

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5066798号  
(P5066798)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月24日(2012.8.24)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 3
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 2
請求項の数 2 (全 20 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2005-222037 (P2005-222037)  
 (22) 出願日 平成17年7月29日(2005.7.29)  
 (65) 公開番号 特開2007-42302 (P2007-42302A)  
 (43) 公開日 平成19年2月15日(2007.2.15)  
 審査請求日 平成20年7月23日(2008.7.23)

(73) 特許権者 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都港区港南1丁目7番1号  
 (74) 代理人 100098785  
 弁理士 藤島 洋一郎  
 (74) 代理人 100109656  
 弁理士 三反崎 泰司  
 (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 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

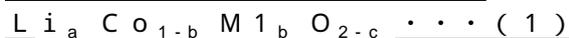
【請求項1】

正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極とがセパレータを介して対向配置され、

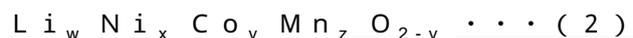
一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が4.25V以上6.00V以下の範囲内であり、

前記正極活物質層は、式(1)に示した平均組成を有する第1の正極材料と、式(2)に示した平均組成を有する第2の正極材料とを含み、かつ前記第1の正極材料と、前記第2の正極材料との質量比による割合(第1の正極材料:第2の正極材料)は、5:5から9:1の範囲内であり、

前記セパレータは、ポリプロピレンからなる単層構造を有する、または、ポリエチレン層と、前記ポリエチレン層の前記正極側および前記負極側の両面に設けられたポリプロピレン層とを備える3層構造を有する、二次電池。



(式中、M1はマグネシウム(Mg)およびアルミニウム(Al)を表す。a, bおよびcの値は、0.9 ≤ a ≤ 1.1, 0 ≤ b ≤ 0.3, -0.1 ≤ c ≤ 0.1の範囲内である。)



(式中、v, w, x, yおよびzの値は、-0.1 ≤ v ≤ 0.1, 0.9 ≤ w ≤ 1.1, 0 < x < 1, 0 < y < 0.7, 0 < z < 0.5の範囲内である。)

## 【請求項 2】

前記負極活物質層は、炭素材料を含み、

前記負極活物質層に対する前記正極活物質層の面積密度比（正極活物質層の面積密度 / 負極活物質層の面積密度）は、1.70以上2.10以下の範囲内である、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、複数種の正極材料を用いた二次電池に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

近年、携帯電話、ビデオカメラ、ノートパソコンなどの携帯情報電子機器の普及に伴い、機器の高性能化、小型化、軽量化が急速に発展している。これらの機器に使用される電源には、使い捨ての一次電池や繰り返し使用出来る二次電池が用いられているが、経済性、高性能、小型軽量などの総合的なバランスの良さから、二次電池、特にリチウムイオン二次電池の需要が伸びている。また、これらの携帯情報電子機器では更なる高性能化および小型化が進められており、リチウムイオン二次電池に関しても高エネルギー密度化が要求されている。

## 【0003】

高エネルギー密度化には、単位体積当たりの放電容量が高い正極を用いることが重要であり、例えば、正極活物質としてリチウム(Li)にコバルト(Co)、ニッケル(Ni)あるいはマンガン(Mn)などの遷移金属を固溶させた複合酸化物が用いられている。これらの正極活物質では、遷移金属の種類を変えることによって、電気容量、可逆性、作動電圧あるいは安全性などの特性が得られるようになっている。

20

## 【0004】

例えば、 $\text{LiCoO}_2$ などのR-3m菱面体岩塩層状複合酸化物を用いた二次電池では、 $140\text{mAh/g} \sim 160\text{Ah/g}$ の比較的高い容量密度を示すと共に、 $2.5\text{V} \sim 4.2\text{V}$ の高い電圧領域では良好な可逆性を示し、更に、優れた充電性を示す。また、 $\text{LiNiO}_2$ などを用いた二次電池では、 $180\text{mAh/g} \sim 200\text{Ah/g}$ の高い容量密度を示すが、一方で熱的安定性が十分ではなく、充放電サイクル時に電解液の分解反応により、寿命性能や保存性能が十分ではないという問題が課題とされている。更に、比較的安価なマンガン为原料として用いた複合酸化物を用いた二次電池、例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた二次電池では、容量密度が $100\text{mAh/g} \sim 120\text{Ah/g}$ と低く、また、斜方晶系の $\text{LiMnO}_2$ を用いた二次電池についても、容量密度が低いという問題が課題とされている。

30

## 【0005】

ところで、従来のリチウムイオン二次電池は、正極にコバルト酸リチウム、負極に炭素材料を用い、充電終止電圧は $4.1\text{V} \sim 4.2\text{V}$ とされている。このように充電終止電圧を設計した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50%~60%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は可能であり、実際に充電時の電圧を $4.30\text{V}$ 以上にすることにより高エネルギー密度化を図れることが知られている(例えば、特許文献1参照)。

40

## 【0006】

しかし、充電電圧を高くすると正極近傍における酸化雰囲気が強くなり、正極活物質が崩壊あるいは溶出したり、電解質あるいはセパレータが劣化しやすくなってしまいう問題があった。

## 【0007】

一方、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物は、充電電圧を高くしても熱的安定性が高く、放電容量についても、例えば、充電終止電圧を $4.30\text{V}$ 以上に設定

50

することにより、 $160\text{mAh/g} \sim 200\text{mAh/g}$ となることが開示されている（非特許文献1，特許文献2，3参照）。

【非特許文献1】「ケミストリー レターズ (Chemistry Letters)」2001年、p642-643

【特許文献1】国際公開第WO03/0197131号パンフレット

【特許文献2】特許第2561556号公報

【特許文献3】特許第3244314号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物は、正極に対する充填性が低く、単位体積当たりの放電容量が低くなってしまうので、高エネルギー密度化は困難であるという問題があった。

【0009】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、エネルギー密度を向上させると共に、充放電効率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】

【0010】

本発明による二次電池は、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極とがセパレータを介して対向配置されたものであって、一對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、正極活物質層は、式(1)に示した平均組成を有する第1の正極材料と、式(2)に示した平均組成を有する第2の正極材料とを含み、かつ第1の正極材料と、第2の正極材料との質量比による割合(第1の正極材料：第2の正極材料)は、 $5:5$ から $9:1$ の範囲内であり、セパレータは、ポリプロピレンからなる単層構造を有する、または、ポリエチレン層と、ポリエチレン層の正極側および負極側の両面に設けられたポリプロピレン層とを備える3層構造を有するものである。

【0011】

$\text{Li}_a\text{Co}_{1-b}\text{M}_1\text{O}_{2-c} \dots (1)$

(式中、 $\text{M}_1$ はマグネシウム(Mg)およびアルミニウム(Al)を表す。a, bおよびcの値は、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $-0.1 \leq c \leq 0.1$ の範囲内である。)

【0012】

$\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_{2-v} \dots (2)$

(式中、 $v, w, x, y$ および $z$ の値は、 $-0.1 \leq v \leq 0.1$ ,  $0.9 \leq w \leq 1.1$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 0.7$ ,  $0 < z < 0.5$ の範囲内である。)

【発明の効果】

【0013】

本発明による二次電池によれば、完全充電時における開回路電圧を $4.25\text{V}$ 以上 $6.00\text{V}$ 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、式(1)に示した平均組成を有する第1の正極材料と、式(2)に示した平均組成を有する第2の正極材料とを所定の割合で混合して用いると共に、ポリプロピレンからなる単層構造を有する、またはポリエチレン層の正極側および負極側の両面に設けられたポリプロピレン層を備える3層構造を有するセパレータを用いるようにしたので、よりエネルギー密度を高くすることができると共に、充放電効率を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

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。

【0015】

図1は本発明の一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

10

20

30

40

50

池は、電極反応物質としてリチウムを用いている。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、一对の帯状の正極 21 と帯状の負極 22 とをセパレータ 23 を介して対向配置し、巻回した巻回電極体 20 を有している。電池缶 11 は、例えばニッケルのめっきがされた鉄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对の絶縁板 12, 13 がそれぞれ配置されている。

【0016】

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 と電氣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 との電氣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。

【0017】

巻回電極体 20 の中心にはセンターピン 24 が挿入されている。巻回電極体 20 の正極 21 にはアルミニウム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 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は電池缶 11 に溶接され電氣的に接続されている。

【0018】

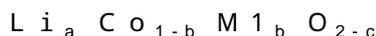
図 2 は図 1 に示した巻回電極体 20 の一部を拡大して表すものである。正極 21 は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体 21A の両面に正極活物質層 21B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 21A の片面のみに正極活物質層 21B を設けるようにしてもよい。正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 21B は、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料を含んでいる。

【0019】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料は、化 1 に示した平均組成を有する第 1 の正極材料と、化 2 に示した平均組成を有する第 2 の正極材料とを含んでいる。第 1 の正極材料は、正極活物質層 21B における充填量を多くすることができ、エネルギー密度を高くすることができるからである。また、第 1 の正極材料のみでは、充電電圧を高くした場合に、正極材料、電解質あるいはセパレータが劣化し、充放電効率が低下してしまうが、第 2 の正極材料を混合することにより、これらの劣化が抑制されるからである。

【0020】

(化 1)



(式中、M1 はマンガン、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、ガリウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、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。a, b および c の値は、 $0.9 < a < 1.1$ ,  $0 < b < 0.3$ ,  $-0.1 < c < 0.1$  の範囲内である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、a の値は完全放電状態における値を表している。)

【0021】

(化 2)



(式中、M2 はマグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄

10

20

30

40

50

、銅、亜鉛、ガリウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、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の少なくとも1種を表す。 $v, w, x, y$  および  $z$  の値は、 $-0.1 \leq v \leq 0.1, 0.9 \leq w \leq 1.1, 0 < x < 1, 0 < y < 0.7, 0 < z < 0.5, 0 \leq 1 - x - y - z \leq 0.2$  の範囲内である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 $w$  の値は完全放電状態における値を表している。)

## 【0022】

第1の正極材料と、第2の正極材料との質量比による割合(第1の正極材料:第2の正極材料)は、5:5から9:1の範囲内であることが好ましく、より好ましくは7:3から9:1である。第1の正極材料の割合が小さいと、エネルギー密度が低下してしまい、第1の正極材料の割合が大きいと、充放電効率が低下してしまうからである。

10

## 【0023】

第1の正極材料の粉体と、第2の正極材料の粉体との混合粉体の密度は、 $1 \text{ t} / \text{cm}^3$  の圧力でプレスした際に、 $3.0 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上であることが好ましく、 $3.2 \text{ g} / \text{cm}^3$  以上であればより好ましい。正極21を圧縮成型して作製する際に、粉体の粒径分布を適正化することにより、単位体積当たりの容量を高くすることができるからである。具体的に例を挙げれば、粉体の粒径分布に幅があり、粒径の小さい粉体の割合が20質量%から50質量%の場合には、粒径の大きい粉体の粒径分布を狭くすることにより適正化することができる。

## 【0024】

第1の正極材料の粉体と、第2の正極材料の粉体との混合粉体のBET(Brunauer Emmett Teller)法による比表面積は、 $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上 $10.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の範囲内であることが好ましく、 $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上 $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の範囲内であればより好ましい。この範囲内で、電池電圧を高くしても、正極材料と電解液等との反応性を低下させることができるからである。

20

## 【0025】

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、これらの正極材料に加えて、他の正極材料を混合して用いてもよい。他の正極材料としては、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挙げられ、これらの2種以上を混合して用いてもよい。このようなリチウム含有化合物としては、化3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4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、 $\text{Li}_d \text{Mn}_2 \text{O}_4$  ( $d \geq 1$ ) あるいは  $\text{Li}_e \text{FePO}_4$  ( $e \geq 1$ ) などがある。

30

## 【0026】

(化3)



(式中、 $\text{M}_4$  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グステンからなる群のうちの少なくとも1種を表す。 $p, q, r$  および  $s$  は、 $0.9 \leq p \leq 1.1, 0 \leq q \leq 0.6, 3.7 \leq r \leq 4.1, 0 \leq s \leq 0.1$  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、 $p$  の値は完全放電状態における値を表している。)

40

## 【0027】

(化4)



(式中、 $\text{M}_5$  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、タング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。 $t$  は、 $0.9 \leq t \leq 1.1$  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

50

異なり、 $t$ の値は完全放電状態における値を表している。) )

【0028】

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。

【0029】

正極活物質層21Bは、必要に応じて導電剤および結着剤などを含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチェンブラックなどの炭素系材料が挙げられる。結着剤としては、例えば、ポリフッ化ピニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロースあるいはアクリル樹脂が挙げられる。

10

【0030】

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。

【0031】

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いる。

【0032】

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。

20

【0033】

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。特に、完全充電時における開回路電圧が4.25V以上4.50V以下の範囲内とした場合に、上述した第1の正極材料と第2の正極材料とを用いる効果が高くなっている。

30

【0034】

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を容易に実現することができるので好ましい。

40

【0035】

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炭素材料を用いる場合には、負極活物質層22Bに対する正極活物質層21Bの面積密度比(正極活物質層21Bの面積密度/負極活物質層22Bの面積密度)は、1.70以上2.10以下の範囲内にすれば、好ましい。面積密度が大きいと、負極22の表面に金属リチウムが析出してしまい

50

、充放電効率あるいは安全性などが低下してしまうからである。また、面積密度比が小さいと、電極反応物質であるリチウムとの反応に関与しない負極材料が増加してしまい、エネルギー密度が低下してしまうからである。

**【0036】**

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

**【0037】**

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、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

**【0038】**

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。

**【0039】**

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、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

**【0040】**

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。

**【0041】**

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

**【0042】**

負極活物質層22Bは、必要に応じて導電剤および結着剤を含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、人造黒鉛あるいは膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラックあるいはファーネスブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維あるいは金属繊維などの導電性繊維類、銅粉末あるいはニッケル

50

粉末などの金属粉末類、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料が挙げられ、中でも、アセチレンブラック、ケッチェンブラックあるいは炭素繊維が好ましい。導電剤の添加量は、負極材料100質量部に対して0.1質量部以上30質量部以下の範囲内とすることが好ましく、0.5質量部以上10質量部以下の範囲内とすればより好ましい。導電剤には、1種を単独で用いてもよいが、複数種を混合して用いてもよい。結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレンあるいはポリフッ化ビニリデンが挙げられ、1種を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

【0043】

セパレータ23は、例えば、基材層と、正極21に対向する側の面の少なくとも一部、より好ましくは正極21に対向する側の全面、更に好ましくは両面に設けられた表面層とを有している。基材層としては、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。

10

【0044】

表面層は、ポリフッ化ビニリデンおよびポリプロピレンのうちの少なくとも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による充放電効率の低下が抑制されるようになっている。なお、表面層ポリプロピレンにより形成する場合には、基材層をポリプロピレンにより形成し単層としてもよい。

20

【0045】

正極21に対向する側の表面層の厚みは、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。

【0046】

セパレータ23の孔径は、正極21あるいは負極22からの溶出物などが透過しない範囲とすれば好ましく、具体的には0.01 $\mu\text{m}$ 以上1 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内であれば好ましい。また、セパレータ23の厚みは、例えば、10 $\mu\text{m}$ 以上300 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、15 $\mu\text{m}$ 以上30 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内であれば好ましい。厚みが薄いと、ショートが発生してしまふことがあり、厚みが厚いと、正極材料の充填量が低下してしまうからである。セパレータ23の空孔率は、電子およびイオンの透過性、素材あるいは厚みにより決定されるが、一般には30体積%以上80体積%以下の範囲内であり、より好ましくは35体積%以上50体積%以下の範囲内である。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。

30

【0047】

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。

40

【0048】

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。

【0049】

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。

【0050】

50

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。

【0051】

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、 $\gamma$ -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。

10

【0052】

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。

【0053】

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、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 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。

20

【0054】

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。

【0055】

まず、例えば、第1の正極材料および第2の正極材料と、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。

30

【0056】

また、例えば、負極材料と、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を作製する。

【0057】

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。

40

【0058】

50

この二次電池では、充電を行うと、正極活物質層 2 1 B 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 2 2 B 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 2 2 B 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 2 1 B に吸蔵される。ここでは、正極 2 1 に第 1 の正極材料および第 2 の正極材料が含まれているので、完全充電時における開回路電圧を高くしても、よりエネルギー密度が高くなると共に、充放電効率が改善される。

【 0 0 5 9 】

このように本実施の形態に係る二次電池によれば、完全充電時における開回路電圧を 4 . 2 5 V 以上 6 . 0 0 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、第 1 の正極材料と、第 2 の正極材料とを混合して用いるようにしたので、よりエネルギー密度を高くすることができると共に、充放電効率を向上させることができる。

10

【 0 0 6 0 】

特に、第 1 の正極材料と、第 2 の正極材料との質量比による割合（第 1 の正極材料：第 2 の正極材料）を、5 : 5 から 9 : 1 の範囲内とするようにすれば、または負極活物質層 2 2 B に炭素材料を含む場合に、負極活物質層 2 2 B に対する正極活物質層 2 1 B の面積密度比（正極活物質層 2 1 B の面積密度 / 負極活物質層 2 2 B の面積密度）を 1 . 7 0 以上 2 . 1 0 以下の範囲内とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【 0 0 6 1 】

更に、セパレータ 2 3 の正極側の少なくとも一部をポリフッ化ビニリデンおよびポリプロピレンのうちの少なくとも一方よりなるようにすれば、更に充放電効率を向上させることができる。

20

【実施例】

【 0 0 6 2 】

更に、本発明の具体的な実施例について、詳細に説明する

【 0 0 6 3 】

（実験例 1 - 1 ~ 1 - 7）

まず、水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) と、 $\text{Co}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}(\text{OH})_2$  で表される共沈水酸化物とを、リチウムと他の金属元素の合計とのモル比が  $\text{Li} : (\text{Co} + \text{Al} + \text{Mg}) = 1 : 1$  となるように混合し、この混合物を空気中において 800 で 12 時間熱処理することにより、平均組成が  $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  で表される第 1 の正極材料を作製した。次いで、得られた第 1 の正極材料を粉砕して、BET による比表面積が  $0.44 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径が  $6.2 \mu\text{m}$  のものと、BET による比表面積が  $0.20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径が  $16.7 \mu\text{m}$  のものを作製し、これらを 15 : 85 の質量比で混合した。

30

【 0 0 6 4 】

また、水酸化リチウムと、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$  で表される共沈水酸化物とを、リチウムと他の金属元素の合計とのモル比が  $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1 : 1$  となるように混合し、この混合物を空気中において 1000 で 20 時間熱処理することにより、平均組成が  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  で表される第 2 の正極材料を作製した。次いで、得られた第 2 の正極材料を粉砕した。粉砕後の BET による比表面積は  $0.38 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径は  $11.5 \mu\text{m}$  であった。

40

【 0 0 6 5 】

なお、作製した第 1 の正極材料および第 2 の正極材料について CuK による X 線回折測定を行ったところ、共に R - 3 m 菱面体層状岩塩構造を有していることが確認された。

【 0 0 6 6 】

続いて、作製した第 1 の正極材料および第 2 の正極材料を用い、図 1 , 2 に示した二次電池を作製した。まず、第 1 の正極材料および第 2 の正極材料と、導電剤としてケッチェンブラックと、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを混合して正極合剤を調製した。そ

50

の際、実験例 1 - 1 ~ 1 - 7で第1の正極材料と第2の正極材料との割合を表1に示したように変化させた。正極合剤におけるケッチェンブラックおよびポリフッ化ピニリデンの割合は同一とした。次いで、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  $\mu\text{m}$ 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。その際、実験例 1 - 1 ~ 1 - 7で、正極活物質層21Bの面積密度は同一とし、ロールプレス機により加える圧力も同一とした。実験例 1 - 1 ~ 1 - 7の正極活物質層21Bについて体積密度を調べたところ、実験例 1 - 1は3.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、実験例 1 - 2は3.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、実験例 1 - 3は3.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、実験例 1 - 4は3.4  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、実験例 1 - 5は3.35  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、実験例 1 - 6は3.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、実験例 1 - 7は3.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ であった。それらの結果を表1に示す。続いて、正極集電体21Aにニッケル製の正極リード25を取り付けた。

#### 【0067】

また、負極材料として、BETによる比表面積が0.58  $\text{m}^2/\text{g}$ の粒状人造黒鉛粉末と、導電剤として気相成長炭素繊維と、結着剤としてポリフッ化ピニリデンとを混合して負極合剤を調製した。次いで、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12  $\mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体22Aの両面に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層22Bを形成し負極22を作製した。負極活物質層22Bについて体積密度を調べたところ、1.80  $\text{g}/\text{cm}^3$ であった。続いて、負極集電体22Aにニッケル製の負極リード26を取り付けた。その際、正極材料と負極材料の量を調節し、完全充電時における開回路電圧が4.40Vであり、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設計した。負極活物質層22Bに対する正極活物質層21Bの面積密度比は、表1に示した通りである。

#### 【0068】

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には、厚みが20  $\mu\text{m}$ であり、ポリエチレン層の両面にポリプロピレン層を設けた3層構造のものを用いた。また、実験例 1 - 1 ~ 1 - 7のいずれについても巻回電極体20の外径が17.19mmとなるように、それぞれ正極21および負極22の巻回方向における長さを調節した。

#### 【0069】

巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一对の絶縁板12、13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、巻回電極体20を電池缶11の内部に収納した。そののち、電池缶11の内部に電解液を注入し、ガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、実験例 1 - 1 ~ 1 - 7について外径18mm、高さ65mmの円筒型二次電池を得た。電解液には、炭酸エチレン15質量%、炭酸プロピレン12質量%、炭酸エチルメチル5質量%、炭酸ジメチル67質量%、炭酸ピニレン1質量%とを混合した溶媒に、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1.5mol/kgとなるように溶解させたものを用いた。

#### 【0070】

実験例 1 - 1 ~ 1 - 7に対する比較例1-1として、第1の正極材料を用いず、平均組成がLiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>で表される第2の正極材料のみを用いたことを除き、他は実験例 1 - 1 ~ 1 - 7と同様にして二次電池を作製した。また、比較例1-2として、第2の正極材料を用いず、平均組成がLiCo<sub>0.98</sub>Al<sub>0.01</sub>Mg<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>で表される第1の正極材料のみを用いたことを除き、他は実験例 1 - 1 ~ 1 - 7と同様にして二次電池を作製した。比較例1-1、1-2についても、実験例 1 - 1 ~ 1 - 7と同様にして、正極活物質層21Bの体積密度を調べたところ、それぞれ表1に示した通りであった。

#### 【0071】

10

20

30

40

50

更に、比較例 1 - 3 ~ 1 - 11 として、第 1 の正極材料と第 2 の正極材料との割合を表 1 に示したように変化させると共に、完全充電時における開回路電圧が 4.20 V となるように正極材料と負極材料との量を調節したことを除き、他は実験例 1 - 1 ~ 1 - 7 と同様にして二次電池を作製した。比較例 1 - 3 ~ 1 - 11 についても、実験例 1 - 1 ~ 1 - 7 と同様にして、正極活物質層 21B の体積密度を調べたところ、それぞれ表 2 に示した通りであった。

## 【0072】

得られた実験例 1 - 1 ~ 1 - 7 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 11 の二次電池について 25 で充放電を行い、5 サイクル目の放電容量、並びに 200 サイクル目の放電容量維持率および放電容量を調べた。その際、充電は 2400 mA で上限電圧まで定電流充電をしたのち、上限電圧で充電電流が 10 mA に減衰するまでに行い、放電は 2400 mA の定電流で端子電圧が 3.0 V に達するまで行った。上限電圧は、実験例 1 - 1 ~ 1 - 7 および比較例 1 - 1, 1 - 2 では 4.40 V とし、比較例 1 - 3 ~ 1 - 11 では 4.2 V とした。200 サイクル目の容量維持率は、2 サイクル目の放電容量に対する 200 サイクル目の放電容量の比率 (200 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量) × 100 (%) として求めた。得られた結果を表 1, 2 に示す。なお、放電容量は、正極活物質層 21B の 1 g 当たりまたは 1 cm<sup>3</sup> 当たりの値であり、電池の放電容量 (mAh) / 正極活物質層 21B の量 (g または cm<sup>3</sup>) により求めた。

## 【0073】

## 【表 1】

充電上限電圧 4.40V

	正極材料		正極活物質層 の体積密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5 サイクル目		200 サイクル目	
	種類	混合量 (質量%)		放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )	放電容量 維持率(%)	放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )
実験例 1-1	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	90	3.6	183	658	83	550
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	10					
実験例 1-2	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	80	3.6	184	662	86	569
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	20					
実験例 1-3	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	70	3.5	185	647	86	557
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	30					
実験例 1-4	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	60	3.4	186	632	86	544
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	40					
実験例 1-5	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	50	3.35	186	623	85	530
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	50					
実験例 1-6	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	40	3.3	188	621	89	552
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	60					
実験例 1-7	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	20	3.2	191	611	87	532
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	80					
比較例 1-1	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	0	3.15	193	609	84	512
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	100					
比較例 1-2	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	100	3.65	184	671	80	537
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	0					

## 【0074】

【表 2】

充電上限電圧 4.20V

	正極材料		正極活物質層 の体積密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5 サイクル目		200 サイクル目	
	種類	混合量 (質量%)		放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )	放電容量 維持率(%)	放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )
比較例 1-3	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	100	3.65	153	558	90	502
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	0					
比較例 1-4	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	90	3.6	155	563	89	501
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	10					
比較例 1-5	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	80	3.6	157	568	90	511
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	20					
比較例 1-6	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	70	3.5	158	553	90	498
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	30					
比較例 1-7	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	60	3.4	160	544	89	484
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	40					
比較例 1-8	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	50	3.35	163	546	87	475
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	50					
比較例 1-9	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	40	3.3	163	538	88	473
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	60					
比較例 1-10	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	20	3.2	164	525	87	457
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	80					
比較例 1-11	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	0	3.15	165	520	87	468
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	100					

## 【 0 0 7 5 】

表 1 に示したように、第 1 の正極材料と第 2 の正極材料とを混合して用いた実験例 1 - 1 ~ 1 - 7 によれば、第 2 の正極材料のみを用いた比較例 1 - 1 に比べて、正極活物質層 2 1 B の体積密度が向上し、それにより単位体積当たりの放電容量を向上させることができた。また、実験例 1 - 1 ~ 1 - 7 によれば、第 1 の正極材料のみを用いた比較例 1 - 2 に比べて、放電容量維持率を向上させることができた。一方、表 2 に示したように、完全充電時における開回路電圧を 4 . 2 0 V とした比較例 1 - 3 ~ 1 - 1 1 では、第 1 の正極材料と第 2 の正極材料とを混合しても、放電容量維持率の向上は見られなかった。

## 【 0 0 7 6 】

すなわち、完全充電時における開回路電圧を 4 . 2 0 V よりも高くしても、第 1 の正極材料と第 2 の正極材料とを混合して用いるようにすれば、放電容量および放電容量維持率について共に高い値を得られることが分かった。

## 【 0 0 7 7 】

また、第 1 の正極材料の割合を低下させるに従い、正極活物質層 2 1 B の体積密度は低下し、単位体積当たりの放電容量は低下する傾向が見られた。すなわち、第 1 の正極材料と第 2 の正極材料との質量比による割合（第 1 の正極材料：第 2 の正極材料）は、5 : 5 から 9 : 1 の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 7 : 3 から 9 : 1 であることが分かった。

## 【 0 0 7 8 】

(実験例 2 - 1 , 2 - 2 )

第 2 の正極材料の平均組成を  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  とし、第 1 の正極材料

と第2の正極材料との割合を表3に示したように変化させたことを除き、他は実験例1-1~1-7と同様にして二次電池を作製した。この第2の正極材料におけるニッケルとコバルトとマンガンとのモル比は1:1:1である。なお、第2の正極材料は、水酸化リチウムと、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$  で表される共沈水酸化物とを、リチウムと他の金属元素の合計とのモル比が $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1:1$ となるように混合し、この混合物を空気中において1000 で20時間熱処理したのち、粉碎することにより作製した。粉碎後における第2の正極材料のBETによる比表面積は $0.42\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径は $10.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。この第2の正極材料についてもCukによるX線回折測定を行ったところ、共にR-3m菱面体層状岩塩構造を有していることが確認された。また、実験例2-1、2-2についても、実験例1-1~1-7と同様にして、  
10

【0079】

実験例2-1、2-2に対する比較例2-1として、第1の正極材料を用いず、平均組成が $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  で表される第2の正極材料のみを用いたことを除き、他は実験例2-1、2-2と同様にして二次電池を作製した。比較例2-1についても、実験例1-1~1-7と同様にして、正極活物質層21Bの体積密度を調べたところ、表3に示した通りであった。

【0080】

得られた実験例2-1、2-2および比較例2-1の二次電池についても、実験例1-1~1-7と同様にして充放電を行い、5サイクル目の放電容量、並びに200サイクル目の放電容量維持率および放電容量を調べた。それらの結果を比較例1-2の結果と共に表3に示す。  
20

【0081】

【表3】

充電上限電圧4.40V

	正極材料		正極活物質層の体積密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5サイクル目		200サイクル目	
	種類	混合量 (質量%)		放電容量 ( $\text{mAh}/\text{g}$ )	放電容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^3$ )	放電容量 維持率(%)	放電容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^3$ )
実験例 2-1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	90	3.6	183	658	82	540
	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	10					
実験例 2-2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	80	3.6	182	655	83	544
	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	20					
比較例 2-1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	0	2.9	192	557	78	434
	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	100					
比較例 1-2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	100	3.65	184	671	80	537
	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	0					

【0082】

表3に示したように、実験例2-1、2-2によれば、実験例1-1~1-7と同様に、第2の正極材料のみを用いた比較例2-1に比べて単位体積当たりの放電容量を向上させることができ、また、第1の正極材料のみを用いた比較例1-2に比べて放電容量維持率を向上させることができた。すなわち、化1に示した第1の正極材料と、化2に示した第2の正極材料とを混合して用いるようにすれば好ましいことが分かった。  
40

【0083】

(実験例3-1~3-4)

完全充電時における開回路電圧が $4.25\text{ V}$ 、 $4.35\text{ V}$ 、 $4.45\text{ V}$ 、 $4.50\text{ V}$ となるように正極材料と負極材料との量を調節したことを除き、他は実験例1-2と同様にして二次電池を作製した。実験例3-1~3-4に対する比較例3-1として、完全充電  
50

時における開回路電圧が4.20Vとなるように正極材料と負極材料との量を調節したことを除き、他は実験例1-2と同様にして二次電池を作製した。実験例3-1～3-4および比較例3-1についても、実験例1-2と同様にして、正極活物質層21Bの体積密度を調べたところ、それぞれ表4に示した通りであった。

【0084】

得られた実験例3-1～3-4および比較例3-1の二次電池についても、実験例1-2と同様にして充放電を行い、5サイクル目の放電容量、並びに200サイクル目の放電容量維持率および放電容量を調べた。それらの結果を実験例1-2の結果と共に表4に示す。

【0085】

【表4】

	充電上限電圧(V)	面積密度比	正極活物質層の体積密度(g/cm <sup>3</sup> )	5サイクル目放電容量(mAh/cm <sup>3</sup> )	200サイクル目	
					放電容量維持率(%)	放電容量(mAh/cm <sup>3</sup> )
<u>実験例3-1</u>	4.25	2.10	3.6	585	88	515
<u>実験例3-2</u>	4.35	1.94	3.6	620	87	539
<u>実験例1-2</u>	4.40	1.86	3.6	662	86	569
<u>実験例3-3</u>	4.45	1.78	3.6	690	75	518
<u>実験例3-4</u>	4.50	1.70	3.6	720	50	360
<u>比較例3-1</u>	4.20	2.20	3.6	568	89	506

【0086】

表4に示したように、完全充電時における開回路電圧を高くするに従い、5サイクル目の放電容量は向上し、200サイクル目の放電容量は向上したのち低下する傾向が見られた。すなわち、完全充電時における開回路電圧を4.20Vよりも高くするようにすれば、エネルギー密度を向上させることができることが分かった。また、4.25Vから4.45Vの範囲内とすれば、200サイクル後においても高い容量を得られ、特に、4.40Vとすれば好ましいことが分かった。

【0087】

(実験例4-1～4-5)

負極活物質層22Bに対する正極活物質層21Bの面積密度比を変化させたことを除き、他は実験例1-2と同様にして二次電池を作製した。得られた実験例4-1～4-5の二次電池についても、実験例1-2と同様にして充放電を行い、5サイクル目の放電容量、並びに200サイクル目の放電容量維持率および放電容量を調べた。それらの結果を

【0088】

10

20

30

40

【表 5】

正極材料； $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2 + \text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 

	充電上限 電圧(V)	面積密度比	正極材料 充填量 (相対値)	5 サイクル目 放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )	200 サイクル目	
					放電容量 維持率(%)	放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )
実験例 1-2	4.40	1.86	100	662	86	569
実験例 4-1		1.83	99	663	86	570
実験例 4-2		1.80	97	662	86	569
実験例 4-3		1.78	95	660	87	574
実験例 4-4		1.70	90	660	86	567
実験例 4-5		1.65	85	658	85	559

## 【 0 0 8 9 】

表 5 に示したように、負極活物質層 2 2 B に対する正極活物質層 2 1 B の面積密度比を低くするに従い、電池内に充填される正極活物質の量が減少するので、単位体積当たりの放電容量は低下する傾向が見られた。すなわち、負極活物質層 2 2 B に対する正極活物質層 2 1 B の面積密度比は、1.70 以上とすることが好ましいことが分かった。

## 【 0 0 9 0 】

( 実験例 5 - 1 ~ 5 - 5 )

セパレータ 2 3 の構成を変えたことを除き、他は実験例 1 - 2 と同様にして二次電池を作製した。セパレータ 2 3 には、実験例 5 - 1 ではポリエチレンの単層膜を用い、実験例 5 - 2 ではポリプロピレンの単層膜を用いた。実験例 5 - 1, 5 - 2 におけるセパレータ 2 3 の厚みはいずれも実験例 1 - 2 と同様に 20 μm とした。また、実験例 5 - 3 ~ 5 - 5 では、実験例 1 - 2 と同様にポリエチレン層の両面にポリプロピレン層を設けた 3 層構造のものを用い、その厚みを 15 μm、23 μm または 30 μm と変化させた。

## 【 0 0 9 1 】

実験例 5 - 1 ~ 5 - 5 に対する比較例 5 - 1, 5 - 2 として、完全充電時における開路電圧が 4.20 V となるように正極材料と負極材料との量を調節したことを除き、他は実験例 5 - 1 または実験例 1 - 2 と同様にして二次電池を作製した。

## 【 0 0 9 2 】

得られた実験例 5 - 1 ~ 5 - 5 および比較例 5 - 1, 5 - 2 の二次電池についても、実験例 1 - 2 と同様にして充放電を行い、5 サイクル目の放電容量、並びに 200 サイクル目の放電容量維持率および放電容量を調べた。それらの結果を実験例 1 - 2 の結果と共に表 5 に示す。

## 【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

【表 6】

正極材料;  $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2 + \text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 

	充電 上限 電圧(V)	セパレータ		正極材料 充填量 (相対値)	5 サイクル目 放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )	200 サイクル目	
		種類	厚み (μm)			放電容量 維持率(%)	放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )
実験例 5-1	4.40	PE	20	100	662	78	516
実験例 5-2		PP	20	100	660	86	568
実験例 5-3		PP/PE/PP	15	103	664	86	571
実験例 1-2		PP/PE/PP	20	100	662	86	569
実験例 5-4		PP/PE/PP	23	98	658	88	579
実験例 5-5		PP/PE/PP	30	96	655	90	590
比較例 5-1	4.20	PE	20	100	570	89	507
比較例 5-2		PP/PE/PP	20	100	568	90	511

PE;ポリエチレン

PP;ポリプロピレン

## 【 0 0 9 4 】

表 6 に示したように、実験例 5 - 1 ~ 5 - 5 によれば、比較例 5 - 1 , 5 - 2 よりも容量を向上させることができた。また、ポリエチレンの単層膜を用いた実験例 5 - 1 よりも、ポリプロピレンの単層膜または表面をポリプロピレン層とした実験例 1 - 2 , 5 - 2 ~ 5 - 5 の方が、より高い容量維持率をうることができた。更に、セパレータ 2 3 の厚みを厚くするに従い、容量維持率は向上するが、正極活物質の充填量が低下するので、容量は低下した。

## 【 0 0 9 5 】

すなわち、完全充電時における開回路電圧を 4 . 2 0 V よりも高くした電池において、セパレータ 2 3 の正極 2 3 側の少なくとも一部をポリプロピレンにより構成するようすれば、より好ましいことが分かった。また、セパレータ 2 3 の厚みは、1 5 μ m 以上 3 0 μ m 以下の範囲内とすることが好ましいことが分かった。

## 【 0 0 9 6 】

( 実験例 6 - 1 , 6 - 2 )

負極 2 2 の構成を変えたことを除き、他は実験例 1 - 2 と同様にして二次電池を作製した。実験例 6 - 1 では、負極集電体 2 2 A にスパッタリング法によりケイ素よりなる厚み 5 . 0 μ m の負極活物質層 2 2 B を形成し、負極 2 2 を作製した。実験例 6 - 2 では、負極材料として銅 5 5 質量 %、スズ 4 5 質量 % の銅スズ合金を用いたことを除き、他は実験例 1 - 2 と同様にして負極 2 2 を作製した。

## 【 0 0 9 7 】

実験例 6 - 1 , 6 - 2 に対する比較例 6 - 1 ~ 6 - 4 として、第 1 の正極材料または第 2 の正極材料のみを用いたことを除き、他は実験例 6 - 1 または実験例 6 - 2 と同様にして二次電池を作製した。

## 【 0 0 9 8 】

得られた実験例 6 - 1 , 6 - 2 および比較例 6 - 1 ~ 6 - 4 の二次電池についても、実験例 1 - 2 と同様にして充放電を行い、5 サイクル目の放電容量、並びに 2 0 0 サイクル目の放電容量維持率および放電容量を調べた。それらの結果を実験例 1 - 2 および比較例

1 - 1 , 1 - 2 の結果と共に表 7 に示す。

【 0 0 9 9 】

【 表 7 】

充電上限電圧;4.40V

	正極材料		負極材料	5 サイクル目 放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )	200 サイクル目	
	種類	混合量 (質量%)			放電容量 維持率(%)	放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )
実験例 1-2	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	80	人造黒鉛	662	86	569
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	20				
実験例 6-1	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	80	Si	660	75	495
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	20				
実験例 6-2	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	80	Cu-Sn	658	83	546
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	20				
比較例 1-1	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	0	人造黒鉛	609	84	512
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	100				
比較例 1-2	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	100	人造黒鉛	671	80	537
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	0				
比較例 6-1	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	0	Si	608	60	364
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	100				
比較例 6-2	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	100	Si	662	70	463
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	0				
比較例 6-3	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	0	Cu-Sn	610	80	488
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	100				
比較例 6-4	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	100	Cu-Sn	656	78	511
	LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	0				

10

20

【 0 1 0 0 】

表 7 に示したように、第 1 の正極材料と第 2 の正極材料とを混合して用いるようにすれば、他の負極材料を用いても、放電容量および放電容量維持率について共に高い値を得られることが分かった。

30

【 0 1 0 1 】

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、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。

【 0 1 0 2 】

また、上記実施の形態および実施例においては、電解液を用いる場合について説明したが、本発明は、他の電解質を用いる場合についても適用することができる。他の電解質としては、例えば、電解液を高分子化合物に保持させたいわゆるゲル状の電解質、またはイオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させたものなどが挙げられる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 0 3 】

【 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。

【 符号の説明 】

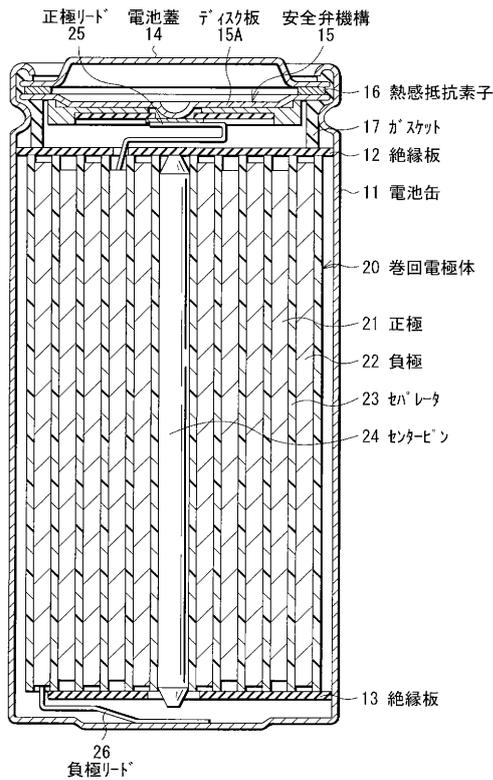
【 0 1 0 4 】

1 1 ... 電池缶、 1 2 , 1 3 ... 絶縁板、 1 4 ... 電池蓋、 1 5 ... 安全弁機構、 1 5 A ... ディスク板、 1 6 ... 熱感抵抗素子、 1 7 ... ガスケット、 2 0 ... 巻回電極体、 2 1 ... 正極、 2 1

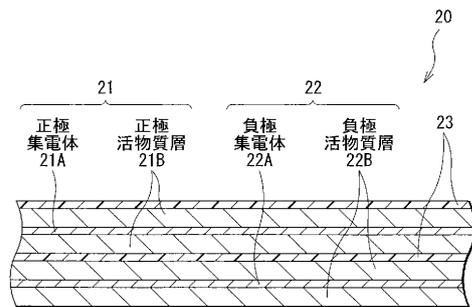
50

A ...正極集電体、21B...正極活物質層、22...負極、22A...負極集電体、22B...負極活物質層、23...セパレータ、24...センターピン、25...正極リード、26...負極リード

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 H 0 1 M 2/16 (2006.01) H 0 1 M 2/16 P  
 H 0 1 M 2/16 L

(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 梶田 篤史  
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内

(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

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開2004-342500(JP,A)  
 国際公開第2005/022674(WO,A1)  
 特開平11-185812(JP,A)  
 特開平11-021371(JP,A)  
 特開平05-074436(JP,A)  
 特開2002-246000(JP,A)  
 特開2007-059379(JP,A)  
 特開2003-323893(JP,A)  
 特開2002-319398(JP,A)  
 特開2006-173099(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5  
 H 0 1 M 2 / 1 6  
 H 0 1 M 4 / 1 3 1  
 H 0 1 M 4 / 3 6  
 H 0 1 M 4 / 5 0 5  
 H 0 1 M 4 / 5 2 5