

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4382319号  
(P4382319)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

|               |       |           |        |             |
|---------------|-------|-----------|--------|-------------|
| (51) Int. Cl. |       | F I       |        |             |
| HO 1 M        | 10/36 | (2006.01) | HO 1 M | 10/00 1 O 2 |
| HO 1 M        | 4/52  | (2006.01) | HO 1 M | 4/52 1 O 2  |
| HO 1 M        | 4/48  | (2006.01) | HO 1 M | 4/48 1 O 2  |
|               |       |           | HO 1 M | 10/00 1 O 7 |

請求項の数 2 (全 11 頁)

|           |                               |           |   |
|-----------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2001-386025 (P2001-386025)  | (73) 特許権者 | 000005223<br>富士通株式会社                    |
| (22) 出願日  | 平成13年12月19日(2001.12.19)       |           | 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号                   |
| (65) 公開番号 | 特開2003-187876 (P2003-187876A) | (74) 代理人  | 100086380<br>弁理士 吉田 稔                   |
| (43) 公開日  | 平成15年7月4日(2003.7.4)           | (74) 代理人  | 100103078<br>弁理士 田中 達也                  |
| 審査請求日     | 平成16年9月28日(2004.9.28)         | (74) 代理人  | 100105832<br>弁理士 福元 義和                  |
|           |                               | (72) 発明者  | 吉田 賢介<br>神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム - ニッケル - コバルト複合酸化物よりなる正極活物質を含む正極およびチタン酸リチウムよりなる負極活物質を含む負極と、

前記正極および前記負極の間におけるリチウムイオンの移動を許容する無機固体電解質と、を備え、

前記正極活物質および前記負極活物質の各々の平均粒径は  $0.6 \mu\text{m}$  以上であり、且つ、前記正極活物質および前記負極活物質の各々の比表面積  $S (\text{m}^2 / \text{g})$  の値と各々の電気容量  $Q (\text{mAh} / \text{g})$  の値とは、 $S > 0.01 \times Q$  の関係を有することを特徴とする、リチウム二次電池。

【請求項 2】

前記無機固体電解質は、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$  の厚みを有する、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子機器のメモリ保持電源や駆動電源などに用いられるリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

20

リチウム二次電池は、軽量で高エネルギー密度という特長をもつことから、携帯電話やノートパソコンなどの携帯電子機器におけるメモリ保持電源や駆動電源として用いられることが多い。リチウム二次電池は、一般に、リチウムイオンを充放電可能な正極活物質を含んでなる正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料やリチウム合金などの負極活物質を含んでなる負極と、リチウムイオンの移動を許容する電解質（一般的には、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液）とを備える。このようなリチウム二次電池は、例えば特開平7-142053号公報に開示されている。

【0003】

リチウム二次電池に対しては、近年、携帯情報機器などの薄型化ないし小型軽量化に伴い、薄型化の要求が高まっている。このような要求に応じて、非水電解液に代えてゲル電解質を採用することによって、リチウム二次電池の薄型化を達成する技術が開発されている。また、真性ポリマー電解質や無機固体電解質などを採用することによっても、リチウム二次電池の薄型化を達成可能であることが知られている。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

リチウム二次電池に求められる特性の一つとして、放電容量が高いことが挙げられる。しかしながら、上述のゲル電解質、真性ポリマー電解質、または無機固体電解質を採用するリチウム二次電池においては、リチウム二次電池からの放電電流密度が大きいほど、電池の放電容量が低下する傾向にある。すなわち、電極における電極活物質の利用率は、放電電流密度が大きくなるほど低下してしまうのである。このような不具合は、これら固体電解質のイオン導電性の低さに起因するものと考えられる。そのため、従来のリチウム二次電池では、特に、大電流を必要とする場合のある電子機器において、電源として効率よく機能することが困難であった。

20

【0005】

本発明は、このような事情のもとで考え出されたものであって、従来の問題点を解消ないし軽減することを課題とし、固体電解質を採用する場合においても、大電流放電の際にも高い放電容量が維持される良好な放電特性を示すことが可能なリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明により提供されるリチウム二次電池は、正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極と、正極および負極の間におけるリチウムイオンの移動を許容する電解質とを備え、正極活物質および負極活物質の各々の比表面積  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) の値と各々の電気容量  $Q$  ( $\text{mAh}/\text{g}$ ) の値とが、 $S > 0.01 \times Q$  の関係を有することを特徴とする。

30

【0007】

このような構成のリチウム二次電池は、大電流放電の際にも高い放電容量を有し、良好な放電特性を示すことが可能である。各電極において粒状で存在している正極活物質または負極活物質すなわち電極活物質について、その比表面積を増大させるためには、その平均粒径を小さくしなければならない。しかしながら、従来のリチウム二次電池では、電極における電極活物質の高充填率化の観点より、電極活物質の平均粒径は一定以上に保たれてきた。電極における電極活物質の充填率が高いほど、電池の容量は向上して好ましいと考えられてきたからである。これに対し、本発明者らは、非水電解液に代えて固体電解質を採用するリチウム二次電池であっても、正極に含まれる正極活物質についても、負極に含まれる負極活物質についても、共に、それらの比表面積  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) の値と電気容量  $Q$  ( $\text{mAh}/\text{g}$ ) の値との間に、下記式(1)に示すような関係が成立する場合には、小電流放電から大電流放電にかけて高い放電容量が維持され得ること、すなわち大電流放電時の電極活物質の利用率の低下を防止することが可能であることを見出した。このような良好な放電特性が得られるのは、電極活物質の電気容量  $Q$  ( $\text{mAh}/\text{g}$ ) に対して、電極活物質の比表面積  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) が式(1)を満たすほどに大きい場合には、比較的大きな電流が放電されるときにおいても、電極活物質の表面積が十分に広く確保されているため

40

50

に電極活物質での電気化学反応が十分な速度で進行できるとともに、電極活物質間の空隙が最適化されているために当該空隙に充填される電解質におけるイオン移動の負荷が十分に低減されるためである。このように、本発明のリチウム二次電池は、大電流放電の際にも高い放電容量を有する良好な放電特性を示すことが可能なのである。

【0008】

【数1】

$$S > 0.01 \times Q \quad \dots (1)$$

【0009】

好ましくは、電解質は、リチウムイオン導電性無機固体電解質である。より好ましくは、当該リチウムイオン導電性無機固体電解質は、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚みを有する。また、リチウムイオン導電性無機固体電解質は、ゾルゲル法により形成されるものが好ましい。

【0010】

本発明において、電解質として、リチウムイオン導電性を有する無機固体電解質を用いると、リチウム二次電池の薄型化を図ることができる。また、リチウム二次電池の安全性を確保することもできる。ゾルゲル法によると、一对の電極間において、厚み $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の良好なリチウムイオン導電性無機固体電解質を適切に形成することができる。本発明において、電解質として厚み $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ のリチウムイオン導電性無機固体電解質を備える場合には、大電流放電時の電極活物質の利用率の低下を適切に防止することが可能であることが、本発明者らにより見出されている。

【0011】

好ましくは、正極活物質は、リチウム - 遷移金属複合酸化物である。リチウム - 遷移金属複合酸化物は、例えば、リチウム - ニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウム - マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMnO}_2$ )、およびリチウム - コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) からなる群より選択される。あるいは、正極活物質としては、リチウム - ニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) におけるNiの一部が他元素で置換されているリチウム - ニッケル系複合酸化物を用いることもできる。また、好ましくは、負極活物質はチタン酸リチウムである。

【0012】

【発明の実施の形態】

図1は、コイン型に形成された本発明に係るリチウム二次電池の断面図である。図2は、図1に示すリチウム二次電池の線II-IIに沿った部分拡大断面図である。

【0013】

図1に示すように、本発明に係るリチウム二次電池は、正極集電層11および正極層12からなる正極体10と、負極集電層21および負極層22からなる負極体20と、正極体10および負極体20の間に介在する固体電解質層30とを備える。本実施形態においては、正極集電層11および負極集電層21は、各々、正極缶41および負極缶42に対して、集電体43を介して固定されている。正極缶41、負極缶42、および集電体43は、例えばステンレス鋼製である。正極缶41と負極缶42との間は、例えばポリプロピレン製のパッキング材44で封止されている。集電体43は、正極集電層11と正極缶41の間、および、負極集電層21と負極缶42の間の空隙を埋めつつ導通を図るためのものである。このようにして、本実施形態のリチウム二次電池は、コイン型リチウム二次電池として構成されている。

【0014】

正極集電層11および負極集電層21は、各々、所定の端子すなわち正極缶41および負極缶42に対して正極層12および負極層22を良好に導通させるためのものであって、高導電性材料により構成される。例えば、アルミニウム、銅、またはニッケルなどを、蒸着、スパッタリング、またはメッキすることによって形成される。或は、ステンレス片を用いて構成してもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

正極層 1 2 は、粒状の正極活物質 1 2 a と、粒状の導電剤と、樹脂材料よりなる結着剤との混合体として構成されている。

## 【 0 0 1 6 】

正極活物質 1 2 a としては、リチウム - 遷移金属複合酸化物を用いることができる。リチウム - 遷移金属複合酸化物としては、例えば、リチウム - ニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウム - マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMnO}_2$ )、リチウム - コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) などが挙げられる。或は、正極活物質 1 2 a としては、リチウム - ニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) における Ni の一部が他元素で置換されているリチウム - ニッケル系複合酸化物を用いることもできる。

10

## 【 0 0 1 7 】

正極層 1 2 を形成するための導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンなどが挙げられる。また、正極層 1 2 を形成するための結着剤としては、例えば、ポリエチレンオキシド、テフロン樹脂、エチレン - プロピレン - ジエン三元共重合体などが挙げられる。

## 【 0 0 1 8 】

負極層 2 2 は、粒状の負極活物質 2 2 a と、粒状の導電剤と、樹脂材料よりなる結着剤との混合体として構成されている。

## 【 0 0 1 9 】

負極活物質 2 2 a としては、例えば、チタン酸リチウムやバナジウム酸リチウムなどのリチウム - 遷移金属複合酸化物、および、リチウム - アルミニウム合金やリチウム - インジウム合金などのリチウム合金などが挙げられる。また、負極活物質 2 2 a としては、炭素材料を用いてもよい。炭素材料としては、例えば、グラファイト、共役系樹脂（例えば、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂）、縮合多環炭化水素化合物（例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン）、フラン樹脂（例えば、フルフリルアルコール、フリラルのホモポリマー、およびこれらのコポリマー）、或は、石油ピッチの酸素架橋物などの有機材料を、焼成・炭素化して得られたものが挙げられる。これらの炭素材料は、単独でも、複数種を混合して用いてもよく、特にグラファイトが好適に用いられる。

20

## 【 0 0 2 0 】

負極層 2 2 を形成するための導電剤および結着剤としては、正極層 1 2 に関して上述したのと同様のものを用いることができる。

30

## 【 0 0 2 1 】

固体電解質層 3 0 を形成するための材料としては、リチウムイオン導電性を有する、無機固体電解質、真性ポリマー電解質、またはゲル電解質を用いることができる。無機固体電解質としては、例えば、リチウム - チタン - リン複合酸化物などの LISICON 材料、リチウム - ランタン - チタン複合酸化物などのペロプスカイト材料などが挙げられる。真性ポリマー電解質としては、エチレンオキシド結合を有するポリマーなどが挙げられる。ゲル電解質は、有機ポリマーに液体電解質を含浸させたものであるところ、有機ポリマーとしては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンオキシド、エトキシジエチルグリコールアクリレートとトリメチロールプロパントリアクリレートからなる重合性モノマーの光硬化物、ポリホスファゼンなどが挙げられる。これらポリマーには、可塑剤として有機溶剤などが加えられる。

40

## 【 0 0 2 2 】

本発明においては、電解質として、固体電解質層 3 0 に代えて、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を用いてもよい。ただし、その場合、当該非水電解液は、正極缶 4 1 と負極缶 4 2 との間に形成される空間内に充填される。リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$  などの無機塩や、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{COOLi}$  などの有機塩が挙げられる。これらのリチウム塩は、単独でも、複数種を組み合わせ

50

て使用してもよい。有機溶媒としては、当該分野で一般に使用されている公知の溶媒（高誘電率溶媒や低粘度溶媒）を挙げることができる。高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などのような炭素数3～5の環状カーボネートが挙げられる。低粘度溶媒としては、例えば、炭素数3～9の鎖状カーボネート、鎖状エーテル、エステル、芳香族炭化水素などが挙げられる。

#### 【0023】

低粘度溶媒における炭素数3～9の鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などが挙げられる。鎖状エーテルとしては、例えば、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、1,2-ジブトキシエタン（DBE）などが挙げられる。エステルとしては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）などの環状エーテル、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピレン酸メチルなどが挙げられる。芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン（Bz）、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

#### 【0024】

高誘電率溶媒および低粘度溶媒は、それぞれ単独で使用しても、複数種を組み合わせで使用してもよいが、低粘度溶媒を使用する場合には、低粘度溶媒の低い充放電効率を補うために高誘電率溶媒と組み合わせで使用するのが好ましい。高誘電率溶媒と低粘度溶媒との組み合わせとしては、例えばEC-DMC、EC-DEC、PC-DMC、PC-DEC、PC-MECなどの2成分溶媒系、EC-DMC-Bz、EC-DEC-Bz、PC-DMC-Bz、PC-DEC-Bz、EC-PC-DMC、EC-PC-DECなどの3成分溶媒系、EC-PC-DMC-Bz、EC-PC-DEC-Bzなどの4成分溶媒系などが挙げられる。なお、高誘電率溶媒と低粘度溶媒との割合は、例えば1：4～2：1（容量比）とされ、好ましくは1：2～1：1とされる。

#### 【0025】

電解質として非水電解液を用いる場合には、当該非水電解液を保持して正極体10と負極体20との短絡を防止すべく、正極体10と負極体20の間に、すなわち図1における固体電解質層30の配設箇所に、セパレータを設けるのが好ましい。セパレータの材質は、使用する非水電解液に溶解されずに加工が容易な絶縁物であれば、特に限定されない。そのような絶縁部としては、例えば、多孔質ポリプロピレンや多孔質ポリエチレンなどが挙げられる。

#### 【0026】

本実施形態はコイン型リチウム二次電池として構成されているが、本発明に係るリチウム二次電池については、円筒状、角形、シート型のいずれの形態をも採用することができる。

#### 【0027】

##### 【実施例】

次に、本発明の実施例について、比較例とともに説明する。

#### 【0028】

##### 【実施例1】

<正極層材料の調製>

正極活物質としての粉末状のリチウム-ニッケル-コバルト複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）90重量部と、導電剤としての、グラファイトおよびアセチレンブラックの混合物5重量部と、結着剤としてのポリエチレンオキシド5重量部とを混合することによって、正極層材料を調製した。当該リチウム-ニッケル-コバルト複合酸化物について、平均粒径は $0.6\ \mu\text{m}$ 、比表面積は $4.8\ \text{m}^2/\text{g}$ である。これらの値は表1に掲げる。導電剤としてのグラファイトおよびアセチレンブラック混合物は、グラファイトとアセチレンブラックを、重量比1：1で混合したものである。

#### 【0029】

#### <負極層材料の調製>

負極活物質としてのチタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 90重量部と、導電剤としての、グラファイトおよびアセチレンブラックの混合物5重量部と、結着剤としてのポリエチレンオキッド5重量部とを混合することによって、負極層材料を調製した。当該チタン酸リチウムについて、平均粒径は $1.0\ \mu\text{m}$ 、比表面積は $3.1\ \text{m}^2/\text{g}$ である。導電剤としてのグラファイトおよびアセチレンブラック混合物は、グラファイトとアセチレンブラックを、重量比1:1で混合したものである。

#### 【0030】

#### <固体電解質層材料の調製>

後述するようにゾルゲル法により固体電解質層を形成すべく、固体電解質層材料としての電解質ゾルを調製した。具体的には、チタン(IV)テトライソプロポキシド284重量部と、リチウムエトキシド26重量部と、トリブトキシホスファート250重量部と、イソプロピルアルコール77重量部と、酢酸40重量部とを、20で1時間混合することによって、固体電解質層材料としての電解質ゾルを調製した。

#### 【0031】

#### <リチウム二次電池の作製>

上述のようにして調製した正極層材料を、正極集電層としてのステンレス集電体(φ:15mm、厚さ:1μm)に厚さ10μmで塗布し、これを乾燥することによって、正極集電層と正極層とからなる正極体を形成した。次に、この正極体に対して、上述のようにして調製した電解質ゾルをディップコーティングし、これを600で1時間焼成するゾルゲル法を経て、正極体上の所定面に厚さ2μmの固体電解質層を形成した。次に、この固体電解質層上に、上述のようにして調製した負極層材料を厚さ12μmで塗布し、これを乾燥することによって負極層を形成した。次に、この負極層と先に形成した固体電解質層との間に生じている隙間に、上述のようにして調製した電解質ゾルをしみこませ、これを600で1時間焼成した。次に、負極層上に銅を蒸着することによって、厚さ1μmの負極集電層を形成した。次に、正極集電層および負極集電層に対して、各々スペーサ集電体を介して正極缶および負極缶を固着させつつ、正極缶と負極缶との間を樹脂封止することによって、図1に示すのと同様な構成のコイン型リチウム二次電池を作製した。

#### 【0032】

#### <放電容量特性の調査>

上述のようにして作製したリチウム二次電池を、電圧値が3.2Vとなるまで定電流定電圧充電により満充電した後、各々所定の負荷に接続した状態で、 $20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、または $250\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で定電流放電させた。各放電において電池の電圧値が1.0Vとなって放電が略完了した時点での電池の放電容量(mAh)から、正極活物質の放電容量(mAh/g)を算出した。 $20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 放電における正極活物質の放電容量を表1に示す。 $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 放電および $250\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 放電における正極活物質の放電容量については、 $20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 放電における放電容量を100%とした場合の比率(%)を表1に示す。

#### 【0033】

$20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ という電流密度は極めて小さく、このような小さな電流密度での定電流放電を行うと、電極活物質の電気量の略全てが放電され得る。したがって、 $20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流放電により得られた正極活物質の放電容量(mAh/g)は、リチウム二次電池に組み込まれた状態の当該正極活物質の電気容量(mAh/g)に相当するものとする。表1に示すように、本実施例では、正極活物質粉末の比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ の値は4.8であって、リチウム二次電池に組み込まれた状態の当該正極活物質の電気容量 $Q(\text{mAh}/\text{g})$ の値は154であるところ、正極活物質について、上記式1の関係を有する。

#### 【0034】

また、 $20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流放電において電池の電圧値が1.0Vとなって放電が略終了した時点での電池の放電容量に基づいて、負極活物質の放電容量を算出したところ、

10

20

30

40

50

150 mAh/gであった。この放電容量 (mAh/g) も、正極活物質に関して上述したのと同様の理由で、リチウム二次電池に組み込まれた状態の当該負極活物質の電気容量 (mAh/g) に相当するものとする。当該負極活物質粉末の比表面積  $S$  ( $m^2/g$ ) の値は 3.1 であって、リチウム二次電池に組み込まれた状態の当該負極活物質の電気容量  $Q$  (mAh/g) の値は 150 であるところ、正極活物質と同様に負極活物質についても、上記式 1 の関係を有する。

【0035】

【実施例 2】

平均粒径が  $0.6 \mu m$  であって比表面積が  $4.8 m^2/g$  のリチウム - ニッケル - コバルト複合酸化物粉末 ( $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ) 90 重量部に代えて、平均粒径が  $2.5 \mu m$  であって比表面積が  $1.8 m^2/g$  のリチウム - ニッケル - コバルト複合酸化物粉末 ( $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ) 90 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、正極層材料を調製した。この正極層材料と、実施例 1 と同様の負極層材料および固体電解質層材料を用いて、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製した。そして、本実施例のリチウム二次電池について、実施例 1 と同一の条件および手法により放電容量測定を行い、放電容量特性を調べた。この結果は表 1 に掲げる。

【0036】

【比較例 1 および比較例 2】

平均粒径が  $0.6 \mu m$  であって比表面積が  $4.8 m^2/g$  のリチウム - ニッケル - コバルト複合酸化物粉末 ( $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ) 90 重量部に代えて、平均粒径が  $4.1 \mu m$  であって比表面積が  $0.88 m^2/g$  のリチウム - ニッケル - コバルト複合酸化物粉末 ( $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ) 90 重量部 (比較例 1)、または、平均粒径が  $8.7 \mu m$  であって比表面積が  $0.84 m^2/g$  のリチウム - ニッケル - コバルト複合酸化物粉末 ( $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ) 90 重量部 (比較例 2) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、正極層材料を調製した。各比較例の正極層材料と、実施例 1 と同様の負極層材料および固体電解質層材料を用いて、実施例 1 と同様にして、各比較例のリチウム二次電池を作製した。そして、各比較例のリチウム二次電池について、実施例 1 と同一の条件および手法により放電容量測定を行い、放電容量特性を調べた。この結果は表 1 に掲げる。

【0037】

【表 1】

|       | 平均粒径<br>( $\mu m$ ) | 比表面積 $S$<br>( $m^2/g$ ) | $20 \mu A/cm^2$<br>放電容量<br>[電気容量 $Q$ ]<br>(mAh/g) | $0.01 \times Q$ | $50 \mu A/cm^2$<br>放電容量<br>(%) | $250 \mu A/cm^2$<br>放電容量<br>(%) |
|-------|---------------------|-------------------------|---|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 実施例 1 | 0.6                 | 4.8                     | 154   | 1.54            | 95                             | 88                              |
| 実施例 2 | 2.5                 | 1.8                     | 150   | 1.50            | 92                             | 83                              |
| 比較例 1 | 4.1                 | 0.88                    | 138   | 1.38            | 52                             | 10                              |
| 比較例 2 | 8.7                 | 0.84                    | 141   | 1.41            | 48                             | 8                               |

【0038】

実施例 1 および実施例 2 では、正極活物質について、その比表面積  $S$  ( $m^2/g$ ) の値と電気容量  $Q$  (mAh/g) の値は上記式 1 の関係を有するとともに、上述のように、負極活物質についても、その比表面積  $S$  ( $m^2/g$ ) の値と電気容量  $Q$  (mAh/g) の値は上記式 1 の関係を有する。そのため、表 1 に示すように、実施例 1 および実施例 2 では、

放電電流密度が上昇しても、放電容量の低下は小さい。これに対し、比較例 1 および比較例 2 では、負極活物質について、その比表面積  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) の値と電気容量  $Q$  ( $\text{mA h}/\text{g}$ ) の値は上記式 1 の関係を有するが、正極活物質については、その比表面積  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) の値と電気容量  $Q$  ( $\text{mA h}/\text{g}$ ) の値は上記式 1 の関係を有さない。そのため、表 1 に示すように、比較例 1 および比較例 2 では、放電電流密度が上昇すると、放電容量は急激に低下してしまう。

【0039】

図 3 は、表 1 に示した結果から導かれるグラフである。グラフの横軸は正極活物質粉末の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を表し、縦軸は、正極活物質の電気容量に対する放電容量の比率 (%) を表す。曲線 G 1 は、実施例 1、実施例 2、比較例 1 および比較例 2 に係る各リチウム二次電池の、 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  放電における放電容量 (%) のプロットに基づいて描かれたものである。同様に、曲線 G 2 は、実施例 1 ~ 比較例 2 に係る各リチウム二次電池の、 $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  放電における放電容量 (%) のプロットに基づいて描かれたものである。図 3 のグラフによると、 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  放電においても  $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  放電においても、 $138 \sim 154 \text{mA h}/\text{g}$  の電気容量を有する正極活物質の放電容量は、正極活物質の比表面積が  $1.5 \text{m}^2/\text{g}$  近傍を下まわると急激に低下していることが理解できよう。加えて、図 3 のグラフによると、正極活物質および負極活物質について共に上記式 1 の関係を有する実施例 1 および実施例 2 では、放電電流密度が  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  から  $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  へと大きくなっても、正極活物質の放電容量の低下は少なく、正極活物質について上記式 1 の関係を有しない比較例 1 および比較例 2 では、放電電流密度が  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  から  $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  へと大きくなると、正極活物質の放電容量の低下は著しいことが理解できよう。

【0040】

以上のまとめとして、本発明の構成およびそのバリエーションについて、以下に付記として列挙する。

【0041】

(付記 1) 正極活物質を含む正極および負極活物質を含む負極と、前記正極および前記負極の間におけるリチウムイオンの移動を許容する電解質と、を備え、前記正極活物質および前記負極活物質の各々の比表面積  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) の値と各々の電気容量  $Q$  ( $\text{mA h}/\text{g}$ ) の値とは、 $S > 0.01 \times Q$  の関係を有することを特徴とする、リチウム二次電池。

(付記 2) 前記電解質は、リチウムイオン導電性無機固体電解質である、付記 1 に記載のリチウム二次電池。

(付記 3) 前記リチウムイオン導電性無機固体電解質は、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$  の厚みを有する、付記 2 に記載のリチウム二次電池。

(付記 4) 前記リチウムイオン導電性無機固体電解質は、ゾルゲル法により形成されている、付記 2 または 3 に記載のリチウム二次電池。

(付記 5) 前記正極活物質は、リチウム - 遷移金属複合酸化物である、付記 1 から 4 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

(付記 6) 前記リチウム - 遷移金属複合酸化物は、リチウム - ニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウム - マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMnO}_2$ )、およびリチウム - コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) からなる群より選択される、付記 5 に記載のリチウム二次電池。

(付記 7) 前記正極活物質は、リチウム - ニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) における  $\text{Ni}$  の一部が他元素で置換されているリチウム - ニッケル系複合酸化物である、付記 1 から 4 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

(付記 8) 前記負極活物質は、チタン酸リチウムである、付記 1 から 7 のいずれか 1 つに記載のリチウム二次電池。

【0042】

10

20

30

40

50



【発明の効果】

本発明によると、固体電解質を採用する場合においても、大電流放電の際に高い放電容量が維持される良好な放電特性を示すことが可能なリチウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】コイン型として形成された本発明に係るリチウム二次電池の断面図である。

【図2】図1に示すリチウム二次電池の線II-IIに沿った部分拡大断面図である。

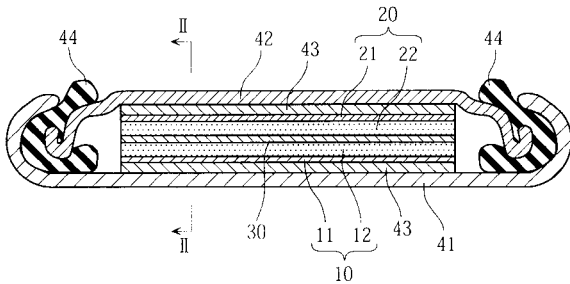
【図3】実施例および比較例について行った放電容量測定の結果に基づいて作成したグラフである。

【符号の説明】

- 10 正極体
- 11 正極集電層
- 12 正極層
- 12a 正極活物質
- 20 負極体
- 21 負極集電層
- 22 負極層
- 22a 負極活物質
- 30 電解質層

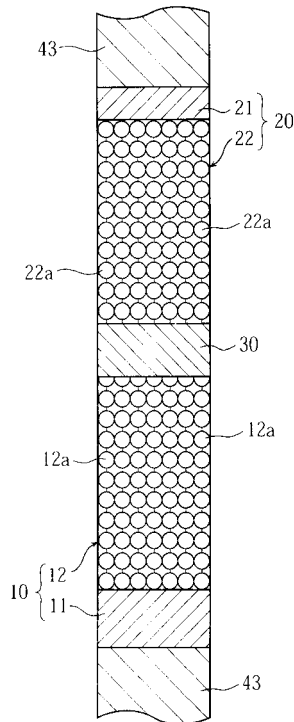
【図1】

本発明に係るリチウム二次電池



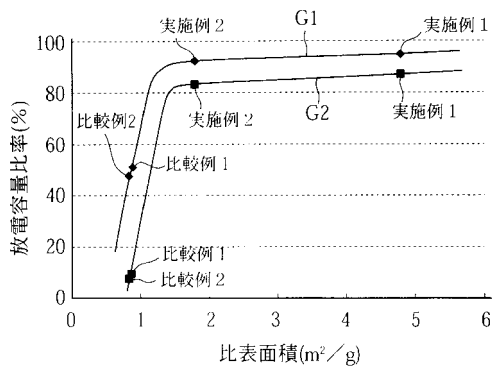
【図2】

図1の線II-IIに沿った部分断面図



【図3】

放電容量測定に基づいて作成したグラフ



---

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 宏章

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開平05-326021(JP,A)

特開平07-029603(JP,A)

特開平07-029604(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00- 4/62

H01M 10/00- 10/40