

(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2007-335331

(P2007-335331A)

(43) 公開日 平成19年12月27日(2007.12.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	5 H O 2 9
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 10/40 A	
審査請求 有 請求項の数 24 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-168090 (P2006-168090)

(22) 出願日 平成18年6月16日 (2006.6.16)

(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 100082762

弁理士 杉浦 正知

(72) 発明者 相馬 正典

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 川島 敦道

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 井原 将之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

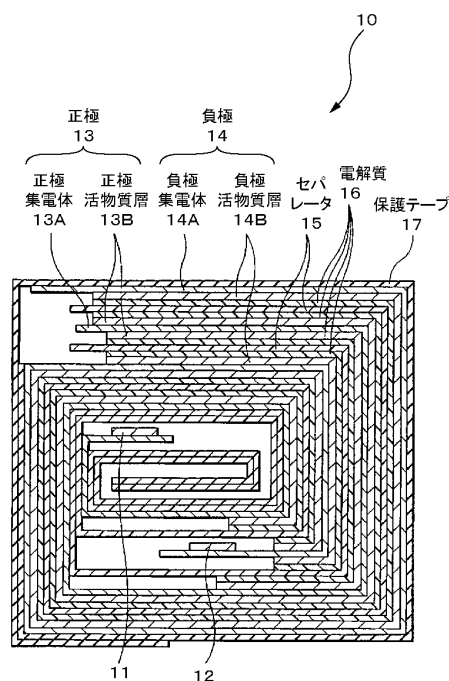
(54) 【発明の名称】 正極活物質およびその製造方法、正極およびその製造方法ならびに二次電池

(57) 【要約】

【課題】高温保存下における正極と電解液との反応によるガス発生および内部抵抗増加を抑制して、高温保存特性に優れた二次電池を実現できるようにする。

【解決手段】二次電池は、正極13、負極14および電解質16を備える。正極13は、リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に硫黄(S)およびリン(P)の少なくとも1種を含む正極活物質を含み、リチウム複合酸化物の粒子表面近傍における硫黄(S)およびリン(P)の少なくとも1種の含有量が、リチウム複合酸化物の粒子内部よりも高くなっている。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に硫黄（S）およびリン（P）の少なくとも 1 種を含み、

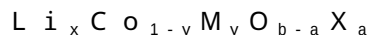
上記リチウム複合酸化物の粒子表面近傍における硫黄（S）およびリン（P）の少なくとも 1 種の含有量が、上記リチウム複合酸化物の粒子内部よりも高いことを特徴とする正極活物質。

【請求項 2】

上記リチウム複合酸化物は、化 1 で表される平均組成を有することを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

10

（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）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ガリウム（Ga）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、銀（Ag）、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 種の元素である。X は、ハロゲン元素である。x、y、a および b はそれぞれ $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ の範囲内の値である。）

20

【請求項 3】

上記硫黄（S）およびリン（P）の少なくとも 1 種の含有量は、コバルト（Co）に対する割合で、 $0.1 \text{ at} \%$ 以上 $5 \text{ at} \%$ 未満の範囲内であることを特徴とする請求項 2 記載の正極活物質。

【請求項 4】

上記硫黄（S）は Li_2SO_4 として上記リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に含まれ、上記リン（P）は Li_3PO_4 または $LiCoPO_4$ として上記リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に含まれることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 5】

中心粒径は、 $1 \mu m$ 以上 $30 \mu m$ 未満の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

30

【請求項 6】

比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2 / g$ 以上 $1 \text{ m}^2 / g$ 未満の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 7】

正極、負極および電解質を備え、

上記正極は、リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に硫黄（S）およびリン（P）の少なくとも 1 種を含む正極活物質を含み、

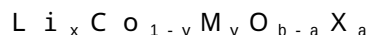
上記リチウム複合酸化物の粒子表面近傍における硫黄（S）およびリン（P）の少なくとも 1 種の含有量が、上記リチウム複合酸化物の粒子内部よりも高いことを特徴とする二次電池。

40

【請求項 8】

上記リチウム複合酸化物は、化 1 で表される平均組成を有することを特徴とする請求項 7 記載の二次電池。

（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）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ガリウム（Ga）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、銀（

50

A g)、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種の元素である。Xは、ハロゲン元素である。x、y、aおよびbはそれぞれ $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ の範囲内の値である。)

【請求項9】

上記硫黄(S)およびリン(P)の少なくとも1種の含有量は、コバルト(Co)に対する割合で、 $0.1 \text{ at} \%$ 以上 $5 \text{ at} \%$ 未満の範囲内であることを特徴とする請求項8記載の二次電池。

【請求項10】

上記硫黄(S)は Li_2SO_4 として上記リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に含まれ、
上記リン(P)は Li_3PO_4 または LiCoPO_4 として上記リチウム複合酸化物の粒子
表面近傍に含まれることを特徴とする請求項7記載の二次電池。 10

【請求項11】

中心粒径は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 未満の範囲内であることを特徴とする請求項7記載の二次電池。

【請求項12】

比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の範囲内であることを特徴とする請求項7記載の二次電池。

【請求項13】

上記負極は、炭素材料、または、アルカリ金属イオンを吸蔵および離脱可能な金属材料
を含むことを特徴とする請求項7記載の二次電池。 20

【請求項14】

上記炭素材料は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項13記載の二次電池。

【請求項15】

上記金属材料は、ケイ素(Si)、スズ(Sn)およびゲルマニウム(Ge)からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項13記載の二次電池。

【請求項16】

上記電解質は、環状炭酸エステルまたは鎖状炭酸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を特徴とする請求項7記載の二次電池。 30

【請求項17】

上記フッ素化された化合物がジフルオロエチレンカーボネートであることを特徴とする請求項16記載の二次電池。

【請求項18】

一対の上記正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が 4.25 V 以上 4.6 V 以下の範囲内であることを特徴とする請求項7記載の二次電池。

【請求項19】

一対の上記正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が 4.35 V 以上 4.6 V 以下の範囲内であることを特徴とする請求項7記載の二次電池。

【請求項20】

リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に硫黄(S)およびリン(P)の少なくとも1種を含む正極活物質を含み、

上記リチウム複合酸化物の粒子表面近傍における硫黄(S)およびリン(P)の少なくとも1種の含有量が、最も高くなっていることを特徴とする正極。

【請求項21】

正極、負極および電解質を備え、

上記正極は、リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に硫黄(S)およびリン(P)の少なくとも1種を含む正極活物質を含み、

上記リチウム複合酸化物の粒子表面近傍における硫黄(S)およびリン(P)の少なくとも1種の含有量が、上記正極中で最も高くなっていることを特徴とする二次電池。 50

【請求項 2 2】

正極、負極および電解質を備え、

上記正極は、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) による表面分析で、 Li_4PO_4 、 Li_2CoPO_4 、 $\text{Li}_2\text{CoPH}_2\text{O}_4$ 、 Li_3CoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{H}$ の正二次イオン、 PO_2 、 LiP_2O_4 、 Co_2PO_4 、 CoP_2O_5 、 $\text{CoP}_2\text{O}_5\text{H}$ 、 CoP_2O_6 、 $\text{CoP}_2\text{O}_6\text{H}$ 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ことを特徴とする二次電池。

【請求項 2 3】

リチウム複合酸化物粒子と、硫黄含有化合物およびリン含有化合物の少なくとも 1 種と、溶媒とを混ぜ合わせて溶液を作製し、上記溶液を乾燥することを特徴とする正極活物質の製造方法。 10

【請求項 2 4】

リチウム複合酸化物粒子と、硫黄含有化合物およびリン含有化合物の少なくとも 1 種と、溶媒とを混合して正極合剤スラリーを作製し、上記正極合剤スラリーを正極集電体に塗布後、乾燥させて正極活物質層を形成することを特徴とする正極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、正極活物質およびその製造方法、正極およびその製造方法ならびに二次電池に関する。詳しくは、リチウム複合酸化物を含む正極活物質に関する。 20

【背景技術】

【0002】

近年、モバイル機器の高性能化および多機能化に伴い、それらの電源である二次電池の高容量化が切望されている。このような要求に応える二次電池として、正極にコバルト酸リチウム、負極に黒鉛、電解質にリチウム塩支持電解質を含有する有機混合溶媒を用いた非水電解質二次電池が非常に注目されている。

【0003】

ところで、従来の最大 4.2 V で作動する非水電解質二次電池では、正極に用いられるコバルト酸リチウムなどの正極活物質は、その理論容量に対して 6 割程度の容量を活用しているに過ぎない。このため、さらに充電電圧を上げることにより、残存容量を活用することが原理的に可能である。実際に、充電時の上限電圧を 4.25 V 以上にすることにより、高エネルギー密度化可能であることが知られている (例えば特許文献 1 参照)。また、さらなる高容量化の要求に応えるために、最近、ケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge) あるいはスズ (Sn) などを用いた高容量の負極の検討も盛んに行われている。 30

【0004】

【特許文献 1】国際公開第 03 / 019713 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述の非水電解質二次電池は、主に、ノート型のパーソナルコンピュータや携帯電話などのモバイル機器に用いられており、機器から発せられる熱や移動中の車内の熱など、比較的高温下に長時間曝されることが多い。このような環境下に充電状態の非水電解質二次電池が曝されると、正極と電解液との反応によりガスが発生してしまう。特に、充電時の上限電圧を 4.25 V 以上にした非水電解質二次電池では、正極と電解液との反応が大きくなり、ガス発生が増加してしまう。 40

【0006】

このようにガスが発生すると、例えば非水電解質二次電池がラミネートフィルムからなる外装部材に収容されている場合には、外装部材が膨れて厚みが増加してしまい、電子機器の電池収納部の規格に合わなくなるといった問題が生じることがある。また、正極と電解液との反応により電池の内部抵抗が増加してしまい、十分な容量を取り出せなくなって 50

しまうという問題も生じる。

【 0 0 0 7 】

したがって、この発明の目的は、高温保存特性に優れた正極活物質およびその製造方法、正極およびその製造方法、ならびに二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上述の課題を解決するために、この発明の第 1 の発明は、リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種を含み、

リチウム複合酸化物の粒子表面近傍における硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種の含有量が、リチウム複合酸化物の粒子内部よりも高いことを特徴とする正極活物質である。

10

【 0 0 0 9 】

この発明の第 2 の発明は、正極、負極および電解質を備え、

正極は、リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種を含む正極活物質を含み、

リチウム複合酸化物の粒子表面近傍における硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種の含有量が、リチウム複合酸化物の粒子内部よりも高いことを特徴とする二次電池である。

【 0 0 1 0 】

この発明の第 3 の発明は、リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種を含む正極活物質を含み、

20

リチウム複合酸化物の粒子表面近傍における硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種の含有量が、最も高くなっていることを特徴とする正極である。

【 0 0 1 1 】

この発明の第 4 の発明は、正極、負極および電解質を備え、

正極は、リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種を含む正極活物質を含み、

リチウム複合酸化物の粒子表面近傍における硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種の含有量が、正極中で最も高くなっていることを特徴とする二次電池である。

【 0 0 1 2 】

30

この発明の第 5 の発明は、正極、負極および電解質を備え、

正極は、飛行時間型二次イオン質量分析法 (T o F - S I M S) による表面分析で、 Li_4PO_4 、 Li_2CoPO_4 、 $\text{Li}_2\text{CoPH}_2\text{O}_4$ 、 Li_3CoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{H}$ の正二次イオン、 PO_2 、 LiP_2O_4 、 Co_2PO_4 、 CoP_2O_5 、 $\text{CoP}_2\text{O}_5\text{H}$ 、 CoP_2O_6 、 $\text{CoP}_2\text{O}_6\text{H}$ 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ことを特徴とする二次電池である。

【 0 0 1 3 】

この発明の第 6 の発明は、リチウム複合酸化物粒子と、硫黄含有化合物およびリン含有化合物の少なくとも 1 種と、溶媒とを混ぜ合わせて溶液を作製し、溶液を乾燥することを特徴とする正極活物質の製造方法である。

40

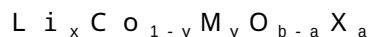
【 0 0 1 4 】

この発明の第 7 の発明は、リチウム複合酸化物粒子と、硫黄含有化合物およびリン含有化合物の少なくとも 1 種と、溶媒とを混合して正極合剤スラリーを作製し、正極合剤スラリーを正極集電体に塗布後、乾燥させて正極活物質層を形成することを特徴とする正極の製造方法である。

【 0 0 1 5 】

この発明では、リチウム複合酸化物は、化 1 で表される平均組成を有することが好ましい。

(化 1)



50

(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)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、銀(Ag)、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種の元素である。Xは、ハロゲン元素である。x、y、aおよびbはそれぞれ $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ の範囲内の値である。)

【0016】

この発明では、硫黄(S)およびリン(P)の少なくとも1種の含有量は、コバルト(Co)に対する割合で、 $0.1 \text{ at} \%$ 以上 $5 \text{ at} \%$ 未満の範囲内であることが好ましい。 10

【0017】

この発明では、硫黄(S)は Li_2SO_4 としてリチウム複合酸化物の粒子表面近傍に含まれ、リン(P)は Li_3PO_4 または LiCoPO_4 としてリチウム複合酸化物の粒子表面近傍に含まれることが好ましい。

【0018】

この発明では、中心粒径は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 未満の範囲内であることが好ましい。

【0019】

この発明では、比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の範囲内であることが好ましい。 20

【0020】

この発明では、負極は、炭素材料、または、アルカリ金属イオンを吸蔵および離脱可能な金属材料を含むことが好ましい。この炭素材料は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素からなる群のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。この金属材料は、ケイ素(Si)、スズ(Sn)およびゲルマニウム(Ge)からなる群のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0021】

この発明では、電解質は、環状炭酸エステルまたは鎖状炭酸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がジフルオロエチレンカーボネートであることが好ましい。 30

【0022】

この発明では、一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が 4.25 V 以上 4.6 V 以下の範囲内であることが好ましく、一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が 4.35 V 以上 4.6 V 以下の範囲内であることがより好ましい。

【0023】

この発明では、リン(P)または硫黄(S)の少なくとも1種を含む薄い皮膜がリチウム複合酸化物粒子の表面に設けられ、この皮膜が電解質に対する活性が低いために、高温保存状態での正極と電解液との反応を抑制でき、ガス発生や内部抵抗の上昇を抑えることが可能となると推測される。 40

【発明の効果】

【0024】

以上説明したように、この発明によれば、高温保存下における正極と電解液との反応によるガス発生および内部抵抗増加を抑制することができる。したがって、高温保存特性に優れた二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

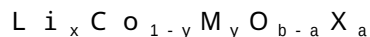
(1) 第1の実施形態

(1-1) 正極活物質

この発明の第1の実施形態による正極活物質は、中心部となるリチウム複合酸化物粒子 50

の少なくとも一部に表面層が設けられているものである。このリチウム複合酸化物は、例えば、リチウムとコバルトとを含むリチウムコバルト複合酸化物である。このリチウムコバルト複合酸化物の平均組成は、例えば、下記の化 1 で表される。

(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)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、銀 (Ag)、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 種の元素である。X は、ハロゲン元素である。x、y、a および b はそれぞれ $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ の範囲内の値である。)

【0026】

表面層は、反応抑制層として機能するものであり、硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種以上を含有しており、リチウム複合酸化物粒子の表面における硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種の含有量は、リチウム複合酸化物粒子の内部におけるよりも高くなっている。これらの材料は、例えば化合物として表面層に含まれている。より具体的には、硫黄 (S) は、例えば Li_2SO_4 として表面層に含まれ、リン (P) は、例えば Li_3PO_4 または LiCoPO_4 として表面層に含まれる。

【0027】

硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種の含有量が、正極活物質のコバルト (Co) に対する割合で、 $0.1 \text{ at} \%$ 以上 $5 \text{ at} \%$ 未満の範囲内であることが好ましい。 $0.1 \text{ at} \%$ 以上にすると、優れた保存特性を得ることができ、 $5 \text{ at} \%$ 未満にすると、内部抵抗増大や容量低下を抑制できるからである。

【0028】

正極活物質の中心粒径は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 未満の範囲内であることが好ましい。 $1 \mu\text{m}$ 以上にすると、正極と電解液の反応を抑制してガス発生量の増加を抑制でき、 $30 \mu\text{m}$ 未満にすると、十分な容量や優れた負荷特性を得ることができるからである。

【0029】

比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の範囲内であることが好ましい。 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上にすると、十分な容量や優れた負荷特性を得ることができ、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満にすると、正極と電解液の反応を抑制してガス発生量の増加を抑制できるからである。

【0030】

この正極活物質は、例えば、硫黄含有化合物およびリン含有化合物の少なくとも 1 種を含む水溶液中に、リチウム複合酸化物粒子を投入し混練した後、乾燥することにより得られる。乾燥方法としては、例えば、熱風式固定棚乾燥機やスプレードライなどを用いることができる。また、得られた乾燥物を熱処理して表面生成物を安定化させてもよい。硫黄含有化合物としては、1 種または 2 種以上の硫黄含有化合物を使用することができる。硫黄含有化合物としては、例えば、硫酸、亜硫酸、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、有機硫酸塩などが挙げられる。リン含有化合物としては、1 種または 2 種以上のリン含有化合物を使用することができる。リン含有化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、有機リン酸塩などが挙げられる。

【0031】

硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種が表面に存在していることを確認する方法としては、走査型電子顕微鏡エネルギー分散型スペクトル分析 (SEM-EDS: Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersion X-ray Spectrometry) の面分析において、表面に存在する硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種のコバルト (Co) に対する原子比率と仕込み組成とを比較して確認する方法が挙げられ、また、エックス線光電

10

20

30

40

50

子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いても同様に確認可能である。また、正極活物質を樹脂に埋め込み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 Spectroscopy) により断面内の分布を確認することができる。さらに、エックス線回折 (XRD : X-Ray Diffraction) 測定や TOF-SIMS の測定により、表面化合物を同定することができる。

【0032】

(1-2) 二次電池の構成

次に、図1～図2を参照しながら、この発明の第1の実施形態による二次電池の構成の一例について説明する。

【0033】

図1は、この発明の第1の実施形態による二次電池の一構成例を示す斜視図である。この二次電池は、正極リード11および負極リード12が取り付けられた電池素子10をフィルム状の外装部材1の内部に収納した構成を有している。

【0034】

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。

【0035】

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しラミネート加工などにより貼り合わせた構造を有している。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。

【0036】

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、ステンレス、ニッケルあるいは鉄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。

【0037】

外装部材1と正極リード11および負極リード12との間には、正極リード11および負極リード12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11および負極リード12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11および負極リード12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。

【0038】

図2は、図1に示した電池素子10のII-II線に沿った断面図である。電池素子10は、正極13と負極14とをセパレータ15および電解質16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17により保護されている。

【0039】

正極13は、例えば、正極集電体13Aと、この正極集電体13Aの両面に設けられた正極活物質層13Bとを有している。正極集電体13A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。

【0040】

正極活物質層13Bは、この第1の実施形態による正極活物質と、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あるいはポリテトラフルオロエチレンなどの結着材とを含んでいる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

また、正極活物質層 1 3 B は、この第 1 の実施形態による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、例えば、リチウムとニッケルとを含むリチウムニッケル複合酸化物、リチウムとマンガン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、またはリチウムと鉄とを含むリン酸化合物が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

正極 1 3 は、飛行時間型二次イオン質量分析法 (T O F - S I M S) による表面分析において、 Li_4PO_4 、 Li_2CoPO_4 、 $\text{Li}_2\text{CoPH}_2\text{O}_4$ 、 Li_3CoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{H}$ の正二次イオン、 PO_2 、 LiP_2O_4 、 Co_2PO_4 、 CoP_2O_5 、 $\text{CoP}_2\text{O}_5\text{H}$ 、 CoP_2O_6 、 $\text{CoP}_2\text{O}_6\text{H}$ 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。

10

【 0 0 4 3 】

負極 1 4 は、例えば、正極 1 3 と同様に、負極集電体 1 4 A と、この負極集電体 1 4 A の両面に設けられた負極活物質層 1 4 B とを有している。負極集電体 1 4 A は、例えば、銅箔などの金属箔により構成されている。

【 0 0 4 4 】

負極活物質層 1 4 B 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、必要に応じて導電材および結着材を含んでいてもよい。

20

【 0 0 4 5 】

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。

【 0 0 4 6 】

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。

30

【 0 0 4 7 】

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 (S n) 、鉛 (P b) 、アルミニウム、インジウム (I n) 、ケイ素 (S i) 、亜鉛 (Z n) 、アンチモン (S b) 、ビスマス (B i) 、カドミウム (C d) 、マグネシウム (M g) 、ホウ素 (B) 、ガリウム (G a) 、ゲルマニウム (G e) 、ヒ素 (A s) 、銀 (A g) 、ジルコニウム (Z r) 、イットリウム (Y) またはハフニウム (H f) が挙げられる。中でも、長周期型周期表における 1 4 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 (S i) あるいはスズ (S n) である。ケイ素 (S i) およびスズ (S n) 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

【 0 0 4 8 】

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 (S n) 、ニッケル (N i) 、銅 (C u) 、鉄 (F e) 、コバルト (C o) 、マンガン (M n) 、亜鉛 (Z n) 、インジウム (I n) 、銀 (A g) 、チタン (T i) 、ゲルマニウム (G e) 、ビスマス (B i) 、アンチモン (S b) およびクロム (C r) 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。スズ (S n) の合金としては、例えば、スズ (S n) 以外の第 2 の構成元素として、ケイ素 (S i) 、ニッケル (N i) 、銅 (C u) 、鉄 (F e) 、コバルト (C o) 、マンガン (M n) 、亜鉛 (Z n) 、インジウム (I n) 、銀 (A g) 、チタン (T i) 、ゲルマニウム (G e) 、ビスマス (B i) 、アンチモン (S

50

b) およびクロム (Cr) 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。

【0049】

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もよい。

【0050】

セバレータ 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。

10

【0051】

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、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 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 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。

【0052】

溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンあるいは ϵ -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、炭酸ビニレン、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。

20

【0053】

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。

30

【0054】

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ロ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よい。

40

【0055】

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、ビニリデンフルオロ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もよい。より高い特性を得ることができるからである。

50

【0056】

上述の構成を有する二次電池では、一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が、例えば、4.2Vまたはこの値を越えて設定される。4.2Vを越えて設定される開回路電圧の範囲は、好ましくは4.25V以上4.6V以下、より好ましくは4.35V以上4.6V以下の範囲内である。二次電池の上限充電電圧を高くすると、正極活物質の利用率を増加することができ、より多くのエネルギーを取り出すことが可能となり、4.6V以下にするとセパレータ15の酸化を抑えることができるからである。

【0057】

(1-3) 二次電池の製造方法

次に、この発明の第1の実施形態による二次電池の製造方法の一例について説明する。

10

【0058】

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は、例えば、正極活物質の粉末と導電材と結着材とを混合して正極合剤を調製したのち、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとし、この正極合剤スラリーを正極集電体13Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより形成する。また、例えば、正極13と同様にして、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。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。

【0059】

20

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を接着して電池素子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に示した二次電池が得られる。

【0060】

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。

30

【0061】

この二次電池では、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。

【0062】

以上説明したように、この第1の実施形態によれば、中心部となるリチウム複合酸化物粒子の少なくとも一部に表面層が設けられているので、充電状態の二次電池を高温条件下で保存した場合に、正極31と電解液との反応によりガスが発生することを抑えることができる。また、正極31と電解液との反応による内部抵抗の増加を抑えることができる。

40

【0063】

また、一对の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧を、例えば、4.2Vを越えて4.25V以上4.6V以下または4.35V以上4.6V以下の範囲内に設定し、正極活物質の利用率を増加させて正極13の電位を上昇させた場合であっても、正極13と電解液との反応によるガス発生を抑制することができる。すなわち、より多くのエネルギーを取り出すことが可能となり、且つ、高温保存特性を著しく改善することが可能となる。

【0064】

また、従来から広く用いられている黒鉛を負極活物質に用いた二次電池においても、高

50

温保存における電池厚み増加を抑制させることができる。この抑制効果は負極活物質にケイ素（Si）、スズ（Sn）、ゲルマニウム（Ge）などの化合物を用いた負極１４を用い、電解質１６にフッ素化された環状または鎖状エステルを用いた二次電池においてさらに顕著な威力を発揮する。

【００６５】

（２）第２の実施形態

次に、この発明の第２の実施形態について説明する。この第２の実施形態による二次電池は、第１の実施形態の二次電池において、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、上述の第１の実施形態と同様のものを用いることができる。

10

【００６６】

このような構成を有する二次電池は、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、上述の第２の実施形態と同様にして正極１３および負極１４を巻回して電池素子１０を作製し、この電池素子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。

【００６７】

この発明の第２の実施形態では、上述の第１の実施形態と同様の効果を得ることができる。

【００６８】

（３）第３の実施形態

20

（３－１）正極活物質

この発明の第３の実施形態による正極活物質は、上述の第１の実施形態と同様であるので説明を省略する。

【００６９】

（３－２）二次電池の構成

次に、図３～４を参照しながら、この発明の第３の実施形態による二次電池の構成について説明する。

【００７０】

図３は、この発明の第３の実施形態による二次電池の一構成例を示す断面図である。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、帯状の正極３１と帯状の負極３２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。

30

【００７１】

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asket 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asket 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。

40

【００７２】

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、

50

負極 3 2 にはニッケル (N i) などよりなる負極リード 3 6 が接続されている。正極リード 3 5 は安全弁機構 2 5 に溶接されることにより電池蓋 2 4 と電氣的に接続されており、負極リード 3 6 は電池缶 2 1 に溶接され電氣的に接続されている。

【 0 0 7 3 】

図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 3 0 の一部を拡大して表す断面図ある。巻回電極体 3 0 は、正極 3 1 と負極 3 2 とをセパレータ 3 3 を介して積層し、巻回したものである。

【 0 0 7 4 】

正極 3 1 は、例えば、正極集電体 3 1 A と、この正極集電体 3 1 A の両面に設けられた正極活物質層 3 1 B とを有している。負極 3 2 は、例えば、負極集電体 3 2 A と、この負極集電体 3 2 A の両面に設けられた負極活物質層 3 2 B とを有している。正極集電体 3 1 A、正極活物質層 3 1 B、負極集電体 3 2 A、負極活物質層 3 2 B、セパレータ 3 3 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 1 3 A、正極活物質層 1 3 B、負極集電体 1 4 A、負極活物質層 1 4 B、セパレータ 1 5 および電解液と同様である。

10

【 0 0 7 5 】

(3 - 3) 二次電池の製造方法

次に、この発明の第 3 の実施形態による二次電池の製造方法の一例について説明する。

【 0 0 7 6 】

正極 3 1 は、以下のようにして作製する。まず、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を 1 - メチル - 2 - ピロリドンなどの溶剤に分散させて正極合剤スラリーとする。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体 3 1 A に塗布し、溶剤を乾燥させた後、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層 3 1 B を形成し、正極 3 1 を得る。

20

【 0 0 7 7 】

負極 3 2 は、以下のようにして作製する。まず、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を 1 - 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 3 2 A に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層 3 2 B を形成し、負極 3 2 を得る。

30

【 0 0 7 8 】

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 に示した二次電池が作製される。

【 0 0 7 9 】

この発明の第 3 の実施形態では、上述の第 1 の実施形態と同様の効果を得ることができる。

40

(4) 第 4 の実施形態

この第 4 の実施形態による二次電池は、正極活物質層以外は上述の第 1 の実施形態と同様の構成を有する。なお、上述の第 1 の実施形態と同一または対応する部分には同一の符号を付して説明する。

【 0 0 8 0 】

正極活物質層 1 3 B は、リチウム複合酸化物の粒子表面近傍に硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種を含む正極活物質を含み、リチウム複合酸化物の粒子表面近傍における硫黄 (S) およびリン (P) の少なくとも 1 種の含有量が、正極活物質層 1 3 B 中で

50

最も高くなっている。また、硫黄（S）およびリン（P）の少なくとも１種は、例えば化合物として正極活物質層１３Ｂ中に含まれている。より具体的には、硫黄（S）は、例えば Li_2SO_4 として正極活物質層１３Ｂ中に含まれ、リン（P）は、例えば Li_3PO_4 または LiCoPO_4 として正極活物質層１３Ｂ中に含まれる。リチウム複合酸化物は、上述の第１の実施形態と同様である。

【００８１】

硫黄（S）およびリン（P）の少なくとも１種の含有量が、正極活物質のコバルト（Co）に対する割合で、 $0.1\text{ at}\%$ 以上 $5\text{ at}\%$ 未満の範囲内であることが好ましい。 $0.1\text{ at}\%$ 以上にすると、優れた保存特性を得ることができ、 $5\text{ at}\%$ 未満にすると、内部抵抗増大や容量低下を抑制できるからである。

10

【００８２】

正極活物質の中心粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満の範囲内であることが好ましい。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上にすると、正極と電解液の反応を抑制してガス発生量の増加を抑制でき、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満にすると、十分な容量や優れた負荷特性を得ることができるからである。

【００８３】

比表面積は、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の範囲内であることが好ましい。 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上にすると、十分な容量や優れた負荷特性を得ることができ、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満にすると、正極と電解液の反応を抑制してガス発生量の増加を抑制できるからである。

【００８４】

正極活物質層１３Ｂ中において硫黄（S）またはリン（P）がリチウム複合酸化物の粒子表面近傍に多く存在することの確認方法としては、正極１３を樹脂に埋め込み断面出しを行った後TOF-SIMS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XPS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。

20

【００８５】

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）による表面分析で Li_4PO_4 、 Li_2CoPO_4 、 $\text{Li}_2\text{CoPH}_2\text{O}_4$ 、 Li_3CoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{H}$ の正二次イオン、 PO_2 、 LiP_2O_4 、 Co_2PO_4 、 CoP_2O_5 、 $\text{CoP}_2\text{O}_5\text{H}$ 、 CoP_2O_6 、 $\text{CoP}_2\text{O}_6\text{H}$ 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。

30

【００８６】

この正極活物質層１３Ｂは、例えば以下のようにして作製することができる。正極活物質と結着剤と導電材と硫黄含有化合物およびリン含有化合物の少なくとも１種とを混合して正極合剤を調製したのち、分散媒であるN-メチルピロリドン中で混練してペースト状の正極合剤スラリーとし、この正極合剤スラリーを正極集電体１３Ａに塗布し乾燥させ、圧縮成型する。以上により、正極活物質層１３Ｂが作製される。なお、硫黄含有化合物およびリン含有化合物としては、例えば、上述の第１の実施形態と同様のものを用いることができる。

【００８７】

この発明の第４の実施形態では、上述の第１の実施形態と同様の効果を得ることができる。

40

【実施例】

【００８８】

以下、実施例によりこの発明を具体的に説明するが、この発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【００８９】

実施例１～８および比較例１では、リチウム複合酸化物の粒子表面に硫黄（S）またはリン（P）を含む正極活物質を用い、この正極活物質においてコバルト（Co）に対する硫黄（S）またはリン（P）の含有量を変化させて二次電池を作製し、高温保存特性を評価した。

50

【0090】

(実施例1)

正極は以下のようにして作製した。まず、中心粒径 $12\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.20\ \text{m}^2/\text{g}$ の LiCoO_2 $5000\ \text{g}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $34\ \text{g}$ を混合し、水を添加してスラリー状に混練後、130 の乾燥機中で乾燥し、空気気流中900 で3時間熱処理したのちに解砕して、 $75\ \mu\text{m}$ 以下に篩別して正極活物質を作製した。この正極活物質の中心粒径は $12.5\ \mu\text{m}$ 、比表面積は $0.23\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0091】

ここで、中心粒径は、いわゆるD50粒径であり、レーザー回折法(JIS Z 8825-1)により測定された粒径の中位径(粒子径分布の中間値50%に一致している粒子径)である。また、比表面積は、BET(Brunauer・Emmet-Teller Method)法(JIS Z 8830)により測定したものである。なお、以下に説明する実施例および比較例においても、中心粒径および比表面積は同様にして求めた。

【0092】

次に、作製した正極活物質をSEM-EDSにて元素分布を面分析した結果、仕込み量に対して多いモル比率で硫黄(S)元素が検出され、正極活物質の表面に硫黄(S)元素が多く存在していることがわかった。

【0093】

次に、作製した正極活物質96重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3重量部、導電材であるケッチェンブラック1重量部を分散媒であるN-メチルピロリドン中で混練したものを、正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚み $30\ \mu\text{m}$ のアルミニウムよりなる正極集電体に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成することにより正極を作製した。

【0094】

上述のようにして作製した正極と、リチウム金属負極とを、ポリプロピレン製フィルムであるセパレータを介して積層し、長手方向に巻回した後、最外周部に保護テープを接着して電池素子を作製した。

【0095】

最後に、作製した電池素子を、アルミニウム箔をポリオレフィンで挟んだアルミラミネートフィルムよりなる外装部材の間に挟み込み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材の内部に電池素子を収納した。次に、電解液を外装部材の内部にその未着部を介して注入し、外装部材の未着部を熱融着して密封した。なお、電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを1:1の質量比で混合した溶媒に、リチウム塩である LiPF_6 を $1.0\ \text{mol}/\text{dm}^3$ となるように溶解させたものを用いた。以上により、500mAh級の扁平型の二次電池が作製された。

【0096】

(実施例2)

正極活物質は以下のようにして作製した。中心粒径 $12\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.20\ \text{m}^2/\text{g}$ の LiCoO_2 $5000\ \text{g}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $69\ \text{g}$ を混合し、水を添加してスラリー状に混練後、130 の乾燥機中で乾燥し、空気気流中900 で3時間熱処理したのちに解砕して $75\ \mu\text{m}$ 以下に篩別して、正極活物質を作製した。この正極活物質の中心粒径は $11.6\ \mu\text{m}$ 、比表面積は $0.22\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。次に、この正極活物質をSEM-EDSにて元素分布を面分析した結果、仕込み量に対して多いモル比率で硫黄(S)元素が検出され、正極活物質の表面に硫黄(S)元素が多く存在していることがわかった。

【0097】

次に、上述のようにして作製した正極活物質を用いる以外は、上述の実施例1とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0098】

(実施例3)

正極活物質は以下のようにして作製した。中心粒径 $12\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.20\ \text{m}^2/\text{g}$

10

20

30

40

50

g の LiCoO_2 5.000 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2.3 g を混合し、水を添加してスラリー状に混練後、130 の乾燥機中で乾燥し、空気気流中900 で3時間熱処理したのちに解砕して75 μm 以下に篩別して、正極活物質を作製した。この正極活物質の中心粒径は11.8 μm 、比表面積は0.23 m^2/g であった。次に、この正極活物質をSEM-EDSにて元素分布を面分析した結果、仕込み量に対して多いモル比率でリン(P)元素が検出され、正極活物質の表面にリン(P)元素が多く存在していることがわかった。

【0099】

次に、上述のようにして作製した正極活物質を用いる以外は、上述の実施例1とすべて同様にして二次電池を作製した。

10

【0100】

(実施例4)

正極活物質は以下のようにして作製した。中心粒径12 μm 、比表面積0.20 m^2/g の LiCoO_2 5.000 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4.7 g を混合し、水を添加してスラリー状に混練後、130 の乾燥機中で乾燥し、空気気流中900 で3時間熱処理したのちに解砕して75 μm 以下に篩別して、正極活物質を作製した。この正極活物質の中心粒径は11.8 μm 、比表面積は0.23 m^2/g であった。次に、この正極活物質をSEM-EDSにて元素分布を面分析した結果、仕込み量に対して多いモル比率でリン(P)元素が検出され、正極活物質の表面にリン(P)元素が多く存在していることがわかった。

【0101】

20

次に、この正極活物質をTOF-SIMSにて以下のようにして分析を行った。正極活物質粉末を樹脂包埋し、アルゴンイオンミリング装置にて断面加工処理をした後、TOF-SIMS分析を行った。なお、TOF-SIMS分析には、ION-TOF社製のTOF-SIMS Vを用い、測定条件は一次イオン197 Au^+ 、イオン銃加速電圧25 keV、アンバンチング、照射イオン電流0.5 pA (パルスビームでの計測)、パルス周波数50 kHz、質量範囲1~200 amu、走査範囲25×25 μm とし、空間分解能は0.2 μm とした。その分析結果を図5に示す。なお、図5において、灰色部分が CoO_2 を含む領域を示し、白色部分が PO_3 を含む領域を示している。図5から、 LiCoO_2 粒子の表面にリン化合物が多く存在していることがわかる。

【0102】

30

次に、上述のようにして作製した正極活物質を用いる以外は、上述の実施例1とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0103】

(実施例5)

正極活物質は以下のようにして作製した。中心粒径12 μm 、比表面積0.20 m^2/g の LiCoO_2 5.000 g、 H_3PO_3 1.0 g、エタノール1000 mLを混合しスラリー状に混練後、130 の乾燥機中で乾燥し、解砕して75 μm 以下に篩別して、正極活物質を作製した。この正極活物質の中心粒径は12.2 μm 、比表面積は0.21 m^2/g であった。次に、この正極活物質をSEM-EDSにて元素分布を面分析した結果、仕込み量に対して多いモル比率でリン(P)元素が検出され、正極活物質の表面にリン(P)元素が多く存在していることがわかった。

40

【0104】

次に、上述のようにして作製した正極活物質を用いる以外は、上述の実施例1とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0105】

(実施例6)

正極活物質は以下のようにして作製した。中心粒径12 μm 、比表面積0.20 m^2/g の LiCoO_2 5.000 g、 H_3PO_3 2.0 g、エタノール1000 mLを混合しスラリー状に混練後、130 の乾燥機中で乾燥し、解砕して75 μm 以下に篩別して、正極活物質を作製した。この正極活物質の中心粒径は12.2 μm 、比表面積は0.21 m^2/g

50

gであった。次に、この正極活物質をSEM-EDSにて元素分布を面分析した結果、仕込み量に対して多いモル比率でリン(P)元素が検出され、正極活物質の表面にリン(P)元素が多く存在していることがわかった。

【0106】

次に、上述のようにして作製した正極活物質を用いる以外は、上述の実施例1とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0107】

(実施例7)

正極は以下のようにして作製した。中心粒径 $12\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.20\text{m}^2/\text{g}$ の LiCoO_2 95.8重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3重量部、導電材であるケッチェンブラック1重量部、 H_3PO_3 0.2重量部を分散媒であるN-メチルピロリドン中で混練したものを、正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚み $30\mu\text{m}$ のアルミニウムよりなる正極集電体に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成することにより正極を作製した。

10

【0108】

次に、この正極をTOF-SIMSにて分析した。その分析結果を図6～図7に示す。図6～図7に示すように、 Li_4PO_4 、 Li_2CoPO_4 、 $\text{Li}_2\text{CoPH}_2\text{O}_4$ 、 Li_3CoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{H}$ の正二次イオン、 PO_2 、 LiP_2O_4 、 Co_2PO_4 、 CoP_2O_5 、 $\text{CoP}_2\text{O}_5\text{H}$ 、 CoP_2O_6 、 $\text{CoP}_2\text{O}_6\text{H}$ の負二次イオンに基づくフラグメントのピークが観察された。これらの結果は、正極活物質の粒子表面に Li_3PO_4 、 LiCoPO_4 などの化合物が生成していることを示唆している。

20

【0109】

次に、この正極をTOF-SIMSにて以下のようにして分析を行った。正極を樹脂包埋し、アルゴンイオンミリング装置にて断面加工処理をした後、TOF-SIMS分析を行った。なお、TOF-SIMS分析には、ION-TOF社製のTOF-SIMSVを用い、測定条件は一次イオン 197Au^+ 、イオン銃加速電圧 25keV 、アンバンチング、照射イオン電流 0.5pA (パルスビームでの計測)、パルス周波数 50kHz 、質量範囲 $1\sim200\text{amu}$ 、走査範囲 $25\times25\mu\text{m}$ とし、空間分解能は $0.2\mu\text{m}$ とした。その分析結果を図8に示す。図8から、 PO_3 などのリン化合物が LiCoO_2 粒子を覆うように存在していることがわかる。

30

【0110】

次に、上述のようにして作製した正極を用いる以外は、上述の実施例1とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0111】

(実施例8)

正極は以下のようにして作製した。中心粒径 $12\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.20\text{m}^2/\text{g}$ の LiCoO_2 95.8重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3重量部、導電材であるケッチェンブラック1重量部、 H_3PO_3 0.4重量部を分散媒であるN-メチルピロリドン中で混練したものを、正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚み $30\mu\text{m}$ のアルミニウムよりなる正極集電体に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成することにより正極を作製した。

40

【0112】

この正極について、TOF-SIMSにより分析した結果、実施例7と同じ二次イオンフラグメントのピークが観察された。

【0113】

次に、上述のようにして作製した正極を用いる以外は、上述の実施例1とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0114】

(比較例1)

正極は以下のようにして作製した。中心粒径 $12\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.20\text{m}^2/\text{g}$ のL

50

i C o O₂ 9 6 重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 重量部、導電材であるケッチェンブラック 1 重量部を分散媒である N - メチルピロリドン中で混練したものを、正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚み 3 0 μm のアルミニウムよりなる正極集電体に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成することにより正極を作製した。

【 0 1 1 5 】

次に、この正極を T O F - S I M S により分析した。その分析結果を図 6 ~ 図 7 に示す。図 6 ~ 図 7 に示すように、L i₄ P O₄、L i₂ C o P O₄、L i₂ C o P H₂ O₄、L i₃ C o P O₄、L i₃ C o P O₄ H の正二次イオン、P O₂、L i P₂ O₄、C o₂ P O₄、C o P₂ O₅、C o P₂ O₅ H、C o P₂ O₆、C o P₂ O₆ H の負二次イオンに基づくフラグメントのピークはいずれも観察されなかった。次に、この正極を T O F - S I M S にて、上述の実施例 7 と同様にして分析を行った。その分析結果を図 9 に示す。図 9 から、リン化合物が面内に存在しないことがわかる。

10

【 0 1 1 6 】

次に、上述のようにして作製した正極を用いる以外は、上述の実施例 1 とすべて同様にして二次電池を作製した。

【 0 1 1 7 】

(高温保存特性評価)

次に、上述のようにして作製した二次電池について 0 . 2 C の定電流で電池電圧が 4 . 4 V に達するまで定電流充電を行ったのち、4 . 4 V の定電圧で電流値が 0 . 0 1 C 相当に達するまで定電圧充電を行った。次に、0 . 2 C の定電流密度で電池電圧が 2 . 5 V に達するまで定電流放電を行った。高温保存試験は、正極起因のガス発生量を分離して評価するために以下のように行った。上記初回充放電ののち再度 4 . 4 V まで充電した二次電池を解体し、正極のみを取り出し捲回して、4 c m × 5 c m のアルミラミネートにパックした。このパックを 8 5 の恒温槽中に 1 2 時間保存した。その後、保存前と保存後に測定したパック厚みからその厚み増加量を求め、その厚み増加量を正極起因のガス発生量の尺度とした。

20

【 0 1 1 8 】

次に、上述のようにして求めた厚み増加量を用いて、実施例 1 ~ 8 および比較例 1 の厚み変化率を以下の式により求めた。その結果を表 1 に示す。なお、この厚み変化率は、比較例 1 のパック厚み変化率を 1 0 0 % としたものである。

30

アルミラミネートパック厚み変化率 (%) = [(各実施例の 8 5 1 2 時間保存後のパック厚み増加量 (m m)) / (比較例 1 の 8 5 1 2 時間保存後のパック厚み増加量 (m m))] × 1 0 0

【 0 1 1 9 】

【 表 1 】

	添加元素モル比率 (at%)	初回効率 (%)	厚み変化率 (%)
実施例1	S/Co:0.5	94.5	69
実施例2	S/Co:1.0	94.5	70
実施例3	P/Co:0.3	94.7	63
実施例4	P/Co:0.7	94.3	54
実施例5	P/Co:0.2	94.3	13
実施例6	P/Co:0.4	94.5	14
実施例7	P/Co:0.2	94.2	16
実施例8	P/Co:0.4	94.3	15
比較例1	—	94.5	100

40

【 0 1 2 0 】

表 1 から、実施例 1 ~ 8 では、比較例 1 に比して高温保存によるラミネートパックの厚み増加を抑制できることが分かる。したがって、実施例 1 ~ 8 では、充電状態の正極と電

50

解液との反応によるガス発生を抑制できることがわかる。

【0121】

実施例9および比較例2では、リン(P)を表面に含む正極活物質粒子を用いた正極と、グラファイトを含む負極と、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3:7の質量比で混合した電解液とを用いて二次電池を作製し、この二次電池の上限電圧を変化させて保存特性を評価した。

【0122】

(実施例9)

正極は以下のようにして作製した。中心粒径 $12\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.20\text{m}^2/\text{g}$ の LiCoO_2 5000g、 H_3PO_3 10g、エタノール1000mLを混合しスラリー状に混練後、130の乾燥機中で乾燥し、解砕して $75\mu\text{m}$ 以下に篩別して、正極活物質を作製した。この正極活物質の中心粒径は $12.2\mu\text{m}$ 、比表面積は $0.21\text{m}^2/\text{g}$ であった。次に、この正極活物質をSEM-EDSにて元素分布を面分析した結果、仕込み量に対して多いモル比率でリン(P)元素が検出され、正極活物質の表面にリン(P)元素が多く存在していることがわかった。この正極活物質について、TOF-SIMSにより分析した結果、 Li_3PO_4 、 LiCoPO_4 などが正極活物質粒子の表面近傍において他の部分に比べて多く存在していることがわかった。

10

【0123】

次に、上述のようにして作製した正極活物質96重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3重量部、導電材であるケッチェンブラック1重量部を分散媒であるN-メチルピロリドン中で混練したものを、正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚み $30\mu\text{m}$ のアルミニウムよりなる正極集電体に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成することにより正極を作製した。

20

【0124】

負極活物質となるグラファイトと、結着剤となるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を90:10の質量比で混合し、この負極合剤を1-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。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成することにより負極を作製した。

【0125】

上述のようにして作製した正極と、負極とを、ポリプロピレン製フィルムであるセパレータを介して積層し、長手方向に巻回した後、最外周部に保護テープを接着して電池素子を作製した。

30

【0126】

最後に、作製した電池素子を、アルミニウム箔をポリオレフィンで挟んだアルミラミネートフィルムよりなる外装部材の間に挟み込み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材の内部に収納した。次に、電解液を外装部材の内部にその未着部を介して注入し、外装部材の未着部を熱融着して密封した。なお、電解液には、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3:7の質量比で混合した溶媒に、リチウム塩である LiPF_6 を $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ となるように溶解させたものを用いた。以上により、500mAh級の扁平型の二次電池が作製された。

40

【0127】

(比較例2)

正極を以下のようにして作製した。中心粒径 $12\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.20\text{m}^2/\text{g}$ の LiCoO_2 96重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3重量部、導電材であるケッチェンブラック1重量部を分散媒であるN-メチルピロリドン中で混練したものを、正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚み $30\mu\text{m}$ のアルミニウムよりなる正極集電体に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成することにより正極を作製した。

【0128】

50

上述のようにして作製した正極を用いる以外は、上述の実施例 9 とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0129】

(高温保存特性の評価)

上述のようにして作製した二次電池について、以下のように上限電圧を変えて充電を行って、高温保存特性を評価した。まず、上述のようにして作製した電池について 0.2 C の定電流で電池電圧が上限電圧 4.2 V, 4.3 V, 4.4 V に達するまで定電流充電を行ったのち、それぞれの電圧において定電圧で電流値が 0.05 C 相当に達するまで定電圧充電を行った。次に、0.2 C の定電流密度で電池電圧が 2.7 V に達するまで定電流放電を行った。この初回充放電ののち再度上限電圧 4.2 V, 4.3 V, 4.4 V まで充電した電池を 85 の恒温槽中に 12 時間保存した。その後、保存前と保存後に測定した電池厚みからその厚み増加量を求めた。また、保存前と保存後に測定した交流インピーダンス (0.1 Hz での抵抗値) からそのインピーダンス増加量を求めた。

10

【0130】

次に、上述のようにして求めた厚み増加量およびインピーダンス増加量を以下の式に代入することにより、厚み変化率およびインピーダンス変化率を求めた。その結果を表 2 に示す。なお、厚み変化率は、比較例 2 の厚み変化率を 100 % としたものであり、インピーダンス変化率は、比較例 2 のインピーダンス変化率を 100 % としたものである。

電池厚み変化率 (%) = [(実施例 9 の高温保存後の電池厚み増加量 (mm)) / (比較例 2 の高温保存後の電池厚み増加量 (mm))] × 100

20

インピーダンス変化率 (%) = [(実施例 9 の高温保存後のインピーダンス増加量 (Ω)) / (比較例 2 の高温保存後のインピーダンス変化量 (Ω))] × 100

【0131】

【表 2】

	正極	負極	電解液組成	充電上限電圧 (V)	厚み変化率 (%)	インピーダンス 変化率 (%)
実施例 9	正極 1	グラファイト	EC:DEC	4.2	75	80
実施例 9	正極 1	グラファイト	EC:DEC	4.3	53	41
実施例 9	正極 1	グラファイト	EC:DEC	4.4	42	36
比較例 2	正極 2	グラファイト	EC:DEC	4.2	100	100
比較例 2	正極 2	グラファイト	EC:DEC	4.3	100	100
比較例 2	正極 2	グラファイト	EC:DEC	4.4	100	100

30

正極 1: リンを表面に含む正極活物質粒子を用いて作製した正極

正極 2: リンを表面に含まない正極活物質粒子を用いて作製した正極

【0132】

表 2 から、実施例 9 では、比較例 2 に比して高温保存後の二次電池の厚み増加量およびインピーダンス増加量が抑制されていることがわかる。また、実施例 9 では、充電の上限電圧を上昇させていくにつれて、正極の膨れ量抑制効果が大きくなっており、上限電圧を上げてエネルギー密度を向上させた二次電池において、より一層の効果が得られることがわかる。

【0133】

実施例 10 ~ 13 および比較例 3 ~ 5 では、正極、負極および電解液の構成を変えて、高温保存特性を評価した。

40

【0134】

(実施例 10)

上述の実施例 9 とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0135】

(実施例 11)

負極活物質としてケイ素を用いて、塗布法により負極を以下のようにして作製した。チップ状に砕いた金属ケイ素 (純度 99 %) を、ジェットミルにて平均粒径 1 ミクロンまで粉砕した。このケイ素粉末を 3 重量 % のポリアミド酸 (ポリイミド前駆体) / NMP 溶液

50

中に分散させスラリー状とし、このスラリーを負極集電体である電解銅箔上に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機にて圧縮成型を行い、その後、真空中で400℃、3時間の熱処理を行った。これにより、負極が作製された。なお、この状態において、重量測定からケイ素とポリイミドの重量比が90:10となるように、初期のスラリー組成を調整した。

【0136】

上述のようにして作製した負極を用いる以外は、上述の実施例9とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0137】

(実施例12)

電解液を以下のようにして作製した。電解質としてジフルオロエチレンカーボネート(D FEC)と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5:25:70の質量比で混合した溶媒に、リチウム塩であるLiPF₆を1.0mol/dm³となるように溶解させて、電解液を作製した。

【0138】

上述のようにして作製した電解液を用いる以外は、上述の実施例11とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0139】

(実施例13)

負極活物質としてケイ素を用いて、蒸着法により負極を以下のようにして作製した。表面を粗化した電解銅箔上に、実施例11にて用いたのと同様の金属ケイ素(純度99%)を原料として、アルゴンで希釈した酸素ガスをチャンバー中に導入させながら、電子ビーム蒸着法にて部分酸化非晶質ケイ素層を4ミクロン形成して、負極を作製した。

【0140】

上述のようにして作製した負極を用いる以外は、上述の実施例12とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0141】

(比較例3)

上述の比較例2とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0142】

(比較例4)

実施例11と同様にして負極を作製した。このようにして作製した負極を用いる以外は、上述の比較例3とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0143】

(比較例5)

実施例12と同様にして電解液を作製した。このようにして作製した電解液を用いる以外は、上述の比較例4とすべて同様にして二次電池を作製した。

【0144】

(高温保存特性評価)

上述のようにして作製した電池について0.2Cの定電流で電池電圧が上限電圧4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、その電圧において定電圧で電流値が0.05C相当に達するまで定電圧充電を行った。次に、0.2Cの定電流密度で電池電圧が2.7Vに達するまで定電流放電を行った。この初回充放電ののち再度上限電圧まで充電した電池を85℃の恒温槽中に12時間保存した。その後、保存前と保存後に測定した電池厚みからその厚み増加量を求めた。次に、上述のようにして求めた厚み増加量を以下の式に代入することにより、厚み変化率を求めた。その結果を表3に示す。なお、厚み変化率は、比較例2の電池厚み変化率を100%としたものである。

電池厚み変化率(%) = [(実施例10~13、比較例4~5の高温保存後の電池厚み増加量(mm)) / (比較例3の高温保存後の電池厚み増加量(mm))] × 100

【0145】

10

20

30

40

50

(サイクル特性評価)

また、上述のように作製された二次電池について、上述の高温保存特性評価と同様の充放電を 100 サイクル繰り返して、1 サイクル目の放電容量と 100 サイクル目の放電容量とを求めた。そして、これらの放電容量を以下の式に代入することにより、100 サイクル後の容量維持率を求めた。その結果を表 3 に示す。

$$100 \text{ サイクル後の容量維持率 (\%)} = [(100 \text{ サイクル目の放電容量 (m A h) }) / (1 \text{ サイクル目の放電容量 (m A h) })] \times 100$$

【 0 1 4 6 】

【 表 3 】

	正極	負極	電解液組成	厚み変化率 (%)	容量維持率 (%)
実施例10	正極1	グラファイト	EC:DEC	75	95
実施例11	正極1	Si塗布	EC:DEC	40	41
実施例12	正極1	Si塗布	DFEC:EC:DEC	111	91
実施例13	正極1	Si蒸着	DFEC:EC:DEC	119	91
比較例3	正極2	グラファイト	EC:DEC	100	94
比較例4	正極2	Si塗布	EC:DEC	208	40
比較例5	正極2	Si塗布	DFEC:EC:DEC	803	90

10

正極1:リンを表面に含む正極活物質粒子を用いて作製した正極

正極2:リンを表面に含まない正極活物質粒子を用いて作製した正極

20

【 0 1 4 7 】

表 3 から以下のことがわかる。比較例 3 および比較例 4 の評価結果を比較すると、グラファイトを負極活物質とする負極に代えてケイ素 (Si) を負極活物質とする負極を用いた場合、高温保存の厚み変化率が約 2 倍になり、さらにサイクル特性が著しく低下してしまうことがわかる。また、比較例 4 および比較例 5 の評価結果を比較すると、負極活物質としてケイ素 (Si) を含む負極を用いた二次電池において、フッ素系溶媒を含む電解液を用いた場合、サイクル特性は大きく改善されるが、高温保存特性が著しく低下してしまうことが分かる。

【 0 1 4 8 】

実施例 12 および実施例 13 の評価結果を比較すると、リン (P) を表面に含む正極活物質粒子を用いて作製した正極を用いた二次電池では、負極活物質としてケイ素 (Si) を含む負極に用い、フッ素系溶媒を含む電解液を用いた場合にも、負極活物質としてグラファイトを含む負極を用いた二次電池とほぼ同等の高温保存特性とサイクル特性を両立できることがわかる。

30

【 0 1 4 9 】

実施例 10 および比較例 3 の評価結果を比較すると、負極活物質としてグラファイトを含む負極に用いた二次電池では、リン (P) を表面に含む正極活物質粒子を用いて作製した正極を用いると、高温保存での厚み変化率を約 3 / 4 に抑制できる程度であることがわかる。これに対して、実施例 12 および比較例 5 の評価結果を比較すると、負極活物質としてケイ素を含む負極に用いた二次電池では、リン (P) を表面に含む正極活物質粒子を用いて作製した正極を用いると、高温保存での厚み変化率を約 1 / 8 に抑制できることがわかる。すなわち、リン (P) を表面に含む正極活物質粒子を用いて作製した正極は、負極活物質としてグラファイトを含む負極に用いた二次電池においても効果を発現するものの、負極活物質としてケイ素 (Si) を用いた二次電池においてその効果を一層顕著に発現することがわかる。

40

【 0 1 5 0 】

以上、この発明の実施形態および実施例について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態および実施例に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【 0 1 5 1 】

50

例えば、上述の実施形態および実施例において挙げた数値はあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる数値を用いてもよい。

【0152】

また、上述の実施形態および実施例では、扁平型および円筒型の二次電池にこの発明を適用した場合について説明したが、この発明は、角型、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。

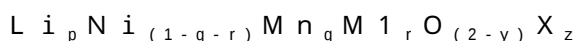
【0153】

また、上述の実施形態および実施例では、負極活物質としてグラファイトあるいはケイ素（Si）単体を用いた二次電池にこの発明を適用した場合について説明したが、ケイ素（Si）を含む合金、ケイ素（Si）と炭素（C）の混合体、スズ（Sn）やゲルマニウム（Ge）などの元素を含む単体または化合物を負極活物質に用いた二次電池についても、この発明による正極活物質または正極を同様に適用することができる。

【0154】

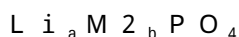
また、上述の実施形態において、リチウム複合酸化物として、例えば、化2に示した層状系の構造を有するリチウム複合酸化物、または化3に示したリン酸塩系の構造を有するリチウム複合リン酸塩などを用いてもよい。

（化2）



（式中、M1はNi、Mnを除く2族～15族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を、Xは酸素（O）以外の16族元素および17族元素のうち少なくとも1種を示す。p、q、y、zは0 ≤ p ≤ 1.5、0 ≤ q ≤ 1.0、0 ≤ r ≤ 1.0、-0.1 ≤ y ≤ 0.2、0 ≤ z ≤ 0.2の範囲内の値である。）

（化3）



（式中、M2は2族～15族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。a、bは0 ≤ a ≤ 2.0、0 ≤ b ≤ 2.0の範囲内の値である。）

【図面の簡単な説明】

【0155】

【図1】この発明の第1の実施形態による二次電池の一構成例を示す斜視図である。

【図2】図1に示した電池素子10のII-II線に沿った断面図である。

【図3】この発明の第3の実施形態による二次電池の一構成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】実施例4の正極活物質のTOF-SIMS面分析結果を示す表面図である。

【図6】実施例7および比較例1の正極の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7】実施例7および比較例1の正極の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8】実施例7の正極のTOF-SIMS面分析結果を示す断面図である。

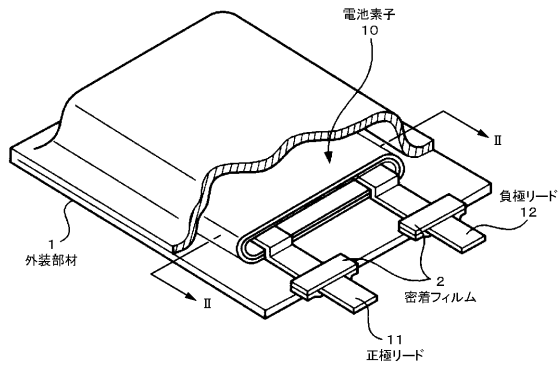
【図9】比較例1の正極のTOF-SIMS面分析結果を示す断面図である。

【符号の説明】

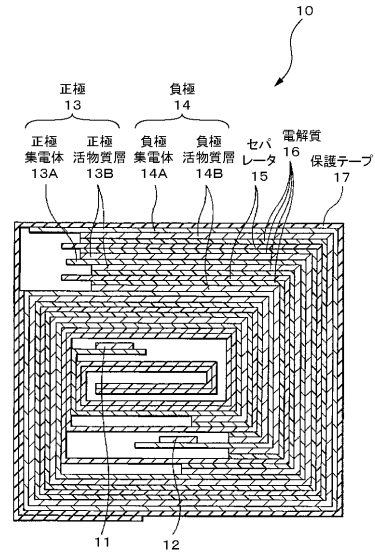
【0156】

1・・・外装部材、2・・・密着フィルム、10・・・電池素子、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、26・・・熱感抵抗素子、27・・・ガスケット、34・・・センターピン

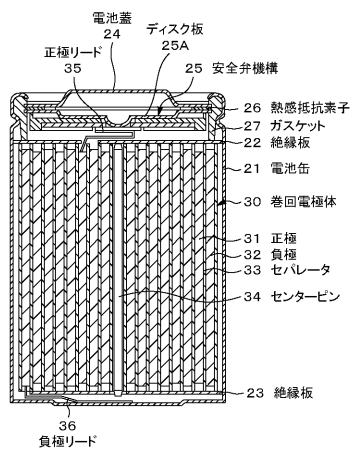
【図 1】



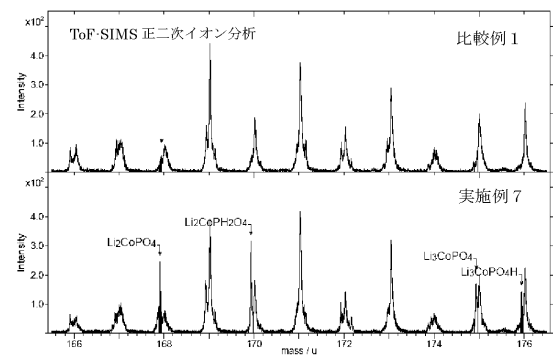
【図 2】



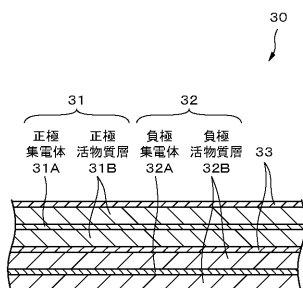
【図 3】



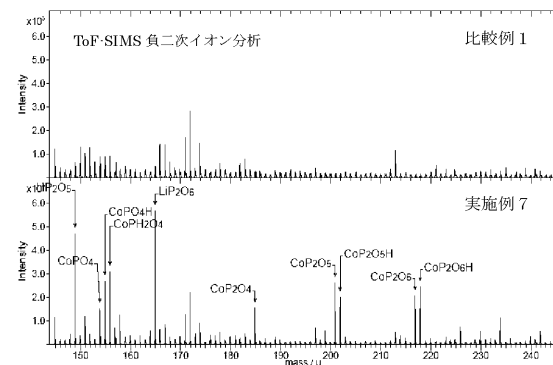
【図 6】



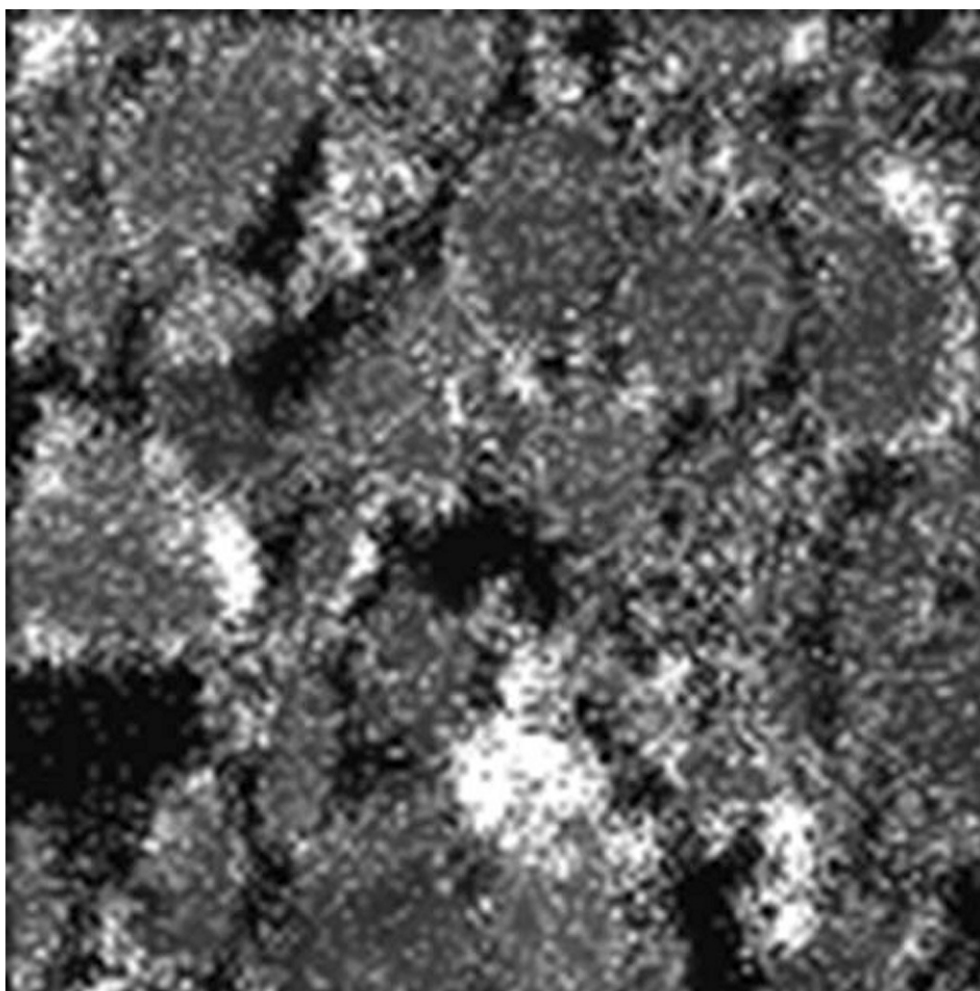
【図 4】



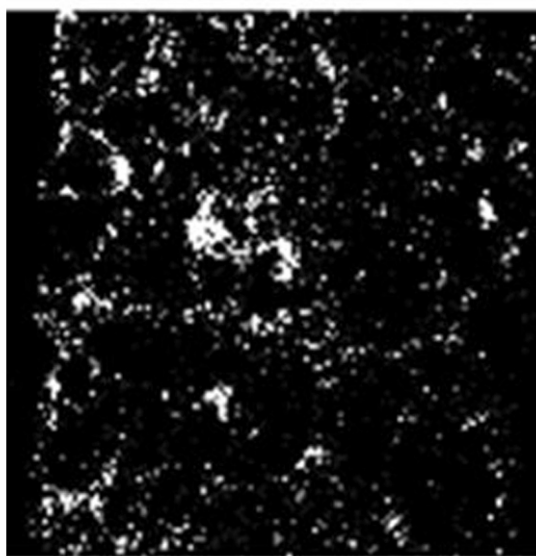
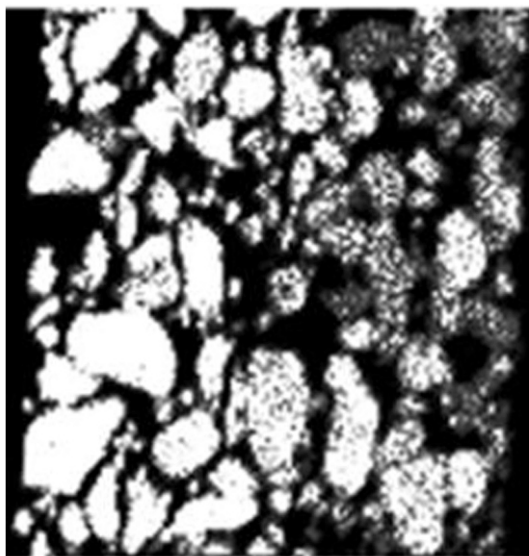
【図 7】



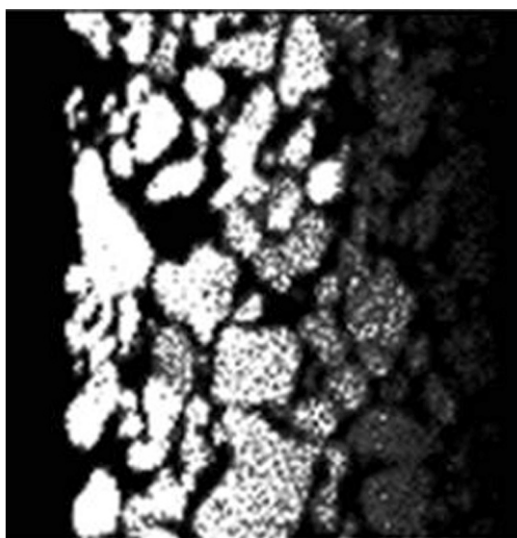
【 図 5 】



【 図 8 】

 PO_3  CoO_2

【 図 9 】

PO₃CoO₂

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 10/40	Z
	H 0 1 M 4/04	A

(72)発明者 中井 秀樹
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内

(72)発明者 川瀬 賢一
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ06 AJ07 AK03 AK05 AL06 AL07 AL11 AL12 AM00
AM03 AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ04 BJ14 CJ02 CJ08 CJ22
DJ12 DJ16 EJ04 EJ12 HJ02 HJ05 HJ07
5H050 AA10 AA12 AA13 CA07 CA08 CA09 CA11 CB07 CB08 CB11
CB12 EA08 EA24 FA04 FA08 FA17 FA18 GA02 GA10 GA22
HA02 HA05