

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/077781

発行日 平成26年5月22日 (2014. 5. 22)

(43) 国際公開日 平成24年6月14日 (2012. 6. 14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052	5 H O 2 9
HO 1 M 4/48 (2010. 01)	HO 1 M 4/48	5 H O 5 0
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/587 (2010. 01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

出願番号 特願2012-547921 (P2012-547921)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2011/078539  
 (22) 国際出願日 平成23年12月9日 (2011. 12. 9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-274753 (P2010-274753)  
 (32) 優先日 平成22年12月9日 (2010. 12. 9)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

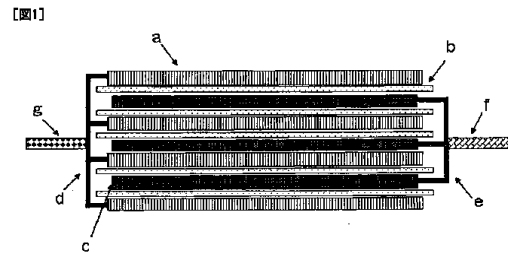
(71) 出願人 000004237  
 日本電気株式会社  
 東京都港区芝五丁目7番1号  
 (74) 代理人 100123788  
 弁理士 官崎 昭夫  
 (74) 代理人 100106138  
 弁理士 石橋 政幸  
 (74) 代理人 100127454  
 弁理士 緒方 雅昭  
 (72) 発明者 沼田 達治  
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内  
 (72) 発明者 高橋 浩雄  
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池、ならびにそれに用いる正極および負極

(57) 【要約】

エネルギー密度の高い非水電解液二次電池、並びにこれに用いる正極及び負極を提供する。正極と負極とを具備する非水電解液二次電池であって、前記負極は、金属Liを対極として充放電させた場合の初回充放電効率が75%以下である負極活物質を含み、前記正極は、 $AxMeOy$  (AはNaおよびKから選ばれた1種又は2種であり、MeはNiおよびCuから選ばれた1種又は2種であり、 $1.9 < x < 2.1$ 、 $1.9 < y < 2.1$ を満たす。)で表される金属酸化物(X)を含む。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極と負極とを具備する非水電解液二次電池であって、  
前記負極は、金属  $Li$  を対極として充放電させた場合の初回充放電効率が 75% 以下である負極活物質を含み、

前記正極は、 $AxMeOy$  ( $A$  は  $Na$  および  $K$  から選ばれた 1 種又は 2 種であり、 $Me$  は  $Ni$  および  $Cu$  から選ばれた 1 種又は 2 種であり、 $1.9 \leq x \leq 2.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$  を満たす。) で表される金属酸化物 ( $X$ ) を含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【請求項 2】

前記負極は、前記負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物 ( $a$ ) を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 3】

前記金属酸化物 ( $a$ ) が、酸化シリコンであることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 4】

前記負極は、前記負極活物質として、リチウムと合金可能な金属 ( $b$ ) を含むことを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 5】

前記金属 ( $b$ ) が、シリコンであることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 6】

前記負極は、前記負極活物質として、炭素材料 ( $c$ ) を含むことを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 7】

前記金属酸化物 ( $X$ ) が、 $Na_2NiO_2$  であることを特徴とする請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 8】

前記正極は正極活物質 ( $Z$ ) を含み、前記正極中の前記金属酸化物 ( $X$ ) の含有率は、前記正極活物質 ( $Z$ ) と前記金属酸化物 ( $X$ ) の合計に対して 2 ~ 20 重量%であることを特徴とする請求項 7 に記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 9】

前記金属酸化物 ( $X$ ) が、 $Na_2CuO_2$  であることを特徴とする請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 10】

前記正極は正極活物質 ( $Z$ ) を含み、前記正極中の前記金属酸化物 ( $X$ ) の含有率は、前記正極活物質 ( $Z$ ) と前記金属酸化物 ( $X$ ) の合計に対して 2 ~ 15 重量%であることを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 11】

前記金属酸化物 ( $X$ ) が、 $K_2NiO_2$  であることを特徴とする請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 12】

前記正極は正極活物質 ( $Z$ ) を含み、前記正極中の前記金属酸化物 ( $X$ ) の含有率は、前記正極活物質 ( $Z$ ) と前記金属酸化物 ( $X$ ) の合計に対して 2 ~ 10 重量%であることを特徴とする請求項 11 に記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 13】

前記金属酸化物 ( $X$ ) が、 $K_2CuO_2$  であることを特徴とする請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 14】

前記正極は正極活物質 ( $Z$ ) を含み、前記正極中の前記金属酸化物 ( $X$ ) の含有率は、

10

20

30

40

50

前記正極活物質（Z）と前記金属酸化物（X）の合計に対して2～20重量%であることを特徴とする請求項13に記載の非水電解液二次電池。

【請求項15】

$AxMeOy$ （AはNaおよびKから選ばれた1種又は2種であり、MeはNiおよびCuから選ばれた1種又は2種であり、 $1.9 \leq x \leq 2.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ を満たす。）で表される金属酸化物（X）を含むことを特徴とする非水電解液二次電池用正極。

【請求項16】

前記金属酸化物（X）が、 $Na_2NiO_2$ であることを特徴とする請求項15に記載の非水電解液二次電池用正極。

【請求項17】

正極活物質（Z）を含み、前記正極中の前記金属酸化物（X）の含有率は、前記正極活物質（Z）と前記金属酸化物（X）の合計に対して2～20重量%であることを特徴とする請求項16に記載の非水電解液二次電池用正極。

【請求項18】

前記金属酸化物（X）が、 $Na_2CuO_2$ であることを特徴とする請求項15に記載の非水電解液二次電池用正極。

【請求項19】

正極活物質（Z）を含み、前記正極中の前記金属酸化物（X）の含有率は、前記正極活物質（Z）と前記金属酸化物（X）の合計に対して2～15重量%であることを特徴とする請求項18に記載の非水電解液二次電池用正極。

【請求項20】

前記金属酸化物（X）が、 $K_2NiO_2$ であることを特徴とする請求項15に記載の非水電解液二次電池用正極。

【請求項21】

正極活物質（Z）を含み、前記正極中の前記金属酸化物（X）の含有率は、前記正極活物質（Z）と前記金属酸化物（X）の合計に対して2～10重量%であることを特徴とする請求項20に記載の非水電解液二次電池用正極。

【請求項22】

前記金属酸化物（X）が、 $K_2CuO_2$ であることを特徴とする請求項15に記載の非水電解液二次電池用正極。

【請求項23】

正極活物質（Z）を含み、前記正極中の前記金属酸化物（X）の含有率は、前記正極活物質（Z）と前記金属酸化物（X）の合計に対して2～20重量%であることを特徴とする請求項22に記載の非水電解液二次電池用正極。

【請求項24】

金属Liを対極として充放電させた場合の初回充放電効率が75%以下である負極活物質を含む非水電解液二次電池用負極であって、

$AxMeOy$ （AはNaおよびKから選ばれた1種又は2種であり、MeはNiおよびCuから選ばれた1種又は2種であり、 $1.9 \leq x \leq 2.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ を満たす。）で表される金属酸化物（X）を含む正極を対極にして充電を行うことで得られることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

【請求項25】

前記負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物（a）を含むことを特徴とする請求項24に記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項26】

前記金属酸化物（a）が、酸化シリコンであることを特徴とする請求項25に記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項27】

前記負極活物質として、リチウムと合金可能な金属（b）を含むことを特徴とする請求項25または26に記載の非水電解液二次電池用負極。

10

20

30

40

50

## 【請求項 28】

前記金属 (b) が、シリコンであることを特徴とする請求項 27 に記載の非水電解液二次電池用負極。

## 【請求項 29】

前記負極活物質として、炭素材料 (c) を含むことを特徴とする請求項 25 ~ 28 のいずれかに記載の非水電解液二次電池用負極。

## 【請求項 30】

前記金属酸化物 (X) が、 $\text{Na}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CuO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{NiO}_2$  および  $\text{K}_2\text{CuO}_2$  からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を含むことを特徴とする請求項 25 ~ 29 のいずれかに記載の非水電解液二次電池用負極。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解液二次電池、ならびにそれに用いる正極および負極に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車などの急速な市場拡大に伴い、高エネルギー密度の二次電池が求められている。高エネルギー密度の二次電池を得る手段として、容量の大きな負極材料を用いる方法や、安定性に優れた非水電解液を使用する方法などが挙げられる。

20

## 【0003】

特許文献 1 には、ケイ素の酸化物またはケイ酸塩を二次電池の負極活物質に利用することが開示されている。特許文献 2 には、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料粒子、リチウムと合金可能な金属粒子、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る酸化物粒子を含む活物質層を備えた二次電池用負極が開示されている。特許文献 3 には、ケイ素の微結晶がケイ素化合物に分散した構造を有する粒子の表面を炭素でコーティングした二次電池用負極材料が開示されている。

## 【0004】

しかし、ケイ素の酸化物や、ケイ素とケイ素酸化物の複合体を負極として用いる場合には、初回充電時に  $\text{Li-Si-O}$  化合物が形成され、正極から供給される  $\text{Li}$  の一部が可逆的な充放電反応に使用できなくなる。その結果、炭素より大幅に大きな容量を有する材料を負極に用いているにもかかわらず、二次電池としての高容量化は困難であった。

30

## 【0005】

上記の不可逆容量を補填するため、負極材料に予めリチウムを添加させておく方法が知られている。特許文献 4 には、正極と対向していない負極部にリチウムを貼り付ける方法により予めリチウムを存在させた非水電解液二次電池が記載されている。特許文献 5 には、負極が  $\text{SiO}_x$  ( $0.3 < x < 1.6$ ) にリチウムをブリドーピングした材料を含む非水系二次電池が記載されている。このように、初回充電時に負極活物質がリチウムと不可逆的に反応し、リチウムを吸蔵することにより生じる負極の不可逆容量に相当する量だけ予めリチウムを補填しておくことで、初回充放電後の電池容量の低下を抑制し、二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。

40

## 【0006】

一方で、現行の電池製造プロセスに変更を加えないで負極の不可逆容量を補填する手法として、 $\text{Li}$  リッチな化合物を正極に混合する方法も知られている。特許文献 6 には、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  を有する第 1 電極材料と、 $\text{LiTMO}_2$  ( $\text{TM} : \text{Ni}, \text{Co}$  および  $\text{Mn}$  から選択される遷移金属元素) を有する第 2 電極材料とによって構成される電極が記載されている。特許文献 7 には、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  のニッケルが他の元素に部分的に置換されたリチウムニッケル酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質が記載されている。特許文献 8 には、 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  を含むリチウム二次電池用正極が記載されている。

## 【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平6-325765号公報

【特許文献2】特開2003-123740号公報

【特許文献3】特開2004-47404号公報

【特許文献4】特開平7-192766号公報

【特許文献5】特開2009-76372号公報

【特許文献6】特表2000-502831号公報

【特許文献7】特表2006-514776号公報

【特許文献8】特表2008-532224号公報

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、負極材料に予めリチウムを添加させておく方法は、いずれも製造プロセスが煩雑で高コストであり、また負極材料へのリチウムドーパ量やドーパ速度の制御が困難であり、所望のセル設計は難しかった。また、電極にシワや切れが多発するなど、量産化には大きなハードルを有していた。また、Liリッチな化合物は合成が困難であり、吸湿性が高くハンドリング性が低いという問題もあり、Liリッチな化合物を正極に混合する方法も、量産化には大きなハードルを有していた。

【0009】

20

本発明は、エネルギー密度の高い非水電解液二次電池、ならびにそれに用いる正極および負極を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、正極と負極とを具備する非水電解液二次電池であって、前記負極は、金属Liを対極として充放電させた場合の初回充放電効率が75%以下である負極活物質を含み、前記正極は、 $AxMeOy$ （AはNaおよびKから選ばれた少なくとも1種であり、MeはNiおよびCuから選ばれた少なくとも1種であり、 $1.9 \leq x \leq 2.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ を満たす。）で表される金属酸化物（X）を含むことを特徴とする非水電解液二次電池である。

30

【0011】

本発明は、 $AxMeOy$ （AはNaおよびKから選ばれた少なくとも1種であり、MeはNiおよびCuから選ばれた少なくとも1種であり、 $1.9 \leq x \leq 2.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ を満たす。）で表される金属酸化物（X）を含むことを特徴とする非水電解液二次電池用正極である。

【0012】

本発明は、金属Liを対極として充放電させた場合の初回充放電効率が75%以下である負極活物質を含む非水電解液二次電池用負極であって、 $AxMeOy$ （AはNaおよびKから選ばれた少なくとも1種であり、MeはNiおよびCuから選ばれた少なくとも1種であり、 $1.9 \leq x \leq 2.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ を満たす。）で表される金属酸化物（X）を含む正極を対極にして充電を行うことで得られることを特徴とする非水電解液二次電池用負極である。

40

## 【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、エネルギー密度の高い非水電解液二次電池、ならびにそれに用いる正極および負極を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一例の模式的構成図を示す図である。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

以下、本発明について、詳細に説明する。

## 【0016】

本発明に係る二次電池は、例えば、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ている。

## 【0017】

## [1] 正極

正極は、 $AxMeOy$  (AはNaおよびKから選ばれた少なくとも1種であり、MeはNiおよびCuから選ばれた少なくとも1種であり、 $1.9 \leq x \leq 2.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ を満たす。)で表される金属酸化物(X)を含む。正極に含まれる金属酸化物(X)は、初回充電時にNaイオン及び/又はKイオン(これらをAイオンともいう。)を放出する。そのAイオンは、負極に移動し、例えば負極活物質として酸化シリコンを用いた場合には、その中の酸素と結合してA-Si-O化合物(酸化ケイ素A塩ともいう。)を形成する。そして、正極活物質に金属酸化物(X)が含有されない場合に、酸化ケイ素A塩のA塩に相当するリチウム量が可逆反応に関与できなくなるところ、負極活物質と不可逆反応を生じるリチウム量を低減できるとともに、正極の総重量も軽減できるため、二次電池の重量あたりエネルギー密度の向上に寄与できる。また、AイオンはLiイオンよりもイオン半径が大きいため、Liイオンの拡散性向上とLi-Si形成反応に伴う電極厚みの変化幅の低減効果もあり、二次電池のレート特性や充放電サイクル特性の改善にも寄与できる。

## 【0018】

$AxMeOy$ で表される金属酸化物(X)の具体例としては、 $Na_2NiO_2$ 、 $Na_2CuO_2$ 、 $K_2NiO_2$ 、 $K_2CuO_2$  が挙げられるが、MeとしてのNiやCuを固溶させたものでもよい。Aサイトが他のアルカリ金属またはアルカリ土類金属で少量置換されていてもよく、Meサイトが他の金属で少量置換されていてもよい。

## 【0019】

正極は、例えば、所定の正極活物質(Z)と金属酸化物(X)が正極用結着剤によって正極集電体を覆うように結着されてなる。正極活物質(Z)の具体例としては、 $LiMO_2$  (Mは、Ni、Co、Al、MnおよびFeから選ばれる少なくとも1種である。)、 $LiMn_2O_4$  (Mnの一部が、他の遷移金属、アルカリ金属またはアルカリ土類金属で置換されていてもよく、Oの一部がF、Cl等のハロゲンで置換されていてもよい。)、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$  等のリン酸リチウム(Oの一部がFで置換されていてもよい。)、 $Li_2[Mn, Fe]SiO_4$ 、 $Li_2MnO_3 - LiMO_2$  複合体(Mは上記と同じである。)、 $Li_2FeP_2O_7$  などが挙げられる。中でも、 $Li_{1-x}Ni_xCo_{1-x-y}Al_yO_2$  ( $1 \geq x \geq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.7 \leq x+y \leq 1$ 、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.3$ )または $Li_{1-x}Ni_xCo_{1-x-y}Mn_yO_2$  ( $1 \geq x \geq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.6 \leq x+y \leq 1$ 、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.4$ )が好ましい。正極活物質は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

## 【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-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-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン-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。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、正極活物質100質量部に対して、2~10質量部が好ましい。

## 【0021】

正極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウムまたはSUSが好ましく、アルミニウムがより好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられ

る。

【0022】

正極活物質を含む正極活物質層には、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、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子が挙げられる。

【0023】

[2] 負極

負極は、金属Liを対極として充放電させた場合の初回充放電効率が75%以下である負極活物質を含む。例えば、負極は、所定の負極活物質が負極用結着剤によって負極集電体を覆うように結着されてなる。負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物(a)を用いることができる。さらに、負極活物質として、リチウムと合金可能な金属(b)や炭素材料(c)をさらに用いることもできる。なお、負極は、前述した金属酸化物(X)を含む正極を対極にして充電を行うことで得られる。すなわち、例えば負極活物質として酸化シリコンを用いた場合には、負極中にはA-Si-O化合物が形成されている。

10

【0024】

金属酸化物(a)としては、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、またはこれらの複合物を用いることができる。特に、金属酸化物(a)として酸化シリコンを含むことが好ましい。これは、酸化シリコンは、比較的安定で他の化合物との反応を引き起こしにくいからである。また、金属酸化物(a)に、窒素、ホウ素およびイオウの中から選ばれる一種または二種以上の元素を、例えば0.1~5質量%添加することもできる。こうすることで、金属酸化物(a)の電気伝導性を向上させることができる。

20

【0025】

金属(b)としては、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La、またはこれらの2種以上の合金を用いることができる。特に、金属(b)としてシリコン(Si)を含むことが好ましい。また、金属(b)は、金属酸化物(a)を構成する金属元素と同一であることが好ましい。

【0026】

炭素材料(c)としては、黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、またはこれらの複合物を用いることができる。ここで、結晶性の高い黒鉛は、電気伝導性が高く、銅などの金属からなる負極集電体との接着性および電圧平坦性が優れている。一方、結晶性の低い非晶質炭素は、体積膨張が比較的小さいため、負極全体の体積膨張を緩和する効果が高く、かつ結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくい。

30

【0027】

金属酸化物(a)と金属(b)と炭素材料(c)とを複合した負極活物質は、例えば、特許文献3で開示されているような方法で作製することができる。すなわち、金属酸化物(a)をメタンガスなどの有機物ガスを含む雰囲気下でCVD処理を行うことで、金属酸化物(a)中の金属(b)がナノクラスター化し、かつ表面が炭素材料(c)で被覆された複合体を得ることができる。また、炭素材料(c)と金属(b)と金属酸化物(a)とをメカニカルミリングで混合することでも、上記負極活物質を作製することができる。

40

【0028】

金属酸化物(a)、金属(b)および炭素材料(c)の割合は、特に制限はない。金属酸化物(a)は、金属酸化物(a)、金属(b)および炭素材料(c)の合計に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、40質量%以上70質量%以下とすることが好ましい。金属(b)は、金属酸化物(a)、金属(b)および炭素材料(c)の合計に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、20質量%以上50質量%以下とすることが好ましい。炭素材料(c)は、金属酸化物(a)、金属(b)および炭素材料(c)の合計に対し、2質量%以上50質量%以下とすることが好ましく、2

50

質量%以上30質量%以下とすることが好ましい。

【0029】

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 - 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 - テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン - 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。中でも、結着性が強いことから、ポリイミドまたはポリアミドイミドが好ましい。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、5～25質量部が好ましい。

【0030】

負極集電体としては、電気化学的な安定性から、ニッケル、銅、またはそれらの合金が好ましく、ニッケルがより好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

【0031】

負極は、負極集電体上に、負極活物質と負極用結着剤を含む負極活物質層を形成することで作製することができる。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、スパッタリング法などが挙げられる。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。

【0032】

[3] 電解液

電解液としては、非水溶媒に支持塩を溶解させた非水系電解液を用いることができる。

【0033】

非水溶媒としては、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)、ビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート；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)などの鎖状カーボネート；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル； $\gamma$ -ブチロラクトンなどの $\gamma$ -ラクトン；1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)などの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル；ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ジオキソラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を用いることができる。非水溶媒は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせる使用することができる。

【0034】

非水溶媒に溶解させる支持塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロポランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、リチウムビス(オキサラト)ボレート(LiBOB)、LiBr、LiI、LiSCN、LiCl、イミド類などのリチウム塩が挙げられる。支持塩は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせる使用することができる。

【0035】

非水系電解液には、各種添加剤を適宜添加してもよい。非水系電解液の代わりに、ポリマー電解質を用いてもよい。

【0036】

10

20

30

40

50



## [ 4 ] セパレータ

セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、それらの複合体、ポリイミド等の多孔質フィルムや不織布を用いることができる。また、セパレータとしては、それらを積層したもの、または耐熱性向上などを目的にセラミックと複合化したものを用いることもできる。

## 【 0 0 3 7 】

## [ 5 ] 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、アルミニウム、シリカ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。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。

10

## 【 0 0 3 8 】

外装体としてラミネートフィルムを用いた二次電池の場合、外装体として金属缶を用いた二次電池に比べて、ガスが発生すると電極素子の歪みが非常に大きくなる。これは、ラミネートフィルムが金属缶に比べて二次電池の内圧により変形しやすいためである。さらに、外装体としてラミネートフィルムを用いた二次電池を封止する際には、通常、電池内圧を大気圧より低くするため、内部に余分な空間がなく、ガスが発生した場合にそれが直ちに電池の体積変化や電極素子の変形につながりやすい。

20

## 【 0 0 3 9 】

ところが、本実施形態に係る二次電池は、上記問題を克服することができる。それにより、安価かつ積層数の変更によるセル容量の設計の自由度に優れたリチウム二次電池、特に、積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池を提供することができる。

## 【 0 0 4 0 】

## [ 6 ] 二次電池

二次電池の形状は、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、カード型のいずれでもよいが、積層ラミネート型が好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

図 1 は、積層ラミネート型の二次電池の模式的図構成図である。この電極素子は、正極 c の複数および負極 a の複数、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には正極端子 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には負極端子 g が溶接されている。

30

## 【 0 0 4 2 】

このような平面的な積層構造を有する電極素子は、曲率半径の小さい部分（捲回構造の巻き芯に近い領域）がないため、捲回構造を持つ電極素子に比べて、充放電に伴う電極の体積変化に対する悪影響を受けにくいという利点がある。すなわち、体積膨張を起こしやすい活物質を用いた電極素子として有効である。一方で、捲回構造を持つ電極素子では電極が湾曲しているため、体積変化が生じた場合にその構造が歪みやすい。特に、ケイ素酸化物のように充放電に伴う体積変化が大きい負極活物質を用いた場合、捲回構造を持つ電極素子を用いた二次電池では、充放電に伴う容量低下が大きい。

40

## 【 0 0 4 3 】

ところが、平面的な積層構造を持つ電極素子には、電極間にガスが発生した際に、その発生したガスが電極間に滞留しやすい問題点がある。これは、捲回構造を持つ電極素子の場合には電極に張力が働いているため電極間の間隔が広がりにくいのに対して、積層構造を持つ電極素子の場合には電極間の間隔が広がりやすいためである。外装体がアルミラミネートフィルムであった場合、この問題は特に顕著となる。

## 【 0 0 4 4 】

本発明では、上記の問題を解決することができ、高エネルギー型の負極を用いた積層ラ

50

ミネート型のリチウムイオン二次電池においても、長寿命駆動が可能となる。

【実施例】

【0045】

以下、本実施形態を実施例により具体的に説明する。

【0046】

〔実験1：実施例1～10、比較例1～4〕

( $\text{Na}_2\text{NiO}_2$  粒子の作製)

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  水和物(和光純薬工業社製)を300 で12hr熱処理して、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 無水塩を得た。その後、得られた $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 無水塩と $\text{NiO}$ 粉末(関東化学社製)と混合し、その混合物を $\text{N}_2$ 雰囲気下550 で24hr焼成することで、 $\text{Na}_2\text{NiO}_2$ 粒子を得た。なお、得られた粒子が $\text{Na}_2\text{NiO}_2$ であることは、X線粉末回折で確認した。

10

【0047】

(評価用セルの作製)

正極活物質(Z)粒子と金属酸化物(X)としての $\text{Na}_2\text{NiO}_2$ 粒子との混合物90重量部と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン5重量部と、導電剤としてのアセチレンブラック5重量部とを混合し、さらに溶剤としてのNMPを加えて溶解・分散させることで、正極材料のスラリーを作製した。なお、正極活物質(Z)粒子としては、表1に記載したように、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子(平均粒子径D50:10.5 $\mu\text{m}$ )、 $\text{LiCoO}_2$ (平均粒子径D50:12 $\mu\text{m}$ )、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ (平均粒子径D50:8.9 $\mu\text{m}$ )のいずれかを用いた。また、正極活物質(Z)粒子と $\text{Na}_2\text{NiO}_2$ 粒子の混合割合は、両者の合計に対して $\text{Na}_2\text{NiO}_2$ 粒子が表1に記載したx重量%となるように調整した。このスラリーを厚さ20 $\mu\text{m}$ のAl金属箔上に塗布・乾燥し、電極密度が3.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ となるようにロールプレス機にてプレスした上で、80mm×160mmのサイズに切り出して正極とした。

20

【0048】

一方、負極活物質粒子80重量部と、バインダー溶液としてのポリアミック酸-NMP溶液15重量部(最終的に得られるポリイミドの量として)と、導電剤としてのアセチレンブラック3重量部および繊維状黒鉛2重量部とを混合し、さらに溶剤としてのNMPを加えて溶解・分散させることで、負極電極材料のスラリーを作製した。なお、負極活物質粒子としては、表1に記載したように、 $\text{SiO}$ 粒子(大阪チタニウム社製、 $\text{Si}$ と $\text{SiO}_2$ が数百nm以下という非常に微細なサイズで複合化しているもの、平均粒子径D50:11.5 $\mu\text{m}$ )、または $\text{SiOC}$ 粒子( $\text{SiO}$ 粒子とカーボンを複合化した粒子、平均粒子径D50:11.6 $\mu\text{m}$ )を用いた。 $\text{SiOC}$ 粒子としては、例えば、 $\text{SiO}$ 粒子にカーボンをCVD蒸着したもの、 $\text{SiO}$ 粒子をピッチ処理した後に加熱処理したもの、 $\text{SiO}$ 粒子に表面に超微粒炭素を被覆したもの、 $\text{SiO}$ に糖類を付着させた後に加熱処理したもの、を用いることができる。このスラリーを厚さ25 $\mu\text{m}$ のCu金属箔上に塗布・乾燥し、 $\text{N}_2$ 雰囲気下125 で5分間の乾燥処理を行った後、82mm×162mmのサイズに切り出して負極とした(電極密度:1.01 $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

30

【0049】

得られた正極の3層と負極の4層を、セパレータとしてのポリプロピレン多孔質フィルムを挟みつつ交互に重ねた。そして、正極活物質に覆われていない正極集電体の端部同士、および負極活物質に覆われていない負極集電体の端部同士をそれぞれ溶接し、さらにその溶接箇所、正極の場合はアルミニウム製の正極端子、負極の場合はニッケル製の負極端子をそれぞれ溶接して、平面的な積層構造を有する電極素子を得た。

40

【0050】

得られた電極素子を外装体としてのアルミニウムラミネートフィルムで包み、その3辺を封止し、85 で24時間の減圧乾燥を行った後、電解液を注入した。電解液としては、 $\text{EC}/\text{DEC}=30/70$ (体積比)からなる非水電解液に、支持塩としての $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度で溶解したものをを用いた。そして、最後の1辺の封止を行って、評価用

50

セルを得た。

【0051】

(セルの評価)

(1) エネルギー密度 (20)

セルを400mAの定電流で上限電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で5時間充電した。続いて、セルを400mAの定電流で下限電圧2.7Vまで放電させた。この充放電操作を2回繰り返し、2回目の放電時の放電容量とその電圧変化からセルのエネルギー(Wh)を算出した。一方、別途セルの重量(kg)を測定して、セルのエネルギー密度(Wh/kg)を算出した。

【0052】

(2) 1Cd/0.2Cdレート(20)

まず、上記2回目の放電容量の90%値をセルの1C容量と定義し、そのための電流値を算出した。そして、セルを0.2C容量に相当する定電流で上限電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で充電した(トータルの充電時間は2.5時間)後、1C容量に相当する定電流で下限電圧2.7Vまで放電させたときの放電容量(1Cd)を測定した。同様にして、放電を0.2C容量に相当する定電流で行ったときの放電容量(0.2Cd)を測定した。そして、1Cd/0.2Cdの容量比(%)を算出した。

【0053】

(3) 容量維持率(20)

エネルギー密度および1Cd/0.2Cdレートの評価を終えたセルを用いて、サイクル評価を行った。具体的には、セルを1C容量に相当する定電流で上限電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で充電した(トータルの充電時間は2.5時間)後、1C容量に相当する定電流で下限電圧2.7Vまで放電させる充放電を300回繰り返し行った。そして、初回の放電容量を100%としたときの300サイクル目の放電容量の維持率(%)を算出した。

【0054】

【表1】

表1

	正極活物質	金属酸化物(X)	x (wt%)	負極活物質	エネルギー密度 (Wh/mg)	1Cd/0.2Cdレート (%)	容量維持率 (%)
実施例1	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	2	SiO	151	87	84
実施例2	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	5	SiO	153	88	86
実施例3	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	10	SiO	155	89	86
実施例4	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	15	SiO	157	90	88
実施例5	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	20	SiO	149	86	85
実施例6	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	25	SiO	136	78	84
実施例7	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	30	SiO	128	75	84
実施例8	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	10	SiOC	135	93	86
実施例9	LiCoO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	10	SiO	126	87	81
実施例10	Li[Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> ] <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	10	SiO	124	82	83
比較例1	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	SiO	148	85	81
比較例2	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	SiOC	130	89	83
比較例3	LiCoO <sub>2</sub>	—	—	SiO	122	83	75
比較例4	Li[Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> ] <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	SiO	120	79	76

以上の結果によれば、正極活物質の種類にかかわらず、正極がNa<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>を含むことで、エネルギー密度の向上することが分かった。Na<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>の含有割合は、正極材料全体の2~20重量%が好ましいことも分かった。Na<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>の含有割合が25重量%以上になると、エネルギー密度が逆に低下する傾向が見られたが、これは「正極総重量の低減効果」を「実働の活物質重量の低減デメリット」が上回るためと考えられる。

【0055】

[実験2: 実施例11~20、比較例5~8]

(Na<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> 粒子の作製)

Ar 雰囲気下でCu（関東化学社製）とNa<sub>2</sub>O（和光純薬工業社製）とを混合して、15 mm × 厚さ2 mmのペレットを作製した。その後、得られたペレットをN<sub>2</sub>雰囲気下400 で72 hr 焼成することで、Na<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> 粒子を得た。なお、得られた粒子がNa<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> であることは、X線粉末回折で確認した。

【0056】

（評価用セルの作製）

金属酸化物（X）としてNa<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> 粒子を用いたこと以外は、実験1と同様の方法で実施した。

【0057】

（セルの評価）

上記で得られたセルの評価を実験1と同様の方法で実施した。

10

【0058】

【表2】

表2

	正極活物質	金属酸化物 (X)	x (wt%)	負極活物質	エネルギー密度 (Wh/mg)	1Cd/0.2Cdレート (%)	容量維持率 (%)
実施例11	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	2	SiO	152	87	83
実施例12	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	5	SiO	154	88	84
実施例13	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	10	SiO	157	90	86
実施例14	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	15	SiO	160	92	88
実施例15	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	20	SiO	148	83	84
実施例16	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	25	SiO	135	77	84
実施例17	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	30	SiO	122	72	83
実施例18	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	10	SiOC	137	94	87
実施例19	LiCoO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	10	SiO	129	87	78
実施例20	Li[Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> ] <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	10	SiO	127	83	81
比較例5	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	SiO	148	85	81
比較例6	—	—	—	SiOC	130	89	83
比較例7	LiCoO <sub>2</sub>	—	—	SiO	122	83	75
比較例8	Li[Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> ] <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	SiO	120	79	76

20

以上の結果によれば、正極活物質の種類にかかわらず、正極がNa<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> を含むことで、エネルギー密度の向上することが分かった。Na<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> の含有割合は、正極材料全体の2～15重量%が好ましいことも分かった。Na<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> の含有割合が20重量%以上になると、エネルギー密度が逆に低下する傾向が見られたが、これは「正極総重量の低減効果」を「実働の活物質重量の低減デメリット」が上回るためと考えられる。

30

【0059】

〔実験3：実施例21～30、比較例9～12〕

（K<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> 粒子の作製）

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（和光純薬工業社製）とNiO（関東化学社製）とを混合し、その混合物をN<sub>2</sub> 雰囲気下700 で48 hr 焼成することで、K<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> 粒子を得た。なお、得られた粒子がNa<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> であることは、X線粉末回折で確認した。

【0060】

（評価用セルの作製）

金属酸化物（X）としてK<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> 粒子を用いたこと以外は、実験1と同様の方法で実施した。

40

【0061】

（セルの評価）

上記で得られたセルの評価を実験1と同様の方法で実施した。

【0062】

【表 3】

表 3

	正極活物質	金属酸化物 (X)	x (wt%)	負極活物質	エネルギー密度 (Wh/mg)	1cd/0.2Cdレート (%)	容量維持率 (%)
実施例21	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{NiO}_2$	2	SiO	149	86	84
実施例22	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{NiO}_2$	5	SiO	149	86	86
実施例23	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{NiO}_2$	10	SiO	149	86	86
実施例24	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{NiO}_2$	15	SiO	146	86	88
実施例25	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{NiO}_2$	20	SiO	145	83	85
実施例26	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{NiO}_2$	25	SiO	139	80	84
実施例27	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{NiO}_2$	30	SiO	127	72	84
実施例28	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{NiO}_2$	10	SiOC	131	90	86
実施例29	$\text{LiCoO}_2$	$\text{K}_2\text{NiO}_2$	10	SiO	123	84	81
実施例30	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{NiO}_2$	10	SiO	121	80	83
比較例9	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	—	—	SiO	148	85	81
比較例10		—	—	SiOC	130	89	83
比較例11	$\text{LiCoO}_2$	—	—	SiO	122	83	75
比較例12	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$	—	—	SiO	120	79	76

以上の結果によれば、正極活物質の種類にかかわらず、正極が  $\text{K}_2\text{NiO}_2$  を含むことで、エネルギー密度の向上することが分かった。ただし、正極が  $\text{Na}_2\text{NiO}_2$  を含む場合に比べて効果が小さかった。 $\text{K}_2\text{NiO}_2$  の含有割合は、正極材料全体の2～10重量%が好ましいことも分かった。 $\text{K}_2\text{NiO}_2$  の含有割合が15重量%以上になると、エネルギー密度が逆に低下する傾向が見られたが、これは「正極総重量の低減効果」を「実働の活物質重量の低減デメリット」が上回るためと考えられる。

## 【0063】

〔実験4：実施例31～40、比較例13～16〕

( $\text{K}_2\text{CuO}_2$  粒子の作製)

KOH溶液(関東化学社製のKOHを濃度1mol/Lの水溶液にしたもの)にCuO(和光純薬工業社製)を分散させ30分で5日間放置した後、沈殿物を100～12hr真空乾燥することで、 $\text{K}_2\text{CuO}_2$  粒子を得た。なお、得られた粒子が $\text{Na}_2\text{CuO}_2$ であることは、X線粉末回折で確認した。

## 【0064】

(評価用セルの作製)

金属酸化物(X)として $\text{K}_2\text{CuO}_2$  粒子を用いたこと以外は、実験1と同様の方法で実施した。

## 【0065】

(セルの評価)

上記で得られたセルの評価を実験1と同様の方法で実施した。

## 【0066】

10

20

30

【表 4】

表 4

	正極活物質	金属酸化物 (X)	x (wt%)	負極活物質	エネルギー密度 (Wh/mg)	1Cd/0.2Cdレート (%)	容量維持率 (%)
実施例31	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{CuO}_2$	2	SiO	150	87	86
実施例32	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{CuO}_2$	5	SiO	150	86	85
実施例33	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{CuO}_2$	10	SiO	149	86	85
実施例34	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{CuO}_2$	15	SiO	149	86	84
実施例35	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{CuO}_2$	20	SiO	149	85	83
実施例36	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{CuO}_2$	25	SiO	138	79	83
実施例37	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{CuO}_2$	30	SiO	129	74	83
実施例38	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{CuO}_2$	10	SiOC	132	91	85
実施例39	$\text{LiCoO}_2$	$\text{K}_2\text{CuO}_2$	10	SiO	123	84	78
実施例40	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{CuO}_2$	10	SiO	122	80	81
比較例13	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	—	—	SiO	148	85	81
比較例14	—	—	—	SiOC	130	89	83
比較例15	$\text{LiCoO}_2$	—	—	SiO	122	83	75
比較例16	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$	—	—	SiO	120	79	76

以上の結果によれば、正極活物質の種類にかかわらず、正極が  $\text{K}_2\text{CuO}_2$  を含むことで、エネルギー密度の向上することが分かった。ただし、正極が  $\text{Na}_2\text{CuO}_2$  を含む場合に比べて効果が小さかった。 $\text{K}_2\text{CuO}_2$  の含有割合は、正極材料全体の2～10重量%が好ましいことも分かった。 $\text{K}_2\text{CuO}_2$  の含有割合が25重量%以上になると、エネルギー密度が逆に低下する傾向が見られたが、これは「正極総重量の低減効果」を「実働の活物質重量の低減デメリット」が上回るためと考えられる。

## 【0067】

本願は、特願2010-274753に記載した総ての事項を、その内容として含むものである。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0068】

本発明のリチウム二次電池は、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、ノートパソコンなど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などの電動車両を含む、電車や衛星や潜水艦などの移動・輸送用媒体の電源；UPSなどのバックアップ電源；太陽光発電、風力発電などで発電した電力を貯める蓄電設備；などに、利用することができる。

## 【符号の説明】

## 【0069】

- 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

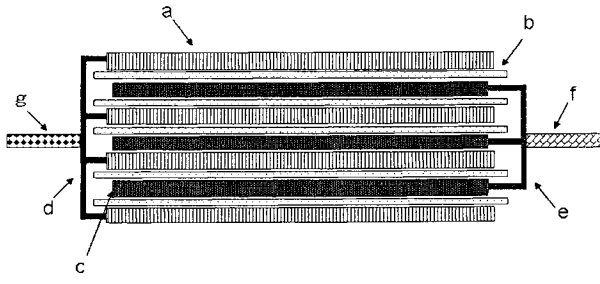
10

20

30

40

【 図 1 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078539

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01M10/0525</i> (2010.01)i, <i>H01M4/36</i> (2006.01)i, <i>H01M4/485</i> (2010.01)i, <i>H01M4/525</i> (2010.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>H01M10/0525</i> , <i>H01M4/36</i> , <i>H01M4/485</i> , <i>H01M4/525</i>  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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X  A  A	WO 2006/105253 A2 (VALENCE TECHNOLOGY, INC.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0014] to [0065], [0072] to [0076]; fig. 1 & US 2007/0160519 A1 & KR 10-2007-0116156 A & CN 101176225 A & JP 2008-535182 A  WO 2009/057727 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims & JP 2009-135074 A & EP 2214235 A1 & US 2010/0248041 A1 & CN 101911349 A	1-2, 6, 9, 15, 18, 24-25, 29-30 3-5, 7-8, 10-14, 16-17, 19-23, 26-28   1-30
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 12 March, 2012 (12.03.12)		Date of mailing of the international search report 27 March, 2012 (27.03.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078539

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/095607 A2 (VELENCE TECHNOLOGY, INC.), 04 November 2004 (04.11.2004), paragraphs [0025] to [0028], [0065] to [0076] & US 2004/0197654 A1 & KR 10-2005-0111631 A & CN 1795514 A & JP 2006-523368 A	1-30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078539

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078539

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

By taking the fact that claim 1, claim 15 and claim 23 are independent claims into consideration, the inventions of claims 1-30 have such a common technical feature that "the positive electrode for nonaqueous electrolyte secondary batteries contains a metal oxide that is represented by  $AxMeOy$  (wherein A represents Na and/or K, Me represents Ni and/or Cu, x satisfies  $1.9 \leq x \leq 2.1$  and y satisfies  $1.9 \leq y \leq 2.1$ )".

The common technical feature, however, cannot be considered as a special technical feature since it does not make a contribution over the prior art in view of the disclosure of document 1. In addition, there is no other same or corresponding special technical feature among those inventions.

Consequently, the inventions of claims 1-30 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Document 1: WO 2006/105253 A2 (VALENCE TECHNOLOGY, INC.) 5 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0014]-[0065] and [0072]-[0076], fig. 1; US 2007/0160519 A1; KR 10-2007-0116156 A; CN 101176225 A; JP 2008-535182 A

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 7 8 5 3 9									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/525(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. H01M10/0525, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/525											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012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
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	WO 2006/105253 A2 (VALENCE TECHNOLOGY, INC.) 2006.10.05, [0014] ~ [0065], [0072] ~ [0076], FIG. 1 & US 2007/0160519 A1 & KR 10-2007-0116156 A & CN 101176225 A & JP 2008-535182 A	1-2, 6, 9, 15, 18, 24-25, 29- 30									
A		3-5, 7-8, 10- 14, 16-17, 19- 23, 26-28									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 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 12.03.2012		国際調査報告の発送日 27.03.2012									
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) 小川 進	4 X 8 4 1 4								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 7 8 5 3 9
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
A	WO 2009/057727 A1 (住友化学株式会社) 2009.05.07, 請求の範囲 & JP 2009-135074 A & EP 2214235 A1 & US 2010/0248041 A1 & CN 101911349 A	1-30
A	WO 2004/095607 A2 (VELENCE TECHNOLOGY, INC.) 2004.11.04, [0025] ~ [0028], [0065] ~ [0076] & US 2004/0197654 A1 & KR 10-2005-0111631 A & CN 1795514 A & JP 2006-523368 A	1-30

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 7 8 5 3 9

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(特別ページに記載。)

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2009年7月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 7 8 5 3 9

請求項1～30に係る発明は、請求項1、請求項15、及び、請求項23が独立請求項であることを考慮すると、「非水電解液二次電池用正極は、 $A_xMeO_y$ （AはNaおよびKから選ばれた1種又は2種であり、MeはNiおよびCuから選ばれた1種又は2種であり、 $1.9 \leq x \leq 2.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ を満たす。）で表される金属酸化物を含む」という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、文献1の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

よって、請求項1～30に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。

文献1： WO 2006/105253 A2 (VALENCE TECHNOLOGY, INC.) 2006.10.05, [0014] ~ [0065], [0072] ~ [0076], FIG. 1  
& US 2007/0160519 A1 & KR 10-2007-0116156 A & CN 101176225 A  
& JP 2008-535182 A

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T, J, TM), EP(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, R, O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, H, U, 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

(72)発明者 梶田 徹也

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK01 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AL18 AM02 AM03  
 AM04 AM05 AM07 AM16 DJ08 EJ05 HJ01 HJ02  
 5H050 AA08 BA16 CA01 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB11 CB13  
 CB15 CB29 DA09 EA12 HA01 HA02

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。