

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-105366
(P2016-105366A)

(43) 公開日 平成28年6月9日(2016.6.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5HO29
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	5HO40
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5HO50
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-243162 (P2014-243162)
(22) 出願日 平成26年12月1日 (2014.12.1)

(71) 出願人 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 松井 貴昭
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 小川 恭平
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

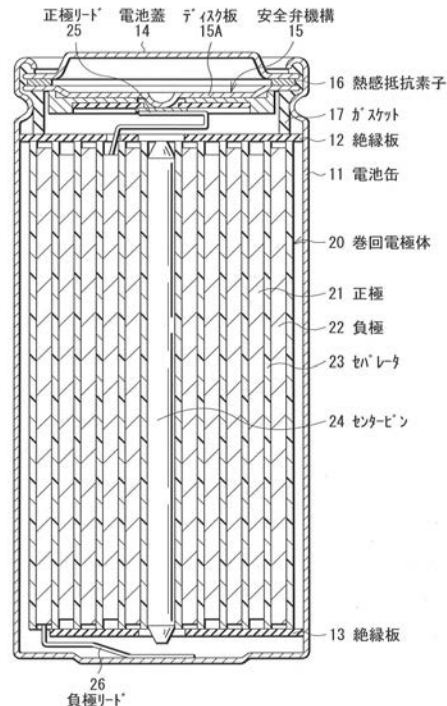
(54) 【発明の名称】 二次電池用活物質、二次電池用電極、二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器

(57) 【要約】

【課題】優れた電池特性を得ることが可能な二次電池を提供する。

【解決手段】二次電池は、正極と負極と電解液とを備える。この正極は、(A)主相および副相を含む正極活物質を含有し、(B)主相は、 $Li_a Ni_b M_c Al_d O_e$ 。(Mはコバルトなど、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 0.2$ 、 $0 < e < 1.98$ 、 $(c+d) > 0$ 、 $(b+c+d) < 1$)で表される第1リチウム化合物を含有し、(C)副相は、リチウムとアルミニウムと酸素とを構成元素として含む第2リチウム化合物を含有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

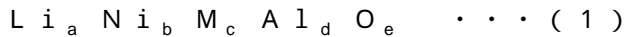
【請求項 1】

(A) 主相および副相を含む正極活物質を含有し、(B) 前記主相は、下記の式(1)で表される第1リチウム化合物を含有し、(C) 前記副相は、リチウム(Li)とアルミニウム(Al)と酸素(O)とを構成元素として含む第2リチウム化合物を含有する、正極と、

負極と、

電解液と

を備えた、二次電池。



(Mは、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)およびジルコニウム(Zr)のうちの少なくとも1種である。a~eは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 < e \leq 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ および $(b + c + d) \leq 1$ を満たす。)

10

【請求項 2】

$1.75 \leq e \leq 1.98$ を満たす、

請求項1記載の二次電池。

【請求項 3】

前記第2リチウム化合物は、 $LiAlO_2$ および Li_5AlO_4 のうちの少なくとも一方を含有する、

請求項1記載の二次電池。

20

【請求項 4】

X線回折法により、前記主相の(003)面に起因する1または2以上の第1ピークと、前記副相に起因する1または2以上の第2ピークとが検出され、

前記第1ピークの最大強度I1に対する前記第2ピークの最大強度I2の割合IP ($IP = [I2 / I1] \times 100$)は、 $0.001 \leq IP \leq 1$ を満たしている、

請求項1記載の二次電池。

【請求項 5】

前記第1リチウム化合物におけるニッケル(Ni)、Mおよびアルミニウム(Al)の平均価数Vは、 $2.5 \leq V \leq 2.9$ を満たしている、

請求項1記載の二次電池。

30

【請求項 6】

リチウム二次電池である、

請求項1記載の二次電池。

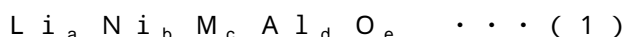
【請求項 7】

(A) 主相および副相を含む活物質を含有し、

(B) 前記主相は、下記の式(1)で表される第1リチウム化合物を含有し、

(C) 前記副相は、リチウム(Li)とアルミニウム(Al)と酸素(O)とを構成元素として含む第2リチウム化合物を含有する、

二次電池用電極。



(Mは、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)およびジルコニウム(Zr)のうちの少なくとも1種である。a~eは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 < e \leq 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ および $(b + c + d) \leq 1$ を満たす。)

40

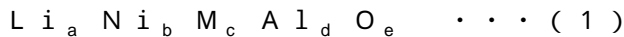
【請求項 8】

(A) 主相および副相を含み、

(B) 前記主相は、下記の式(1)で表される第1リチウム化合物を含有し、

50

(C) 前記副相は、リチウム (Li) とアルミニウム (Al) と酸素 (O) とを構成元素として含む第 2 リチウム化合物を含有する、
二次電池用活物質。



(M は、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、バナジウム (V)、チタン (Ti)、マグネシウム (Mg) およびジルコニウム (Zr) のうちの少なくとも 1 種である。a ~ e は、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 < e \leq 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ および $(b + c + d) \leq 1$ を満たす。)

【請求項 9】

10

二次電池と、
その二次電池の動作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動作を切り換えるスイッチ部と
を備え、
前記二次電池は、

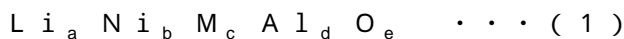
(A) 主相および副相を含む正極活物質を含有し、(B) 前記主相は、下記の式 (1) で表される第 1 リチウム化合物を含有し、(C) 前記副相は、リチウム (Li) とアルミニウム (Al) と酸素 (O) とを構成元素として含む第 2 リチウム化合物を含有する、正極と、

負極と、

20

電解液と

を備えた、電池パック。



(M は、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、バナジウム (V)、チタン (Ti)、マグネシウム (Mg) およびジルコニウム (Zr) のうちの少なくとも 1 種である。a ~ e は、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 < e \leq 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ および $(b + c + d) \leq 1$ を満たす。)

【請求項 10】

30

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、
前記二次電池の動作を制御する制御部と
を備え、
前記二次電池は、

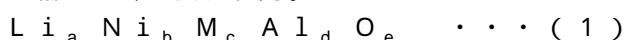
(A) 主相および副相を含む正極活物質を含有し、(B) 前記主相は、下記の式 (1) で表される第 1 リチウム化合物を含有し、(C) 前記副相は、リチウム (Li) とアルミニウム (Al) と酸素 (O) とを構成元素として含む第 2 リチウム化合物を含有する、正極と、

負極と、

40

電解液と

を備えた、電動車両。



(M は、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、バナジウム (V)、チタン (Ti)、マグネシウム (Mg) およびジルコニウム (Zr) のうちの少なくとも 1 種である。a ~ e は、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 < e \leq 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ および $(b + c + d) \leq 1$ を満たす。)

【請求項 11】

二次電池と、

50

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、
前記二次電池は、

(A)主相および副相を含む正極活物質を含有し、(B)前記主相は、下記の式(1)
で表される第1リチウム化合物を含有し、(C)前記副相は、リチウム(Li)とアルミ
ニウム(Al)と酸素(O)とを構成元素として含む第2リチウム化合物を含有する、正
極と、

負極と、

電解液と

を備えた、電力貯蔵システム。

$Li_a Ni_b M_c Al_d O_e \cdots (1)$

(Mは、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、
クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)およびジ
ルコニウム(Zr)のうちの少なくとも1種である。a~eは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 0
 $.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 < e \leq 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ およ
び $(b + c + d) \leq 1$ を満たす。)

【請求項12】

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、

(A)主相および副相を含む正極活物質を含有し、(B)前記主相は、下記の式(1)
で表される第1リチウム化合物を含有し、(C)前記副相は、リチウム(Li)とアルミ
ニウム(Al)と酸素(O)とを構成元素として含む第2リチウム化合物を含有する、正
極と、

負極と、

電解液と

を備えた、電動工具。

$Li_a Ni_b M_c Al_d O_e \cdots (1)$

(Mは、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、
クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)およびジ
ルコニウム(Zr)のうちの少なくとも1種である。a~eは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 0
 $.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 < e \leq 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ およ
び $(b + c + d) \leq 1$ を満たす。)

【請求項13】

二次電池を電力供給源として備え、

前記二次電池は、

(A)主相および副相を含む正極活物質を含有し、(B)前記主相は、下記の式(1)
で表される第1リチウム化合物を含有し、(C)前記副相は、リチウム(Li)とアルミ
ニウム(Al)と酸素(O)とを構成元素として含む第2リチウム化合物を含有する、正
極と、

負極と、

電解液と

を備えた、電子機器。

$Li_a Ni_b M_c Al_d O_e \cdots (1)$

(Mは、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、
クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)およびジ
ルコニウム(Zr)のうちの少なくとも1種である。a~eは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 0
 $.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 < e \leq 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ およ

10

20

30

40

50

び ($b + c + d$) 1 を満たす。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、二次電池に用いられる活物質、その活物質を用いた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 (P D A) 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。

10

【0003】

二次電池は、最近では、上記した電子機器に限らず、他の用途への適用も検討されている。一例を挙げると、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、および電動ドリルなどの電動工具である。

【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、中でも、電極反応物質の吸蔵放出を利用する二次電池、および電極反応物質の析出溶解を利用す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。

20

【0005】

二次電池は、電極および電解液を備えており、その電極は、充放電に関与する活物質を含んでいる。この活物質の構成は、電池特性に大きな影響を及ぼすため、その活物質の構成に関しては、さまざまな検討がなされている。

【0006】

具体的には、充放電サイクル特性などを向上させるために、 $Li_{1+y}MO_2$ (M は Ni および Al などである。) で表されるリチウム含有複合酸化物が用いられている (例えば、特許文献 1 参照。) 。充電時のガス発生を抑制するために、 $Li_aAl_xO_b$ で表されるリチウムアルミニウム酸化物とリチウムニッケル酸化物との複合体が用いられている (例えば、特許文献 2 参照。) 。内部抵抗の上昇を抑制するために、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が用いられている (例えば、特許文献 3 参照。) 。優れたサイクル特性を得るために、 $Li_xNi_{1-y-z}Co_yMn_zO_2$ で表されるリチウム複合酸化物が用いられている (例えば、特許文献 4 参照。) 。水分吸着後に電池特性を向上させるために、正極活物質と共に、 $Li_xM_yO_2$ (M は Al などである。) で表される添加剤を用いている (例えば、特許文献 5 参照。) 。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0007】

【特許文献 1】国際公開第 2012/086273 号パンフレット

【特許文献 2】特開 2012-015110 号公報

【特許文献 3】特開 2003-017056 号公報

【特許文献 4】特開 2011-023121 号公報

【特許文献 5】特開 2014-026819 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記した電子機器などは、益々、高性能化および多機能化している。これに伴い、電子

50

機器などの使用頻度は増加していると共に、その電子機器などの使用環境は拡大している。よって、二次電池の電池特性に関しては、未だ改善の余地がある。

【0009】

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】

【0010】

本技術の二次電池用活物質は、(A)主相および副相を含み、(B)主相は下記の式(1)で表される第1リチウム化合物を含有し、(C)副相はリチウム(Li)とアルミニウム(Al)と酸素(O)とを構成元素として含む第2リチウム化合物を含有する正極と、負極と、電解液とを備えたものである。

10

【0011】

$Li_a Ni_b M_c Al_d O_e \cdots (1)$

(Mは、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)およびジルコニウム(Zr)のうちの少なくとも1種である。a~eは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 0.2$ 、 $0 < e < 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ および $(b + c + d) < 1$ を満たす。)

20

【0012】

本技術の二次電池用電極は、活物質を含有し、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。

【0013】

本技術の二次電池は、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。

【0014】

本技術の電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器のそれぞれは、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。

【0015】

ここで、本技術の二次電池用活物質は、上記したように、主相および副相を含む1つの物質(非混合物)である。すなわち、本技術の二次電池用活物質は、主相の組成に該当する組成を有する1または2以上の物質と副相の組成に該当する組成を有する1または2以上の物質との混合物ではない。

30

【0016】

主相および副相を含む1つの物質であることを確認するためには、例えば、X線吸収微細構造解析(XAFS)法などを用いて活物質を分析して、主相の有無および副相の有無を調べる。また、主相の組成および副相の組成を調べるためには、例えば、X線回折(XRD)法などを用いて活物質を分析する。

【発明の効果】

40

【0017】

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、活物質が上記した(A)~(C)の条件を満たしているので、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。

【0018】

なお、ここに記載された効果は、必ずしも限定されるわけではなく、本技術中に記載されたいずれの効果であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0019】

50

【図 1】本技術の一実施形態の二次電池（円筒型）の構成を表す断面図である。

【図 2】図 1 に示した巻回電極体の一部の構成を表す断面図である。

【図 3】本技術の一実施形態の他の二次電池（ラミネートフィルム型）の構成を表す斜視図である。

【図 4】図 3 に示した I V - I V 線に沿った巻回電極体の断面図である。

【図 5】二次電池の適用例（電池パック：単電池）の構成を表す斜視図である。

【図 6】図 5 に示した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（電池パック：組電池）の構成を表すブロック図である。

【図 8】二次電池の適用例（電動車両）の構成を表すブロック図である。

【図 9】二次電池の適用例（電力貯蔵システム）の構成を表すブロック図である。

10

【図 10】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。

【図 11】X 線回折法を用いた正極活物質の分析結果を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本技術の実施形態に関して、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. 二次電池用電極および二次電池

2 - 1. リチウムイオン二次電池（円筒型）

20

2 - 2. リチウムイオン二次電池（ラミネートフィルム型）

2 - 3. リチウム金属二次電池

3. 二次電池の用途

3 - 1. 電池パック（単電池）

3 - 2. 電池パック（組電池）

3 - 3. 電動車両

3 - 4. 電力貯蔵システム

3 - 5. 電動工具

【0021】

< 1. 二次電池用活物質 >

30

まず、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」という。）に関して説明する。

【0022】

ここで説明する活物質は、例えば、リチウム二次電池などの二次電池に用いられる。ただし、活物質が用いられる二次電池の種類は、リチウム二次電池に限られない。また、活物質は、正極活物質として用いられてもよいし、負極活物質として用いられてもよい。

【0023】

[活物質の構成]

活物質は、主相および副相を含んでいる。すなわち、活物質は、上記したように、主相および副相を含む 1 つの物質（非混合物）であり、混合物ではない。この混合物とは、主相の組成に該当する組成を有する 1 または 2 以上の物質と、副相の組成に該当する組成を有する 1 または 2 以上の物質との混合物である。

40

【0024】

確認までに、「混合物」とは、2 以上の物質が混合されているため、何らかの方法を用いれば 2 以上の物質に分離できることを意味している。これに対して、「非混合物」とは、もともと 1 つの物質であるため、何らかの方法を用いても 2 以上の物質に分離できないことを意味している。

【0025】

[主相]

主相は、下記の式（1）で表される化合物（第 1 リチウム化合物）のうちのいずれか 1

50

種類または2種類以上を含有している。

【0026】

$Li_a Ni_b M_c Al_d O_e \cdots (1)$
 (Mは、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)およびジルコニウム(Zr)のうち少なくとも1種である。a~eは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 0.2$ 、 $0 < e < 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ および $(b + c + d) > 1$ を満たす。)

【0027】

第1リチウム化合物は、ニッケル(Ni)と、アルミニウム(Al)と、それら以外の金属元素(追加金属元素:M)とを構成元素として含むリチウム複合酸化物であり、層状岩塩型の結晶構造を有している。

10

【0028】

aが取り得る値の範囲($a > 0.8$)およびbが取り得る値の範囲($b > 0.45$)から明らかのように、第1リチウム化合物は、リチウム(Li)およびニッケルを構成元素として含んでいる。これに対して、cが取り得る値の範囲($c > 0$)から明らかのように、第1リチウム化合物は、追加金属元素を構成元素として含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。同様に、dが取り得る値の範囲($d > 0$)から明らかのように、第1リチウム化合物は、アルミニウムを構成元素として含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。ただし、 $(c + d) > 0$ が取り得る値の範囲($(c + d) > 0$)から明らかのように、第1リチウム化合物は、追加金属元素およびアルミニウムのうちの一方または双方を構成元素として含んでいる。

20

【0029】

eが取り得る値の範囲($e < 1.98$)から明らかのように、酸素(O)の原子比を決定するeの値は、2未満である。すなわち、第1リチウム化合物の結晶構造中では、主相と共に副相を含むことに起因して、いわゆる結晶欠損(酸素原子の欠陥)が生じている。この主相および副相を含む活物質を用いた二次電池では、充放電を繰り返した後において熱安定性が向上するからである。

【0030】

中でも、上記したeに関しては、 $1.61 < e < 1.98$ を満たしていることが好ましく、 $1.75 < e < 1.98$ を満たしていることがより好ましい。充放電後における二次電池の熱安定性がより向上するからである。

30

【0031】

追加金属元素(M)の種類は、上記したコバルトなどのうちのいずれか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、追加金属元素は、コバルト、マンガン、チタンおよびマグネシウムなどなどであることが好ましい。充放電後における二次電池の熱安定性がより向上するからである。

【0032】

第1リチウム化合物の種類は、式(1)に示した組成を有する化合物であれば、特に限定されない。この第1リチウム化合物の具体例は、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_{1.98}$ 、 $LiNi_{0.45}Co_{0.2}Mn_{0.3}Al_{0.05}O_{1.98}$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mg_{0.05}O_{1.98}$ および $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Ti_{0.05}O_{1.98}$ などである。

40

【0033】

なお、活物質が主相および副相を含む1つの物質であることに関しては、既存の分析方法のうちのいずれか1種類または2種類以上を用いて特定可能である。具体的には、例えば、上記したように、XAFS法などを用いて活物質を分析して、主相の有無および副相の有無を調べればよい。

【0034】

また、主相の組成に関しては、既存の分析方法のうちのいずれか1種類または2種類以上を用いて特定可能である。具体的には、例えば、上記したように、XRD法などを用い

50

て活物質を分析すればよい。

【0035】

[副相]

副相は、リチウムとアルミニウムと酸素(O)とを構成元素として含む化合物(第2リチウム化合物)のうちのいずれか1種類または2種類以上を含有している。この副相のうちの一部または全部は、主相と固溶体を形成している。

【0036】

第2リチウム化合物は、リチウム・アルミニウム含有酸化物であり、リチウム、アルミニウムおよび酸素のそれぞれの原子比は、特に限定されない。この第2リチウム化合物は、他の元素(リチウム、アルミニウムおよび酸素を除く。)のうちのいずれか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し、含んでいなくてもよい。

10

【0037】

第2リチウム化合物の種類は、リチウムとアルミニウムと酸素とを構成元素として含む化合物であれば、特に限定されない。この第2リチウム化合物の具体例は、 $LiAlO_2$ および Li_5AlO_4 などである。

【0038】

なお、活物質が副相を含むことに関しては、例えば、上記したように、XAFS法などを用いて活物質を分析して、副相の有無を調べればよい。

【0039】

また、副相の組成に関しては、既存の分析方法のうちのいずれか1種類または2種類以上を用いて特定可能である。具体的には、例えば、上記したように、XRD法などを用いて活物質を分析すればよい。

20

【0040】

[物性]

上記した主相および副相を含む活物質は、下記の物性を有していることが好ましい。

【0041】

第1に、XRD法を用いて、主相および副相を含む。活物質を分析する。この結果、主相(空間群R-3m)の(003)面に起因する1または2以上のピーク(第1ピーク)と、副相に起因する1または2以上のピーク(第2ピーク)とが検出される。

【0042】

この場合において、1または2以上の第1ピークの強度のうちの最大値(最大強度)をI1、1または2以上の第2ピークの強度のうちの最大値(最大強度)をI2とすると、最大強度I1に対する最大強度I2の割合IPは、 $0.001 < IP < 1$ を満たしていることが好ましい。主相と副相との存在比が適正化されるため、充放電後における二次電池の熱安定性がより向上するからである。なお、割合IPは、 $IP = [I2 / I1] \times 100$ で表される。

30

【0043】

第2に、第1リチウム化合物におけるニッケル、追加金属元素(M)およびアルミニウムの平均価数Vは、 $2.5 < V < 2.9$ を満たしていることが好ましい。主相および副相を含む活物質の結晶状態が適正化されるため、充放電後における二次電池の熱安定性がより向上するからである。

40

【0044】

平均価数Vを求めるためには、例えば、以下で説明する手順により、XRD法を用いて活物質を分析したのち、その分析結果(XRDパターン)に基づいてリートベルト解析する。なお、以下では、例えば、本技術の活物質を正極活物質として用いた場合に関して説明する。

【0045】

最初に、本技術の活物質を正極活物質として用いた二次電池を準備する。この二次電池は、例えば、製造後、一度も充放電されていない二次電池でもよいし、製造後、1サイクル~10サイクルだけ充放電された二次電池でもよい。後者の二次電池は、例えば、市販

50

後未使用の二次電池などである。この二次電池に関する使用履歴（充放電の有無）は、後述する測定および解析に関してほとんど影響を及ぼさない。

【0046】

続いて、二次電池を充放電させる。充電時には、0.1Cの電流で電圧が4.2Vに到達するまで充電したのち、4.2Vの電圧で電流が100mAに到達するまで充電する。放電時には、0.1Cの電流で電圧が2.5Vに到達するまで放電する。「0.1C」とは、電池容量（理論容量）を10時間で放電しきる電流値である。

【0047】

続いて、放電状態の二次電池から正極を取り出したのち、その正極から正極活物質を回収する。続いて、粉末X線回折法を用いて正極活物質を分析したのち、解析ソフトを用いてリートベルト解析を行う。X線源としては、CuK α 線を用いる。解析ソフトは、RIETAN2000などである。

10

【0048】

リートベルト解析とは、主に、XRD法による分析結果（XRDパターン）から得られた回折強度に基づいて、結晶構造に関するパラメータを精密化する解析方法である。この解析方法では、結晶構造モデルを仮定して、その結晶構造モデルに基づいて計算により導き出されるXRDパターンと、実測されたXRDパターンとが一致するように、結晶構造に関する各種パラメータを精密化する。この精密化により、XRDパターンの解析結果が得られる。

【0049】

最後に、解析結果により得られた結晶構造図に基づいて、 $S_{ij} = (l_{ij} / l_0)^{-N}$ という計算式から平均価数 V を算出する。この平均価数は、結晶中における陽イオンと陰イオンとの結合に対して局所電荷中和則を適用することで導き出される。BrownおよびShannonは、陽イオンおよび陰イオンの平均価数 V を実測された原子間距離の関数として表現した。なお、 i は陽イオン、 j は陰イオン、 l_0 および N は陽イオンと陰イオンとの一対の組み合わせからなる多数の化合物に関して、平均価数 V が陽イオンの形式電荷に近い値となるように最小二乗法により精密化されたパラメータである。

20

【0050】

[活物質の製造方法]

この活物質は、例えば、下記の手順により製造される。

30

【0051】

最初に、ニッケル化合物と追加金属化合物とを混合したのち、その混合物に脱イオン水を加えて、ニッケル水溶液を調整する。

【0052】

ニッケル化合物は、例えば、硫酸ニッケル（NiSO $_4$ ）および硝酸ニッケル（NiNO $_3$ ）などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。追加金属化合物の種類は、追加金属元素の種類に応じて異なる。追加金属元素がコバルトである追加金属化合物は、例えば、硫酸コバルト（CoSO $_4$ ）および硝酸コバルト（CoNO $_3$ ）などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。追加金属元素がマンガンである追加金属化合物は、例えば、硫酸マンガン（MnSO $_4$ ）および硝酸マンガン（MnNO $_3$ ）などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。追加金属元素がマグネシウムである追加金属化合物は、例えば、硫酸マグネシウム（MgSO $_4$ ）および硝酸マグネシウム（MgNO $_3$ ）などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。追加金属元素がチタンである追加金属化合物は、例えば、硫酸チタン（TiSO $_4$ ）および硝酸チタン（TiNO $_3$ ）などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

40

【0053】

続いて、不活性ガスの雰囲気中において、アルカリ性の条件下においてニッケル水溶液にアンモニア水を少量ずつ加える。この不活性ガスは、例えば、アルゴン（Ar）および窒素（N $_2$ ）などのガスのうちのいずれか1種類または2種類以上である。これにより、ニッケル水溶液とアンモニア水とが反応するため、沈殿物（ニッケル水酸化物）が得られ

50

る。

【0054】

続いて、ニッケル水酸化物に脱イオン水を加えて、ニッケル水酸化物水溶液を調整する。続いて、アルカリ性となる条件下において、ニッケル水酸化物水溶液にアルミニウム化合物を加える。このアルミニウム化合物は、例えば、アルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) およびリン酸アルミニウム (AlPO_4) などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。この場合には、ニッケル水酸化物水溶液にアルミニウム化合物の全量を一気に加えたのち、そのニッケル水酸化物水溶液を攪拌する。これにより、ニッケル水酸化物水溶液とアルミニウム化合物とが反応するため、沈殿混合物(ニッケル水酸化物と水酸化アルミニウムとの混合物)が得られる。

10

【0055】

続いて、沈殿混合物にリチウム化合物を加えて、リチウム混合物を得る。このリチウム化合物は、例えば、水酸化リチウム (LiOH) および炭酸リチウム (Li_2CO_3) などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。続いて、ミキサにリチウム混合物を投入したのち、不活性ガスの雰囲気中においてミキサを用いてリチウム混合物を十分に混合すると共に造粒して、活物質前駆体を得る。

【0056】

最後に、酸素 (O_2) 雰囲気中において活物質前駆体を焼成する。これにより、活物質が得られる。焼成温度は、特に限定されない。

【0057】

この場合には、主に、上記した活物質の製造過程において、ニッケル水酸化物水溶液にアルミニウム化合物の全量を一気に加えたことに起因して、結晶構造中において意図的に結晶欠損(酸素原子の欠陥)が生じる。これにより、上記した主相および副相を含む活物質が得られる。すなわち、主相は第1リチウム化合物を含有すると共に、副相は第2リチウム化合物を含有する。

20

【0058】

[活物質の作用および効果]

この活物質によれば、第1リチウム化合物を含有する主相と、第2リチウム化合物を含有する副相とを含んでいるので、上記したように、活物質を用いた二次電池では、充放電を繰り返した後において熱安定性が向上する。よって、活物質を用いた二次電池において、電池特性を向上させることができる。

30

【0059】

特に、第1リチウム化合物において、酸素の原子比を決定する e が $1.75 \leq e \leq 1.98$ を満たしていれば、より高い効果を得ることができる。

【0060】

また、第2リチウム化合物が LiAlO_2 および Li_5AlO_4 のうちの一方または双方を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。

【0061】

また、割合 IP が $0.001 \leq IP \leq 1$ を満たしており、または平均価数 V が $2.5 \leq V \leq 2.9$ を満たしていれば、より高い効果を得ることができる。

40

【0062】

< 2. 二次電池用電極および二次電池 >

次に、上記した本技術の活物質を用いた二次電池用電極および二次電池に関して説明する。

【0063】

< 2 - 1. リチウムイオン二次電池(円筒型) >

図1は、二次電池の断面構成を表していると共に、図2は、図1に示した巻回電極体20の一部の断面構成を表している。

【0064】

ここで説明する二次電池は、例えば、電極反応物質であるリチウムの吸蔵放出により負

50

極 2 2 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）である。

【 0 0 6 5 】

[二次電池の全体構成]

この二次電池は、いわゆる円筒型の電池構造を有しており、例えば、図 1 に示したように、中空円柱状の電池缶 1 1 の内部に、一对の絶縁板 1 2 , 1 3 と、電池素子である巻回電極体 2 0 とが収納されている。巻回電極体 2 0 では、例えば、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 と負極 2 2 とが積層されたのち、その正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 が巻回されている。この巻回電極体 2 0 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。

【 0 0 6 6 】

電池缶 1 1 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 (F e)、アルミニウム (A l) およびそれらの合金などのうちのいずれか 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 1 1 の表面には、ニッケルなどが鍍金されていてもよい。一对の絶縁板 1 2 , 1 3 は、巻回電極体 2 0 を挟むと共にその巻回周面に対して垂直に延在するように配置されている。

【 0 0 6 7 】

電池缶 1 1 の開放端部には、電池蓋 1 4 と、安全弁機構 1 5 と、熱感抵抗素子 (P T C 素子) 1 6 とがガスケット 1 7 を介してかしめられている。これにより、電池缶 1 1 は密閉されている。電池蓋 1 4 は、例えば、電池缶 1 1 と同様の材料により形成されている。安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 のそれぞれは、電池蓋 1 4 の内側に設けられており、その安全弁機構 1 5 は、熱感抵抗素子 1 6 を介して電池蓋 1 4 と電氣的に接続されている。この安全弁機構 1 5 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 1 5 A が反転する。これにより、電池蓋 1 4 と巻回電極体 2 0 との電氣的接続が切断される。大電流に起因する異常な発熱を防止するために、熱感抵抗素子 1 6 の抵抗は、温度の上昇に応じて増加する。ガスケット 1 7 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 1 7 の表面には、アスファルトなどが塗布されていてもよい。

【 0 0 6 8 】

巻回電極体 2 0 の巻回中心には、例えば、センターピン 2 4 が挿入されている。ただし、センターピン 2 4 は、巻回電極体 2 0 の巻回中心に挿入されていなくてもよい。正極 2 1 には、正極リード 2 5 が取り付けられていると共に、負極 2 2 には、負極リード 2 6 が取り付けられている。正極リード 2 5 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ている。この正極リード 2 5 は、例えば、安全弁機構 1 5 に取り付けられていると共に、電池蓋 1 4 と電氣的に接続されている。負極リード 2 6 は、例えば、ニッケルなどの導電性材料により形成されている。この負極リード 2 6 は、例えば、電池缶 1 1 に取り付けられており、その電池缶 1 1 と電氣的に接続されている。

【 0 0 6 9 】

[正極]

本技術の二次電池用電極である正極 2 1 は、例えば、図 2 に示したように、正極集電体 2 1 A と、その正極集電体 2 1 A の両面に設けられた正極活物質層 2 1 B とを含んでいる。ただし、正極活物質層 2 1 B は、正極集電体 2 1 A の片面だけに設けられていてもよい。

【 0 0 7 0 】

正極集電体 2 1 A は、例えば、導電性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。導電性材料の種類は、特に限定されないが、例えば、アルミニウム (A l)、ニッケル (N i) およびステンレスなどの金属材料である。この正極集電体 2 1 A は、単層でもよいし、多層でもよい。

【 0 0 7 1 】

正極活物質層 2 1 B は、正極活物質として、上記した本技術の活物質のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層 2 1 B は、正極活物質に加

10

20

30

40

50

えて、正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

【0072】

なお、正極活物質は、本技術の活物質に加えて、他の活物質を含んでいてもよい。この他の活物質は、リチウムを吸蔵放出可能である正極材料のうちのいずれか1種類または2種類以上である。

【0073】

正極材料は、リチウム含有化合物（本技術の活物質に該当する化合物を除く。）であることが好ましく、より具体的には、リチウム含有複合酸化物およびリチウム含有リン酸化合物のうちのいずれか一方または双方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。

10

【0074】

リチウム含有複合酸化物は、リチウムと1または2以上のリチウム以外の元素（以下、「他元素」という。）とを構成元素として含む酸化物であり、例えば、層状岩塩型およびスピネル型などのうちのいずれかの結晶構造を有している。リチウム含有リン酸化合物は、リチウムと1または2以上の他元素とを構成元素として含むリン酸化合物であり、例えば、オリビン型などの結晶構造を有している。

【0075】

他元素の種類は、任意の元素のうちのいずれか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、他元素は、長周期型周期表における2族～15族に属する元素のうちのいずれか1種類または2種類以上であることが好ましい。より具体的には、他元素は、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）および鉄（Fe）のうちのいずれか1種類または2種類以上の金属元素を含んでいることがより好ましい。高い電圧が得られるからである。

20

【0076】

層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物は、例えば、下記の式（11）～式（13）のそれぞれで表される化合物である。

【0077】

$$Li_a Mn_{(1-b-c)} Ni_b M1_c O_{(2-d)} Fe \cdots (11)$$
（M1は、コバルト（Co）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、スズ（Sn）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）およびタングステン（W）のうちの少なくとも1種である。a～eは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $(b+c) < 1$ 、 $-0.1 < d < 0.2$ および $0 < e < 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、aは完全放電状態の値である。）

30

【0078】

$$Li_a Ni_{(1-b)} M2_b O_{(2-c)} F_d \cdots (12)$$
（M2は、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、モリブデン（Mo）、スズ（Sn）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）およびタングステン（W）のうちの少なくとも1種である。a～dは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.005 < b < 0.5$ 、 $-0.1 < c < 0.2$ および $0 < d < 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、aは完全放電状態の値である。）

40

【0079】

$$Li_a Co_{(1-b)} M3_b O_{(2-c)} F_d \cdots (13)$$
（M3は、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、モリブデン（Mo）、スズ（Sn）、カルシウム（C

50

a)、ストロンチウム (Sr) およびタングステン (W) のうちの少なくとも1種である。a ~ d は、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $-0.1 \leq c \leq 0.2$ および $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、a は完全放電状態の値である。)

【0080】

層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物の具体例は、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ および $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ などである。

10

【0081】

なお、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物がニッケル、コバルト、マンガンおよびアルミニウムを構成元素として含む場合には、そのニッケルの原子比率は、50原子%以上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。

【0082】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物は、例えば、下記の式(14)で表される化合物である。

【0083】

$\text{Li}_a\text{Mn}_{(2-b)}\text{M}_4\text{O}_c\text{F}_d \cdots (14)$
(M4は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタングステン(W)のうちの少なくとも1種である。a ~ d は、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq c \leq 4.1$ および $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、a は完全放電状態の値である。)

20

【0084】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物の具体例は、 LiMn_2O_4 などである。

【0085】

オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有リン酸化合物は、例えば、下記の式(15)で表される化合物である。

30

【0086】

$\text{Li}_a\text{M}_5\text{PO}_4 \cdots (15)$
(M5は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タングステン(W)およびジルコニウム(Zr)のうちの少なくとも1種である。a は、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、a は完全放電状態の値である。)

40

【0087】

オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ および $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ などである。

【0088】

なお、リチウム含有複合酸化物は、下記の式(16)で表される化合物でもよい。

【0089】

$(\text{Li}_2\text{MnO}_3)_x(\text{LiMnO}_2)_{1-x} \cdots (16)$
(x は、 $0 \leq x \leq 1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、x は完全放電状態の値である。)

50

【0090】

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、上記以外の他の材料でもよい。

【0091】

正極結着剤は、例えば、合成ゴムおよび高分子材料などのうちのいずれか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。

10

【0092】

正極導電剤は、例えば、炭素材料などのうちのいずれか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。ただし、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。

【0093】

[負極]

負極22は、例えば、図2に示したように、負極集電体22Aと、その負極集電体22Aの両面に設けられた負極活物質層22Bとを含んでいる。ただし、負極活物質層22Bは、負極集電体22Aの片面だけに設けられていてもよい。

20

【0094】

負極集電体22Aは、例えば、導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。導電性材料の種類は、特に限定されないが、例えば、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)およびステンレスなどの金属材料である。この負極集電体22Aは、単層でもよいし、多層でもよい。

【0095】

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ていればよい。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。電解処理では、電解槽中において電解法により負極集電体22Aの表面に微粒子が形成されるため、その負極集電体22Aの表面に凹凸が設けられる。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。

30

【0096】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムを吸蔵放出可能である負極材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層22Bは、負極活物質に加えて、負極結着剤および負極導電剤などの他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

40

【0097】

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。

【0098】

負極材料は、例えば、炭素材料のうちのいずれか1種類または2種類以上である。リチウム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が安定して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ため、負極活物質層22Bの導電性が向上するからである。

50

【0099】

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、炭素材料は、例えば、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、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。このコークス類には、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が含まれる。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。その他、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、繊維状、球状、粒状および鱗片状のうちのいずれでもよい。

10

【0100】

また、負極材料は、例えば、金属元素および半金属元素のうちのいずれか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。

【0101】

金属系材料は、単体、合金および化合物のうちのいずれでもよいし、それらのうちの2種類以上でもよいし、それらのうちの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。ただし、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。この金属系材料の組織は、例えば、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である。

20

【0102】

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うちのいずれか1種類または2種類以上である。具体的には、例えば、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)および白金(Pt)などである。

30

【0103】

中でも、ケイ素およびスズのうちの一方または双方が好ましい。リチウムを吸蔵放出する能力が優れているため、著しく高いエネルギー密度が得られるからである。

【0104】

ケイ素およびスズのうちの一方または双方を構成元素として含む材料は、ケイ素の単体、合金および化合物のうちのいずれでもよいし、スズの単体、合金および化合物のうちのいずれでもよいし、それらのうちの2種類以上でもよいし、それらのうちの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。ここで説明する単体とは、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)を意味しており、必ずしも純度100%を意味しているわけではない。

40

【0105】

ケイ素の合金は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムなどのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ケイ素の化合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、炭素および酸素などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。なお、ケイ素の化合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、ケイ素の合金に関して説明した一連の元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

【0106】

ケイ素の合金およびケイ素の化合物の具体例は、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、N

50

$i_2 Si$ 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 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 ($0 < v \leq 2$)、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。

【0107】

スズの合金は、例えば、スズ以外の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムなどのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。スズの化合物は、例えば、スズ以外の構成元素として、炭素および酸素などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。なお、スズの化合物は、例えば、スズ以外の構成元素として、スズの合金に関して説明した一連の元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

10

【0108】

スズの合金およびスズの化合物の具体例は、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ および Mg_2Sn などである。

【0109】

特に、スズを構成元素として含む材料は、例えば、スズ(第1構成元素)と共に第2構成元素および第3構成元素を含む材料(Sn含有材料)であることが好ましい。第2構成元素は、例えば、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、銀、インジウム、セシウム(Ce)、ハフニウム(Hf)、タンタル、タンゲステン、ビスマスおよびケイ素などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。第3構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウムおよびリン(P)などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。Sn含有材料が第2および第3構成元素を含んでいることで、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。

20

【0110】

中でも、Sn含有材料は、スズとコバルトと炭素とを構成元素として含む材料(SnCoC含有材料)であることが好ましい。このSnCoC含有材料では、例えば、炭素の含有量が9.9質量%~29.7質量%、スズおよびコバルトの含有量の割合($Co/(Sn+Co)$)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。

30

【0111】

SnCoC含有材料は、スズとコバルトと炭素と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。この反応相のX線回折により得られる回折ピークの半値幅(回折角 2θ)は、特定X線としてCuK α 線を用いると共に挿引速度を $1^\circ/min$ とした場合において、 1° 以上であることが好ましい。リチウム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が含まれている相を含んでいる場合もある。

40

【0112】

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線回折チャートと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において回折ピーク的位置が変化すれば、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 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ 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含んでおり、主に、炭素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。

【0113】

SnCoC含有材料では、構成元素である炭素のうちの少なくとも一部が他の構成元素

50

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。スズなどの凝集または結晶化が抑制されるからである。元素の結合状態に関しては、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線またはMg-K線などが用いられる。炭素のうち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、炭素の1s軌道(C1s)の合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる。なお、金原子の4f軌道(Au4f)のピークは、84.0 eV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284.8 eVとして、そのピークをエネルギー基準とする。XPS測定において、C1sのピークの波形は、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。このため、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的位置をエネルギー基準(284.8 eV)とする。

10

【0114】

このSnCoC含有材料は、構成元素がスズ、コバルトおよび炭素だけである材料(SnCoC)に限られない。このSnCoC含有材料は、例えば、スズ、コバルトおよび炭素に加えて、さらにケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン、ガリウムおよびビスマスなどのうちのいずれか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。

20

【0115】

SnCoC含有材料の他、スズとコバルトと鉄と炭素と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、鉄の含有量を少なめに設定する場合は、炭素の含有量が9.9質量%~29.7質量%、鉄の含有量が0.3質量%~5.9質量%、スズおよびコバルトの含有量の割合($Co / (Sn + Co)$)が30質量%~70質量%である。また、鉄の含有量を多めに設定する場合は、炭素の含有量が11.9質量%~29.7質量%、スズ、コバルトおよび鉄の含有量の割合($(Co + Fe) / (Sn + Co + Fe)$)が26.4質量%~48.5質量%、コバルトおよび鉄の含有量の割合($Co / (Co + Fe)$)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SnCoC含有材料の物性と同様である。

30

【0116】

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、ポリアニンおよびポリピロールなどである。

【0117】

中でも、負極材料は、以下の理由により、炭素材料および金属系材料の双方を含んでいることが好ましい。

【0118】

金属系材料、特に、ケイ素およびスズのうちの一方または双方を構成元素として含む材料は、理論容量が高いという利点を有する反面、充放電時において激しく膨張収縮しやすいという懸念点を有する。一方、炭素材料は、理論容量が低いという懸念点を有する反面、充放電時において膨張収縮しにくいという利点を有する。よって、炭素材料および金属系材料の双方を用いることで、高い理論容量(言い替えれば電池容量)を得つつ、充放電時の膨張収縮が抑制される。

40

【0119】

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)などのうちのいずれか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、

50

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、有機溶剤など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。

【0120】

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にリチウムが意図せずに析出することを防止するために、リチウムを吸蔵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い。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。

10

【0121】

[セパレータ]

セパレータ23は、例えば、図2に示したように、正極21と負極22との間に配置されている。このセパレータ23は、正極21と負極22とを隔離すると共に、両極の接触到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。

20

【0122】

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のうちのいずれか1種類または2種類以上であり、2種類以上の多孔質膜の積層膜でもよい。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。

【0123】

特に、セパレータ23は、例えば、上記した多孔質膜(基材層)と、その基材層の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでもよい。正極21および負極22のそれぞれ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。

30

【0124】

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、有機溶剤などに高分子材料が溶解された溶液を基材層に塗布したのち、その基材層を乾燥させる。なお、溶液中に基材層を浸漬させたのち、その基材層を乾燥させてもよい。

【0125】

[電解液]

電解液は、例えば、溶媒のうちのいずれか1種類または2種類以上と、電解質塩のうちのいずれか1種類または2種類以上とを含んでいる。ただし、電解液は、さらに、添加剤などの他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでもよい。

40

【0126】

溶媒は、例えば、非水溶媒(有機溶剤)などの溶媒のうちのいずれか1種類または2種類以上である。非水溶媒を含む電解液は、いわゆる非水電解液である。

【0127】

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(モノニトリル)などである。優れた電池容量、サイクル特性およ

50

び保存特性などが得られるからである。

【0128】

環状炭酸エステルの具体例は、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る。鎖状炭酸エステルの具体例は、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。ラクトンの具体例は、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンなどである。鎖状カルボン酸エステルの具体例は、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、プロピオン酸プロピル、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。ニトリルの具体例は、アセトニトリル、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。

10

【0129】

この他、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-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、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。同様の利点を得られるからである。

【0130】

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などのうちのいずれか1種類または2種類以上が好ましい。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1 mPa·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。

20

【0131】

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、スルホン酸エステル、酸無水物、ジシアノ化合物（ジニトリル）およびジイソシアネート化合物などのうちのいずれか1種類または2種類以上でもよい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。

30

【0132】

不飽和環状炭酸エステルは、1または2以上の不飽和結合（炭素間二重結合）を含む環状炭酸エステルである。この不飽和環状炭酸エステルの具体例は、炭酸ビニレン（1,3-ジオキソール-2-オン）、炭酸ビニルエチレン（4-ビニル-1,3-ジオキサラン-2-オン）および炭酸メチレンエチレン（4-メチレン-1,3-ジオキサラン-2-オン）などである。この他、不飽和環状炭酸エステルは、ベンゼン環を有する炭酸カテコール（カテコールカーボネート）などでもよい。溶媒中における不飽和環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%～10重量%である。

【0133】

ハロゲン化炭酸エステルは、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。このハロゲン化炭酸エステルの具体例は、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、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。溶媒中におけるハロゲン化炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%～50重量%である。

40

【0134】

スルホン酸エステルの具体例は、1,3-プロパンスルトンおよび1,3-プロペンスルトンなどのスルトンである。溶媒中におけるスルホン酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。

【0135】

50

酸無水物は、例えば、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物およびカルボン酸スルホン酸無水物などである。カルボン酸無水物の具体例は、無水コハク酸、無水グルタル酸および無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物の具体例は、無水エタンジスルホン酸および無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物の具体例は、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸および無水スルホ酪酸などである。溶媒中における酸無水物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。

【0136】

ジシアノ化合物の具体例は、スクシノニトリル($\text{NC}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CN}$)、グルタロニトリル($\text{NC}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CN}$)、アジポニトリル($\text{NC}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CN}$)およびフタロニトリル($\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$)などである。溶媒中におけるジシアノ化合物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。ジシアノ化合物の具体例は、

10

【0137】

ジイソシアネート化合物の具体例は、 $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{NCO}$ などである。溶媒中におけるジイソシアネート化合物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。

【0138】

電解質塩は、例えば、リチウム塩などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。ただし、電解質塩は、例えば、リチウム塩以外の塩を含んでもよい。このリチウム塩以外の塩とは、例えば、リチウム以外の軽金属の塩などである。

20

【0139】

リチウム塩は、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF_6)、テトラフェニルホウ酸リチウム($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)、メタンスルホン酸リチウム(LiCH_3SO_3)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、テトラクロロアルミン酸リチウム(LiAlCl_4)、六フッ化ケイ酸二リチウム(Li_2SiF_6)、塩化リチウム(LiCl)、臭化リチウム(LiBr)およびビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)などである。

【0140】

中でも、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムのうちのいずれか1種類または2種類以上が好ましく、六フッ化リン酸リチウムがより好ましい。内部抵抗が低下するからである。

30

【0141】

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0.3mol/kg～3.0mol/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。

【0142】

添加剤は、例えば、ジフルオロリン酸リチウム(LiPF_2O_2)およびフルオロリン酸リチウム(Li_2PFO_3)などのリンフッ素含有塩のうちのいずれか1種類または2種類以上である。電解液中におけるリンフッ素含有塩の含有量は、特に限定されない。

40

【0143】

[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。

【0144】

充電時には、正極21からリチウムイオンが放出されると共に、そのリチウムイオンが電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電時には、負極22からリチウムイオンが放出されると共に、そのリチウムイオンが電解液を介して正極21に吸蔵される。

【0145】

[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。

50

【 0 1 4 6 】

正極 2 1 を作製する場合には、最初に、上記した本技術の活物質を含む正極活物質と、必要に応じて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 2 1 A の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させて、正極活物質層 2 1 B を形成する。続いて、必要に応じて正極活物質層 2 1 B を加熱しながら、ロールプレス機などを用いて正極活物質層 2 1 B を圧縮成型する。この場合には、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

【 0 1 4 7 】

負極 2 2 を作製する場合には、上記した正極 2 1 と同様の手順により、負極集電体 2 2 A に負極活物質層 2 2 B を形成する。具体的には、負極活物質と、必要に応じて負正極結着剤および負極導電剤などを混合して、負極合剤としたのち、有機溶剤などに負極合剤を分散させて、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 2 2 A の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させて、負極活物質層 2 2 B を形成する。最後に、ロールプレス機などを用いて負極活物質層 2 2 B を圧縮成型する。

10

【 0 1 4 8 】

電解液を調製する場合には、溶媒に電解質塩を溶解させる。

【 0 1 4 9 】

二次電池を組み立てる場合には、溶接法などを用いて正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を取り付け。続いて、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 と負極 2 2 とを積層したのち、その正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 を巻回させて、巻回電極体 2 0 を形成する。続いて、巻回電極体 2 0 の巻回中心にセンターピン 2 4 を挿入する。

20

【 0 1 5 0 】

続いて、一对の絶縁板 1 2 , 1 3 で巻回電極体 2 0 を挟みながら、その巻回電極体 2 0 を電池缶 1 1 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 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に取り付けると共に、溶接法などを用いて負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に取り付け。続いて、電池缶 1 1 の内部に電解液を注入して、その電解液を巻回電極体 2 0 に含浸させる。最後に、ガスケット 1 7 を介して電池缶 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 をかしめる。これにより、円筒型の二次電池が完成する。

30

【 0 1 5 1 】

[二次電池の作用および効果]

この二次電池によれば、正極 2 1 が正極活物質として本技術の活物質を含んでいるので、上記したように、充放電を繰り返した後において熱安定性が向上する。詳細には、充放電を繰り返した後において、正極 2 1 の劣化が誘発されると共に、負極 2 2 ではリチウム金属の析出が抑制される。これにより、充放電を繰り返した後の異常発生時（加熱時）において、二次電池の温度が過度に上昇しにくくなる。よって、異常発生時において高耐性が得られるため、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、本技術の活物質と同様である。

40

【 0 1 5 2 】

< 2 - 2 . リチウムイオン二次電池（ラミネートフィルム型） >

図 3 は、他の二次電池の斜視構成を表していると共に、図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 3 0 の I V - I V 線に沿った断面を表している。なお、図 3 では、巻回電極体 3 0 と外装部材 4 0 とを離間させた状態を示している。

【 0 1 5 3 】

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。

【 0 1 5 4 】

[二次電池の全体構成]

50

この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型の電池構造を有するリチウムイオン二次電池であり、例えば、図3に示したように、フィルム状の外装部材40の内部に、電池素子である巻回電極体30が収納されている。巻回電極体30では、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とが積層されたのち、その正極33、負極34、セパレータ35および電解質層36が巻回されている。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。

【0155】

正極リード31および負極リード32のそれぞれは、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(A1)などの導電性材料のうちのいずれか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(Cu)、ニッケル(Ni)およびステンレスなどの導電性材料のうちのいずれか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である。

10

【0156】

外装部材40は、例えば、図3に示した矢印Rの方向に折り畳み可能な1枚のフィルムであり、その外装部材40の一部には、巻回電極体30を収納するための窪みが設けられている。この外装部材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。二次電池の製造工程では、融着層同士が巻回電極体30を介して対向するように外装部材40が折り畳まれたのち、その融着層の外周縁部同士が融着される。ただし、外装部材40は、2枚のラミネートフィルムが接着剤などを介して貼り合わされたものでもよい。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うちのいずれか1種類または2種類以上のフィルムである。金属層は、例えば、アルミニウム箔などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。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うちのいずれか1種類または2種類以上のフィルムである。

20

【0157】

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。

30

【0158】

外装部材40と正極リード31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。また、外装部材40と負極リード32の間には、例えば、上記した密着フィルム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の双方に対して密着性を有する材料により形成されている。この密着性を有する材料は、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のうちのいずれか1種類または2種類以上である。

40

【0159】

[正極、負極およびセパレータ]

正極33は、例えば、正極集電体33Aおよび正極活物質層33Bを含んでいると共に、負極34は、例えば、負極集電体34Aおよび負極活物質層34Bを含んでいる。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のそれぞれの構成は、例えば、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のそれぞれの構成と同様である。すなわち、正極33は、正極活物質として、上記した本技術の活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。セパレータ35の構成は、例えば、セパレータ23の構成と同様である。

【0160】

電解質層36は、電解液と、高分子化合物とを含んでいる。この電解液の構成は、例え

50

ば、円筒型の二次電池における電解液の構成と同様である。ここで説明する電解質層 3 6 は、いわゆるゲル状の電解質であり、高分子化合物により電解液が保持されている。高いイオン伝導率（例えば、室温で 1 mS / 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。なお、電解質層 3 6 は、さらに、添加剤などの他の材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。

【0161】

高分子化合物は、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のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。この他、高分子化合物は、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、単独重合体としては、ポリフッ化ビニリデンが好ましいと共に、共重合体としては、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が好ましい。電気化学的に安定だからである。

10

【0162】

ゲル状の電解質である電解質層 3 6 において、電解液に含まれる溶媒とは、液状の材料だけでなく、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非水溶媒に含まれる。

20

【0163】

なお、ゲル状の電解質層 3 6 に代えて、電解液をそのまま用いてもよい。この場合には、電解液が巻回電極体 3 0 に含浸される。

【0164】

[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。

【0165】

充電時には、正極 3 3 からリチウムイオンが放出されると共に、そのリチウムイオンが電解質層 3 6 を介して負極 3 4 に吸蔵される。一方、放電時には、負極 3 4 からリチウムイオンが放出されると共に、そのリチウムイオンが電解質層 3 6 を介して正極 3 3 に吸蔵される。

30

【0166】

[二次電池の製造方法]

ゲル状の電解質層 3 6 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。

【0167】

第 1 手順では、正極 2 1 および負極 2 2 と同様の作製手順により、正極 3 3 および負極 3 4 を作製する。すなわち、正極 3 3 を作製する場合には、正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B を形成すると共に、負極 3 4 を作製する場合には、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。続いて、電解液と、高分子化合物と、有機溶剤などとを混合して、前駆溶液を調製する。続いて、正極 3 3 および負極 3 4 のそれぞれに前駆溶液を塗布したのち、その前駆溶液を乾燥させて、ゲル状の電解質層 3 6 を形成する。続いて、溶接法などを用いて正極集電体 3 3 A に正極リード 3 1 を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体 3 4 A に負極リード 3 2 を取り付け。続いて、セパレータ 3 5 を介して正極 3 3 と負極 3 4 とを積層したのち、その正極 3 3、負極 3 4 およびセパレータ 3 5 を巻回させて、巻回電極体 3 0 を形成する。続いて、巻回電極体 3 0 の最外周部に、保護テープ 3 7 を貼り付ける。続いて、巻回電極体 3 0 を挟むように外装部材 4 0 を折り畳んだのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 の外周縁部同士を接着させて、その外装部材 4 0 の内部に巻回電極体 3 0 を封入する。この場合には、正極リード 3 1 と外

40

50

装部材 40 との間に密着フィルム 41 を挿入すると共に、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。

【0168】

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、その巻回体の最外周部に保護テープ 37 を貼り付ける。続いて、巻回電極体 30 を挟むように外装部材 40 を折り畳んだのち、熱融着法などを用いて外装部材 40 のうちの一边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、必要に応じて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、高分子化合物により電解液が保持されるため、ゲル状の電解質層 36 が形成される。

10

【0169】

第3手順では、高分子化合物層が形成されたセパレータ 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。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、高分子化合物層を介してセパレータ 35 を正極 33 に密着させると共に、高分子化合物層を介してセパレータ 35 を負極 34 に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物層のそれぞれに含浸すると共に、その高分子化合物層のそれぞれがゲル化するため、電解質層 36 が形成される。

20

【0170】

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手順と比較して、非水溶媒およびモノマー（高分子化合物の原料）などが電解質層 36 中にほとんど残存しないため、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 のそれぞれと電解質層 36 とが十分に密着する。

【0171】

[二次電池の作用および効果]

この二次電池によれば、正極 33 が正極活物質として本技術の活物質を含んでいるので、上記した円筒型の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、円筒型の二次電池と同様である。

30

【0172】

<2-3. 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 の容量が得られる円筒型の二次電池（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 22 B 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

【0173】

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。負極活物質層 22 B 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しておらず、充電時に析出したリチウム金属により形成されてもよい。また、負極活物質層 22 B を集電体として利用することで、負極集電体 22 A を省略してもよい。

【0174】

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ると共に、そのリチウムイオンが電解液を介して負極集電体 22 A 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 22 B からリチウ

50

ム金属がリチウムイオンとなって電解液中に溶出すると共に、そのリチウムイオンが電解液を介して正極 2 1 に吸蔵される。

【0175】

この円筒型のリチウム金属二次電池によれば、正極 2 1 が正極活物質として本技術の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。

【0176】

なお、ここで説明したリチウム金属二次電池の構成は、円筒型の二次電池に限らず、ラミネートフィルム型の二次電池に適用されてもよい。この場合においても、同様の効果を得ることができる。

【0177】

< 3 . 二次電池の用途 >

次に、上記した二次電池の適用例に関して説明する。

【0178】

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。

【0179】

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ー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。

【0180】

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、有効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。

【0181】

ここで、二次電池のいくつかの適用例に関し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、その構成は、適宜変更可能である。

【0182】

< 3 - 1 . 電池パック（単電池） >

図 5 は、単電池を用いた電池パックの斜視構成を表していると共に、図 6 は、図 5 に示した電池パックのブロック構成を表している。なお、図 5 では、電池パックが分解された状態を示している。

10

20

30

40

50

【0183】

ここで説明する電池パックは、本技術の1つの二次電池を用いた簡易型の電池パック（いわゆるソフトパック）であり、例えば、スマートフォンに代表される電子機器などに搭載される。この電池パックは、例えば、図5に示したように、ラミネートフィルム型の二次電池である電源111と、その電源111に接続される回路基板116とを備えている。この電源111には、正極リード112および負極リード113が取り付けられている。

【0184】

電源111の両側面には、一对の粘着テープ118, 119が貼り付けられている。回路基板116には、保護回路（PCM: Protection・Circuit・Module）が形成されている。この回路基板116は、タブ114を介して正極112に接続されていると共に、タブ115を介して負極リード113に接続されている。また、回路基板116は、外部接続用のコネクタ付きリード線117に接続されている。なお、回路基板116が電源111に接続された状態において、その回路基板116は、ラベル120および絶縁シート121により上下から保護されている。このラベル120が貼り付けられることで、回路基板116および絶縁シート121などは固定されている。

10

【0185】

また、電池パックは、例えば、図6に示しているように、電源111と、回路基板116とを備えている。回路基板116は、例えば、制御部121と、スイッチ部122と、PTC123と、温度検出部124とを備えている。電源111は、正極端子125および負極端子127を介して外部と接続可能であるため、その電源111は、正極端子125および負極端子127を介して充電される。温度検出部124は、温度検出端子（いわゆるT端子）126を用いて温度を検出可能である。

20

【0186】

制御部121は、電池パック全体の動作（電源111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（CPU）およびメモリなどを含んでいる。

【0187】

この制御部121は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達すると、スイッチ部122を切断させることで、電源111の電流経路に充電電流が流れないようにする。また、制御部121は、例えば、充電時において大電流が流れると、スイッチ部122を切断させて、充電電流を遮断する。

30

【0188】

この他、制御部121は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達すると、スイッチ部122を切断させることで、電源111の電流経路に放電電流が流れないようにする。また、制御部121は、例えば、放電時において大電流が流れると、スイッチ部122を切断させて、放電電流を遮断する。

【0189】

なお、二次電池の過充電検出電圧は、例えば、 $4.20V \pm 0.05V$ であると共に、過放電検出電圧は、例えば、 $2.4V \pm 0.1V$ である。

【0190】

スイッチ部122は、制御部121の指示に応じて、電源111の使用状態（電源111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122は、例えば、充電制御スイッチおよび放電制御スイッチなどを含んでいる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチのそれぞれは、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（MOSFET）などの半導体スイッチである。なお、充電電流は、例えば、スイッチ部122のON抵抗に基づいて検出される。

40

【0191】

温度検出部124は、電源111の温度を測定して、その測定結果を制御部121に出力するものであり、例えば、サーミスタなどの温度検出素子を含んでいる。なお、温度検出部124による測定結果は、異常発熱時において制御部121が充電制御を行う場合

50

や、制御部 1 2 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。

【 0 1 9 2 】

なお、回路基板 1 1 6 は、P T C 1 2 3 を備えていなくてもよい。この場合には、別途、回路基板 1 1 6 に P T C 素子が付設されていてもよい。

【 0 1 9 3 】

< 3 - 2 . 電池パック (組電池) >

図 7 は、組電池を用いた電池パックのブロック構成を表している。この電池パックは、例えば、筐体 6 0 の内部に、制御部 6 1 と、電源 6 2 と、スイッチ部 6 3 と、電流測定部 6 4 と、温度検出部 6 5 と、電圧検出部 6 6 と、スイッチ制御部 6 7 と、メモリ 6 8 と、温度検出素子 6 9 と、電流検出抵抗 7 0 と、正極端子 7 1 および負極端子 7 2 とを備えている。この筐体 6 0 は、例えば、プラスチック材料などにより形成されている。

10

【 0 1 9 4 】

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、C P U などを含んでいる。電源 6 2 は、本技術の 1 または 2 以上の二次電池を含んでいる。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 9 5 】

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。

20

【 0 1 9 6 】

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。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。

30

【 0 1 9 7 】

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 9 8 】

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) を切断して、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。

40

【 0 1 9 9 】

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) を切断して、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。

【 0 2 0 0 】

なお、二次電池では、例えば、過充電検出電圧は $4.20\text{V} \pm 0.05\text{V}$ であり、過放電検出電圧は $2.4\text{V} \pm 0.1\text{V}$ である。

50

【0201】

メモリ68は、例えば、不揮発性メモリであるEEPROMなどである。このメモリ68には、例えば、制御部61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68に二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部61が残容量などの情報を把握可能になる。

【0202】

温度検出素子69は、電源62の温度を測定すると共にその測定結果を制御部61に出力するものであり、例えば、サーミスタなどである。

【0203】

正極端子71および負極端子72は、電池パックを用いて稼働される外部機器（例えば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62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。

【0204】

< 3 - 3 . 電動車両 >

図8は、電動車両の一例であるハイブリッド自動車のブロック構成を表している。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。

【0205】

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。

【0206】

なお、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。

【0207】

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、本技術の1または2以上の二次電池を含んでいる。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の回転数を制御すると共に、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。

【0208】

なお、電動車両がハイブリッド自動車である場合に関して説明したが、その電動車両は

10

20

30

40

50

、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。

【0209】

< 3 - 4 . 電力貯蔵システム >

図 9 は、電力貯蔵システムのブロック構成を表している。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。

【0210】

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 に接続可能である。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 を介して接続されていると共に、スマートメータ 92 およびパワーハブ 93 を介して外部の集中型電力系統 97 に接続可能である。

10

【0211】

なお、電気機器 94 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 95 は、例えば、太陽光発電機および風力発電機などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。電動車両 96 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うちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。集中型電力系統 97 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うちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。

20

【0212】

制御部 90 は、電力貯蔵システム全体の動作（電源 91 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 91 は、本技術の 1 または 2 以上の二次電池を含んでいる。スマートメータ 92 は、例えば、電力需要側の家屋 89 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である。これに伴い、スマートメータ 92 は、例えば、外部と通信しながら、家屋 89 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。

【0213】

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 97 からスマートメータ 92 およびパワーハブ 93 を介して電源 91 に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機 95 からパワーハブ 93 を介して電源 91 に電力が蓄積される。この電源 91 に蓄積された電力は、制御部 91 の指示に応じて電気機器 94 および電動車両 96 に供給されるため、その電気機器 94 が稼働可能になると共に、電動車両 96 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 91 を用いて、家屋 89 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。

30

【0214】

電源 91 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 97 から電源 91 に電力を蓄積しておき、その電源 91 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。

40

【0215】

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。

【0216】

< 3 - 5 . 電動工具 >

図 10 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 98 の内部に、制御部 99 と、電源 100 とを備えている。この工具本体 98 には、例えば、可動部であるドリル部 101 が稼働（回転）可能に取り付けられている。

【0217】

50

制御部 99 は、電動工具全体の動作（電源 100 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 100 は、本技術の 1 または 2 以上の二次電池を含んでいる。この制御部 99 は、動作スイッチの操作に応じて、電源 100 からドリル部 101 に電力を供給する。

【実施例】

【0218】

本技術の具体的な実施例に関して、詳細に説明する。

【0219】

（実験例 1 - 1 ~ 1 - 12）

以下の手順により、図 1 および図 2 に示した円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。なお、以下では、記載表現を簡略化するために、第 1 リチウム化合物を「第 1 Li 化合物」と表記していると共に、第 2 リチウム化合物を「第 2 Li 化合物」と表記している。

10

【0220】

正極 21 を作製する場合には、最初に、主相および副相を含む正極活物質 91 質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）6 質量部と、正極導電剤（黒鉛）3 質量部とを混合して、正極合剤とした。主相（第 1 Li 化合物）の組成、副相（第 2 Li 化合物）の組成、割合 IP および平均価数 V は、表 1 に示した通りである。なお、組成の特定方法および割合 IP などの算出方法は、上記した通りである。続いて、正極合剤を有機溶剤（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。続いて、コーティング装置を用いて帯状の正極集電体 21A（15 μm 厚のアルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させて、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。

20

【0221】

主相および副相を含む正極活物質の製造手順は、以下の通りである（実験例 1 - 2 ~ 1 - 10）。

【0222】

最初に、ニッケル化合物（NiSO₄）と追加金属化合物（CoSO₄）とを混合した。この場合には、ニッケルとコバルトとのモル比がニッケル：コバルト = 0.8 : 0.15 となるように混合比を調整した。続いて、混合物に脱イオン水を加えて、ニッケル・コバルト水溶液を調製した。続いて、アルゴンガスの雰囲気中において、ニッケル・コバルト水溶液にアンモニア水を少量ずつ滴下した。この場合には、温度 = 40 ~ 60、pH = 11 ~ 13 とした。これにより、沈殿物であるニッケル・コバルト水酸化物（Ni_{0.8}Co_{0.15}(OH)₂）が得られた。

30

【0223】

続いて、ニッケル・コバルト水酸化物に脱イオン水を加えて、ニッケル・コバルト水酸化物水溶液を調製した。続いて、ニッケル・コバルト水酸化物水溶液にアルミニウム化合物（NaAlO₂）を加えた。この場合には、アルミニウムとニッケル、コバルトおよびアルミニウムとのモル比がアルミニウム：（ニッケル + コバルト + アルミニウム） = 0.05 : 1 となるように混合比を調整した。また、硫酸（H₂SO₄）を用いて pH = 9 ~ 9.5 とした。特に、ニッケル・コバルト水酸化物水溶液にアルミニウム化合物の全量を一気に加えたのち、そのニッケル・コバルト水溶液を攪拌した。これにより、沈殿混合物として、ニッケル・コバルト水酸化物と水酸化アルミニウムとの混合物（Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)₂）が得られた。

40

【0224】

続いて、沈殿混合物にリチウム化合物（LiOH）を加えて、リチウム混合物を得た。この場合には、リチウムとニッケル、コバルトおよびアルミニウムとのモル比がリチウム：（ニッケル + コバルト + アルミニウム） = 1 : 1 となるように混合比を調整した。続いて、ミキサにリチウム混合物を投入したのち、アルゴンガスの雰囲気中においてミキサを用いてリチウム混合物を十分に混合すると共に造粒して、活物質前駆体を得た。

50

【0225】

最後に、酸素雰囲気中において活物質前駆体を焼成して、主相および副相を含む正極活物質を得た。この場合には、焼成温度 = 700 とした。

【0226】

この主相および副相を含む正極活物質を製造する場合には、ニッケル・コバルト水溶液の攪拌時間などの条件を変更することで、第1Li化合物の組成、すなわち式(1)に示したeの値を変化させた。このeの値は、第1Li化合物の結晶構造中における結晶欠損(酸素原子の欠陥)の量を表している。

【0227】

なお、比較のために、結晶構造中に結晶欠損が生じていない第1Li化合物(LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)を製造して、その第1Li化合物を正極活物質として用いた(実験例1-1)。この場合には、ニッケル・コバルト水酸化物水溶液にアルミニウム化合物の全量を一気に加えずに、ニッケル・コバルト水酸化物水溶液にアルミニウム化合物を少量ずつ滴下した。この正極活物質は、主相(第1Li化合物)だけを含んでおり、副相(第2Li化合物)を含んでいない。

10

【0228】

また、比較のために、上記した手順により、結晶構造中に結晶欠損が生じていない第1Li化合物(LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)を製造したのち、その第1Li化合物に添加物(LiAlO₂またはLi₅AlO₄)を加えて、正極活物質とした(実験例1-11, 1-12)。この正極活物質は、第1Li化合物と添加物との混合物であるため、副相を含んでいない。

20

【0229】

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(N-メチル-2-ピロリドン)に分散させて、負極合剤スラリーとした。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塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させて、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。

30

【0230】

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(LiPF₆)を溶解させた。この場合には、溶媒の混合比(重量比)を炭酸エチレン: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。

【0231】

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厚の微多孔性ポリエチレンフィルム)を介して正極21と負極22とを積層させてから巻回させたのち、粘着テープで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を挿入したのち、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の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接した。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、その電解液を巻回電極体20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をかした。これにより、二次電池が完成した。

40

【0232】

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の厚さを調整した。

【0233】

二次電池の電池特性としてサイクル特性および加熱特性を調べたところ、表1に示した

50

結果が得られた。

【0234】

サイクル特性を調べる場合には、最初に、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。続いて、同環境中において二次電池を1サイクル充放電させて、2サイクル目の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100サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させて、100サイクル目の放電容量を測定した。この測定結果から、容量維持率（%）＝（100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。

【0235】

充電時には、1Cの電流で電圧が4.2Vに到達するまで充電したのち、4.2Vの電圧で電流が100mAに到達するまで充電した。放電時には、5Cの電流で電圧が2Vに到達するまで放電した。「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ると共に、「5C」とは、電池容量を0.2時間で放電しきる電流値である。

【0236】

加熱特性を調べる場合には、最初に、意図的に二次電池を劣化させるために、低温環境中（10）において容量維持率が30%に到達するまで二次電池を繰り返して充放電させたのち、その二次電池を再び充電させた。充放電条件は、サイクル特性を調べた場合と同様にした。続いて、充電状態の二次電池を高温環境中（120）に保存（1時間）したのち、その二次電池が破裂していないかどうかを目視で確認した。二次電池が破裂していない場合には、環境温度を5℃ずつ上昇させながら、同様の手順により保存および判定を繰り返した。この結果、二次電池が破裂しなかった環境温度（ ）の最高値を限界温度（ ）とした。

【0237】

【表1】

実験例	正極活物質			割合 IP (%)	平均 価数 V	容量 維持率 (%)	限界 温度 (°C)
	主相 (第1Li化合物)	副相 (第2Li化合物)	添加物				
1-1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	—	—	0	3	96	120
1-2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.98}$	$\text{LiAlO}_2 + \text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.0003	2.96	95.3	125
1-3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.97}$	$\text{LiAlO}_2 + \text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.0005	2.94	94.7	125
1-4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.95}$	$\text{LiAlO}_2 + \text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.001	2.9	94	130
1-5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.925}$	$\text{LiAlO}_2 + \text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.25	2.85	93.2	135
1-6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.875}$	$\text{LiAlO}_2 + \text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.5	2.75	91.5	140
1-7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.8}$	$\text{LiAlO}_2 + \text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.75	2.6	91.5	145
1-8	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.75}$	$\text{LiAlO}_2 + \text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	1	2.5	90	150
1-9	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.735}$	$\text{LiAlO}_2 + \text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	1.005	2.47	88.5	155
1-10	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.61}$	$\text{LiAlO}_2 + \text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	1.5	2.22	86.3	155
1-11	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	—	LiAlO_2	0.5	3	97	120
1-12	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	—	Li_5AlO_4	0.5	3	96.9	120

【0238】

正極活物質が主相（第1Li化合物）と共に副相（第2Li化合物）を含んでいる場合（実験例1-2～1-10）には、正極活物質が主相（第1Li化合物）だけを含んでいる場合（実験例1-1）と比較して、限界温度が著しく上昇した。

【0239】

しかも、正極活物質が主相および副相を含んでいる場合には、第 1 L i 化合物の組成に関する条件（式（1）中における e の値）が $0 < e \leq 1.98$ を満たしていると、高い容量維持率も得られた。この場合には、特に、 $1.61 \leq e \leq 1.98$ を満たしていると、より高い容量維持率が得られると共に、 $1.75 \leq e \leq 1.98$ を満たしていると、さらに高い容量維持率が得られた。

【0240】

なお、正極活物質が添加物を含んでいる場合（実験例 1 - 11, 1 - 12）には、高い容量維持率は得られたが、限界温度は低いままであった。

【0241】

ここで、図 11 は、XRD 法を用いた正極活物質の分析結果（XRD パターン）を表している。図 11 において、破線は実験例 1 - 1 の XRD パターンであると共に、実線は実験例 1 - 4 の XRD パターンである。

10

【0242】

第 1 L i 化合物において結晶欠損が生じていない場合（実験例 1 - 1）には、正極活物質は、主相を含んでいるが、副相を含んでいない。このため、図 11（破線）に示したように、XRD パターン中において、主相の（003）面に起因するピーク P5 は検出されたが、副相に起因するピークは検出されなかった。

【0243】

これに対して、第 1 L i 化合物において結晶欠損が生じている場合（実験例 1 - 4）には、正極活物質は、主相と共に副相を含んでいる。このため、図 11（実線）に示したように、XRD パターン中において、主相の（003）面に起因するピーク P1 が検出されと共に、副相に起因するピーク P2 ~ P4 が検出された。ピーク P2 は、 LiAlO_2 に起因するピークであると共に、ピーク P3, P4 は、 Li_5AlO_4 に起因するピークである。

20

【0244】

（実験例 2 - 1 ~ 2 - 11, 3 - 1 ~ 3 - 11）

表 2 および表 3 に示したように、主相である第 1 L i 化合物の組成を変更したことを除き、同様の手順により二次電池を作製すると共に電池特性を調べた。

【0245】

表 2 に示した第 1 L i 化合物を含む正極活物質を製造する場合には、新たに追加金属化合物（ MnSO_4 ）を用いると共に、ニッケルとコバルトとマンガンとのモル比がニッケル：コバルト：マンガン = 0.45 : 0.2 : 0.3 となるように混合比を調整した。また、表 3 に示した第 1 L i 化合物を含む正極活物質を製造する場合には、アルミニウム化合物を用いずに新たにマグネシウム化合物（ MnSO_4 ）を用いると共に、ニッケルとコバルトとマグネシウムとのモル比がニッケル：コバルト：マグネシウム = 0.8 : 0.15 : 0.05 となるように混合比を調整した。

30

【0246】

【表 2】

実験例	正極活物質			割合 IP (%)	平均 価数 V	容量 維持率 (%)	限界 温度 (°C)
	主相 (第 1Li 化合物)	副相 (第 2Li 化合物)	添加物				
2-1	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	—	—	0	3	97	125
2-2	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.98}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.0003	2.96	96	130
2-3	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.95}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.001	2.9	95	135
2-4	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.925}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.25	2.85	93	140
2-5	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.875}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.5	2.75	92.5	145
2-6	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.8}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.75	2.6	91.5	150
2-7	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.75}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	1	2.5	91	155
2-8	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.735}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	1.005	2.47	87.5	160
2-9	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.61}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	1.5	2.22	85.9	160
2-10	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	—	LiAlO_2	0.5	3	96.8	120
2-11	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	—	Li_5AlO_4	0.5	3	96.5	120

10

20

【 0 2 4 7 】

【表 3】

実験例	正極活物質			割合 IP (%)	平均 価数 V	容量 維持率 (%)	限界 温度 (°C)
	主相 (第 1Li 化合物)	副相 (第 2Li 化合物)	添加物				
3-1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	—	—	0	3	97.1	125
3-2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.98}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.0003	2.96	95	130
3-3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.95}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.001	2.9	93	130
3-4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.925}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.25	2.85	92.1	135
3-5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.875}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.5	2.75	91	140
3-6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.8}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	0.75	2.6	90.4	145
3-7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.75}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	1	2.5	90	150
3-8	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.735}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	1.005	2.47	87.3	155
3-9	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.61}$	$\text{LiAlO}_2+\text{Li}_5\text{AlO}_4$	—	1.5	2.22	85.1	155
3-10	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	—	LiAlO_2	0.5	3	96.5	120
3-11	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	—	Li_5AlO_4	0.5	3	96.4	120

30

40

【 0 2 4 8 】

第 1 Li 化合物の組成を変更した場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、正極活物質が主相（第 1 Li 化合物）および副相（第 2 Li 化合物）を含んでいる場合には、限界温度が著しく上昇すると共に、第 1 Li 化合物の組成（e の値）によっては高い容量維持率も得られた。

【 0 2 4 9 】

表 1 ~ 表 3 に示した結果から、正極活物質が主相（第 1 Li 化合物）および副相（第 2 Li 化合物）を含んでいると、加熱特性が改善されると共に、場合によってはサイクル特性も改善された。よって、二次電池において優れた電池特性が得られた。

50

【 0 2 5 0 】

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。

【 0 2 5 1 】

例えば、本技術では、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においても同様に適用可能である。また、本技術の二次電池は、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合においても同様に適用可能である。

【 0 2 5 2 】

また、例えば、本技術の二次電池用電解液は、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。

【 0 2 5 3 】

なお、本明細書中に記載された効果はあくまで例示であって限定されるものではなく、また、他の効果があってもよい。

【 0 2 5 4 】

本技術は、以下のような構成を取ることも可能である。

(1)

(A) 主相および副相を含む正極活物質を含有し、(B) 前記主相は、下記の式 (1) で表される第 1 リチウム化合物を含有し、(C) 前記副相は、リチウム (L i) とアルミニウム (A l) と酸素 (O) とを構成元素として含む第 2 リチウム化合物を含有する、正極と、

負極と、

電解液と

を備えた、二次電池。

$L i_a N i_b M_c A l_d O_e \cdots (1)$

(M は、コバルト (C o)、鉄 (F e)、マンガン (M n)、銅 (C u)、亜鉛 (Z n)、クロム (C r)、バナジウム (V)、チタン (T i)、マグネシウム (M g) およびジルコニウム (Z r) のうちの少なくとも 1 種である。 a ~ e は、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 0.2$ 、 $0 < e < 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ および $(b + c + d) < 1$ を満たす。)

(2)

$1.75 < e < 1.98$ を満たす、

上記 (1) に記載の二次電池。

(3)

前記第 2 リチウム化合物は、 $L i A l O_2$ および $L i_5 A l O_4$ のうちの少なくとも一方を含有する、

上記 (1) または (2) に記載の二次電池。

(4)

X 線回折法により、前記主相の (0 0 3) 面に起因する 1 または 2 以上の第 1 ピークと、前記副相に起因する 1 または 2 以上の第 2 ピークとが検出され、

前記第 1 ピークの最大強度 I_1 に対する前記第 2 ピークの最大強度 I_2 の割合 $I P$ ($I P = [I_2 / I_1] \times 100$) は、 $0.001 < I P < 1$ を満たしている、

上記 (1) ないし (3) のいずれかに記載の二次電池。

(5)

前記第 1 リチウム化合物におけるニッケル (N i)、M およびアルミニウム (A l) の平均価数 V は、 $2.5 < V < 2.9$ を満たしている、

上記 (1) ないし (4) のいずれかに記載の二次電池。

(6)

リチウム二次電池である、

10

20

30

40

50

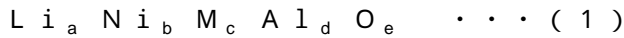
上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の二次電池。

(7)

(A)主相および副相を含む活物質を含有し、

(B)前記主相は、下記の式(1)で表される第1リチウム化合物を含有し、

(C)前記副相は、リチウム(Li)とアルミニウム(Al)と酸素(O)とを構成元素として含む第2リチウム化合物を含有する、
二次電池用電極。



(Mは、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)およびジルコニウム(Zr)のうち少なくとも1種である。a~eは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 0.2$ 、 $0 < e < 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ および $(b + c + d) = 1$ を満たす。)

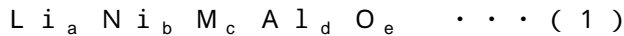
10

(8)

(A)主相および副相を含み、

(B)前記主相は、下記の式(1)で表される第1リチウム化合物を含有し、

(C)前記副相は、リチウム(Li)とアルミニウム(Al)と酸素(O)とを構成元素として含む第2リチウム化合物を含有する、
二次電池用活物質。



(Mは、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)およびジルコニウム(Zr)のうち少なくとも1種である。a~eは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 0.2$ 、 $0 < e < 1.98$ 、 $(c + d) > 0$ および $(b + c + d) = 1$ を満たす。)

20

(9)

上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の二次電池と、

その二次電池の動作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動作を切り換えるスイッチ部とを備えた、電池パック。

30

(10)

上記(1)ないし(6)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、

前記二次電池の動作を制御する制御部と

を備えた、電動車両。

(11)

上記(1)ないし(6)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。

40

(12)

上記(1)ないし(6)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。

(13)

上記(1)ないし(6)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。

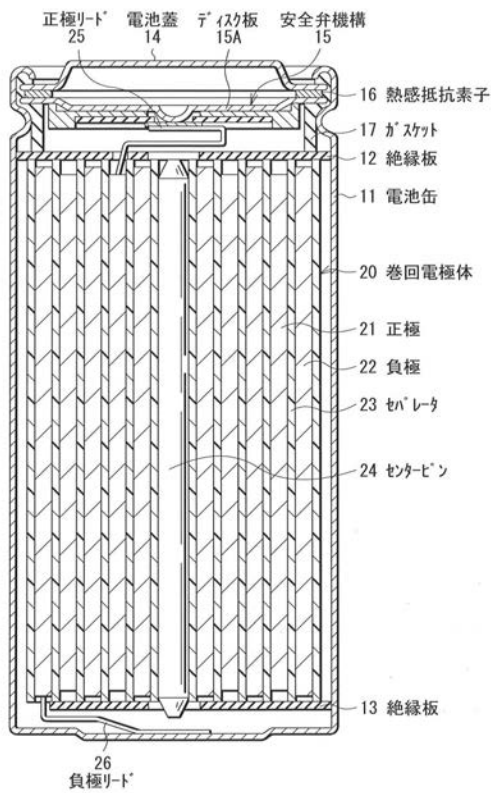
【符号の説明】

【0255】

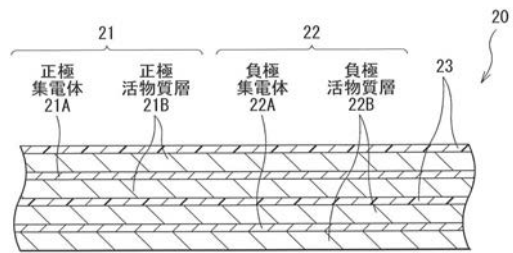
50

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

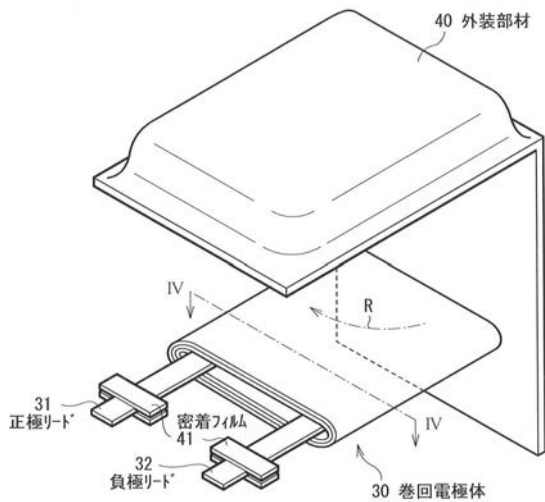
【図1】



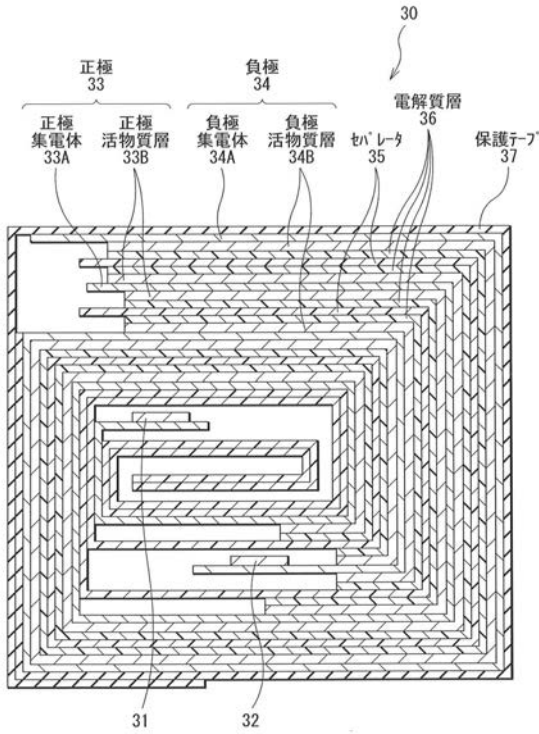
【図2】



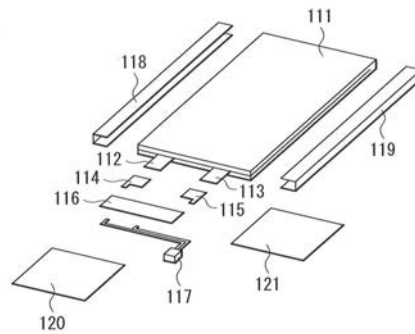
【図3】



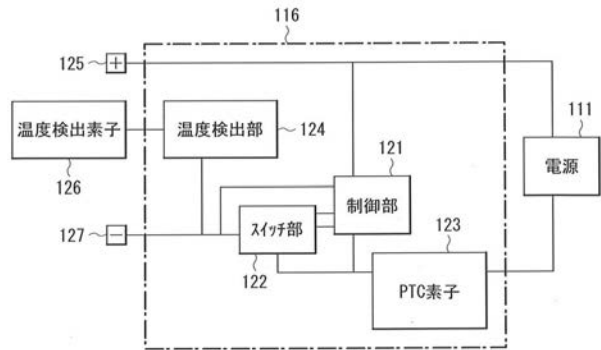
【 図 4 】



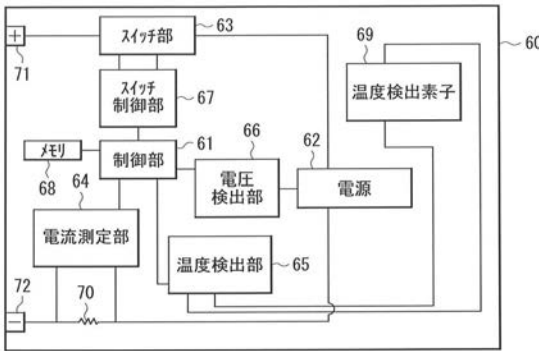
【 図 5 】



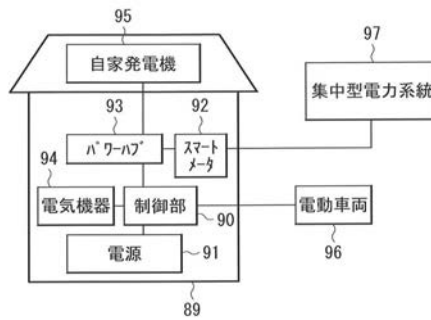
【 図 6 】



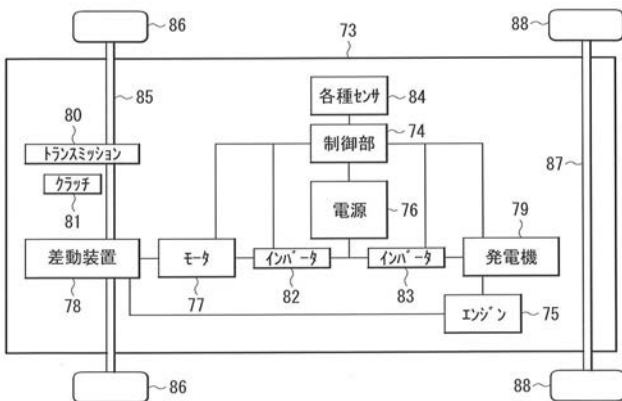
【 図 7 】



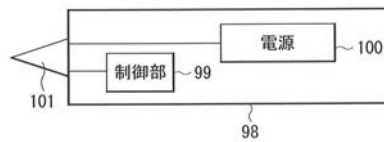
【 図 9 】



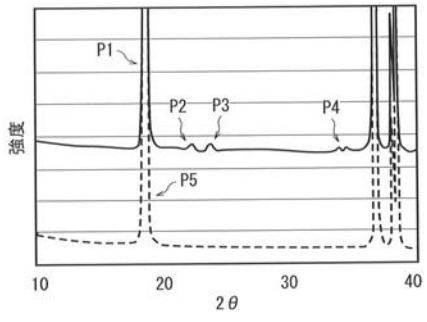
【 図 8 】



【 図 10 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M 4/485 (2010.01)</i>	H 0 1 M	4/36		E
<i>H 0 1 M 2/10 (2006.01)</i>	H 0 1 M	4/485		
	H 0 1 M	2/10		E

(72)発明者 倉塚 真樹

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

Fターム(参考) 5H029 AJ01 AK02 AK03 AK05 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL16
 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ17 HJ02
 5H040 AS01 AS07 AS11 AS19 AT01 AT04 AY08
 5H050 AA01 BA16 BA17 CA02 CA08 CA09 CA11 CA20 CB02 CB07
 CB08 CB09 CB11 CB20 FA19 HA02