

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5446195号
(P5446195)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058		
HO 1 M 2/10 (2006.01)	HO 1 M 2/10	S	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052		
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505		
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525		

請求項の数 8 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-248117 (P2008-248117)
 (22) 出願日 平成20年9月26日 (2008.9.26)
 (65) 公開番号 特開2010-80299 (P2010-80299A)
 (43) 公開日 平成22年4月8日 (2010.4.8)
 審査請求日 平成23年8月29日 (2011.8.29)

(73) 特許権者 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 大澤 康彦
 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

審査官 瀧 恭子

最終頁に続く

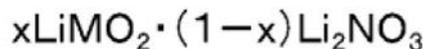
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池システムとその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主要正極活物質が、一般式

【化1】



(ここで、xは、 $0 < x < 1$ を満たす数であり、Mは、平均酸化状態が3+である1種類以上の遷移金属であり、Nは、平均酸化状態が4+である1種類以上の遷移金属である。)で表されるリチウムイオン電池を複数直列接続したリチウムイオン電池システムにおいて、

少なくとも1つの電池が、正極と負極から電子的に絶縁された第3電極を備え、この第3電極を参照電極として、該第3電極を備えた電池の正極の電位が該第3電極に対し、最高電位を、最初の充電曲線のプラトー部分の下限から上限までの電位幅を100%とするとき、下限から下限の30%高い電位範囲となるように、

直列接続されたリチウムイオン電池システム全体に同じ電流を流して充放電前処理をしてなることを特徴とするリチウムイオン電池システム。

【請求項2】

前記Mは、Mn、Ni、CoおよびFeから選ばれてなる1種類以上の元素であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン電池システム。

【請求項3】

前記Nは、Mn、ZrおよびTiから選ばれてなる1種類以上の元素であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオン電池システム。

【請求項4】

前記主要正極活物質が $Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ である場合に、

前記充放電前処理が、前記第3電極を参照電極として用いてリチウム金属参照電極に対しての最高の電位が、3.9V以上4.6V以下となる条件下で行うことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン電池システム。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン電池システムを搭載した車両。

10

【請求項6】

請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン電池システムの製造方法であって、前記充放電前処理が、前記第3電極を参照電極として用いてリチウム金属参照電極に対しての最高の電位が、最初の充電曲線のプラトー部分の下限から上限までの電位幅を100%とするとき、下限から下限の30%高い電位範囲で、充放電を1～30サイクル行う電池の充放電前処理であることを特徴とするリチウムイオン電池システムの製造方法。

【請求項7】

前記充放電前処理の後更に、充放電の最高電位を徐々に上昇させる電池の充放電前処理を行うことを特徴とする請求項6に記載のリチウムイオン電池システムの製造方法。

【請求項8】

20

前記主要正極活物質が $Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ である場合に、

前記充放電前処理が、前記第3電極を参照電極として用いてリチウム金属参照電極に対しての最高の電位が、3.9V以上4.6V以下となる条件下で行うことを特徴とする請求項6または7に記載のリチウムイオン電池システムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池システムとその製造方法池に関する。本発明のリチウムイオン電池システムは、例えば、電気自動車、燃料電池車及び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として用いられる。

30

【背景技術】

【0002】

近年、環境・エネルギー問題の解決へ向けて、種々の電気自動車の普及が期待されている。これら電気自動車の実用化の鍵を握るモータ駆動用電源などの車載電源として、二次電池の開発が鋭意行われている。しかしながら、広く普及するためには電池を高性能にして、より安くする必要がある。また、電気自動車については、一充電走行距離をガソリンエンジン車に近づける必要があり、より高エネルギー密度の電池が望まれている。

【0003】

電池を高エネルギー密度にするためには、正極と負極の単位質量あたりの蓄えられる電気量を大きくする必要があり、この要請に応えられる可能性のある正極材料として、所謂、固溶体系正極材料が検討されている。なかでも、電気化学的に不活性な層状の Li_2MnO_3 と、電気化学的に活性な層状の $LiMO_2$ （ここでMは、Co、Ni、Mn、Feなどの遷移金属）との固溶体は、200mAh/gを超える大きな電気容量を示しうる高容量正極候補材料として期待されている（例えば、特許文献1参照）。

40

【特許文献1】特開平9-55211号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献1に記載の固溶体系の正極を高容量正極として用いたリチ

50

ウムイオン電池でも、高容量使用条件でのサイクル耐久性が悪く、高電位にして充放電を繰り返すとすぐに劣化してしまうという問題があった。

【0005】

かかる問題に対し、本発明者は、この正極を高容量使用条件の充放電電位よりも、初期にいくらか低い電位で充放電前処理することによりサイクル耐久性を大幅に改善できることを見出した。

【0006】

本発明者は、上記解決手段に満足することなく、量産化に適するように、この正極を用いて電池を構成した後に前述の充放電前処理を施すためには、以下の技術課題が存在することを見出した。即ち、この正極を使用して電池を構成してさらに電動車両用の電源システム（電池を複数直列接続した電池システム）を構成しようとする、充放電曲線が平坦でない負極（シリコン等）とこの正極を組み合わせて電池を構成する場合が多い。こうした電池では、電池を構成してから、正極の電位を規制して前述の充放電前処理を行おうとすると充電に伴って負極の電位が変化してしまうので、正極の電位を規制しての前述の充放電前処理を適切にできなくなるという技術課題があることがわかった。

10

【0007】

そこで、本発明の目的は、固溶体系の正極と充放電曲線が平坦でない負極を使った電池を複数直列接続したリチウムイオン電池システムでも、正極の電位を規制した電池の充放電前処理を適切にできる電池システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

本発明者は、電池システムの一以上の電池に正極と負極の他に第3電極を組み入れ、電池システム全体に同じ電流を流して該第3電極の電位に対するこの電池の正極電位を検出して電池システム全体を一度に充放電前処理することで上記課題を解決できることを見出した。かかる知見に基づき本発明に至ったものである。

【0009】

即ち、本発明の目的は、電池を複数直列接続した電池システムにおいて、正極と負極から絶縁された第3電極を備える電池の正極が第3電極に対し所定の電位範囲となるように、電池システム全体に同じ電流を流して充放電前処理をしてなる電池システムにより達成できる。

30

【0010】

上記電池システムを構成する電池は、主要正極活物質が一般式： $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表されるリチウムイオン電池である。上記一般式中の x は、 $0 < x < 1$ を満たす数であり、 M は、平均酸化状態が $3+$ である1種類以上の遷移金属であり、 N は、平均酸化状態が $4+$ である1種類以上の遷移金属である。

【発明の効果】

【0011】

本発明では、固溶体系の正極と充放電曲線が平坦でない負極を使った電池を複数直列接続した電池システムでも、正極の電位を規制した電池の充放電前処理を適切にでき、サイクル特性のよい高容量のリチウムイオン電池システムを構築できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の電池システムは、電池を複数直列接続した電池システムにおいて、少なくとも1つの電池が正極と負極から電子的に絶縁された第3電極を備え、この第3電極を参照電極として、正極の電位を規制した電池の充放電前処理をしてなることを特徴とする。

【0013】

ここで、上記電池システムを構成する電池は、主要正極活物質が一般式： $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表されるリチウムイオン電池である。該リチウムイオン電池では、正極と負極の面密度を均一にして容量を揃えてなるものが好適に用いられる。また、上記一般式中の x は、 $0 < x < 1$ を満たす数であり、 M は、平均酸化状態が $3+$ である

50

1種類以上の遷移金属であり、Nは、平均酸化状態が4+である1種類以上の遷移金属である。

【0014】

また、上記正極の電位を規制した電池の充放電前処理とは、上記第3電極を備えた電池の正極が第3電極に対し所定の電位範囲となるようにして、直列接続されたリチウムイオン電池システム全体に同じ電流を流して充放電前処理をすることをいう。かかる構成とすることにより、高容量でサイクル耐久性がよいリチウムイオン電池システムを構築できる。

【0015】

すなわち、一般式： $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表される、いわゆる固溶体系の正極材料は、高容量材料として期待されるが、高容量を発現させるような高電位まで充電して使用すると、充放電での劣化がはやいという問題があった(図7参照)。この際の高電位まで充電して使用した際の第1回目、第2回目、第5回目の充放電曲線のうち、第1回目の充電曲線を、単に「最初の充電曲線」または「初期の充電曲線」ともいう。これに対して、その効果のメカニズムはまだ十分に解明されてはいないが、最高電位を最初の充電曲線のプラトーの部分(平坦な部分)の初期領域(平坦部分の下限から上限までの電位幅を100%とするとき、下限から下限+30%の領域)に対応する電位にして充放電前処理をすると改善されることを見出した。更に、この電池を用いて直列接続の電池システムを構成すると、どの電池にも常に同じ電流が流れる。また直列接続の電池システムを構成する際には、通常、正極と負極の面密度を均一にして容量を揃えて、電池の容量ばらつきが小さくなるように構成される。そこで、こうした通常の直列接続の電池システムにおいて、一つの電池に参照電極(第3電極)をつけて、それに対する同電池の正極の電位変化を検出しながら直列接続電池システム全体を充放電すれば、一度に全部の電池を充放電前処理できることを見出したものである(図3、図4B、図6参照)。その結果、本発明のリチウムイオン電池システムでは、本発明の固溶体系の正極材料を主要活物質とするリチウムイオン電池用正極を用いることにより、高エネルギー密度で、サイクル耐久性のよい電池システムを構築できる点で優れている。

【0016】

即ち、いわゆる固溶体系の正極材料は、充放電電位を高くして高容量正極として使用すると、充放電の繰り返しで容易に劣化してしまうが、適切な電位で充放電前処理することにより懸案の高容量でのサイクル耐久性を大幅に改善できるようになった。このサイクル耐久性向上メカニズムはまだ確定できないものの、次のように考えている。初期の充電曲線に見られるプラトーの部分は、まだ明確に理解されているとはいえないが、一説によれば固溶体正極結晶内の酸素のジアニオンが酸化されるとともに、リチウムイオンが放出されるプロセスと考えられている。この反応がおこると結晶構造の大幅な変化が起こるため、その結果としてその後の充放電サイクル劣化が起こってしまうと推察される。この結晶構造の大幅な変化を最初から引き起こすことなく、最高電位を最初の充電曲線のプラトーの部分の初期領域に対応する電位にした充放電サイクルをいくらか行う(繰り返す)ことにより構成元素のより安定配置、安定構造への穏やかな移行がなされる。これにより、その後、さらに電圧を上げて、上記のプラトー領域を経て充電を行っても、既に構造的に安定化が済んでいるため、高容量を発現できる高電位領域を含めた充放電のサイクルに耐えられるようになるのではないかと考えている。本発明は、この正極活物質を用いて電池を構成し、それを複数直列接続して電動車両用に適用できるようにした電池システムを構成してから、懸案の正極の充放電前処理を行なう製造方法とそれによって安定化した電池システムを与えるためのものである。本発明によって、高容量でサイクル耐久性がよい安定化した電池システムおよびその製造方法を提供できる。

【0017】

以下、図面を参照しながら、本発明のリチウムイオン電池システム(以下、単に電池システムともいう)を構成するリチウムイオン電池とこれを複数直列接続してなる電池システムの実施形態を説明する。但し、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づい

10

20

30

40

50

て定められるべきであり、以下の形態のみには制限されない。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、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。

【0018】

まず、本発明の電池システムを構成するリチウムイオン電池は、高容量とできることから、車両の駆動電源用等の電池システムとして好適に利用できるほか、携帯パソコンや携帯電話などの携帯機器向けの電池システムにも十分に適用可能である。

【0019】

すなわち、本発明で用いられるリチウムイオン電池は、主要正極活物質が一般式： $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表される、いわゆる固溶体系の正極材料を用いてなるものであればよく、他の構成要件に関しては、特に制限されるべきものではない。

10

【0020】

例えば、上記リチウムイオン電池を形態・構造で区別した場合には、積層型（扁平型）電池、巻回型（円筒型）電池など、従来公知のいずれの形態・構造にも適用し得るものである。積層型（扁平型）電池構造を採用することで簡単な熱圧着などのシール技術により長期信頼性を確保でき、コスト面や作業性の点では有利である。

【0021】

また、リチウムイオン電池内の電気的な接続形態（電極構造）で見た場合、非双極型（内部並列接続タイプ）電池および双極型（内部直列接続タイプ）電池のいずれにも適用し得るものである。

20

【0022】

リチウムイオン電池内の電解質層の種類で区別した場合には、電解質層に非水系の電解液等の溶液電解質を用いた溶液電解質型電池、電解質層に高分子電解質を用いたポリマー電池など従来公知のいずれの電解質層のタイプにも適用し得るものである。該ポリマー電池は、更に高分子ゲル電解質（単にゲル電解質ともいう）を用いたゲル電解質型電池、高分子固体電解質（単にポリマー電解質ともいう）を用いた固体高分子（全固体）型電池に分けられる。

【0023】

したがって、以下の説明では、本発明の電池システムに用いられる非双極型（内部並列接続タイプ）リチウムイオン二次電池及び双極型（内部直列接続タイプ）リチウムイオン二次電池につき図面を用いてごく簡単に説明する。但し、本発明のリチウムイオン電池の技術的範囲が、これらに制限されるべきものではない。

30

【0024】

図1は、本発明に用いられるリチウムイオン電池の代表的な一実施形態である、扁平型（積層型）のリチウムイオン二次電池（以下、単に非双極型リチウムイオン二次電池、または非双極型二次電池ともいう）の全体構造を模式的に表した断面概略図である。

【0025】

図1に示すように、非双極型リチウムイオン二次電池10では、電池外装材22に高分子・金属を複合したラミネートフィルムを用いて、その周辺部の全部を熱融着にて接合することにより、発電要素17を収納し密封した構成を有している。即ち、実際に充放電反応が進行する略直方形の発電要素17が、電池外装材22であるラミネートシートの内部に封止された構成を有する。尚、電池外装材22の周辺部の全部を熱融着にて接合することにより、封止部（図3の符号23参照）が形成されている。

40

【0026】

ここで発電要素17は、正極集電体11の両面（発電要素の最外層用は片面）に正極（正極活物質層）12が形成された正極板、電解質層13、および負極集電体14の両面に負極（負極活物質層）15が形成された負極板を積層した構成を有している。この際、一の正極板片面の正極（正極活物質層）12と前記一の正極板に隣接する一の負極板片面の負極（負極活物質層）15とが電解質層13を介して向き合うようにして、正極板、電解質層13、負極板の順に複数積層されている。

50

【0027】

これにより、隣接する正極（正極活物質層）12、電解質層13、および負極（負極活物質層）15は、一つの単電池層16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10は、単電池層16が複数積層されることで、電氣的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。なお、発電要素17の両最外層に位置する最外層正極集電体11aには、いずれも片面のみに正極（正極活物質層）12が形成されている。なお、図1と正極板と負極板の配置を変えることで、発電要素17の両最外層に最外層負極集電体（図示せず）が位置するようにし、該最外層負極集電体の場合にも片面のみに負極（負極活物質層）15が形成されているようにしてもよい。

【0028】

また、上記の各電極板（正極板及び負極板）と導通される正極タブ18および負極タブ19が、正極端子リード20および負極端子リード21を介して各電極板の正極集電体11及び負極集電体14に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられている。これにより、正極集電体11及び負極集電体14に電氣的に接続された正極タブ18および負極タブ19は、上記熱融着部に挟まれて上記の電池外装材22の外部に露出される構造を有している。

【0029】

図2は、本発明に用いられるリチウムイオン電池の他の代表的な一実施形態である双極型の扁平型（積層型）のリチウムイオン二次電池（以下、単に双極型リチウムイオン二次電池、または双極型二次電池とも称する）の全体構造を模式的に表わした概略断面図である。

【0030】

図2に示すように、双極型リチウムイオン二次電池30は、実際に充放電反応が進行する略直方形の発電要素37が、電池外装材42の内部に封止された構造を有する。即ち、電池外装材42の内部に発電要素37を収納し、該電池外装材42の周辺部の全部を熱融着等にて接合することにより、封止部（図3の符号23参照）を形成することで、電池外装材42内部を密封した構成となっている。

【0031】

本実施形態の双極型二次電池30の発電要素37は、1枚または2枚以上で構成される双極型電極34で電解質層35を挟み、隣合う双極型電極34の正極（正極活物質層）32と負極（負極活物質層）33とが対向するようになっている。ここで、双極型電極34は、集電体31の片面に正極（正極活物質層）32を設け、もう一方の面に負極（負極活物質層）33を設けた構造を有している。即ち、双極型二次電池30では、集電体31の片方の面上に正極（正極活物質層）32を有し、他方の面上に負極（負極活物質層）33を有する双極型電極34を、電解質層35を介して複数枚積層した構造の発電要素37を具備してなるものである。

【0032】

隣接する正極（正極活物質層）32、電解質層35および負極（負極活物質層）33は、一つの単電池層（＝電池単位ないし単セル）36を構成する。従って、双極型二次電池30は、単電池層36が積層されてなる構成を有するともいえる。また、電解質層35からの電解液の漏れによる液絡を防止するために単電池層36の周辺部にはシール部（絶縁層）43が配置されている。該シール部（絶縁層）43を設けることで隣接する集電体31間を絶縁し、隣接する電極（正極32及び負極33）間の接触による短絡を防止することもできる。

【0033】

なお、発電要素37の最外層に位置する正極側電極34a及び負極側電極34bは、双極型電極構造でなくてもよい。例えば、集電体31a、31b（または端子板）に必要な片面のみの正極（正極活物質層）32または負極（負極活物質層）33を配置した構造としてもよい。発電要素37の最外層に位置する正極側の最外層集電体31aには、片面のみに正極（正極活物質層）32が形成されているようにしてもよい。同様に、発電要素3

10

20

30

40

50

7の最外層に位置する負極側の最外層集電体31bには、片面のみに負極(負極活物質層)33が形成されているようにしてもよい。また、双極型リチウムイオン二次電池30では、上下両端の正極側最外層集電体31a及び負極側最外層集電体31bにそれぞれ正極タブ38および負極タブ39が、必要に応じて正極端子リード40及び負極端子リード41を介して接合されている。但し、正極側最外層集電体31aが延長されて正極タブ38とされ、電池外装材42であるラミネートシートから導出されていてもよい。同様に、負極側最外層集電体31bが延長されて負極タブ39とされ、同様に電池外装材42であるラミネートシートから導出される構造としてもよい。

【0034】

また、双極型リチウムイオン二次電池30でも、発電要素37部分を電池外装材(外装パッケージ)42に減圧封入し、正極タブ38及び負極タブ39を電池外装材42の外部に取り出した構造とするのがよい。かかる構造とすることで、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止することができるためである。この双極型リチウムイオン二次電池30の基本構成は、複数積層した単電池層(単セル)36が直列に接続された構成ともいえるものである。

【0035】

上記した通り、非双極型リチウムイオン二次電池と双極型リチウムイオン二次電池の各構成要件および製造方法に関しては、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)が異なることを除いては、基本的には同様である。よって以下では、上記した非双極型リチウムイオン二次電池を用いて説明する。但し、双極型リチウムイオン二次電池にも同様の構成要件及び製造方法を適宜利用して構成ないし製造することができる。

【0036】

まず、本発明の電池システムでは、少なくとも1つの電池が、正極と負極から電子的に絶縁された第3電極を備えてなることを特徴とする。図3は、本発明の電池システムにおいて、正極と負極から電子的に絶縁された第3電極を備えてなる非双極型リチウムイオン二次電池の第3電極を設置の様子を模式的に表わした概略部分断面図である。

【0037】

図3に示す第3電極を備えてなる非双極型リチウムイオン二次電池10aの基本構成は、図1に示す非双極型リチウムイオン二次電池10の構成と同様である。図3に示す電池10aでは、正極(正極活物質層)12と負極(負極活物質層)15から電子的に絶縁された電解質層13の間に、第3電極25が備えられている。この第3電極25には必要に応じて第3電極端子リード26を介して第3電極タブ27と接続されている。該第3電極タブ27は、電池外装材22の封止部23を介して外部に導出されている(図3、図4B参照)。但し、第3電極端子リード26が延長されて第3電極タブ27とされ、電池外装材22であるラミネートシートから導出されていてもよい。

【0038】

以下、上記した電池の各構成要件につき、説明する。

【0039】

[集電体]

集電体は、非双極型及び双極型リチウムイオン二次電池のいずれに関しても、特に制限されるものではない。具体的には、集電体として、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、チタン、モリブデン、バナジウム、ニオブ、アルミニウム、銅、銀、金、白金およびカーボンよりなる群から選ばれてなる少なくとも1種類の集電体材料で構成された集電体を用いることができる。また本発明では、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、あるいはこれらの集電体材料の組み合わせのめっき材なども好ましく使える。また、上記集電体材料である金属(アルミニウムを除く)表面に、他の集電体材料であるアルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によっては、2つ以上の上記集電体材料である金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。集電体の厚さは、特に限定されないが、通常は1~100μm程度である。

【0040】

[電極（正極及び負極）]

正極（正極活物質層）および負極（負極活物質層）の構成は、非双極型及び双極型リチウムイオン二次電池のいずれに関しても、特に限定されず、公知の正極および負極が適用可能である。電極には、電極が正極であれば正極活物質、電極が負極であれば負極活物質が含まれる。

【 0 0 4 1 】

（正極活物質）

正極活物質の材料（材質）としては、上記一般式； $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表される正極材料を主要正極活物質として用いるものであればよい。

【 0 0 4 2 】

ここで、上記一般式中の x は、 $0 < x < 1$ を満たす数であればよい。

【 0 0 4 3 】

また、上記一般式； $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表される固溶体系の正極材料のうちの電気化学的に活性な、 $LiMO_2$ の M としては、平均酸化状態が $3+$ である 1 種類以上の遷移金属であればよく、特に制限されるものではない。前記式中の M としては、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 V 、 Cr から選ばれてなる 1 種類以上の元素であればよいが、好ましくは、 Mn 、 Ni 、 Co および Fe から選ばれてなる 1 種類以上の元素が望ましい。これらの遷移金属を用いる場合には、より高容量でサイクル耐久性がよいリチウムイオン電池用正極を製造できるからである。なかでも、電気化学的に活性な層状の $LiMO_2$ を用いた固溶体系の正極では、 Ni を含まないと高容量正極候補材料の活物質としての意味が低くなる。そのため、前記式中の M としては、 Ni を含むものが特に好ましい。

【 0 0 4 4 】

上記一般式； $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表される固溶体のうちの電気化学的に不活性な、 Li_2NO_3 の N としては、平均酸化状態が $4+$ である 1 種類以上の遷移金属であればよく、特に制限されるものではない。前記式中の N としては、好ましくは、 Mn 、 Zr および Ti から選ばれてなる 1 種類以上の元素が望ましい。これらの遷移金属を用いる場合には、より高容量でサイクル耐久性がよいリチウムイオン電池用正極を製造できるからである。

【 0 0 4 5 】

正極活物質としては、上記一般式； $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表される正極材料を単独で使用してもよいほか、さらに必要に応じて、従来公知の他の正極活物質を併用してもよい。他の正極活物質としては、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li(Ni-Co-Mn)O_2$ およびこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの等のリチウム - 遷移金属複合酸化物が挙げられる。この他にも、例えば、リチウム - 遷移金属リン酸化合物、リチウム - 遷移金属硫酸化合物なども挙げられる。場合によっては、2 種以上の他の正極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、リチウム - 遷移金属複合酸化物であるが、上記以外の他の正極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

【 0 0 4 6 】

ここで、正極活物質のうち、上記一般式； $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表される主要活物質の含有量は、50 質量% 以上、好ましくは 70 質量% 以上、より好ましくは 85 質量% 以上、さらに好ましくは 95 質量% 以上である。なかでも、全量（100 質量%）を 200 mAh/g を超える大きな電気容量を示し得る上記一般式で表される固溶体系材料を用いるのが特に望ましい。

【 0 0 4 7 】

（負極活物質）

負極活物質の材料（材質）としては、特に制限されるものではなく、電池の種類に応じて適宜選択すればよい。

【 0 0 4 8 】

負極活物質としては、通常リチウムイオン二次電池に用いられている負極活物質なら何

10

20

30

40

50

でもよく、具体的には、カーボンもしくはリチウム合金、リチウム遷移金属複合酸化物を好適に用いることができる。上記カーボンとしては、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、活性炭、カーボンファイバ、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボン（難黒鉛化炭素材料）などの結晶性炭素材や非結晶性炭素材等のカーボンなどが挙げられる。リチウム合金としては、リチウム - スズ合金、リチウム - シリコン合金、さらにこれらに他の元素を添加したリチウム合金、遷移金属複合酸化物としてはリチウムチタン複合酸化物（チタン酸リチウム： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）などのリチウム - 移金属複合酸化物などが挙げられる。但し、これらに何ら制限されるものではない。これらは1種単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0049】

10

本発明では、上記したように、固溶体系の正極と充放電曲線が平坦でない負極を使った電池を複数直列接続したリチウムイオン電池システムでも、正極の電位を規制した電池の充放電前処理を施して、サイクル特性のよい高容量の電池システムを提供することにある。かかる観点から、負極活物質としては、リチウム - スズ合金、リチウム - シリコン合金、さらにこれらに他の元素を添加したリチウム合金などの高容量で、かつ充放電曲線が平坦でない負極を形成し得るものが好適に利用できる。

【0050】

各正極活物質層、負極活物質層に含まれるそれぞれの活物質の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは1～20 μm である。なお、本明細書中において、「粒子径」とは、活物質の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離L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。

20

【0051】

活物質それぞれの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ブレンドして用いればよく、全ての活物質の粒径を必ずしも均一化させる必要はない。

【0052】

正極（正極活物質層：片面）及び負極（負極活物質層：片面）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て適宜決定すればよく、共に、通常1～500 μm 程度である。

30

【0053】

正極（正極活物質層）及び負極（負極活物質層）は、通常のスラリーを塗布（コーティング）する方法のほか、スパッタ、蒸着、CVD、PVD、イオンプレーティングおよび溶射のいずれかの方法によっても形成することもできる。こうした形成法に適した負極活物質としては、チタン酸リチウムのほか、カーボン、リチウム金属、リチウムアルミ合金、リチウムスズ合金、リチウムケイ素合金などが好適に利用可能である。正極活物質については、上記般式： $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$ で表される正極材料を含むものであればよい。

40

【0054】

電極（正極および負極）は、電子伝導性を高めるための導電材（以下、導電助剤とも称する）、バインダ、電解質（イオン伝導性を賦与するためのリチウム塩を含むポリマーマトリックス、イオン伝導性高分子、電解液など）などが含まれ得る。

【0055】

上記導電材（導電助剤ともいう）としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などが挙げられる。導電材を含ませることによって、電極で発生した電子の伝導性を高めて、電池性能を向上させることができる。

【0056】

上記バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、スチレンブタジエンゴム

50

、ポリイミドなどが挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0057】

また、上記導電材とバインダの機能を併せ持つ導電性結着剤をこれら導電材とバインダに代えて用いてもよいし、あるいはこれら導電材とバインダの一方ないし双方と併用してもよい。導電性結着剤としては、既に市販のTAB-2（宝泉株式会社製）などを用いることができる。

【0058】

電解質としては、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、それらの共重合体などのリチウム塩を含むイオン伝導性高分子（固体高分子電解質）などが挙げられる。

10

【0059】

使用される上記リチウム塩は、電池の種類に応じて選択すればよい。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩；これらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0060】

活物質、導電材、バインダ、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性高分子、電解液など）、リチウム塩等の電極の構成材料の配合量は、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て決定することが好ましい。この際、負極上へのリチウム金属の析出防止の観点から負極の容量を正極の容量よりいくらか多くしたり、負極活物質層のエッジへのリチウムの析出防止の観点から正極活物質層の面積を負極活物質層の面積より小さくするなど、本発明の技術分野では周知な技術を適用するのが望ましいことはいうまでもない。

20

【0061】

[電解質層]

電解質層は、非双極型及び双極型リチウムイオン二次電池のいずれに関しても、液体、ゲル、固体のいずれの相であってもよい。電池が破損した際の安全性や液絡の防止を考慮すると、電解質層は、ゲルポリマー電解質層、全固体電解質層のような固体電解質を用いることが好ましい。電解質層として固体電解質（詳しくは、後述するが、高分子ゲル電解質、固体高分子型電解質、無機固体型電解質すべてを含めるものとする）を用いることにより漏液を防止することが可能となり、液絡を防ぎ信頼性の高いリチウムイオン電池を構成できるからである。

30

【0062】

電解質層としてゲルポリマー電解質層（高分子ゲル電解質）を用いることで、電解質の流動性がなくなり、集電体への電解質の流出をおさえ、各層間のイオン伝導性を遮断することが可能になる。ゲル電解質のホストポリマーとしては、PEO、PPO、PVdF、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVdF-HFP）、PAN、PMA、PMMAなどが挙げられる。また、可塑剤としては通常リチウムイオン電池に用いられる電解液を用いることが可能である。

40

【0063】

上記ゲルポリマー電解質（高分子ゲル電解質）は、PEO、PPOなどの全固体型高分子電解質に、通常リチウムイオン電池で用いられる電解液を含ませることにより作製される。PVdF、PAN、PMMAなど、リチウムイオン伝導性をもたない高分子の骨格中に、電解液を保持させたものもゲルポリマー電解質（高分子ゲル電解質）にあたる。ゲルポリマー電解質（高分子ゲル電解質）を構成するポリマーと電解液との比率は、特に限定されず、ポリマー100%を全固体高分子電解質、電解液100%を液体電解質とすると、その中間体はすべてゲルポリマー電解質（高分子ゲル電解質）の概念に含まれる。また、セラミックなどの無機固体などイオン伝導性を持つ無機固体型電解質も全固体型電解質にあたる。よって、上記高分子ゲル電解質、固体高分子型電解質、無機固体型電解質すべ

50

てを含めて固体電解質とする。

【0064】

電解質層としては、従来公知の材料を用いることができる。具体的には、(a)高分子ゲル電解質(ゲルポリマー電解質)、(b)全固体高分子電解質(高分子固体電解質、無機固体型電解質)、(c)液体電解質(電解液)または(d)これら電解質を含浸させたセパレータ(不織布セパレータを含む)を用いることができる。

【0065】

(a)ゲルポリマー電解質(高分子ゲル電解質)

ゲルポリマー電解質(高分子ゲル電解質)とは、ポリマーマトリックス中に電解液を保持させたものをいう。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、導電性高分子膜などの集電体層への電解質の流出をおさえ、各層間のイオン伝導性を遮断することが容易になる点で優れている。

10

【0066】

高分子ゲル電解質として用いるポリマーマトリックス(高分子)ないしゲル電解質のホストポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシドを主鎖または側鎖に持つポリマー(PEO)、ポリプロピレンオキシドを主鎖または側鎖に持つポリマー(PPO)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメタクリル酸エステル、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体(PVdF-HFP)、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)およびそれらの共重合体が望ましい。中でもPEO、PPOおよびそれらの共重合体、あるいは、PVdF-HFPを用いることが望ましい。また、可塑剤としては通常リチウムイオン電池に用いられる電解液を用いることが可能である。かかる電解液とは、電解質塩を溶媒に溶かしたものである。電解質(塩)としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiTaF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Li(C_2F_5SO_2)_2N$ 等の有機酸陰イオン塩等から選ばれる少なくとも1種が望ましい。溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(GBL)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)およびそれらの混合物が望ましい。

20

【0067】

本発明におけるゲル電解質中の電解液の割合としては、特に制限されるべきものではないが、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。本発明では、電解液の割合が70質量%以上の、電解液が多いゲル電解質について、特に効果がある。

30

【0068】

(b)全固体型電解質(全固体高分子電解質、高分子固体電解質、無機固体型電解質)

電解質として全固体型電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、集電体層への電解質の流出がなくなり各層間のイオン伝導性を遮断することが可能になる点で優れている。

【0069】

全固体高分子電解質としては、例えば、PEO、PPO、これらの共重合体などの公知の固体高分子電解質、セラミックなどのイオン伝導性を持つ無機固体型電解質が挙げられる。固体高分子電解質中には、イオン伝導性を確保するためにリチウム塩が含まれる。リチウム塩としては、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。

40

【0070】

(c)液体電解質(電解液)

電解液とは、電解質塩を溶媒に溶かしたものが挙げられる。電解質(塩)としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiTaF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)$

50

N 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩から選ばれる少なくとも1種が望ましい。溶媒としては、EC、PC、GBL、DMC、DECおよびそれらの混合物が望ましい。

【0071】

(d) 上記電解質を含浸させたセパレータ(不織布セパレータを含む)

セパレータに含浸させることのできる電解質としては、既に説明した(a)~(c)と同様のものを用いることができる。

【0072】

上記セパレータとしては、例えば、上記電解質を吸収保持するポリマーからなる多孔性シートおよび不織布を挙げることができる。

【0073】

多孔性シートとしては、例えば、微多孔質セパレータを用いることができる。該ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィン; PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミド、アラミドが挙げられる。上記セパレータの厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできない。ただし、電気自動車(EV)やハイブリッド電気自動車(HEV)、燃料電池自動車(FCV)などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、単層あるいは多層で4~60 μm であることが望ましい。上記セパレータの微細孔径は、最大で1 μm 以下(通常、数十nm程度の孔径である)、その空孔率は20~80%であることが望ましい。

【0074】

不織布としては、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル; PP、PEなどのポリオレフィン; ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを、単独または混合して用いる。また、不織布のかさ密度は、含浸させた高分子ゲル電解質により十分な電池特性が得られるものであればよく、特に制限されるべきものではない。不織布セパレータの空孔率は50~90%であることが好ましい。さらに、不織布セパレータの厚さは、電解質層と同じであればよく、好ましくは5~200 μm であり、特に好ましくは10~100 μm である。厚さが5 μm 未満では電解質の保持性が悪化し、200 μm を超える場合には抵抗が増大することになる。

【0075】

[シール部(シーラントないし周辺絶縁層とも称されている)]

シール部は、双極型リチウムイオン二次電池に関して、電池内で隣り合う集電体同士が接触したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こったりするのを防止するために単電池層の周辺部に配置されている。双極型リチウムイオン二次電池では、電解質層の漏れによる液絡を防止するために有効に活用されている。該シール部としては、例えば、PE、PPなどのポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ゴム、ポリイミドなどが使用でき、耐蝕性、耐薬品性、製膜性、経済性などの観点からは、ポリオレフィン樹脂が好ましい。ただし、これらに何ら制限されるものではない。

【0076】

[正極および負極タブ]

本発明の非双極型および双極型リチウムイオン電池においては、電池外部に電流を取り出す目的で、各集電体に、あるいは最外層集電体に、電氣的に接続されたタブ(正極タブおよび負極タブ)が電池外装材の外部に取り出されている。具体的には、図1に示すように各正極集電体に電氣的に接続された正極タブと各負極集電体に電氣的に接続された正極タブとが、電池外装材であるラミネートシートの外部に取り出される。あるいは図2に示すように正極用最外層集電体に電氣的に接続された正極タブと、負極用最外層集電体に電氣的に接続された負極タブとが、電池外装材であるラミネートシートの外部に取り出される。

【0077】

タブ(正極タブおよび負極タブ)を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池用のタブとして従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。タブの

10

20

30

40

50

構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金等の金属材料が好ましく、より好ましくは軽量、耐食性、高導電性の観点からアルミニウム、銅などが好ましい、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極タブと負極タブとでは、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。また、各集電体あるいは最外層集電体を延長することにより正極および負極タブとしてもよいし、別途準備した正極および負極タブを各集電体あるいは最外層集電体に接続してもよい。

【0078】

[正極および負極リード]

正極および負極リードに関しても、必要に応じて使用する。例えば、各集電体あるいは最外部の集電体から出力電極端子となる正極タブ及び負極タブを直接取り出す場合には、正極および負極リードは用いなくてもよい。

10

【0079】

正極および負極リードの材料は、公知のリチウムイオン電池で用いられるリードを用いることができる。なお、電池外装材から取り出された部分は、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のが好ましい。

【0080】

[第3電極]

上記第3電極25は、参照電極（リチウム金属参照電極）として、第3電極25の電位に対するこの電池の正極12の電位を検出し得るように、正極12（または負極15）との間でLiイオンの移動が行われ得る（イオン伝導性が確保されている）ことが必要である。そのため、上記したように正極12と負極15に挟まれ、充放電時にLiイオンの移動が行なわれてなる電解質層13の間に第3電極25を設けている。

20

【0081】

上記第3電極25を構成する材料としては、例えば、Li、Sn-Li合金などを用いることができる。

【0082】

上記第3電極25は、第3電極端子リード26の先端部分に上記第3電極25を構成する材料をコーティングしたり、貼り付けたりすることによって形成してもよい。これによっても適切に、第三の電極を参照電極として用いて、該（リチウム金属）参照電極に対しての正極の電位を検出できるためである。第3電極25（参照電極）をコーティングする形態では、ニッケルの細線（第3電極端子リード26）の端（先端部）に錫をめっきして、それをリチウム電解液中で還元して、第3電極25（Liメッキ）として使用する形態などが例示できるが、これらに制限されるものではない。

30

【0083】

第3電極25は、参照電極として高精度に電位を計測し得るだけの大きさがあればよく、電池反応に影響がないようにできるだけ小さなものを正極12と負極15の間に置くのが望ましい。正極12と負極15の間に置かないと間違った電位を示す恐れがあるためである。

40

【0084】

[第3電極端子リード]

第3電極端子リード26は、第3電極25と第3電極タブ27を結ぶものである。そのため、第3電極端子リード26の一部も、正極12と負極15から電子的に絶縁された電解質層13内部に設置され得る（図3参照）。そのため、正極12と負極15から電子的に絶縁されている必要がある。なお、該第3電極端子リード26は、参照電極として機能させるものではなく、参照電極（リチウム金属参照電極）の第3電極25の電位を外部に取り出す端子リードとして機能すればよい。

【0085】

以上のことから、第3電極端子リード26を構成する材料としては、例えば、Ni、ス

50

ステンレス、Feなどを用いることができる。

【0086】

[第3電極タブ]

第3電極タブ27は、封止部23で電池外装材22のラミネートシートの間で接合されて、電池外部に取り出した構造とするのがよい(図3、図4B参照)。かかる構造とすることで、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止することができるためである。特に、電動車両用の電池システムに用いる場合、外部からの衝撃により電池外部に取り出されている第3電極タブ27の部分が破断しない程度に、一定の厚さを有するのが望ましく、例えば、実施例のように、電極タブと同じ材料、厚さのものを、必要に応じて所定の幅にカットして、用いてもよい。

10

【0087】

また第3電極タブ27の電池外部への取り出しは、図4Bに示すように、電極タブと異なる辺から取り出してもよいし、同じ辺から取り出してもよい。

【0088】

以上のことから、第3電極タブ27を構成する材料としては、例えば、ニッケル箔、ステンレス箔などを用いることができる。

【0089】

[電池外装材]

電池外装材としては、従来公知の金属缶ケースを用いることができほか、アルミニウムを含むラミネートフィルムを用いた発電要素を覆うことができる袋状のケースを用いることができる。該ラミネートフィルムには、例えば、PP、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる3層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。

20

【0090】

[リチウムイオン二次電池の外観構成]

図4Aは、本発明の電池システムに用いられる代表的な実施形態である積層型の扁平な非双極型あるいは双極型のリチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。図4Bは、本発明の電池システムに用いられる第3電極を備えてなる代表的な実施形態である積層型の扁平な非双極型あるいは双極型のリチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

30

【0091】

図4Aに示すように、積層型の扁平なリチウムイオン二次電池50では、長方形の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極タブ58、負極タブ59が引き出されている。発電要素57は、リチウムイオン二次電池50の電池外装材52によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素57は、正極タブ58及び負極タブ59を外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素57は、先に説明した図1あるいは図2に示す非双極型あるいは双極型のリチウムイオン二次電池10、30の発電要素17、37に相当するものである。具体的には、正極(正極活物質層)12、32、電解質層13、35および負極(負極活物質層)15、33で構成される単電池層(単セル)16、36が複数積層されたものである。

40

【0092】

図4Bに示すように、積層型の扁平なリチウムイオン二次電池50aでも、長方形の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極タブ58、負極タブ59が引き出されている。さらに第3電極を参照電極として、電池50aの正極12との電位を検出するために、第3電極に第3電極端子リードを介して接続された第3電極タブ27が正極タブ58、負極タブ59とは異なる辺から引き出されている。

【0093】

なお、本発明に用いられるリチウムイオン電池は、図1~3に示すような積層型の扁平な形状のものに制限されるものではない。例えば、巻回型のリチウムイオン電池では、円筒型形状のものであってもよいし、こうした円筒型形状のものを変形させて、長方形の

50

扁平な形状にしたようなものであってもよいなど、特に制限されるものではない。上記円筒型の形状のものでは、その外装材に、ラミネートフィルムを用いてもよいし、従来の円筒缶（金属缶）を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。

【0094】

また、図4Aに示すタブ58、59、図4Bの第3電極タブ27の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。例えば、正極タブ58と負極タブ59と、更には第3電極タブ27を同じ辺から引き出すようにしてもよい。また、正極タブ58と負極タブ59をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出しようにしてもよいなど、図4Aに示すものに制限されるものではない。即ち、正極タブ58と負極タブ59は、取り出す電力を分割して利用することもあるためである。また、巻回型のリチウムイオン電池では、タブに変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

10

【0095】

本発明のリチウムイオン電池システムは、電気自動車やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。

【0096】

本発明の電池システムは、上記した電池を複数直列接続して構成したリチウムイオン電池システムを用いて、以下に説明する正極の電位を規制した電池の充放電前処理をしてなることを特徴とするものである。

【0097】

20

[充放電前処理を行った後の電池システム]

本発明の電池システムでは、上記充放電前処理を行った後の電池システムをそのまま用いて、電動車両などの電源として利用してもよい。また上記充放電前処理を行った後の電池システムを複数個用いて、直列化あるいは並列化あるいはその両方で、電動車両などの電源を構築してもよい。こうして、直列化・並列化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。さらに、上記充放電前処理を行った後の電池システムの電池を用いて、直列化あるいは並列化あるいはその両方で再構成した電池システムによる電動車両などの電源を構築してもよい。なお、上記充放電前処理を行った後の電池を用いて直列化あるいは並列化あるいはその両方で再構成して電動車両などの電源とする場合には、第3電極を備えた電池は、必ずしも用いなくてもよい。

30

【0098】

本発明では、上記充放電前処理を行った後の非双極型二次電池やその電池システムと、双極型二次電池やその電池システムを用いて、これらを直列に、並列に、または直列と並列とに、複数個組み合わせ、電動車両などの電源を構築することもできる。

【0099】

図5は、本発明の電池システムの代表的な実施形態の外観図であって、図5Aは電池システムの平面図であり、図5Bは電池システムの正面図であり、図5Cは電池システムの側面図である。

【0100】

図5に示すように本発明に係る電池システム300は、上記充放電前処理を行った後の電池が複数直列（又は並列）接続した装脱着可能な小型の電池システム250を、さらに複数個、直列に又は並列に接続して形成してなるものである。これにより、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に適した大容量、大出力を持つ電池システム300を形成することができる。図5Aは、電池システムの平面図、図5Bは正面図、図5Cは側面図を示しているが、作製した装脱着可能な小型の電池システム250は、バスバーのような電気的な接続手段を用いて相互に接続し、この電池システム250は接続治具310を用いて複数段積層される。何個の非双極型ないし双極型のリチウムイオン二次電池を接続して電池システム250を作成するか、また、何段の電池システム250を積層して電池システム300を作製するかは、搭載される車両（電気自動車）の電池容量や出力に応じて決めればよい。

40

50

【 0 1 0 1 】

[電池システムの構成及びその製造方法]

図 6 は、図 5 に示す電池システムを構成する小型の電池システム内部の構成の様子を模式的に表した概略面である。

【 0 1 0 2 】

正極の電位を規制した電池の充放電前処理とは、図 6 に示すように、上記第 3 電極（参照電極）25 を備えた電池 50 a の正極 12 が所定の電位を超えないようにして、直列接続された電池システム（250）全体に同じ電流を流して充放電前処理をすることをいう。かかる構成とすることにより、高容量でサイクル耐久性がよい電池システムを構築できる。

10

【 0 1 0 3 】

上記第 3 電極（参照電極）25 を備えた電池 50 a は、電池システム中の電池群のどの位置（接続順）に直列接続しても構わない。

【 0 1 0 4 】

上記電池 50 a の正極 12 の電位が第 3 電極（リチウム金属参照電極 25）に対し所定の電位範囲となるように（＝上記電池 50 a の正極 12 が所定の電位を超えないようにして）とは、電池 50 a の正極 12 の最高の電位が、リチウム金属参照電極 25 に対して、図 7 に示すように、初回の充電曲線のプラトーの部分の初期領域に対応するように正極の電位を制御すればよい。好ましくは、正極活物質に $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ を用いた正極の場合は電池 50 a の正極 12 の最高の電位が、リチウム金属参照電極 25 に対して、3.9 V 以上 4.6 V 以下、特に 4.4 V 以上 4.6 V 以下となるように正極の電位を制御すればよい。即ち、図 7 は、リチウム金属対極に対し、正極活物質に $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ を用いた正極の充放電曲線を示す図面であるが、この初回の充電曲線の平坦な部分の電位は、使用する正極活物質の種類等により異なる。そのためリチウム金属対極に対し、実際に使用し得る正極活物質ごとに、予め電池 50 a の正極 12 の充放電曲線を取得しておくことで、初回の充電曲線のプラトーの部分の初期領域に対応するように正極の電位を簡単に制御することができる。ここで、予め電池 50 a の正極 12 の充放電曲線を取得する場合の充放電条件は、充放電前処理の充放電条件と同じにして求めたものを用いるものとする。即ち、同じ電極構成（正極及び対極（＝参照電極）を共に同じ組成）とし、同じ温度環境下で、同じ電流値（例えば、0.5 C 以下の電流レート）を用いて定電流充放電して求めたものを用いるものとする。なお、本発明において、リチウム金属参照電極に対しての最高の電位とは、リチウム金属の参照電極に換算した最高の電位と同義である。

20

30

【 0 1 0 5 】

また、直列接続された電池システム全体に同じ電流を流して充放電前処理をするものである。充放電性能は、活物質の基礎特性の他、活物質の粒子のサイズ、電極の構造による。充放電速度が遅い分には時間はかかるが、問題はないことが確認できている。他方、あまり充放電速度が速いと、本発明の充放電前処理を結晶内部まで十分行なえない恐れがある。かかる観点から、充放電前処理において、直列接続された電池システム全体に電流を流すための充放電方法としては、定電流法でも、定電流 - 定電圧法でもよいが、処理を的確に行なうためには電流値は大きくない方がよい。かかる観点から充放電前処理での電流値は、本発明の作用効果を損なわない範囲で行えばよく、特に規定するまでもないが、敢えて規定するとすれば、活物質の粒子径にもよるが、電流レートで 0.5 C 以下で行なう（0.5 C 以下の電流レートを用いる）のが望ましいと言える。ただし、上記した充放電性能は、活物質の基礎特性の他、活物質の粒子のサイズ、電極の構造によって異なることから、上記電流レートを超える場合であって、本発明の充放電前処理を結晶内部まで十分行な得る場合には、本発明の技術範囲に含まれるものである。即ち、充放電前処理の充電時及び放電時に直列接続された電池システム全体に流す電流値としては、0.5 C 以下の電流レートを用いるのが望ましいと言えるが、必ずしもかかる条件に制限されるものではない。

40

50

【0106】

上記した正極の電位を規制した電池の充放電前処理につき、本発明の電池システムの製造方法の観点から、より詳しく説明する。

【0107】

本発明の電池システムの製造方法は、上記充放電前処理が第3電極25を参照電極として用いて、Li金属参照電極に対しての最高の電位が3.9V以上4.6V以下、となる条件下で充放電を1~30サイクル行う電池の充放電前処理であること特徴とする。

【0108】

すなわち、上記充放電の上限電位として、リチウム金属参照電極に対して、3.9V以上4.6V以下、好ましくは4.4V以上4.6V以下で充放電を行えばよく、充放電の必要なサイクル回数は、1回から30回が効果的に適用できる。上記範囲内で充放電前処理を行うことにより、高容量でサイクル耐久性がよい電池システムを大量に製造できる点で優れている。本発明の電池システムの製造方法では、上記充放電前処理した後に、電池システムを高容量で使用すべく、最高の電位を4.8V程度として充放電を繰り返し行う場合に、特に顕著なサイクル耐久性等の効果を有効に発現することができるものである。

【0109】

本発明では、上記した充放電前処理の後更に、充放電の最高の電位を徐々に上昇させる（段階的に上げていく）電池の充放電前処理を行うことが望ましい。このように充放電前処理を行うことによって、より高電位での使用においてもサイクル耐久性を改善できる点で優れている。特に、4.7V、4.8V vs. Li (Li金属参照電極)という高電位の容量分まで使用（高容量使用）する場合において、上記の如く充放電前処理での充放電電位の最高電位を段階的に上げていくことで、短時間の充放電前処理でも電極の耐久性を改善することができる点で優れている。

【0110】

ここで、充放電の所定の電位範囲の最高電位（上限電位）を段階的に上げていく際の各段階ごとの充放電に必要なサイクル回数は、1回から10回の範囲内が効果的である。但し、上記範囲に制限されるものではなく、上記効果を奏することができるものであれば、より多くのサイクル回数であってもよい。また、充放電の所定の電位範囲の最高電位（上限電位）を段階的に上げていく際の充放電前処理工程を通じた充放電サイクル回数（各段階ごとの充放電に必要なサイクル回数を足し合わせた回数）は、4回~20回の範囲内が効果的である。但し、上記範囲に制限されるものではなく、上記効果を奏することができるものであれば、より多くのサイクル回数であってもよいし、より少ないサイクル回数であってもよい。

【0111】

また、充放電の所定の電位範囲の最高電位（上限電位）を段階的に上げていく際の各回の電位の上げ幅（上げ代）は、0.05V~0.1Vが効果的である。但し、上記範囲に制限されるものではなく、上記効果を奏することができるものであれば、より大きな電位の上げ幅（上げ代）で行ってもよいし、より小さな電位の上げ幅（上げ代）で行ってもよい。

【0112】

充放電の所定の電位範囲の最高電位（上限電位）を段階的に上げていく際の最終的な最高電位（終止最高電位）は、4.5V以上5.0V以下であればよい。高すぎると副反応がおり、低いと効果がないためである。好ましくは、4.6V以上4.9V以下とするのが効果的である。但し、上記範囲に制限されるものではなく、上記効果を奏することができるものであれば、より高い終止最高電位まで充放電前処理を行ってもよい。

【0113】

なお、本発明の充放電前処理は、充電中に所定の最高の電位に達した時点で充電を終えるのがよい。これは、所定の最高の電位を超えて充電を続けると、いわゆる過充電の状態になるおそれがあるためである。かかる観点から、所定の最高電位の上限値は5.0V程度を上限とし、かかる電位を超えて更なる充電を行わないようにするのが望ましいと言え

10

20

30

40

50

る。

【0114】

なお、充放電前処理では、前記第3電極を参照電極として用いて、リチウム金属参照電極に対しての最低の電位（放電終了電位）は、特に制限されるものではない。具体的には、リチウム金属参照電極に対して2V以上3.5V未満、より好ましくは2V以上3V未満となる条件下で充放電を1～30サイクル行うことが望ましい。上記範囲内で充放電前処理を行うことにより、高容量でサイクル耐久性がよく、高エネルギー密度の電池システムを製造できる点で優れている。

【0115】

また、本発明の充放電前処理を施す際の温度は、本発明の作用効果を損なわない範囲内であれば、任意に設定することができる。具体的には、室温下で行ってもよいし、室温より高い温度で行ってもよいし、室温より低い温度で行ってもよい。経済性の観点からは、特段の加熱冷却を要しない室温下で行うのが望ましい。

【0116】

また、より大きな容量を発現でき、なおかつ短時間の充放電前処理によりサイクル耐久性が向上し得る点からは、室温より高い温度で行うのが望ましい。この際の充放電前処理を施す際の温度としては、室温より高い温度であればよいが、35℃以上80℃以下が好ましく、より好ましくは40～60℃の範囲である。なお、ここでいう室温は、特段の加熱冷却を行っていない状態での温度をいうものであるが、概ね15℃以上35℃未満といえる範囲である。ただし、上記範囲を外れる場合であっても、特段の加熱冷却を行っていない状態での温度であれば、室温下での実施ともいえる。

【0117】

本発明の充放電前処理を施す工程（時期）としては、上記したように、電池を構成した後の状態、具体的には図6に示すように電池を複数直列接続した電池システムの状態（構成）にて行うものである。これにより、該電池システム全体に同じ電流を流して、電池システム全体を一度に充放電前処理することができ、量産化に適した製造方法といえる。この電池システムに用いられる全電池及び全単電池のいずれも、正極と負極の面密度を均一にして容量を揃えてなるものが好適である。これは、正極と負極の面密度を均一にして、対向する正負極の面積を一定にすることで、参照電極を備えた電池の参照電極を基準にして正極電位を規制して処理すると、直列接続の他の電池にも全て同じ電流が流れる。そのため、全ての電池の正極を一度に同時に処理することができ、面密度の均一性が高く、電極面積が揃っていれば、この処理を直列接続の他の電池についても精度よく行なうことができる点で優れているためである。

【0118】

また、充放電前処理前の上記一般式： $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表される固溶体系の正極材料（主要正極活物質）の作製方法としては、特に制限されるものではなく、従来公知の作製方法を適宜利用して行うことができる。例えば、実施例に示すように、複合炭酸塩法を用い以下のように行うことができる。即ち、上記式中のM及びNに相当する金属元素の各硫酸金属塩、硝酸金属塩など、例えば、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン在所定量秤量し、これらの混合溶液を調製する。これにアンモニア水をpH7になるまで滴下して、さらに Na_2CO_3 溶液を滴下して、Ni-Co-Mnの複合炭酸塩（ただし、上記式中のM及びNの組み合わせにより当該M-Nの金属複合炭酸塩の種類は異なる）を沈殿させる。その後、吸引ろ過した後、水洗して、所定の温度、時間で（例えば、120℃にて5時間）乾燥する。これを所定の温度、時間で（例えば、500℃にて5時間）仮焼成する。これに小過剰の $LiOH \cdot H_2O$ を加えて、自動乳鉢で所定時間（例えば、30分間）混合する。このあと、所定の温度、時間で（例えば、900℃にて12時間）本焼成してから、液体窒素を用い急速冷却することで、充放電前処理前の上記一般式： $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表される固溶体系の正極材料を作製することができる。なお、最後の液体窒素を用いた急速冷却は、特に必要ないが、かかる処理を行うことで、固溶体状態が非常に綺麗なものを作製することができる点で有用な

10

20

30

40

50

処理操作と言えるものである。

【0119】

なお、充放電前処理前の上記一般式： $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表される固溶体系の正極材料（主要正極活物質）の同定は、後述する実施例で行ったような、X線回折（XRD）、誘導結合プラズマ（ICP）元素分析を用いて分析することができる。

【0120】

以上が、本発明の電池システムおよびその製造方法に関する説明である

[車両]

本発明の車両は、本発明の電池システムを搭載したことを特徴とするものである。本発明の高容量正極を用いた高エネルギー密度の電池を複数接続した電池システムを搭載することで、EV走行距離の長いプラグインハイブリッド電気自動車や、一充電走行距離の長い電気自動車を構成できる。言い換えれば、本発明の電池システムは、電動車両の駆動用電源として用いられる。本発明の電池システムを電動車両に用いることにより高寿命で信頼性の高い自動車となるからである。かかる車両としては、例えば、自動車ならばハイブリッド車、燃料電池車、電気自動車（いずれも乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車などの四輪車ほか、バイクなどの二輪車や三輪車を含む）等が挙げられる。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、他の車両、例えば、電車などの移動体の各種電源であっても適用は可能であるし、無停電電源装置などの載置用電源として利用することも可能である。

【0121】

図8は、本発明の電池システムを搭載した車両の概念図である。

【0122】

図8に示したように、電池システム300を電気自動車400のような車両に搭載するには、電気自動車400の車体中央部の座席下に搭載する。座席下に搭載すれば、車内空間およびトランクルームを広く取ることができるからである。なお、電池システム300を搭載する場所は、座席下に限らず、後部トランクルームの下部でもよいし、車両前方のエンジンルームでも良い。以上のような電池システム300を用いた電気自動車400は高い耐久性を有し、長期間使用しても十分な出力を提供しうる。さらに、燃費、走行性能に優れた電気自動車、ハイブリッド自動車を提供できる。本発明の電池システムを搭載した車両としては、図8に示すような電気自動車のほか、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車などに幅広く適用できるものである。

【0123】

[電池の製造方法]

次に、本発明の電池システムに用いることのできる電池の製造方法としては、上記した固溶体系の正極材料を用いてなる以外は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法を適用して作製することができる。

【0124】

よって、以下では、従来公知の方法を適用した本発明の電池システムに用いることのできる電池の製造方法につき簡単に説明する。ただし、電池の製造方法は、これらに何ら制限されるものでない。

【0125】

電解質が電解液の電池の作製は、正極及び負極の形成材料をスラリー化して作製した正極と負極から、少し負極を大きくして切り出し、それぞれを所定の温度（例えば、90）の真空乾燥機にて1日乾燥して用いる。正極と負極の間に、所定の厚さのセパレータ（例えば、25 μ m厚のポリプロピレンの多孔質膜等）を介して最外側が負極になるようにして正極と負極を交互に積層して、各正極と負極を束ねてリードを溶接して、発電要素を形成する。この発電要素に正負極のリードを取り出した構造にて、アルミニウムのラミネートフィルムバックに収めて、注液機により電解液を注液して、減圧下シールをして電池とする。第3電極を備えた電池では、電池を構成する複数の単電池（単セル）のうちの任

10

20

30

40

50

意の1つ(以上)の単電池に用いる正極と負極の間に、所定の厚さのセパレータ2枚(例えば、12.5 μm厚のポリプロピレンの多孔質膜等)を用いる。この2枚のセパレータの間に第3電極が接続された第3電極端子リードを挟み込む。あとは、上記と同様にして、セパレータを介して最外側が負極になるようにして正極と負極を交互に積層する。各正極と負極を束ねてリードを溶接し、第3電極が接続されていない第3電極端子リードの他端に第3電極タブを溶接して、発電要素を形成する。この発電要素に正負極のリード及び第3電極タブを取り出した構造にて、アルミニウムのラミネートフィルムバックに収めて、注液機により電解液を注液して、減圧下シールをして第3電極を備えた電池とする。

【0126】

上記電解液を注液する場合には、封止部の一部を熱融着(接合)せずに適当なクリップなどで密封しておき、充放電前処理で発生したガスをクリップを外して当該未封止部よりガス抜きした後、当該未封止部を減圧下熱融着(接合)するようにしてもよい。

10

【0127】

電解質が電解液の電池の他、電解質がゲルの電池、全固体ポリマーの電池、及びここで挙げた電解質を用いた双極電池の作製は、公知になった我々の技術により実施できるのでここでは省略する。

【0128】

次に、本発明の構成要件(技術範囲)を満足するか否かを、製造履歴によらずに判定する基準について説明する。

【0129】

20

(1)本発明の構成は、次の2つの発明(即ち、リチウムイオン電池システムの発明(第1の発明)と、このリチウムイオン電池システムの製造方法の発明(第2の発明))である。

【0130】

第1の発明：電池を複数直列接続した電池システムにおいて、少なくとも1つの電池が正極と負極から電子的に絶縁された第3電極を備え、この第3電極を参照電極として、正極の電位を規制した電池の充放電前処理をしてなることを特徴とするものである。

【0131】

ここで、上記電池システムを構成する電池は、主要正極活物質が一般式： $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ で表されるリチウムイオン電池である。上記一般式中の x は、 $0 < x < 1$ を満たす数であり、 M は、平均酸化状態が $3+$ である1種類以上の遷移金属であり、 N は、平均酸化状態が $4+$ である1種類以上の遷移金属である。

30

【0132】

また、上記正極の電位を規制した電池の充放電前処理とは、上記第3電極を備えた電池の正極が所定の電位を超えないようにして、直列接続されたりチウムイオン電池システム全体に同じ電流を流して充放電前処理をすることをいう。

【0133】

第2の発明：第1の発明のリチウムイオン電池システムの製造方法である。

【0134】

ここで、第1の発明の充放電前処理が第3電極を参照電極として用いて、リチウム金属参照電極に対しての最高の電位が、 $3.9V$ 以上 $4.6V$ 以下となる条件下で充放電を1~30サイクル行う電池の充放電前処理であることを特徴とする。

40

【0135】

(2)本発明の構成要件(技術範囲)を満足するか否かの判定基準(後述する実施例2と比較例2を対比参照のこと)

(i)本発明の構成要件(技術範囲)を満足すると考えられる電池システムを準備(入手)して、放電状態にして電池システムを解体し、電池システム内部の電池を更に解体して正極を取り出し、リチウム金属を対極とした電池を構成する。なお、機器に搭載される電池は、電池構成後単電池の段階で数回の初期充放電、図5の小型の電池システム250(モジュール電池)、電池システム300(組電池)に構成されてから、更に機器に搭

50

載されてからの初期充放電検査をへて市場へ出回ることもある。従って、準備（入手）できる電池システムの電池は、電池構成後5～50回程度充放電試験を経たものと考えられる。

【0136】

(ii)そこで、解体した電池から取り出した正極を用いて構成した電池について、室温で、電圧範囲2.0V～4.8Vにて定電流充放電試験を行う。

【0137】

(iii)得られたデータから電気量(Q)の電位微分(dQ/dE)を計算して電位(E)に対してプロットする。

【0138】

本発明に従って充放電前処理を施した場合と、施さない場合について比較したのが、図9(50サイクル後)である。図9では、本発明の充放電前処理を施した場合のデータをプロットして表したdQ/dE曲線を“前処理あり”としている。一方、本発明の充放電前処理を施さない場合のデータをプロットして表したdQ/dE曲線を“前処理無し”としている。

【0139】

図9より、3.0V～3.3V領域での波形の比較をすると、本発明の充放電前処理を施した正極材料は、3.2Vに特徴的なピークを示す。他方、本発明の充放電前処理を施していないものはこのピークがない。

【0140】

このピークの有無により本発明の構成要件(技術範囲)を満足しているか否かを判定できる。また、もし電池システムが50サイクルに至らない充放電サイクルで出荷されていても、いくつかの電池を取り出して、それぞれ10サイクル、20サイクル、30サイクル、40サイクルの充放電を行なって、同様な電池解体検査を行えば、同様の判定基準(3.2Vの特徴的なピークの有無)にて本発明の構成要件(技術範囲)を満足しているか否かを判定できる。

【0141】

なお、図6に示すように、第3電極を備えた電池がそのまま電池システムに用いられれば、本発明の構成要件(技術範囲)を満足している蓋然性が極めて高いといえるが、前述の通り、充放電前処理後に意図的に第3電極を備えた電池を取り除いて、電池システムを構築しているような場合に、上記判定基準は有効である。

【0142】

(3)本発明の酸化前処理の物理的意味について

本発明の充放電前処理により、正極材料($xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$)の高電位領域での充放電サイクル特性が顕著に改善されるが、このメカニズムについては次のように考えている。この材料は $LiCoO_2$ のような層状構造であるが、遷移金属層にも Li^+ を含む。高容量を発現させるため高電位領域まで充電すると、 Li^+ 層の Li^+ のみならずこの遷移金属層の Li^+ と結晶骨格の酸素が放出され、結晶内部で大きなイオンの移動(再配列)が起こると考えられる。本発明の充放電前処理をしないと、この急激に起こるイオンの再配列の際に、劣化が進行してしまうと考えられる。劣化のメカニズムとしては、従来の層状 $LiMnO_2$ でそうであったように、結晶内の小さな領域で充放電で層状構造からスピネル構造へ変化してしまうことにより劣化してしまうと考えられる。

【0143】

高電位にて溶媒の酸化分解によって発生する可能性のある H^+ による Li^+ のイオン交換は、この急激なイオンの再配列のさいに結晶表面が開いたり、欠陥ができて起こりやすくなり、さらにこれが劣化を加速しうる。

【0144】

これに対して、本発明の充放電前処理により、上記の結晶内部でのイオンの再配列が徐々に進行するため、初期の層構造を大きく乱すことなく、安定な層状構造へ到達するためサイクル耐久性が改善されると考えられる。安定な層状構造の候補としては、相対的によ

10

20

30

40

50

り欠陥の少ない結晶構造や、ごくわずかの Ni^{2+} が結晶内のリチウム層に入ってピラーとして機能しているものや、ごくわずかのナノ結晶がこのピラーの役目をしているものなどが考えられる。

【実施例】

【0145】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

【0146】

実施例1及び比較例1

1. 固溶体系正極材料 (= 正極活物質) の合成

試料 (固溶体系正極材料) の合成は、複合炭酸塩法を用い以下のように行った。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンをも所定量秤量し、これらの混合溶液を調製して、これにアンモニア水をpH7になるまで滴下して、さらに Na_2CO_3 溶液を滴下してNi-Co-Mnの複合炭酸塩を沈殿させた。 Na_2CO_3 溶液を滴下している間、アンモニア水でpH7を保持した。その後、吸引ろ過し、水洗して、120℃にて5時間乾燥した。これを500℃にて5時間仮焼成した。これに小過剰の $LiOH \cdot H_2O$ を加えて、自動乳鉢で30分間混合した。このあと900℃にて12時間本焼成してから、液体窒素を用い急速冷却した。

10

【0147】

上記により合成された試料 ($Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$) を、XRDとICPによって同定した。XRDの結果だけでなく、ICPによる元素分析によっても同定された。合成された試料は、空間群

20

【0148】

【数1】

R3M

【0149】

に帰属でき、 $20 \sim 23^\circ$ に超格子構造を示す回折線が現れていた。また、組成は表1に示したものになっていた。なお、表1の試料の下段の組成式 (上記一般式: $xLiMO_2 \cdot (1-x)Li_2NO_3$ の表記) の係数に、換算係数を掛けると表1の上段の組成式の表記になる。即ち、表1の試料の上段の組成式の表記は、全てが層状の $LiMO_2$ (M: 平均酸化状態が3+である1種類以上の遷移金属) とみなした場合の表記である。なお、以下の説明において、試料の表記は、表1の試料の上段の組成式の表記を用いているものもある。

30

【0150】

2. 電極と電池の作製

負極活物質には平均粒子径 $21 \mu m$ のハードカーボンを用いた。ハードカーボンの充放電曲線は、リチウム電位に近い部分に約 $200 mAh/g$ の容量があり、そこから1V付近までの間に勾配を持った約 $200 mAh/g$ の容量があり (図10参照)、最初の充放電時には $100 mAh/g$ の不可逆容量がある。このため、電池を組んでから充電したのでは、充電とともに負極の電位が変化してしまい通常の方法では電位を規制しての充放電前処理はできない。バインダには、PVdFを用い、導電助材としてアセチレンブラックを用いた。正極集電体には、厚さ $20 \mu m$ のアルミニウム箔を用い、負極集電体には厚さ $15 \mu m$ の銅箔を用いた。電解液としては、 $1M LiPF_6$ 、EC:DEC (3:7 vol%) (ここで、ECはエチレンカーボネー、DECはジエチルカーボネートである。)を用いた。

40

【0151】

ハードカーボン負極の作製では、活物質とPVdFの質量比を91:9とした。ホモジナイザーの容器に、活物質とPVdFと適量のNMPを加えてよく攪拌・混合してスラリーを調製した。このスラリーをダイコーターを用いて、銅箔 (負極集電体) 上に塗布して乾燥した。下記に示す正極と同様に銅箔 (負極集電体) の両面に負極活物質層を形成し

50

て、プレスをかけて、負極活物質層部分が55mm×105mmになるように、しかも負極活物質層がないリード部分を残して切り出した。負極活物質層(片面)の厚さは、出来上り時点で、80μmであった。

【0152】

正極の作製は、電極組成比(質量比)が、活物質(上記試料の固溶体系正極材料を用いた):アセチレンブラック:P V d F = 86:7:7になるようにして、これに適量のNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を加えてホモジナイザーにてよく攪拌・混合した。その後、ダイコーターを用いてこのスラリーをアルミニウム箔(正極集電体)に一定量塗布して乾燥した。このようにしてアルミニウム箔(正極集電体)の両面に正極活物質層を形成して、ロールプレスにてプレスをかけて、正極活物質層部分が50mm×100mmになるように、しかも正極活物質層がないリード部分を残して切り出した。単面積あたりの活物質量は、ハードカーボン負極の活物質面密度に対して可逆容量で0.9になるよう塗工を繰り返して調節した。かかる調節により、正極及び負極がそれぞれ容量ばらつきが小さな電極(均一な電極)が得られ、電極の面密度のばらつきは、5%以内におさまっていた。ここで、電極の面密度の求め方:単位面積当たりの電極層の質量を求め、それに電極組成物中のハードカーボン(負極活物質)又は正極活物質の質量比を乗じて見当をつけ、実際に測定して求めた。正極活物質層(片面)の厚さは、出来上り時点で、72μmであった。

【0153】

上記で切り出した正極と負極それぞれを90の真空乾燥機にて1日乾燥して用いた。正極と負極の間に、厚さ25μmのポリプロピレン製の多孔質膜2枚を介して最外側が負極になるようにして5枚の正極を6枚の負極を交互に積層して、各正極と負極を束ねてリードを溶接して、この発電要素(積層体)から正極及び負極のリードを介して接続されたアルミニウム製の正極タブ及びニッケル製の負極タブを取り出した構造にて、アルミニウムのラミネートフィルムバックに収めて、注液機により電解液を注液して、減圧下シールをして電池とした。なお、この時点でのシールは仮のシールであり、充放電後開封して再度シールできる構造とした。

【0154】

また、正極、負極の他に第3電極を有する電池の作製は次のように行なった。この電池の模式図を図4Bに示し、第3電極の挿入構造を図3に示す。負極用のニッケルタブ(第3電極タブ27)に直径20μmのニッケル線(第3電極端子リード26)を溶接して取り付け、この先端に極少量のリチウム(第3電極25)を貼り付けて、その部分が正極12と負極13の間にくるようにして2枚のセパレータ13の間に挿入して、このニッケルタブ(第3電極タブ27)を電極タブ(正極及び負極タブ58、59)と同様にシールフィルムを用いて熱融着した。このシールフィルムは、タブに巻きつけて、それをラミネートフィルム22(52)で挟み熱融着して封止するためのものである。

【0155】

3. リチウムイオン電池システムの作製

上記の第3電極を含まない電池を直列に接続して、更に、第3電極を含む電池一つを直列接続に加えて、合計24個の電池を直列接続したリチウムイオン電池システムを作製し、実施例1のリチウムイオン電池システムとした(図6参照)。また、比較のため第3電極を含まない電池のみを用いて合計24個の電池を直列接続したリチウムイオン電池システムを作製し、比較例1のリチウムイオン電池システムとした。

【0156】

実施例1のリチウムイオン電池システムの正極の充放電前処理をつぎのように行なった。この電池システムを充放電装置に接続して、更に第3電極を有する電池の第3電極に対する正極の電位を計測できるようにして、この電位差が4.5Vとなるまで電流値0.1Aにて定電流充電してから、この電位差が2Vとなるまで定電流放電を行ない、これを5回繰り返した。更にこの電位差を4.5Vから4.6V、4.7V、更に4.8Vに変えて同様にして充放電を(各電位差ごとに)各2回づつ行なった。各電池を放電状態にてド

10

20

30

40

50

ライルーム内で開封して、ガス抜きのために再度減圧シールしてリチウムイオン電池システムとした。

【0157】

他方、比較例1のリチウムイオン電池システムについては、1.5V～4.8Vの間で0.1Aの電流にて2回充放電を繰り返したあと、各電池を開封して同様に減圧シールしてリチウムイオン電池システムとした。比較例1では、2回充放電に際し、直列接続の24個の電池のうちの最初の1個が最高電圧4.8Vとなるまで充電して、直列接続の24個の電池のうちの最初の1個が最低電圧1.5Vとなるまで放電した（以下のリチウムイオン電池システムの評価も、同様にした）。また、比較例1は、ハードカーボン対極の電池の電圧なので、電池としての容量を十分活用できるように1.5V～4.8Vの間で充放電を行った。

10

【0158】

4. リチウムイオン電池システムの評価

リチウムイオン電池システムの評価は、各電池の電圧を検出できるようにして、直列接続の電池の最高電圧が4.7Vとなるまで充電して、直列接続の電池の最低電圧が1.5Vとなるまで放電する方法で、定電流0.2Aにて30回の充放電を行った。30回後のそれぞれのリチウムイオン電池システムの放電容量を表1に「30サイクル目の容量(Ah)」として示した。充放電前処理では、定電流0.1Aとし、電池システムの評価では、定電流0.2Aと電流値として、充放電前処理では処理（＝結晶構造の大幅な変化を最初から引き起こすことなく、構成元素のより安定配置、安定構造への穏やかな移行）がマイルドに、より確実に行なわれるように小さい電流レートで行なっている。

20

【0159】

【表1】

電池システム	正極活物質(固溶体系正極材料質)	負極活物質	第3電極	30サイクル目の容量(Ah)	換算係数
実施例1	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ 、即ち $0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3] \cdot 0.5[\text{LiNi}_{0.4175}\text{Co}_{0.165}\text{Mn}_{0.4175}\text{O}_2]$	ハードカーボン	有	2.2	0.8
比較例1	同上	ハードカーボン	無	1.6	0.8

30

【0160】

表1からわかるように、本発明によれば、直列接続の固溶体系正極を活物質に用いたりリチウムイオン電池システムに第3電極を含む電池を組み入れた構成とすることで、固溶体系正極の高耐久化に必要な充放電前処理を電池システムのすべての電池に同時に施すことができる。そのため、高容量でしかもサイクル耐久性に優れたリチウムイオン電池システムを能率的に大量供給することが可能になることが確認できた。

【0161】

実施例2及び比較例2

実施例2及び比較例2共に、実施例1及び比較例1の上記「3. リチウムイオン電池システムの作製」まで同様に実施し、上記「4. リチウムイオン電池システムの評価」において、各電池の電圧を検出できるようにして、直列接続の電池の最高電圧が4.8Vとなるまで充電して、直列接続の電池の最低電圧が2.0Vとなるまで放電する方法で、定電流0.2Aにて50回の充放電を行った。

40

【0162】

得られた充放電データからパソコンソフト：Origin 6.0 professionalを用いて容量の電位微分を算出し、充放電前処理を実施した電池（実施例2）のデータと実施していない電池（比較例2）の結果を合わせて図9に示した。

【0163】

図9に示す50サイクル後のdQ/dE曲線からは、比較例2の充放電前処理を施していない電池（処理無し）では約3.1Vのピークが明瞭に現れ、実施例2の充放電前処理

50

を施した電池（前処理あり）では3.2Vのピークが強く現れる傾向を示した。この結果は充放電前処理を施していない電池と充放電前処理を施した電池との間での構造変化が異なることを示唆している（明細書中の「本発明の充放電前処理の物理的意味について」の項を参照のこと）。

【図面の簡単な説明】

【0164】

【図1】本発明のリチウムイオン電池の代表的な一実施形態である積層型の扁平な非双極型リチウムイオン二次電池の概要を模式的に表した断面概略図である。

【図2】本発明のリチウムイオン電池の代表的な他の一実施形態である積層型の扁平な双極型リチウムイオン二次電池の概要を模式的に表した断面概略図である。

【図3】正極と負極から電子的に絶縁された第3電極を備えてなる非双極型リチウムイオン二次電池の第3電極を設置の様子を模式的に表わした概略部分断面図である。

【図4A】本発明に係るリチウムイオン電池の代表的な実施形態である積層型の扁平なりチウムイオン二次電池の外観を模式的に表した斜視図である。

【図4B】本発明の電池システムに用いられる、正極と負極から電子的に絶縁された第3電極を備えてなる代表的な実施形態である積層型の扁平な非双極型あるいは双極型のリチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

【図5】本発明の電池システムの代表的な実施形態を模式的に表した外観図であって、図5Aは電池システムの平面図であり、図5Bは電池システムの正面図であり、図5Cは電池システムの側面図である。

【図6】図5に示す電池システムを構成する小型の電池システム内部の構成の様子を模式的に表した概略面である。

【図7】 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ の充放電曲線を示す図面であって、第1回目（1st）、第2回目（2nd）及び第5回目（5th）の各充放電曲線を示した図面である。

【図8】本発明の電池システムを搭載した車両の概念図である。

【図9】実施例2及び比較例2の電極による定電流充放電試験により、得られた充放電データからパソコンソフトを用いて容量の電位微分を算出し、充放電前処理を実施したセルのデータと実施していないセルの結果をそれぞれ表したdQ/dE曲線を示した図面である。

【図10】ハードカーボンの充電曲線を示す図面である。

【符号の説明】

【0165】

- 10 非双極型リチウムイオン二次電池、
- 10a 第3電極を備えた非双極型リチウムイオン二次電池、
- 11 正極集電体、
- 11a 最外層正極集電体、
- 12、32 正極（正極活物質層）、
- 13、35 電解質層、
- 14 負極集電体、
- 15、33 負極（負極活物質層）、
- 16、36 単電池層（＝電池単位ないし単セル）、
- 17、37、57 発電要素、
- 18、38、58 正極タブ、
- 19、39、59 負極タブ、
- 20、40 正極端子リード、
- 21、41 負極端子リード、
- 22、42、52 電池外装材（たとえばラミネートフィルム）、
- 23 ラミネートシートを熱融着した封止部、
- 25 第3電極、

10

20

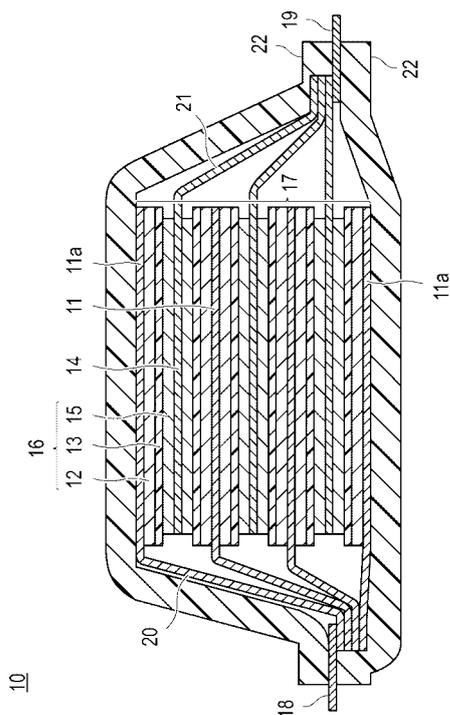
30

40

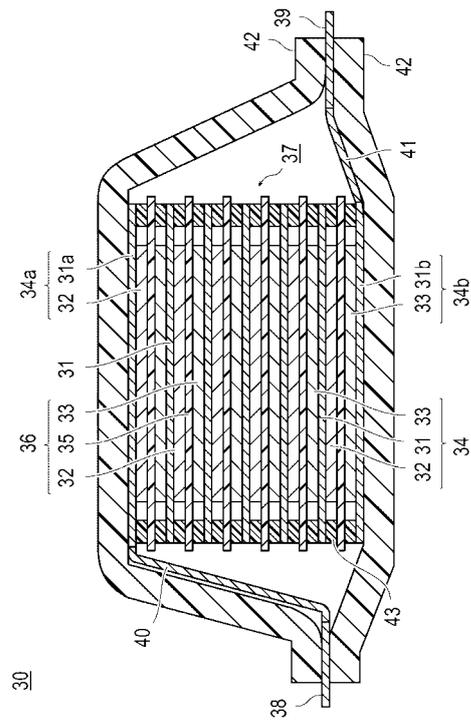
50

- 2 6 第3電極端子リード、
- 2 7 第3電極タブ、
- 3 0 双極型リチウムイオン二次電池、
- 3 1 集電体、
- 3 1 a 正極側の最外層集電体、
- 3 1 b 負極側の最外層集電体、
- 3 4 双極型電極、
- 3 4 a、3 4 b 最外層に位置する電極、
- 4 3 シール部（絶縁層）、
- 5 0 リチウムイオン二次電池、
- 5 0 a 第3電極を備えたりチウムイオン二次電池、
- 2 5 0 小型の組電池（モジュール電池）、
- 3 0 0 組電池、
- 3 1 0 接統治具、
- 4 0 0 電気自動車。

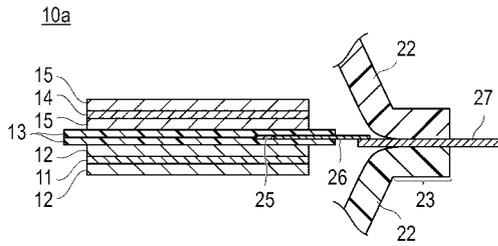
【図1】



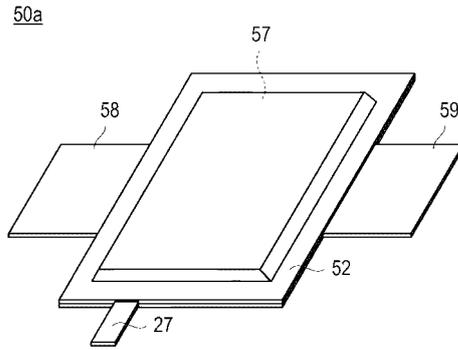
【図2】



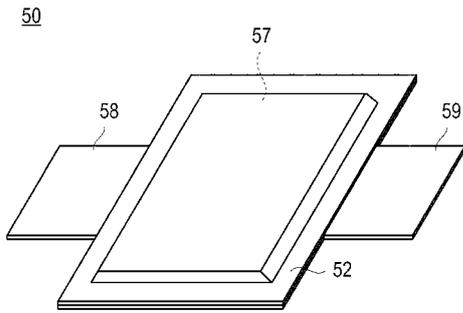
【図3】



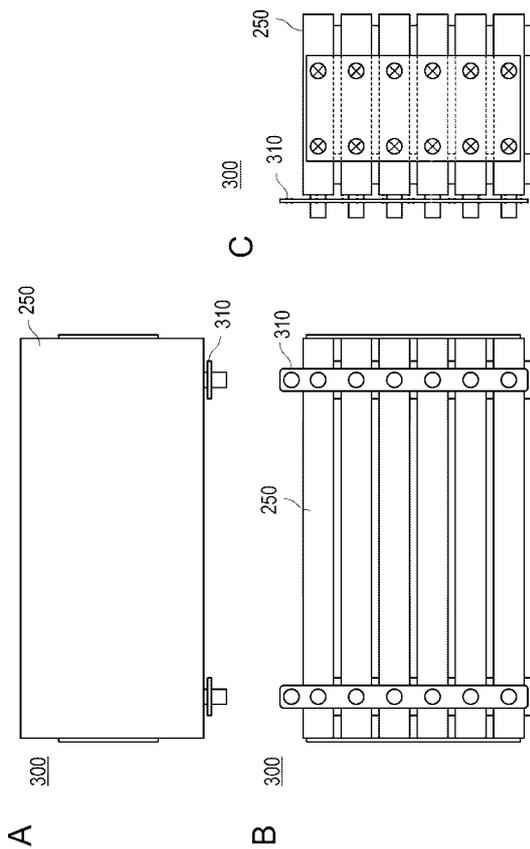
【図4B】



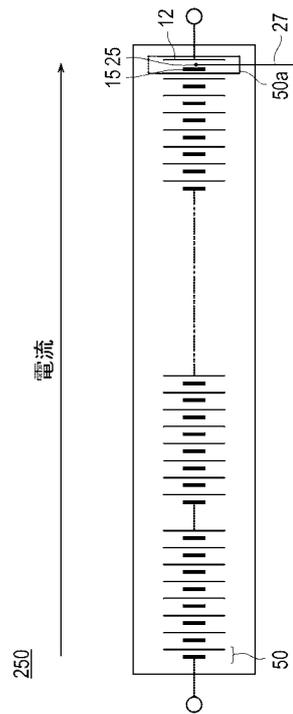
【図4A】



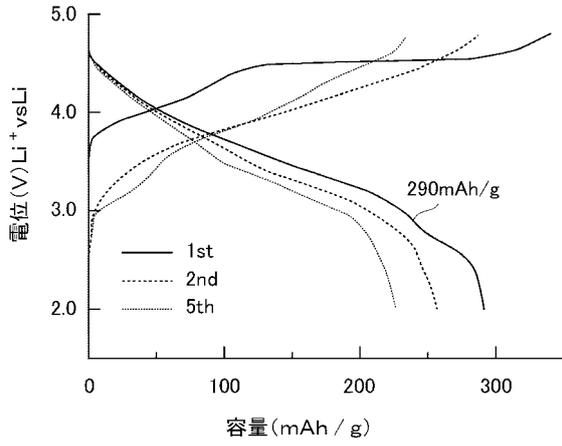
【図5】



【図6】

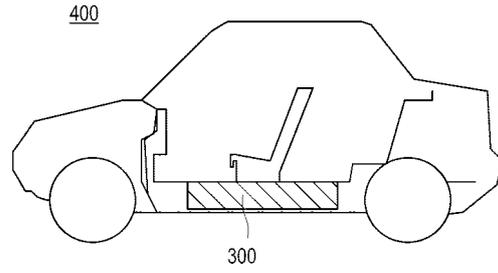


【 図 7 】

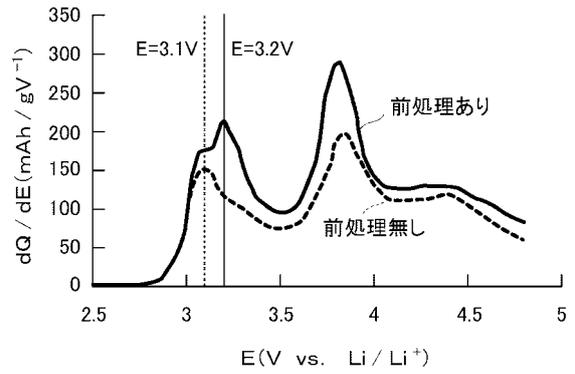


$\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ の充放電曲線

【 図 8 】

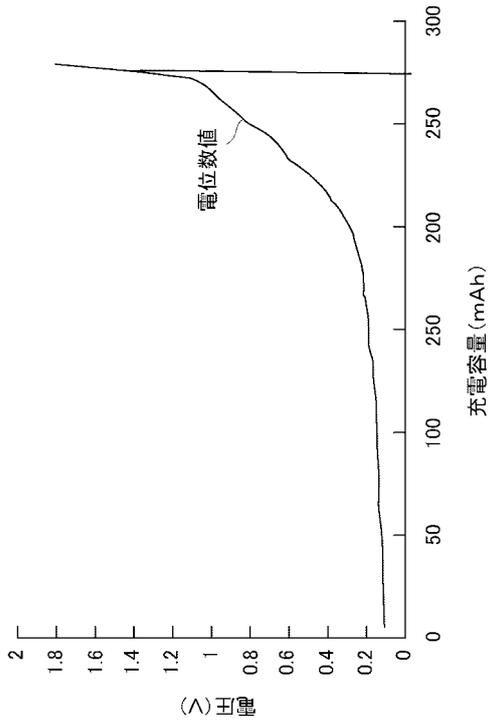


【 図 9 】



50サイクル後の dQ/dE - E 曲線

【 図 10 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/44 (2006.01) H 0 1 M 10/44 A

(56) 参考文献 特表 2 0 0 7 - 5 0 3 1 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 3 0 5 4 7 5 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 2 5 9 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 9 1 0 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 7 0 2 0 1 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 M 2 / 1 0、4 / 0 0 - 4 / 6 2、1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7、1 0 / 4 2 - 1
0 / 4 8