

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5262175号

(P5262175)

(45) 発行日 平成25年8月14日 (2013. 8. 14)

(24) 登録日 平成25年5月10日 (2013. 5. 10)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/587 (2010. 01)

H O 1 M 4/587

H O 1 M 4/58 (2010. 01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36

E

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 4/133 (2010. 01)

H O 1 M 4/133

請求項の数 2 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2008-40112 (P2008-40112)
 (22) 出願日 平成20年2月21日 (2008. 2. 21)
 (65) 公開番号 特開2009-199874 (P2009-199874A)
 (43) 公開日 平成21年9月3日 (2009. 9. 3)
 審査請求日 平成22年3月17日 (2010. 3. 17)

前置審査

(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
 (72) 発明者 脇田 真也
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内
 (72) 発明者 岡江 功弥
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内
 審査官 森井 隆信

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極および二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質として、X線回折におけるC軸方向の格子面間隔 d_{002} が 0.3350 nm 以上 0.3363 nm 以下である黒鉛を含む炭素材料と共に化1で表されるリチウム含有化合物を含む負極活物質層を有し、

前記リチウム含有化合物の平均粒子径が $0.2\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であり、

前記負極活物質における前記リチウム含有化合物の含有率は、1質量%以上15質量%以下であり、

前記負極活物質層は、ポリフッ化ビニリデンを含む

負極。

(化1)

$\text{Li}_{3-a}\text{M}_a\text{N}$

(Mは、1種以上の遷移金属元素である。aは、 $0 < a \leq 0.8$ を満たす数値である。)

【請求項 2】

正極および負極と共に電解液を備えた二次電池であって、

前記負極は、負極活物質として、X線回折におけるC軸方向の格子面間隔 d_{002} が 0.3350 nm 以上 0.3363 nm 以下である黒鉛を含む炭素材料と共に化1で表されるリチウム含有化合物を含む負極活物質層を有し、

前記リチウム含有化合物の平均粒子径が $0.2\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であり、

前記負極活物質における前記リチウム含有化合物の含有率は、1質量%以上15質量%

10

20

以下であり、

前記負極活物質層は、ポリフッ化ビニリデンを含む
二次電池。

(化1)

$Li_{3-a}M_aN$

(Mは、1種以上の遷移金属元素である。aは、 $0 < a \leq 0.8$ を満たす数値である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極活物質として炭素材料を用いた負極および二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、PDA (personal digital assistant ; 個人用携帯型情報端末機器) あるいはノート型コンピュータに代表される携帯型電子機器の小型化および軽量化が精力的に進められ、その一環として、それらの駆動電源である電池、特に二次電池のエネルギー密度の向上が強く望まれている。

【0003】

高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えば、リチウム(Li)を電極反応物質として用いた二次電池が知られている。中でも、負極にリチウムを吸蔵および離脱することが可能な炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池は、広く実用化されている。ところが、負極に炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池は、既に理論容量近くまで技術が進歩しているので、更にエネルギー密度を向上させる手段として、活物質層の厚みを厚くして電池内における活物質層の割合を高くし、集電体およびセパレータの割合を低くすることが検討されている(例えば、特許文献1参照。)。

20

【特許文献1】特開平9 - 204936号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、電池の容積を変えことなく活物質層の厚みを厚くすると、集電体の面積が相対的に減少するので、充電時に負極にかかる電流密度が増加し、負極におけるリチウムイオンの拡散およびリチウムイオンの電気化学的受け入れが追いつかなくなり、金属リチウムが析出しやすくなるという問題があった。このように負極において析出した金属リチウムは失活しやすく、その結果、サイクル特性が著しく低下してしまうので、活物質層の厚みを厚くすることは難しかった。

30

【0005】

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、優れた放電容量および充放電効率を有する負極を提供することにある。本発明の第2の目的は、高い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】

40

【0006】

本発明の負極は、負極活物質として炭素材料と共に化1で表されるリチウム含有化合物を含む負極活物質層を有するものである。ここで、リチウム含有化合物の平均粒子径は $0.2 \mu m$ 以上 $1 \mu m$ 以下としている。炭素材料は、X線回折におけるC軸方向の格子面間隔 d_{002} が $0.3350 nm$ 以上 $0.3363 nm$ 以下である黒鉛を含む。負極活物質におけるリチウム含有化合物の含有率は、1質量%以上15質量%以下である。負極活物質層は、ポリフッ化ビニリデンを含む。また、本発明の二次電池は、上記本発明の負極および正極と共に電解液を備えるようにしたものである。

【0007】

(化1)

50

$Li_{3-a}M_aN$

(Mは、1種以上の遷移金属元素である。aは、 $0 < a \leq 0.8$ を満たす数値である。)

【0008】

本発明の負極および二次電池では、負極活物質として所定の格子面間隔の黒鉛を含む炭素材料と、平均粒子径が $0.2 \mu m$ 以上 $1 \mu m$ 以下である所定のリチウム含有化合物とが含まれるので、リチウムイオンの拡散性および受け入れ性が高まるうえ、負極活物質層の厚みを厚くすることで高いエネルギー密度が得られる。また、負極活物質層はポリフッ化ビニリデンを含み、負極活物質におけるリチウム含有化合物の含有率を1質量%以上15質量%以下としたので、リチウムイオンの拡散性および受け入れ性を低下させることがない。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明の負極によれば、ポリフッ化ビニリデンを含む負極活物質層が、負極活物質として所定の格子面間隔の黒鉛を含む炭素材料と共に化1で表される平均粒子径が $0.2 \mu m$ 以上 $1 \mu m$ 以下のリチウム含有化合物を1質量%以上15質量%以下の含有率で含むようにしたので、より高い電池容量および充放電効率を得ることができる。さらに、このような負極を備えた本発明の二次電池によれば、より高い電池容量と共に優れたサイクル特性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

20

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0011】

(第1の二次電池)

図1は、本発明の一実施の形態に係る第1の二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、負極の容量が電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池である。また、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、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12, 13がそれぞれ配置されている。

30

【0012】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電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。

40

【0013】

巻回電極体20の中心には、例えば、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(Al)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は、安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電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。

【0014】

図2は、図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、

50

例えば、正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B 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 2 1 A の片面のみに正極活物質層 2 1 B を設けるようにしてもよい。正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【 0 0 1 5 】

正極活物質層 2 1 B は、例えば、正極活物質として、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んで構成されている。リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウム硫化物、リチウムを含む層間化合物、あるいはリチウムリン酸化合物などのリチウム含有化合物が挙げられる。中でも、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、またはリチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物が好ましく、特に遷移金属元素としてコバルト (C o)、ニッケル、マンガン (M n)、鉄、アルミニウム、バナジウム (V)、およびチタン (T i) のうちの少なくとも 1 種を含むものが好ましい。その化学式は、例えば、 $Li_x M I O_2$ あるいは $Li_y M I I P O_4$ で表される。式中、M I および M I I は 1 種類以上の遷移金属元素を含み、x および y の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【 0 0 1 6 】

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物の具体例としては、リチウムコバルト複合酸化物 ($Li_x C o O_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($Li_x N i O_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($Li_x N i_{1-z} C o_z O_2$ ($z < 1$))、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($Li_x N i_{(1-v-w)} C o_v M n_w O_2$ ($v + w < 1$))、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ($Li M n_2 O_4$) などが挙げられる。リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物の具体例としては、例えばリチウム鉄リン酸化合物 ($Li F e P O_4$) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($Li F e_{1-u} M n_u P O_4$ ($u < 1$)) が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

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、また、他の金属化合物あるいは高分子材料も挙げられる。他の金属化合物としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムあるいは二酸化マンガンなどの酸化物、または硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物が挙げられる。高分子材料としては、例えば、ポリアニリンあるいはポリチオフェンが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

正極活物質層 2 1 B は、必要に応じて導電材あるいは結着材を含んでいてもよい。導電材としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、1 種または 2 種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。結着材としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられ、1 種または 2 種以上が混合して用いられる。

【 0 0 1 9 】

負極 2 2 は、例えば、負極集電体 2 2 A の両面に負極活物質層 2 2 B 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 2 2 A の片面のみに負極活物質層 2 2 B を設けるようにしてもよい。負極集電体 2 2 A は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【 0 0 2 0 】

負極活物質層 2 2 B は、例えば、負極活物質として、電極反応物質であ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である炭素材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んで構成されている。負極活物質層 2 2 B は、必要に応じて、例えば正極活物質層 2 1 B と同様の結着材をさらに含んでいてもよい。特に、結着材として、ポリフッ化ビニリデンを含むことが望ましい。高いリチウム移動性を示し、優れたサイクル特性が得られるか

10

20

30

40

50

らである。炭素材料としては、例えば、黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などが挙げられる。これらの炭素材料は、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、良好な充放電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るので好ましい。黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。

【0021】

黒鉛としては、X線回折におけるC軸方向の格子面間隔 d_{002} が 0.3350 nm 以上 0.3363 nm 以下であるものが好ましい。より高いエネルギー密度を得ることができるからである。なお、格子面間隔 d_{002} は、例えば、X線としてCu K α 線を用い、高純度シリコンを標準物質としたX線回折法（「大谷杉郎、炭素繊維、p.733-742（1986）、近代編集」）により測定することができる。

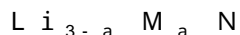
10

【0022】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、さらに化2で表されるリチウム含有化合物を含んでいる。そのようなリチウム含有化合物を含むことにより、炭素材料が有する不可逆容量による容量低下分を補填することができる。

【0023】

（化2）



（Mは、1種以上の遷移金属元素である。aは、 $0 < a \leq 0.8$ を満たす数値である。）

【0024】

20

ここでいう不可逆容量とは、炭素材料中に一旦吸蔵されたりチウムイオンのうち、次の放電過程において炭素材料に吸蔵されたままの状態で放出されず、電池反応に寄与しなくなるリチウムイオンが担う容量をいう。炭素材料が不可逆容量を有するため、充電時に正極活物質から負極活物質に供給されたりチウムイオンの一部がその後の放電の際に正極活物質へ戻ることができない状態となる。そこで、化2のリチウム含有化合物を含むようにすることで、不可逆容量が補填され、炭素材料が本来有する大きな理論容量を最大限に利用可能となる。

【0025】

化2のリチウム含有化合物における平均粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。粒子径が大きすぎると、負極活物質中での十分な電子導電性が得られず、負荷特性低下やサイクル特性の低下を招くからである。平均粒子径とは、粒子径分布を測定した際に、全粒子個数に対する累積粒子個数が50%となるときの粒子径を意味する。

30

【0026】

また、化2のリチウム含有化合物における遷移金属元素Mがコバルト（Co）であることが特に好ましい。安定した構造をとり、優れたサイクル特性が得られるからである。さらに、負極活物質における化2のリチウム含有化合物の含有率は、25質量%以下であることが好ましい。含有率が高すぎると、負極22に過剰なりチウムが存在することになり、正極21とのリチウムイオンの行き来ができない失活した物質が負極22に存在することになり、電池容量の低下を招くからである。

【0027】

40

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質材、またはセラミック製の多孔質材により構成されており、これらの2種以上が混合あるいは積層された多孔質膜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短絡防止効果に優れ、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、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $160\text{ }\mu\text{m}$ 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、セパレータ23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

50

させたり、またはブレンド化したりすることで用いることができる。

【0028】

セパレータ23には、電解液が含浸されている。電解液は、例えば、溶媒と電解質塩とを含んでいる。

【0029】

溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -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、プロピオン酸エチル、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-メトキシプロピオニトリル、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、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、エチレンスルフィドあるいはビストリフルオロメチルスルホニルイミドトリメチルヘキシルアンモニウムなどの常温溶融塩が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。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うちの少なくとも1種が好ましい。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性が得られるからである。この場合には、特に、炭酸エチレンあるいは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、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば粘度1 mPa・s）とを混合したものが好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するため、より高い効果が得られるからである。

【0030】

電解質塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$)、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiSO_3CF_3)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$)、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルリチウム($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$)、塩化リチウム(LiCl)あるいは臭化リチウム(LiBr)などのリチウム塩が挙げられる。電解質塩は、いずれか1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を含んでいることが好ましい。

【0031】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して0.3 mol/kg以上3.0 mol/kg以下の範囲内であるのが好ましい。この範囲外ではイオン伝導性が極端に低下するので、容量特性などが十分に得られないおそれがあるからである。

【0032】

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。

【0033】

まず、正極集電体21Aに正極活物質層21Bを形成し正極21を作製する。正極活物質と、導電材と、結着材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とする。続いて、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たのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層21Bを形成する。また、正極活物質層21Bは、正極合剤を正極集電体21Aに張り付けることにより形成してもよい。

【0034】

また、正極21と同様にして、負極集電体22Aに負極活物質層22Bを形成し負極22を作製する。負極活物質としての黒鉛などの炭素材料および化2のリチウム含有化合物と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着材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とす

10

20

30

40

50

る。続いて、この負極合剤スラリーを負極集電体 2 2 A に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層 2 2 B を形成し、負極 2 2 を作製する。また、負極活物質層 2 2 B は、負極合剤を負極集電体 2 2 A に張り付けることにより形成してもよい。

【 0 0 3 5 】

次いで、正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を溶接などにより取り付け。そののち、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して巻回し、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接すると共に、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接して、巻回した正極 2 1 および負極 2 2 を一対の絶縁板 1 2 , 1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。正極 2 1 および負極 2 2 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。そののち、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4 , 安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をガスケット 1 7 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完成する。

【 0 0 3 6 】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、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 に吸蔵される。また、放電を行うと、例えば、負極活物質層 2 2 B から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。その際、炭素材料が不可逆容量を有するため、充電時に正極活物質から負極活物質に供給されたりリチウムイオンの一部がその後の放電の際に正極活物質へ戻ることができない状態となるが、負極活物質層 2 2 B に化 2 のリチウム含有化合物が含まれるので、炭素材料が有する不可逆容量による容量低下分が補填される。ここで、化 2 のリチウム含有化合物における平均粒子径は $1 \mu\text{m}$ 以下であることから、負極 2 2 における十分な電子導電性が得られる。

【 0 0 3 7 】

このように本実施の形態によれば、負極活物質層 2 2 B において、負極活物質として炭素材料および化 2 のリチウム含有化合物を含むようにしたので、炭素材料が本来有する大きな理論容量を最大限に利用することができ、より高いエネルギー密度を得ることができるうえ、良好なサイクル特性をも得ることができる。特に、化 2 のリチウム含有化合物における平均粒子径を $1 \mu\text{m}$ 以下としたので、負極 2 2 におけるリチウムイオンの拡散および受け入れ性を向上させることができ、より優れたサイクル特性が得られる。また、負極活物質層 2 2 B に含まれる炭素材料として、X 線回折における C 軸方向の格子面間隔 d_{002} が 0.3350 nm 以上 0.3363 nm 以下の黒鉛を用いることで、負極 2 2 におけるリチウムイオンの拡散および受け入れ性を向上させつつ、エネルギー密度をより高めることができる。また、負極活物質における化 2 のリチウム含有化合物の含有率を 25 質量 % 以下とすることで、負極 2 2 におけるリチウムを無駄なく利用することができ、電池容量のさらなる向上に有利となる。

【 0 0 3 8 】

(第 2 の二次電池)

図 3 は、第 2 の二次電池の分解斜視構成を表している。この電池は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 が取り付けられた巻回電極体 3 0 をフィルム状の外装部材 4 0 の内部に収容したものである。このフィルム状の外装部材 4 0 を用いた電池構造は、いわゆるラミネートフィルム型と呼ばれている。

【 0 0 3 9 】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、それぞれ外装部材 4 0 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 3 1 は、例えば、アルミニウムなどの金属材料により構成されている。また、負極リード 3 2 は、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料により構成されている。正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を構成するそれぞれの金属材料は、薄板状または網目状とされている。

【 0 0 4 0 】

外装部材 40 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムがこの順に貼り合わされた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。この外装部材 40 では、例えば、ポリエチレンフィルムが巻回電極体 30 と対向していると共に、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材 40 と正極リード 31 および負極リード 32 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 41 が挿入されている。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、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【0041】

なお、外装部材 40 は、上記した 3 層構造のアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルムにより構成されていてもよいし、またはポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成されていてもよい。

【0042】

図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 30 の IV - IV 線に沿った断面構成を表している。この電極巻回体 30 は、正極 33 および負極 34 がセパレータ 35 および電解質 36 を介して積層されたのちに巻回されたものであり、その最外周部は保護テープ 37 により保護されている。なお、図 4 では、電極巻回体 30 を簡素化して示しているが、実際には、電極巻回体 30 は扁平型（楕円型）の断面を有している。

【0043】

図 5 は、図 4 に示した巻回電極体 30 の一部を拡大して表している。正極 33 は、正極集電体 33A の両面に正極活物質層 33B が設けられたものである。負極 34 は、例えば、図 1 に示した負極と同様の構成を有しており、負極集電体 34A の両面に負極活物質層 34B が設けられたものである。正極集電体 33A、正極活物質層 33B、負極集電体 34A、負極活物質層 34B およびセパレータ 35 の構成は、それぞれ上記した第 1 の電池における正極集電体 21A、正極活物質層 21B、負極集電体 22A、負極活物質層 22B およびセパレータ 23 の構成と同様である。

【0044】

電解質 36 は、電解液と、それを保持する高分子化合物とを含んでおり、いわゆるゲル状になっている。ゲル状の電解質は、高いイオン伝導率（例えば、室温で $1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上）を得ることができると共に電池の漏液を防止することができるので好ましい。

【0045】

高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物や、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物あるいはアクリレート系高分子化合物や、ポリフッ化ビニリデンあるいは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のフッ化ビニリデンの重合体などが挙げられる。これらは、単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。特に、酸化還元安定性の点から、フッ化ビニリデンの重合体などのフッ素系高分子化合物などを用いるのが好ましい。電解液中における高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、一例としては 5 質量% 以上 50 質量% 以下の範囲であるのが好ましい。また、このような高分子化合物は、例えば数平均分子量が $5.0 \times 10^5 \sim 7.0 \times 10^5$ の範囲であるか、または重量平均分子量が $2.1 \times 10^5 \sim 3.1 \times 10^5$ の範囲であり、固有粘度が $0.17 (\text{dm}^3 / \text{g}) \sim 0.21 (\text{dm}^3 / \text{g})$ の範囲であることが望ましい。

【0046】

電解液の構成は、上記した第 1 の電池における電解液の構成と同様である。ただし、この場合の溶媒とは、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ものまで含む広い概念である。したがって、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。

【0047】

なお、電解液を高分子化合物に保持させた電解質 36 に代えて、電解液をそのまま用い

10

20

30

40

50

てもよい。この場合には、電解液がセパレータ 3 5 に含浸される。

【 0 0 4 8 】

この二次電池は、例えば、以下の 3 種類の製造方法によって製造することができる。

【 0 0 4 9 】

第 1 の製造方法では、まず、第 1 の電池の製造方法と同様の手順によって正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B を形成することにより、正極 3 3 を作製する。また、第 1 の電池の製造方法と同様の手順によって負極集電体 3 4 A の両面に負極活物質層 3 4 B を形成することにより、負極 3 4 を作製する。

【 0 0 5 0 】

続いて、電解液と、高分子化合物と、溶剤とを含む前駆溶液を調製し、正極 3 3 および負極 3 4 に塗布したのちに溶剤を揮発させることにより、ゲル状の電解質 3 6 を形成する。続いて、正極集電体 3 3 A および負極集電体 3 4 A にそれぞれ正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付け。続いて、電解質 3 6 が設けられた正極 3 3 および負極 3 4 をセパレータ 3 5 を介して積層させたのちに長手方向に巻回し、その最外周部に保護テープ 3 7 を接着させることにより、巻回電極体 3 0 を形成する。続いて、例えば、2 枚のフィルム状の外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込んだのち、その外装部材 4 0 の外縁部同士を熱融着などで接着させることにより巻回電極体 3 0 を封入する。その際、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間に、密着フィルム 4 1 を挿入する。これにより、図 3 ~ 図 5 に示した二次電池が完成する。

【 0 0 5 1 】

第 2 の製造方法では、まず、正極 3 3 および負極 3 4 にそれぞれ正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付けたのち、正極 3 3 および負極 3 4 をセパレータ 3 5 を介して積層して巻回させると共に最外周部に保護テープ 3 7 を接着させることにより、巻回電極体 3 0 の前駆体である巻回体を形成する。続いて、2 枚のフィルム状の外装部材 4 0 の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を熱融着などで接着させることにより袋状の外装部材 4 0 の内部に収納する。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、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製し、袋状の外装部材 4 0 の内部に注入したのち、外装部材 4 0 の開口部を熱融着などで密封する。最後に、モノマーを熱重合させて高分子化合物とすることにより、ゲル状の電解質 3 6 を形成する。これにより、二次電池が完成する。

【 0 0 5 2 】

第 3 の製造方法では、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ 3 5 を用いることを除き、上記した第 1 の製造方法と同様に、巻回体を形成して袋状の外装部材 4 0 の内部に収納する。このセパレータ 3 5 に塗布する高分子化合物としては、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体、すなわち単独重合体、共重合体あるいは多元共重合体などが挙げられる。具体的には、ポリフッ化ビニリデンや、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを成分とする二元系共重合体や、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンを成分とする三元系共重合体などである。なお、高分子化合物は、上記したフッ化ビニリデンを成分とする重合体と共に、他の 1 種あるいは 2 種以上の高分子化合物を含んでいてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材 4 0 の内部に注入したのち、その外装部材 4 0 の開口部を熱融着などで密封する。最後に、外装部材 4 0 に加重をかけながら加熱し、高分子化合物を介してセパレータ 3 5 を正極 3 3 および負極 3 4 に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物に含浸し、その高分子化合物がゲル化して電解質 3 6 が形成されるため、二次電池が完成する。この第 3 の製造方法では、第 1 の製造方法と比較して、膨れ特性が改善される。また、第 3 の製造方法では、第 2 の製造方法と比較して、高分子化合物の原料であるモノマーや溶媒などが電解質 3 6 中にほとんど残らず、しかも高分子化合物の形成工程が良好に制御されるため、正極 3 3、負極 3 4 およびセパレータ 3 5 と電解質 3 6 との間において十分な密着性が得られる。

【 0 0 5 3 】

この二次電池では、上記した第1の電池と同様に、正極33と負極34との間でリチウムイオンが吸蔵および放出される。すなわち、充電を行うと、例えば、正極33からリチウムイオンが放出され、電解質36を介して負極34に吸蔵される。一方、放電を行うと、負極34からリチウムイオンが放出され、電解質36を介して正極33に吸蔵される。

【0054】

この二次電池およびその製造方法による作用および効果は、上記した第1の二次電池と同様である。

【0055】

(第3の二次電池)

図6は、第3の二次電池の断面構成を表している。この二次電池は、正極51を外装缶54に貼り付けると共に負極52を外装カップ55に収容し、それらを電解液が含浸されたセパレータ53を介して積層したのちにガスケット56を介してかしめたものである。この外装缶54および外装カップ55を用いた電池構造は、いわゆるコイン型と呼ばれている。

【0056】

正極51は、正極集電体51Aの一面に正極活物質層51Bが設けられたものである。負極52は、負極集電体52Aの一面に負極活物質層52Bが設けられたものである。正極集電体51A、正極活物質層51B、負極集電体52A、負極活物質層52Bおよびセパレータ53の構成は、それぞれ上記した第1の電池における正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23の構成と同様である。

【0057】

この二次電池では、上記した第1の二次電池と同様に、正極51と負極52との間でリチウムイオンが吸蔵および放出される。すなわち、充電を行うと、例えば、正極51からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極52に吸蔵される。一方、放電を行うと、負極52からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極51に吸蔵される。

【0058】

このコイン型の二次電池およびその製造方法による作用および効果は、上記した第1の二次電池と同様である。

【実施例】

【0059】

さらに、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0060】

(実施例1-1)

はじめに、リチウム・コバルト複合窒化物($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)粉末を以下のようにして作製した。具体的には、例えば、市販試薬の窒化リチウム(Li_3N)粉末と、市販試薬の金属コバルト粉末とを所定の化学量論比率で混合し、得られた混合物を加圧成型したのち、窒素雰囲気中において700℃で5時間に亘って焼成することでリチウム含有複合窒化物の焼結体を得た。この焼結体についてX線回折法により結晶構造を調べたところ、ほぼすべてが六方晶の $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ であることが確認された。得られたリチウム・コバルト複合窒化物($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)の焼結体は、粉碎して平均粒径が1μmの粉末とした。

【0061】

次に、上記のリチウム・コバルト複合窒化物($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)と、炭素材料とを活物質として含む電極を作製した。具体的には、まず、上記のリチウム・コバルト複合窒化物($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)粉末(平均粒径1μm)と、炭素材料としてメソフェーズ小球体の球晶黒鉛化物(MCMB)粉末(平均粒径25μm)とを質量比1:99で混合した混合物95質量%と、結着材としてポリフッ化ビニリデン5質量%とを混合し、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて合剤スラリーとした。炭素材料として用いたMCMB粉末は、X線回折により算出されるC軸方向の格子面間隔 d_{002} が0.335

6 nmのものであった。次いで、この合剤スラリーを、15 μm の厚みを有する銅箔よりなる集電体に均一に塗布して乾燥させ、体積密度が1.80 g/cm^3 となるように圧縮成型して活物質層を形成することで電極を得た。

【0062】

次に、この電極を使用して、図7に示した構造を有するコイン型のテストセル（直径20 mm、厚さ1.6 mm）を作製した。このテストセルは、上記の電極を直径16 mmのペレットとなるように打ち抜いたものを試験極61として用い、これを外装缶62に収容すると共に、対極63を外装カップ64に貼り付け、それらを電解液が含浸されたセパレータ65を挟むように積層したのちガasket66を介してかしたものである。すなわち試験極61は、銅箔よりなる集電体61Aに、リチウム・コバルト複合窒化物（ $\text{Li}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ）およびMCMBを含む活物質層61Bが設けられたものであり、活物質層61Bがセパレータ65を挟んで対極63と対向するように配置されている。ここでは対極63としてリチウム金属を用い、セパレータ65としてポリエチレン製の多孔質膜を用い、電解液として、炭酸エチレン（EC）と、炭酸ジエチル（DEC）と、炭酸プロピレン（PC）と、炭酸ビニルエチレン（VEC）とを50:30:17:3の質量比で混合した混合溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を溶解させたものを用いた。ここでは、 LiPF_6 の含有量が混合溶媒に対して1.0 mol/kgとなるようにした。

【0063】

一方、図1に示した負極22および正極21を備えた円筒型の二次電池を作製した。負極22は、上記の電極に使用したものと同様に得た合剤スラリーを厚さ15 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体22Aの両面に均一に塗布して乾燥させ、体積密度が1.80 g/cm^3 となるようにロールプレス機などで圧縮成型して負極活物質層22Bを形成すると共に、負極集電体22Aの一端に負極リード26を取り付けたものである。その際、負極活物質層22Bの片面における厚みは80 μm とした。

【0064】

正極21は、以下のようにして作製した。具体的には、まず、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）と炭酸コバルト（ CoCO_3 ）とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3=0.5:1$ のモル比で混合し、空気中において900℃で5時間焼成してリチウム・コバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）を得た。得られた LiCoO_2 についてX線回折を行ったところ、JCPDS（Joint Committee of Powder Diffraction Standard）ファイルに登録された LiCoO_2 のピークとよく一致していた。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物を粉碎して、レーザ回折法で得られる累積50%粒径が15 μm の粉末状とし、正極活物質とした。

【0065】

続いて、このリチウム・コバルト複合酸化物粉末95質量%と、炭酸リチウム粉末（ Li_2CO_3 ）粉末5質量%とを混合し、この混合物94質量%と、導電材としてケッチェンブラック3質量%と、結着材としてポリフッ化ビニリデン3質量%とを混合し、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た。次いで、この正極合剤スラリーを厚み20 μm の帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体21Aの両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機など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、正極活物質層21Bの片面における厚みは80 μm 、体積密度は3.55 g/cm^3 とした。そののち、正極集電体21Aの一端にアルミニウム製の正極リード25を取り付けた。この際、負極22の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池となるようにした。すなわち、満充電時においても負極22にリチウムが析出しないように、正極活物質層21Bおよび負極活物質層22Bの厚さをそれぞれ調整した。

【0066】

正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、正極21と負極22とを厚み20 μm の微多孔性ポリエチレン延伸フィルムよりなるセパレータ23を介して、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層し、多数回巻回することによりジェ

10

20

30

40

50

リーロール型の巻回電極体 20 を作製した。次いで、巻回電極体 20 を一対の絶縁板 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。続いて、電池缶 11 の内部に電解液を減圧方式などによって注入してセパレータ 23 に含浸させたのち、ガasket 17 を介して電池蓋 14 を電池缶 11 にかしめることにより外径 18 mm、高さ 65 mm の円筒型の二次電池を作製した。

【0067】

その際、電解液には、炭酸エチレン (EC) と、炭酸ジエチル (DEC) と、炭酸プロピレン (PC) と、炭酸ビニルエチレン (VEC) とを 50 : 30 : 17 : 3 の質量比で混合した混合溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を溶解させたものを用いた。ここでは、 LiPF_6 の含有量が混合溶媒に対して 1.0 mol/kg となるようにした。

【0068】

(実施例 1 - 2 ~ 1 - 4)

(負極) 活物質層におけるリチウム・コバルト複合窒化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) の平均粒径を、後出の表 1 に示したようにそれぞれ変化させたことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてテストセル (図 7) および二次電池 (図 1) を作製した。

【0069】

さらに比較例 1 - 1 , 1 - 2 として、(負極) 活物質層におけるリチウム・コバルト複合窒化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) の平均粒径を、後出の表 1 に示したようにそれぞれ変化させたことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてテストセル (図 7) および二次電池 (図 1) を作製した。また、比較例 1 - 3 として、(負極) 活物質層にリチウム含有化合物を含まないようにしたことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてテストセル (図 7) および二次電池 (図 1) を作製した。

【0070】

上記のようにして作製した各実施例および各比較例のテストセル (図 7) について、放電容量 (mAh/g) および初回充放電効率を調べた。具体的には以下の要領で求めた。まず、このテストセルについて、1 C の定電流で平衡電位がリチウムに対し 0 V に達するまで定電流充電したのち、さらに、0 V の定電圧で、定電流充電を開始してからの総時間が 4 時間に達するまで定電圧充電を行った。そののち、平衡電位がリチウムに対し 1.5 V に達するまで 1 C の定電流で放電させ、その時の試験極 61 の質量から銅箔集電体および結着材の質量を除いた単位質量あたりの放電容量 (mAh/g) を測定した。なお、1 C とは、理論容量を 1 時間で放出しきる電流値である。このようにして算出された放電容量は、平衡電位を基準としているので、試験極 61 の活物質層を構成する材料固有の特性を反映したものとなっている。また、ここでいう充電は活物質層 61 B へのリチウム挿入反応を意味する。

【0071】

また、初回充放電効率は、1 C の定電流で電池電圧が 0 V に達するまで定電流充電を行ったのち、0 V の定電圧で定電流充電を開始してからの総時間が 4 時間に達するまで定電圧充電を行い、引き続き、1 C の定電流で電池電圧が 1.5 V に達するまで定電流放電を行い、初回充電容量に対する初回放電容量の維持率、すなわち、(初回放電容量 / 初回充電容量) $\times 100$ (%) から求めた。得られた放電容量 (mAh/g) および初回充放電効率の結果を表 1 に示す。

【0072】

また、各実施例および各比較例の二次電池 (図 1) について、充放電を行い、電池容量およびサイクル特性 (容量維持率) を調べた。その際、充電は、1 C の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで行なったのち、4.2 V の定電圧で充電の総時間が 4 時間になるまで行い、放電は、1 C の定電流で電池電圧が 2.5 V に達するまで行った。電池容量は、初回放電容量 (1 サイクル目の放電容量) とし、サイクル特性 (容量維持率) は、初回放電容量 (1 サイクル目の放電容量) に対する 100 サイクル目の放電容量の比率、すなわち、(100 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) $\times 100$ (%) とした

。電池容量およびサイクル特性（容量維持率）の結果を表 1 に示す。併せて、図 8 に、リチウム・コバルト複合窒化物（ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ）の平均粒子径と、サイクル特性（容量維持率）との関係を表す。

【0073】

【表 1】

炭素材料… μ フーズ[®]小球体の球晶黒鉛化物(MCMB)

リチウム含有化合物… $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

結着材…PVdF

	MCMB 格子面間隔 d_{002} (μm)	リチウム含有化合物		放電容量 (mAh/g)	初回 充放電 効率 (%)	電池 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
		平均 粒子径 (μm)	含有率 (質量%)				
比較例 1-1	0.3356	5.0	1.0	367	88.6	2176	50.5
比較例 1-2	0.3356	2.0	1.0	367	88.5	2175	68.2
実施例 1-1	0.3356	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
実施例 1-2	0.3356	0.8	1.0	367	88.4	2176	86.6
実施例 1-3	0.3356	0.5	1.0	367	88.3	2176	89.4
実施例 1-4	0.3356	0.2	1.0	367	88.0	2175	90.3
比較例 1-3	0.3356	—	—	363	86.8	2141	73.5

【0074】

表 1 に示したように、実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 では、リチウム含有化合物を含まない比較例 1 - 3 と比べて、テストセルにおける放電容量および初回充放電効率、ならびに二次電池における放電容量および容量維持率の全ての項目において優れた値が得られた。さらに、実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 では、より大きな平均粒子径のリチウム・コバルト複合窒化物（ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ）を含む比較例 1 - 1 , 1 - 2 と比較して、ほぼ同等の電池容量を維持しつつ、より高い容量維持率が得られた（図 8 参照）。なお、図 8 において、白抜きの四角（ ）は実施例を意味し、黒塗りの四角（ ）は比較例を意味する。これらの結果、平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以下のリチウム・コバルト複合窒化物（ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ）を（負極）活物質として含むことで、優れた電池特性が得られることが確認された。

【0075】

（実施例 2 - 1 ~ 2 - 6）

（負極）活物質層に用いた炭素材料としての MCMB 粉末における C 軸方向の格子面間隔 d_{002} を、後出の表 2 に示したようにそれぞれ変化させたことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてテストセル（図 7）および二次電池（図 1）を作製した。

【0076】

比較例 2 - 1 ~ 2 - 6 として、（負極）活物質層にリチウム含有化合物を含まないようにしたことを除き、他は実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 とそれぞれ同様にしてテストセル（図 7）および二次電池（図 1）を作製した。

【0077】

これらの実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 6 のテストセル（図 7）および二次電池（図 1）についても、実施例 1 - 1 と同様にして放電容量、初回充放電効率、電池容量および容量維持率の各項目について調査した。それらの結果を実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 の結果と共に表 2 および図 9 , 図 10 に示す。図 9 は、炭素材料（MCMB）の C 軸方向の格子面間隔 d_{002} と、初回充放電効率および放電容量との関係を表したものであり、図 10 は、炭素材料（MCMB）の C 軸方向の格子面間隔 d_{002} と、容量維

持率および電池容量との関係を表したものである。

【 0 0 7 8 】

【表 2】

炭素材料…メソフェーズ'小球体の球晶黒鉛化物(MCMB)

リチウム含有化合物… $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

結着材…PVdF

	MCMB 格子面間隔 d_{002} (μm)	リチウム含有化合物		放電容量 (mAh/g)	初回 充放電 効率 (%)	電池 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
		平均 粒子径 (μm)	含有率 (質量%)				
実施例 1-1	0.3356	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
実施例 2-1	0.3357	1.0	1.0	364	89.6	2186	85.1
実施例 2-2	0.3359	1.0	1.0	358	91.5	2200	85.5
実施例 2-3	0.3361	1.0	1.0	352	93.3	2208	86.3
実施例 2-4	0.3363	1.0	1.0	345	95.1	2213	87.9
実施例 2-5	0.3365	1.0	1.0	339	97.0	2177	88.5
実施例 2-6	0.3367	1.0	1.0	332	97.0	2159	89.8
比較例 1-1	0.3356	—	—	363	86.8	2141	73.5
比較例 2-1	0.3357	—	—	360	87.9	2152	74.2
比較例 2-2	0.3359	—	—	354	89.7	2164	76.9
比較例 2-3	0.3361	—	—	347	91.5	2171	80.2
比較例 2-4	0.3363	—	—	340	93.2	2177	82.4
比較例 2-5	0.3365	—	—	334	95.0	2185	88.1
比較例 2-6	0.3367	—	—	327	95.0	2164	89.2

【 0 0 7 9 】

表 2 に示したように、実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 と比較例 2 - 1 ~ 2 - 6 との比較により、MCMB 粉末が同じ格子面間隔 d_{002} を有する場合には（負極）活物質としてリチウム含有化合物を含むようにすることで、テストセルにおける放電容量および初回充放電効率、ならびに二次電池における容量維持率が向上することがわかった。また、格子面間隔 d_{002} が大きくなるほど放電容量は低下するものの、充放電効率、電池容量および容量維持率が向上する傾向が得られた（図 9，図 10 参照）。但し、格子面間隔 d_{002} が実施例 2 - 6，2 - 7 のように 0.3363 を超えると初回充放電効率が高くなりすぎてしまうため、充放電に寄与しないリチウムイオンが試験極 6 1（負極 2 2）に残存することとなり、結果的に、電池内部を無駄な活物質が占める分だけ電池容量が低下することとなった。

【 0 0 8 0 】

（実施例 3 - 1 ~ 3 - 4，参考例 3 - 5 ~ 3 - 8）

（負極）活物質を占めるリチウム・コバルト複合窒化物（ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ）の含有率（質量%）を、後出の表 3 に示したようにそれぞれ変化させたことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてテストセル（図 7）および二次電池（図 1）を作製した。

【 0 0 8 1 】

これらの実施例 3 - 1 ~ 3 - 4 および参考例 3 - 5 ~ 3 - 8 のテストセル（図 7）および二次電池（図 1）についても、実施例 1 - 1 と同様にして放電容量、初回充放電効率、

電池容量および容量維持率の各項目について調査した。その結果を実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 の結果と共に表 3 および図 11, 図 12 に示す。図 11 は、(負極)活物質における $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の含有率と、初回充放電効率および放電容量との関係を表したものであり、図 12 は、(負極)活物質における $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の含有率と、容量維持率および電池容量との関係を表したものである。

【0082】

【表 3】

炭素材料… μS フェーズ小球体の球晶黒鉛化物(MCMB)

リチウム含有化合物… $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

結着材…PVdF

	MCMB 格子面間隔 d_{002} (μm)	リチウム含有化合物		放電容量 (mAh/g)	初回 充放電 効率 (%)	電池 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
		平均 粒子径 (μm)	含有率 (質量%)				
比較例 1-1	0.3356	-	-	363	86.8	2141	73.5
実施例 1-1	0.3356	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
実施例 3-1	0.3356	1.0	3.0	376	91.9	2246	86.1
実施例 3-2	0.3356	1.0	5.0	385	95.4	2306	88.2
実施例 3-3	0.3356	1.0	10.0	407	104.7	2271	88.8
実施例 3-4	0.3356	1.0	15.0	429	114.7	2238	84.0
参考例 3-5	0.3356	1.0	20.0	450	125.6	2198	79.5
参考例 3-6	0.3356	1.0	25.0	472	137.4	2159	78.2
参考例 3-7	0.3356	1.0	27.5	481	142.4	2137	74.5
参考例 3-8	0.3356	1.0	30.0	494	150.3	2115	74.0

【0083】

表 3 に示したように、実施例 3 - 1 ~ 3 - 4 および参考例 3 - 5 ~ 3 - 8 のテストセルでは、比較例 1 - 1 よりも高い放電容量および初回充放電効率を示し、(負極)活物質を占めるリチウム・コバルト複合窒化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) の含有率が高まるほど、放電容量および初回充放電効率が高くなることがわかった(図 11 参照)。また、二次電池における電池容量および容量維持率については、リチウム・コバルト複合窒化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) の含有率が 5 ~ 10 質量% の場合に最大となり、それ以上では低下することがわかった(図 12 参照)。電池容量の低下については、初回充放電効率が高くなりすぎてしまう結果、電池内部を無駄な活物質が占めることとなるためと考えられ、容量維持率の低下については、リチウム・コバルト複合窒化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) が過剰に存在することで(負極)活物質中の電子導電性が低下し、リチウムイオンの拡散性および受け入れ性が低下するためであると考えられる。

【0084】

(参考例 4 - 1)

(負極)活物質層に用いた結着材としてポリフッ化ビニリデンの代わりにスチレンブタジエンゴム (SBR) を用いたことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてテストセル(図 7) および二次電池(図 1) を作製した。さらに、これに対する比較例 4 - 1 として、(負極)活物質層にリチウム含有化合物を含まないようにしたことを除き、他は参考例 4 - 1 と同様にしてテストセル(図 7) および二次電池(図 1) を作製した。

【0085】

これらの参考例 4 - 1 および比較例 4 - 1 のテストセル（図 7）および二次電池（図 1）についても、実施例 1 - 1 と同様にして放電容量、初回充放電効率、電池容量および容量維持率の各項目について調査した。その結果を実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 の結果と共に表 4 に示す。

【 0 0 8 6 】

【表 4】

炭素材料…メソフェーズ小球体の球晶黒鉛化物(MCMB)

MCMB 格子面間隔 d_{002} …0.3356nm

リチウム含有化合物… $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

	結着材	リチウム含有化合物		放電容量 (mAh/g)	初回 充放電 効率 (%)	電池 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
		平均 粒子径 (μm)	含有率 (質量%)				
実施例 1-1	PVdF	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
参考例 4-1	SBR	1.0	1.0	367	96.8	2118	58.7
比較例 1-1	PVdF	—	—	363	86.8	2141	73.5
比較例 4-1	SBR	—	—	363	95.0	2126	52.8

【 0 0 8 7 】

表 4 に示したように、結着材としてスチレンブタジエンゴム（SBR）を用いた参考例 4 - 1 においても、リチウム含有化合物を含まない比較例 4 - 1 と比較して、テストセルにおける放電容量および初回充放電効率、ならびに二次電池における電池容量および容量維持率の全ての項目において優れた値が得られた。但し、参考例 4 - 1 では、特に容量維持率が実施例 1 - 1 よりも低い値を示した。これは、スチレンブタジエンゴムに対する電解液の溶媒の膨潤性が、ポリフッ化ビニリデンに対する電解液の溶媒の膨潤性と比べて低いことから、リチウムイオンの透過性が劣るためと考えられる。

【 0 0 8 8 】

（実施例 5 - 1 , 5 - 2）

（負極）活物質層に用いた炭素材料として MCMB の代わりに天然黒鉛（実施例 5 - 1）または人造黒鉛（実施例 5 - 2）を用いたことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてテストセル（図 7）および二次電池（図 1）を作製した。さらに、これに対する比較例 5 - 1 , 5 - 2 として、（負極）活物質層にリチウム含有化合物を含まないようにしたことを除き、他は実施例 5 - 1 , 5 - 2 とそれぞれ同様にしてテストセル（図 7）および二次電池（図 1）を作製した。

【 0 0 8 9 】

これらの実施例 5 - 1 , 5 - 2 および比較例 5 - 1 , 5 - 2 のテストセル（図 7）および二次電池（図 1）についても、実施例 1 - 1 と同様にして放電容量、初回充放電効率、電池容量および容量維持率の各項目について調査した。その結果を実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 の結果と共に表 5 に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 5】

黒鉛の格子面間隔 $d_{002} \cdots 0.3356\text{nm}$
 リチウム含有化合物 $\cdots \text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$
 結着材 $\cdots \text{PVdF}$

	炭素材料	リチウム含有化合物		放電容量 (mAh/g)	初回 充放電 効率 (%)	電池 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
		平均 粒子径 (μm)	含有率 (質量%)				
実施例 1-1	MCMB	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
実施例 5-1	天然黒鉛	1.0	1.0	368	88.6	2180	80.8
実施例 5-2	人造黒鉛	1.0	1.0	367	88.3	2175	82.9
比較例 1-1	MCMB	-	-	363	86.8	2141	73.5
比較例 5-1	天然黒鉛	-	-	364	86.4	2145	70.1
比較例 5-2	人造黒鉛	-	-	363	86.5	2140	71.7

10

【0091】

20

表 5 に示したように、天然黒鉛または人造黒鉛を用いた場合においても、MCMBを用いた実施例 1-1 と同様の傾向が見られた。

【0092】

以上の結果から、(負極)活物質として各種炭素材料と共に $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ などのリチウム含有化合物を用いることで、高いエネルギー密度と共に優れたサイクル特性を確保できることが確認できた。その際、リチウム含有化合物の平均粒子径を $1\mu\text{m}$ 以下とし、(負極)活物質におけるリチウム含有化合物の含有率を 25 質量%以下とし、炭素材料の C 軸方向の格子面間隔 d_{002} を 0.3350nm 以上 0.3363nm 以下とし、(負極)活物質の結着材としてポリフッ化ビニリデンを用いるようにすれば、特に優れた性能が得られることが確認できた。

30

【0093】

なお、上記実施例では、リチウム含有化合物として、リチウム・コバルト複合窒化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) を用いた場合について説明したが、リチウム (Li) とコバルト (Co) とが上記の組成比と異なる $\text{Li}_{2.9}\text{Mo}_{0.1}\text{N}$ や $\text{Li}_{2.2}\text{Mo}_{0.8}\text{N}$ などの他のリチウム・コバルト複合窒化物について実施したところ、同様の傾向が得られた。さらに、遷移金属元素 M が鉄 (Fe) やニッケル (Ni) などコバルト (Co) 以外の場合においてもやはり同様の傾向が得られた。

【0094】

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、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができる。その際、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な正極活物質などは、その電極反応物質に応じて選択される。

40

【0095】

また、上記実施の形態および実施例では、円筒型および扁平型 (楕円型) の巻回構造を有する電池素子を備えた二次電池やコイン型の二次電池について具体的に例示して説明したが、本発明は、多角形型の巻回構造を有する電池素子を備えた二次電池、または、正極および負極を折り畳んだ構造、あるいは複数積層した構造など他の構造を有する電池素子

50

を備えた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、本発明は、角型などの他の外装形状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。

【0096】

また、上記実施の形態および実施例では、電解質として液状の電解液を用いる場合について説明したが、電解液を高分子化合物などの保持体に保持させたゲル状の電解質を用いるようにしてもよい。このような高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に電気化学的安定性の点からはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。電解液に対する高分子化合物の割合は、これらの相溶性によってもことなるが、通常、電解液の5質量%以上50質量%以下に相当する高分子化合物を添加することが好ましい。

10

【0097】

さらにまた、上記実施の形態および実施例では、本発明の二次電池の負極活物質に含まれるリチウム含有化合物の含有率、炭素材料のX線回折により算出されるC軸方向の格子面間隔 d_{002} 、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たが、その説明は、それらの各パラメータ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、あくまで本発明の効果をj得る上で特に好ましい範囲であり、本発明の効果が得られるのであれば、各パラメータが上記した範囲から多少外れてもよい。

20

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】本発明の実施の形態に係る第1の二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した第1の二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】本発明の実施の形態に係る第2の二次電池の構成を表す分解斜視図である。

30

【図4】図3に示した巻回電極体のIV-IV線に沿った矢視方向の構成を表す断面図である。

【図5】図4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6】本発明の実施の形態に係る第3の二次電池の構成を表す断面図である。

【図7】本発明の実施例で使用したテストセルの構成を表す断面図である。

【図8】本発明の実施例における、リチウム含有化合物の平均粒子径と容量維持率との関係を表す特性図である。

【図9】本発明の実施例における、MCMBの格子面間隔 d_{002} と、初回充放電効率および放電容量との関係を表す特性図である。

【図10】本発明の実施例における、MCMBの格子面間隔 d_{002} と、容量維持率および電池容量との関係を表す特性図である。

40

【図11】本発明の実施例における、負極活物質中のリチウム含有化合物の含有率と、初回充放電効率および放電容量との関係を表す特性図である。

【図12】本発明の実施例における、負極活物質中のリチウム含有化合物の含有率と、容量維持率および電池容量との関係を表す特性図である。

【符号の説明】

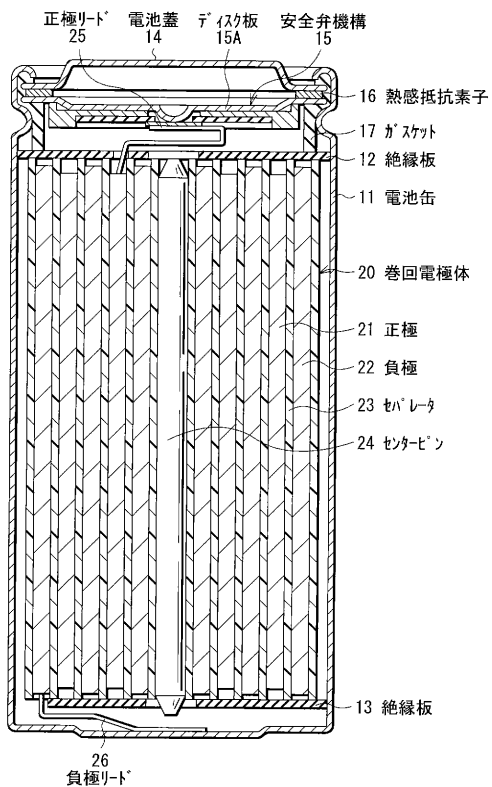
【0099】

22A, 34A, 52A...負極集電体、22B, 34B, 52B...負極活物質層、11...電池缶、12, 13...絶縁板、14...電池蓋、15...安全弁機構、15A...ディスク板、16...熱感抵抗素子、17, 56...ガスケット、20, 30...巻回電極体、21, 33

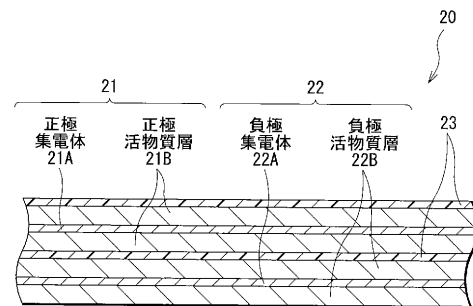
50

、 5 1 ... 正極、 2 1 A , 3 3 A , 5 1 A ... 正極集電体、 2 1 B , 3 3 B , 5 1 B ... 正極活物質層、 2 2 , 3 4 , 5 2 ... 負極、 2 3 , 3 5 , 5 3 ... セパレータ、 2 4 ... センターピン、 2 5 , 3 1 ... 正極リード、 2 6 , 3 2 ... 負極リード、 3 6 ... 電解質、 3 7 ... 保護テープ、 4 0 ... 外装部材、 4 1 ... 密着フィルム、 5 4 ... 外装缶、 5 5 ... 外装カップ。

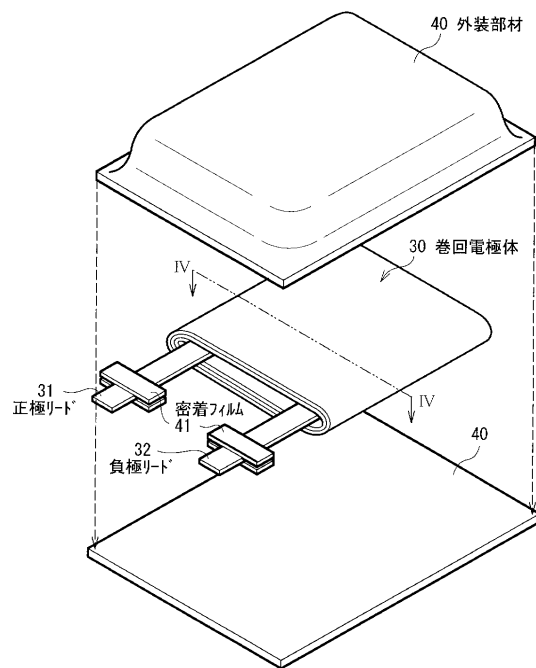
【図 1】



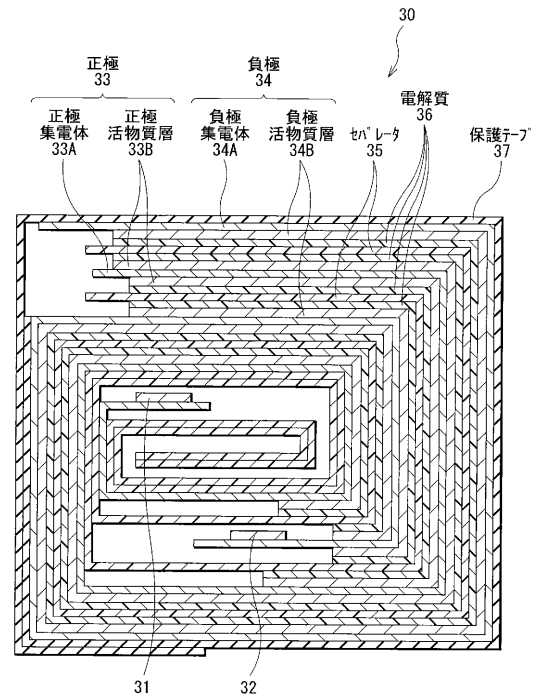
【図 2】



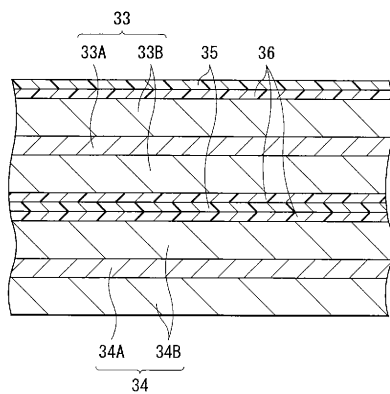
【図 3】



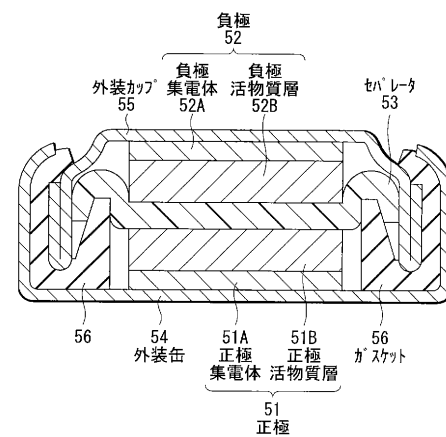
【図 4】



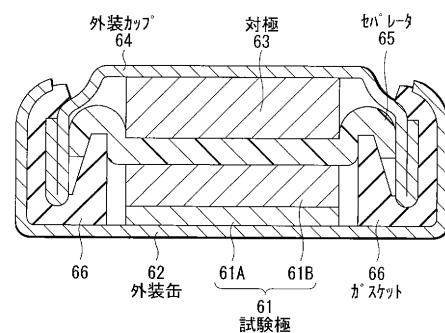
【図 5】



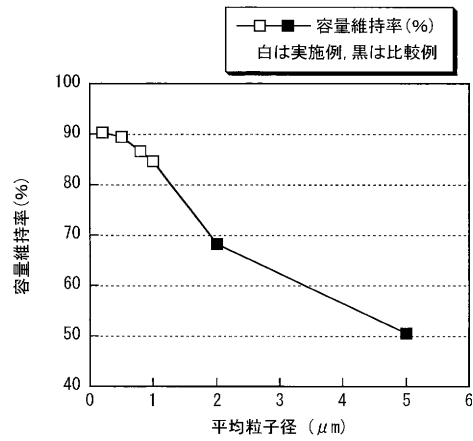
【図 6】



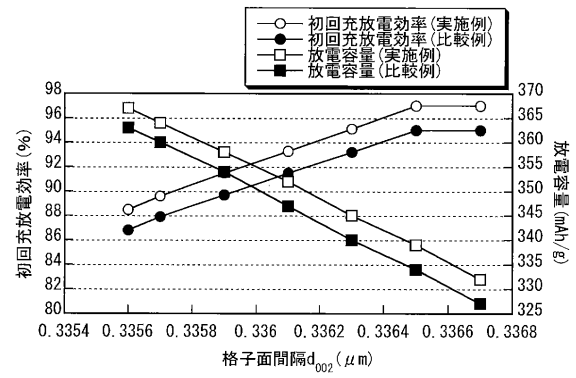
【図 7】



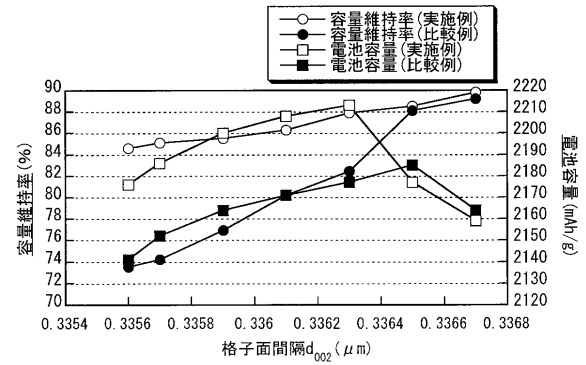
【図 8】



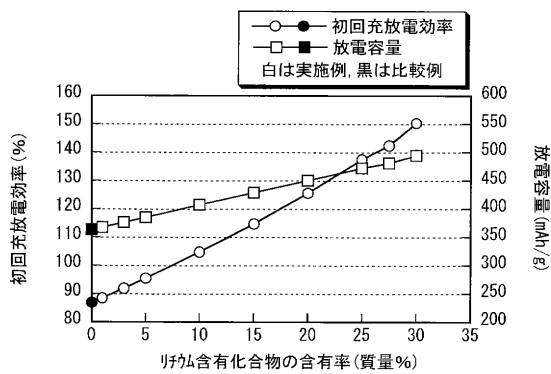
【図 9】



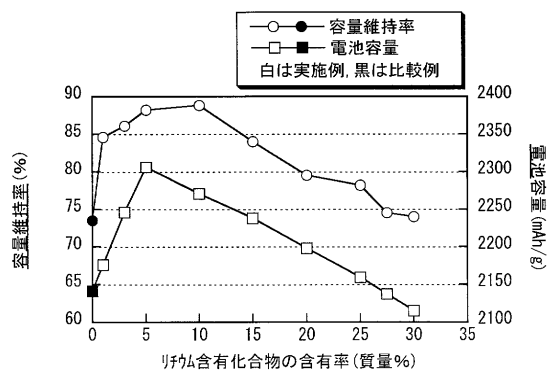
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-052699(JP,A)
特表2004-511073(JP,A)
特開平11-288705(JP,A)
特開2006-066297(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	4/587
H01M	4/133
H01M	4/36
H01M	4/58
H01M	4/62