

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6028630号
(P6028630)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052

請求項の数 10 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-48881 (P2013-48881)
 (22) 出願日 平成25年3月12日 (2013.3.12)
 (65) 公開番号 特開2014-175238 (P2014-175238A)
 (43) 公開日 平成26年9月22日 (2014.9.22)
 審査請求日 平成27年1月19日 (2015.1.19)

(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 110001357
 特許業務法人つばさ国際特許事務所
 (72) 発明者 柳原 明日輝
 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 齊藤 達也
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池用活物質、二次電池用電極、二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、
 前記活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、
 前記活物質粒子は、下記の式(2)で表されるポリアニオン系化合物を含み、
 前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第1炭素材料と、前記第1炭素材料
 が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第2炭素材料とを含み、

全有機炭素量 (T O C : Total Organic Carbon) 分析法により測定される前記活物質の
 全炭素量を A、X線光電子分光法 (X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy) により
 測定される前記活物質の表面炭素量を Bとしたとき、比 B / A は 7 < B / A < 11.5 を
 満たし、

B E T 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を C、吸油量測定法 (J I S K
 5 1 0 1 - 1 3 - 1) により測定されるN-メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する
 吸油量を Dとしたとき、比 D / C は 1.5 < D / C < 2 を満たす、

二次電池。

L i M n e F e 1-e P O 4 . . . (2)

(e は 0.5 < e < 0.9 を満たす。)

【請求項 2】

充電電圧の上限値は 3.9 V 以上 4.4 V 以下である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

リチウム二次電池である、

請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】

活物質を含み、

前記活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式 (2) で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第 1 炭素材料と、前記第 1 炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第 2 炭素材料とを含み、

全有機炭素量 (T O C : Total Organic Carbon) 分析法により測定される前記活物質の全炭素量を A、X 線光電子分光法 (X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy) により測定される前記活物質の表面炭素量を B としたとき、比 B / A は $7 < B / A < 11.5$ を満たし、

B E T 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を C、吸油量測定法 (J I S K 5101-13-1) により測定される N - メチル - 2 - ピロリドンの前記活物質に対する吸油量を D としたとき、比 D / C は $1.5 < D / C < 2$ を満たす、

二次電池用電極。

L i M n_e F e_{1-e} P O₄ . . . (2)

(e は 0.5 e 0.9 を満たす。)

【請求項 5】

一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式 (2) で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第 1 炭素材料と、前記第 1 炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第 2 炭素材料とを含み、

全有機炭素量 (T O C : Total Organic Carbon) 分析法により測定される前記活物質の全炭素量を A、X 線光電子分光法 (X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy) により測定される前記活物質の表面炭素量を B としたとき、比 B / A は $7 < B / A < 11.5$ を満たし、

B E T 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を C、吸油量測定法 (J I S K 5101-13-1) により測定される N - メチル - 2 - ピロリドンの前記活物質に対する吸油量を D としたとき、比 D / C は $1.5 < D / C < 2$ を満たす、

二次電池用活物質。

L i M n_e F e_{1-e} P O₄ . . . (2)

(e は 0.5 e 0.9 を満たす。)

【請求項 6】

二次電池と、

その二次電池の使用状態を制御する制御部と、

その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部とを備え、

前記二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式 (2) で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第 1 炭素材料と、前記第 1 炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第 2 炭素材料とを含み、

全有機炭素量 (T O C : Total Organic Carbon) 分析法により測定される前記活物質の全炭素量を A、X 線光電子分光法 (X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy) により測定される前記活物質の表面炭素量を B としたとき、比 B / A は $7 < B / A < 11.5$ を満たし、

B E T 1 点法により測定される前記活物質の比表面積を C、吸油量測定法 (J I S K 5101-13-1) により測定される N - メチル - 2 - ピロリドンの前記活物質に対す

10

20

30

40

50

る吸油量をDとしたとき、比D/Cは $1.5 < D/C < 2$ を満たす、電池パック。

L i M n_e F e_{1-e} P O₄ . . . (2)
(e は 0 . 5 e 0 . 9 を満たす。)

【請求項 7】

二次電池と、

その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、

その駆動力に応じて駆動する駆動部と、

前記二次電池の使用状態を制御する制御部と

を備え、

10

前記二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式(2)で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第1炭素材料と、前記第1炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第2炭素材料とを含み、

全有機炭素量(TOC:Total Organic Carbon)分析法により測定される前記活物質の全炭素量をA、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)により測定される前記活物質の表面炭素量をBとしたとき、比B/Aは $7 < B/A < 11.5$ を満たし、

BET1点法により測定される前記活物質の比表面積をC、吸油量測定法(JIS K 5101-13-1)により測定されるN-メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する吸油量をDとしたとき、比D/Cは $1.5 < D/C < 2$ を満たす、電動車両。

20

L i M n_e F e_{1-e} P O₄ . . . (2)
(e は 0 . 5 e 0 . 9 を満たす。)

【請求項 8】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される1または2以上の電気機器と、

前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部とを備え、

30

前記二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式(2)で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第1炭素材料と、前記第1炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第2炭素材料とを含み、

全有機炭素量(TOC:Total Organic Carbon)分析法により測定される前記活物質の全炭素量をA、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)により測定される前記活物質の表面炭素量をBとしたとき、比B/Aは $7 < B/A < 11.5$ を満たし、

BET1点法により測定される前記活物質の比表面積をC、吸油量測定法(JIS K 5101-13-1)により測定されるN-メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する吸油量をDとしたとき、比D/Cは $1.5 < D/C < 2$ を満たす、

40

電力貯蔵システム。

L i M n_e F e_{1-e} P O₄ . . . (2)
(e は 0 . 5 e 0 . 9 を満たす。)

【請求項 9】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される可動部とを備え、

前記二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、

50

前記活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式(2)で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第1炭素材料と、前記第1炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第2炭素材料とを含み、

全有機炭素量(TOC:Total Organic Carbon)分析法により測定される前記活物質の全炭素量をA、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)により測定される前記活物質の表面炭素量をBとしたとき、比B/Aは7 < B/A < 11.5を満たし、

BET1点法により測定される前記活物質の比表面積をC、吸油量測定法(JIS K 5101-13-1)により測定されるN-メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する吸油量をDとしたとき、比D/Cは1.5 < D/C < 2を満たす、
10

電動工具。

LiMn_eFe_{1-e}PO₄ . . . (2)
(eは0.5 e 0.9を満たす。)

【請求項10】

二次電池を電力供給源として備え、

前記二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式(2)で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第1炭素材料と、前記第1炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第2炭素材料とを含み、
20

全有機炭素量(TOC:Total Organic Carbon)分析法により測定される前記活物質の全炭素量をA、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)により測定される前記活物質の表面炭素量をBとしたとき、比B/Aは7 < B/A < 11.5を満たし、

BET1点法により測定される前記活物質の比表面積をC、吸油量測定法(JIS K 5101-13-1)により測定されるN-メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する吸油量をDとしたとき、比D/Cは1.5 < D/C < 2を満たす、

電子機器。

LiMn_eFe_{1-e}PO₄ . . . (2)
(eは0.5 e 0.9を満たす。)

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、一次粒子である複数の活物質粒子を含む二次電池用活物質、その二次電池用活物質を用いた二次電池用電極および二次電池、ならびにその二次電池を用いた電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話機および携帯情報端末機器(PDA)などの多様な電子機器が広く普及しており、その電子機器のさらなる小型化、軽量化および長寿命化が要望されている。これに伴い、電源として、電池、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。
40

【0003】

この二次電池は、最近では、上記した電子機器に限らず、多様な他の用途への適用も検討されている。この他の用途の一例は、電子機器などに着脱可能に搭載される電池パック、電気自動車などの電動車両、家庭用電力サーバなどの電力貯蔵システム、電動ドリルなどの電動工具である。もちろん、上記した用途以外の他の用途でもよい。

【0004】

電池容量を得るためにさまざまな充放電原理を利用する二次電池が提案されているが、

50

中でも、電極反応物質の吸蔵放出または電極反応物質の析出溶解を利用して電池容量を得る二次電池が注目されている。これらの二次電池では、鉛電池およびニッケルカドミウム電池などよりも高いエネルギー密度が得られるからである。

【0005】

二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その正極は、電極反応（充放電反応）に関わる活物質（正極活物質）を含んでいる。この正極活物質としては、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム化合物（ LiCO_2 など）や、スピネル型の結晶構造を有するリチウム化合物（ LiMn_2O_4 など）が広く用いられている。この他、ポリアニオン系化合物、より具体的にはオリビン型の結晶構造を有するリチウム化合物（ LiFePO_4 など）なども用いられている（例えば、特許文献1参照。）。

10

【0006】

正極活物質の種類および組成などは、電池容量およびサイクル特性などの電池特性に大きな影響を及ぼすため、その正極活物質の種類および組成などに関しては、さまざまな検討がなされている。

【0007】

具体的には、大電流充放電時の充放電容量を増加させるために、リン酸鉄リチウム系材料粉末に導電性微粒子を担持させている（例えば、特許文献2参照。）。このリン酸鉄リチウム系材料は、 $\text{Li}_z\text{Fe}_{1-y}\text{X}_y\text{O}_4$ （XはMg等、 $0 < y < 0.3$ 、 $0 < z < 1$ ）で表されると共に、導電性微粒子の酸化還元電位は、リン酸鉄リチウム系材料の酸化還元電位よりも貴である。

20

【0008】

優れた入出力特性を得るために、リチウム遷移金属複合酸化物粒子を炭素物質微粒子と複合化している（例えば、特許文献3参照。）。このリチウム遷移金属複合酸化物は、 LiMePO_4 （Meは2価の遷移金属）で表される。

【0009】

高い放電容量を得るために、リチウム複合金属リン酸塩の結晶子径を35nm以下にしている（特許文献4参照。）。このリチウム複合金属リン酸塩は、 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{PO}_4$ （AはCr等、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ ）で表される。

【0010】

充放電容量を増加させるために、鉄酸化物などをリチウム原料およびリン原料と混合して、その混合物の凝集粒子径を調整したのち、不活性ガス雰囲気下において混合物を焼成することで、リン酸鉄リチウム粒子粉末を製造している（例えば、特許文献5参照。）。この鉄酸化物などは、Feに対するNa等の割合が0.1mol~2molであると共に、Feに対する Fe^{2+} の割合が40mol%以下である。

30

【0011】

優れた電子伝導性を得るために、 Li_xFePO_4 （ $0 < x < 1$ ）で表される化合物と炭素材料との複合体の比表面積を $10.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上にしている（例えば、特許文献6参照。）。

【0012】

入出力特性を向上させるために、特定の粒径分布などの条件を満たすリチウム複合オキソ酸塩の一次粒子の表面に、炭素材料を含む被覆層を設けている。（例えば、特許文献7参照。）。このリチウム複合オキソ酸塩は、 $\text{Li}_e\text{M}_f\text{PO}_4$ （M3は2族~15族の元素、 $0 < e < 1$ 、 $0 < f < 1$ ）で表される。

40

【0013】

安定した充放電サイクル性能を実現するために、炭素を含有する電子導電性物質により被覆されたリチウムリン酸化合物に対するN-メチル-2-ピロリドン吸油量を25g/100g~35g/100gにしている（例えば、特許文献8参照。）。このリチウムリン酸化合物は、 $\text{Li}_x\text{M}_1_{1-s}\text{M}_2_s\text{PO}_4$ （M1はFe等、M2は2族~15族の元素、 $0 < x < 1.2$ 、 $0 < s < 1$ ）で表される。

【0014】

50

優れた電気伝導性を得るために、炭素源（導電性炭素）の存在下において、コアおよび被覆を含む粒子を合成している（例えば、特許文献9参照。）。このコアは、 $\text{Li}_x \text{M}_{1-y} \text{M}'_y (\text{XO}_4)_n$ (M は遷移金属元素、 M' は Mg^{2+} 等、 X は P 等、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 0.6$ 、 $1 < n < 1.5$) で表される化合物を含む。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開2007-214147号公報

【特許文献2】特開2001-110414号公報

【特許文献3】特開2003-036889号公報

10

【特許文献4】特開2004-259470号公報

【特許文献5】特開2009-263222号公報

【特許文献6】特開2002-110162号公報

【特許文献7】特開2012-234766号公報

【特許文献8】特開2012-104290号公報

【特許文献9】特表2004-509058号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

ポリアニオン系化合物の組成などに関して様々な検討がなされているにもかかわらず、十分な電池特性を得るという観点からは未だ改善の余地がある。特に、ポリアニオン系化合物は、一般的に、導電性が低いと共に、高電圧の充電時において金属成分が溶出しやすい傾向にあるため、十分な電池特性を得るためにには、上記した傾向を改善する必要がある。

20

【0017】

本技術はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた電池特性を得ることが可能な二次電池用活物質、二次電池用電極、二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

30

本技術の二次電池用活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含むものである。活物質粒子は、下記の式(2)で表されるポリアニオン系化合物を含み、炭素材料は、活物質粒子の表面に存在する第1炭素材料と、その第1炭素材料が設けられた活物質粒子の粒子間に存在する第2炭素材料とを含む。全有機炭素量(TOC:Total Organic Carbon)分析法により測定される活物質の全炭素量をA、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)により測定される活物質の表面炭素量をBとしたとき、比 B/A は $7 < B/A < 11.5$ を満たす。BET1点法により測定される活物質の比表面積をC、吸油量測定法(JIS K5101-13-1)により測定されるN-メチル-2-ピロリドンの活物質に対する吸油量をDとしたとき、比 D/C は $1.5 < D/C < 2$ を満たす。

40

【0019】

$\text{LiMn}_e \text{Fe}_{1-e} \text{PO}_4 \cdots (2)$
(e は $0.5 < e < 0.9$ を満たす。)

【0020】

本技術の二次電池用電極は、活物質を含み、その活物質が上記した本技術の二次電池用活物質と同様の構成を有するものである。また、本技術の二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、その正極が上記した本技術の二次電池用電極と同様の構成を有するものである。さらに、本技術の電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器は、二次電池を備え、その二次電池が上記した本技術の二次電池と同様の構成を有するものである。

50

【0021】

ここで説明する「活物質粒子」は、上記したように、一次粒子である。このため、「第1炭素材料」は、一次粒子の表面に設けられていると共に、「第2炭素材料」は、一次粒子の粒子間に存在している。

【0022】

「全炭素量A」は、株式会社堀場製作所製の全有機体炭素計（炭素分析装置）EMIA-811を用いた活物質の分析結果から求められる。「表面炭素量B」は、アルバック・ファイ株式会社製のX線光電子分光装置Quantera SXMを用いた活物質の表面分析結果から求められる。より具体的には、表面炭素量Bは、直径100mmの試料片（活物質）を用いて、その活物質の表面近傍において検出される全元素のXPSスペクトルの強度と炭素のXPSスペクトルの強度との比（元素比）から求められる。10

【0023】

「比表面積C」は、株式会社マウンテック製の全自动 BET比表面積測定装置MacSorb HM model-1208を用いた活物質の分析結果（窒素（N₂）吸着）から求められる。この場合には、活物質の重量 = 0.5g、脱気温度 = 200、脱気時間 = 20分とする。「吸油量D」は、活物質に対するN-メチル-2-ピロリドンの含漬実験から求められる。この場合の手順および実験条件に関する詳細は、JIS規格（JIS K5101-13-1）に準拠する。

【発明の効果】**【0024】**

20

本技術の二次電池用活物質、二次電池用電極または二次電池によれば、活物質が一次粒子である複数の活物質粒子（式（2）に示したポリアニオン系化合物）と共に炭素材料（第1炭素材料および第2炭素材料）を含んでおり、比B/Aおよび比D/Cが上記した条件を満たしている。よって、優れた電池特性を得ることができる。また、本技術の電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具または電子機器においても、同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】**【0025】**

【図1】本技術の一実施形態の二次電池用活物質の構成を表す断面図である。

【図2】本技術の一実施形態の二次電池用活物質を用いた二次電池用電極および二次電池（円筒型）の構成を表す断面図である。30

【図3】図2に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図4】本技術の一実施形態の二次電池用活物質を用いた他の二次電池用電極および他の二次電池（ラミネートフィルム型）の構成を表す斜視図である。

【図5】図4に示した巻回電極体のV-V線に沿った断面図である。

【図6】二次電池の適用例（電池パック）の構成を表すブロック図である。

【図7】二次電池の適用例（電動車両）の構成を表すブロック図である。

【図8】二次電池の適用例（電力貯蔵システム）の構成を表すブロック図である。

【図9】二次電池の適用例（電動工具）の構成を表すブロック図である。

【発明を実施するための形態】**【0026】**

40

以下、本技術の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 二次電池用活物質

2. 二次電池用活物質の適用例

2-1. 二次電池用電極および二次電池（リチウムイオン二次電池：円筒型）

2-2. 二次電池用電極および二次電池（リチウムイオン二次電池：ラミネートフィルム型）

2-3. 二次電池用電極および二次電池（リチウム金属二次電池）

50

3 . 二次電池の用途

3 - 1 . 電池パック

3 - 2 . 電動車両

3 - 3 . 電力貯蔵システム

3 - 4 . 電動工具

【 0 0 2 7 】

< 1 . 二次電池用活物質 >

本技術の一実施形態の二次電池用活物質（以下、単に「活物質」ともいう。）は、例えば、二次電池の電極などに用いられる。この活物質は、正極に用いられてもよいし、負極に用いられてもよい。

10

【 0 0 2 8 】

[活物質の構成]

図1は、活物質10の断面構成を表している。この活物質10は、複数の一次粒子（活物質粒子1）の集合体である二次粒子2と、炭素材料3とを含んでいる。すなわち、活物質10は、複数の活物質粒子1と炭素材料3とが複合化したものである。以下では、複数の活物質粒子1と炭素材料3とが複合化している構造を「複合化構造」という。

【 0 0 2 9 】

なお、図1に示した線Lは、1つの活物質10の占有範囲を表している。すなわち、図1では、3つの活物質10を示している。

20

【 0 0 3 0 】

[活物質粒子]

活物質粒子1は、下記の式(1)で表されるポリアニオン系化合物のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。この「ポリアニオン系化合物」とは、リン酸イオンまたはケイ酸イオンなどのポリアニオンを含む化合物の総称であり、リチウム（リチウムイオン）を吸蔵放出することが可能である。この活物質粒子1がポリアニオン系化合物を含んでいるのは、インダクティブ効果により二次電池の作動電位が向上するからである。

【 0 0 3 1 】



(Mは少なくとも1種類の遷移金属元素であり、Xはリン(P)、ヒ素(A s)、ケイ素(S i)、硫黄(S)、バナジウム(V)、モリブデン(M o)およびタンゲステン(W)のうちの少なくとも1種類の元素であり、Yは少なくとも1種類のハロゲン元素である。a ~ dは0 < a ≤ 2、0 < b ≤ 1、0 < c ≤ 4および0 ≤ d ≤ 1を満たす。)

30

【 0 0 3 2 】

a ~ dのそれぞれが取り得る値の範囲から明らかなように、ポリアニオン系化合物は、必須の構成元素として、リチウム(Li)と、遷移金属元素(M)と、リンなどの元素(X)と、酸素(O)とを含んでいる。一方、ポリアニオン系化合物は、ハロゲン元素(Y)を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

【 0 0 3 3 】

Mの種類は、遷移金属元素、より具体的には長周期型周期表における3族~11族の元素のいずれか1種類または2種類以上であれば、特に限定されない。中でも、Mは、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)およびニッケル(Ni)のいずれか1種類または2種類以上であることが好ましく、Mnを含んでいることがより好ましい。遷移金属の酸化還元反応(2価/3価)が安定かつ可逆的に進行するため、高い酸化還元電位が得られるからである。

40

【 0 0 3 4 】

Xの種類は、上記したリンなどの元素のいずれか1種類または2種類以上であれば、特に限定されない。中でも、Xは、ケイ素(Si)およびリン(P)のうちの少なくとも一方であることが好ましく、Pであることがより好ましい。強固な共有結合を有するPO₄骨格が形成されるため、高い安定性が得られるからである。

【 0 0 3 5 】

50

Yは、上記したように、ポリアニオン系化合物に構成元素として含まれていてもいなくてもよいが、中でも、含まれていることが好ましい。活物質10の構造安定性および二次電池の作動電位が向上するからである。Yの種類は、ハロゲン元素、より具体的には長周期型周期表における17族の元素のいずれか1種類または2種類以上であれば、特に限定されない。このハロゲン元素は、例えば、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)およびヨウ素(I)のいずれか1種類または2種類以上であり、中でも、Fであることが好ましい。Fは電気陰性度が特に高いため、より高い効果が得られるからである。

【0036】

これらのことから、式(1)に示したポリアニオン系化合物は、下記の式(2)で表されることが好ましい。リチウムの利用可能量が多くなるため、高い電池容量が得られるからである。また、式(2)に示したポリアニオン系化合物を容易かつ安定に製造しやすいからである。このポリアニオン系化合物は、式(1)中のMとしてMnおよび必要に応じて他の遷移金属元素を含むと共に、XとしてPを含む化合物(リン酸化合物)である。

10

【0037】



(ZはFe、CoおよびNiのうちの少なくとも1種類である。eは $0 < e < 1$ を満たす。)

【0038】

eが取り得る値の範囲から明らかなように、ここで説明するポリアニオン系化合物は、必須の遷移金属元素としてMnを含んでいるのに対して、Mn以外の他の遷移金属元素(Z)を含んでいてもいなくてもよい。

20

【0039】

Zの種類は、Fe、CoおよびNiのいずれか1種類または2種類以上であれば特に限定されないが、中でも、Feであることがより好ましい。酸化還元反応(2価/3価)時の電子構造変化に起因するMnの結晶の歪みが緩和されるからである。また、Fe自体の酸化還元反応(2価/3価)も生じるため、より高い電池容量が得られるからである。

【0040】

これらの条件を踏まえると、式(2)に示したポリアニオン系化合物は、下記の式(3)で表されることがより好ましい。

30

【0041】



(fは $0 < f < 1$ を満たす。)

【0042】

fの値は、 $0 < f < 1$ を満たしていれば特に限定されないが、中でも、0.5 $< f < 0.9$ を満たしていることが好ましい。高いエネルギー密度が得られると共に酸化還元反応が安定化するため、それらの利点を両立できるからである。

【0043】

ポリアニオン系化合物の具体例は、LiFePO₄、LiCoPO₄、LiMnPO₄、LiNiPO₄、LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄、LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄、LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄、LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄、LiMn_{0.9}Fe_{0.1}PO₄、Li₂FePO₄FおよびLi₂FeSiO₄などであり、これら以外の化合物でもよい。

40

【0044】

[炭素材料]

炭素材料3は、第1炭素材料である被覆炭素材料4と、第2炭素材料である遊離炭素材料5(5Å)とを含んでいる。被覆炭素材料4は、活物質粒子1の表面に存在していると共に、遊離炭素材料5(5Å)は、被覆炭素材料4が設けられた活物質粒子1の粒子間に存在している。

【0045】

被覆炭素材料4は、活物質粒子1の表面に設けられており、その表面のうちの少なくとも一部を被覆している。すなわち、被覆炭素材料4は、活物質粒子1の表面全体を被覆し

50

ていてもよいし、その表面の一部だけを被覆していてもよい。被覆炭素材料4が活物質粒子1の一部表面を被覆している場合には、その活物質粒子1の表面に複数の被覆炭素材料4が存在してもよい。

【0046】

活物質粒子1の表面に被覆炭素材料4が設けられているのは、高反応性の活物質粒子1の表面が露出することを抑制するためである。これにより、活物質粒子1の表面における電解液などの分解反応が抑制される。

【0047】

遊離炭素材料5(5A)は、被覆炭素材料4が設けられた活物質粒子1間の隙間に存在している。活物質粒子1間の導電性が向上するからである。

10

【0048】

なお、遊離炭素材料5(5B)は、被覆炭素材料4が設けられた活物質粒子1の表面近傍、より具体的には二次粒子2の最外周近傍に存在してもよい。この「二次粒子2の最外周近傍」とは、活物質粒子1の表面近傍の領域うち、活物質粒子1間の領域(遊離炭素材料5Aが存在し得る領域)を除いた領域である。二次粒子2間の導電性が向上するからである。

【0049】

このように活物質10中では、複数の活物質粒子1と炭素材料3(被覆炭素材料4および遊離炭素材料5)とが混在(複合化)している。この活物質10の複合化構造は、後述するように、活物質粒子1の形成(焼成)前の段階において、その活物質粒子1の形成材料(原料)と炭素材料3の形成材料(炭素源材料)とが既に混合されていることに起因して生じる特異的な構造である。すなわち、活物質粒子1の形成材料と炭素材料3の形成材料とが混在状態において一緒に焼成されることで、その活物質粒子1の表面に被覆炭素材料4が形成されると共に活物質粒子1間の隙間に遊離炭素材料5が形成される。

20

【0050】

この活物質10の複合化構造に関しては、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)などを用いて活物質10を断面観察することで確認できる。特に、複数の活物質粒子1と炭素材料3とが複合化しているかどうかを確認したい場合には、活物質粒子1間の隙間に遊離炭素材料5Aが存在しているかどうかを調べればよい。この遊離炭素材料5Aが存在しているということは、活物質10が複合化構造を有している証拠であり、その活物質10が上記した形成手順により形成されたというプロセス的経緯を表している。

30

【0051】

[比B/Aおよび比D/C]

複合化構造を有する活物質10の物性に関して、下記の2つの条件を満たしている。

【0052】

第1の条件として、全有機炭素量分析法(TOC)により測定される活物質10の全炭素量をA、X線光電子分光法(XPS)により測定される活物質10の表面炭素量をBとしたとき、比B/Aは、 $7 < B/A < 11.5$ を満たしている。

【0053】

上記したように、「全炭素量A」は、株式会社堀場製作所製の全有機体炭素計(炭素分析装置)EMIA-811を用いた活物質10の分析結果から求められる。また、「表面炭素量B」は、アルバック・ファイ株式会社製のX線光電子分光装置Quantera SXMを用いた活物質10の表面分析結果から求められる。より具体的には、表面炭素量Bは、直径100mmの試料片(活物質)を用いて、その活物質10の表面近傍において検出される全元素のXPSスペクトルの強度と炭素のXPSスペクトルの強度との比(元素比)から求められる。

40

【0054】

この比B/Aは、活物質10中に含まれている炭素材料3の総量のうち、どれだけの炭素材料3が活物質10の表面近傍に存在しているかを表す指標である。言い替えれば、比B/Aは、活物質10の表面近傍において、高反応性の活物質粒子1がどれだけ炭素材料

50

3により被覆されているかを表している。

【0055】

比B/Aが上記した範囲内であるのは、活物質10における金属溶出が抑制されながら、リチウムイオンが円滑に吸蔵放出されるからである。詳細には、比B/Aが7以下であると、活物質粒子1の表面の露出量が多くなりすぎるため、特に高電圧の充電時において活物質粒子1から電解液中に遷移金属（特にMn）などの金属成分が溶出しやすくなる。これにより、二次電池の重要な特性であるサイクル特性が低下してしまう。一方、比B/Aが11.5以上であると、活物質粒子1の表面が炭素材料3により被覆されすぎて、リチウムイオンの吸蔵放出時における活性化障壁が高くなるため、電荷移動抵抗が過剰に大きくなる。これにより、二次電池の他の重要な特性であるレート特性が低下してしまう。

10

【0056】

第2の条件として、BET1点法により測定される記活物質10の比表面積をC、吸油量測定法（JIS K5101-13-1）により測定されるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）の活物質10に対する吸油量をDとしたとき、比D/Cは、 $1.5 < D/C < 2$ を満たしている。

【0057】

上記したように、「比表面積C」は、株式会社マウンテック製の全自动BET比表面積測定装置Mac sorb HM model-1208を用いた活物質10の分析結果（窒素（N₂）吸着）から求められる。この場合には、活物質10の重量=0.5g、脱気温度=200、脱気時間=20分とする。「吸油量D」は、活物質10に対するNMP含漬実験から求められる。この場合の手順および実験条件に関する詳細は、JIS規格（JIS K5101-13-1）に準拠する。

20

【0058】

この比D/Cは、活物質10に対してどれだけの有機溶媒（NMP）が吸收されるかを表す指標である。言い替えれば、比D/Cは、有機溶媒を含む電解液に対する活物質10の表面親和性を表している。

【0059】

比D/Cが上記した範囲内であるのは、比B/Aと同様に、活物質10における金属溶出が抑制されながら、リチウムイオンが円滑に吸蔵放出されるからである。詳細には、比D/Cが1.5以下であると、電解液に対する活物質10の表面親和性が低すぎることに起因して電荷移動抵抗が過剰に大きくなるため、レート特性が低下してしまう。一方、比D/Cが2よりも大きいと、電解液に対する活物質10の表面親和性が高すぎることに起因して、特に高電圧の充電時において活物質粒子1から金属成分が溶出しやすくなるため、サイクル特性が低下してしまう。

30

【0060】

これらのことから、比B/Aおよび比D/Cがそれぞれ上記した条件を満たしていると、炭素材料3による被覆量および電解液に対する活物質10の親和性がいずれも適正化される。これにより、高電圧の充電時においても活物質10から電解液に金属成分が溶出しにくくなると共に、その活物質10の電荷移動抵抗が増加しにくくなる。

【0061】

上記した比B/Aおよび比D/Cを調べるためにには、二次電池を分解して活物質10を取り出して、上記した活物質10の分析結果から全炭素量A、表面炭素量B、比表面積Cおよび吸油量Dを求めたのち、比B/Aおよび比D/Cをそれぞれ算出すればよい。

40

【0062】

なお、二次電池において実質的に充放電が行われる領域（正極と負極とが対向する領域）では、充放電反応に起因して活物質10の物性が変化し得る。このため、充放電済みの二次電池における活物質10の物性を調べても、当初（未充放電状態）の物性を正確に確認できない可能性がある。しかしながら、充放電が行われない領域（未充放電領域）が電極に存在する場合には、その未充放電領域において物性を調べることが好ましい。この未充放電領域では未充放電状態の物性がほぼ維持されているため、充放電の有無に關係せず

50

に物性を事後的に確認できるからである。この未充放電領域は、例えば、安全性確保のために負極（負極活物質層）の端部表面に絶縁性の保護テープが貼り付けられており、その保護テープの存在に起因して充放電を行うことができない領域である。また、例えば、負極が正極よりも広い範囲に形成されているため、その負極（負極活物質層）が正極（正極活物質層）と対向していない領域である。

【0063】

[活物質の製造方法]

この活物質10は、例えば、以下の手順により製造される。

【0064】

最初に、活物質粒子1の形成材料（原料）および炭素材料3の形成材料（炭素源材料）10を準備する。

【0065】

原料とは、ポリアニオン系化合物の各構成元素の供給源となる2種類以上の材料である。具体的には、例えば、リチウムの供給源であるリチウム塩および遷移金属元素の供給源である遷移金属塩などである。この遷移金属塩は、1種類の遷移金属だけを構成元素として含んでいてもよいし、2種類以上の遷移金属を構成元素として含んでいてもよい。塩の種類は、特に限定されないが、例えば、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩およびケイ酸塩などのいずれか1種類または2種類以上である。

【0066】

炭素源材料とは、炭素材料3の形成源となる材料のいずれか1種類または2種類以上である。この炭素源材料の種類は、炭素を構成元素として含んでいる材料であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、マルトースなどの低分子量の有機材料でもよいし、ポリビニルアルコール（PVA）などの高分子量の有機材料でもよいし、これら以外の材料でもよい。20

【0067】

続いて、原料と炭素源材料とを混合したのち、その混合物を溶媒に分散させてスラリーとする。この場合には、所望の組成を有するポリアニオン系化合物が得られる（各構成元素のモル比が所望の関係となる）ように、原料の混合比を調整する。溶媒の種類は、特に限定されないが、例えば、純水などである。

【0068】

続いて、スラリーを粉碎処理したのち、粉碎処理後のスラリーを乾燥造粒処理して、前駆体粉末を得る。粉碎処理では、例えば、ビーズミルなどの粉碎装置を用いると共に、乾燥造粒処理では、例えば、スプレードライ法などを用いる。30

【0069】

最後に、前駆体粉末を焼成して、複数の活物質粒子1を合成する。この焼成処理により、複数の活物質粒子1（一次粒子）の集合体である二次粒子2が形成されると共に、前駆体粉末中の炭素源材料により炭素材料3（被覆炭素材料4および遊離炭素材料5）が形成される。これにより、複数の活物質粒子1と炭素材料3とが複合化された構造を有する活物質10が得られる。

【0070】

この活物質10の製造工程では、原料の種類、炭素源材料の種類、原料の配合量および炭素源材料の配合量、スラリーの濃度、粉碎処理に用いるビーズ径、および焼成温度などの条件を変更することで、比B/Aおよび比D/Cをそれぞれ調整できる。40

【0071】

[活物質の使用方法]

なお、活物質10を用いた二次電池の使用条件（充放電条件）は、特に限定されない。中でも、二次電池の充電電圧の上限値は、3.9V～4.4Vであることが好ましい。高い電池容量が得られると共に、二次電池の重要な特性であるサイクル特性が確保されるからである。詳細には、上限値が3.9Vよりも低いと、活物質10において遷移金属の酸化反応が十分に進行しにくいため、エネルギー密度の低下を招く可能性がある。一方、上50

限値が4.4Vよりも高いと、活物質10以外の材料の酸化反応が著しく進行しやすいため、サイクル特性の低下を招く可能性がある。この活物質10以外の材料とは、例えば、結着剤および導電剤の他、セパレータおよび電解液などである。

【0072】

[活物質の作用および効果]

この活物質によれば、一次粒子である複数の活物質粒子1(ポリアニオン系化合物)と共に炭素材料3(被覆炭素材料4および遊離炭素材料5)とを含んでおり、比B/Aおよび比D/Cがそれぞれ上記した条件を満たしている。この場合には、上記したように、炭素材料3による被覆量および電解液に対する活物質10の親和性がいずれも適正化されるため、両者のバランスが適正化される。これにより、高電圧の充電時においても活物質10から電解液に金属成分が溶出しにくくなると共に、その活物質10の電荷移動抵抗が増加しにくくなる。よって、優れたサイクル特性が得られるだけでなく優れたレート特性も得られるため、両特性を両立させることができる。10

【0073】

特に、式(1)中のXがPであれば、より高い効果を得ることができる。また、ポリアニオン系化合物が式(2)で表されると共に、その式(2)中のZがFeであれば、より高い効果を得ることができる。なお、式(2)中のZがFeである場合には、eが0.5e~0.9を満たしていれば、さらに高い効果を得ることができる。

【0074】

<2.二次電池用活物質の適用例>

次に、上記した二次電池用活物質の適用例について説明する。この二次電池用活物質は、以下のようにして二次電池用電極および二次電池に用いられる。20

【0075】

<2-1.二次電池用電極および二次電池(リチウムイオン二次電池:円筒型)>

図2および図3は、二次電池の断面構成を表しており、図3では、図2に示した巻回電極体20の一部を拡大している。ここでは、例えば、二次電池用電極を正極21に適用している。

【0076】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、電極反応物質であるリチウム(リチウムイオン)の吸蔵放出により負極22の容量が得られるリチウム二次電池(リチウムイオン二次電池)であり、いわゆる円筒型の電池構造を有している。30

【0077】

この二次電池は、例えば、中空円柱状の電池缶11の内部に、一対の絶縁板12,13と、巻回電極体20とを収納している。巻回電極体20は、例えば、セパレータ23を介して正極21と負極22とが積層されてから巻回されたものである。

【0078】

電池缶11は、例えば、一端部が閉鎖されると共に他端部が開放された中空構造を有しており、例えば、鉄、アルミニウムおよびそれらの合金などのいずれか1種類または2種類以上により形成されている。この電池缶11の表面には、ニッケルなどが鍍金されてもよい。一対の絶縁板12,13は、巻回電極体20を挟むように配置されていると共に、その巻回電極体20の巻回周面に対して垂直に延在している。40

【0079】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子(PTC素子)16がガスケット17を介してかしめられているため、その電池缶11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形成されている。安全弁機構15および熱感抵抗素子16は、電池蓋14の内側に設けられており、その安全弁機構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いる。この安全弁機構15では、内部短絡、または外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上になると、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50

うになっている。熱感抵抗素子 16 は、大電流に起因する異常な発熱を防止するものであり、その熱感抵抗素子 16 の抵抗は、温度の上昇に応じて増加するようになっている。ガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により形成されており、そのガスケット 17 の表面には、アスファルトが塗布されていてもよい。

【0080】

巻回電極体 20 の巻回中心の空洞には、例えば、センターピン 24 が挿入されている。ただし、センターピン 24 はなくてもよい。正極 21 には、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成された正極リード 25 が接続されていると共に、負極 22 には、例えば、ニッケルなどの導電性材料により形成された負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は、例えば、安全弁機構 15 に溶接されていると共に、電池蓋 14 と電気的に接続されている。負極リード 26 は、例えば、電池缶 11 に溶接されており、その電池缶 11 と電気的に接続されている。10

【0081】

〔正極〕

正極 21 は、正極集電体 21A の片面または両面に正極活物質層 21B を有している。正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム (A1)、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上により形成されている。

【0082】

正極活物質層 21B は、正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である正極材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでおり、その正極材料は、上記した二次電池用活物質を含んでいる。ただし、正極活物質層 21B は、さらに正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。20

【0083】

なお、正極活物質層 21B は、正極材料として上記した二次電池用活物質を含んでいれば、さらに他の正極材料を含んでいてもよい。この他の正極材料は、例えば、リチウム含有化合物のいずれか 1 種類または 2 種類以上 (ポリアニオン系化合物を除く) であることが好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム含有化合物は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物などである。「リチウム遷移金属複合酸化物」とは、リチウムと 1 または 2 以上の遷移金属元素とを構成元素として含む酸化物である。中でも、遷移金属元素は、Co、Ni、Mn および Fe などのいずれか 1 種類または 2 種類以上であることが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_x M_1 O_2$ および $Li_y M_2 P_2 O_7$ で表される。式中、M1 および M2 は、1 種類以上の遷移金属元素である。x および y の値は、充放電状態に応じて異なるが、例えば、0.05 < x < 1.10、0.05 < y < 1.10 である。30

【0084】

リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、および下記の式 (4) で表されるリチウムニッケル系複合酸化物などである。高い電池容量が得られると共に、優れたサイクル特性なども得られるからである。

【0085】

$LiNi_{1-z} M_z O_2 \dots (4)$ 40
(M は Co、Mn、Fe、Al、V、Sn、Mg、Ti、Sr、Ca、Zr、Mo、Tc、Ru、Ta、W、Re、Yb、Cu、Zn、Ba、B、Cr、Si、Ga、P、Sb および Nb のうちの少なくとも 1 種である。z は $0.005 < z < 0.5$ を満たす。)

【0086】

この他、正極材料は、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物および導電性高分子などのいずれか 1 種類または 2 種類以上でもよい。酸化物は、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムおよび二酸化マンガンなどである。二硫化物は、例えば、二硫化チタンおよび硫化モリブデンなどである。カルコゲン化物は、例えば、セレン化ニオブなどである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリンおよびポリチオフェンなどである。ただし、正極材料は、上記した一連の材料に限られず、他の材料でもよい。50

【0087】

正極結着剤は、例えば、合成ゴムおよび高分子材料などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデンおよびポリイミドなどである。

【0088】

正極導電剤は、例えば、炭素材料などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。この炭素材料は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケチエンブラックなどである。なお、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料および導電性高分子などでもよい。

10

【0089】

[負極]

負極22は、負極集電体22Aの片面または両面に負極活物質層22Bを有している。

【0090】

負極集電体22Aは、例えば、銅(Cu)、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料のいずれか1種類または2種類以上により形成されている。この負極集電体22Aの表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、負極集電体22Aに対する負極活物質層22Bの密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層22Bと対向する領域において、負極集電体22Aの表面が粗面化されればよい。粗面化の方法は、例えば、電解処理を利用して微粒子を形成する方法などである。この電解処理とは、電解槽中において電解法を用いて負極集電体22Aの表面に微粒子を形成することで、その負極集電体22Aの表面に凹凸を設ける方法である。電解法により作製された銅箔は、一般的に、電解銅箔と呼ばれている。

20

【0091】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料のいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、さらに負極結着剤および負極導電剤などの他の材料のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。負極結着剤および負極導電剤に関する詳細は、例えば、正極結着剤および正極導電剤と同様である。ただし、充電途中において意図せずにリチウム金属が負極22に析出することを防止するために、負極材料の充電可能な容量は正極21の放電容量よりも大きいことが好ましい。すなわち、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料の電気化学当量は正極21の電気化学当量よりも大きいことが好ましい。

30

【0092】

負極材料は、例えば、炭素材料のいずれか1種類または2種類以上である。リチウムイオンの吸蔵放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度および優れたサイクル特性が得られるからである。また、炭素材料は負極導電剤としても機能するからである。この炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛などである。ただし、難黒鉛化性炭素における(002)面の面間隔は0.37nm以上であることが好ましいと共に、黒鉛における(002)面の面間隔は0.34nm以下であることが好ましい。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素纖維、有機高分子化合物焼成体、活性炭およびカーボンブラック類などである。このコークス類は、ピッチコークス、ニードルコークスおよび石油コークスなどを含む。有機高分子化合物焼成体は、フェノール樹脂およびフラン樹脂などの高分子化合物が適当な温度で焼成(炭素化)されたものである。この他、炭素材料は、約1000以下の温度で熱処理された低結晶性炭素でもよいし、非晶質炭素でもよい。なお、炭素材料の形状は、纖維状、球状、粒状および鱗片状のいずれでもよい。

40

【0093】

また、負極材料は、例えば、金属元素および半金属元素のいずれか1種類または2種類を構成元素として含む材料(金属系材料)である。高いエネルギー密度が得られるからである。この金属系材料は、単体、合金および化合物のいずれでもよいし、それらの2種類

50

以上でもよいし、それらの1種類または2種類以上の相を少なくとも一部に有する材料でもよい。なお、合金には、2種類以上の金属元素からなる材料に加えて、1種類以上の金属元素と1種類以上の半金属元素とを含む材料も含まれる。また、合金は、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、およびそれらの2種類以上の共存物などがある。

【0094】

上記した金属元素および半金属元素は、例えば、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のいずれか1種類または2種類以上である。具体的には、例えば、Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、PdおよびPtなどである。中でも、SiおよびSnのいずれか一方または双方が好ましい。リチウムイオンを吸収放出する能力が優れているため、高いエネルギー密度が得られるからである。10

【0095】

SiおよびSnのいずれか一方または双方を構成元素として含む材料は、SiまたはSnの単体、合金および化合物のいずれでもよいし、それらの2種類以上でもよいし、それらの1種類または2種類以上の相を少なくとも一部に有する材料でもよい。なお、単体とは、あくまで一般的な意味合いでの単体（微量の不純物を含んでいてもよい）であり、必ずしも純度100%を意味しているわけではない。

【0096】

Siの合金は、例えば、Si以外の構成元素として、Sn、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、SbおよびCrなどのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。Siの化合物は、例えば、Si以外の構成元素として、CおよびOなどのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。なお、Siの化合物は、例えば、Si以外の構成元素として、Siの合金について説明した元素のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。20

【0097】

Siの合金およびSiの化合物の具体例は、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v < 2$)、および $LiSiO$ などである。なお、 SiO_v におけるvは、 $0.2 < v < 1.4$ でもよい。30

【0098】

Snの合金は、例えば、Sn以外の構成元素として、Si、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、SbおよびCrなどのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。Snの化合物は、例えば、Sn以外の構成元素として、CおよびOなどのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。なお、Snの化合物は、例えば、Sn以外の構成元素として、Snの合金について説明した元素のいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。Snの合金およびSnの化合物の具体例は、 SnO_w ($0 < w < 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ および Mg_2Sn などである。

【0099】

特に、Snを構成元素として含む材料としては、例えば、Snを第1構成元素とし、それに加えて第2および第3構成元素を含む材料が好ましい。第2構成元素は、例えば、Co、Fe、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Ce、Hf、Ta、W、BiおよびSiなどのいずれか1種類または2種類以上である。第3構成元素は、例えば、B、C、AlおよびPなどのいずれか1種類または2種類以上である。第2および第3構成元素を含むことで、高い電池容量および優れたサイクル特性などが得られるからである。40

【0100】

中でも、Sn、CoおよびCを構成元素として含む材料（SnCoC含有材料）が好ましい。このSnCoC含有材料では、例えば、Cの含有量が9.9質量%～29.7質量50

%、SnおよびCoの含有量の割合($Co / (Sn + Co)$)が20質量%～70質量%である。高いエネルギー密度が得られるからである。

【0101】

SnCoC含有材料は、Sn、CoおよびCを含む相を有しており、その相は、低結晶性または非晶質であることが好ましい。この相は、リチウムと反応可能な反応相であるため、その反応相の存在により優れた特性が得られる。この相のX線回折により得られる回折ピークの半値幅は、特定X線としてCuK α 線を用いると共に挿引速度を1°/minとした場合において、回折角20°で1°以上であることが好ましい。リチウムイオンがより円滑に吸蔵放出されると共に、電解液との反応性が低減するからである。なお、SnCoC含有材料は、低結晶性または非晶質の相に加えて、各構成元素の単体または一部を含む相を含んでいる場合もある。10

【0102】

X線回折により得られた回折ピークがリチウムと反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、リチウムとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートを比較すれば容易に判断できる。例えば、リチウムとの電気化学的反応の前後で回折ピークの位置が変化すれば、リチウムと反応可能な反応相に対応するものである。この場合には、例えば、低結晶性または非晶質の反応相の回折ピークが20°～50°の間に見られる。このような反応相は、例えば、上記した各構成元素を有しており、主に、Cの存在に起因して低結晶化または非晶質化しているものと考えられる。20

【0103】

SnCoC含有材料では、構成元素であるCのうちの少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。Snなどの凝集または結晶化が抑制されるからである。元素の結合状態については、例えば、X線光電子分光法(XPS)を用いて確認可能である。市販の装置では、例えば、軟X線としてAl-K α 線またはMg-K α 線などが用いられる。Cのうちの少なくとも一部が金属元素または半金属元素などと結合している場合には、Cの1s軌道(C1s)の合成波のピークが284.5eVよりも低い領域に現れる。なお、Au原子の4f軌道(Au4f)のピークは、84.0eVに得られるようにエネルギー較正されているものとする。この際、通常、物質表面に表面汚染炭素が存在しているため、その表面汚染炭素のC1sのピークを284.8eVとし、それをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形が表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形で得られるため、例えば、市販のソフトウェアを用いて解析することで、両者のピークを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8eV)とする。30

【0104】

なお、SnCoC含有材料は、構成元素がSn、CoおよびCだけである材料(SnCoC)に限られない。このSnCoC含有材料は、例えば、Sn、CoおよびCに加えて、さらにSi、Fe、Ni、Cr、In、Nb、Ge、Ti、Mo、Al、P、GaおよびBiなどのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含んでいてもよい。

【0105】

SnCoC含有材料の他、Sn、Co、FeおよびCを構成元素として含む材料(SnCoFeC含有材料)も好ましい。このSnCoFeC含有材料の組成は、任意である。一例を挙げると、Feの含有量を少なめに設定する場合は、Cの含有量が9.9質量%～29.7質量%、Feの含有量が0.3質量%～5.9質量%、SnおよびCoの含有量の割合($Co / (Sn + Co)$)が30質量%～70質量%である。また、Feの含有量を多めに設定する場合は、Cの含有量が11.9質量%～29.7質量%、Sn、CoおよびFeの含有量の割合($(Co + Fe) / (Sn + Co + Fe)$)が26.4質量%～48.5質量%、CoおよびFeの含有量の割合($Co / (Co + Fe)$)が9.9質量%～79.5質量%である。このような組成範囲において、高いエネルギー密度が得られるからである。なお、SnCoFeC含有材料の物性(半値幅など)は、上記したSnC4050

○ C 含有材料の物性と同様である。

【 0 1 0 6 】

この他、負極材料は、例えば、金属酸化物および高分子化合物などのいずれか1種類または2種類以上でもよい。金属酸化物は、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムおよび酸化モリブデンなどである。高分子化合物は、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンおよびポリピロールなどである。

【 0 1 0 7 】

負極活物質層22Bは、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法（焼結法）などのいずれか1種類または2種類以上の方法により形成されている。塗布法とは、例えば、粒子（粉末）状の負極活物質を負極結着剤などと混合したのち、その混合物を有機溶剤などの溶媒に分散させてから負極集電体22Aに塗布する方法である。気相法は、例えば、物理堆積法および化学堆積法などである。より具体的には、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長、化学気相成長（CVD）法およびプラズマ化学気相成長法などである。液相法は、例えば、電解鍍金法および無電解鍍金法などである。溶射法とは、溶融状態または半溶融状態の負極活物質を負極集電体22Aに噴き付ける方法である。焼成法とは、例えば、塗布法を用いて、溶媒に分散された混合物を負極集電体22Aに塗布したのち、負極結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。この焼成法としては、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法およびホットプレス焼成法などを用いることができる。

【 0 1 0 8 】

この二次電池では、上記したように、充電途中において負極22にリチウム金属が意図せずに析出することを防止するために、リチウムイオンを吸収放出可能である負極材料の電気化学当量は正極の電気化学当量よりも大きくなっている。また、完全充電時の開回路電圧（すなわち電池電圧）が4.25V以上であると、4.20Vである場合と比較して、同じ正極活物質を用いても単位質量当たりのリチウムイオンの放出量が多くなるため、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。

【 0 1 0 9 】

[セパレータ]

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離することで、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ23は、例えば、合成樹脂およびセラミックなどの多孔質膜であり、2種類以上の多孔質膜が積層された積層膜でもよい。合成樹脂は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどである。

【 0 1 1 0 】

特に、セパレータ23は、例えば、上記した多孔質膜（基材層）の片面または両面に高分子化合物層を有していてもよい。正極21および負極22に対するセパレータ23の密着性が向上するため、巻回電極体20の歪みが抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、基材層に含浸された電解液の漏液も抑制されるため、充放電を繰り返しても抵抗が上昇しにくくなると共に、電池膨れが抑制される。

【 0 1 1 1 】

高分子化合物層は、例えば、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料を含んでいる。物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。ただし、高分子材料は、ポリフッ化ビニリデン以外の他の高分子材料でもよい。この高分子化合物層を形成する場合には、例えば、高分子材料が溶解された溶液を準備したのち、その溶液を基材層に塗布してから乾燥させる。なお、溶液中に基材層を浸漬させてから乾燥させてもよい。

【 0 1 1 2 】

[電解液]

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、溶媒および電解質塩を含んでおり、さらに添加剤などの他の材料のいずれか1種類または2

10

20

30

40

50

種類以上を含んでいてもよい。

【0113】

溶媒は、有機溶媒などの非水溶媒のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。この非水溶媒は、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ラクトン、鎖状カルボン酸エステルおよびニトリルなどである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。環状炭酸エステルは、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレンおよび炭酸ブチレンなどであり、鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルおよび炭酸メチルプロピルなどである。ラクトンは、例えば、-ブチロラクトンおよび-バレロラクトンなどである。カルボン酸エステルは、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルおよびトリメチル酢酸エチルなどである。ニトリルは、例えば、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および3-メトキシプロピオニトリルなどである。

【0114】

この他、非水溶媒は、例えば、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、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、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、燐酸トリメチルおよびジメチルスルホキシドなどでもよい。同様の利点が得られるからである。

【0115】

中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルのいずれか1種類または2種類以上が好ましい。より優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。この場合には、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどの高粘度(高誘電率)溶媒(例えば比誘電率30)と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルおよび炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒(例えば粘度1mPa·s)との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

【0116】

特に、溶媒は、不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、スルトン(環状スルホン酸エステル)および酸無水物などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。電解液の化学的安定性が向上するからである。不飽和環状炭酸エステルとは、1または2以上の不飽和結合(炭素間二重結合)を有する環状炭酸エステルであり、例えば、炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンおよび炭酸メチレンエチレンなどである。ハロゲン化炭酸エステルとは、1または2以上のハロゲンを構成元素として含む環状または鎖状の炭酸エステルである。環状のハロゲン化炭酸エステルは、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどである。鎖状のハロゲン化炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)および炭酸ジフルオロメチルメチルなどである。スルトンは、例えば、プロパンスルトンおよびプロベンスルトンなどである。酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水エタンジスルホン酸および無水スルホ安息香酸などである。ただし、溶媒は、上記した一連の材料に限られず、他の材料でもよい。

【0117】

電解質塩は、例えば、リチウム塩などの塩のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、電解質塩は、例えば、リチウム塩以外の他の塩を含んでいてもよい。この他の塩とは、例えば、リチウム塩以外の軽金属塩などである。

【0118】

リチウム塩は、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF₆)、テトラフェニルホウ酸リチウム(LiB(C₆H₅)₄)、メタンスルホン

酸リチウム (LiCH₃SO₃)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF₃SO₃)、テトラクロロアルミニン酸リチウム (LiAlCl₄)、六フッ化ケイ酸ニリチウム (Li₂SiF₆)、塩化リチウム (LiCl) および臭化リチウム (LiBr) などである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。

【0119】

中でも、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄ および LiAsF₆ のいずれか 1 種類または 2 種類以上が好ましく、LiPF₆ がより好ましい。内部抵抗が低下するため、より高い効果が得られるからである。ただし、電解質塩は、上記した一連の材料に限られず、他の材料でもよい。

【0120】

電解質塩の含有量は、特に限定されないが、中でも、溶媒に対して 0.3 mol/kg ~ 3.0 mol/kg であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

【0121】

[二次電池の動作]

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。充電時には、正極 21 から放出されたリチウムイオンが電解液を介して負極 22 に吸収される。一方、放電時には、負極 22 から放出されたリチウムイオンが電解液を介して正極 21 に吸収される。

【0122】

[二次電池の製造方法]

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【0123】

最初に、正極 21 を作製する。正極活物質（上記した二次電池用活物質を含む）と、正極結着剤および正極導電剤などを混合して、正極合剤とする。続いて、有機溶剤などに正極合剤を分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、正極集電体 21 A の両面に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、正極活物質層 21 B を形成する。続いて、ロールプレス機などを用いて正極活物質層 21 B を圧縮成型する。この場合には、加熱しながら圧縮成型してもよいし、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

【0124】

また、上記した正極 21 と同様の手順により、負極 22 を作製する。負極活物質と、負極結着剤および負極導電剤などを混合された負極合剤を有機溶剤などに分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、負極集電体 22 A の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて負極活物質層 22 B を形成したのち、その負極活物質層 22 B を圧縮成型する。

【0125】

最後に、正極 21 および負極 22 を用いて二次電池を組み立てる。溶接法などを用いて正極集電体 21 A に正極リード 25 を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体 22 A に負極リード 26 を取り付ける。続いて、セパレータ 23 を介して正極 21 と負極 22 とを積層してから巻回させて巻回電極体 20 を作製したのち、その巻回中心にセンターピン 24 を挿入する。続いて、一対の絶縁板 12, 13 で挟みながら巻回電極体 20 を電池缶 11 の内部に収納する。この場合には、溶接法などを用いて正極リード 25 の先端部を安全弁機構 15 に取り付けると共に、溶接法などを用いて負極リード 26 の先端部を電池缶 11 に取り付ける。続いて、溶媒に電解質塩が分散された電解液を電池缶 11 の内部に注入してセパレータ 23 に含浸させる。続いて、ガスケット 17 を介して電池缶 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 をかしめる。

【0126】

[二次電池の作用および効果]

この円筒型の二次電池によれば、正極 21 の正極活物質層 21 B が正極活物質として上記した二次電池用活物質を含んでいる。この場合には、上記したように、サイクル特性とレート特性とが両立されるため、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、二次電池用活物質と同様である。

10

20

30

40

50

【0127】

<2-2. 二次電池用電極および二次電池(リチウムイオン二次電池:ラミネートフィルム型)>

図4は、他の二次電池の分解斜視構成を表しており、図5は、図4に示した巻回電極体30のV-V線に沿った断面を拡大している。ただし、図4では、巻回電極体30と2枚の外装部材40とを離間させた状態を示している。以下では、既に説明した円筒型の二次電池の構成要素を随時引用する。

【0128】

[二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池であり、例えば、フィルム状の外装部材40の内部に巻回電極体30を収納している。この巻回電極体30は、例えば、セパレータ35および電解質層36を介して正極33と負極34とが積層されてから巻回されたものである。正極33には正極リード31が取り付けられていると共に、負極34には負極リード32が取り付けられている。巻回電極体30の最外周部は、保護テープ37により保護されている。

10

【0129】

正極リード31および負極リード32は、例えば、外装部材40の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード31は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料のいずれか1種類または2種類以上により形成されている。負極リード32は、例えば、銅、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料のいずれか1種類または2種類以上により形成されている。これらの導電性材料は、例えば、薄板状または網目状になっている。

20

【0130】

外装部材40は、例えば、融着層と、金属層と、表面保護層とがこの順に積層されたラミネートフィルムである。この外装部材40は、例えば、融着層が巻回電極体30と対向するように2枚のラミネートフィルムが重ねられたのち、各融着層の外周縁部同士が融着されたものである。ただし、2枚のラミネートフィルムは、接着剤などを介して貼り合わされていてもよい。融着層は、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのフィルムである。金属層は、例えば、アルミニウム箔などである。表面保護層は、例えば、ナイロンおよびポリエチレンテレフタレートなどのフィルムである。

30

【0131】

中でも、外装部材40は、ポリエチレンフィルムと、アルミニウム箔と、ナイロンフィルムとがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムであることが好ましい。ただし、外装部材40は、他の積層構造を有するラミネートフィルムでもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルムでもよいし、金属フィルムでもよい。

【0132】

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、例えば、外気の侵入を防止するために密着フィルム41が挿入されている。この密着フィルム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により形成されている。この密着性材料は、例えば、ポリオレフィン樹脂などであり、より具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンおよび変性ポリプロピレンなどである。

40

【0133】

正極33は、例えば、正極集電体33Aの片面または両面に正極活物質層33Bを有していると共に、負極34は、例えば、負極集電体34Aの片面または両面に負極活物質層34Bを有している。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34Aおよび負極活物質層34Bの構成は、それぞれ正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bの構成と同様である。すなわち、二次電池用電極である正極33の正極活物質層33Bは、正極活物質として上記した二次電池用活物質を含んでいる。セパレータ35の構成は、セパレータ23の構成と同様である。

【0134】

50

電解質層36は、高分子化合物により電解液が保持されたものであり、いわゆるゲル状の電解質である。高いイオン伝導率（例えば、室温で1mS/cm以上）が得られると共に、電解液の漏液が防止されるからである。この電解質層36は、さらに添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0135】

高分子化合物は、高分子材料のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。この高分子材料は、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、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリフッ化ビニル、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、ポリスチレンおよびポリカーボネートなどである。この他、高分子材料は、共重合体でもよい。この共重合体は、例えば、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などである。中でも、ポリフッ化ビニリデンや、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が好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。電気化学的に安定だからである。

【0136】

電解液の組成は、例えば、円筒型の場合と同様である。ただし、ゲル状の電解質である電解質層36において電解液の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有する材料まで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【0137】

なお、ゲル状の電解質層36に代えて、電解液をそのまま用いてよい。この場合には、電解液がセパレータ35に含浸される。

【0138】

[二次電池の動作]

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。充電時には、正極33から放出されたリチウムイオンが電解質層36を介して負極34に吸収される。一方、放電時には、負極34から放出されたリチウムイオンが電解質層36を介して正極33に吸収される。

【0139】

[二次電池の製造方法]

ゲル状の電解質層36を備えた二次電池は、例えば、以下の3種類の手順により製造される。

【0140】

第1手順では、正極21および負極22と同様の作製手順により、正極33および負極34を作製する。この場合には、正極集電体33Aの両面に正極活性物質層33Bを形成して正極33を作製すると共に、負極集電体34Aの両面に負極活性物質層34Bを形成して負極34を作製する。続いて、電解液と、高分子化合物と、有機溶剤などの溶媒とを含む前駆溶液を調製したのち、その前駆溶液を正極33および負極34に塗布して、ゲル状の電解質層36を形成する。続いて、溶接法などを用いて正極集電体33Aに正極リード31を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体34Aに負極リード32を取り付ける。続いて、正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層してから巻回させて巻回電極体30を作製したのち、その最外周部に保護テープ37を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて外装部材40の外周縁部同士を接着させて、その外装部材40の内部に巻回電極体30を封入する。この場合には、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間に密着フィルム41を挿入する。

【0141】

第2手順では、正極33に正極リード31を取り付けると共に、負極34に負極リード32を取り付ける。続いて、セパレータ35を介して正極33と負極34とを積層してから巻回させて、巻回電極体30の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保

10

20

30

40

50

護テープ37を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回体を配置したのち、熱融着法などを用いて一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材40の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、さらに重合禁止剤などの他の材料とを混合して、電解質用組成物を調製する。続いて、袋状の外装部材40の内部に電解質用組成物を注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材40を密封する。続いて、モノマーを熱重合させて、高分子化合物を形成する。これにより、高分子化合物に電解液が含浸され、その高分子化合物がゲル化するため、電解質層36が形成される。

【0142】

第3手順では、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ35を用いることを除き、上記した第2手順と同様に、巻回体を作製して袋状の外装部材40の内部に収納する。このセパレータ35に塗布する高分子化合物は、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体（単独重合体、共重合体および多元共重合体）などである。具体的には、単独重合体は、例えば、ポリフッ化ビニリデンである。共重合体は、例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとを成分とする二元系の共重合体などである。多元共重合体は、例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとクロロトリフルオロエチレンとを成分とする三元系の共重合体などである。なお、フッ化ビニリデンを成分とする重合体と一緒に、他の1種類または2種類以上の高分子化合物を用いてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材40の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材40の開口部を密封する。続いて、外装部材40に加重をかけながら加熱して、高分子化合物を介してセパレータ35を正極33および負極34に密着させる。これにより、高分子化合物に電解液が含浸され、その高分子化合物がゲル化するため、電解質層36が形成される。

10

【0143】

この第3手順では、第1手順よりも二次電池の膨れが抑制される。また、第3手順では、第2手順よりも高分子化合物の原料であるモノマーまたは溶媒などが電解質層36中にほとんど残らないため、高分子化合物の形成工程が良好に制御される。このため、正極33、負極34およびセパレータ35と電解質層36との間で十分な密着性が得られる。

20

【0144】

[二次電池の作用および効果]

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、正極33の正極活物質層33Bが正極活物質として上記した二次電池用活物質を含んでいるので、円筒型の場合と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、円筒型の場合と同様である。

30

【0145】

<2-3. 二次電池用電極および二次電池（リチウム金属二次電池）>

ここで説明する二次電池は、リチウム金属の析出溶解により負極22の容量が表されるリチウム二次電池（リチウム金属二次電池）である。この二次電池は、負極活物質層22Bがリチウム金属により形成されていることを除き、上記したリチウムイオン二次電池（円筒型）と同様の構成を有していると共に、同様の手順により製造される。

40

【0146】

この二次電池では、負極活物質としてリチウム金属が用いられているため、高いエネルギー密度が得られるようになっている。負極活物質層22Bは、組み立て時から既に存在してもよいが、組み立て時には存在せず、充電時において析出したリチウム金属により形成されるようにしてもよい。また、負極活物質層22Bを集電体として利用することで、負極集電体22Aを省略してもよい。

【0147】

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。充電時には、正極21からリチウムイオンが放出され、そのリチウムイオンが電解液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する。一方、放電時には、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電解液中に溶出し、そのリチウムイオンが電解液を介して正極2

50

1に吸収される。

【0148】

このリチウム金属二次電池によれば、正極活物質として上記した二次電池用活物質を含んでいるので、上記したリチウムイオン二次電池と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、リチウムイオン二次電池の場合と同様である。なお、ここで説明したリチウム金属二次電池は、円筒型に限らず、ラミネートフィルム型でもよい。この場合でも同様の効果を得ることができる。

【0149】

<3. 二次電池の用途>

次に、上記した二次電池の適用例について説明する。

10

【0150】

二次電池の用途は、その二次電池を駆動用の電源または電力蓄積用の電力貯蔵源などとして利用可能な機械、機器、器具、装置およびシステム（複数の機器などの集合体）などであれば、特に限定されない。電源として使用される二次電池は、主電源（優先的に使用される電源）でもよいし、補助電源（主電源に代えて、または主電源から切り換えて使用される電源）でもよい。二次電池を補助電源として使用する場合には、主電源の種類は二次電池に限られない。

【0151】

二次電池の用途は、例えば、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオ、携帯用テレビおよび携帯用情報端末などの電子機器（携帯用電子機器を含む）である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。着脱可能な電源としてノート型パソコンなどに用いられる電池パックである。ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用バッテリシステムなどの電力貯蔵システムである。もちろん、上記以外の用途でもよい。

20

【0152】

中でも、二次電池は、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器などに適用されることが有効である。優れた電池特性が要求されるため、本技術の二次電池を用いることで、有效地に性能向上を図ることができるからである。なお、電池パックは、二次電池を用いた電源であり、いわゆる組電池などである。電動車両は、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、上記したように、二次電池以外の駆動源を併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車など）でもよい。電力貯蔵システムは、二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に電力が蓄積されているため、その電力を利用して家庭用の電気製品などを使用可能になる。電動工具は、二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリルなど）が可動する工具である。電子機器は、二次電池を駆動用の電源（電力供給源）として各種機能を発揮する機器である。

30

【0153】

ここで、二次電池のいくつかの適用例について具体的に説明する。なお、以下で説明する各適用例の構成はあくまで一例であるため、適宜変更可能である。

40

【0154】

<3-1. 電池パック>

図6は、電池パックの構成を表している。この電池パックは、例えば、プラスチック材料などにより形成された筐体60の内部に、制御部61と、電源62と、スイッチ部63と、電流測定部64と、温度検出部65と、電圧検出部66と、スイッチ制御部67と、メモリ68と、温度検出素子69と、電流検出抵抗70と、正極端子71および負極端子72とを備えている。

【0155】

50

制御部 6 1 は、電池パック全体の動作（電源 6 2 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、中央演算処理装置（C P U）などを含んでいる。電源 6 2 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 6 2 は、例えば、2 以上の二次電池を含む組電池であり、それらの二次電池の接続形式は、直列でもよいし、並列でもよいし、双方の混合型でもよい。一例を挙げると、電源 6 2 は、2 並列 3 直列となるように接続された 6 つの二次電池を含んでいる。

【 0 1 5 6 】

スイッチ部 6 3 は、制御部 6 1 の指示に応じて電源 6 2 の使用状態（電源 6 2 と外部機器との接続の可否）を切り換えるものである。このスイッチ部 6 3 は、例えば、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオード（いずれも図示せず）などを含んでいる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチは、例えば、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（M O S F E T）などの半導体スイッチである。10

【 0 1 5 7 】

電流測定部 6 4 は、電流検出抵抗 7 0 を用いて電流を測定して、その測定結果を制御部 6 1 に出力するものである。温度検出部 6 5 は、温度検出素子 6 9 を用いて温度を測定して、その測定結果を制御部 6 1 に出力するようになっている。この温度測定結果は、例えば、異常発熱時において制御部 6 1 が充放電制御を行う場合や、制御部 6 1 が残容量の算出時において補正処理を行う場合などに用いられる。電圧検出部 6 6 は、電源 6 2 中における二次電池の電圧を測定して、その測定電圧をアナログ - デジタル変換して制御部 6 1 に供給するものである。20

【 0 1 5 8 】

スイッチ制御部 6 7 は、電流測定部 6 4 および電圧検出部 6 6 から入力される信号に応じて、スイッチ部 6 3 の動作を制御するものである。

【 0 1 5 9 】

このスイッチ制御部 6 7 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 6 3（充電制御スイッチ）を切斷して、電源 6 2 の電流経路に充電電流が流れないように制御する。これにより、電源 6 2 では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。30

【 0 1 6 0 】

また、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 6 3（放電制御スイッチ）を切斷して、電源 6 2 の電流経路に放電電流が流れないようにする。これにより、電源 6 2 では、充電用ダイオードを介して充電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、放電時に大電流が流れた場合に、放電電流を遮断するようになっている。

【 0 1 6 1 】

なお、二次電池では、例えば、過充電検出電圧は 4 . 2 0 V ± 0 . 0 5 V であり、過放電検出電圧は 2 . 4 V ± 0 . 1 V である。

【 0 1 6 2 】

メモリ 6 8 は、例えば、不揮発性メモリであるE E P R O M などである。このメモリ 6 8 には、例えば、制御部 6 1 により演算された数値や、製造工程段階で測定された二次電池の情報（例えば、初期状態の内部抵抗など）などが記憶されている。なお、メモリ 6 8 に二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部 6 1 が残容量などの情報を把握可能になる。40

【 0 1 6 3 】

温度検出素子 6 9 は、電源 6 2 の温度を測定すると共にその測定結果を制御部 6 1 に出力するものであり、例えば、サーミスタなどである。

【 0 1 6 4 】

正極端子 7 1 および負極端子 7 2 は、電池パックを用いて稼働される外部機器（例えば50

ノート型のパーソナルコンピュータなど)や、電池パックを充電するために用いられる外部機器(例えば充電器など)などに接続される端子である。電源72の充放電は、正極端子71および負極端子72を介して行われる。

【0165】

<3-2. 電動車両>

図7は、電動車両の一例であるハイブリッド自動車の構成を表している。この電動車両は、例えば、金属製の筐体73の内部に、制御部74と、エンジン75と、電源76と、駆動用のモータ77と、差動装置78と、発電機79と、トランスミッション80およびクラッチ81と、インバータ82, 83と、各種センサ84とを備えている。この他、電動車両は、例えば、差動装置78およびトランスミッション80に接続された前輪用駆動軸85および前輪86と、後輪用駆動軸87および後輪88とを備えている。

10

【0166】

この電動車両は、例えば、エンジン75またはモータ77のいずれか一方を駆動源として走行可能である。エンジン75は、主要な動力源であり、例えば、ガソリンエンジンなどである。エンジン75を動力源とする場合、そのエンジン75の駆動力(回転力)は、例えば、駆動部である差動装置78、トランスミッション80およびクラッチ81を介して前輪86または後輪88に伝達される。なお、エンジン75の回転力は発電機79にも伝達され、その回転力をを利用して発電機79が交流電力を発生させると共に、その交流電力はインバータ83を介して直流電力に変換され、電源76に蓄積される。一方、変換部であるモータ77を動力源とする場合、電源76から供給された電力(直流電力)がインバータ82を介して交流電力に変換され、その交流電力を利用してモータ77が駆動する。このモータ77により電力から変換された駆動力(回転力)は、例えば、駆動部である差動装置78、トランスミッション80およびクラッチ81を介して前輪86または後輪88に伝達される。

20

【0167】

なお、図示しない制動機構を介して電動車両が減速すると、その減速時の抵抗力がモータ77に回転力として伝達され、その回転力をを利用してモータ77が交流電力を発生させるようにしてもよい。この交流電力はインバータ82を介して直流電力に変換され、その直流回生電力は電源76に蓄積されることが好ましい。

30

【0168】

制御部74は、電動車両全体の動作を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源76は、1または2以上の二次電池(図示せず)を含んでいる。この電源76は、外部電源と接続され、その外部電源から電力供給を受けることで電力を蓄積可能になっていてもよい。各種センサ84は、例えば、エンジン75の回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度(スロットル開度)を制御するために用いられる。この各種センサ84は、例えば、速度センサ、加速度センサおよびエンジン回転数センサなどを含んでいる。

【0169】

なお、電動車両がハイブリッド自動車である場合について説明したが、その電動車両は、エンジン75を用いずに電源76およびモータ77だけを用いて作動する車両(電気自動車)でもよい。

40

【0170】

<3-3. 電力貯蔵システム>

図8は、電力貯蔵システムの構成を表している。この電力貯蔵システムは、例えば、一般住宅および商業用ビルなどの家屋89の内部に、制御部90と、電源91と、スマートメータ92と、パワーハブ93とを備えている。

【0171】

ここでは、電源91は、例えば、家屋89の内部に設置された電気機器94に接続されていると共に、家屋89の外部に停車された電動車両96に接続可能になっている。また、電源91は、例えば、家屋89に設置された自家発電機95にパワーハブ93を介して

50

接続されていると共に、スマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して外部の集中型電力系統 9 7 に接続可能になっている。

【0172】

なお、電気機器 9 4 は、例えば、1 または 2 以上の家電製品を含んでおり、その家電製品は、例えば、冷蔵庫、エアコン、テレビおよび給湯器などである。自家発電機 9 5 は、例えば、太陽光発電機および風力発電機などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。電動車両 9 6 は、例えば、電気自動車、電気バイクおよびハイブリッド自動車などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。集中型電力系統 9 7 は、例えば、火力発電所、原子力発電所、水力発電所および風力発電所などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。

【0173】

制御部 9 0 は、電力貯蔵システム全体の動作（電源 9 1 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源 9 1 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。スマートメータ 9 2 は、例えば、電力需要側の家屋 8 9 に設置されるネットワーク対応型の電力計であり、電力供給側と通信可能になっている。これに伴い、スマートメータ 9 2 は、例えば、外部と通信しながら、家屋 8 9 における需要・供給のバランスを制御することで、効率的で安定したエネルギー供給を可能とする。

10

【0174】

この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統 9 7 からスマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機 9 5 からパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積される。この電源 9 1 に蓄積された電力は、制御部 9 0 の指示に応じて電気機器 9 4 および電動車両 9 6 に供給されるため、その電気機器 9 4 が稼働可能になると共に、電動車両 9 6 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 9 1 を用いて、家屋 8 9 内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。

20

【0175】

電源 9 1 に蓄積された電力は、任意に利用可能である。このため、例えば、電気使用料が安い深夜に集中型電力系統 9 7 から電源 9 1 に電力を蓄積しておき、その電源 9 1 に蓄積しておいた電力を電気使用料が高い日中に用いることができる。

【0176】

なお、上記した電力貯蔵システムは、1 戸（1 世帯）ごとに設置されていてもよいし、複数戸（複数世帯）ごとに設置されていてもよい。

30

【0177】

<3 - 4 . 電動工具>

図 9 は、電動工具のブロック構成を表している。この電動工具は、例えば、電動ドリルであり、プラスチック材料などにより形成された工具本体 9 8 の内部に、制御部 9 9 と、電源 1 0 0 とを備えている。この工具本体 9 8 には、例えば、可動部であるドリル部 1 0 1 が稼働（回転）可能に取り付けられている。

【0178】

制御部 9 9 は、電動工具全体の動作（電源 1 0 0 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源 1 0 0 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部 9 9 は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、電源 1 0 0 からドリル部 1 0 1 に電力を供給するようになっている。

40

【実施例】

【0179】

本技術の具体的な実施例について、詳細に説明する。

【0180】

(実験例 1 ~ 21)

[正極活物質の形成]

最初に、以下の手順により、正極活物質を形成した。

【0181】

50

最初に、粉末状の原料として、リチウム塩と、リン酸マンガン(II)三水和物($MnHPO_4 \cdot 3H_2O$)と、リン酸鉄(II)八水和物($Fe_3(Po_4)_2 \cdot 8H_2O$)とを全体で600gとなるように秤量してから混合した。リチウム塩としては、リン酸リチウム(Li_3Po_4)、炭酸リチウム(Li_2CO_3)およびメタリン酸リチウム($Li_4P_2O_7$)のうちの1種類または2種類以上を用いた。この場合には、 Li と Mn と Fe と P との混合比が表1に示したモル比(または Mn/Fe)となるように、各原料の混合量を調整した。続いて、純水4dm³(=4L)に混合物を投入してから攪拌して、スラリーとした。続いて、スラリーに炭素源材料を加えて攪拌した。この炭素源材料の種類および混合量(炭素源量:g)は、表1に示した通りである。続いて、ビーズミルのベッセル内にスラリーを投入して、湿式粉碎処理した。この場合には、アシザワ・ファインテック株式会社製の湿式微粉碎機DMR/S110と酸化ジルコニウム(ZrO_2)のビーズ(ビーズ径=0.05mm)とを用いると共に、周速=14m/秒および運転時間=120分間とした。続いて、スプレードライ法を用いてスラリーを乾燥造粒して、前駆体粉末を得た。この場合には、吸気温度=200、噴出圧力=20MPaとした。最後に、不活性雰囲気(100%N₂)において前駆体粉末を焼成して、ポリアニオン系化合物を含む複数の活物質粒子を合成した。これにより、複数の活物質粒子と炭素材料(被覆炭素材料および遊離炭素材料)とが複合化された構造を有する正極活物質が得られた。この焼成処理では、焼成温度=600、焼成時間=180分間、昇温温度=15/分とした。ポリアニオン系化合物の組成および正極活物質の物性(比B/Aおよび比D/C)は、表2に示した通りである。

【0182】

[二次電池の作製]

以下の手順により、図2および図3に示した円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0183】

正極21を作製する場合には、最初に、上記した正極活物質91質量部と、正極結着剤(ポリフッ化ビニリデン)3質量部と、正極導電剤(黒鉛)6質量部とを混合して、正極合剤とした。続いて、正極合剤を有機溶剤(NMP)に分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて帯状の正極集電体21A(20μm厚のアルミニウム箔)の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、正極活物質層21Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層21Bを圧縮成型した。

【0184】

負極22を作製する場合には、最初に、負極活物質(人造黒鉛)90質量部と、負極結着剤(ポリフッ化ビニリデン)10質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、負極合剤を有機溶剤(NMP)に分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて帯状の負極集電体22A(15μm厚の電解銅箔)の両面に負極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、負極活物質層22Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層22Bを圧縮成型した。

【0185】

電解液を調製する場合には、溶媒(炭酸エチレンおよび炭酸ジエチル)に電解質塩($LiPF_6$)を溶解させた。この場合には、溶媒の組成を重量比で炭酸エチレン:炭酸ジエチル=50:50、電解質塩の含有量を溶媒に対して1mol/kgとした。

【0186】

二次電池を組み立てる場合には、最初に、正極集電体21Aにアルミニウム製の正極リード25を溶接すると共に、負極集電体22Aにニッケル製の負極リード26を溶接した。続いて、セパレータ23(25μm厚の微多孔性ポリプロピレンフィルム)を介して正極21と負極22とを積層してから巻回させたのち、粘着テープを用いて巻回物の巻き終わり部分を固定して、巻回電極体20を作製した。続いて、巻回電極体20の巻回中心にセンターピン24を挿入した。続いて、ニッケル鍍金された鉄製の電池缶11の内部に、

一对の絶縁板 12, 13 で挟みながら巻回電極体 20 を収納した。この場合には、正極リード 25 の一端部を安全弁機構 15 に溶接すると共に、負極リード 26 の一端部を電池缶 11 に溶接した。続いて、減圧方式により電池缶 11 の内部に電解液を注入してセパレータ 23 に含浸させた。最後に、ガスケット 17 を介して電池缶 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 をかしめた。これにより、円筒型の二次電池が完成した。なお、二次電池を作製する場合には、満充電時において負極 22 にリチウム金属が析出しないように正極活物質層 21B の厚さを調節した。

【0187】

[電池特性の測定]

二次電池の電池特性としてサイクル特性およびレート特性を調べたところ、表 2 に示した結果が得られた。10

【0188】

サイクル特性を調べる場合には、電池状態を安定化させるために常温環境中(23)において二次電池を1サイクル充放電させたのち、同環境中において二次電池をさらに1サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、同環境中においてサイクル数の合計が300サイクルになるまで充放電を繰り返して放電容量を測定した。この結果から、サイクル維持率(%) = (300サイクル目の放電容量 / 2サイクル目の放電容量) × 100を算出した。充電時には、1Cの電流で上限電圧が4.2Vに到達するまで定電流充電したのち、4.2Vの電圧で電流が0.05Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、1Cの電流で終止電圧2.5Vに到達するまで定電流放電した。「1C」とは、電池容量(理論容量)を1時間で放電しきる電流値であり、「0.05C」とは、電池容量を20時間で放電しきる電流値である。20

【0189】

レート特性を調べる場合には、サイクル特性を調べた場合と同様の手順により電池状態を安定化させた二次電池を用いた。この二次電池を常温環境中(23)において1サイクル充放電させて放電容量を測定したのち、同環境中において二次電池をさらに1サイクル充放電させて放電容量を測定した。この結果から、レート維持率(%) = (3サイクル目の放電容量 / 2サイクル目の放電容量) × 100を算出した。2サイクル目および3サイクル目の充電時には、0.2Cの電流で上限電圧が4.2Vに到達するまで定電流充電したのち、4.2Vの電圧で電流が0.05Cに到達するまで定電圧充電した。2サイクル目の放電時には、0.2Cの電流で終止電圧2.5Vに到達するまで定電流放電すると共に、3サイクル目の放電時には、3Cの電流で終止電圧2.5Vに到達するまで定電流放電した。「0.2C」とは、電池容量(理論容量)を5時間で放電しきる電流値であると共に、「3C」とは、電池容量を1/3時間で放電しきる電流値である。30

【0190】

【表1】

実験例	Mn/Fe	炭素源 材料	炭素源量 (g)	混合比(モル比)			
				Li_2CO_3	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Li_3PO_4	
1	70/30	マルトース	90	0	0	4	
2			150	1	1	2	
3			120	1	1	2	
4			90	2	2	0	
5			90	1	1	2	
6			60	2	2	0	
7			75	2	2	0	
8			45	2	2	0	
9			60	1	1	2	
10	50/50	PVA	75	1	1	2	
11	60/40		75	1	1	2	
12	80/20		135	1	1	2	
13	90/10		135	1	1	2	
14	50/50		135	1	1	2	
15	60/40		135	1	1	2	
16	80/20		75	1	1	2	
17	90/10		75	1	1	2	
18	70/30		75	1	2	2	
19			60	1	2	2	
20			52.5	1	2	2	
21			45	1	2	2	

10

20

30

【0191】

【表2】

実験例	ポリアニオン系 化合物	比B/A	比D/C	サイクル 維持率 (%)	レート 維持率 (%)
1	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	6.1	2.5	60	93
2		6.2	1.3	75	79
3		7.5	1.65	88	87
4		8.1	1.4	85	76
5		8.4	2.1	76	87
6		9.2	1.68	90	85
7		11.2	1.84	92	84
8		12	1.9	92	79
9		12	2.6	60	82
10	$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	8.1	1.9	82	90
11	$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$	7.2	1.8	81	82
12	$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	7.3	1.85	80	83
13	$\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$	7.2	1.8	81	81
14	$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	6.8	1.7	83	77
15	$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$	6.2	1.65	81	75
16	$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	9.2	2.2	74	83
17	$\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$	8.3	2.1	74	81
18	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	6.5	1.75	70	82
19		7.1	2	86	91
20		7.5	2.2	70	87
21		9.2	2.5	65	87

【0192】

サイクル維持率およびレート維持率は、比B/Aおよび比D/Cに応じて大きく変動した。この場合には、比B/Aが $7 < B/A < 11.5$ を満たしていると共に比D/Cが $1.5 < D/C < 2$ を満たしていると、それらの条件と一緒に満たしていない場合と比較して、サイクル維持率およびレート維持率がいずれも80%以上になった。

【0193】

この結果は、比B/Aおよび比D/Cのそれぞれが上記した条件を満たしていると、炭素材料による被覆量および電解液に対する正極活物質の親和性がいずれも適正化されることを表している。これにより、高電圧の充電時においても正極活物質から電解液に金属成分が溶出しにくくなると共に、その正極活物質の電荷移動抵抗が増加しにくくなるため、優れたサイクル特性が得られると共に、優れたレート特性も得られる。

【0194】

表1および表2の結果から、活物質が一次粒子である複数の活物質粒子（ポリアニオン系化合物）と共に炭素材料（被覆炭素材料および遊離炭素材料）を含み、比B/Aおよび比D/Cがそれぞれ上記した条件を満たしていると、優れた電池特性が得られた。

【0195】

10

20

30

40

50

以上、実施形態および実施例を挙げながら本技術を説明したが、本技術は実施形態および実施例において説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、電池構造が円筒型およびラミネートフィルム型であると共に、電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、これらに限られない。本技術の二次電池は、角型、コイン型およびボタン型などの他の電池構造を有する場合や、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合に関しても、同様に適用可能である。

【0196】

また、本技術の二次電池用活物質および二次電池用電極は、二次電池に限らず、他の電気化学デバイスに適用されてもよい。この他の電気化学デバイスは、例えば、キャパシタなどである。

10

【0197】

また、比B/Aおよび比D/Cのそれぞれの範囲について、実施例の結果から導き出された適正範囲を説明している。しかしながら、その説明は、比B/Aおよび比D/Cが上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本技術の効果を得る上で特に好ましい範囲であるため、本技術の効果が得られるのであれば、上記した範囲から比B/Aおよび比D/Cが多少外れてもよい。

【0198】

なお、本技術は、以下のような構成を取ることも可能である。

(1)

活物質を含む正極と、負極と、電解液とを備え、

20

前記活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式(1)で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第1炭素材料と、前記第1炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第2炭素材料とを含み、

全有機炭素量(TOC: Total Organic Carbon)分析法により測定される前記活物質の全炭素量をA、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)により測定される前記活物質の表面炭素量をBとしたとき、比B/Aは $7 < B/A < 11.5$ を満たし、

BET1点法により測定される前記活物質の比表面積をC、吸油量測定法(JIS K 5101-13-1)により測定されるN-メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する吸油量をDとしたとき、比D/Cは $1.5 < D/C < 2$ を満たす、

30

二次電池。

$L_i_a M_b X O_c Y_d \dots (1)$

(Mは少なくとも1種類の遷移金属元素であり、Xはリン(P)、ヒ素(As)、ケイ素(Si)、硫黄(S)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)およびタンゲステン(W)のうちの少なくとも1種類の元素であり、Yは少なくとも1種類のハロゲン元素である。a~dは $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$ および $0 \leq d \leq 1$ を満たす。)

(2)

前記Mは鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)およびニッケル(Ni)のうちの少なくとも1種であり、

40

前記Xはケイ素(Si)およびリン(P)のうちの少なくとも一方であり、

前記Yはフッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)およびヨウ素(I)のうちの少なくとも1種である、

上記(1)に記載の二次電池。

(3)

前記XはPである、上記(1)または(2)に記載の二次電池。

(4)

前記ポリアニオン系化合物は下記の式(2)で表される、上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の二次電池。

$L_i M_{n-e} Z_{1-e} P O_4 \dots (2)$

50

(ZはFe、CoおよびNiのうちの少なくとも1種類である。eは $0 < e \leq 1$ を満たす。)

(5)

前記ZはFeである、上記(4)に記載の二次電池。

(6)

前記eは $0.5 \leq e \leq 0.9$ を満たす、上記(5)に記載の二次電池。

(7)

充電電圧の上限値は $3.9V$ 以上 $4.4V$ 以下である、上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の二次電池。

(8)

10

リチウム二次電池である、

上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の二次電池。

(9)

活物質を含み、

前記活物質は、一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式(1)で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第1炭素材料と、前記第1炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第2炭素材料とを含み、

全有機炭素量(TOC:Total Organic Carbon)分析法により測定される前記活物質の全炭素量をA、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)により測定される前記活物質の表面炭素量をBとしたとき、比 B/A は $7 < B/A < 11.5$ を満たし、

BET1点法により測定される前記活物質の比表面積をC、吸油量測定法(JIS K 5101-13-1)により測定されるN-メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する吸油量をDとしたとき、比 D/C は $1.5 < D/C \leq 2$ を満たす、

二次電池用電極。

$L_i_a M_b X O_c Y_d \dots \quad (1)$

(Mは少なくとも1種類の遷移金属元素であり、Xはリン(P)、ヒ素(As)、ケイ素(Si)、硫黄(S)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)およびタンクス滕(W)のうちの少なくとも1種類の元素であり、Yは少なくとも1種類のハロゲン元素である。a~dは $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$ および $0 \leq d \leq 1$ を満たす。)

(10)

30

一次粒子である複数の活物質粒子と、炭素材料とを含み、

前記活物質粒子は、下記の式(1)で表されるポリアニオン系化合物を含み、

前記炭素材料は、前記活物質粒子の表面に存在する第1炭素材料と、前記第1炭素材料が設けられた前記活物質粒子の粒子間に存在する第2炭素材料とを含み、

全有機炭素量(TOC:Total Organic Carbon)分析法により測定される前記活物質の全炭素量をA、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)により測定される前記活物質の表面炭素量をBとしたとき、比 B/A は $7 < B/A < 11.5$ を満たし、

BET1点法により測定される前記活物質の比表面積をC、吸油量測定法(JIS K 5101-13-1)により測定されるN-メチル-2-ピロリドンの前記活物質に対する吸油量をDとしたとき、比 D/C は $1.5 < D/C \leq 2$ を満たす、

二次電池用活物質。

$L_i_a M_b X O_c Y_d \dots \quad (1)$

(Mは少なくとも1種類の遷移金属元素であり、Xはリン(P)、ヒ素(As)、ケイ素(Si)、硫黄(S)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)およびタンクス滕(W)のうちの少なくとも1種類の元素であり、Yは少なくとも1種類のハロゲン元素である。a~dは $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 < c \leq 4$ および $0 \leq d \leq 1$ を満たす。)

(11)

40

50

上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池の使用状態を制御する制御部と、
その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と
を備えた、電池パック。

(12)

上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、
その駆動力に応じて駆動する駆動部と、
前記二次電池の使用状態を制御する制御部と
を備えた、電動車両。

10

(13)

上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池から電力を供給される1または2以上の電気機器と、
前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と
を備えた、電力貯蔵システム。

(14)

上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の二次電池と、
その二次電池から電力を供給される可動部と
を備えた、電動工具。

(15)

20

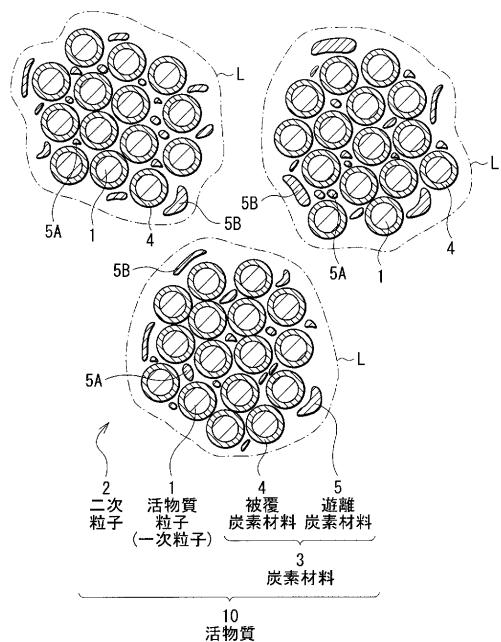
上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の二次電池を電力供給源として備えた、電子機器。

【符号の説明】

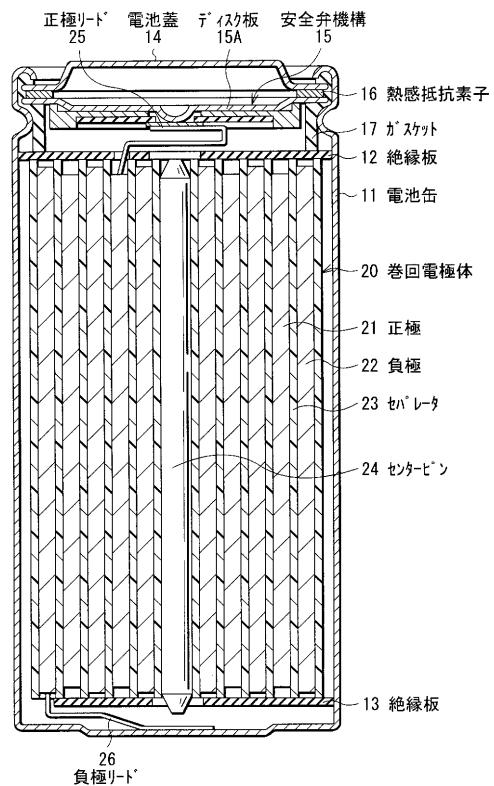
【0199】

11...電池缶、20, 30...巻回電極体、21, 33...正極、21A, 33A...正極集電体、21B, 33B...正極活性物質層、22, 34...負極、22A, 34A...負極集電体、22B, 34B...負極活性物質層、23, 35...セパレータ、36...電解質層、40...外装部材。

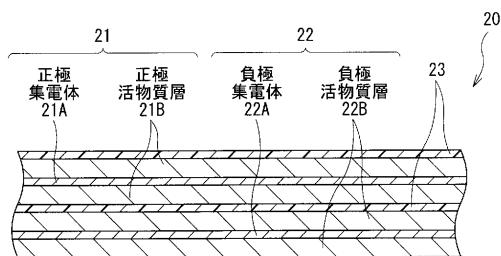
【図1】



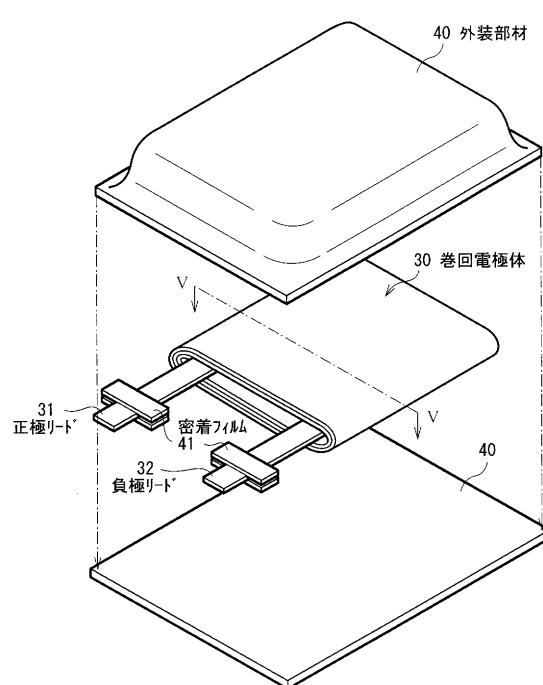
【図2】



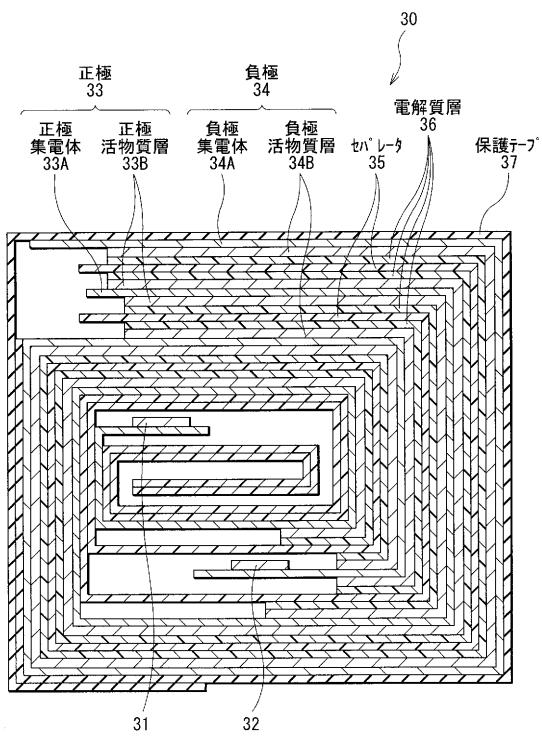
【図3】



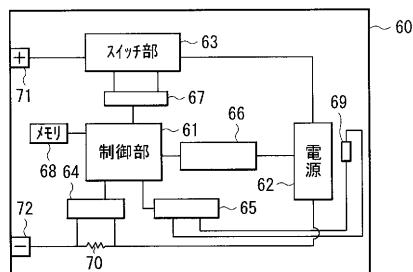
【図4】



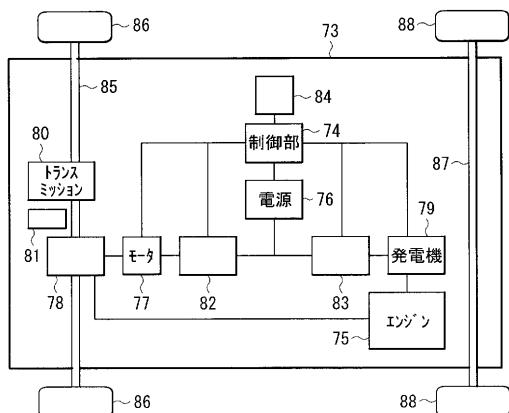
【図5】



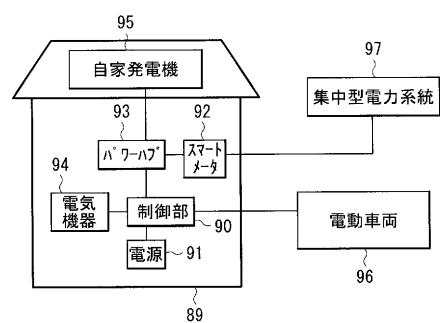
【 四 6 】



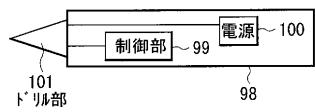
【 四 7 】



【 図 8 】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01M 2/10 (2006.01) H 01M 2/10 E
H 01M 2/10 S

(72)発明者 細谷 洋介
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 西 寿朗
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 中井 秀樹
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 北 昭憲
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

審査官 高 橋 真由

(56)参考文献 特開2012-104290 (JP, A)
特開2013-048053 (JP, A)
特開2010-218884 (JP, A)
国際公開第2013/005705 (WO, A1)
国際公開第2009/075289 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4 / 58
H 01M 4 / 36
H 01M 4 / 62
H 01M 10 / 052
H 01M 10 / 0566