

(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2006-134770  
(P2006-134770A)

(43) 公開日 平成18年5月25日 (2006.5.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	5HO24
HO 1 M 4/06 (2006.01)	HO 1 M 4/06 J	5HO29
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	5HO50
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 6/16 Z	
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z	
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 17 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-324147 (P2004-324147)	(71) 出願人 000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日 平成16年11月8日 (2004.11.8)	(74) 代理人 100098785 弁理士 藤島 洋一郎
	(74) 代理人 100109656 弁理士 三反崎 泰司
	(72) 発明者 鈴木 浩之 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
	(72) 発明者 田中 健彦 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

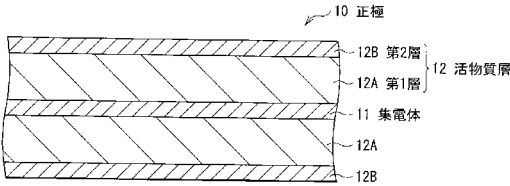
(54) 【発明の名称】 正極および電池

(57) 【要約】

【課題】 連続充電特性あるいは高温保存特性などの電池特性を向上させることができる正極およびそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 活物質層12は、第1の活物質を含む第1層12Aと、第2の活物質を含む第2層12Bとを積層した多層構造を有している。第1の活物質としてはLiNiO<sub>2</sub>などが好ましく、第2の活物質としては第1の活物質よりも高い熱安定性を有するLiFePO<sub>4</sub>などが好ましい。これにより、容量の低下を低下させることなく、熱安定性を向上させることができ、セパレータの酸化などによる容量の低下を抑制することができる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電体に活物質層が設けられた正極であって、  
前記活物質層は、異なる活物質を含む多層構造を有することを特徴とする正極。

## 【請求項 2】

前記活物質層は、第 1 の活物質を含む第 1 層と、前記第 1 の活物質よりも高い熱安定性を有する第 2 の活物質を含む第 2 層とを有することを特徴とする請求項 1 記載の正極。

## 【請求項 3】

前記第 2 層は、前記第 1 層の集電体側およびその反対側のうちの少なくとも一方に設けられたことを特徴とする請求項 2 記載の正極。

## 【請求項 4】

前記第 2 の活物質は、前記第 1 の活物質よりも、熱重量測定による 400 での重量減少率が小さいことを特徴とする請求項 2 記載の正極。

## 【請求項 5】

前記第 1 の活物質は、リチウム (Li) とニッケル (Ni) とを含む複合酸化物であり、第 2 の活物質は、リチウムと鉄 (Fe) とを含むリン酸化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の正極。

## 【請求項 6】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、  
前記正極は、集電体と、この集電体に設けられた活物質層とを有し、  
前記活物質層は、異なる活物質を含む多層構造を有することを特徴とする電池。

## 【請求項 7】

前記活物質層は、第 1 の活物質を含む第 1 層と、前記第 1 の活物質よりも高い熱安定性を有する第 2 の活物質を含む第 2 層とを有することを特徴とする請求項 6 記載の電池。

## 【請求項 8】

前記第 2 層は、前記第 1 層の集電体側およびその反対側のうちの少なくとも一方に設けられたことを特徴とする請求項 7 記載の電池。

## 【請求項 9】

前記第 2 の活物質は、前記第 1 の活物質よりも、熱重量測定による 400 での重量減少率が小さいことを特徴とする請求項 7 記載の電池。

## 【請求項 10】

前記第 1 の活物質は、リチウム (Li) とニッケル (Ni) とを含む複合酸化物であり、第 2 の活物質は、リチウムと鉄 (Fe) とを含むリン酸化合物であることを特徴とする請求項 7 記載の電池。

## 【請求項 11】

前記正極および負極は、リチウムを吸蔵および放出可能な活物質を含むことを特徴とする請求項 6 記載の電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、集電体に活物質層が設けられた正極、およびそれを用いた電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、携帯機器の多機能化・高性能化につれて機器の消費電力は大きくなってきており、その電源となる電池に対してより一層の高容量化が要求されている。このような要求に応えるものとしては、例えば、リチウムイオン二次電池が知られている。このリチウムイオン二次電池では、正極活物質として、リチウム (Li) と遷移金属とを含む複合酸化物が用いられている。電池電圧および容量を高くすることができるからである。

## 【0003】

10

20

30

40

50

しかしながら、従来のリチウムイオン二次電池では、長時間の連続充電やまたは高温で長期間保存すると、正極によりセパレータが酸化されたり、または集電体の劣化により正極の抵抗が増大し、容量が低下してしまうという問題があった。これらの問題を解決する方法としては、耐酸化性の高いセパレータを用いたり、活物質層に添加する導電剤の量を多くして正極の抵抗増加を抑えたり、または劣化防止用の添加剤を用いるなどが考えられる。

#### 【0004】

しかし、耐酸化性の高いセパレータはシャットダウン特性が異なるので、電池の安全性の低下が懸念される。また、導電剤を増加させる方法では、電池内に充填できる活物質の量が減少するので、電池容量が低下してしまい好ましくない。更に、劣化防止剤を用いると製造コストが上昇してしまう。

10

#### 【0005】

また、既存の技術としては、広い温度範囲で優れた特性を得ることができるようにするために、活物質層を活物質の比表面積が異なる多層構造とすることも提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、長時間の連続充電やまたは高温での長期間保存などの過酷な条件では十分な特性を得ることが難しかった。

【特許文献1】特開2003-77482

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

20

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、連続充電特性あるいは高温保存特性などの電池特性を向上させることができる正極およびそれを用いた電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明による正極は、集電体に活物質層が設けられたものであって、活物質層は、異なる活物質を含む多層構造を有するものである。

#### 【0008】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、正極は、集電体と、この集電体に設けられた活物質層とを有し、活物質層は、異なる活物質を含む多層構造を有するものである。

30

【発明の効果】

#### 【0009】

本発明の正極によれば、異なる活物質を含む多層構造を有するようにしたので、例えば熱安定性の異なる活物質を用いることにより、容量などの特性を低下させることなく、熱安定性を向上させることができる。よって、本発明の電池によれば、長時間連続充電したり、または高温で保存しても、特性の劣化を抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

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。

40

#### 【0011】

図1は、本発明の一実施の形態に係る正極10の構成を表すものである。正極10は、例えば、対向する一对の面を有する集電体11に活物質層12が設けられた構造を有している。なお、図1では集電体11の両面に活物質層12が設けられた場合を示したが、片面のみに活物質層12を設けるようにしてもよい。集電体11は、例えば、アルミニウム（Al）箔、ニッケル（Ni）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。

#### 【0012】

活物質層12は、活物質として、例えばリチウムを吸蔵および放出可能な正極材料を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤

50

を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出可能な正極材料としては、例えば、硫化チタン ( $\text{TiS}_2$ )、硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ )、セレン化ニオブ ( $\text{NbSe}_2$ ) あるいは酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) などのリチウムを含有しないカルコゲン化合物、またはリチウムを含有するリチウム含有化合物が挙げられる。

#### 【0013】

中でも、リチウム含有化合物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるものがあるので好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、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挙げられる。その化学式は、例えば、化学式  $\text{Li}_x\text{MIO}_2$  あるいは  $\text{Li}_y\text{MIIPO}_4$  で表されるものが挙げられる。式中、MI および MII は 1 種類以上の遷移金属元素を表す。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。 10

#### 【0014】

特に、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物としては、ニッケル、コバルト ( $\text{Co}$ ) およびマンガン ( $\text{Mn}$ ) のうちの少なくとも 1 種を含むものが好ましい。より高い電圧を得ることができるからである。具体的には、リチウム・ニッケル複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )、リチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $0 < z < 1$ ))、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-v-w}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{O}_2$  ( $0 < v, 0 < w, v + w < 1$ ))、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 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) などが挙げられる。中でも、ニッケルを含む複合酸化物が好ましい。高い容量を得ることができると共に、優れたサイクル特性も得ることができるからである。なお、この複合酸化物は、リチウムと、ニッケル、コバルトおよびマンガンのうちの少なくとも 1 種とに加えて、他の元素を含んでいてもよい。 20

#### 【0015】

また、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 ( $\text{Li}_y\text{FePO}_4$ )、またはリチウムと鉄 ( $\text{Fe}$ ) と他の元素とを含むリン酸化合物 ( $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-u}\text{MIII}_u\text{PO}_4$ ) が挙げられる。式中、MIII はニッケル、コバルト、マンガン、銅 ( $\text{Cu}$ )、亜鉛 ( $\text{Zn}$ )、マグネシウム ( $\text{Mg}$ )、クロム ( $\text{Cr}$ )、バナジウム ( $\text{V}$ )、モリブデン ( $\text{Mo}$ )、チタン ( $\text{Ti}$ )、アルミニウム、ニオブ ( $\text{Nb}$ )、ホウ素 ( $\text{B}$ ) およびガリウム ( $\text{Ga}$ ) からなる群のうちの少なくとも 1 種であり、u は  $0 < u < 1$  である。 30

#### 【0016】

活物質層 12 は、また、集電体 11 の側に設けられた第 1 の活物質を含有する第 1 層 12A と、その反対の表面側に設けられた第 2 の活物質を含有する第 2 層 12B とを有している。第 1 の活物質と第 2 の活物質とは異なる組成を有しており、それにより活物質層 12 は多層構造となっている。例えば、第 2 の活物質としては、第 1 の活物質よりも熱安定性の高いものが好ましい。容量の低下を抑制しつつ表面側の熱安定性を向上させることができるからである。なお、活物質の熱安定性は、例えば熱重量測定による 400 °C での重量減少率により判断することが好ましく、減少率がより小さいものほど安定であると判断することができる。 40

#### 【0017】

具体的には、第 1 の活物質としては、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物が好ましく、第 2 の活物質としては、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い。特に、第 1 の活物質としては、リチウムとニッケルとを含む複合酸化物が好ましく、第 2 の活物質としては、リチウムと鉄とを含むリン酸化合物が好ましい。高い容量を得ることができると共に、熱安定性も向上させることができるからである。

#### 【0018】

なお、第 1 層 12A は、第 1 の活物質に加えて他の活物質を含んでいてもよく、また、第 1 の活物質を複数種含んでいてもよい。第 2 層 12B も同様に、第 2 の活物質に加えて 50

他の活物質を含んでいてもよく、また、第２の活物質を複数種含んでいてもよい。その場合、第１層１２Ａと第２層１２Ｂとで同一の活物質を含んでいてもよい。

【００１９】

また、正極１０は、図２に示したように、集電体１１と第１層１２Ａとの間に、上述した第２の活物質を含む第２層１２Ｃを有していてもよい。例えば、第２の活物質として、第１の活物質よりも熱安定性の高いものを用いれば、集電体１１の側の熱安定性を向上させることができ、集電体１１の劣化を抑制することができるからである。

【００２０】

更に、図３に示したように、第２層１２Ｂと第２層１２Ｃとを共に備えるようにしてもよい。その場合、第２層１２Ｂと第２層１２Ｃとで用いる第２の活物質の組成は、同一でも異なってもよい。

【００２１】

この正極１０は、例えば、活物質と、必要に応じて導電剤および結着剤とを混合して、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどの溶剤に分散させたのち、集電体１１に塗布して溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型して第１層１２Ａおよび第２層１２Ｂ、１２Ｃを形成することにより製造することができる。

【００２２】

正極１０は、例えば、次のようにして二次電池に用いられる。

【００２３】

（第１の二次電池）

図４は、本実施の形態に係る正極１０を用いた第１の二次電池の断面構成を表すものである。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２１の内部に、帯状の負極３１と正極１０とがセパレータ３２を介して巻回された巻回電極体３０を有している。電池缶２１は、例えばニッケルのめっきがされた鉄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２１の内部には、巻回電極体３０を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板２２、２３がそれぞれ配置されている。

【００２４】

電池缶２１の開放端部には、電池蓋２４と、この電池蓋２４の内側に設けられた安全弁機構２５および熱感抵抗素子（Positive Temperature Coefficient；ＰＴＣ素子）２６とが、ガスケット２７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２１の内部は密閉されている。電池蓋２４は、例えば、電池缶２１と同様の材料により構成されている。安全弁機構２５は、熱感抵抗素子２６を介して電池蓋２４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２５Ａが反転して電池蓋２４と巻回電極体３０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２６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２７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。

【００２５】

巻回電極体３０の中心には例えばセンターピン３３が挿入されている。巻回電極体３０の正極１０にはアルミニウムなどよりなるリード３４が接続されており、負極３１にはニッケルなどよりなるリード３５が接続されている。リード３４は安全弁機構２５に溶接されることにより電池蓋２４と電氣的に接続されており、リード３５は電池缶２１に溶接され電氣的に接続されている。

【００２６】

図５は図４に示した巻回電極体３０の一部を拡大して表すものである。負極３１は、例えば、対向する一对の面を有する集電体３１Ａに活物質層３１Ｂが設けられた構造を有している。集電体３１Ａ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。

【００２７】

10

20

30

40

50

活物質層 3 1 B は、例えば、活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでいる。このような負極材料としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む材料が挙げられる。このような負極材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。この負極材料は金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの 1 種または 2 種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本発明において、合金には 2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある 10

#### 【0028】

この負極材料を構成する金属元素あるいは半金属元素としては、例えばリチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、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（Zr）、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）あるいは白金（Pt）などが挙げられる。

#### 【0029】

中でも、この負極材料としては、長周期型周期表における 14 族の金属元素あるいは半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、特に好ましいのはケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素およびスズは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。具体的には、例えば、ケイ素の単体、合金、あるいは化合物、またはスズの単体、合金、あるいは化合物、またはこれらの 1 種あるいは 2 種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。 20

#### 【0030】

スズの合金としては、例えば、スズ以外の第 2 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（Sb）およびクロムからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものが挙げられる。ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第 2 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からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものが挙げられる。 30

#### 【0031】

スズの化合物あるいはケイ素の化合物としては、例えば、酸素（O）あるいは炭素（C）を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第 2 の構成元素を含んでいてもよい。

#### 【0032】

中でも、この負極材料としては、スズと、コバルトと、炭素とを構成元素として含み、炭素の含有量が 9.9 質量%以上 29.7 質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が 30 質量%以上 70 質量%以下である CoSnC 含有材料が好ましい。このような組成範囲において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からである。 40

#### 【0033】

この CoSnC 含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、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（P）、ガリウムまたはビスマスが好ましく、2 種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性を更に向上させることができるからである。 50

## 【0034】

なお、このC o S n C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、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このC o S n C含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズなどが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

## 【0035】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)が挙げられる。XPSでは、炭素の1s軌道(C 1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au 4f)のピークが84.0 eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5 eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8 eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C 1sのピークは、284.5 eVよりも低い領域に現れる。すなわち、C o S n C含有材料について得られるC 1sの合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる場合には、C o S n C含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

## 【0036】

なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC 1sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC 1sのピークを284.8 eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C 1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとC o S n C含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、C o S n C含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8 eV)とする。

## 【0037】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、また例えば、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭などの炭素材料、またはポリアセチレンなどの高分子化合物を用いてもよい。中でも、炭素材料はリチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少なく、優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。例えば、上述した金属元素または半金属元素を構成元素として含む負極材料と共に用いてもよい。

## 【0038】

セパレータ32は、正極10と負極31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。このセパレータ32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膜、またはセラミック製の多硬質膜により構成されており、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

## 【0039】

セパレータ32には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでおり、必要に応じて各種添加剤を含んでいてもよい。

## 【0040】

溶媒としては、例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、-ブチロラクトン、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、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホ

10

20

30

40

50

ラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル、あるいは炭酸ビニレンなどの非水溶媒が挙げられる。溶媒は、いずれか１種を用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

【００４１】

電解質塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$  あるいは  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  などのリチウム塩が挙げられる。電解質塩は、いずれか１種を用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

【００４２】

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。

10

【００４３】

まず、上述したように正極１０を作製すると共に、例えば同様にして負極３１を作製する。次いで、集電体１１，３１Ａにリード３４，３５を取り付けたのち、正極１０と負極３１とをセパレータ３２を介して巻回し、リード３５の先端部を電池缶２１に溶接すると共に、リード３４の先端部を安全弁機構２５に溶接して、巻回した正極１０および負極３１を一对の絶縁板２２，２３で挟み電池缶２１の内部に収納する。続いて、電解液を電池缶２１の内部に注入し、セパレータ３２に含浸させる。そののち、電池缶２１の開口端部に電池蓋２４，安全弁機構２５および熱感抵抗素子２６をガスカート２７を介してかしめることにより固定する。これにより、図４示した二次電池が完成する。

【００４４】

20

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極１０からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極３１に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極３１からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極１０に吸蔵される。正極１０には、例えば、第１層１２Ａと、第１層１２Ａよりも高い熱安定性を有する第２層１２Ｂ，１２Ｃとが設けられているので、連続充電したり高温で保存しても、セパレータ３２の酸化が抑制され、また集電体１１の劣化による抵抗の増大が抑制される。

【００４５】

（第２の二次電池）

図６は、第２の二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、リード４１，４２が取り付けられた巻回電極体４０をフィルム状の外装部材５０の内部に収容したものである。

30

【００４６】

リード４１，４２は、例えば、アルミニウム，銅，ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、外装部材５０の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。

【００４７】

外装部材５０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をこの順に貼り合わせ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。外装部材５０は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体４０とが対向するように配設されており、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５０とリード４１，リード４２との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム４３が挿入されている。密着フィルム４３は、リード４１，４２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。

40

【００４８】

なお、外装部材５０は、上述した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，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するようにしてもよい。

【００４９】

図７は、図６に示した巻回電極体４０のⅠ－Ⅰ線に沿った断面構造を表すものである。

50



巻回電極体 40 は、正極 10 と負極 44 とをセパレータ 45 および電解質層 46 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 47 により保護されている。

【0050】

負極 44 は、集電体 44A の両面に活物質層 44B が設けられた構造を有しており、集電体 44A、活物質層 44B およびセパレータ 45 の構成は、上述した第 1 の二次電池における集電体 31A、活物質層 31B およびセパレータ 32 と同様である。

【0051】

電解質層 46 は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率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。電解液（すなわち溶媒および電解質塩など）の構成は、上述した第 1 の二次電池と同様である。高分子材料としては、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、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、または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が挙げられ、これらのうちのいずれか 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、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を用いることが望ましい。

10

【0052】

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。

20

【0053】

まず、上述したようにして正極 10 および負極 44 を作製したのち、正極 10 および負極 44 のそれぞれに、電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層 46 を形成する。次いで、集電体 11、44A にリード 41、42 を取り付け。続いて、電解質層 46 が形成された正極 10 と負極 44 とをセパレータ 45 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 47 を接着して巻回電極体 40 を形成する。最後に、例えば、外装部材 50 の間に巻回電極体 40 を挟み込み、外装部材 50 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、リード 41、42 と外装部材 50 との間には密着フィルム 43 を挿入する。これにより、図 6 および図 7 に示した二次電池が完成する。

30

【0054】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、正極 10 および負極 44 を作製し、正極 10 および負極 44 にリード 41、42 を取り付けたのち、正極 10 と負極 44 とをセパレータ 45 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 47 を接着して、巻回電極体 40 の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材 50 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 50 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用意し、外装部材 50 の内部に注入する。

【0055】

40

電解質用組成物を注入したのち、外装部材 50 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次いで、熱を加えてモノマーを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層 46 を形成し、図 6 および図 7 に示した二次電池を組み立てる。

【0056】

この二次電池の作用は、上述した第 1 の二次電池と同様である。

【0057】

このように本実施の形態によれば、正極 10 が異なる活物質を含む多層構造を有するようにしたので、熱安定性の異なる第 1 の活物質と第 2 の活物質とを用いることにより、容量などの特性を低下させることなく、熱安定性を向上させることができる。よって、例えば、長時間連続充電したり、または高温で保存しても、セパレータ 32、45 の酸化によ

50

る劣化、または集電体 11 の劣化による抵抗の増大を抑制することができ、容量の劣化を抑制することができる。

【0058】

特に、第 1 の活物質として、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、中でもリチウムとニッケルとを含む複合酸化物を用い、第 2 の活物質として、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物、中でもリチウムと鉄とを含むリン酸化合物を用いるようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【実施例】

【0059】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

10

【0060】

(実施例 1 ~ 3)

正極 10 を次のようにして作製した。まず、第 1 の活物質として、リチウムニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) 粉末を用意し、このリチウムニッケル複合酸化物 96 質量%と、導電剤であるカーボンブラック 1 質量%と、結着剤である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 - ピロリドンに分散してアルミニウム箔よりなる集電体 11 の両面に塗布して乾燥させ、第 1 層 12 A を形成した。

【0061】

次いで、第 2 の活物質として、リチウムニッケル複合酸化物よりも高い熱安定性を有するリチウム鉄リン酸化合物 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 粉末を用意し、このリチウム鉄リン酸化合物 92 質量%と、導電剤であるグラファイト 6 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 2 質量%とを混合し、溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散して第 1 層 12 A の上に塗布して乾燥させ、第 2 層 12 B を形成した。続いて、これをロールプレス機で圧縮成型し、正極 10 を得た。

20

【0062】

作製した正極 10 を用い、図 1 に示した円筒型の二次電池を作製した。その際、実施例 1 ~ 3 で負極 31 の構成を変化させた。実施例 1 では、活物質として人造黒鉛粉末を用い、この人造黒鉛 90 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 10 質量%とを混合し、溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散して銅箔よりなる集電体 31 A の両面に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極 31 を作製した。実施例 2 では、活物質としてコバルト - スズ合金粉末を用い、このコバルト - スズ合金 76 質量%と、導電剤および活物質であるグラファイト 20 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 4 質量%とを混合して用いたことを除き、他は実施例 1 と同様にして負極 31 を作製した。実施例 3 では、活物質として  $\text{CoSnC}$  含有材料粉末を用い、この  $\text{CoSnC}$  含有材料 76 質量%と、導電剤および活物質であるグラファイト 20 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 4 質量%とを混合して用いたことを除き、他は実施例 1 と同様にして負極 31 を作製した。

30

【0063】

なお、 $\text{CoSnC}$  含有材料は、コバルト - スズ合金粉末に炭素粉末を加えて乾式混合し、この混合物を遊星ボールミルを用いてメカノケミカル反応を利用することにより合成した。作製した  $\text{CoSnC}$  含有材料について組成の分析を行ったところ、コバルトの含有量は 29.3 質量%、スズの含有量は 49.9 質量%、炭素の含有量は 19.8 質量%であった。なお、炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、コバルトおよびスズの含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma: 誘導結合プラズマ) 発光分析により測定した。また、得られた  $\text{CoSnC}$  含有材料について X 線回折を行ったところ、回折角  $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$  の間に、回折角  $2\theta$  が  $1.0^\circ$  以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。更に、この  $\text{CoSnC}$  含有材料について XPS を行ったところ、 $\text{CoSnC}$  含有材料中における C 1s のピークは 284.5 eV よりも低い領域に得られた。すなわち、 $\text{CoSnC}$  含有材料中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

40

【0064】

50

また、電解液には、炭酸エチレン 50 体積 % と、炭酸ジエチル 50 体積 % とを混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を 1 mol / l の濃度で溶解させたものを用いた。

#### 【0065】

実施例 1 ~ 3 に対する比較例 1, 2 として、集電体に第 1 層のみを形成し、第 2 層を形成しなかったことを除き、他は実施例 1 ~ 3 と同様にして正極を作製した。なお、活物質層 1 2 の面積密度は実施例 1 ~ 3 と同一とした。比較例 1, 2 の正極についても、実施例 1 ~ 3 と同様にして二次電池を作製した。その際、比較例 1 では実施例 1 と同様の負極を用い、比較例 2 では実施例 2 と同様の負極を用いた。

#### 【0066】

作製した実施例 1 ~ 3 および比較例 1, 2 の二次電池について、以下のようにして、連続充電特性および高温保存特性を評価した。それらの結果を表 1 に示す。

#### 【0067】

##### 連続充電特性

まず、23 において、電流値 0.5 A、上限電圧 4.2 V の定電流定電圧充電を行ったのち、2 A (高負荷) または 0.2 A (低負荷) の定電流で終止電圧 2.5 V まで定電流放電を行い、連続充電前の放電容量を測定した。次いで、23 において、電流値 0.5 A、上限電圧 4.2 V の定電流定電圧充電を 60 日間連続で行った。そののち、2 A または 0.2 A の定電流で終止電圧 2.5 V まで定電流放電を行い、連続充電後の放電容量を測定した。得られた結果から、高負荷放電および低負荷放電について、連続充電前の放電容量に対する連続充電後の放電容量の維持率をそれぞれ求めた。

#### 【0068】

##### 高温保存特性

まず、23 において、電流値 0.5 A、上限電圧 4.2 V の定電流定電圧充電を行ったのち、2 A または 0.2 A の定電流で終止電圧 2.5 V まで定電流放電を行い、保存前の放電容量を測定した。次いで、23 において、電流値 0.5 A、上限電圧 4.2 V の定電流定電圧充電を行ったのち、60 で 60 日間保存した。そののち、2 A または 0.2 A の定電流で終止電圧 2.5 V まで定電流放電を行い、保存後の放電容量を測定した。得られた結果から、高負荷放電および低負荷放電について、保存前の放電容量に対する保存後の放電容量の維持率をそれぞれ求めた。

#### 【0069】

#### 【表 1】

	正極		負極	連続充電特性 (%)		高温保存特性 (%)	
	第1層	第2層 表面側		高負荷 2A	低負荷 0.2A	高負荷 2A	低負荷 0.2A
実施例 1	$\text{LiNiO}_2$	$\text{LiFePO}_4$	人造黒鉛	87	93	82	90
実施例 2	$\text{LiNiO}_2$	$\text{LiFePO}_4$	CoSn 合金	84	90	79	88
実施例 3	$\text{LiNiO}_2$	$\text{LiFePO}_4$	CoSnC 含有材料	88	92	81	88
比較例 1	$\text{LiNiO}_2$		人造黒鉛	68	79	69	82
比較例 2	$\text{LiNiO}_2$		CoSn 合金	65	77	63	78

#### 【0070】

表 1 に示したように、正極 10 の表面に第 2 層 12 B を設けた実施例 1 ~ 3 によれば、設けていない比較例 1, 2 に比べて、連続充電特性および高温保存特性についていずれも

向上させることができた。すなわち、熱安定性の高い第2の活物質を用いた第2層12Bを表面側に設けるようにすれば、連続充電および高温保存による容量の劣化を抑制することができることが分かった。

#### 【0071】

(実施例4～6)

実施例4として、第2層12Bに代えて、集電体11と第1層12Aとの間に第2層12Cを形成したことを除き、他は実施例1と同様にして正極10を作製した。第2層12Cは、第2の活物質として実施例1の第2層12Bと同様にリチウム鉄リン酸化合物を用い、同様に形成した。

#### 【0072】

実施例5として、第2層12Bに加えて、集電体11と第1層12Aとの間に第2層12Cを形成したことを除き、他は実施例1と同様にして正極10を作製した。第2層12Cは、第2の活物質として実施例1の第2層12Bと同様にリチウム鉄リン酸化合物を用い、同様に形成した。

#### 【0073】

実施例6として、第2層12Bに加えて、集電体11と第1層12Aとの間に第2層12Cを形成し、また、第1の活物質として、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物( $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ )を用いたことを除き、他は実施例1と同様にして正極10を作製した。第2層12Cは、第2の活物質として実施例1の第2層12Bと同様にリチウム鉄リン酸化合物を用い、同様に形成した。

#### 【0074】

実施例4～6の正極10についても、実施例1と同様にして負極活物質に人造黒鉛を用いて二次電池を作製し、連続充電特性および高温保存特性を評価した。それらの結果を比較例1の結果と共に表2に示す。

#### 【0075】

#### 【表2】

	正極			連続充電特性(%)		高温保存特性(%)	
	第2層 集電体側	第1層	第2層 表面側	高負荷 2A	低負荷 0.2A	高負荷 2A	低負荷 0.2A
実施例4	$\text{LiFePO}_4$	$\text{LiNiO}_2$	—	79	80	80	81
実施例5	$\text{LiFePO}_4$	$\text{LiNiO}_2$	$\text{LiFePO}_4$	93	94	95	96
実施例6	$\text{LiFePO}_4$	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$	$\text{LiFePO}_4$	94	95	96	97
比較例1	$\text{LiNiO}_2$			68	79	69	82

#### 【0076】

表2に示したように、集電体11と第1層12Aとの間に第2層12Cを設けた実施例4によれば、比較例1に比べて、高負荷放電における連続充電特性および高温保存特性を低負荷放電と同程度まで向上させることができた。また、表面側の第2層12Bと集電体側の第2層12Cとを共に設けた実施例5, 6によれば、連続充電特性および高温保存特性についていずれも向上させることができ、特に、高負荷放電の特性を低負荷放電と同程度とすることができた。

#### 【0077】

すなわち、熱安定性の高い第2の活物質を用いた第2層12Cを集電体側に設けるようにすれば、連続充電および高温保存による容量の劣化を抑制することができ、表面側と集

電体側に共に設けるようにすればより高い効果を得られることが分かった。

【 0 0 7 8 】

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、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、液状の電解質である電解液あるいは電解液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子電解質、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、溶融塩電解質、またはこれらを混合したものが挙げられる。

10

【 0 0 7 9 】

また、上記実施の形態および実施例では、円筒型あるいはラミネートフィルムなどの外装部材を用いた二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明は他の構造を有するコイン型や、ボタン型あるいは角型など他の形状を有する二次電池、または巻回構造などの他の構造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。更に、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 0 】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る正極の構成を表す断面図である。

【図 2】本発明の他の正極の構成を表す断面図である。

20

【図 3】本発明のさらに他の正極の構成を表す断面図である。

【図 4】本発明の一実施の形態に係る正極を用いた第 1 の二次電池の構成を表す断面図である。

【図 5】図 4 に示した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 6】本発明の一実施の形態に係る負極を用いた第 2 の二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図 7】図 6 に示した巻回電極体の I - I 線に沿った構成を表す断面図である。

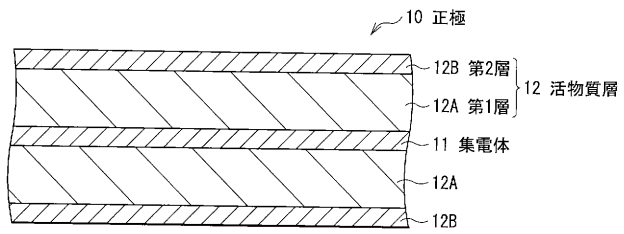
【符号の説明】

【 0 0 8 1 】

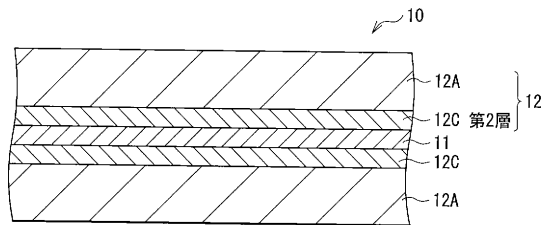
1 0 ... 正極、1 1 ... 集電体、1 2 ... 活物質層、1 2 A ... 第 1 層、1 2 B , 1 2 C ... 第 2 層、2 1 ... 電池缶、2 2 , 2 3 ... 絶縁板、2 4 ... 電池蓋、2 5 ... 安全弁機構、2 5 A ... ディスク板、2 6 ... 熱感抵抗素子、2 7 ... ガスケット、3 0 , 4 0 ... 巻回電極体、3 1 , 4 4 ... 負極、3 1 A , 4 4 A ... 集電体、3 1 B , 4 4 B ... 活物質層、3 2 , 4 5 ... セパレータ、3 3 ... センターピン、3 4 , 3 5 , 4 1 , 4 2 ... リード、4 3 ... 密着フィルム、4 6 ... 電解質層、4 7 ... 保護テープ、5 0 ... 外装部材。

30

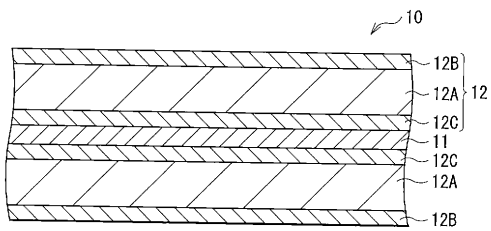
【図 1】



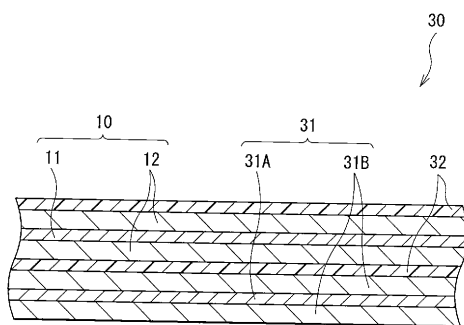
【図 2】



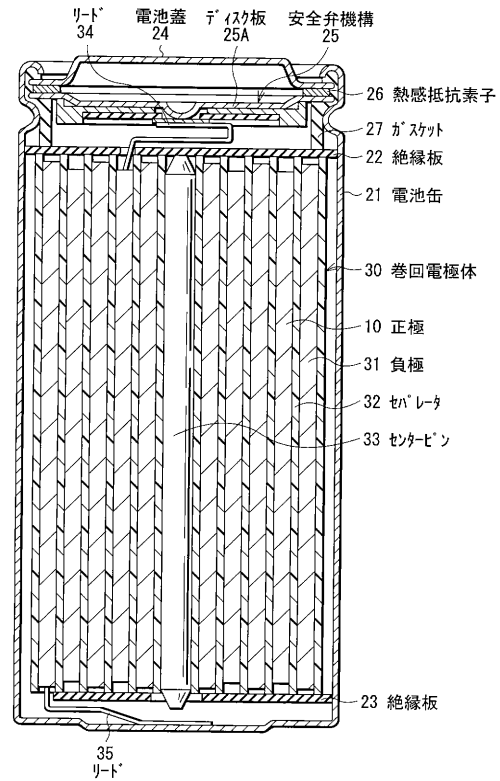
【図 3】



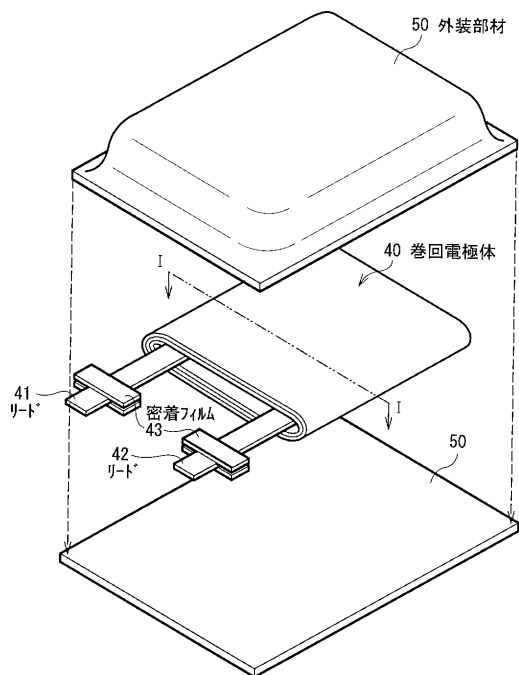
【図 5】



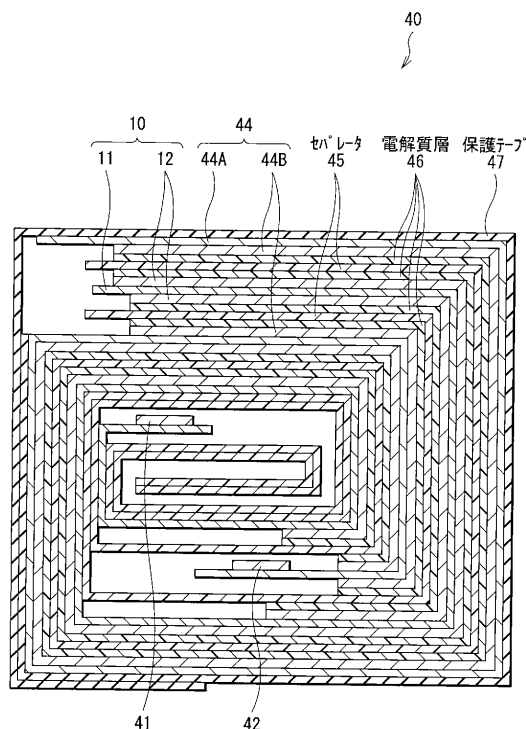
【図 4】



【図 6】



【図 7】



## 【手続補正書】

【提出日】平成18年1月13日(2006.1.13)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0038】

セパレータ32は、正極10と負極31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。このセパレータ32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膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0062】

作製した正極10を用い、図4に示した円筒型の二次電池を作製した。その際、実施例1～3で負極31の構成を変化させた。実施例1では、活物質として人造黒鉛粉末を用い、この人造黒鉛90質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量%とを混合し、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散して銅箔よりなる集電体31Aの両面に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極31を作製した。実施例2では、活物質としてコバルト-スズ合金粉末を用い、このコバルト-スズ合金76質量%と、導

電剤および活物質であるグラファイト 20 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 4 質量%とを混合して用いたことを除き、他は実施例 1 と同様にして負極 31 を作製した。実施例 3 では、活物質として C o S n C 含有材料粉末を用い、この C o S n C 含有材料 76 質量%と、導電剤および活物質であるグラファイト 20 質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 4 質量%とを混合して用いたことを除き、他は実施例 1 と同様にして負極 31 を作製した。



---

フロントページの続き

(72)発明者 小西 陽介  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 李 国 華  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 水谷 聡  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 細谷 洋介  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

F ターム(参考) 5H024 AA02 CC02 CC08 CC12 CC16 DD14 HH01 HH15  
5H029 AJ02 AJ03 AJ04 AK03 AK19 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12  
AL16 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ12 BJ14 DJ07  
EJ04 EJ12 HJ01 HJ12  
5H050 AA02 AA08 AA10 BA16 BA17 CA07 CA08 CA29 CB07 CB08  
CB09 CB11 CB12 CB20 DA04 EA10 EA24 FA02 HA01 HA12