

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94139162

※申請日期：94.11.8

※IPC 分類：H01M 4/02, 4/52, 4/58

一、發明名稱：(中文/英文)

(2006.01)

正極及電池

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商新力股份有限公司

SONY CORPORATION

代表人：(中文/英文)

中鉢 良治

CHUBACHI, RYOJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川六丁目七番35號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,

JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 鈴木 浩之

SUZUKI, HIROYUKI

2. 田中 健彦

TANAKA, TAKEHIKO

3. 小西 陽介

KONISHI, YOSUKE

4. 李國華

LI, GUOHUA

5. 水谷 聰

MIZUTANI, SATOSHI

6. 細谷 洋介

HOSOYA, YOSUKE

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

3. 日本 JAPAN

4. 中國大陸 P.R.C.

5. 日本 JAPAN

6. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004年11月08日；特願2004-324147

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種於集電體上設有活性物質層之正極以及使用其之電池。

【先前技術】

近年，隨著攜帶機器之多機能化/高性能化，機器之耗電量亦日益變大，對於成為其電源之電池需要進一步之高容量化。至於對應如此之要求者，例如，可知鋰離子二次電池。該鋰離子二次電池中，作為正極活性物質使用含有鋰(Li)與過渡金屬之複合氧化物。其原因在於可提高電池電壓以及容量。

然而，先前之鋰離子二次電池，若長時間連續充電或於高溫下長期保存，則存有因正極而氧化間隔件，或因集電體劣化而增大正極之電阻，使容量降低之問題。作為解決該等問題之方法，考慮有使用耐氧化性高之間隔件，增加於活性物質層中添加之導電劑之量而抑制正極之電阻增加，或使用防劣化用之添加劑等。

然而，因耐氧化性高之間隔件關閉特性不同，故而擔心電池安全性降低。又，增加導電劑之方法，因填充於電池內之活性物質之量減少，故而電池容量降低，並非較好。進而，使用防劣化劑而加大製造成本。

又，至於先前之技術，因以可於較大溫度範圍內獲得優異之特性為目的，故而亦提出有將活性物質層作為活性物質之比表面積不同之多層構造(例如，參照專利文獻1)。然

而，於長時間連續充電或高溫下長期間保存等之嚴酷條件下難以獲得充分之特性。

[專利文獻1]日本專利特開2003-77482

[發明所欲解決之問題]

本發明為鑒於相關問題點而成者，其目的在於，提供一種可使連續充電特性或高溫保存特性等之電池特性提高之正極以及使用其之電池。

【發明內容】

本發明之正極為於集電體上設有活性物質層者，活性物質層係具有含有不同活性物質之多層構造者。

本發明之電池係具有正極與負極以及電解質者，正極具有集電體與設於該集電體上之活性物質層，活性物質層係具有含有不同活性物質之多層構造者。

[發明之效果]

根據本發明之正極，因具有含有不同活性物質之多層構造，故而例如藉由使用熱穩定性不同之活性物質，可不降低容量等之特性而提高熱穩定性。因此，根據本發明之電池，可長時間連續充電，或於高溫下保存，抑制特性之劣化。

【實施方式】

以下，對本發明之實施形態，參照圖面進行詳細之說明。

圖1係表示本發明一實施形態之正極10構成之圖。正極10具有例如於具有相對之一對面之集電體11上設有活性物

質層 12 之構造。再者，圖 1 中表示於集電體 11 之兩面設有活性物質層 12 之情形，但是亦可僅於單面上設有活性物質層 12。集電體 11，例如，含有鋁(Al)箔、鎳(Ni)箔或不銹鋼箔等之金屬箔。

活性物質層 12，作為活性物質，例如含有可吸收以及放出鋰之正極材料，根據需要亦可含有碳材料之導電材料以及聚偏氟乙烯等之結著劑。作為可吸收以及放出鋰之正極材料，例如，可列舉硫化鈦(TiS_2)，硫化鉬(MoS_2)，鉍化鈮(NbSe_2)或氧化釩(V_2O_5)等之不含鋰之硫屬化合物，或含有鋰之含鋰化合物。

其中，含鋰化合物係可獲得高電壓以及高能量密度者故而較好。作為如此之含鋰化合物，例如，可列舉含有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，或含有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物。其化學式，例如可列舉以 Li_xMIO_2 或 Li_yMIPO_4 所表示者。式中，MI 以及 MII 表示 1 種以上之過渡金屬元素。x 以及 y 之值根據電池之充放電狀態而不同，通常為 $0.05 \leq x \leq 1.10$ ， $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

特別是，作為含有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，較好的是含有鎳、鈷(Co)以及錳(Mn)中之至少 1 種者。其原因在於可獲得更高之電壓。具體而言，可列舉鋰/鎳複合氧化物(Li_xNiO_2)、鋰鈷複合氧化物(Li_xCoO_2)、鋰鎳鈷複合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2 (0 < z < 1)$)、鋰鎳錳鈷複合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-v-w}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{O}_2 (0 < v, 0 < w, v+w < 1)$)、或具有尖晶石型構造之鋰錳複合氧化物(LiMn_2O_4)等。其中，較好的是

含有鎳之複合氧化物。其原因在於可獲得高容量之同時，亦可獲得優異之循環特性。再者，該複合氧化物，除鋰、鎳、鈷以及錳中之至少1種之外，亦可含有其他元素。

又，作為含有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物之具體例，例如，可列舉鋰鐵磷酸化合物(Li_yFePO_4)、或含有鋰與鐵(Fe)與其他元素之磷酸化合物($\text{Li}_y\text{Fe}_{1-u}\text{MIII}_u\text{PO}_4$)。式中，MIII為由鎳、鈷、錳、銅(Cu)、鋅(Zn)、鎂(Mg)、鉻(Cr)、釩(V)、鉬(Mo)、鈦(Ti)、鋁、鈮(Nb)、硼(B)以及鈹(Ga)所組成之群中之至少1種，上述u滿足 $0 < u < 1$ 。

活性物質層12，又，具有第1層12A，其含有設於集電體11側之第1活性物質；與第2層12B，其含有設於其相反表面側之第2活性物質。第1活性物質與第2活性物質具有不同之組成，藉此活性物質層12成為多層構造。例如，作為第2活性物質，較好的是熱穩定性高於第1活性物質者。其原因在於，抑制容量低下之同時可提高表面側之熱穩定性。再者，活性物質之熱穩定性，例如較好的是可藉由熱重量測定之於 400°C 下之重量減少率而判斷，可判斷為減少率越較小者越穩定。

具體的是，作為第1活性物質，較好的是含有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，作為第2活性物質，較好的是含有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物。特別是，作為第1活性物質，較好的是含有鋰與鎳之複合氧化物，作為第2活性物質，較好的是含有鋰與鐵之磷酸化合物。其原因在於，可獲得高容量，同時亦可提高熱穩定性。

再者，第1層12A除第1活性物質以外亦可含有其他活性物質，又，亦可含有複數種第1活性物質。第2層12B亦相同，除第2活性物質以外亦可含有其他活性物質，又，亦可含有複數種第2活性物質。該情形時，第1層12A與第2層12B中可含有相同之活性物質。

又，正極10，如圖2所示之，於集電體11與第1層12A之間，亦可具有含有上述第2活性物質之第2層12C。其原因在於，例如，作為第2活性物質，若使用熱穩定性高於第1活性物質者，則可提高集電體11側之熱穩定性，且可抑制集電體11之劣化。

進而，如圖3所示，亦可同時具有第2層12B與第2層12C。該情形時，第2層12B與第2層12C中使用之第2活性物質之組成，可相同亦可不同。

該正極10，例如，可於混合活性物質與根據需要之導電劑以及結著劑，使之分散於N-甲基-2-吡咯酮等之溶劑中之後，塗布於集電體11上並乾燥溶劑，藉由滾筒壓機等進行壓縮成型形成第1層12A以及第2層12B、12C，藉此進行製造。

正極10，例如，如下述用於二次電池中。

(第1二次電池)

圖4表示本實施形態之使用有正極10之第1二次電池之剖面構成圖。該二次電池，係所謂圓筒型，於幾乎呈中空圓柱狀之電池罐21內部中，具有捲繞電極體30，其介以間隔件32捲繞帶狀負極31與正極10。電池罐21，例如由鍍鎳之

鐵構成，一端部封閉另一端部開口。於電池罐21之內部，以挾持捲繞電極體30之方式，相對捲繞周面垂直地分別配置一對絕緣板22、23。

於電池罐21之開口端部，介以墊圈27密封安裝電池蓋24、設於該電池蓋24內側之安全閥機構25以及熱敏電阻元件(Positive Temperature Coefficient；PTC元件)26，且密閉電池罐21之內部。電池蓋24，例如，藉由與電池罐21相同之材料而構成。安全閥機構25，介以熱敏電阻元件26與電池蓋24電性接續，內部短路或因外部加熱等使電池內壓變為固定以上之情形時圓盤板25A翻轉而切斷電池蓋24與捲繞電極體30之電性接續。熱敏電阻元件26藉由若溫度上升則電阻值增大而限制電流，防止大電流引起異常發熱者。墊圈27，例如，由絕緣材料而構成，其表面塗布有瀝青。

於捲繞電極體30中心例如插入有中心銷33。於捲繞電極體30之正極10處接續含有鋁等之引線34，於負極31處接續含有鎳等之引線35。引線34藉由熔接於安全閥機構25上而與電池蓋24電性接續，引線35熔接於電池罐21上並電性接續。

圖5係擴大表示圖4所示之捲繞電極體30之一部分的圖。負極31，例如，具有於具有一對相對面之集電體31A上設有活性物質層31B之構造。集電體31A，例如，含有銅箔、鎳箔或不銹鋼箔等之金屬箔。

活性物質層31B，例如，作為活性物質，含有可吸收以

及放出鋰之負極材料之任意1種或2種以上者。作為如此之負極材料，例如，可列舉含有可吸收以及放出鋰之，金屬元素以及類金屬元素中之至少1種作為構成元素之材料。若使用如此之負極材料，則可獲得高能量密度故而較好。該負極材料可為金屬元素或類金屬元素之單體亦可為合金亦可為化合物，又亦可為具有該等之1種或2種以上相之至少一部份者。再者，於本發明中，合金中除含有2種以上金屬元素者以外，亦可含有包含1種以上金屬元素與1種以上類金屬元素者。又，亦可含有非金屬元素。該組織中具有固溶體、共晶(共融混合物)、金屬間化合物或共存有該等中2種以上者。

作為構成該負極材料之金屬元素或類金屬元素，例如可列舉可與鋰形成合金之金屬元素或類金屬元素。具體而言，可列舉鎂、硼、鋁、鈣、銦(In)、矽(Si)、鍺(Ge)、錫(Sn)、鉛(Pb)、鉍(Bi)、鎘(Cd)、銀(Ag)、鋅、鈦(Hf)、鋇(Zr)、釔(Y)、鈀(Pd)或鉑(Pt)等。

其中，作為該負極材料，較好的是含有長週期型週期表中之14族之金屬元素或類金屬元素作為構成元素，特別好的是含有矽以及錫之至少一者作為構成元素。其原因在於，矽以及錫吸收以及放出鋰之能力較大，可獲得較高之能量密度。具體而言，例如，可列舉矽之單體、合金或化合物或錫之單體、合金或化合物，或者具有該等之1種或2種以上相之至少一部分之材料。

作為錫合金，例如，作為錫以外之第2構成元素，可列

舉含有矽、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銻、銀、鈦、鎳、銻、銻(Sb)以及鉻所組成之群中之至少1種者。作為矽之合金，例如，作為矽以外之第2構成元素，可列舉含有錫、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銻、銀、鈦、鎳、銻、銻以及鉻所組成之群中之至少1種者。

作為錫之化合物或矽之化合物，例如，可列舉含有氧(O)或碳(C)者，除錫或矽以外，亦可含有上述之第2構成元素。

其中，作為該負極材料，較好的是含有錫、鈷、碳作為構成元素，碳之含量為9.9質量%以上29.7質量%以下，且相對錫與鈷之合計之鈷的比例為30質量%以上70質量%以下之含CoSnC材料。其原因在於，於如此之組成範圍中可獲得較高之能量密度，同時可獲得優異之循環特性。

該含CoSnC材料，根據需要進而含有其他構成元素。作為其他之構成元素，例如，較好的是矽、鐵、鎳、鉻、銻、鈦、鎳、銻、銻、鈦、鈦、鋁、磷(P)、鈣或鈦，亦可含有2種以上。其原因在於，可進而提高容量或循環特性。

再者，較好的是該含CoSnC材料，具有含有錫、鈷、碳之相，該相具有結晶性較低或非晶質之構造。又，該含CoSnC材料中，至少一部分作為構成元素之碳，與作為其他構成元素之金屬元素或類金屬元素相結合。其原因在於，考慮到循環特性之低下由錫等凝結或結晶化而引起，但是藉由碳與其他元素相結合，可抑制如此之凝結或結晶化。

作為調查元素結合狀態之測定方法，例如，可列舉X射線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy；XPS)。XPS中，碳之1s軌道(C1s)之峰值，若為石墨，則於金原子之4f軌道(Au4f)之峰值為84.0 eV之能量校正之裝置中，顯示為284.5 eV。又，若為表面污染碳，則顯示為284.8 eV。對此，於碳元素之電荷密度變高之情形時，例如碳與金屬元素或類金屬元素相結合之情形時，C1s之峰值，顯示於低於284.5 eV之區域。即，對於含CoSnC材料所獲得之C1s合成波之峰值顯示於低於284.5 eV之區域之情形時，含CoSnC材料所含之碳之至少一部分與作為其他構成元素之金屬元素或類金屬元素相結合。

再者，於XPS測定中，光譜能量軸之補正中，例如使用C1s之峰值。通常，因表面上存有表面污染碳，故而將表面污染碳之C1s峰值作為284.8 eV，並將其作為能量基準。於XPS測定中，C1s峰值之波形，可獲得含有表面污染碳之峰值與含CoSnC材料中碳之峰值之形，故而例如使用市售之軟件而進行解析，藉此將表面污染碳之峰值與含CoSnC材料中之碳之峰值相分離。波形之解析中，將存在於最低束縛能量側之主峰值之位置作為能量基準(284.8 eV)。

作為可吸收以及放出鋰之負極材料，又例如，亦可使用熱分解碳類、焦炭類、石墨類、玻璃狀碳類、有機高分子化合物煅燒體、碳纖維，活性碳等之碳材料，或聚乙炔等之高分子化合物。其中，碳材料伴隨吸收以及放出鋰之結晶構造變化非常小，可獲得優異之循環特性故而較好。例

如，亦可與含有上述金屬元素或類金屬元素作為構成元素之負極材料一同使用。

間隔件32係隔離正極10與負極31，防止兩極接觸而引起之電流短路，且可使鋰離子通過者。該間隔件32，例如，藉由含有聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯等之合成樹脂製之多孔質膜或陶瓷製多硬質膜而構成，亦可製為積層該等之2種以上多孔質膜之構造。

間隔件32中含浸有作為液狀電解質之電解液。該電解液，例如，含有溶劑與溶解於該溶劑之電解質鹽，亦可根據需要含有各種添加劑。

至於溶劑，例如，可列舉碳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、4-氟-1,3-二氧戊環-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧戊環-2-酮、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧戊環、4-甲基-1,3-二氧戊環、二乙醚、環丁砜、甲基環丁砜、乙腈、丙腈、苯甲醚、乙酸酯、酪酸酯、丙酸酯，或碳酸亞乙烯酯等之非水溶劑。溶劑，可使用任意1種，亦可將2種以上混合使用。

至於電解質鹽，例如，可列舉 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 或 LiCF_3SO_3 等之鋰鹽。電解質鹽可使用任意1種，亦可將2種以上混合使用。

該二次電池，例如，可如下進行製造。

首先，製作如上述之正極10之同時，例如，同樣地製作

負極31。其次，於集電體11、31A上安裝引線34、35後，介以間隔件32捲繞正極10與負極31，將引線35之前端部熔接於電池罐21，同時將引線34之前端部熔接於安全閥機構25，並將捲繞之正極10以及負極31以一對絕緣板22、23挾持而收容於電池罐21內部。繼而，將電解液注入至電池罐21之內部，使之含浸於間隔件32中。此後，介以墊圈27於電池罐21之開口端部密封固定電池蓋24、安全閥機構25以及熱敏電阻元件26。藉此，完成如圖4所示之二次電池。

該二次電池中，若進行充電，例如，自正極10放出鋰離子，介以電解液吸收於負極31。另一方面，若進行放電，例如，自負極31放出鋰離子，介以電解液吸收於正極10。於正極10中，例如，設有第1層12A，與熱穩定性高於第1層12A之第2層12B、12C，故而即使連續充電或於高溫下保存，亦可抑制間隔件32之氧化，又，亦可抑制集電體11劣化所引起之電阻增大。

(第2二次電池)

圖6係表示第2二次電池之構成的圖。該二次電池，係所謂複合薄膜型，係將安裝有引線41、42之捲繞電極體40收容於薄膜狀之外裝部件50之內部者。

引線41、42，例如，分別含有鋁、銅、鎳或不銹鋼等金屬材料，自外裝部件50之內部向外部例如以同一方嚮導出。

外裝部件50，例如，藉由以尼龍薄膜、鋁箔以及聚乙烯薄膜之順序貼合之矩狀鋁箔疊層薄膜而構成。外裝部件

50，例如，以聚乙烯薄膜側與捲繞電極體40相對之方式配置，熔著各外緣部或以結著劑相互密著。外裝部件50與引線41、引線42之間，為防止外氣侵入而插入密著薄膜43。密著薄膜43，係相對引線41、42具有密著性之材料，例如，含有聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯或改性聚丙烯等之聚烯烴樹脂。

再者，外裝部件50，除上述鋁箔疊層薄膜之外，亦可含有具有其他構造之複合薄膜、聚丙烯等高分子薄膜或金屬薄膜。

圖7係表示沿圖6所示之捲繞電極體40之I—I線之剖面構造圖。捲繞電極體40，係介以間隔件45以及電解質層46而積層、捲繞正極10與負極44者，最外周部為保護帶47所保護。

負極44具有於集電體44A之兩面設有活性物質層44B之構造，集電體44A、活性物質層44B以及間隔件45之構成，與上述之第1二次電池中之集電體31A、活性物質層31B以及間隔件32相同。

電解質層46含有電解液與成為保持該電解液之保持體的高分子化合物，成為所謂之凝膠狀。凝膠狀之電解質可獲得較高之離子傳導率，同時可防止電池漏液故而較好。電解液(即溶劑以及電解質鹽等)之構成，與上述第1二次電池相同。至於高分子材料，例如，可列舉聚環氧乙烷或含有聚環氧乙烷之交聯體等之醚系高分子化合物，聚甲基丙烯酸酯等酯系高分子化合物或丙烯酸酯系高分子化合物，或

聚偏氟乙烯或偏氟乙烯與六氟丙烯之共聚物等之偏氟乙烯之聚合物，可使用該等中之1種或將2種以上混合使用。特別是，考慮到氧化還原穩定性之方面，業者希望使用偏氟乙烯之聚合物等之氟系高分子化合物。

該二次電池，例如，可如下述之進行製造。

首先，如上所述之而製作正極10以及負極44後，分別於正極10以及負極44上，塗布含有電解液、高分子化合物與混合溶劑之前驅溶液，使混合溶劑揮發而形成電解質層46。其次，將引線41、42安裝於集電體11、44A上。繼而，介以間隔件45積層形成有電解質層46之正極10與負極44而形成積層體後，於長度方向捲繞該積層體，於最外周部接著保護帶47而形成捲繞電極體40。最後，例如，於外裝部件50間挾持捲繞電極體40，藉由熱熔著等使外裝部件50外緣部彼此密著而封入。此時，於引線41、42與外裝部件50之間插入密著薄膜43。藉此，完成圖6以及圖7所示之二次電池。

又，該二次電池，亦可如下進行製作。首先，製作正極10以及負極44，於正極10以及負極44上安裝引線41、42後，介以間隔件45積層正極10與負極44並捲繞，於最外周部接著保護帶47，形成作為捲繞電極體40之前驅體之捲繞體。其次，將該捲繞體挾持於外裝部件50，熱熔著除一邊以外之外周緣部而形成為袋狀，並收容於外裝部件50之內部。繼而，準備含有電解液、作為高分子化合物原料之單體、聚合引發劑、根據需要添加之聚合禁止劑等其他材料

之電解質用組合物，並注入至外裝部件50內部。

注入電解質用組合物後，於真空環境下熱熔著外裝部件50之開口部並密封。其次，藉由加熱聚合單體形成高分子化合物而形成凝膠狀電解質層46，組成圖6以及圖7所示之二次電池。

該二次電池之作用，與上述第1二次電池相同。

根據如此之本實施形態，因正極10具有含有不同活性物質之多層構造，故而藉由使用熱穩定性不同之第1活性物質與第2活性物質，可不降低容量等之特性，而提高熱穩定性。因此，例如，即使長時間連續充電或於高溫下保存，可抑制間隔件32、45氧化所造成之劣化或集電體11之劣化所造成電阻之增大，亦可抑制容量之劣化。

特別是，作為第1活性物質，若使用含有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，其中尤其為含有鋰與鎳之複合氧化物，至於第2活性物質，若使用含有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物，其中尤其為含有鋰與鐵之磷酸化合物，則可獲得更高之效果。

[實施例]

進而，對本發明之具體實施例加以詳細之說明。

(實施例1~3)

如下所述之製作正極10。首先，作為第1活性物質，準備鋰鎳複合氧化物(LiNiO_2)粉末，混合96質量%之該鋰鎳複合氧化物、1質量%之作為導電劑之碳黑與3質量%之作為結著劑之聚偏氟乙烯並分散於作為溶劑之N-甲基-2-吡

咯酮中，塗布於含有鋁箔之集電體11之兩面而使之乾燥，形成第1層12A。

其次，作為第2活性物質，準備熱穩定性高於鋰鎳複合氧化物之鋰鐵磷酸化合物(LiFePO_4)粉末，混合92質量%之該鋰鐵磷酸化合物、6質量%之作為導電劑之石墨與2質量%之作為結著劑之聚偏氟乙烯並分散於作為溶劑之N-甲基-2-吡咯酮中，塗布於第1層12A上而使之乾燥，形成第2層12B。繼而，將其以滾筒壓機壓縮成型，獲得正極10。

使用製作之正極10，製作如圖1所示之圓筒型二次電池。此時，以實施例1~3使負極31之構成變化。於實施例1中，使用人造石墨粉末作為活性物質，混合90質量%該人造石墨與10質量%作為結著劑之聚偏氟乙烯，分散於作為溶劑之N-甲基-2-吡咯酮並塗布於含有銅箔之集電體31A之兩面而使之乾燥，以滾筒壓機壓縮成型而製作負極31。於實施例2中，使用鈷-錫合金粉末作為活性物質，除混合使用76質量%之該鈷-錫合金、20質量%之作為導電劑以及活性物質之石墨與4質量%作為結著劑之聚偏氟乙烯以外，其他與實施例1相同地製作負極31。於實施例3中，使用含 CoSnC 材料粉末作為活性物質，除混合使用76質量%之該含 CoSnC 材料，20質量%之作為導電劑以及活性物質之石墨，4質量%作為結著劑之聚偏氟乙烯以外，其他與實施例1相同地製作負極31。

再者，含 CoSnC 材料藉由於鈷-錫合金粉末中添加碳粉末進行乾式混合，使用行星式球磨機並利用機械化學反應

合成該混合物。對於所製作之含CoSnC材料進行組成分析，鈷含量為29.3質量%、錫含量為49.9質量%、碳含量為19.8質量%。再者，碳之含量藉由碳/硫分析裝置進行測定，鈷以及錫之含量，藉由ICP(Inductively Coupled Plasma：電感藕合電漿)發光分析進行測定。又，對於所得之含CoSnC材料進行X射線繞射，繞射角 $2\theta=20^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 之間，觀測有繞射角 2θ 具有 1.0° 以上寬之半值寬之繞射峰值。進而，對於該含CoSnC材料進行XPS，於含CoSnC材料中之C1s峰值於低於284.5 eV之區域中獲得。即，確認含CoSnC材料中之碳與其他元素相鍵合。

又，電解液中，於混合有50體積%碳酸乙酯與50體積%碳酸二乙酯之溶劑中，使用 LiPF_6 溶解為1 mol/l之濃度者。

作為相對實施例1~3之比較例1、2，除於集電體上僅形成第1層，而不形成第2層以外，其他與實施例1~3相同而製作正極。再者，活性物質層12之面積密度與實施例1~3相同。關於比較例1、2之正極，與實施例1~3相同地製作二次電池。此時，於比較例1中使用與實施例1相同之負極，於比較例2中使用與實施例2相同之負極。

關於所製作之實施例1~3以及比較例1、2之二次電池，如下進行之，評價連續充電特性以及高溫保存特性。該等之結果示於表1。

<連續充電特性>

首先，於 23°C 下，進行電流值為0.5 A，上限電壓為4.2

V之定電流定電壓充電後，以2 A(高負荷)或0.2 A(低負荷)之定電流進行定電流放電直至終止電壓2.5 V，從而測定連續充電前之放電容量。其次，於23℃下，連續60日進行電流值為0.5 A，上限電壓為4.2 V之定電流定電壓充電。其後，以2 A或0.2 A之定電流進行定電流放電直至終止電壓2.5 V，從而測定連續充電後之放電容量。自所得之結果，對於高負荷放電以及低負荷放電，分別求取相對連續充電前放電容量之連續充電後的放電容量之維持率。

<高溫保存特性>

首先，於23℃下，進行電流值為0.5 A，上限電壓為4.2 V之定電流定電壓充電後，以2 A或0.2 A定電流進行定電流放電直至終止電壓2.5 V，測定保存前之放電容量。其次，於23℃下，進行電流值為0.5 A，上限電壓為4.2 V之定電流定電壓充電後，於60℃下保存60日。其後，以2 A或0.2 A定電流進行定電流放電直至終止電壓2.5 V，測定保存後之放電容量。自所得之結果，關於高負荷放電以及低負荷放電，分別求出相對保存前之放電容量之保存後的放電容量維持率。

[表 1]

	正極		負極	連續充電特性 (%)		高溫保存特性 (%)	
	第1層	第2層表面側		高負荷 2 A	低負荷 0.2 A	高負荷 2 A	低負荷 0.2 A
實施例1	LiNiO ₂	LiFePO ₄	人造石墨	87	93	82	90
實施例2	LiNiO ₂	LiFePO ₄	CoSn合金	84	90	79	88
實施例3	LiNiO ₂	LiFePO ₄	含CoSnC材料	88	92	81	88
比較例1	LiNiO ₂		人造石墨	68	79	69	82
比較例2	LiNiO ₂		CoSn合金	65	77	63	78

如表1所示，根據於正極10表面上設有第2層12B之實施例1~3，與未設之比較例1、2相比，可使連續充電特性以及高溫保存特性均得以提高。即，可知若將使用有熱穩定性較高之第2活性物質的第2層12B設於表面側，則可抑制連續充電以及高溫保存所引起之容量劣化。

(實施例4~6)

至於實施例4，替代第2層12B，於集電體11與第1層12A之間形成第2層12C，除此以外，其他與實施例1相同地製作正極10。使用與實施例1第2層12B相同之鋰鐵磷酸化合物作為第2活性物質，同樣地形成第2層12C。

至於實施例5，除第2層12B之外，於集電體11與第1層12A之間形成第2層12C，除此之外，其他與實施例1相同地製作正極10。使用與實施例1之第2層12B相同之鋰鐵磷酸化合物作為第2活性物質，同樣地形成第2層12C。

作為實施例6，除第2層12B之外，於集電體11與第1層12A之間形成第2層12C，又，作為第1活性物質，除使用鋰鎳錳鈷複合氧化物(LiNi_{0.45}Mn_{0.3}Co_{0.25}O₂)以外，其他與

實施例1相同製作正極10。與實施例1之第2層12B相同地使用鋰鐵磷酸化合物作為第2活性物質，同樣地形成第2層12C。

對於實施例4~6之正極10，與實施例1相同地於負極活性物質中使用人造石墨而製造二次電池，評價連續充電特性以及高溫保存特性。該等之結果與比較例1之結果一同表示於表2。

[表2]

	正極			連續充電特性 (%)		高溫保存特性 (%)	
	第2層 集電體側	第1層	第2層 表面側	高負荷 2 A	低負荷 0.2 A	高負荷 2 A	低負荷 0.2 A
實施例4	LiFePO ₄	LiNiO ₂	—	79	80	80	81
實施例5	LiFePO ₄	LiNiO ₂	LiFePO ₄	93	94	95	96
實施例6	LiFePO ₄	LiNi _{0.45} Mn _{0.3} Co _{0.25} O ₂	LiFePO ₄	94	95	96	97
比較例1	LiNiO ₂			68	79	69	82

如表2所示，根據於集電體11與第1層12A之間設有第2層12C之實施例4，與比較例1相比，可與低負荷放電同程度提高高負荷放電下之連續充電特性以及高溫保存特性。又，根據共同設有表面側之第2層12B與集電體側之第2層12C之實施例5、6，可使連續充電特性以及高溫保存特性均得以提高，特別是，可使高負荷放電之特性與低負荷放電為同程度者。

即，可知若將使用有熱穩定性較高之第2活性物質之第2層12C設於集電體側，則可抑制連續充電以及高溫保存所引起之容量劣化，若設於表面側與集電體側則可獲得更高之效果。

以上，列舉實施形態以及實施例說明本發明，然而本發明不為限於上述實施形態以及實施例者，可係各種變形者。例如，於上述實施形態以及實施例中，對於使用作為液狀電解質之電解液或使電解液保持於高分子化合物中之凝膠狀電解質之情形進行說明，但是亦可使用其他電解質。作為其他電解質，例如，可列舉將電解質鹽分散於具有離子傳導性之高分子化合物中之高分子電解質、離子傳導性陶瓷、含有離子傳導性玻璃或離子性結晶等之無機固體電解質、熔融鹽電解質、或混合有該等者。

又，於上述實施形態以及實施例中，具體列舉使用有圓筒型或複合薄膜等之外裝部件的二次電池而加以說明，本發明同樣適用於具有其他構造之硬幣型或按鈕型或角型等之其他形狀之二次電池，或具有捲繞構造等之其他構造之二次電池。進而，同樣亦可適用於一次電池等之其他電池。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之一實施形態之正極構成之剖面圖。

圖2係表示本發明之其他正極構成之剖面圖。

圖3係進而表示本發明之其他正極構成之剖面圖。

圖4係表示本發明一實施形態之使用有正極之第1二次電池構成之剖面圖。

圖5係擴大表示圖4所示之二次電池中捲繞電極體一部分之剖面圖。

圖6係表示本發明之一實施形態之使用有負極之第2二次

電池構成之分解立體圖。

圖 7 係表示沿圖 6 所示之捲繞電極體 I—I 線之構成之剖面圖。

【主要元件符號說明】

10	正極
11	集電體
12	活性物質層
12A	第 1 層
12B, 12C	第 2 層
21	電池罐
22, 23	絕緣板
24	電池蓋
25	安全閥機構
25A	圓盤板
26	熱敏電阻元件
27	墊圈
30, 40	捲繞電極體
31, 44	負極
31A, 44A	集電體
31B, 44B	活性物質層
32, 45	間隔件
33	中心銷
34, 35, 41, 42	引線
43	密著薄膜

46	電解質層
47	保護帶
50	外裝材料

五、中文發明摘要：

本發明提供一種可提高連續充電特性或高溫保存特性等之電池特性之正極以及使用其之電池。

其中活性物質層12包括積層有含有第1活性物質之第1層12A與含有第2活性物質之第2層12B之多層構造。作為第1活性物質較好的是 LiNiO_2 ，作為第2活性物質較好的是包括高於第1活性物質之熱穩定性之 LiFePO_4 。藉此，可使容量之低下不低下，提高熱穩定性，且可抑制間隔件氧化等導致之容量低下。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

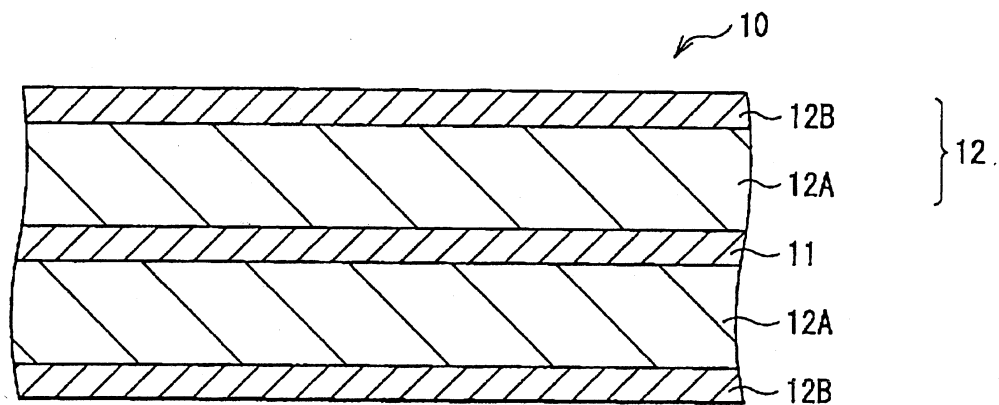


圖1

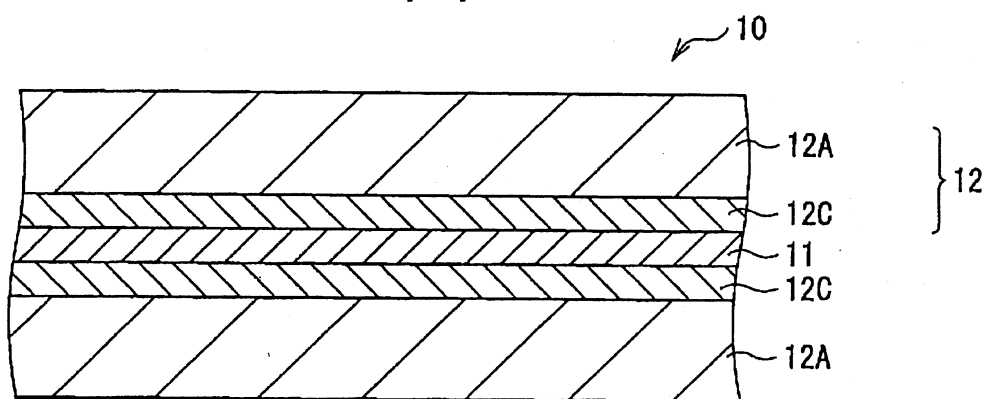


圖2

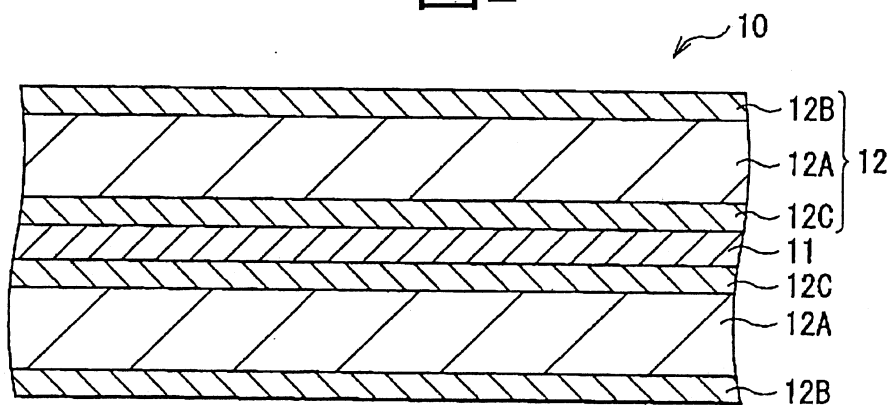


圖3

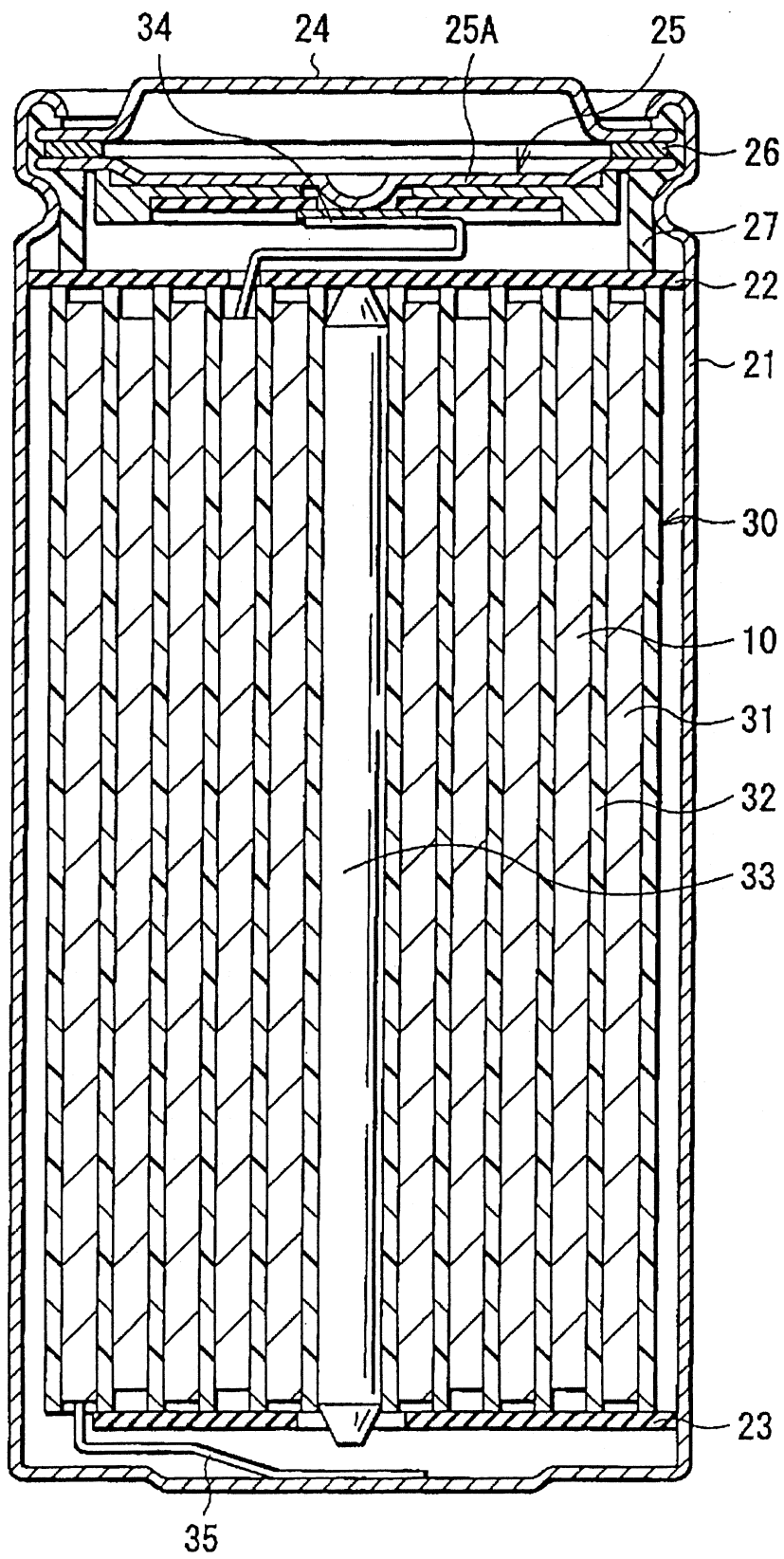


圖4

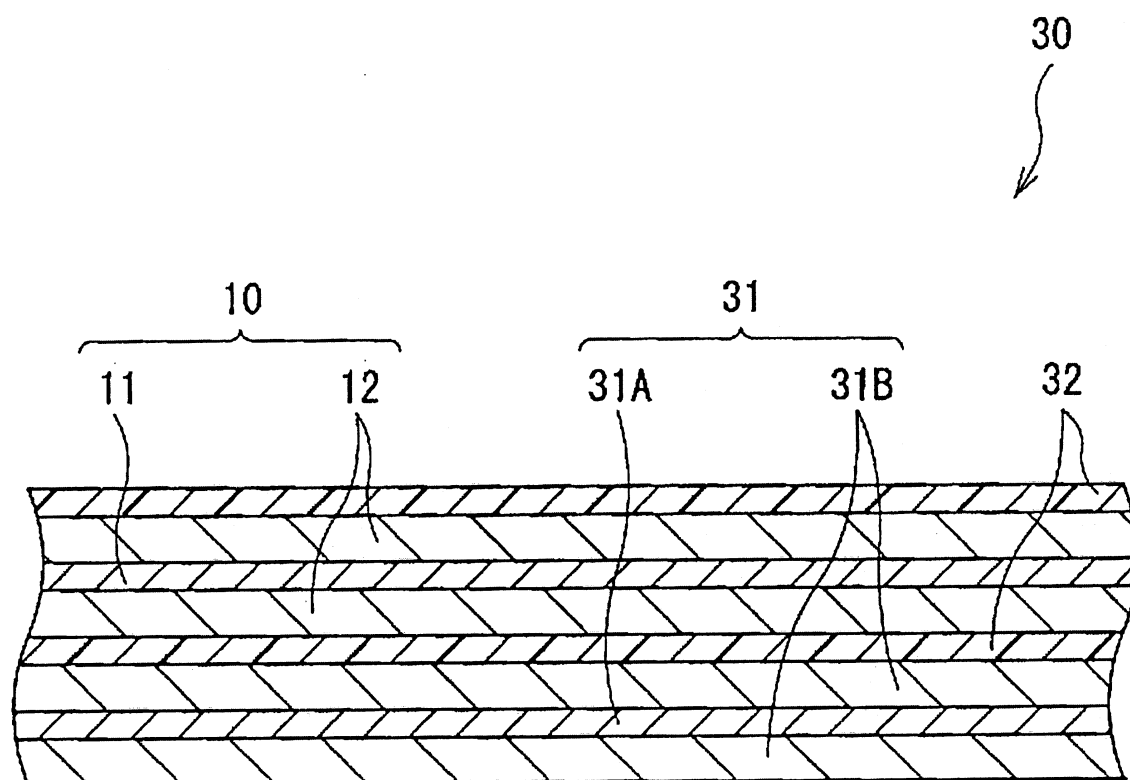


圖5

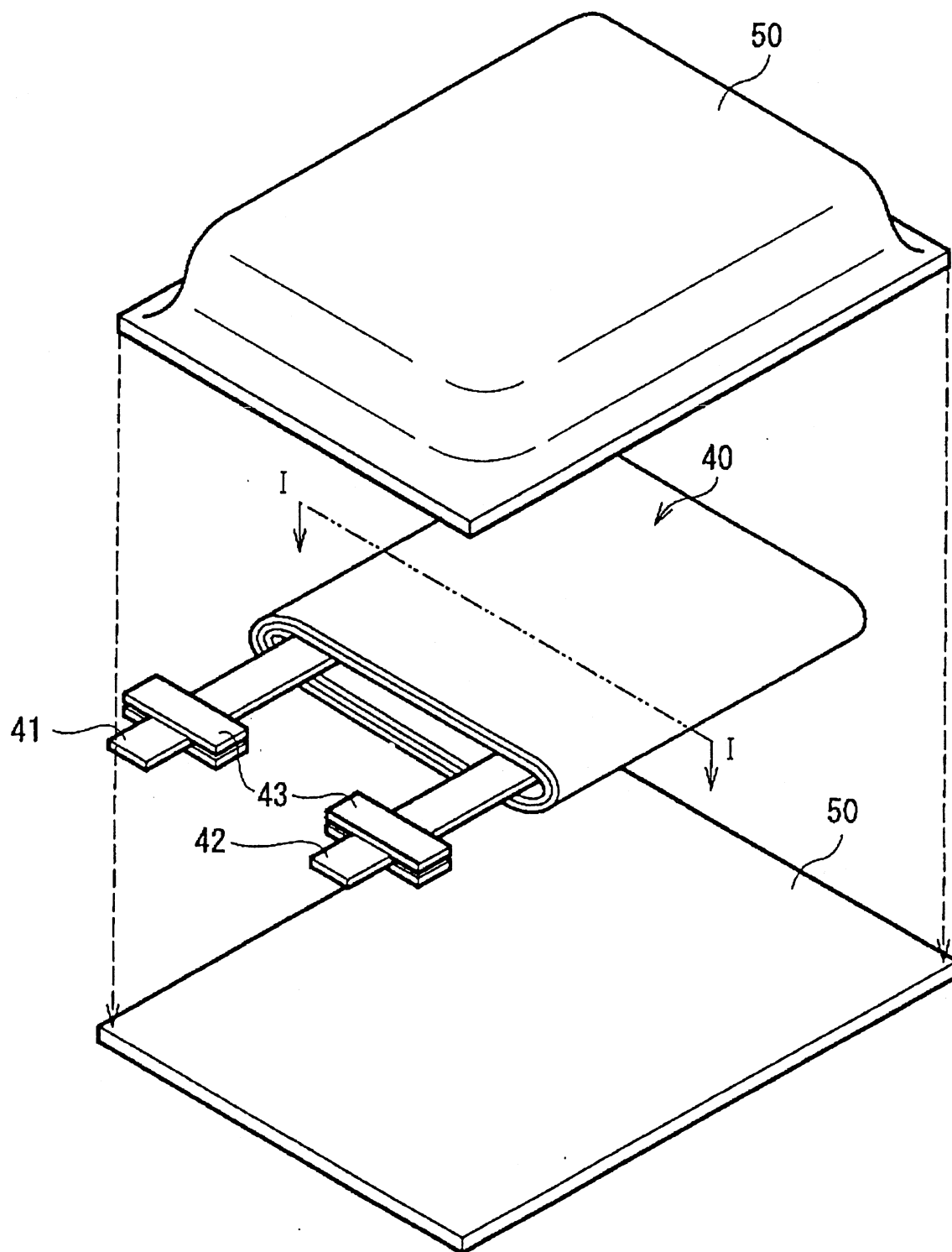


圖6

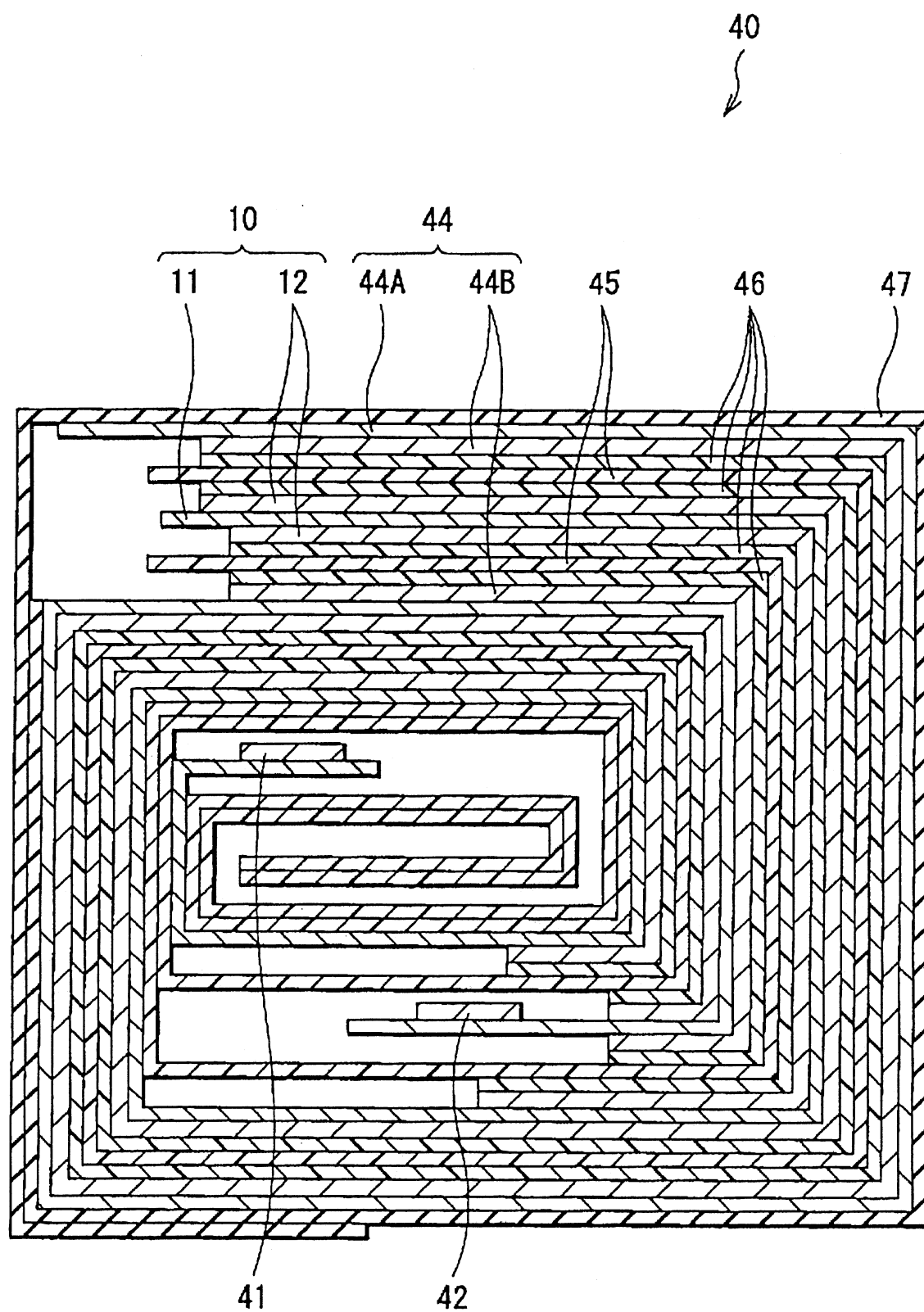


圖 7

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	正極
11	集電體
12	活性物質層
12A	第1層
12B	第2層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種正極，其特徵為，其係於集電體上設有正極活性物質層者，且上述正極活性物質層包含：包括第1正極活性物質之第1層；與包括熱穩定性高於上述第1正極活性物質之第2活性物質之第2層，上述第2層至少設於上述第1層上。
2. 如請求項1之正極，其中，上述第2層設於上述第1層之兩面。
3. 如請求項1之正極，其中，上述第2正極活性物質，較上述第1正極活性物質，熱重量測定之於400℃下之重量減少率較小。
4. 如請求項1之正極，其中，上述第1正極活性物質為包含鋰(Li)與鎳(Ni)之複合氧化物，第2正極活性物質為包含鋰與鐵(Fe)之磷酸化合物。
5. 一種電池，其特徵為，其係包括正極以及負極與電解質者，上述正極包含集電體與設於該集電體上之正極活性物質層；上述正極活性物質層包括：包含第1正極活性物質之第1層；與包含熱穩定性高於上述第1正極活性物質之第2正極活性物質之第2層，上述第2層至少設於上述第1層上。
6. 如請求項5之電池，其中，上述第2層設於上述第1層之兩面。
7. 如請求項5之電池，其中，上述第2正極活性物質，較上述第1正極活性物質，熱重量測定之於400℃下之重量減

少率較小。

8. 如請求項5之電池，其中，上述第1正極活性物質為含有鋰(Li)與鎳(Ni)之複合氧化物，第2正極活性物質為含有鋰與鐵(Fe)之磷酸化合物。
9. 如請求項5之電池，其中，上述正極以及負極含有可吸收以及放出鋰之活性物質。
10. 一種電池，其特徵為，其係包括正極以及負極與電解質者，上述正極包含集電體與設於該集電體上之正極活性物質層；上述正極活性物質層包括：包含第1正極活性物質之第1層；與包含熱穩定性高於上述第1正極活性物質之第2正極活性物質之第2層，上述第2層設於上述第1層之集電體側以及其相反側中之至少一方，上述負極含有金屬元素及半金屬元素中之至少一種作為負極活性物質。
11. 如請求項10之電池，其中，上述第2層設於上述第1層之兩面。
12. 如請求項10之電池，其中，上述第2正極活性物質，較上述第1正極活性物質，熱重量測定之於400℃下之重量減少率較小。
13. 如請求項10之電池，其中，上述第1正極活性物質為含有鋰(Li)與鎳(Ni)之複合氧化物，第2正極活性物質為含有鋰與鐵(Fe)之磷酸化合物。
14. 如請求項10之電池，其中，上述正極以及負極含有可吸收以及放出鋰之活性物質。