

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3804742号  
(P3804742)

(45) 発行日 平成18年8月2日(2006.8.2)

(24) 登録日 平成18年5月19日(2006.5.19)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M 4/58	(2006.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/02	(2006.01)	HO 1 M 4/02	C
HO 1 M 10/40	(2006.01)	HO 1 M 10/40	Z

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平11-150820	(73) 特許権者	000005810
(22) 出願日	平成11年5月31日(1999.5.31)		日立マクセル株式会社
(65) 公開番号	特開2000-340228(P2000-340228A)		大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(43) 公開日	平成12年12月8日(2000.12.8)	(74) 代理人	100078064
審査請求日	平成16年6月15日(2004.6.15)		弁理士 三輪 鐵雄
		(72) 発明者	植苗 圭一郎
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	樋口 勇人
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	来仙 貴久
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、負極および電解質を有する非水二次電池において、上記正極が、正極活物質として少なくとも  $Li_x CoO_2$  ( $x$ は、電池組立時の値であり、 $1.01 < x < 1.10$ ) と  $Li_y Ni_s Co_{1-s}O_2$  ( $y$ は、電池組立時の値であり、 $1.01 < y < 1.10$ 、 $0.65 < s < 0.90$ ) を含有し、上記  $Li_y Ni_s Co_{1-s}O_2$  の含有量が  $Li_x CoO_2$  と  $Li_y Ni_s Co_{1-s}O_2$  との合計量中において10~35重量%であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】

前記電解質が、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた非水溶媒系の電解液であり、前記有機溶媒は、鎖状エステルを主溶媒とし環状構造のエステルを10体積%以上混合して用いたものである請求項1記載の非水二次電池。

【請求項3】

前記正極が、集電体となる導電性基体上に正極合剤層を形成したものであり、前記正極合剤層の充填密度が  $2.8 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$  である請求項1または2に記載の非水二次電池。

【請求項4】

セパレータとして、厚さが  $10 \sim 25 \mu\text{m}$  の微孔性フィルムを用いた請求項1~3のいずれかに記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

本発明は、非水二次電池に係わり、さらに詳しくは、高容量で、過充電時の安全性が高く、かつ通常の使用条件下ではガス発生が少なく、高温貯蔵特性が優れた非水二次電池に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来技術 】

電子機器の小型化に伴い、高エネルギー密度を有する二次電池の要求が高まっている。現在、この要求に応える高容量二次電池としては、正極活物質として  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  を用い、負極活物質として炭素系材料を用いたリチウムイオン二次電池が商品化されている。このリチウムイオン二次電池は平均駆動電圧が 3.6 V と高く、従来のニッケル - カドミウム電池やニッケル水素電池の平均駆動電圧の約 3 倍であり、また、負極活物質として炭素系材料を用い、充放電に参与するモビリティが軽金属であるリチウムであることから、軽量化も可能であって、非常に注目されている。

10

## 【 0 0 0 3 】

一方、容量については単位重量当たりの容量が上記従来電池より高いのに対して、単位体積当たりの容量がニッケル水素電池の 60% 程度のものしか商品化されておらず、さらなる高容量化が要望されている。ところが、 $\text{LiCoO}_2$  の理論放電容量は 274 mA h / g であるが、深い充放電を行なうと  $\text{LiCoO}_2$  が相変化を起こしてサイクル寿命に影響を与えるため、実際のリチウムイオン二次電池において実用的な放電容量は 125 ~ 140 mA h / g の範囲になってしまうという問題があった。

20

## 【 0 0 0 4 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

そのため、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質に用いる場合には、小粒径のものを用い、正極活物質の充填性を向上させて高容量化を図ることが考えられる。ところが、上記のような  $\text{LiCoO}_2$  を活物質として正極を作製する場合、これに導電助剤やバインダー、溶剤などを加え、混合、分散して調製した正極合剤含有ペーストを導電性基体上に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成することにより正極を作製しているため、充填密度を向上した正極合剤層では、正極合剤層の弾力性が失われ、表面に亀裂が入ったり、あるいは導電性基体からの剥離が生じて、充放電特性が低下するという問題があった。

30

## 【 0 0 0 5 】

また、上記のような高充填した正極では、故意に異常使用を想定した安全性テストではあるが、過充電状態での安全性試験が低下する傾向のあることが判明した。この異常な使用状況における安全性試験は、何らかの故意や事故などを想定しているものであり、通常の使用状況下では起こり得ないものであるが、そのような苛酷な試験時においても引火、発火の危険性のない安全性の高い電池が望まれる。

## 【 0 0 0 6 】

さらに、非水二次電池では、過充電時の安全性確保のためにガスが発生しやすい活物質や電解液の使用が望まれるが、通常使用される環境下においての異常なガス発生は、電池製造時の不良率を高くすることになるため、改善しなければならない。一方、通常使用される環境下ではガスの発生がほとんどないが、異常な電圧が電池にかかり、連続して電流が流れる過充電時には効率的にガスが発生して、電流遮断機構を作動させ、異常事態を確実に回避できる電池でなければならない。

40

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、上記のような従来の非水二次電池における問題点や今後の要求課題を解決し、高容量で、過充電時の安全性が高く、かつ通常の使用条件下ではガス発生が少なく、高温貯蔵特性が優れた非水二次電池を提供することを目的としている。

## 【 0 0 0 8 】

## 【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、正極活物質として少なく

50

とも  $Li_x CoO_2$  ( $x$  は、電池組立時の値であり、 $1.01 < x < 1.10$ ) と  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  ( $y$  は、電池組立時の値であり、 $1.01 < y < 1.10$ 、 $0.65 < s < 0.90$ ) を含有し、上記  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  の含有量を  $Li_x CoO_2$  と  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  との合計量中において  $10 \sim 35$  重量% とすることによって、高容量で、過充電時の安全性が高く、かつ通常の使用条件下ではガス発生が少なく、高温貯蔵特性が優れた非水二次電池が得られることを見出し、上記課題を解決したものである。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

前述したように、 $Li_x CoO_2$  は理論容量に比べて実際に充放電できる容量が小さい。そのため、本発明者らは、正極活物質として高容量化が期待できる  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  について検討を行なった。 $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  の容量は、 $Ni$  と  $Co$  の組成比の影響を受けることが知られている。そこで、本発明者らは、種々の  $Ni$ 、 $Co$  の組成比を有する  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  について検討したところ、 $Ni$  リッチな組成、特に  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  ( $0.65 < s < 0.90$ ) とした時に、高容量化が可能であり、しかも過充電時にガス発生が多く、安全性が優れていることを見出した。

#### 【0010】

ところが、上記の  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  を用いた場合、 $Li_x CoO_2$  に比べて放電電位が低くなることが判明した。

#### 【0011】

そのため、 $Li_x CoO_2$  の一部を上記  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  で置換し、両者を併用した正極活物質系を検討したが、そのような正極活物質を用いた場合、 $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  の混合比が多くなるに伴い、過充電時の電流遮断機構が低い温度で作動し、放電容量が大きくなるが、それに伴って、放電電位が減少することが判明した。これは、 $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  の増加に伴い、 $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  の性質がより強く現れるようになるためである。

#### 【0012】

そこで、 $Li_x CoO_2$  に基づく容量の低下と  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  に基づく放電電位の低下および発熱量の増加について、 $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  の置換量を種々変更して検討した結果、 $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  の量が  $Li_x CoO_2$  と  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  との合計量中において  $10 \sim 35$  重量% にするときは、放電容量が大きく、放電電位の低下もわずかであることを見出した。

#### 【0013】

つぎに、本発明者らは、上記範囲内の比率で  $Li_x CoO_2$  と  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  を併用し、過充電時のガス発生による安全性について検討したところ、 $Li_x CoO_2$  と  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  における  $Li$  量を  $1.01 \sim 1.10$  にするときは、特に効率的にガスが発生し、熱暴走に至るまでに電池封口部に組み込まれている電流遮断機構が作動して安全性を向上でき、しかも高温貯蔵時のガスの発生が少なくなり高温貯蔵特性も向上できることを見出した。

#### 【0014】

すなわち、 $Li$  量が  $1.01$  未満ではガスの発生速度が遅くなり、過充電時に電流遮断機構が作動するまでの時間が長くなるため、電流遮断機構が作動した時には電池が高温になってしまっていて、安全性を十分に確保することができず、一方、 $Li$  量が  $1.10$  より多くなると、通常使用時でもガスの発生量が多くなり、高温貯蔵時にガスが発生し、電流遮断機構が作動して電池の不良率を増加させることになる。

#### 【0015】

つぎに、本発明の非水二次電池の作製について説明する。

#### 【0016】

本発明において、 $Li_x CoO_2$  と  $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$  とを正極活物質として用いて非水二次電池用の正極を作製するには、例えば、上記正極活物質に、必要に応じ、例え

10

20

30

40

50

ば鱗片状黒鉛、アセチレンブラックなどのような導電助剤と、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを加えて混合し、得られた正極合剤を適宜の手段で成形すればよい。例えば、上記正極合剤を加圧成形するか、または上記正極合剤を溶媒に分散させてペーストにし（この場合、バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから正極活物質などと混合してもよい）、その正極合剤含有ペーストを集電体となる導電性基体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成する工程を経る方法によって正極が作製される。ただし、正極の作製方法は上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。また、上記正極において、 $Li_xCoO_2$  の  $x$  が 1.03 以下の場合には添加剤として過充電時にガスが発生するリチウム ( $Li$ ) 化合物を添加することが好ましい。上記リチウム化合物を添加することにより、正極活物質からのガスの発生の調節が容易になる。このようなリチウム化合物としては、例えば、 $Li_2CO_3$  などを挙げることができる。なお、本発明の正極活物質を用いた場合、正極合剤層の充填密度を高容量化のために  $2.8 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$  と高くした場合でも、高い安全性を確保できるので、本発明は、高容量化に際して特に有用である。

#### 【0017】

本発明において、負極活物質は、リチウムイオンをドープ・脱ドープできるものであればよく、そのような負極活物質の具体例としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素系材料をはじめ、リチウムまたはリチウム含有化合物などが挙げられる。上記リチウム含有化合物としてはリチウム合金とそれ以外のものがあり、上記リチウム合金としては、例えば、リチウム - アルミニウム、リチウム - 鉛、リチウム - インジウム、リチウム - ガリウム、リチウム - インジウム - ガリウムなどが挙げられ、リチウム合金以外のリチウム含有化合物としては、例えば、錫酸化物、珪素酸化物、ニッケル - 珪素系合金、マグネシウム - 珪素系合金、タングステン酸化物、インジウム酸化物、リチウム鉄複合酸化物などが挙げられる。これら例示のリチウム含有化合物には、製造時にリチウムを含んでいないものもあるが、負極活物質として作用するときにはリチウムを含んだ状態になる。これらの負極活物質はそれぞれ単独で用いることができるし、また、2種以上を併用することもできる。

#### 【0018】

また、本発明者らは、上記負極活物質のうち、前記の正極活物質を用いた場合に、高温でのインピーダンスの上昇を抑制でき、効率的なガス発生が可能な負極活物質との組み合わせについても検討したところ、(002)面の面間距離 ( $d_{002}$ ) が  $0.338 \text{ nm}$  以下、好ましくは  $0.336 \text{ nm}$  以下、 $c$  軸方向の結晶子のサイズ ( $L_c$ ) が  $35 \sim 57 \text{ nm}$ 、好ましくは  $40 \sim 45 \text{ nm}$ 、アスペクト比 (長軸径 / 短軸径) が  $2 \sim 20$ 、好ましくは  $5 \sim 15$ 、平均粒子径が  $20 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $6 \mu\text{m}$  以下の鱗片状炭素系材料を用いることにより、上記特性を向上させることができることを見出した。このような炭素系材料を用いることにより、上記特性を向上させることができる理由は現在のところ必ずしも明確ではないが、それらの炭素系材料が発達した層構造を有するので、正極からドープされるリチウムイオンが円滑に炭素系材料中に挿入されるとともに、正極活物質にリチウムイオンがドープ・脱ドープすることによって生ずる正極活物質の膨張収縮に伴いスライドしながら接触を保って導電性を維持しつづけるので、高温時においても円滑な充放電反応が可能であることによるものと考えられる。

#### 【0019】

このような炭素系材料としては、例えば、天然黒鉛のほか、種々の有機化合物の熱分解、焼成炭化などによって得られるもの、例えば、ベンゼン、メタン、一酸化炭素などの炭素化合物を気相熱分解させて得られる炭素系材料などが挙げられ、その熱分解時の温度としては、 $2000$  以上で  $3300$  以下が好ましい。また、他の例としては、ピッチ系の炭素系材料が挙げられ、そのようなピッチ類の一例を挙げれば、石油ピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチ、原油分解ピッチ、石油スラッジピッチなどの石油、石炭の熱分解により得られるピッチ、有機低分子芳香族化合物の熱分解により得られるピッチ

10

20

30

40

50

などが挙げられる。さらに、他の例を挙げれば、アクリロニトリルなどを主成分とする重合体の焼成炭化物が挙げられる。

【0020】

負極は、上記負極活物質に、要すれば、上記正極活物質の場合と同様のバインダーや導電助剤などを加えて混合し、得られた負極合剤を適宜の手段で成形することによって作製される。例えば、上記負極合剤を加圧成形するか、あるいは上記負極合剤を溶剤に分散させてペーストにし（バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質などと混合してもよい）、その負極合剤含有ペーストを集電体となる導電性基体に塗布し、乾燥して、負極合剤層を形成する工程を経る方法によって負極が作製される。ただし、負極の作製方法は上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

10

【0021】

上記正極合剤含有ペーストや負極合剤含有ペーストを導電性基体に塗布する際の塗布方法としては、例えば、押出しコーター、リバースローラー、ドクターブレードなどをはじめ、各種の塗布方法を採用することができる。また、正極、負極などの電極の集電体となる導電性基体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属の網、パンチドメタル、エキスパンドメタル、フォームメタル、箔などが用いられるが、正極の導電性基体には特にアルミニウム箔が適し、負極の導電性基体には特に銅箔が適している。

【0022】

上記正極と負極における活物質量の比としては、上記正極活物質と組み合わせて用いる負極活物質の種類によっても異なるが、上記炭素系材料を用いる場合、正極活物質/負極活物質 = 1.0 ~ 3.5 (重量比) にすることが好ましい。

20

【0023】

本発明の正極活物質を用いた非水二次電池において、電解質としては、通常、液状電解質（以下、これを「電解液」という）が用いられる。そして、その電解液としては有機溶媒に溶質としてのリチウム塩を溶解させた非水溶媒系の電解液が用いられる。その非水溶媒系の電解液の構成溶媒である有機溶媒は特に限定されるものではないが、鎖状エステルを主溶媒として用いることが特に適している。そのような鎖状エステルとしては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの鎖状のCOO-結合を有する有機溶媒が挙げられる。この鎖状エステルが電解液の主溶媒であるということは、これらの鎖状エステルが全電解液溶媒中の50体積%より多い体積を示すことを意味しており、特に鎖状エステルが全電解液溶媒中の65体積%以上、とりわけ鎖状エステルが全電解液溶媒中の70体積%以上を占めることが好ましく、なかでも鎖状エステルが全電解液溶媒中の75体積%以上を占めることが好ましい。

30

【0024】

電解液の溶媒として、この鎖状エステルを主溶媒にすることが好ましいとしているのは、鎖状エステルが全電解液溶媒中の50体積%を超えることによって、電池特性、特に低温特性が改善されるからである。

【0025】

ただし、電解液溶媒としては、上記鎖状エステルのみで構成するよりも、電池容量の向上を図るために、上記鎖状エステルに誘電率の高いエステル（誘電率30以上のエステル）を混合して用いることが好ましい。そのような誘電率の高いエステルの全電解液溶媒中で占める量としては、10体積%以上、特に20体積%以上が好ましい。すなわち、誘電率の高いエステルが全電解液溶媒中で10体積%以上になると容量の向上が明確に発現するようになり、誘電率の高いエステルが全電解液溶媒中で20体積%以上になると容量の向上がより一層明確に発現するようになる。ただし、誘電率の高いエステルの全電解液溶媒中で占める割合が多くなりすぎると、電池の放電特性が低下する傾向があるので、誘電率の高いエステルの全電解液溶媒中で占める量としては、上記のように好ましくは10体積%以上、より好ましくは20体積%以上の範囲内で、40体積%以下が好ましく、より好

40

50

ましくは30体積%以下、さらに好ましくは25体積%以下である。

【0026】

上記誘電率の高いエステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましく、具体的にはエチレンカーボネートが最も好ましい。

【0027】

また、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、アミン系またはイミド系有機溶媒や、含イオウ系または含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

【0028】

電解液の溶質となるリチウム塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ )などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。特に $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが充放電特性が良好なことから好ましい。電解液中における溶質としてのリチウム塩の濃度は、特に限定されるものではないが、0.3~1.7 mol/l、特に0.4~1.5 mol/l程度が好ましい。

【0029】

本発明において、電解質としては、上記電解液以外にも、固体状またはゲル状の電解質を用いることができる。そのような電解質としては、無機固体電解質のほか、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドまたはこれらの誘導体などを主材にした有機固体電解質や有機ゲル状電解質などが挙げられる。

【0030】

セパレータとしては、特に限定されることはないが、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、厚さが10~50  $\mu\text{m}$ で、開孔率が30~70%のポリプロピレン製、ポリエチレン製、またはプロピレンとエチレンとのコポリマー製の微孔性フィルムや不織布などが好ましい。

【0031】

本発明の電池の作製方法としては、例えば、上記のようにして作製された正極および負極をセパレータを介して、積層または巻回して作製した電極体を電池ケースに挿入し、電解液を注入した後、開裂ベントを有する封口体で封口して作製される。上記開裂ベントとしては、高い安全性を確保するため、20~40 atm、特に25~35 atmで作動する不可逆式のベント構造を有するものが好ましい。また、本発明の非水二次電池は、上記封口部に電流遮断機構を設けることが好ましく、特に本発明の正極活物質を用いた場合、過充電時のガス発生量を多くして高容量化した際の安全性を確保するため、電流遮断機構の作動圧力としては、5~20 atmにすることが好ましく、8~15 atmにすることがより好ましい。

【0032】

【実施例】

つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下、部とあるのは重量部を意味する。

【0033】

実施例1~3および比較例1~4

下記の表1に示す組成および重量比の種々異なる $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Co}_{1-z-y}\text{O}_2$ を用い、これら活物質を合計量で91部、導電助剤としての天然黒鉛を4部、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを4部の割合になるように混合した。ただし、混合はポリフッ化ビニリデンをあらかじめN-メチルピロリドンに溶解しておき、そのバインダ

10

20

30

40

50

一溶液に活物質と天然黒鉛を加え、さらにN-メチルピロリドンを加えて十分に分散し、粘度を調整して正極合剤含有ペーストを調製した。なお、実施例1～3の正極合剤含有ペーストには $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を4部添加した。

【0034】

【表1】

	A	B	A/B (重量比)
	$\text{Li}_y\text{CoO}_2$	$\text{Li}_y\text{Ni}_s\text{Co}_{1-s}\text{O}_2$	
実施例1	$\text{Li}_{1.06}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	80/20
実施例2	$\text{Li}_{1.06}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	90/10
実施例3	$\text{Li}_{1.06}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	65/35
比較例1	$\text{Li}_{1.00}\text{CoO}_2$	—	100/0
比較例2	—	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$	0/100
比較例3	$\text{Li}_{1.37}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	50/50
比較例4	$\text{Li}_{1.02}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1.38}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	80/20

【0035】

上記実施例1～3および比較例1～4の正極合剤含有ペーストをそれぞれ導電性基体としての厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に乾燥後の厚みが一定になるように均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した。同様に、アルミニウム箔の裏面にも上記正極合剤含有ペーストを塗布し、真空乾燥して正極合剤層を形成し、ついで、ロールプレスで圧力を変えて圧延処理し、裁断して、帯状の正極を作製した。なお、正極合剤層の充填密度は $3.0\sim 3.2\text{g}/\text{cm}^3$ とした。

【0036】

また、上記正極の場合と同様のバインダー溶液（ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解したバインダー溶液）を調製し、そのバインダー溶液に負極活物質として黒鉛〔(002)面の面間距離( $d_{002}$ ): $0.336\text{nm}$ 、c軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ ): $42\text{nm}$ 、アスペクト比:10、平均粒径: $10\mu\text{m}$ ]180部を加え、混合して負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストをそれぞれ導電性基体としての厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成した後、ロールプレスにより圧延処理し、ついで裁断して、帯状の負極を作製した。なお、正極活物質と負極活物質との重量比は2.1:1〔正極活物質/負極活物質=2.1(重量比)〕にした。

【0037】

つぎに、上記各実施例および比較例の帯状正極と帯状負極との間に厚さ $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを配置し、渦巻状に巻回して、渦巻状電極体と

10

20

30

40

50

した後、外径18mm、高さ67cmの有底円筒状の電池ケース内に挿入し、正極リード体および負極リード体の溶接を行なった。

【0038】

その後、電池ケース内に1.0mol/l  $\text{LiPF}_6$  / EC + EMC (体積比1:3) からなる電解液〔すなわち、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:3の混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を1.0mol/l溶解させた電解液〕を4.0cc注入した。

【0039】

ついで、上記電池ケースの開口部を常法に従って封口し、図1に示す構造で外径18mm、高さ65mmの筒形の非水二次電池を作製した。

10

【0040】

図1に示す電池について概略的に説明すると、1は前記の正極で、2は前記の負極である。ただし、図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用された基体などは図示しておらず、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状電極体として、上記組成の電解液と共に、ステンレス鋼製の電池ケース4内に收容されている。

【0041】

上記電池ケース4は負極端子を兼ねていて、その底部には絶縁体5が配置され、渦巻状電極体上にも絶縁体6が配置されている。そして、電池ケース4の開口部には環状の絶縁パッキング7を介して封口体8が配置され、電池ケース4の開口端部の内方への締め付けにより電池内部を密閉構造にしている。

20

【0042】

ただし、上記封口体8には、過充電などの異常事態発生時に電池内部で電解液の分解反応が起こり、ガスが発生した際に電池内部に電流を流せなくするための電流遮断機構と、電池内部に発生したガスのある一定圧力まで上昇した段階で電池外部に排出して電池の高圧下での破裂を防止するための不可逆式ベント機構が組み込まれていて、電流遮断機構は電池内のガス圧が13atm以上になったときに作動し、また、高圧下で作動する不可逆式ベントは電池内のガス圧が30atm以上になったときに作動するようになっている。

【0043】

以上のように作製した実施例1~3および比較例1~4の電池について、放電容量と平均放電電圧を測定し、また、貯蔵試験と過充電試験を行なった。その結果を表2に示す。放電容量は20で各電池を0.2Cで終止電圧3.0Vまで放電することによって測定し、比較例1の電池の容量を100とした場合の指数で示した。平均放電電圧は、20、1Cで4.2Vまで定電流定電圧充電した後、0.2Cで終止電圧3Vで放電した時の放電深度50%のときの電圧を測定し、それを平均放電電圧とした。

30

【0044】

貯蔵試験では、20の環境下で1.5Aの定電流で4.2Vまで充電した後、定電圧方式で充電を行い、充電の合計時間が2.5時間となるように充電した後、20の環境下で1.5Aの定電流で2.75Vまで放電する充放電サイクルを5回行なった後に、20の環境下で1.5Aの定電流で4.2Vまで充電した後、定電圧方式で充電を行い、充電の合計時間が2.5時間となるように充電した後、60の環境下で貯蔵した。そして、60で20日間貯蔵後の電池のインピーダンスを測定することにより、電流遮断機構の作動の有無を調べた。

40

【0045】

さらに、過充電試験は、電池を20の環境下で1.5Aの定電流で4.2Vまで充電した後、定電圧方式で充電を行い、充電の合計時間が2.5時間となるように充電し、その後、0で4時間保存し、充電電流3Aで発火の有無を調べた。

【0046】

【表2】

	放電容量 (指数)	平均放電電圧 (V)	60℃で20日間 貯蔵時の電流遮断 機構の作動の有無	過充電時の発火の 有無
実施例1	108	3.6	無	無
実施例2	110	3.6	無	無
実施例3	107	3.6	無	無
比較例1	100	3.8	無	有
比較例2	112	3.5	無	無
比較例3	108	3.6	有	無
比較例4	106	3.6	有	無

10

20

## 【0047】

実施例1～3の電池は、表1に示すように、A/B（重量比）が90/10～65/35の範囲内〔すなわち、 $Li_y Ni_x Co_{1-s} O_2$ の含有量が $Li_x CoO_2$ と $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$ との合計量中において10～35重量%（実施例1が20重量%、実施例2が10重量%、実施例3が35重量%）の範囲内〕にあるが、この実施例1～3の電池は、表2に示すように、比較の基準となる比較例1の電池（この比較例1の電池の正極活物質には表1に示すように $Li_{1.00} CoO_2$ を用いている）に比べて、放電容量が大きく、また、平均放電電圧も比較例1に比べれば若干低いものの、3.6Vであって十分に高電圧を保っていた。

30

## 【0048】

また、実施例1～3の電池は、過充電時に発火がなく、安全性を確保できるが、60℃で20日間の貯蔵でも電流遮断機構が作動せず、通常の使用環境下で電流遮断機構が作動して電池が使用できなくなるようなことや電池製造時に電流遮断機構が作動して不良率が高くなるようなこともないことが明らかになった。つまり、実施例1～3の電池は、高容量で、過充電時の安全性が高く、かつ通常の使用条件下ではガス発生が少なく、高温貯蔵特性も優れていた。

## 【0049】

これに対して、比較例1の電池は、容量が実施例1～3の電池に比べて小さい上に、過充電時に発火があり、過充電時の安全性が欠けていた。

40

## 【0050】

また、比較例2の電池は、表1に示すように、正極活物質として $Li_{1.02} Ni_{0.92} Co_{0.08} O_2$ のみを用いた電池であるが、過充電時の発火の問題がなく、高容量になるものの、平均放電電圧が低下した。

## 【0051】

さらに、 $Li_x CoO_2$ 中のリチウム（Li）の比率が高いリチウム化合物を正極活物質として用いた比較例3や $Li_y Ni_s Co_{1-s} O_2$ 中のリチウムの比率が高いリチウム化合物を正極活物質として用いた比較例4の電池は、60℃で20日間の貯蔵中に電流遮断機構が作動し、高温貯蔵特性に欠けるという問題点があった。

## 【0052】

50

**【発明の効果】**

以上説明したように、本発明では、高容量で、過充電時の安全性が高く、かつ通常の使用条件下ではガス発生が少なく、高温貯蔵特性が優れた非水二次電池を提供することができた。

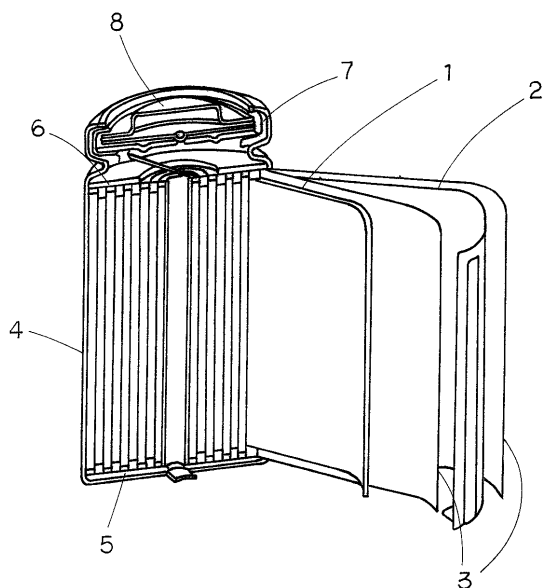
**【図面の簡単な説明】**

【図1】非水二次電池の一例を模式的に示す部分断面斜視図である。

**【符号の説明】**

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 絶縁体
- 6 絶縁体
- 7 絶縁パッキング
- 8 封口体

10

**【図1】**

---

フロントページの続き

審査官 齋藤 恭一

(56)参考文献 特開平10 - 208730 (JP, A)  
特開平10 - 255762 (JP, A)  
特開2000 - 149953 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40