

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4986009号  
(P4986009)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 3
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
	HO 1 M 2/16 P

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-107782 (P2005-107782)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成17年4月4日(2005.4.4)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2006-286531 (P2006-286531A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成18年10月19日(2006.10.19)	(74) 代理人	100098785
審査請求日	平成20年3月4日(2008.3.4)		弁理士 藤島 洋一郎
前置審査		(72) 発明者	小川 健一
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	明石 寛之
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	高木 久美子
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と負極とがセパレータを介して対向配置され、  
 一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が4.25V以上6.00V以下の範囲内であり、

前記セパレータは、ポリオレフィン多孔質膜よりなる基材層と、この基材層の正極側の表面の少なくとも一部にコートされ、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびアラミドのうちの少なくとも1種よりなる表面層とを有し、

前記表面層の厚さは、0.1μm以上10μm以下の範囲内であり、前記セパレータの厚さは5μm以上25μm以下の範囲内である、

二次電池。

【請求項2】

前記基材層は、ポリエチレンおよびポリプロピレンのうちの少なくとも一方を含む、請求項1記載の二次電池。

【請求項3】

前記負極は、炭素材料を含み、その炭素材料は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素のうちの少なくとも1種を含む、請求項1記載の二次電池。

【請求項4】

前記セパレータの透気度は厚さ20μmに換算した値で200秒/100cm<sup>3</sup>以上600秒/100cm<sup>3</sup>以下の範囲内、空孔率は30%以上60%以下の範囲内、突き刺し

強度は厚さ  $20 \mu\text{m}$  に換算した値で  $0.020 \text{ N/cm}^2$  以上  $0.061 \text{ N/cm}^2$  以下の範囲内である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 5】

リチウム二次電池である、請求項 1 記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィンなどよりなるセパレータを用いた二次電池に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年の携帯電子技術のめざましい発達により、携帯電話やノートブックコンピューターなどの電子機器は高度情報化社会を支える基盤技術と認知され始めた。また、これらの電子機器の高機能化に関する研究開発が精力的に進められており、これらの電子機器の消費電力も比例して増加の一途を辿っている。その反面、これらの電子機器は長時間の駆動が求められており、駆動電源である二次電池の高エネルギー密度化が必然的に望まれてきた。

【0003】

電子機器に内蔵される電池の占有体積や質量などの観点より、電池のエネルギー密度は高いほど望ましい。現在では、リチウムイオン二次電池が優れたエネルギー密度を有することから、殆どの機器に内蔵されるに至っている。

20

【0004】

通常、リチウムイオン二次電池では、正極にはコバルト酸リチウム、負極には炭素材料が使用されており、作動電圧が  $4.2 \text{ V}$  から  $2.5 \text{ V}$  の範囲で用いられている。単電池において、端子電圧を  $4.2 \text{ V}$  まで上げられるのは、非水電解質材料やセパレーターなどの優れた電気化学的安定性によるところが大きい。

【0005】

ところで、従来の最大  $4.2 \text{ V}$  で作動するリチウムイオン二次電池では、正極に用いられるコバルト酸リチウムなどの正極活物質は、その理論容量に対して 6 割程度の容量を活用しているに過ぎない。このため、更に充電電圧を上げることにより、残存容量を活用することが原理的に可能である。実際に、充電時の電圧を  $4.25 \text{ V}$  以上にすることにより、高エネルギー密度化が発現することが知られている（特許文献 1 参照）。

30

【特許文献 1】国際公開第 W003/019713 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、充電電圧を  $4.2 \text{ V}$  を超えて設定した電池では、特に正極表面近傍における酸化雰囲気が強まる結果、正極と物理的に接触するセパレーターが酸化分解されることにより、特に高温環境下で微小ショートが起こりやすくなり、サイクル特性あるいは高温保存特性などの電池特性が低下してしまうという問題があった。

40

【0007】

本発明はかかる問題点を鑑みてなされたもので、その目的は、充電電圧を  $4.2 \text{ V}$  を超えて設定した場合において、サイクル特性あるいは高温保存特性などの電池特性を向上させることができる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】

本発明による二次電池は、正極と負極とがセパレータを介して対向配置され、一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が  $4.25 \text{ V}$  以上  $6.00 \text{ V}$  以下の範囲内であり、セパレータが、ポリオレフィン多孔質膜よりなる基材層と、この基材層の正極側の表面の少なくとも一部にコートされ、ポリフッ化ピニリデン、ポリテトラフル

50

オロエチレン、ポリプロピレンおよびアラミドのうちの少なくとも1種よりなる表面層とを有し、表面層の厚さが0.1 μm以上10 μm以下の範囲内であり、セパレータの厚さが5 μm以上25 μm以下の範囲内のものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の二次電池によれば、完全充電時における開回路電圧を4.25 V以上6.00 V以下の範囲内としたので、高いエネルギー密度を得ることができる。また、セパレータがポリオレフィン多孔質膜よりなる基材層の正極側の表面の少なくとも一部にポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびアラミドのうちの少なくとも1種よりなる表面層を有し、その表面層が基材層の表面にコートされていると共に、表面層の厚さが0.1 μm以上10 μm以下の範囲内、セパレータの厚さが5 μm以上25 μm以下の範囲内であるので、セパレータの電気化学的安定性を向上させることができ、微小ショートが発生を抑制することができる。よって、エネルギー密度を高くすることができると共に、サイクル特性あるいは高温保存特性などの電池特性を向上させることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0011】

20

(第1の実施の形態)

図1は第1の実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、電極反応物質としてリチウム(Li)を用い、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、一對の帯状の正極21と帯状の負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一對の絶縁板12, 13がそれぞれ配置されている。

30

【0012】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15Aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

40

【0013】

巻回電極体20は、例えば、センターピン24を中心に巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(Al)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

【0014】

図2は図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、対向する一對の面を有する正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bが設けら

50

れた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 2 1 A の片面のみに正極活物質層 2 1 B を設けるようにしてもよい。正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 2 1 B は、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料の 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じてグラファイトなどの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んで構成されている。

## 【 0 0 1 5 】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウムリン酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの 2 種以上を混合して用いてもよい。エネルギー密度を高くするには、リチウムと遷移金属元素と酸素 ( O ) とを含むリチウム含有化合物が好ましく、中でも、遷移金属元素として、コバルト ( C o ) , ニッケル, マンガン ( M n ) および鉄からなる群のうち少なくとも 1 種を含むものであればより好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、化 1 , 化 2 あるいは化 3 に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、化 4 に示したスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物、または化 5 に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられ、具体的には、 $LiNi_{0.50}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$ 、 $Li_aCoO_2$  (  $a > 1$  )、 $Li_bNiO_2$  (  $b > 1$  )、 $Li_{c1}Ni_{c2}Co_{1-c2}O_2$  (  $c1 > 1$  ,  $0 < c2 < 1$  )、 $Li_dMn_2O_4$  (  $d > 1$  ) あるいは  $Li_eFePO_4$  (  $e > 1$  ) などがある。

## 【 0 0 1 6 】

( 化 1 )

$Li_fMn_{(1-g-h)}Ni_gM1_hO_{(2-j)}F_k$   
( 式中、M 1 は、コバルト、マグネシウム ( M g ) , アルミニウム, ホウ素 ( B ) , チタン ( T i ) , バナジウム ( V ) , クロム ( C r ) , 鉄, 銅 ( C u ) , 亜鉛 ( Z n ) , ジルコニウム ( Z r ) , モリブデン ( M o ) , スズ ( S n ) , カルシウム ( C a ) , ストロンチウム ( S r ) およびタングステン ( W ) からなる群のうち少なくとも 1 種を表す。 f , g , h , j および k は、 $0 < f < 1.2$ 、 $0 < g < 0.5$ 、 $0 < h < 0.5$ 、 $g + h < 1$ 、 $-0.1 < j < 0.2$ 、 $0 < k < 0.1$  の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、f の値は完全放電状態における値を表している。 )

## 【 0 0 1 7 】

( 化 2 )

$Li_mNi_{(1-n)}M2_nO_{(2-p)}F_q$   
( 式中、M 2 は、コバルト、マンガン、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、カルシウム、ストロンチウムおよびタングステンからなる群のうち少なくとも 1 種を表す。m, n, p および q は、 $0 < m < 1.2$ 、 $0 < n < 0.5$ 、 $-0.1 < p < 0.2$ 、 $0 < q < 0.1$  の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、m の値は完全放電状態における値を表している。 )

## 【 0 0 1 8 】

( 化 3 )

$Li_rCo_{(1-s)}M3_sO_{(2-t)}F_u$   
( 式中、M 3 は、ニッケル、マンガン、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、カルシウム、ストロンチウムおよびタングステンからなる群のうち少なくとも 1 種を表す。r, s, t および u は、 $0 < r < 1.2$ 、 $0 < s < 0.5$ 、 $-0.1 < t < 0.2$ 、 $0 < u < 0.1$  の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、r の値は完全放電状態における値を表している。 )

## 【 0 0 1 9 】

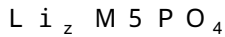
( 化 4 )

$Li_vMn_{2-w}M4_wO_xF_y$

(式中、M4は、コバルト，ニッケル，マグネシウム，アルミニウム，ホウ素，チタン，バナジウム，クロム，鉄，銅，亜鉛，モリブデン，スズ，カルシウム，ストロンチウムおよびタンゲステンからなる群のうちの少なくとも1種を表す。v，w，xおよびyは、0.9 ≤ v ≤ 1.1、0 ≤ w ≤ 0.6、3.7 ≤ x ≤ 4.1、0 ≤ y ≤ 0.1の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、vの値は完全放電状態における値を表している。)

【0020】

(化5)



(式中、M5は、コバルト，マンガン，鉄，ニッケル，マグネシウム，アルミニウム，ホウ素，チタン，バナジウム，ニオブ，銅，亜鉛，モリブデン，カルシウム，ストロンチウム，タンゲステンおよびジルコニウムからなる群のうちの少なくとも1種を表す。zは、0.9 ≤ z ≤ 1.1の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、zの値は完全放電状態における値を表している。)

10

【0021】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、これらの他にも、 $MnO_2$ ， $V_2O_5$ ， $V_6O_{13}$ ， $NiS$ ， $MoS$ などのリチウムを含まない無機化合物も挙げられる。

【0022】

負極22は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体22Aの片面のみに負極活物質層22Bを設けるようにしてもよい。負極集電体22Aは、例えば、銅箔などの金属箔により構成されている。

20

【0023】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて正極活物質層21Bと同様の結着剤を含んで構成されている。

【0024】

なお、この二次電池では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の電気化学当量が、正極21の電気化学当量よりも大きくなっており、充電の途中において負極22にリチウム金属が析出しないようになっている。

30

【0025】

また、この二次電池は、完全充電時における開回路電圧(すなわち電池電圧)が4.25V以上6.00V以下の範囲内になるように設計されている。よって、完全充電時における開回路電圧が4.20Vの電池よりも、同じ正極活物質であっても、単位質量当たりのリチウムの放出量が多くなるので、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整されている。これにより高いエネルギー密度が得られるようになっている。

【0026】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素，易黒鉛化性炭素，黒鉛，熱分解炭素類，コークス類，ガラス状炭素類，有機高分子化合物焼成体，炭素繊維あるいは活性炭などの炭素材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス，ニードルコークスあるいは石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。また、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどがある。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れた特性が得られるので好ましい。更にまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化

40

50

を容易に実現することができるので好ましい。

【0027】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、また、リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を構成元素として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。この負極材料は金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本発明において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

10

【0028】

この負極材料を構成する金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、マグネシウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）あるいは白金（Pt）が挙げられる。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

20

【0029】

中でも、この負極材料としては、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、特に好ましいのはケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素およびスズは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

【0030】

スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン（Ti）、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン（Sb）、およびクロムからなる群のうち少なくとも1種を含むものが挙げられる。ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうち少なくとも1種を含むものが挙げられる。

30

【0031】

スズの化合物あるいはケイ素の化合物としては、例えば、酸素（O）あるいは炭素（C）を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

【0032】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、更に、他の金属化合物あるいは高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、 $MnO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ などの酸化物、 $NiS$ 、 $MoS$ などの硫化物、あるいは $LiN_3$ などのリチウム窒化物が挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

40

【0033】

セパレータ23は、基材層23Aと、正極21に対向する側の面あるいは両面に設けられた表面層23Bとを有している。なお、図2では、表面層23Bは正極21に対向する側の面にのみ設けられているように表されている。

【0034】

基材層23Aとしては、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされて

50

いてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100以上160以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、基材層23Aを構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

【0035】

表面層23Bは、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびアラミドからなる群のうち少なくとも1種を含んで構成されている。これにより、化学的安定性が向上し、微小ショートの発生が抑制されるようになっている。なお、表面層23Bをポリプロピレンにより形成する場合には、基材層23Aをポリプロピレンにより形成し単層としてもよい。

10

【0036】

正極21に対向する側の表面層23Bの厚みは、0.1 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましい。厚みが薄いと微小ショートの発生を抑制する効果が低く、厚みが厚いとイオン伝導性が低下してしまうと共に体積容量が低下してしまうからである。

【0037】

セパレータ23の厚みは、5 $\mu\text{m}$ 以上25 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましい。厚みが薄いとショートが発生することがあり、厚みが厚いとイオン伝導性が低下してしまうと共に体積容量が低下してしまうからである。また、セパレータ23の透気度は、厚み20 $\mu\text{m}$ に換算した値で、200秒/100 $\text{cm}^3$ 以上600秒/100 $\text{cm}^3$ 以下の範囲内であることが好ましい。透気度が低いとショートが発生することがあり、高いとイオン伝導性が低下してしまうからである。更に、セパレータ23の空孔率は、30%以上60%以下の範囲内であることが好ましい。空孔率が低いとイオン伝導性が低下してしまい、高いとショートが発生することがあるからである。加えて、セパレータ23の突き刺し強度は、厚み20 $\mu\text{m}$ に換算した値で、0.020 $\text{N}/\text{cm}^2$ 以上0.061 $\text{N}/\text{cm}^2$ 以下の範囲内であることが好ましい。突き刺し強度が低いとショートが発生することがあり、高いとイオン伝導性が低下してしまうからである。

20

【0038】

セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。

30

【0039】

溶媒としては、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうち的一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

【0040】

溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

40

【0041】

溶媒としては、更にまた、2,4-ジフルオロアニソールあるいは炭酸ビニレンを含むこと好ましい。2,4-ジフルオロアニソールは放電容量を向上させることができ、また、炭酸ビニレンはサイクル特性を向上させることができるからである。よって、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

【0042】

これらの他にも、溶媒としては、炭酸ブチレン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン

50

酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N,N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチルなどが挙げられる。

【0043】

なお、これらの非水溶媒の少なくとも一部の水素をフッ素で置換した化合物は、組み合わせる電極の種類によっては、電極反応の可逆性を向上させることができる場合があるので、好ましい場合もある。

【0044】

電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、ジフルオロ[オキサト-O, O']ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、あるいは $\text{LiBr}$ などが挙げられる。中でも、 $\text{LiPF}_6$ は高いイオン伝導性を得ることができると共に、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。

【0045】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0046】

まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次いで、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより正極活物質層21Bを形成し、正極21を形成する。

【0047】

また、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次いで、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層22Bを形成し、負極22

【0048】

続いて、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付け。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12, 13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14, 安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスカート17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0049】

この二次電池では、充電を行うと、正極活物質層21Bからリチウムイオンが放出され、電解液を介して、負極活物質層22Bに含まれるリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵される。次いで、放電を行うと、負極活物質層22B中のリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極活物質層21Bに吸蔵される。ここでは、セパレータ23が上述した構成を有しているため、化学的安定性が向上し、完全充電時における開回路電圧を高くしても、微小ショートが発生が抑制され、電池特性が改善される。

【0050】

10

20

30

40

50



このように本実施の形態では、完全充電時における開回路電圧を4.25V以上6.00V以下の範囲内としたので、高いエネルギー密度を得ることができる。また、セパレータの少なくとも正極21と対向する側に、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびアラミドからなる群のうちの少なくとも1種よりなる層を有するようにしたので、セパレータ23の化学的安定性を向上させることができ、微小ショートが発生を抑制することができる。よって、エネルギー密度を高くすることができると共に、サイクル特性あるいは高温保存特性などの電池特性を向上させることができる。

【0051】

(第2の実施の形態)

本発明の第2の実施の形態に係る二次電池は、負極の容量が電極反応物質であるリチウムの析出および溶解による容量成分により表される、いわゆるリチウム金属二次電池である。

10

【0052】

この二次電池は、負極活物質層22Bの構成が異なることを除き、他は第1の実施の形態に係る二次電池と同様の構成および効果を有している。したがって、図1および図2を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一の部分の説明は省略する。

【0053】

負極活物質層22Bは、負極活物質であるリチウム金属により形成されており、高いエネルギー密度を得ることができるようになってきている。この負極活物質層22Bは、組み立て時から既に有するように構成してもよいが、組み立て時には存在せず、充電時に析出したリチウム金属により構成するようにしてもよい。また、この負極活物質層22Bを集電体としても利用し、負極集電体22Aを削除するようにしてもよい。

20

【0054】

この二次電池は、負極22を負極集電体22Aのみ、またはリチウム金属のみ、または負極集電体22Aにリチウム金属を貼り付けて負極活物質層22Bを形成したものとすることを除き、他は第1の実施の形態に係る二次電池と同様にして製造することができる。

【0055】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、電解質を介して、負極集電体22Aの表面にリチウム金属となって析出し、図2に示したように、負極活物質層22Bを形成する。放電を行うと、例えば、負極活物質層22Bからリチウム金属がリチウムイオンとなって溶出し、電解質を介して正極21に吸蔵される。ここでは、セパレータ23が上述した構成を有しているため、化学的安定性が向上し、完全充電時における開回路電圧を高くしても、微小ショートが発生が抑制され、電池特性が改善される。

30

【0056】

(第3の実施の形態)

本発明の第3の実施の形態に係る二次電池は、負極の容量が電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分を含み、かつその和により表されるものである。

【0057】

40

この二次電池は、負極活物質層の構成が異なることを除き、他は第1あるいは第2の二次電池と同様の構成および効果を有しており、同様にして製造することができる。よって、ここでは、図1および図2を参照し、同一の符号を用いて説明する。なお、同一部分についての詳細な説明は省略する。

【0058】

負極活物質層22Bは、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量を正極21の充電容量よりも小さくすることにより、充電の過程において、開回路電圧(すなわち電池電圧)が過充電電圧よりも低い時点で負極22にリチウム金属が析出し始めるようになってきている。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウム

50

を吸蔵および放出することが可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。

【0059】

過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（SBA G1101）に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。

【0060】

この二次電池は、負極22にリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料を用いるという点では従来のリチウムイオン二次電池と同様であり、また、負極22にリチウム金属を析出させるという点では従来のリチウム金属二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。

【0061】

この二次電池では、充電を行うと、正極21からリチウムイオンが放出され、電解液を介して、まず、負極22に含まれるリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、電解液を介して、正極21に吸蔵される。更に放電を続けると、負極22中のリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸蔵される。ここでは、セパレータ23が上述した構成を有しているので、化学的安定性を向上し、完全充電時における開回路電圧を高くしても、微小ショートが発生が抑制され、電池特性が改善される。

【0062】

（第4の実施の形態）

図3は、本発明の第4の実施の形態に係る二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、正極リード31および負極リード32が取り付けられた巻回電極体30をフィルム状の外装部材40の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

【0063】

正極リード31および負極リード32は、それぞれ、外装部材40の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード31および負極リード32は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0064】

外装部材40は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材40は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体30とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム41が挿入されている。密着フィルム41は、正極リード31および負極リード32に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【0065】

なお、外装部材40は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有す

10

20

30

40

50

るラミネートフィルム，ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【 0 0 6 6 】

図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 3 0 の I - I 線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体 3 0 は、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 および電解質層 3 6 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 3 7 により保護されている。

【 0 0 6 7 】

正極 3 3 は、正極集電体 3 3 A の片面あるいは両面に正極活物質層 3 3 B が設けられた構造を有している。負極 3 4 は、負極集電体 3 4 A の片面あるいは両面に負極活物質層 3 4 B が設けられた構造を有しており、負極活物質層 3 4 B の側が正極活物質層 3 3 B と対向するように配置されている。正極集電体 3 3 A ，正極活物質層 3 3 B ，負極集電体 3 4 A ，負極活物質層 3 4 B およびセパレータ 3 5 の構成は、それぞれ第 1 ないし第 3 の実施の形態で説明した正極集電体 2 1 A ，正極活物質層 2 1 B ，負極集電体 2 2 A ，負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 と同様である。

【 0 0 6 8 】

電解質層 3 6 は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質層 3 6 は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。電解液（すなわち溶媒および電解質塩など）の構成は、第 1 ないし第 3 の実施の形態に係る二次電池と同様である。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル，ポリフッ化ビニリデン，フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体，ポリテトラフルオロエチレン，ポリヘキサフルオロプロピレン，ポリエチレンオキサイド，ポリプロピレンオキサイド，ポリオスファゼン，ポリシロキサン，ポリ酢酸ビニル，ポリビニルアルコール，ポリメタクリル酸メチル，ポリアクリル酸，ポリメタクリル酸，スチレン - ブタジエンゴム，ニトリル - ブタジエンゴム，ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に電気化学的な安定性の点からはポリアクリロニトリル，ポリフッ化ビニリデン，ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。

【 0 0 6 9 】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【 0 0 7 0 】

まず、正極 3 3 および負極 3 4 のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層 3 6 を形成する。そののち、正極集電体 3 3 A の端部に正極リード 3 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 3 4 A の端部に負極リード 3 2 を溶接により取り付け。次いで、電解質層 3 6 が形成された正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 3 7 を接着して巻回電極体 3 0 を形成する。最後に、例えば、外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込み、外装部材 4 0 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間には密着フィルム 4 1 を挿入する。これにより、図 3 および図 4 に示した二次電池が完成する。

【 0 0 7 1 】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極 3 3 および負極 3 4 を作製し、正極 3 3 および負極 3 4 に正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付けたのち、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 3 7 を接着して、巻回電極体 3 0 の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材 4 0 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 4 0 の内部に収納する。続いて、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 4 0 の内部に注入する。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

電解質用組成物を注入したのち、外装部材40の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次いで、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層36を形成し、図3に示した二次電池を組み立てる。

【0073】

この二次電池の作用および効果は、第1ないし第3の実施の形態に係る二次電池と同様である。

【実施例】

【0074】

更に、本発明の具体的な実施例について、詳細に説明する

【0075】

(実施例1-1~1-4)

負極22の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表される電池、すなわちリチウムイオン二次電池を作製した。その際、電池は、図1に示したものとした。

【0076】

まず、正極活物質を作製した。市販の硝酸ニッケル、硝酸コバルト、および硝酸マンガン水溶液として、NiとCoとMnとのモル比率がそれぞれ0.50、0.20、0.30となるように混合したのち、十分に攪拌しながら、この混合溶液にアンモニア水を滴下して複合水酸化物を得た。この複合水酸化物と水酸化リチウムとを混合し、電気炉を用いて、900で10時間焼成したのち、粉碎して、正極活物質としてのリチウム複合酸化物粉末を得た。得られたリチウム複合酸化物粉末について、原子吸光分析(ASS; atomic absorption spectrometry)により分析を行ったところ、 $LiNi_{0.50}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$ の組成が確認された。また、レーザー回折法により粒径を測定したところ、平均粒径は13 $\mu m$ であった。更に、X線回折測定を行ったところ、ICDD(International Center for Diffraction Data)カードの09-0063に記載された $LiNiO_2$ のパターンに類似しており、 $LiNiO_2$ と同様の層状岩塩構造を形成していることが確認された。更にまた、走査型電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)により観察したところ、0.1 $\mu m$ ~5 $\mu m$ の1次粒子が凝集した球状の粒子が観察された。

【0077】

得られた $LiNi_{0.50}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$ 粉末と、導電剤としてグラファイトと、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを、 $LiNi_{0.50}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$ 粉末：グラファイト：ポリフッ化ビニリデン=86：10：4の質量比で混合して正極合剤を調製した。続いて、この正極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとし、厚み20 $\mu m$ の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体21Aの両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し正極21を作製した。正極21の厚みは150 $\mu m$ となるようにした。そののち、正極集電体21Aの一端にアルミニウム製の正極リード25を取り付けた。

【0078】

また、負極活物質として、平均粒子径が30 $\mu m$ の球状黒鉛粉末と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを、球状黒鉛粉末：ポリフッ化ビニリデン=90：10の質量比で混合して負極合剤を調製した。続いて、この負極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとし、厚み15 $\mu m$ の帯状銅箔よりなる負極集電体22Aの両面に均一に塗布し、加熱プレス成型して負極活物質層22Bを形成し負極22を作製した。負極22の厚みは160 $\mu m$ となるようにした。そののち、負極集電体22Aの一端にニッケル製の負極リード26を取り付けた。なお、負極22の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるように、正極21と負極22との電気化学当量比を設計した。

【0079】

正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、微多孔質膜のセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、ジェリーロール型の巻回電極体20を作製した。セパレータ23

10

20

30

40

50

は、表 1 に示したように、実施例 1 - 1 では、基材の両面にそれぞれ厚みが 2  $\mu\text{m}$  になるようにポリフッ化ビニリデンをコートしたものとし、実施例 1 - 2 では、基材の正極 2 1 に対向する側の面に厚みが 7  $\mu\text{m}$  になるようにポリテトラフルオロエチレンをコートしたものとし、実施例 1 - 3 では、基材の両面にそれぞれ厚みが 2  $\mu\text{m}$  になるようにポリプロピレンをコートしたものとし、実施例 1 - 4 では、基材の正極 2 1 に対向する側の面に厚みが 3  $\mu\text{m}$  になるようにアラミドをコートしたものとした。また、基材は厚み 16  $\mu\text{m}$  のポリエチレンとした。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

	基材	表面層	
		正極側	負極側
実施例 1-1	ポリエチレン	ポリフッ化ビニリデン	ポリフッ化ビニリデン
実施例 1-2		ポリテトラフルオロエチレン	—
実施例 1-3		ポリプロピレン	ポリプロピレン
実施例 1-4		アラミド	—
比較例 1-1	ポリエチレン	—	—

【 0 0 8 1 】

巻回電極体 2 0 を作製したのち、巻回電極体 2 0 を一對の絶縁板 1 2 , 1 3 で挟み、負極リード 2 6 を電池缶 1 1 に溶接すると共に、正極リード 2 5 を安全弁機構 1 5 に溶接して、巻回電極体 2 0 をニッケルめっきした鉄製の電池缶 1 1 の内部に収納した。そののち、電池缶 1 1 の内部に電解液 4 . 0 g を減圧方式により注入した。

【 0 0 8 2 】

電解液には、溶媒として炭酸エチレンと炭酸ジメチルと炭酸ビニレンとを、炭酸エチレン：炭酸ジメチル：炭酸ビニレン = 3 5 : 6 0 : 1 の質量比で混合した溶媒に、電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を 1 . 5  $\text{mol} / \text{kg}$  となるように溶解させたものを用いた。

【 0 0 8 3 】

電池缶 1 1 の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット 1 7 を介して電池蓋 1 4 を電池缶 1 1 にかしめることにより、実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 について直径 14 mm、高さ 65 mm の円筒型二次電池を得た。

【 0 0 8 4 】

実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 に対する比較例 1 - 1 として、セパレータ 2 3 として、厚み 16  $\mu\text{m}$  のポリエチレンを用いたことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 と同様にして二次電池を作製した。

【 0 0 8 5 】

得られた実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 および比較例 1 - 1 の二次電池について、高温保存特性およびサイクル特性を調べた。

【 0 0 8 6 】

高温保存特性は、60 に設定された恒温槽中において、1000 mA の定電流で、電池電圧が 4 . 4 V に達するまで定電流充電を行ったのち、4 . 4 V で定電圧充電を行った

10

20

30

40

50

際の充電電流値の変動、すなわちフロート特性を求めた。結果を図5に示す。

【0087】

サイクル特性は、まず、1000mAの定電流で電池電圧が4.40Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.40Vの定電圧で1時間定電圧充電を行い、引き続き、2000mAの定電流で電池電圧が3Vに達するまで定電流放電を行い、この充放電を繰返して1サイクル目の放電容量に対する任意のサイクルにおける放電容量維持率（任意のサイクルにおける放電容量 / 1サイクル目の放電容量）×100（%）として求めた。実施例1-3および比較例1-1の結果について図6に示す。

【0088】

図5から分かるように、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンあるいはアラミドをコートしたセパレータ23を用いた実施例1-1～1-4では、時間が経過しても充電電流の立ち上がりが見られなかったが、これらをコートしていないセパレータを用いた比較例1-1では、約70時間経過後に充電電流の立ち上がりが見られ、微小ショートが起こったことが確認された。

【0089】

また、図6から分かるように、ポリプロピレンをコートしたセパレータ23を用いた実施例1-3によれば、ポリプロピレンをコートしていないセパレータを用いた比較例1-1よりも、サイクルを重ねる毎の放電容量維持率の低下が小さかった。

【0090】

すなわち、完全充電時における開回路電圧が4.25V以上6.00V以下の範囲内の電池において、セパレータ23の正極側の少なくとも一部をポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびアラミドからなる群のうちの少なくとも1種よりなるようにすれば、サイクル特性あるいは高温保存特性などの電池特性を向上させることができることが分かった。

【0091】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、電極反応物質としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム（Na）あるいはカリウム（K）などの他の1A族元素、またはマグネシウムあるいはカルシウム（Ca）などの2A族元素、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、負極活物質には、上記実施の形態で説明したような負極材料を同様に用いることができる。

【0092】

また、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する二次電池について説明したが、本発明は、正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型あるいは角型などの二次電池についても適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】本発明の他の実施の形態に係る二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図4】図3で示した巻回電極体のI-I線に沿った断面図である。

【図5】実施例で作製した二次電池におけるフロート特性を表す特性図である。

【図6】実施例で作製した二次電池におけるサイクル特性を表す特性図である。

【符号の説明】

【0094】

11...電池缶、12, 13...絶縁板、14...電池蓋、15...安全弁機構、15A...ディスク板、16...熱感抵抗素子、17...ガスケット、20, 30...巻回電極体、21, 33

10

20

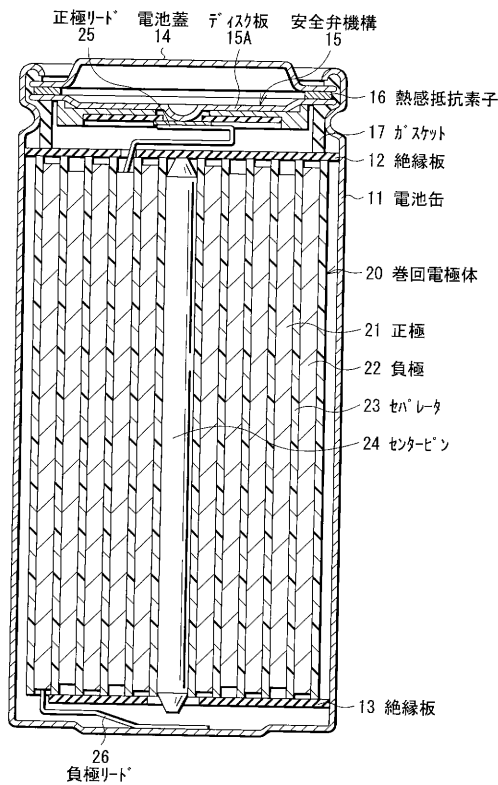
30

40

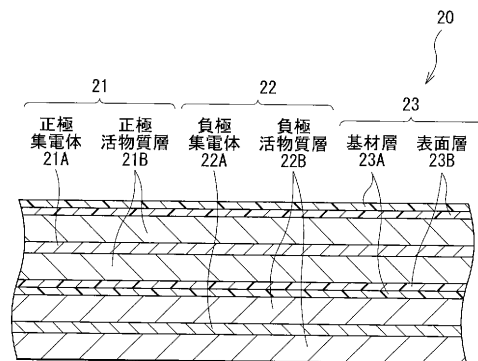
50

...正極、21A, 33A...正極集電体、21B, 33B...正極活物質層、22, 34...負極、22A, 34A...負極集電体、22B, 34B...負極活物質層、23, 35...セパレータ、23A...基材層、23B...表面層、24...センターピン、25, 31...正極リード、26, 32...負極リード、36...電解質層、37...保護テープ、40...外装部材、41...密着フィルム。

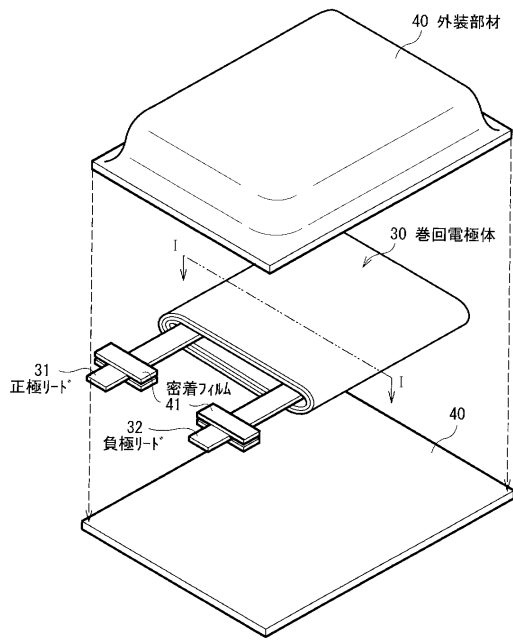
【図1】



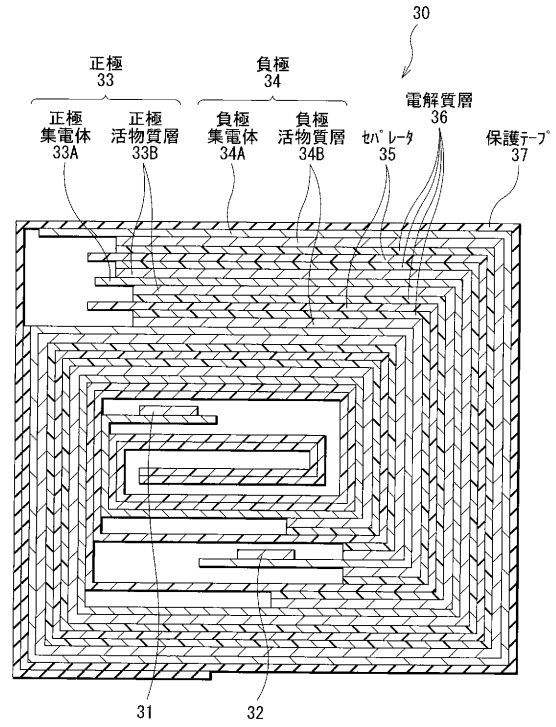
【図2】



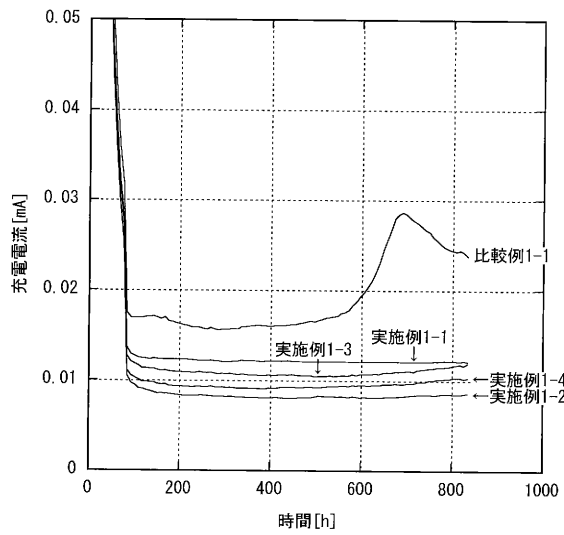
【図3】



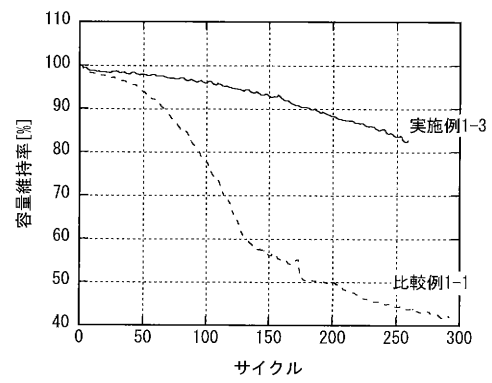
【図4】



【図5】



【図6】





---

フロントページの続き

- (72)発明者 原 富太郎  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 尾花 良哲  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 細谷 洋介  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 国際公開第2005/022674(WO, A1)  
特開平05-258741(JP, A)  
特開2002-025531(JP, A)  
特開2003-040999(JP, A)  
特開2000-082451(JP, A)  
特開平09-050800(JP, A)  
特開2003-197172(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16  
H01M 10/05-0587