

(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2009-87885

(P2009-87885A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/02 1 0 8	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 1 0 1	
HO 1 M 4/50 (2006.01)	HO 1 M 4/50 1 0 2	
HO 1 M 4/52 (2006.01)	HO 1 M 4/52 1 0 2	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-259336 (P2007-259336)	(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
(22) 出願日	平成19年10月3日 (2007.10.3)	(74) 代理人	100082762 弁理士 杉浦 正知
		(72) 発明者	大山 有代 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	竹田 幸史 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	相馬 正典 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】正極中のバインダおよび導電助剤の分布を変えて電極の巻回性を高めることができる正極の製造方法を提供する。

【解決手段】この正極の製造方法は、正極活物質と共に亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) を混合して正極合剤スラリーを調製する工程と、正極合剤スラリーを正極集電体に塗布して正極活物質層を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極活物質と共に亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) を混合して正極合剤スラリーを調製する工程と、上記正極合剤スラリーを正極集電体に塗布して正極活物質層を形成する工程と、を有すること

を特徴とする正極の製造方法。

## 【請求項 2】

上記亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) の添加量が、上記正極活物質 100 wt % に対して、0.01 wt % 以上 5.0 wt % 以下であること

を特徴とする請求項 1 記載の正極の製造方法。

10

## 【請求項 3】

正極の厚さが 250  $\mu m$  以下であること

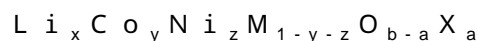
を特徴とする請求項 1 記載の正極の製造方法。

## 【請求項 4】

上記正極活物質は、化 1 で平均組成が表されたリチウム複合酸化物を含むものであること

を特徴とする請求項 1 記載の正極の製造方法。

(化 1)



(式中、M は、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、リン (P)、硫黄 (S)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、銀 (Ag)、バリウム (Ba)、タングステン (W)、インジウム (In)、スズ (Sn)、鉛 (Pb) およびアンチモン (Sb) から選ばれる 1 種以上の元素である。X は、ハロゲン元素である。x、y、z、a および b はそれぞれ  $0.8 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$  の範囲内の値である。)

20

## 【請求項 5】

上記正極活物質は、上記化 1 で平均組成が表されたリチウム複合酸化物のうち、含有するニッケル (Ni) がコバルト (Co) より多いリチウム複合酸化物を含むものであり、上記亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) の添加量が、上記正極活物質 100 wt % に対して、0.05 wt % 以上 5.0 wt % 以下であること

を特徴とする請求項 4 記載の正極の製造方法。

30

## 【請求項 6】

上記正極活物質は、上記化 1 で平均組成が表されたリチウム複合酸化物のうち、含有するニッケル (Ni) がコバルト (Co) より少ないリチウム複合酸化物を含むものであり、上記亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) の添加量が、上記正極活物質 100 wt % に対して、0.01 wt % 以上 1.0 wt % 以下であること

を特徴とする請求項 4 記載の正極の製造方法。

40

## 【請求項 7】

上記正極は、非水電解質二次電池用の電極であること

を特徴とする請求項 1 記載の正極の製造方法。

## 【請求項 8】

上記非水電解質二次電池は、扁平形状または角型形状であること

を特徴とする請求項 7 記載の正極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、正極の製造方法に関する。さらに詳しくは、非水電解液二次電池用の正極の製造方法に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、ビデオカメラやノート型パソコンなどのポータブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在使用されている二次電池にはアルカリ電解液を用いたニッケル-カドミウム電池があるが、電池電圧が約1.2Vと低く、エネルギー密度の向上は困難である。このため、比重が0.534と固体の単体中最も軽いうえ、電位が極めて低く、単位重量当たりの電流容量も金属負極材料中最大であるリチウム金属を使用するリチウム金属二次電池が検討された。

## 【0003】

しかしながら、リチウム金属を負極に使用する二次電池では、充電時に負極の表面に樹枝状のリチウム（デンドライト）が析出し、充放電サイクルによってこれが成長する。このデンドライトの成長は、二次電池のサイクル特性の劣化、さらには、正極と負極が接触しないように配置された隔膜（セパレータ）を突き破って、内部短絡を生じてしまうなどの問題があった。

10

## 【0004】

そこで、例えば、特許文献1に記載されているように、コクスなどの炭素質材料を負極とし、アルカリ金属イオンをドッキング、脱ドッキングすることにより充放電を繰り返す二次電池が提案された。これによって、上述したような充放電の繰り返しにおける負極の劣化問題を回避できることがわかった。

20

## 【0005】

【特許文献1】特開昭62-90863号公報

## 【0006】

一方、正極活物質としては、4V前後の電池電圧を得ることができるものとして、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物が知られている。なかでも、コバルト酸リチウム、またはニッケル酸リチウムなどのリチウム複合酸化物は、高電位、安定性、長寿命という点から最も有望である。

## 【0007】

このなかでも、 $Li_xNiO_2$ に代表されるハイニッケル正極活物質は、リチウムを除いた構成金属元素のなかでニッケル（Ni）が最も多く含まれるリチウム複合酸化物であり、 $Li_xCoO_2$ と比較して放電容量が高く、魅力的な正極材料ではある。

30

## 【0008】

しかしながら、ハイニッケル正極活物質では、 $Li_xCoO_2$ と比べて、表面には不純物として正極原料の残渣である $LiOH$ 、この他に $LiOH$ が空気中の炭酸ガスを吸って生成する $Li_2CO_3$ が多く存在している。

## 【0009】

不純物のうち、 $LiOH$ はアルカリ成分であるため、正極を作製する工程において、正極活物質と、バインダとして使用するポリフッ化ビニリデン（PVDF）と、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）とを混練する際、または混練後溶剤を塗工する際に溶剤のゲル化を発生させてしまう。

## 【0010】

不純物のうち、 $Li_2CO_3$ は、溶剤や電解液にはほとんど溶解しないが、充放電により分解して $CO_2$ ガスおよび $CO_3$ ガスを発生させる。これらのガス成分は、電池内部の圧力を高めて電池の膨れやサイクル寿命の悪化を招く。また、電池外装がステンレス（SUS）缶やアルミ缶によって高い強度を持つ場合には、ガス発生による内圧の上昇によって、電池が破損してしまうおそれがある。

40

## 【0011】

ゲル化防止策としては、ハイニッケル正極活物質を炭酸ガス中でいったん保存することで、 $Li_2CO_3$ となるようにアルカリ成分を中和させる方法がある。しかしながら、中和後も正極活物質のpHは、 $Li_xCoO_2$ と比較して高いため、電解液の分解を促進し $CO_2$ および $CO_3$ ガスを発生させてしまう問題があった。

50

## 【0012】

そこで、他のゲル化防止策として、ゲル化を防止できるとともに、ガス発生を抑制できる方法が特許文献2で提案されている。この方法では、Fガスによる正極活物質を処理することによって、残存LiOHをLiFとして固定化し、これにより、ゲル化を防止できるとともに、ガス発生を抑制できる。

## 【0013】

【特許文献2】特開2006-286240号公報

## 【0014】

しかし、特許文献2で提案されているフッ素化処理の方法では、Fガスは毒性が高く取り扱いが困難である、副生成物として生じるLiFが電池内部抵抗を高め容量が低下し、正極活物質のFガスによる腐食によっても容量が低下する、さらに残留Fは活物質中や電解液中に存在する微量な水分と反応してHFを生じてサイクル劣化を発生しやすい、などの問題があった。

10

## 【0015】

これらの問題の他に、ハイニッケル正極活物質では、ハイニッケル正極活物質の組成や形状に由来して電極体積密度が低く、且つ電極巻回性に劣る問題があった。

## 【0016】

代表的な $Li_xCoO_2$ の形状と $Li_xNiO_2$ の形状とを比較するために、 $Li_xCoO_2$ の一例および $Li_xNiO_2$ の一例の電子顕微鏡像を図11に示す。図11Aは、 $Li_xCoO_2$ の一例の電子顕微鏡像を示すものである。図11Bは、 $Li_xNiO_2$ の一例の電子顕微鏡像を示すものである。ハイニッケル正極活物質では、 $Li_xCoO_2$ と比較して粉末の真比重が低いため、組成による電極体積密度減少を改善することはできない。

20

## 【0017】

また、ハイニッケル正極活物質では、電極巻回性に劣るので、円筒型の電池の作製は可能であるものの、携帯電話機器などで使用される扁平型の電池を作る際には、電極の折り返し時のカーブがきつく、巻回による電極折り返し時または巻回後のプレスによる成型時に電極が割れたり、切れたりするため作製が困難であった。

## 【0018】

そこで、従来では、巻回、プレスによる電極の割れや切れを解消するために、電極箔を厚くして強度を高める方法や電極箔に塗布される正極活物質の体積密度を低くする方法が行われていた。

30

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0019】

しかしながら、電極箔を厚くして強度を高める方法や電極箔に塗布される正極活物質の体積密度を低くする方法では、電池体積当たりに含まれる正極活物質量が減ることになるため、結果として十分な容量が得られなかった。さらに、たとえ巻回が可能であっても、プレスによる成型ができない。プレスによる成型の代わりに、電極に電解液を塗布しながら巻回する方法や、巻回後に電解液を含浸させた後に成型して余分な電解液を捨てる方法などを用いて、実験室レベルでの電池の作製は可能であるが、これらの方法では、作製後の電解液組成および電解液量が不明確になるなどの不具合が生じてしまう。

40

## 【0020】

また、 $Li_xCoO_2$ を用いた場合では、電池容量をあげるべく電池に含まれる正極活物質量を多くするために、 $Li_xCoO_2$ を厚くおよび高密度で塗布することが求められているが、厚く且つ高密度の電極では、扁平型電池の巻回カーブに耐えられない。

## 【0021】

したがって、この発明の目的は、正極中のバインダおよび導電助剤の分布を変えて電極の巻回性を高めることができる正極の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【0022】

50

上述した課題を解決するために、

この発明は、正極活物質と共に亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) を混合して正極合剤スラリーを調製する工程と、正極合剤スラリーを正極集電体に塗布して正極活物質層を形成する工程と、を有すること  
を特徴とする正極の製造方法である。

【0023】

この発明では、正極合剤スラリーを調製する際に、正極活物質と共に亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) を混合することで、正極活物質層において、バインダ、導電助剤の分布を変えて、これにより電極の巻回性を高めることが可能となる。

【発明の効果】

10

【0024】

この発明によれば、正極中のバインダおよび導電助剤の分布を変えることによって、正極の巻回性を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、この発明の実施の形態について図面を参照して説明する。この発明の一実施形態による正極の製造方法は、正極活物質と共に亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) を混合して正極合剤スラリーを調製する工程と、正極合剤スラリーを正極集電体に塗布して正極活物質層を形成する工程と、を有する。

【0026】

20

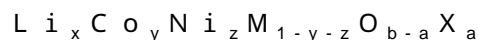
この発明の一実施形態による正極の製造方法では、正極合剤スラリーの調製時に、正極活物質と共に亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) を混合することで、正極合剤スラリーの塗布および乾燥時において、バインダ、導電助剤の分布が変わり、これにより電極の巻回性を高めることが可能となる。

【0027】

正極活物質としては、リチウムを吸蔵および放出することができるリチウム複合酸化物を用いることができる。具体的には、例えば化1で平均組成が表されるリチウム複合酸化物、好ましくは、リチウムを除いた構成金属元素のなかでニッケル (Ni) が最も多く含まれる、化2で平均組成が表されるリチウム複合酸化物を用いることができる。

(化1)

30

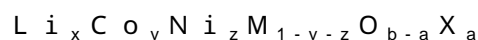


(式中、Mは、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、リン (P)、硫黄 (S)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、銀 (Ag)、バリウム (Ba)、タングステン (W)、インジウム (In)、スズ (Sn)、鉛 (Pb) およびアンチモン (Sb) から選ばれる1種以上の元素である。Xは、ハロゲン元素である。x、y、z、aおよびbはそれぞれ  $0.8 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、の範囲内の値である。)

【0028】

40

(化2)



(式中、Mは、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、リン (P)、硫黄 (S)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、銀 (Ag)、バリウム (Ba)、タングステン (W)、インジウム (In)、スズ (Sn)、鉛 (Pb) およびアンチモン (Sb) から選ばれる1種以上の元素である。Xは、ハロゲン元素である。x、y、z、aおよびbはそれぞれ  $0.8 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、の範囲内の値である。)

50

## 【0029】

結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレンなどを用いることができる。導電助剤としては、例えばグラファイト、カーボンブラックなどの炭素粉末を用いることができる。

## 【0030】

亜リン酸（ $H_3PO_3$ ）は、正極活物質と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）などのバインダと、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの溶剤と、を混練時に加えるようにする。なお、上記混練時に、グラファイトなどの導電助剤を加えてもよい。

## 【0031】

亜リン酸（ $H_3PO_3$ ）の添加量は、正極活物質100wt%に対して、0.01wt%以上5.0wt%以下となるようにする。亜リン酸（ $H_3PO_3$ ）の添加量が、0.01wt%未満であると、効果が十分ではなく、5.0wt%を超えると正極活物質が集電体であるアルミ箔から剥離するので、プレスや巻回することができない。

10

## 【0032】

亜リン酸（ $H_3PO_3$ ）の添加量は、化1で平均組成が表されるリチウム複合酸化物のうち、含有するニッケル（Ni）がコバルト（Co）より多いものを正極活物質として用いた場合には、正極活物質100wt%に対して、0.05wt%以上5.0wt%以下がより好ましい。この範囲で、より優れた巻回性および十分なサイクル特性が得られるからである。

20

## 【0033】

亜リン酸（ $H_3PO_3$ ）の添加量は、化1で平均組成が表されるリチウム複合酸化物のうち、含有するニッケル（Ni）がコバルト（Co）より少ないものを正極活物質として用いた場合には、正極活物質100wt%に対して、0.01wt%以上1.0wt%以下がより好ましい。この範囲でより優れた巻回性および十分なサイクル特性が得られるからである。

## 【0034】

この発明の一実施形態による正極の製造方法では、亜リン酸（ $H_3PO_3$ ）を加えて電極中のバインダおよび導電助剤の分布を変えることによって、電極の巻回性を高めることができる。

## 【0035】

また、電極中は、バインダと導電助剤とが正極活物質の一次粒子間を埋めないような分布となるので、大放電電流に対する容量（負荷特性）を向上させることができる。

30

## 【0036】

さらに、組成にニッケル（Ni）を含むリチウム複合酸化物では、不純物として活物質表面に発生したLiOHが空気中で徐々に炭酸化するため、空気中での取り扱いに注意が必要であったが、この発明の一実施形態による正極の製造方法では、リチウム複合酸化物の表面に発生したLiOHを、亜リン酸（ $H_3PO_3$ ）により反応性の低いリン酸リチウムとすることで、空気中でも炭酸ガスを吸収しないようにできる。これにより、膨れやサイクル特性の劣化が少なく製品として安定な非水電解質電池を提供できる。

40

## 【0037】

上述の製造方法により作製した正極を用いた非水電解質二次電池の例について説明する。図1は、非水電解質電池の第1の例を示す斜視図である。この非水電解質電池は、例えば、非水電解質二次電池である。この非水電解質電池は、正極リード11および負極リード12が取り付けられた巻回電極体10をフィルム状の外装部材1の内部に収納した構成とされており、扁平型の形状を有するものである。

## 【0038】

正極リード11および負極リード12は、それぞれ例えば短冊状であり、外装部材1の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極リード11は、例えばアルミニウム（Al）などの金属材料により構成されており、負極リード12は、例えばニッケル（Ni）などの金属材料により構成されている。

50

## 【 0 0 3 9 】

外装部材 1 は、例えば、絶縁層、金属層および最外層をこの順に積層シラミネート加工などにより貼り合わせた構造を有するラミネートフィルムである。外装部材 1 は、例えば、絶縁層の側を内側として、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。

## 【 0 0 4 0 】

絶縁層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンあるいはこれらの共重合体などのポリオレフィン樹脂により構成されている。水分透過性を低くすることができ、気密性に優れているからである。金属層は、箔状あるいは板状のアルミニウム ( A l )、ステンレス ( S U S )、ニッケル ( N i ) あるいは鉄 ( F e ) などにより構成されている。最外層は、例えば絶縁層と同様の樹脂により構成されていてもよいし、ナイロンなどにより構成されていてもよい。破れや突き刺しなどに対する強度を高くすることができるからである。外装部材 1 は、絶縁層、金属層および最外層以外の他の層を備えていてもよい。

10

## 【 0 0 4 1 】

外装部材 1 と正極リード 1 1 および負極リード 1 2 との間には、正極リード 1 1 および負極リード 1 2 と、外装部材 1 の内側との密着性を向上させ、外気の侵入を防止するための密着フィルム 2 が挿入されている。密着フィルム 2 は、正極リード 1 1 および負極リード 1 2 に対して密着性を有する材料により構成され、例えば、正極リード 1 1 および負極リード 1 2 が上述した金属材料により構成される場合には、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ることが好ましい。

20

## 【 0 0 4 2 】

図 2 は、図 1 に示した巻回電極体 1 0 の I I - I I 線に沿った断面図である。巻回電極体 1 0 は、正極 1 3 と負極 1 4 とをセパレータ 1 5 および電解質 1 6 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 1 7 により保護されている。

## 【 0 0 4 3 】

正極 1 3 は、例えば、正極集電体 1 3 A と、この正極集電体 1 3 A の両面に設けられた正極活物質層 1 3 B とを有している。正極集電体 1 3 A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔により構成されている。

30

## 【 0 0 4 4 】

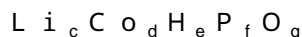
正極活物質層 1 3 B は、上述したリチウム複合酸化物と、このリチウム複合酸化物の表面近傍に含まれるリン化合物と、を有する正極活物質を含む。また、正極活物質層 1 3 B は、さらに炭素材料などの導電助剤およびポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) またはポリテトラフルオロエチレンなどのバインダを含む。

## 【 0 0 4 5 】

リン化合物は、X 線光電子分光法 ( X P S ; X - r a y Photoelectron Spectroscopy ) によるリンの 2 p スペクトルの束縛エネルギー 1 3 2 e V ~ 1 3 5 e V の領域にピークが存在するものである。このリン化合物の少なくとも一部は、例えば、化 3、化 4 で表されるリン化合物である。

40

( 化 3 )



( 式中の c、e、f は 1 以上の整数、d、e は 0 以上の整数を示す。 )

( 化 4 )



( 式中の g、h、i は 1 以上の整数を示す。 )

## 【 0 0 4 6 】

これらのリン化合物は、リチウム複合酸化物粒子の表面近傍に存在し、例えば、リチウム複合酸化物粒子を覆うように存在している。これらのリン化合物がリチウム複合酸化物粒子の表面近傍に存在することの確認方法としては、例えば、正極 1 3 を樹脂に埋め込み

50

断面出しを行った後、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS; Time of Flight secondary Ion Mass Spectrometry) により断面内の分布を確認する方法が挙げられる。また、正極表面をアルゴンスパッタしながら X 線光電子分光法により元素分析をすることにより確認することも可能である。

【0047】

正極活物質層 13B は、例えば、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) による表面分析において、 $\text{Li}_4\text{PO}_4$ 、 $\text{C}_3\text{F}_5$ 、 $\text{C}_5\text{F}_9$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{13}$  の正二次イオン、 $\text{PO}_2$ 、 $\text{PO}_3$ 、 $\text{LiP}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiP}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiP}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}$ 、 $\text{LiPO}_3\text{F}$ 、 $\text{POF}_2$ 、 $\text{PO}_2\text{F}_2$  および  $\text{LiPO}_3\text{H}$  の負二次イオンの中から選ばれる少なくとも一つ以上の二次イオンのフラグメントのピークを有する。

10

【0048】

また、例えば、正極活物質層 13B は、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) による表面分析において、 $\text{Li}_4\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPH}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{H}$  の正二次イオン、 $\text{PO}_2$ 、 $\text{LiP}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{CoP}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CoP}_2\text{O}_5\text{H}$ 、 $\text{CoP}_2\text{O}_6$  および  $\text{CoP}_2\text{O}_6\text{H}$  の負二次イオンの中から選ばれる少なくとも一つ以上の二次イオンのフラグメントのピークを有する。

【0049】

正極 13 の厚さは、 $250\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

【0050】

負極 14 は、例えば、正極 13 と同様に、負極集電体 14A と、この負極集電体 14A の両面に設けられた負極活物質層 14B とを有している。負極集電体 14A は、例えば、銅箔などの金属箔により構成されている。

20

【0051】

負極活物質層 14B は、例えば、負極活物質として、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 種以上を含んで構成されており、必要に応じて導電助剤およびバインダを含んでいてもよい。

【0052】

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、例えば、黒鉛 (グラファイト)、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化炭素などの炭素材料が挙げられる。炭素材料には、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよく、また、平均粒子径の異なる 2 種以上を混合して用いてもよい。

30

【0053】

また、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、リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素を構成元素として含む材料が挙げられる。具体的には、リチウムと合金を形成可能な金属元素の単体、合金、あるいは化合物、またはリチウムと合金を形成可能な半金属元素の単体、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。

【0054】

このような金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、アルミニウム、インジウム (In)、ケイ素 (Si)、亜鉛 (Zn)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)、カドミウム (Cd)、マグネシウム (Mg)、ホウ素 (B)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、ヒ素 (As)、銀 (Ag)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y) またはハフニウム (Hf) が挙げられる。中でも、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が好ましく、特に好ましいのはケイ素 (Si) あるいはスズ (Sn) である。ケイ素 (Si) およびスズ (Sn) 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。

40

【0055】

ケイ素 (Si) の合金としては、例えば、ケイ素 (Si) 以外の第 2 の構成元素として、スズ (Sn)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マン

50

ガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、インジウム (In)、銀 (Ag)、チタン (Ti)、ゲルマニウム (Ge)、ビスマス (Bi)、アンチモン (Sb) およびクロム (Cr) からなる群のうち少なくとも 1 種を含むものが挙げられる。スズ (Sn) の合金としては、例えば、スズ (Sn) 以外の第 2 の構成元素として、ケイ素 (Si)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、インジウム (In)、銀 (Ag)、チタン (Ti)、ゲルマニウム (Ge)、ビスマス (Bi)、アンチモン (Sb) およびクロム (Cr) からなる群のうち少なくとも 1 種を含むものが挙げられる。

【0056】

ケイ素 (Si) の化合物あるいはスズ (Sn) 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、ケイ素 (Si) またはスズ (Sn) に加えて、上述した第 2 の構成元素を含んでいてもよい。

10

【0057】

セパレータ 15 は、電氣的に安定であると共に、正極活物質、負極活物質あるいは溶媒に対して化学的に安定であり、かつ電気伝導性を有していなければどのようなものを用いてもよい。例えば、高分子の不織布、多孔質フィルム、ガラスあるいはセラミックスの繊維を紙状にしたものを用いることができ、これらを複数積層して用いてもよい。特に、多孔質ポリオレフィンフィルムを用いることが好ましく、これをポリイミド、ガラスあるいはセラミックスの繊維などよりなる耐熱性の材料と複合させたものを用いてもよい。

【0058】

電解質 16 は、電解液と、この電解液を保持する高分子化合物を含む保持体とを含有しており、いわゆるゲル状となっている。電解液は、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含んでいる。電解質塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、あるいは  $\text{LiAsF}_6$  などのリチウム塩が挙げられる。電解質塩にはいずれか 1 種を用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

20

【0059】

溶媒としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトンあるいは  $\epsilon$ -カプロラクトンなどのラクトン系溶媒、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ピニレン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの炭酸エステル系溶媒、1,2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフランあるいは 2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、スルフォラン系溶媒、リン酸類、リン酸エステル溶媒、またはピロリドン類などの非水溶媒が挙げられる。溶媒は、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

30

【0060】

また、溶媒として、環状エステルまたは鎖状エステルの水素の一部または全部がフッ素化された化合物を含むことが好ましい。このフッ素化された化合物としては、ジフルオロエチレンカーボネート (4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン) を用いることが好ましい。負極活物質としてケイ素 (Si)、スズ (Sn)、ゲルマニウム (Ge) などの化合物を含む負極 14 を用いた場合であっても、充放電サイクル特性を向上させることができ、特にジフルオロエチレンカーボネートがサイクル特性改善効果に優れるからである。

40

【0061】

高分子化合物は、溶媒を吸収してゲル化するものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデンあるいはビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、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、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキサイドあるいはポリメチルメタクリレートを繰返し単位として含むものなどが挙げられる。高分子化合物には、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いても

50

よい。

【0062】

特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましく、中でも、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとを成分として含む共重合体が好ましい。さらに、この共重合体は、モノメチルマレイン酸エステルなどの不飽和二塩基酸のモノエステル、三フッ化塩化エチレンなどのハロゲン化エチレン、炭酸ビニレンなどの不飽和化合物の環状炭酸エステル、またはエポキシ基含有アクリルビニルモノマーなどを成分として含んでいてもよい。より高い特性を得ることができるからである。

【0063】

次に、非水電解質電池の第1の例の製造方法について説明する。

10

【0064】

まず、例えば、正極集電体13Aに、正極活物質層13Bを形成し正極13を作製する。正極活物質層13Bの形成方法については、上述したので詳しい説明を省略する。また、例えば、負極集電体14Aに負極活物質層14Bを形成し負極14を作製する。負極活物質層14Bは、例えば、負極活物質と、バインダとを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。

【0065】

次に、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層22Bを形成する。次に、正極集電体13Aに正極リード11を取り付けると共に、負極集電体14Aに負極リード12を取り付ける。

20

【0066】

次に、電解液と、高分子化合物とを、混合溶剤を用いて混合し、この混合溶液を正極活物質層13Bの上、および負極活物質層14Bの上に塗布し、混合溶剤を揮発させて、電解質16を形成する。次に、正極13、セパレータ15、負極14、およびセパレータ15を順に積層して巻回し、最外周部に保護テープ17を接着して巻回電極体10を形成したのち、外装部材1の間に挟み込み、外装部材1の外周縁部を熱融着する。その際、正極リード11および負極リード12と外装部材1の間には密着フィルム2を挿入する。これにより図1に示した非水電解質電池が得られる。

30

【0067】

また、電解質16を正極13および負極14の上に形成したのちに巻回するのではなく、正極13および負極14をセパレータ15を介して巻回し、外装部材1の間に挟み込んだのち、電解液と高分子化合物のモノマーとを含む電解質組成物を注入し、外装部材1の内部でモノマーを重合させるようにしてもよい。

【0068】

この非水電解質電池では、充電を行うと、例えば、正極13からリチウムイオンが放出され、電解質16を介して負極14に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極14からリチウムイオンが放出され、電解質16を介して正極13に吸蔵される。

【0069】

40

次に、非水電解質電池の第2の例について説明する。非水電解質電池の第2の例は、非水電解質電池の第1の例において、ゲル状の電解質16に代えて電解液を用いるものである。この場合、電解液はセパレータ15に含浸される。電解液としては、上述した非水電解質電池の第1の例と同様のものを用いることができる。

【0070】

このような構成を有する非水電解質電池は、例えば以下のようにして作製することができる。ゲル状の電解質16の形成を省略する以外は、上述した非水電解質電池の第1の例と同様にして正極13および負極14を巻回して巻回電極体10を作製し、この巻回電極体10を外装部材1の間に挟み込んだのち、電解液を注入して外装部材1を密閉する。

【0071】

50

次に、図3～図4を参照しながら、非水電解質電池の第3の例の構成について説明する。図3は、非水電解質電池の第3例の構成を示す。この非水電解質電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、外装部材としての円筒缶であるほぼ中空円柱状の電池缶21の内部に、帯状の正極31と帯状の負極32とがセパレータ33を介して巻回された巻回電極体30を有している。セパレータ33には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電池缶21は、例えばニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶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。

【0072】

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(PTC: Positive Temperature Coefficient)素子26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。

【0073】

巻回電極体30は、例えば、センターピン34を中心に巻回されている。巻回電極体30の正極31にはアルミニウム(Al)などよりなる正極リード35が接続されており、負極32にはニッケル(Ni)などよりなる負極リード36が接続されている。正極リード35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、負極リード36は電池缶21に溶接され電氣的に接続されている。

【0074】

図4は、図3に示した巻回電極体30の一部を拡大して表す断面図ある。巻回電極体30は、正極31と負極32とをセパレータ33を介して積層し、巻回したものである。

【0075】

正極31は、例えば、正極集電体31Aと、この正極集電体31Aの両面に設けられた正極活物質層31Bとを有している。負極32は、例えば、負極集電体32Aと、この負極集電体32Aの両面に設けられた負極活物質層32Bとを有している。正極集電体31A、正極活物質層31B、負極集電体32A、負極活物質層32B、セパレータ33および電解液の構成はそれぞれ、上述の第1の実施形態における正極集電体13A、正極活物質層13B、負極集電体14A、負極活物質層14B、セパレータ15および電解液と同様である。

【0076】

次に、非水電解質電池の第3の例の製造方法について説明する。

【0077】

正極31は、以下のようにして作製する。正極集電体31A上に、上述のように正極活物質層31Bを形成し、正極31を得る。なお、正極活物質層31Bの形成方法については、上述したものと同様であるので、詳しい説明を省略する。

【0078】

負極32は、以下のようにして作製する。まず、負極活物質と、バインダとを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて負極合剤スラリーとする。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体32Aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層32Bを形成し、負極32を得る。

【0079】

10

20

30

40

50

次に、正極集電体 3 1 A に正極リード 3 5 を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体 3 2 A に負極リード 3 6 を溶接などにより取り付け。その後、正極 3 1 と負極 3 2 とをセパレータ 3 3 を介して巻回し、正極リード 3 5 の先端部を安全弁機構 2 5 に溶接すると共に、負極リード 3 6 の先端部を電池缶 2 1 に溶接して、巻回した正極 3 1 および負極 3 2 を一對の絶縁板 2 2、2 3 で挟み、電池缶 2 1 の内部に収納する。正極 3 1 および負極 3 2 を電池缶 2 1 の内部に収納したのち、電解質を電池缶 2 1 の内部に注入し、セパレータ 3 3 に含浸させる。その後、電池缶 2 1 の開口端部に電池蓋 2 4、安全弁機構 2 5 および熱感抵抗素子 2 6 を、ガスケット 2 7 を介してかしめることにより固定する。以上により、図 3 に示した非水電解質電池が作製される。

【0080】

10

この非水電解質電池の第 3 の例では、外装部材に円筒缶を用いているが、この発明の一実施形態による正極の製造方法で作製した正極を用いることで、ガス発生が抑制されるので、ガス発生によって生じる内圧の上昇による破損を防止できる。

【0081】

次に、非水電解質電池の第 4 の例について説明する。第 4 の例は、角型の形状を有する非水電解質電池である。第 4 の例は、図 5 に示すように、巻回電極体 5 3 を例えばアルミニウム (Al)、鉄 (Fe) などの金属よりなる角型缶である外装缶 5 1 内に收容し、電池蓋 5 2 に設けられた電極ピン 5 4 と、巻回電極体 5 3 から導出された電極端子 5 5 とを接続した後、電池蓋 5 2 にて封口され、電解液注入口 5 6 から電解液を注入して封止部材 5 7 にて封止することにより作製される。なお、巻回電極体 5 3 などは、第 1 の例と同様

20

【0082】

第 4 の例では、外装部材に角型缶である外装缶 5 1 を用いているが、この発明の一実施形態による正極の製造方法で作製した正極を用いることで、ガス発生が抑制されるので、ガス発生によって生じる内圧の上昇による破損を防止できる。

【実施例】

【0083】

本発明の具体的態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0084】

30

< サンプル 1 >

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.20}Ni_{0.80}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $12\ \mu m$  の複合酸化物粒子  $100\ wt\ %$  に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を  $2.0\ wt\ %$ 、グラファイトを  $1.0\ wt\ %$  添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて混練中、さらに亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) を  $0.05\ wt\ %$  添加して 1 時間よく混練したのち、厚さ  $15\ \mu m$  の Al 箔上に塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、さらに  $100$  以上で真空乾燥を行い、サンプル 1 の正極電極を得た。

【0085】

40

< サンプル 2 >

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.20}Ni_{0.80}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $12\ \mu m$  の複合酸化物粒子  $100\ wt\ %$  に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を  $2.0\ wt\ %$ 、グラファイトを  $1.0\ wt\ %$  添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて混練中、さらに  $H_3PO_3$  を  $0.10\ wt\ %$  添加して 1 時間よく混練したのち、厚さ  $15\ \mu m$  の Al 箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、さらに  $100$  以上で真空乾燥を行い、サンプル 2 の正極電極を得た。

【0086】

50

< サンプル 3 >

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.15}Ni_{0.80}Al_{0.05}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $14\ \mu m$  の複合酸化物粒子  $100\ wt\ %$  に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を  $2.0\ wt\ %$ 、グラファイトを  $1.0\ wt\ %$  添加し、N-メチル-2

- ピロリドン (NMP) にて混練中、さらに  $H_3PO_3$  を 0.20 wt% 添加して 1 時間よく混練したのち、厚さ 15  $\mu m$  の Al 箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル 3 の正極電極を得た。

【0087】

< サンプル 4 >

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.15}Ni_{0.80}Al_{0.05}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が 14  $\mu m$  の複合酸化物粒子 100 wt% に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 2.0 wt%、グラファイトを 1.0 wt% 添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて混練中、さらに  $H_3PO_3$  を 0.50 wt% 添加して 1 時間よく混練したのち、厚さ 15  $\mu m$  の Al 箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル 4 の正極電極を得た。

10

【0088】

< サンプル 5 >

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.15}Ni_{0.80}Al_{0.05}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が 14  $\mu m$  の複合酸化物粒子 100 wt% に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 2.0 wt%、グラファイトを 1.0 wt% 添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて混練中、さらに  $H_3PO_3$  を 1.0 wt% 添加して 1 時間よく混練したのち、厚さ 15  $\mu m$  の Al 箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル 5 の正極電極を得た。

20

【0089】

< サンプル 6 >

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.15}Ni_{0.80}Al_{0.05}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が 14  $\mu m$  の複合酸化物粒子 100 wt% に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 2.0 wt%、グラファイトを 1.0 wt% 添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて混練中、さらに  $H_3PO_3$  を 3.0 wt% 添加して 1 時間よく混練したのち、厚さ 15  $\mu m$  の Al 箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル 6 の正極電極を得た。

【0090】

< サンプル 7 >

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.15}Ni_{0.80}Al_{0.05}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が 14  $\mu m$  の複合酸化物粒子 100 wt% に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 2.0 wt%、グラファイトを 1.0 wt% 添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて混練中、さらに  $H_3PO_3$  を 5.0 wt% 添加して 1 時間よく混練したのち、厚さ 15  $\mu m$  の Al 箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル 7 の正極電極を得た。

30

【0091】

< サンプル 8 >

平均組成  $Li_{1.02}Co_{0.98}Mg_{0.01}Al_{0.01}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が 12  $\mu m$  の複合酸化物粒子 100 wt% に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 2.0 wt%、グラファイトを 1.0 wt% 添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて混練中、さらに  $H_3PO_3$  を 0.01 wt% 添加して 1 時間よく混練したのち、厚さ 15  $\mu m$  の Al 箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、さらに 100 以上で真空乾燥を行い、サンプル 8 の正極電極を得た。

40

【0092】

< サンプル 9 >

平均組成  $Li_{1.02}Co_{0.98}Mg_{0.01}Al_{0.01}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が 12  $\mu m$  の複合酸化物粒子 100 wt% に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 2.0 wt%、グラファイトを 1.0 wt% 添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて混練中、さらに  $H_3PO_3$  を 0.10 wt% 添加して 1 時間よく混練したのち、厚さ 15  $\mu m$  の Al 箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカッ

50

トし、さらに100以上で真空乾燥を行い、サンプル9の正極電極を得た。

【0093】

<サンプル10>

平均組成  $Li_{1.02}Co_{0.98}Mg_{0.01}Al_{0.01}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $12\mu m$  の複合酸化物粒子100wt%に対して、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を2.0wt%、グラファイトを1.0wt%添加し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にて混練中、さらに  $H_3PO_3$  を0.50wt%添加して1時間よく混練したのち、厚さ  $15\mu m$  のAl箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、さらに100以上で真空乾燥を行い、サンプル10の正極電極を得た。

【0094】

<サンプル11>

平均組成  $Li_{1.02}Co_{0.98}Mg_{0.01}Al_{0.01}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $12\mu m$  の複合酸化物粒子100wt%に対して、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を2.0wt%、グラファイトを1.0wt%添加し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にて混練中、さらに  $H_3PO_3$  を1.0wt%添加して1時間よく混練したのち、厚さ  $15\mu m$  のAl箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、さらに100以上で真空乾燥を行い、サンプル11の正極電極を得た。

【0095】

<サンプル12>

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.15}Ni_{0.80}Al_{0.05}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $14\mu m$  の複合酸化物粒子100wt%に対して、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を2.0wt%、グラファイトを1.0wt%添加し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にて1時間よく混練したのち、厚さ  $15\mu m$  のAl箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル12の正極電極を得た。

【0096】

<サンプル13>

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.15}Ni_{0.80}Al_{0.05}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $14\mu m$  の複合酸化物粒子100wt%に対して、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を2.0wt%、グラファイトを1.0wt%添加し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にて1時間よく混練中、さらに  $H_3PO_3$  を0.005wt%添加して1時間よく混練したのち、厚さ  $15\mu m$  のAl箔上に塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、比較例2の正極電極を得た。

【0097】

<サンプル14>

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.15}Ni_{0.80}Al_{0.05}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $14\mu m$  の複合酸化物粒子100wt%に対して、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を2.0wt%、グラファイトを1.0wt%添加し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にて1時間よく混練中、さらに  $H_3PO_3$  を7.0wt%添加して1時間よく混練したのち、厚さ  $15\mu m$  のAl箔上に塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル14の正極電極を得た。

【0098】

<サンプル15>

平均組成が  $Li_{0.98}Co_{0.15}Ni_{0.80}Al_{0.05}O_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $14\mu m$  の複合酸化物粒子100wt%に対して、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を2.0wt%、グラファイトを1.0wt%添加し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にて1時間よく混練中、さらに  $H_3PO_3$  を3.0wt%添加して1時間よく混練したのち、厚さ  $15\mu m$  のAl箔上に厚く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル15の正極電極を得た。

【0099】

<サンプル16>

10

20

30

40

50

平均組成が  $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $14\ \mu\text{m}$  の複合酸化物粒子  $100\ \text{wt}\%$  に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を  $2.0\ \text{wt}\%$ 、グラファイトを  $1.0\ \text{wt}\%$  添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて1時間よく混練中、さらに  $\text{H}_3\text{PO}_3$  を  $5.0\ \text{wt}\%$  添加して1時間よく混練したのち、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の Al 箔上に厚く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル 16 の正極電極を得た。

【0100】

< サンプル 17 >

平均組成が  $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $12\ \mu\text{m}$  の複合酸化物粒子  $100\ \text{wt}\%$  に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を  $2.0\ \text{wt}\%$ 、グラファイトを  $1.0\ \text{wt}\%$  添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて1時間よく混練したのち、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の Al 箔上に薄く塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル 17 の正極電極を得た。

10

【0101】

< サンプル 18 >

平均組成が  $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $12\ \mu\text{m}$  の複合酸化物粒子  $100\ \text{wt}\%$  に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を  $2.0\ \text{wt}\%$ 、グラファイトを  $1.0\ \text{wt}\%$  添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて1時間よく混練中、さらに  $\text{H}_3\text{PO}_3$  を  $0.005\ \text{wt}\%$  添加して1時間よく混練したのち、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の Al 箔上に塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル 18 の正極電極を得た。

20

【0102】

< サンプル 19 >

平均組成が  $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $12\ \mu\text{m}$  の複合酸化物粒子  $100\ \text{wt}\%$  に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を  $2.0\ \text{wt}\%$ 、グラファイトを  $1.0\ \text{wt}\%$  添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて1時間よく混練中、さらに  $\text{H}_3\text{PO}_3$  を  $0.008\ \text{wt}\%$  添加して1時間よく混練したのち、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の Al 箔上に塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル 19 の正極電極を得た。

30

【0103】

< サンプル 20 >

平均組成が  $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$  であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が  $12\ \mu\text{m}$  の複合酸化物粒子  $100\ \text{wt}\%$  に対して、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を  $2.0\ \text{wt}\%$ 、グラファイトを  $1\ \text{wt}\%$  添加し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にて1時間よく混練中、さらに亜リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) を  $6.0\ \text{wt}\%$  添加して1時間よく混練したのち、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の Al 箔上に塗布し、乾燥させた後、所定の寸法にカットし、サンプル 20 の正極電極を得た。

【0104】

作製したサンプル 1 ~ サンプル 20 の正極電極について、添加剤の量と種類を変えた場合の電極の巻回性を調べるために折り曲げ試験を実施した。折り曲げ試験は、以下に説明するようにして実施した。サンプル 1 ~ サンプル 20 の正極電極の正極活物質が所定の体積密度となるようにプレスした。このプレス後の正極電極をさらに真空乾燥した後、2つに折り曲げて塗布箔に割れ欠け切れが生じないかを目視にて確認した。試験結果を表 1 に示す。なお、表 1 中において、1 個の正極電極に対する割れ欠けの評価を 1 個の または x で示す。

40

【0105】

【表 1】

	正極活物質組成(モル比)				添加物	添加量 [wt%]	巻回性		
	Ni	Co	Al	Mg			体積密度[g/cm <sup>3</sup> ](電極厚さ[μm])		
							3.20~3.25	3.30~3.35	3.40~3.45
サンプル1	80	20	-	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.05	○(155 μm)	○(151 μm)	○(146 μm)
サンプル2	80	20	-	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.10	○(192 μm)	○(186 μm)	○(181 μm)
サンプル3	80	15	5	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.20	○(155 μm) ○(192 μm)	○(150 μm) ○(186 μm)	○(145 μm) ○(181 μm)
サンプル4	80	15	5	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.50	○(192 μm) ○(213 μm)	○(186 μm) ○(207 μm)	○(181 μm) ○(202 μm)
サンプル5	80	15	5	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1.0	○(155 μm) ○(213 μm)	○(151 μm) ○(207 μm)	○(146 μm) ○(202 μm)
サンプル6	80	15	5	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	3.0	○(210 μm) ○(234 μm)	○(204 μm) ○(228 μm)	○(199 μm) ○(222 μm)
サンプル7	80	15	5	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	5.0	○(210 μm) ○(234 μm)	○(204 μm) ○(228 μm)	○(199 μm) ○(222 μm)
サンプル8	-	98	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.01	○(139 μm)	○(135 μm)	○(132 μm)
サンプル9	-	98	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.10	○(153 μm) ○(170 μm)	○(149 μm) ○(165 μm)	○(145 μm) ○(161 μm)
サンプル10	-	98	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.50	○(153 μm) ○(170 μm)	○(149 μm) ○(165 μm)	○(145 μm) ○(161 μm)
サンプル11	-	98	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1.0	○(170 μm) ○(213 μm)	○(165 μm) ○(207 μm)	○(161 μm) ○(202 μm)
サンプル12	80	15	5	-	-	-	○(155 μm)	×(150 μm)	×(145 μm)
サンプル13	80	15	5	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.005	○(155 μm)	×(150 μm)	×(145 μm)
サンプル14	80	15	5	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	7.0	活物質の剥離によりプレス不可能		
サンプル15	80	15	5	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	3.0	○(256 μm)	×(248 μm)	×(242 μm)
サンプル16	80	15	5	-	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	5.0	○(256 μm)	○(248 μm)	×(242 μm)
サンプル17	-	98	1	1	-	-	○(153 μm)	×(149 μm)	×(145 μm)
サンプル18	-	98	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.005	○(153 μm)	×(149 μm)	×(145 μm)
サンプル19	-	98	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.008	○(170 μm)	×(165 μm)	×(161 μm)
サンプル20	-	98	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	6.0	活物質の剥離によりプレス不可能		

\*○:電極の切れ、割れなし  
×:電極の切れ、割れあり

## 【0106】

表 1 に示すように、サンプル 1 ~ サンプル 11 の正極では、体積密度を 3.30 g/cm<sup>3</sup> ~ 3.35 g/cm<sup>3</sup> および 3.40 g/cm<sup>3</sup> ~ 3.45 g/cm<sup>3</sup> にした場合でも、電極の切れ、割れは、生じなかったが、サンプル 12 ~ サンプル 13、サンプル 15、サンプル 17 ~ サンプル 19 の正極では、切れ、割れが生じた。サンプル 16 の正極では、体積密度を 3.40 g/cm<sup>3</sup> ~ 3.45 g/cm<sup>3</sup> にした場合に、電極の切れ、割れが生じた。サンプル 14 およびサンプル 20 では、活物質の剥離によりプレス不可能であった。

## 【0107】

サンプル 1 ~ サンプル 11 の正極電極を用いて、アルミラミネート外装でラミネートセル(542436 サイズ、定格 1000 mAh) を作製した。なお、電解液は、エチレンカーボネート(EC)と、ジエチルカーボネート(DEC)と、を EC:DEC=3:7 (重量比) で混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub> 1 mol/kg となるように溶解させ、さらに、ビニレンカーボネート(VC)を 5 wt% 加えた組成を有するものを用いた。

## 【0108】

次に作製したラミネートセルについて、以下に説明する充放電試験を行い、500 サイクル後の容量維持率を測定した。

## 【0109】

(充放電試験)

容量維持率は、23 で充放電を 1 サイクル繰り返したのち、23 において充放電を 500 サイクル繰り返し、23 における 1 サイクル目の放電容量に対する割合、すなわち(「23 における 500 サイクル目の放電容量」/「23 における 1 サイクル目の

10

20

30

40

50

放電容量」) × 100 から求めた。なお、充電は、1 C の定電流定電圧充電を上限電圧 4.2 V まで行い、放電は、1 C の定電流放電を終止電圧 2.5 V まで行った

【0110】

測定結果を表 2 に示す。

【0111】

【表 2】

	添加物	添加量 [wt%]	体積密度[g/cm <sup>3</sup> ] (電極厚さ)	1C/1C-500 サイクル後 容量維持率[%]
			3.40~3.45	
サンプル1	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.05	○(146 μm)	74.0
サンプル2	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.10	○(181 μm)	72.4
サンプル3	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.20	○(145 μm)	74.2
			○(181 μm)	
サンプル4	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.50	○(181 μm)	72.0
			○(202 μm)	
サンプル5	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1.0	○(146 μm)	73.1
サンプル6	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	3.0	○(199 μm)	71.1
			○(222 μm)	
サンプル7	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	5.0	○(199 μm)	70.5
			○(222 μm)	
サンプル8	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.01	○(132 μm)	82.1
サンプル9	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.10	○(145 μm)	76.1
			○(161 μm)	
サンプル10	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.50	○(145 μm)	76.3
			○(161 μm)	
サンプル11	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1.0	○(161 μm)	75.0
			○(202 μm)	

\* ○: 電極の切れ、割れなし

【0112】

表 2 に示すように、サンプル 1 ~ サンプル 7 の正極を用いたラミネートセルでは、十分なサイクル特性が得られた。すなわち、含有するニッケル (Ni) がコバルト (Co) より多いリチウム複合酸化物を用いた場合には、亜リン酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) の添加量が、正極活物質 100 wt% に対して、0.05 wt% ~ 5.0 wt% で十分なサイクル特性が得られることが確認できた。サンプル 8 ~ サンプル 11 の正極を用いたラミネートセルでは、十分なサイクル特性が得られた。すなわち、含有するニッケル (Ni) がコバルト (Co) より少ないリチウム複合酸化物を用いた場合には、亜リン酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) の添加量が、正極活物質 100 wt% に対して、0.01 wt% ~ 1.0 wt% で十分なサイクル特性が得られることが確認できた。

【0113】

さらに、正極電極を電子顕微鏡で観察した。サンプル 2 とサンプル 12 の正極電極表面

の電子顕微鏡写真を図に示す。図 6 A はサンプル 2 の正極電極表面の電子顕微鏡である。図 6 B はサンプル 1 2 の正極電極表面の電子顕微鏡写真である。サンプル 1 2 の表面では、バインダと、導電助剤（色の黒い部分）とが、正極活物質（灰色の部分）の一次粒子の間に入り込んで網目状になっているのに対して、サンプル 1 ではバインダと導電助剤がほとんど一次粒子間に入り込んでいない。一次粒子間にバインダと導電助剤が少ないことがリチウムイオンの移動を起こりやすくしているのではないかと考えられる。

【 0 1 1 4 】

さらに、サンプル 2 およびサンプル 1 2 の電極表面の飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF - SIMS）にて測定した。サンプル 2 およびサンプル 1 2 の正極電極の TOF - SIMS 正二次イオン分析による結果を図 7 および図 8 に示す。サンプル 2 およびサンプル 1 2 の正極電極の TOF - SIMS 負二次イオン分析による結果を図 9 に示す。

10

【 0 1 1 5 】

図 7 ~ 図 9 に示すように、 $C_3F_5$ 、 $C_5F_9$ 、 $C_7F_{13}$ 、 $Li_4PO_4$  の正二次イオン、 $PO_2$ 、 $PO_3$ 、 $LiP_2O_4$ 、 $LiP_2O_5$ 、 $LiP_2O_6$ 、 $LiPO_2F$ 、 $LiPO_3F$ 、 $POF_2$ 、 $PO_2F_2$  および  $LiPO_3H$  の負二次イオンに基づくフラグメントピークが観察された。

【 0 1 1 6 】

さらに、サンプル 2 とサンプル 1 2 の X 線光電子分光法による表面分析結果を図 1 0 に示す。線 a は、サンプル 2 の充放電前の正極電極の分析結果を示す。線 b はサンプル 2 の初回充放電後の正極電極の分析結果を示す。線 c はサンプル 1 2 の初回充放電後の正極電極の分析結果を示す。なお、初回充放電後の正極電極は、電池解体後にジメチルカーボネート（DMC）にて洗浄後、50℃にて真空乾燥したものである。

20

【 0 1 1 7 】

図 1 0 に示すように、電池に用いた電解液中の  $LiPF_6$  由来のリン 2 p スペクトルが、亜リン酸（ $H_3PO_3$ ）を添加していないサンプル 1 2 の初回充放電後でも観察されるが、ピーク強度の差からサンプル 2 との違いは明らかであり、正極に含まれるリン化合物由来のリン 2 p スペクトルのピークが確認できる。

【 0 1 1 8 】

この発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲内で様々な変形や応用が可能である。例えば、正極活物質層 1 3 B は、上述した正極活物質に加えて、他の正極活物質を混合して含んでいてもよい。他の正極活物質としては、リチウムとマンガン（Mn）とを含むスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、などが挙げられる。

30

【 0 1 1 9 】

また、上述の実施形態および実施例では、この発明の一実施形態による製造方法で作製した正極を用いた電池として、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池について説明したが、負極活物質にリチウム金属を用い、負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池についても同様に適用できる。さらに、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充電容量を正極の充電よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、且つその和により表されるようにした二次電池についても同様に適用できる。

40

【 0 1 2 0 】

さらに、上述の実施形態および実施例では、この発明の一実施形態による製造方法で作製した正極を用いた電池として、扁平型、円筒型および角型の二次電池を例に挙げたが、ボタン型、薄型、大型および積層ラミネート型の二次電池についても同様に適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 2 1 】

50

- 【図 1】非水電解質電池の第 1 の例を示す斜視図である。  
 【図 2】図 1 に示した巻回電極体 10 の II - II 線に沿った断面図である。  
 【図 3】非水電解質電池の第 3 の例を示す断面図である。  
 【図 4】図 3 に示した巻回電極体 30 の一部を拡大して表す断面図である。  
 【図 5】非水電解質電池の第 4 の例を示す斜視図である。  
 【図 6】サンプル 2、サンプル 12 の正極電極表面の電子顕微鏡写真である。  
 【図 7】サンプル 2 およびサンプル 12 の正極電極の TOF - SIMS 正二次イオン分析による結果を示すグラフである。  
 【図 8】サンプル 2 およびサンプル 12 の正極電極の TOF - SIMS 正二次イオン分析による結果を示すグラフである。  
 【図 9】サンプル 2 およびサンプル 12 の正極電極の TOF - SIMS 負二次イオン分析による結果を示すグラフである。  
 【図 10】サンプル 2 およびサンプル 12 の X 線光電子分光法による表面分析結果を示すグラフである。

10

【図 11】 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  と  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  の一例の電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

【0122】

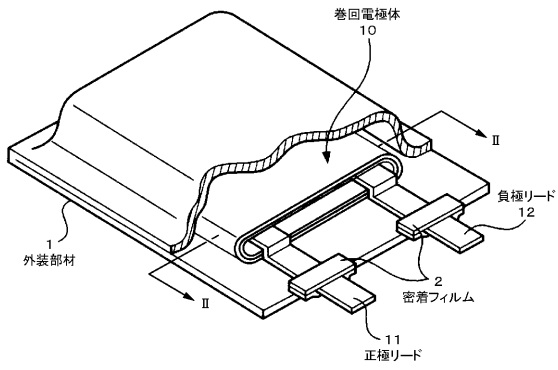
- 1・・・外装部材
- 2・・・密着フィルム
- 10、30、53・・・巻回電極体
- 11、35・・・正極リード
- 12、36・・・負極リード
- 13、31・・・正極
- 13A、31A・・・正極集電体
- 13B、31B・・・正極活物質層
- 14、32・・・負極
- 14A、32A・・・負極集電体
- 14B、32B・・・負極活物質層
- 15、33・・・セパレータ
- 16・・・電解質
- 17・・・保護テープ
- 21・・・電池缶
- 22、23・・・絶縁板
- 24・・・電池蓋
- 25・・・安全弁機構
- 25A・・・ディスク板
- 26・・・熱感抵抗素子
- 27・・・ガスケット
- 34・・・センターピン
- 51・・・外装缶
- 52・・・電池蓋
- 54・・・電極ピン
- 55・・・電池端子
- 56・・・電解液注入口
- 57・・・封止部材

20

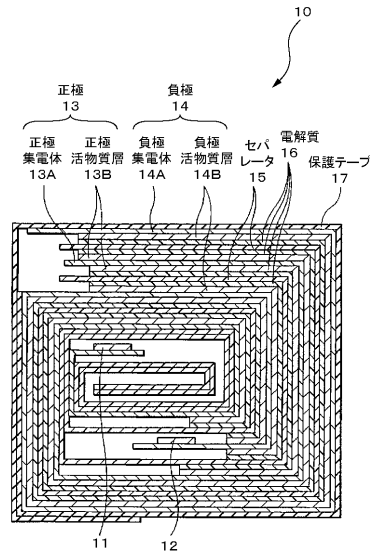
30

40

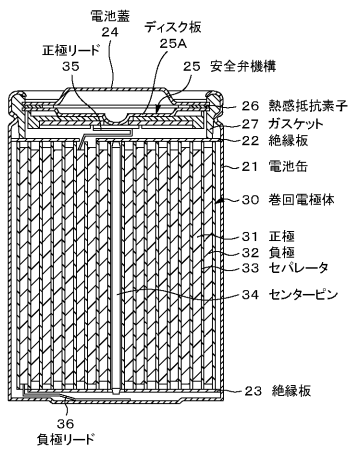
【 図 1 】



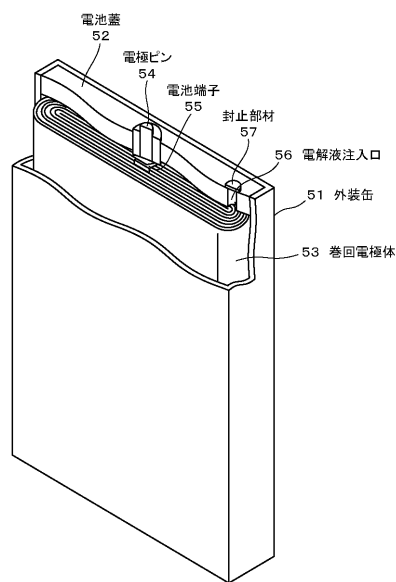
【 図 2 】



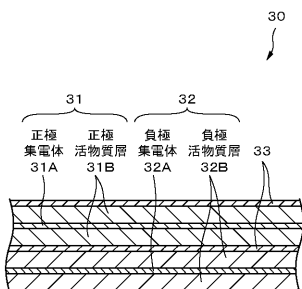
【 図 3 】



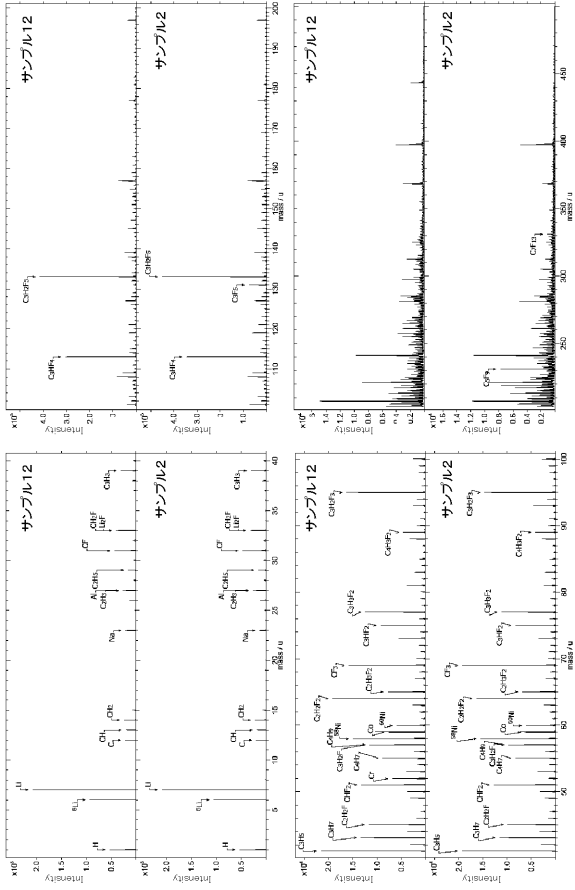
【 図 5 】



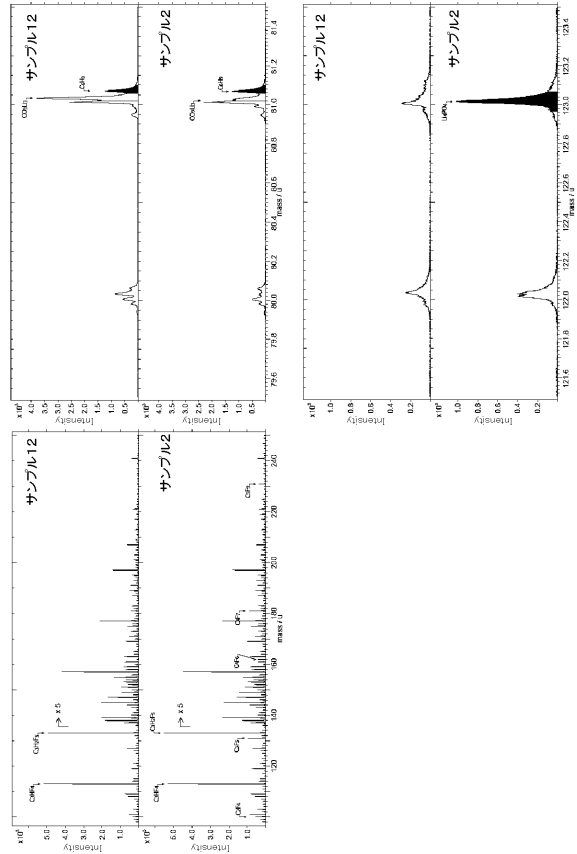
【 図 4 】



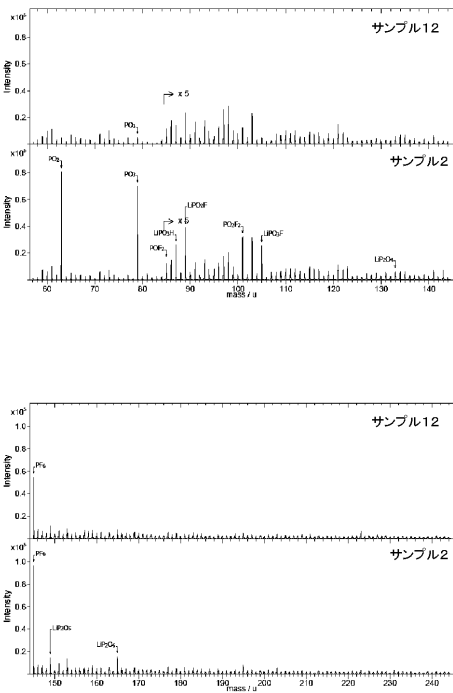
【 図 7 】



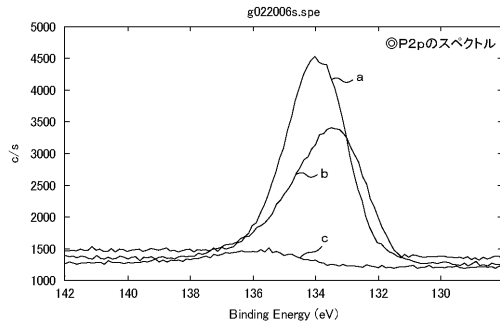
【 図 8 】



【 図 9 】

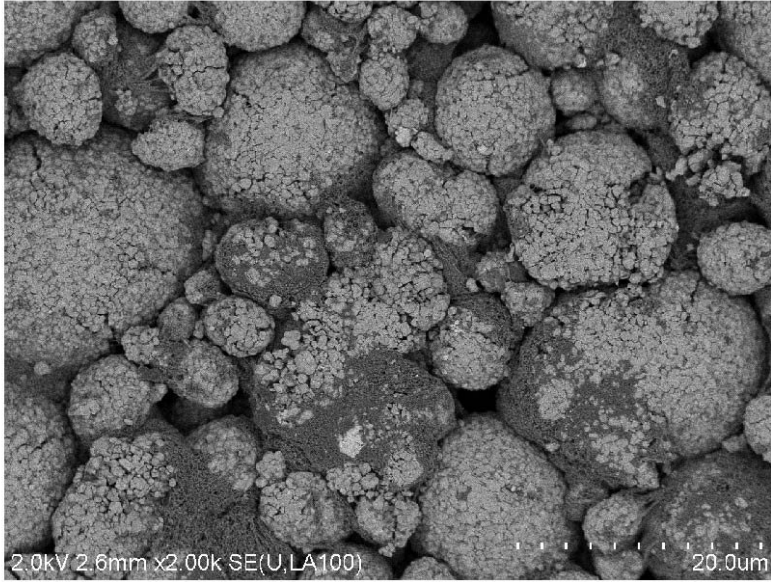


【 図 10 】

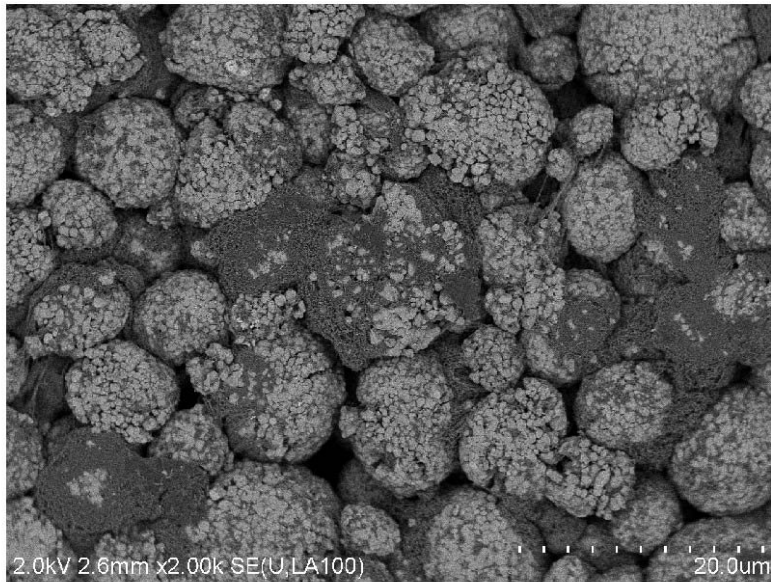


【 図 6 】

A

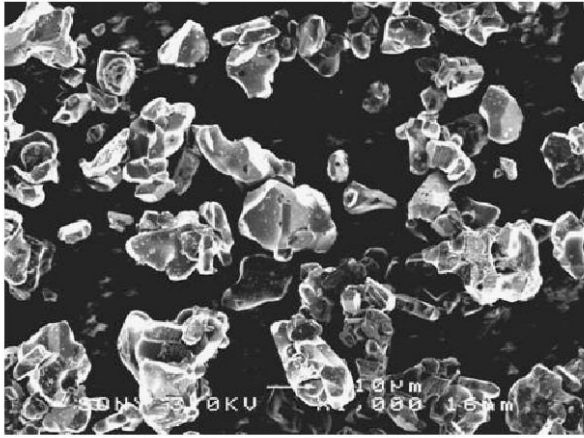


B

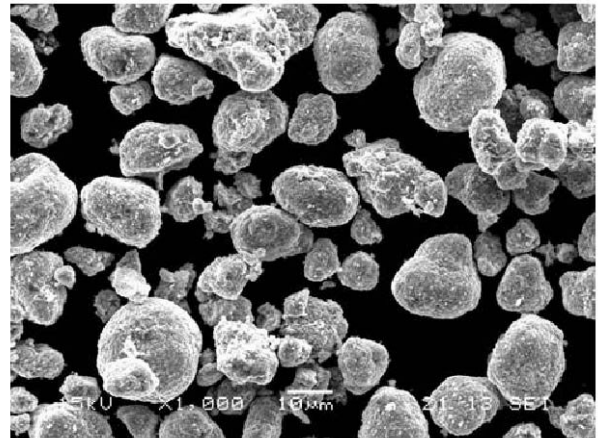


【図 11】

A



B



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 1 M 4/02 1 0 9

(72)発明者 中井 秀樹

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA19 BA16 BA17 BA18 CA08 CA09 CB07 CB08 CB11 DA02  
DA09 EA01 FA05 GA10 GA22 HA01 HA02 HA04