレータは、本発明のニッケル比率の高い正極材を主材とするリチウムイオン二次電池の過充電等に対する安全性を高める上で特に好適である。

[0067] <外装体>

外装体としては、電解液に安定で、かつ十分な水蒸気バリア性を持つものであれば、適宜選択することができる。例えば、積層ラミネート型の二次電池の場合、外装体としては、例えば、アルミニウム、シリカ、アルミナをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルムを用いることができる。外装体は、単一の部材で構成してもよいし、複数の部材を組合せて構成してもよい。特に、体積膨張を抑制する観点からアルミニウムラミネートフィルムを用いることが好ましい。

[0068] <リチウムイオン二次電池の構成>

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、正極および負極が対向配置された電極素子と、電解液とが外装体に内包された構成とすることができる。二次電池は、電極の構造や形状等の違いにより、円筒型、扁平捲回角型、積層角型、コイン型、扁平捲回ラミネート型、積層ラミネート型の種々のタイプを選択することができる。本発明はいずれのタイプの二次電池にも適用することができるが、安価かつ電極積層数の変更によるセル容量の設計の自由度に優れているという点で、積層ラミネート型が好ましい。

[0069] 図1は、積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池が有する電極素子の構造を示す模式的断面図である。この電極素子は、1つ又は複数の正極cおよび1つ又は複数の負極aが、セパレータbを挟みつつ交互に積み重ねられて形成されている。各正極cが有する正極集電体eは、正極活物質層に覆われていない端部で互いに溶接されて電氣的に接続され、さらにその溶接箇所正極端子fが溶接されている。各負極aが有する負極集電体dは、負極活物質層に覆われていない端部で互いに溶接され電氣的に接続され、さらにその溶接箇所に負極端子gが溶接されている。

[0070] さらに別の態様としては、図2および図3のような構造の二次電池としてもよい。この二次電池は、電池要素20と、それを電解質と一緒に収容するフィルム外装体10と、正極タブ51および負極タブ52（以下、これらを単に「電極タブ」ともいう）とを備えている。

[0071] 電池要素20は、図3に示すように、複数の正極30と複数の負極40とがセパレータ25を間に挟んで交互に積層されたものである。正極30は、金属箔31の両面に電極材料32が塗布されており、負極40も、同様に、金属箔41の両面に電極材料42が塗布されている。

[0072] 図1の二次電池は電極タブが外装体の両側に引き出されたものであったが、本発明を適用しうる二次電池は図2のように電極タブが外装体の片側に引き出された構成であってもよい。詳細な図示は省略するが、正極および負極の金属箔は、それぞれ、外周の一部に延長部を有している。負極金属箔の延

長部は一つに集められて負極タブ52と接続され、正極金属箔の延長部は一つに集められて正極タブ51と接続される（図3参照）。このように延長部どうし積層方向に一つに集めた部分は「集電部」などとも呼ばれる。

[0073] フィルム外装体10は、この例では、2枚のフィルム10-1、10-2で構成されている。フィルム10-1、10-2どうしは電池要素20の周辺部で互いに熱融着されて密閉される。図3では、このように密閉されたフィルム外装体10の1つの短辺から、正極タブ51および負極タブ52が同じ方向に引き出されている。

[0074] 当然ながら、異なる2辺から電極タブがそれぞれ引き出されていてもよい。また、フィルムの構成に関し、図2、図3では、一方のフィルム10-1にカップ部が形成されるとともに他方のフィルム10-2にはカップ部が形成されていない例が示されているが、この他にも、両方のフィルムにカップ部を形成する構成（不図示）や、両方ともカップ部を形成しない構成（不図示）なども採用しうる。

[0075] <リチウムイオン二次電池の製造方法>

本実施形態によるリチウムイオン二次電池は、通常の方法に従って作製することができる。積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池を例に、リチウムイオン二次電池の製造方法の一例を説明する。まず、乾燥空気または不活性雰囲気において、正極および負極をセパレータを介して対向配置して、前述の電極素子を形成する。次に、この電極素子を外装体（容器）に収容し、電解液を注入して電極に電解液を含浸させる。その後、外装体の開口部を封止してリチウムイオン二次電池を完成する。

[0076] <組電池>

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池を複数組み合わせることで組電池とすることができる。組電池は、例えば、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池を2つ以上用い、直列、並列又はその両方で接続した構成とすることができる。直列および／または並列接続することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。組電池が備えるリチウムイオン二次電池の個数に

については、電池容量や出力に応じて適宜設定することができる。

[0077] <車両>

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

[0078] <蓄電装置>

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

実施例

[0079] 以下、本実施形態を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0080] [実施例1]

<正極活物質の調製>

3 mol/l の硫酸ニッケルと硫酸コバルトおよび硫酸マンガンを Ni : Co : Mn = 80 : 15 : 5 になるように混合した水溶液と 5.0 mol/l アンモニア水溶液を、同時に反応槽内に供給した。反応槽は、羽根付き攪拌機で常に攪拌を行い、同時に pH = 11.1 ± 0.1 となるように 2 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を自動供給した。生成したニッケル・コバルト・マンガン水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、反応槽へ循環を行い、反応槽と沈降槽中のニッケル・コバルト・マンガン水酸化物濃度が 4 mol/l になるまで 40 時間反応を

行った。反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、乾燥を行い、 $Ni : Co : Mn = 80 : 15 : 5$ のニッケル・コバルト・マンガン水酸化物粒子を得た。得られたニッケル・コバルト・マンガン水酸化物粒子粉末と炭酸リチウム、リチウム／（ニッケル＋コバルト＋マンガン）のモル比が1.03となるように、各々所定量を十分混合し、この混合物を大気中で、 $930^{\circ}C$ にて8時間後、 $960^{\circ}C$ で2時間焼成し、解砕した。得られたリチウムニッケル複合酸化物（ $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ ）は、平均粒子径が $8\mu m$ であった。

[0081] <リチウムイオン二次電池の作製>

結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を正極活物質の質量に対し3質量%、これ以外の残部は、調製した平均粒子径 $8\mu m$ の層状リチウムニッケル複合酸化物（ $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ ）となるように、攪拌混合に優れた自転公転式3軸ミキサーを用いてNMP中に均一に分散させて正極スラリーを調製した。厚さ $20\mu m$ のアルミニウム箔の正極集電体にコーターを用いて正極スラリーを均一に塗布し、NMPを蒸発させて乾燥後、裏面も同様にコーティングし、乾燥後ロールプレスにて密度を調整し、集電体の両面に正極活物質層を作製した。単位面積当たりの正極活物質層の質量は、 $50mg/cm^2$ であった。

[0082] 負極活物質として平均粒子径 $10\mu m$ の非晶質炭素系の表面被覆を有する塊状人造黒鉛を91質量%、塊状難黒鉛化炭素を5質量%（人造黒鉛と難黒鉛化炭素の質量比＝95：5）、結着剤としてSBRを2質量%、増粘剤としてCMCを1質量%、カーボンブラックを1質量%添加し、水に分散させて負極スラリーを調製した。厚さ $10\mu m$ の銅箔の負極集電体にコーターを用いて負極スラリーを均一に塗布し、水分を蒸発させて乾燥後、ロールプレスにて密度を調整し、負極活物質層を作製した。単位面積当たりの負極活物質層の質量は、 $30mg/cm^2$ であった。

[0083] 電解液は、エチレンカーボネート（EC）：ジエチルカーボネート（DEC）＝30：70（体積%）の溶媒に、電解質として $1mol/L$ のLiP

F₆を溶解した。

[0084] 得られた正極を13cm×7cm、負極を12cm×6cmに切断した。14cm×8cmのアラミド微多孔膜からなるセパレータで正極の両面を覆い、その上に正極活物質層と対向するように負極活物質層を配置し、電極積層体を作製した。次に、電極積層体を15cm×9cmの2枚のアルミラミネートフィルムで挟み、長辺の片側を除いた3辺を幅8mmで熱封止し、電解液を注入した後、残りの一辺を熱封止して、ラミネートセルの電池を作製した。

[0085] <容量維持率の測定>

45℃の恒温槽中で500回の充放電サイクル試験を行い、その容量維持率を測定し、寿命を評価した。充電は、1Cの定電流充電を上限電圧4.2Vまで行い、続いて4.2Vで定電圧充電を行い、総充電時間を2.5時間行った。放電は、1Cで定電流放電を2.5Vまで行った。充放電サイクル試験後の容量を測定し、充放電サイクル試験前の容量に対する割合を算出した。結果を表1に示す。

[0086] <過充電試験>

作製した電池についてJISC8712記載の過充電試験を実施した。電池は積層体部分を平板な押さえ板で、電池の厚みに合わせて定寸で固定した。過充電試験は、10Aで行った。判定基準を次のとおりとした。電池の電圧約6Vで電池の表面温度が95℃に到達し、ガス放出機構部が開口して電池機能が停止したものを◎判定とし、10Vに到達後でガスが噴出せずに試験を終了したものを○判定、発煙したものを×判定とした。

[0087] [実施例2～14]

正極活物質のリチウムニッケル複合酸化物中のNi、Co、Mnの混合比率、負極活物質の混合比率、電解液中の添加剤の種類および量それぞれについて表1に示したとおりに変えた以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、サイクル特性の測定および過充電試験を行った。結果を表1に示す。

[0088] [比較例 1 ~ 3 6]

正極活物質のリチウムニッケル複合酸化物中のNi、Co、Mn、Alの混合比率、負極活物質の混合比率、電解液中の添加剤の種類および量、セパレータそれぞれについて表2または表3に示したとおりに変えた以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、サイクル特性の測定および過充電試験を行った。結果を表2および表3に示す。

[0089] [表1]

サンプル	正極活物質の混合比率 ¹⁾				負極活物質中の質量比		電解液中の添加剤		45°Cサイクル特性 500CY (%)	セパレータ	過充電試験
	Ni	Co	Mn	Al	人造黒鉛	難黒鉛化炭素	添加剤の種類 ²⁾	電解液中含量 (mol/L)			
実施例1	80	5	15		95	5	無し	0	90	アラミド微多孔	○
実施例2	80	5	15		90	10	無し	0	92	アラミド微多孔	○
実施例3	80	5	15		85	15	無し	0	92	アラミド微多孔	○
実施例4	80	5	15		95	5	S	0.1	91	アラミド微多孔	○
実施例5	80	5	15		90	10	S	0.05	92	アラミド微多孔	○
実施例6	80	5	15		90	10	S	0.1	93	アラミド微多孔	○
実施例7	80	5	15		85	15	S	0.1	93	アラミド微多孔	○
実施例8	80	10	10		95	5	無し	0	89	アラミド微多孔	○
実施例9	80	10	10		90	10	無し	0	91	アラミド微多孔	○
実施例10	80	10	10		85	15	無し	0	91	アラミド微多孔	○
実施例11	80	10	10		95	5	S	0.1	90	アラミド微多孔	○
実施例12	80	10	10		90	10	S	0.05	91	アラミド微多孔	○
実施例13	80	10	10		90	10	S	0.1	92	アラミド微多孔	○
実施例14	80	10	10		85	15	S	0.1	92	アラミド微多孔	○

1) 正極活物質のリチウムニッケル複合酸化物において、Liを100としたときの各金属元素の含有するモル比率。

2) 添加剤Sは、式(1)で表される環状ジスルホン酸エステル(メチレンメタンジスルホン酸エステル)を意味する。

[0090]

[表2]

サンプル	正極活物質の混合比率 ¹⁾				負極活物質の質量比		電解液中の添加剤		45°Cサイクル特性 500CY (%)	セパレータ	過充電試験
	Ni	Co	Mn	Al	人造黒鉛	難黒鉛化炭素	添加剤の種類 ²⁾	電解液中含量 (mol/L)			
比較例1	80	15		5	95	5	無し	0	55	アラミド微多孔	○
比較例2	80	15		5	90	10	無し	0	58	アラミド微多孔	○
比較例3	80	15		5	85	15	無し	0	60	アラミド微多孔	○
比較例4	80	15		5	95	5	S	0.1	55	アラミド微多孔	○
比較例5	80	15		5	90	10	S	0.1	58	アラミド微多孔	○
比較例6	80	15		5	85	15	S	0.1	60	アラミド微多孔	○
比較例7	80	15	5		95	5	無し	0	57	アラミド微多孔	○
比較例8	80	15	5		90	10	無し	0	58	アラミド微多孔	○
比較例9	80	15	5		85	15	無し	0	62	アラミド微多孔	○
比較例10	80	15	5		95	5	S	0.1	57	アラミド微多孔	○
比較例11	80	15	5		90	10	S	0.1	60	アラミド微多孔	○
比較例12	80	15	5		85	15	S	0.1	62	アラミド微多孔	○
比較例13	80	10	5	5	95	5	無し	0	56	アラミド微多孔	○
比較例14	80	10	5	5	90	10	無し	0	59	アラミド微多孔	○
比較例15	80	10	5	5	85	15	無し	0	61	アラミド微多孔	○
比較例16	80	10	5	5	95	5	S	0.1	56	アラミド微多孔	○
比較例17	80	10	5	5	90	10	S	0.1	59	アラミド微多孔	○
比較例18	80	10	5	5	85	15	S	0.1	61	ポリプロピレン	×

1) 正極活物質のリチウムニッケル複合酸化物において、Liを100としたときの各金属元素の含有するモル比率。

2) 添加剤Sは、式(1)で表される環状ジスルホン酸エステル(メチレンメタンジスルホン酸エステル)を意味する。

[0091]

[表3]

サンプル	正極活物質の混合比率 ¹⁾				負極活物質の質量比		電解液中の添加剤		45°Cサイクル特性 500CY (%)	セパレータ	過充電試験
	Ni	Co	Mn	Al	人造黒鉛	難黒鉛化炭素	添加剤の種類 ²⁾	電解液中含量 (mol/L)			
比較例19	80	15		5	95	5	無し	0	50	アラミド微多孔	○
比較例20	80	15		5	90	10	無し	0	53	アラミド微多孔	○
比較例21	80	15		5	85	15	無し	0	55	アラミド微多孔	○
比較例22	80	15		5	95	5	S	0.1	50	アラミド微多孔	○
比較例23	80	15		5	90	10	S	0.1	53	アラミド微多孔	○
比較例24	80	15		5	85	15	S	0.1	55	アラミド微多孔	○
比較例25	80	15	5		95	5	無し	0	52	アラミド微多孔	○
比較例26	80	15	5		90	10	無し	0	53	アラミド微多孔	○
比較例27	80	15	5		85	15	無し	0	57	アラミド微多孔	○
比較例28	80	15	5		95	5	S	0.1	52	アラミド微多孔	○
比較例29	80	15	5		90	10	S	0.1	55	アラミド微多孔	○
比較例30	80	15	5		85	15	S	0.1	57	アラミド微多孔	○
比較例31	80	10	5	5	95	5	無し	0	51	アラミド微多孔	○
比較例32	80	10	5	5	90	10	無し	0	54	アラミド微多孔	○
比較例33	80	10	5	5	85	15	無し	0	56	アラミド微多孔	○
比較例34	80	10	5	5	95	5	S	0.1	51	アラミド微多孔	○
比較例35	80	10	5	5	90	10	S	0.1	54	アラミド微多孔	○
比較例36	80	10	5	5	85	15	S	0.1	56	ポリプロピレン	×

1) 正極活物質のリチウムニッケル複合酸化物において、Liを100としたときの各金属元素の含有するモル比率。

2) 添加剤Sは、式(1)で表される環状ジスルホン酸エステル(メチレンメタンジスルホン酸エステル)を意味する。

[0092] 実施例では45°Cという高温度下における、500回の充放電サイクル試験後であっても、いずれも試験前に近い容量を保持できることが確認された。

。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明によるリチウムイオン二次電池は、例えば、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電気的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野において利用することができる。具体的には、携帯電話、ノートパ

ソコン等のモバイル機器の電源；電気自動車、ハイブリッドカー、電動バイク、電動アシスト自転車等を含む電動車両、電車、衛星、潜水艦等の移動・輸送用媒体の電源；UPS等のバックアップ電源；太陽光発電、風力発電等で発電した電力を貯める蓄電設備；等に、利用することができる。

符号の説明

- [0094]
- a 負極
 - b セパレータ
 - c 正極
 - d 負極集電体
 - e 正極集電体
 - f 正極端子
 - g 負極端子
 - 10 フィルム外装体
 - 20 電池要素
 - 25 セパレータ
 - 30 正極
 - 40 負極

請求の範囲

[請求項1] 正極、負極および電解液を備えるリチウムイオン二次電池であって、正極が下記式 (A) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む、リチウムイオン二次電池。



(式 (A) において、 x 、 y 、 z はそれぞれ $0.75 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.15$ 、 $0.10 \leq z \leq 0.20$ の範囲である。)

[請求項2] 前記式 (A) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質中 75 質量%以上含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項3] 前記負極が、人造黒鉛および難黒鉛化炭素を含む、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項4] 前記人造黒鉛および難黒鉛化炭素を負極活物質中 75 質量%以上含む、請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項5] 前記難黒鉛化炭素を負極活物質中 5 質量%以上含む、請求項 3 または 4 に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項6] 前記人造黒鉛と前記難黒鉛化炭素の質量比が、80 : 20 ~ 95 : 5 の範囲である、請求項 3 から 5 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項7] 前記電解液が環状ジスルホン酸エステルを含む、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項8] 請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池を複数個備える組電池。

[請求項9] 請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池、または請求項 8 に記載の組電池を搭載した車両。

[請求項10] 請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池、

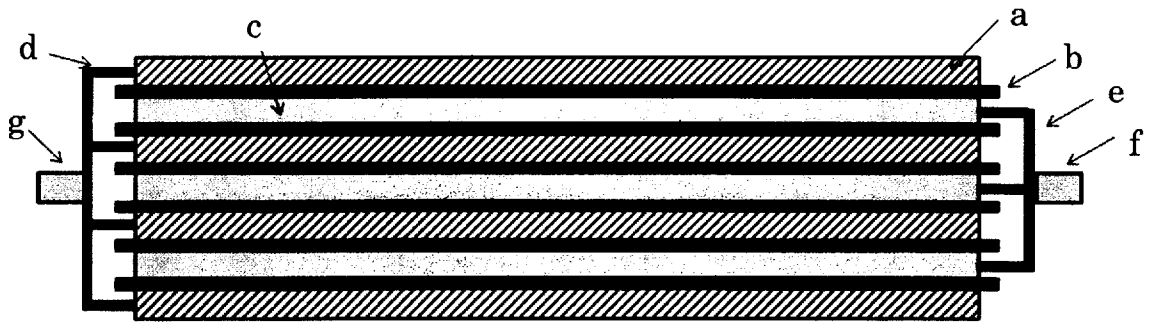
または請求項 8 に記載の組電池を備える蓄電装置。

[請求項 11] 電極素子と電解液と外装体とを有するリチウムイオン二次電池の製造方法であって、

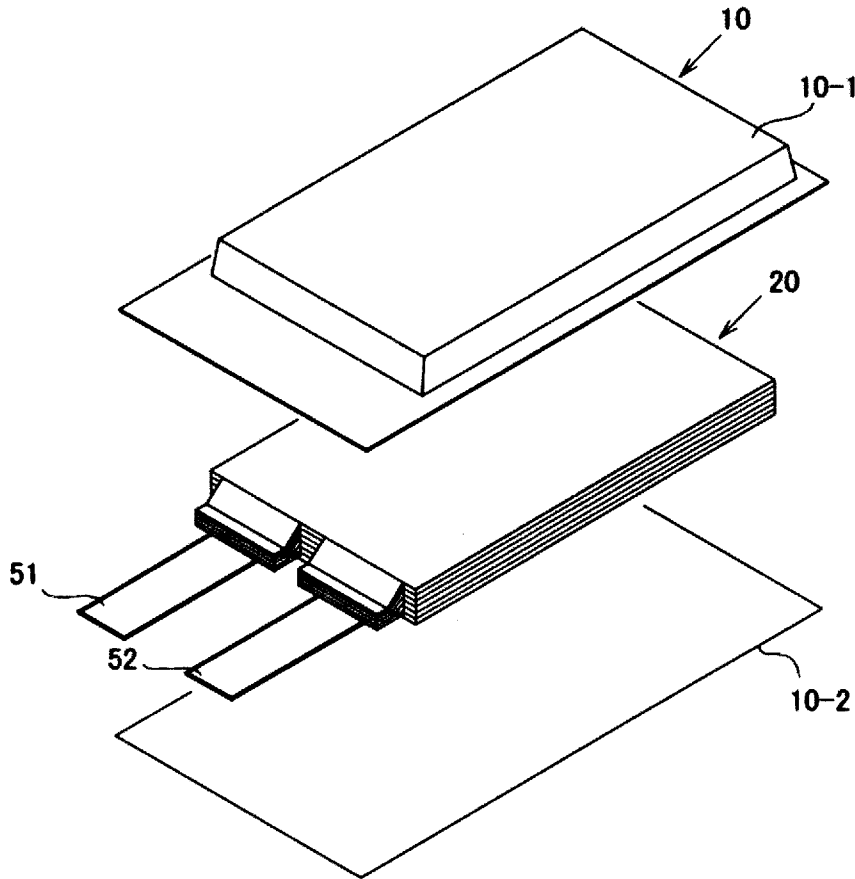
正極と、負極と、を対向配置して電極素子を作製する工程と、
前記電極素子と、電解液と、を外装体の中に封入する工程と、
を含み、

前記正極が、請求項 1 に記載の式 (A) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む、リチウムイオン二次電池の製造方法。

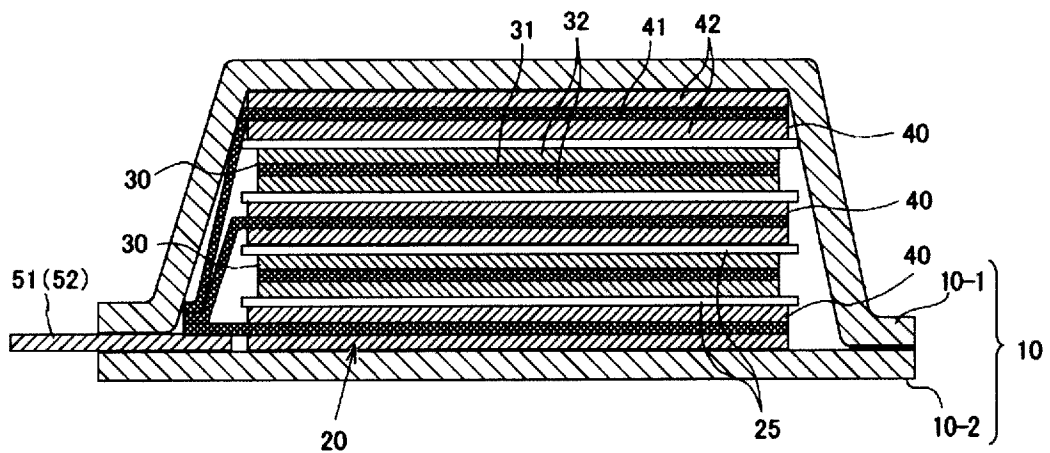
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/084827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/525(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/587*
 (2010.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0567*(2010.01)i, *H01M10/0569*
 (2010.01)i, *H01M10/058*(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)
H01M4/525, *H01M4/36*, *H01M4/505*, *H01M4/587*, *H01M10/052*, *H01M10/0567*,
H01M10/0569, *H01M10/058*

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 1996-2016
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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	JP 10-302768 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 November 1998 (13.11.1998), paragraphs [0015], [0033], [0035], [0037], [0039] & US 6416902 B1 column 6, lines 23 to 33; column 11, lines 10 to 42; column 12, lines 22 to 59; column 13, lines 6 to 14; column 13, line 42 to column 14, line 15	1-3, 8-11 4-7
X Y	JP 2005-11713 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 13 January 2005 (13.01.2005), paragraphs [0002], [0030], [0040], [0047] (Family: none)	1, 3, 8-11 2, 4-7

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 07 March 2016 (07.03.16)	Date of mailing of the international search report 15 March 2016 (15.03.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084827

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 2012-119093 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), paragraphs [0002] to [0003], [0095], [0102], [0124] (Family: none)	1, 3, 8-11 2, 4-7
X Y	JP 2010-97756 A (Sony Corp.), 30 April 2010 (30.04.2010), paragraphs [0085], [0179], [0182], [0184], [0197] & US 2010/0099018 A1 paragraphs [0116], [0208], [0211], [0213]; table 2 & KR 10-2010-0042225 A & CN 101728577 A	1-3, 8-11 4-7
X Y	JP 2014-225430 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 04 December 2014 (04.12.2014), paragraphs [0058] to [0059], [0080] to [0082] & US 2014/0342246 A1 paragraphs [0066] to [0067], [0083] to [0086] & EP 2804242 A1 & CN 104157901 A & KR 10-2014-0134592 A	1-3, 8-11 4-7
X Y	JP 2010-92706 A (National University Corporation University of Fukui), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0107], [0110], [0134], [0273] (Family: none)	1, 3, 8-11 2, 4-7
Y	JP 2002-270159 A (Sony Corp.), 20 September 2002 (20.09.2002), paragraphs [0069] to [0070] (Family: none)	4-7
Y	JP 2013-201052 A (Automotive Energy Supply Corp.), 03 October 2013 (03.10.2013), paragraph [0048] & US 2015/0044567 A1 paragraph [0071] & WO 2013/146285 A1 & EP 2833463 A1 & CN 104221204 A & KR 10-2014-0138764 A	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/058(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. H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/587, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0569, H01M10/058

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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	JP 10-302768 A (富士写真フイルム株式会社) 1998. 11. 13, [0015], [0033], [0035], [0037], [0039] & US 6416902 B1 第6欄第23行-第33行, 第11欄第10行-第42行, 第12欄第22行-第59行, 第13欄第6行-第14行, 第13欄第42行-第14欄第15行	1-3, 8-11 4-7
X Y	JP 2005-11713 A (呉羽化学工業株式会社) 2005. 01. 13, [0002], [0030], [0040], [0047] (ファミリーなし)	1, 3, 8-11 2, 4-7

☑ 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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 07.03.2016	国際調査報告の発送日 15.03.2016
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) 小森 重樹 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 2012-119093 A (住友金属鉱山株式会社) 2012. 06. 21, [0002]-[0003], [0095], [0102], [0124] (ファミリーなし)	1, 3, 8-11 2, 4-7
X Y	JP 2010-97756 A (ソニー株式会社) 2010. 04. 30, [0085], [0179], [0182], [0184], [0197] & US 2010/0099018 A1 [0116], [0208], [0211], [0213], TABLE 2 & KR 10-2010-0042225 A & CN 101728577 A	1-3, 8-11 4-7
X Y	JP 2014-225430 A (三星エスディアイ株式会社) 2014. 12. 04, [0058]-[0059], [0080]-[0082] & US 2014/0342246 A1 [0066]-[0067], [0083]-[0086] & EP 2804242 A1 & CN 104157901 A & KR 10-2014-0134592 A	1-3, 8-11 4-7
X Y	JP 2010-92706 A (国立大学法人福井大学) 2010. 04. 22, [0107], [0110], [0134], [0273] (ファミリーなし)	1, 3, 8-11 2, 4-7
Y	JP 2002-270159 A (ソニー株式会社) 2002. 09. 20, [0069]-[0070] (ファミリーなし)	4-7
Y	JP 2013-201052 A (オートモーティブエネルギーサプライ株式会社) 2013. 10. 03, [0048] & US 2015/0044567 A1 [0071] & WO 2013/146285 A1 & EP 2833463 A1 & CN 104221204 A & KR 10-2014-0138764 A	7