

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)

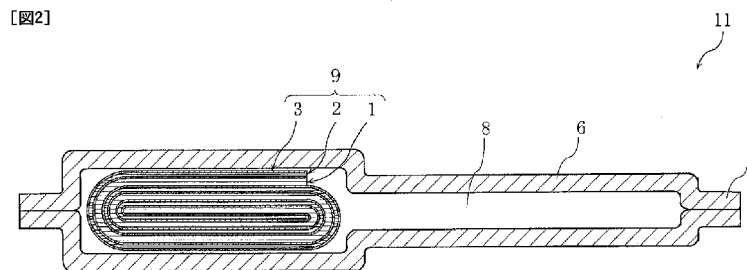


(10) 国際公開番号
WO 2012/101949 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080286
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 27 日(27.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-016571 2011 年 1 月 28 日(28.01.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾形 敦(OGATA, Atsushi) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社知的財産本部内 Osaka (JP). 小笠原 毅(OGASAWARA, Takeshi) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社知的財産本部内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 来代 哲男, 外(KITADAI, Tetsuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 2 番 5 - 6 0 5 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, PRODUCTION METHOD FOR SAME, POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAID POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAID POSITIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用正極活物質、その製造方法、当該正極活物質を用いた非水電解液二次電池用正極、及び、当該正極を用いた非水電解液二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery, capable of dramatically improving battery characteristics such as continuous charging characteristics (especially continuous charging characteristics at high temperatures) and cycle characteristics by suppressing reactions between the positive electrode and decomposed electrolyte transferred from the negative electrode and reactions between the positive electrode and the electrolyte; etc. The positive electrode active material is characterized by a compound including a rare earth element and a fluorine element being adhered to the surface of a lithium transition metal complex oxide and by the average particle diameter of said compound being 1-100 nm.

(57) 要約: 負極から移動してきた電解液分解物と正極との反応や、正極と電解液との反応を抑制することによって、連続充電特性 (特に、高温での連続充電特性) やサイクル特性等の電池特性を飛躍的に向上させることができる非水電解液二次電池用正極活物質等を提供することを目的としている。リチウム遷移金属複合酸化物の表面に、希土類元素とフッ素元素を含む化合物が固着しており、且つ、当該化合物の平均粒子径が 1 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とするものである。

明 細 書

発明の名称：

非水電解液二次電池用正極活物質、その製造方法、当該正極活物質を用いた非水電解液二次電池用正極、及び、当該正極を用いた非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質等に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行うリチウムイオン電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

[0003] ここで、上記移動情報端末は、動画再生機能、ゲーム機能といった機能の充実に伴って、更に消費電力が高まる傾向にあり、更なる高容量化が強く望まれるところである。上記非水電解質二次電池を高容量化する方策としては、活物質の容量を高くする方法や、単位体積当りの活物質の充填量を増やすといった方法の他、電池の充電電圧を高くするという方法がある。しかしながら、電池の充電電圧を高くした場合、正極活物質と電解液との反応性が高まり、電池の充放電に関与する材料が劣化し、電池性能に悪影響を少なからず及ぼす。

[0004] このような問題を解決するため、以下に示すような提案がされている。

(1) フッ化アルミニウム、フッ化亜鉛、フッ化リチウム等のフッ化物の金属原子を、正極活物質の重量に対して0.1～10重量%被覆する旨記載されている(下記特許文献1参照)。

[0005] (2) 正極活物質の重量に対して0.3～10重量%の割合でフッ化物を混

合するものであり、このような正極の製造方法としては、リチウム、遷移金属及び酸素を含む複合酸化物の原材料と、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ 以下の希土類元素のフッ化物等とを混合し、該混合物を更に粉碎混合する旨記載されている（下記特許文献 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表 2008-536285 号公報

特許文献2：特開 2000-353524 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ここで、上記（1）の提案では、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を蒸留水に溶解させた水溶液に正極活物質である LiCoO_2 を加え、その後に NH_4F 水溶液を加える方法が用いられる。ところが、当該方法では、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた水溶液に LiCoO_2 を添加した際に pH が上昇すること、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ がフッ化物以外の化合物（水酸化アルミニウム等）として先に析出してしまう。このために、その後にフッ化アンモニウムを添加しても、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の残量が少ないことに起因して、フッ化アルミニウムが十分に生成しないという課題がある。また、（1）の提案では、エルビウムを除く希土類化合物のフッ化物についても同様に例示はされているが、実施例は記載されておらず、しかも、希土類化合物のフッ化物を適用した場合の効果について、特段の記載もない。

[0008] また、上記（2）の提案の如く、フッ化物と正極活物質とを混合する方法では、正極活物質の表面を覆うというよりも、粒界に多く偏在し、正極活物質の表面に選択的にフッ化物を存在させることができない。このため、電解液と正極活物質との副反応を抑制するべきフッ化物の効果が減殺される。更に、フッ化物と正極活物質とを混合粉碎するため、正極活物質もその形状状態を保持できず、微粉化する。この結果、特に負極から移動してきた電解液

分解物と正極との反応や、正極と電解液との反応を抑制することが困難となるという課題を有していた。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が固着しており、且つ、当該化合物の平均粒子径が1 nm以上100 nm以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、充電保存特性やサイクル特性等の電池特性を飛躍的に向上させることができるといった優れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態に係る非水電解液二次電池の正面図。

[図2]図1のA-A線矢視断面図。

[図3]電池A1の正極活物質を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したときの写真。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が固着しており、且つ、当該化合物の平均粒子径が1 nm以上100 nm以下であることを特徴とする。

上記構成であれば、電解液とリチウム遷移金属複合酸化物との副反応を抑制できる（副反応に起因するガス発生も抑制できる）ので、充電保存特性（特に、高温での連続充電特性）やサイクル特性等の電池特性を飛躍的に向上させることができる。

[0013] この理由としては、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が固着していれば、リチウム遷移金属複合酸化物と電解液との接触面積は小さくなる。この結果、リチウム遷移金属複合酸化物の表面における電解液の酸化分解反応が抑制される。但し、この理由は、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に、希土類元素とフッ素元素とを含む化

合物が固着されている場合のみならず、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に、アルミニウム等の希土類元素以外の元素とフッ素元素とを含む化合物が固着されている場合にも発揮される。

[0014] そこで、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に希土類元素以外の元素とフッ素元素とを含む化合物が固着されている場合との差異は、以下に示す理由により生じるものと考えられる。希土類元素以外の元素とフッ素元素とを含む化合物が固着されている場合には、電解液の分解反応を活性化している遷移金属（リチウム遷移金属複合酸化物に含まれている）の影響を抑制できない（即ち、リチウム遷移金属複合酸化物の触媒性が低下しない）。

これに対して、本発明の化合物が固着されている場合には、上記遷移金属の影響を抑制できる（即ち、リチウム遷移金属複合酸化物の触媒性が低下する）ということに起因する。

[0015] ここで、上記化合物の平均粒子径を1 nm以上100 nm以下に規制するのは、以下に示す理由による。上記化合物の平均粒子径が100 nmを超えると、化合物が大き過ぎて、広範囲にわたってリチウムの移動を阻害してしまう。また、一つの化合物の体積が大きくなってもリチウム遷移金属複合酸化物との固着面積はさほど大きくなりえないため、固着量が同一であれば、化合物の平均粒子径が大きくなる程、電解液の分解などの副反応を抑制する効果が発揮し難くなる。尚、この副反応を抑制するためには過剰に化合物を加えれば良いが、化合物を過剰に加えると、当該化合物は電子伝導性に乏しいことに起因して、電池の出力低下を招来する。

[0016] これに対して、上記化合物の平均粒子径が100 nm以下であると、リチウムの移動を阻害するのを抑制できる。加えて、過剰に化合物を加えることなく、電解液の分解などの副反応を抑制することができるので、電池の出力低下を招来することなく、より効果的に電解液とリチウム遷移金属複合酸化物との反応を抑制できる。

一方、上記化合物の平均粒子径を1 nm以上に規制するのは、当該平均粒子径が1 nm未満になると、リチウム遷移金属複合酸化物の表面が充放電反

応に直接関与はし難い化合物で過剰に覆われて、放電性能の低下を招く恐れがあるという理由による。

以上のことを考慮すれば、上記化合物の平均粒子径は10 nm以上80 nm以下であることがより好ましく、10 nm以上50 nm以下であることが特に好ましい。

尚、上記平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したときの値である。

[0017] 上記希土類元素とフッ素元素とを含む化合物としては、フッ化エルビウム、フッ化ランタン、フッ化ネオジム、フッ化サマリウム、フッ化イットリウム、フッ化イッテルビウムなどの3フッ化物や、フッ化セリウムなどの3フッ化物としても4フッ化物としても得られるものなどが挙げられる。また、これらフッ化物としては、水和していたり、一部に水酸化物や、オキシ水酸化物、酸化物が含まれていても良い。

[0018] 上記フッ素元素と希土類元素とを含む化合物がフッ化エルビウムであることが望ましい。

エルビウムは、上述した作用効果を十分に発揮できるからである。

[0019] 上記リチウム遷移金属複合酸化物に対する上記フッ素元素と希土類元素とを含む化合物の割合が、希土類元素換算で、0.01質量%以上0.3質量%以下であることが望ましい。更に好ましくは、0.05質量%以上0.2質量%以下、その中でも、0.05質量%以上0.1質量%未満である。

当該割合が0.01質量%未満ではリチウム遷移金属複合酸化物の表面に付着している化合物の量が過小となって、十分な効果を得ることができないことがある一方、当該割合が0.3質量%を超えると、化合物が電子伝導性に乏しいことに起因して、電池の出力低下を招来するからである。

[0020] pHを調整しつつ、フッ素を含む水溶性の化合物とリチウム遷移金属複合酸化物とを含む懸濁液に、希土類元素を含む化合物を溶解した水溶液を加えて、上記リチウム遷移金属複合酸化物表面にフッ素元素と希土類元素とを含む化合物を固着させることを特徴とする。

上記方法であれば、リチウム遷移金属複合酸化物表面に希土類元素とフッ素元素とを含む化合物を均一に固着させることが可能であるので、電解液とリチウム遷移金属複合酸化物との副反応を抑制でき（副反応に起因するガス発生も抑制でき）、これによって、連続充電特性（特に、高温での連続充電特性）や、サイクル特性等の電池特性を向上させることができる。

[0021] また、上記方法であれば、フッ素を含む化合物と、リチウム遷移金属複合酸化物と、希土類元素を含む化合物とを混合する際に、リチウム遷移金属複合酸化物と、希土類元素を含む化合物とを直接混合していない（即ち、水溶性のフッ素を含む化合物が存在する状態で、リチウム遷移金属複合酸化物と希土類元素を含む化合物とを混合している）。したがって、pHの上昇に起因して、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物以外の化合物（水酸化エルビウム等の水酸化物）が先に析出してしまう、といった問題が発生するのを抑制できる。この結果、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が確実に生成する。

[0022] 尚、上記懸濁液のpHは4以上12以下であることが望ましい。これは、pHが4未満になると、リチウム遷移金属複合酸化物が溶解してしまうことがある。一方、pHが12を超えると、希土類元素を含む化合物を溶解した水溶液を加えた際に、希土類の水酸化物等の不純物が生成することがあるからである。pHの調整は、酸性或いは塩基性の水溶液を用いて行うことができる。

[0023] 上記フッ素を含む化合物としては、フッ化アンモニウムなどが挙げられる。フッ素を含む化合物の添加量は、希土類元素を含む化合物1モルに対して、希土類のとり得る価数（即ち反応量）に応じて3～10モルに規制することが好ましい。これは、フッ素を含む化合物の添加量が希土類のとり得る価数のモル数未満になると、フッ素量が不足して、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が十分に生成されないことがある。一方、フッ素を含む化合物の添加量が10モルを超えると、当該化合物の添加量が多すぎて無駄が生じるからである。

尚、希土類元素を含む化合物（希土類塩）としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、シュウ酸塩等が例示される。

[0024] 上記リチウム遷移金属複合酸化物表面にフッ素元素と希土類元素とを含む化合物を固着させた後に500℃未満で熱処理することが望ましい。

上記のように作製した正極活物質を、作製後に酸化性雰囲気、還元性雰囲気又は減圧状態の下で熱処理することがある。この熱処理において熱処理温度が500℃を超えると、温度の高温化に伴い、リチウム遷移金属複合酸化物表面に固着した希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が分解したり、当該化合物が凝集してしまうだけでなく、当該化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の内部に拡散してしまう。このようなことが生じると、電解液と正極活物質との反応を抑制する効果が低下することがある。したがって、熱処理する場合には、処理温度は500℃未満であることが望ましい。

[0025] 上述した非水電解液二次電池用正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池用正極。また、このような正極と、負極と、非水電解液とを有することを特徴とする非水電解質二次電池。

[0026] ここで、上記負極に含まれる負極活物質には、炭素粒子、ケイ素粒子、及びケイ素合金粒子から成る群から選択される少なくとも1種が含有されていることが望ましい。

炭素粒子の充放電の電位は、金属リチウムの酸化還元電位に近く低いため、初期の充放電時に炭素粒子表面で炭素と電解液との副反応が生じ易い。

一方、ケイ素粒子やケイ素合金粒子は充放電の電位が炭素よりも高いものの、充放電に伴う膨張収縮度が大きく、充放電サイクル時の体積変化に伴い負極活物質が割れて、電気化学的に活性な（電解液と反応が生じ易い）新生面が生じる。この結果、充放電サイクル中に、その新生面において、電解液とケイ素粒子等との副反応が顕著に生じる。

[0027] このように、何れの粒子を用いても電解液と負極活物質との副反応によって分解生成物が発生し、この分解生成物が繰り返し正極へ移動する。このため、正極表面で、当該分解生成物がリチウム遷移金属複合酸化物と反応して

、正極の劣化を加速させる。しかし、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が固着されていれば、このような反応が生じるのを抑制できる。

[0028] (その他の事項)

(1) 本発明の正極活物質におけるリチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属を含む。具体的には、コバルト酸リチウム、 Ni-Co-Mn のリチウム複合酸化物、 Ni-Mn-Al のリチウム複合酸化物、 Ni-Co-Al のリチウム複合酸化物、 Co-Mn のリチウム複合酸化物、鉄、マンガンなどを含む遷移金属のオキシ酸塩 (LiMPO_4 、 Li_2MSiO_4 、 LiMBO_3 で表され、 M は Fe 、 Mn 、 Co 、 Ni から選択される) が例示される。また、これらを単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

[0029] (2) 上記リチウム含有遷移金属複合酸化物には、 Al 、 Mg 、 Ti 、 Zr 等の物質を固溶していたり、粒界に含まれていても良い。また、その表面には、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物の他、 Al 、 Mg 、 Ti 、 Zr 等の化合物も固着していても良い。これらの化合物が固着されていても、電解液と正極活物質との接触を抑制できるからである。

[0030] (3) 上記ニッケルコバルトマンガン酸リチウムとしては、ニッケルとコバルトとマンガンとのモル比が、 $1:1:1$ であったり、 $5:3:2$ 、 $5:2:3$ 、 $6:2:2$ 、 $7:1:2$ 、 $7:2:1$ である等、公知の組成のものを用いることができるが、特に、正極容量を増大させうるように、ニッケルやコバルトの割合がマンガンより多いものを用いることが好ましい。

[0031] (4) 本発明に用いる非水電解質の溶媒は限定するものではなく、非水電解質二次電池に従来から用いられてきた溶媒を使用することができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートや、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオ

ン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステルを含む化合物や、プロパンスルホン等のスルホン基を含む化合物や、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物や、ブチロニトリル、バレロニトリル、*n*-ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタルニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、1, 2, 3-プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5-ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物や、ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を用いることができる。特に、これらのHの一部がFにより置換されている溶媒が好ましく用いられる。また、これらを単独又は複数組み合わせ使用することができ、特に環状カーボネートと鎖状カーボネートとを組み合わせた溶媒や、さらにこれらに少量のニトリルを含む化合物やエーテルを含む化合物が組み合わせられた溶媒が好ましい。

[0032] 一方、非水電解液の溶質としては、従来から用いられてきた溶質を用いることができ、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n-1})_x$ [但し、 $1 < x < 6$ 、 $n = 1$ 又は 2] 等が例示され、更に、これらの1種もしくは2種以上を混合して用いても良い。溶質の濃度は特に限定されないが、電解液1リットル当り0.8～1.5モルであることが望ましい。

[0033] (5) 本発明に用いる負極としては、従来から用いられてきた負極を用いることができ、特に、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料、あるいはリチウムと合金化可能な金属またはその金属を含む合金化合物が挙げられる。

炭素材料としては、天然黒鉛や難黒鉛化性炭素、人造黒鉛等のグラファイト類、コークス類等を用いることができ、合金化合物としては、リチウムと合金化可能な金属を少なくとも1種類含むものが挙げられる。特に、リチウムと合金形成可能な元素としてはケイ素やスズであることが好ましく、これらが酸素と結合した、酸化ケイ素や酸化スズ等も用いることもできる。また、上記炭素材料とケイ素やスズの化合物とを混合したものをを用いることがで

きる。

上記の他、エネルギー密度は低下するものの、負極材料としてはチタン酸リチウム等の金属リチウムに対する充放電の電位が、炭素材料等より高いものも用いることができる。

[0034] (6) 正極とセパレータとの界面、又は、負極とセパレータとの界面には、従来から用いられてきた無機物のフィラーからなる層を形成することができる。フィラーとしても、従来から用いられてきたチタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独もしくは複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているものを用いることができる。

上記フィラー層の形成は、正極、負極、或いはセパレータに、フィラー含有スラリーを直接塗布して形成する方法や、フィラーで形成したシートを、正極、負極、或いはセパレータに貼り付ける方法等を用いることができる。

[0035] (7) 本発明に用いるセパレータとしては、従来から用いられてきたセパレータを用いることができる。具体的には、ポリエチレンからなるセパレータのみならず、ポリエチレン層の表面にポリプロピレンからなる層が形成されたものや、ポリエチレンのセパレータの表面にアラミド系の樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いても良い。

実施例

[0036] 以下、非水電解質二次電池用正極活物質、正極及び電池を、以下に説明する。尚、本発明における非水電解質二次電池用正極、正極及び電池は、下記実施例に限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できる。

[0037] [第1実施例]

第1実施例では、負極活物質にケイ素を用いた場合の効果について調べた。

(実施例1)

[正極の作製]

(1) 正極活物質の作製

先ず、コバルト酸リチウムに対してMg及びAlを各1.0モル%固溶し、且つZrを0.04モル%含有したコバルト酸リチウム粒子1000gを用意し、この粒子を3.0Lの純水に添加し攪拌して、コバルト酸リチウムが分散した懸濁液を調製した。次に、この懸濁液に、100mLの純水にフッ化アンモニウム1gを溶解させた水溶液を加えた。次いで、上記懸濁液に、硝酸エルビウム5水和物1.81g（エルビウム元素換算で、0.068質量%）が200mLの純水に溶解された溶液を加えた。尚、上記エルビウムと上記フッ素とのモル比は、1:6.7となるように調整されている。また、コバルト酸リチウムとフッ化アンモニウムとを含む懸濁液のpHを常時7に調整するため、10質量%の硝酸水溶液、或いは、10質量%の水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えた。

[0038] この後、上記硝酸エルビウム5水和物溶液の添加終了後に、吸引濾過し、更に水洗を行い、得られた粉末を120℃で乾燥して、上記コバルト酸リチウムの表面にフッ素とエルビウムとを含む化合物（以下、単に、エルビウム化合物と称することがある）が固着した正極活物質を得た。しかる後、得られた正極活物質の粉末を300℃で5時間空気中にて熱処理した。

[0039] ここで、得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、図3に示すように、コバルト酸リチウムの表面にエルビウム化合物が均一に分散して固着しており、且つ、エルビウム化合物の平均粒子径は1nm以上100nm以下であることが認められた。また、エルビウム化合物の固着量をICPにより測定したところ、エルビウム元素換算で、コバルト酸リチウムに対して0.068質量%であった。

[0040] （2）正極の作製

上記正極活物質粉末と、正極導電剤としてのカーボンブラック（アセチレンブラック）粉末（平均粒径：40nm）と、正極バインダー（結着剤）としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、質量比で95:2.5:2.5の割合になるように、NMP溶液中で混練し正極合剤スラリーを調製した。最後に、この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔から成る正極集電体の両

面に塗布、乾燥した後、圧延ローラにより圧延することにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。尚、当該正極の充填密度は、 3.7 g/cc とした。

[0041] [負極の作製]

(1) 負極活物質の作製

先ず、熱還元法により、多結晶ケイ素塊を作製した。具体的には、金属反応炉（還元炉）内に設置されたケイ素芯を通電加熱して 800°C まで上昇させておき、これに精製された高純度モノシラン（ SiH_4 ）ガスの蒸気と精製された水素とを混合したガスを流すことで、ケイ素芯の表面に多結晶ケイ素を析出させ、これにより、太い棒状に生成された多結晶ケイ素塊を作製した。

[0042] 次に、この多結晶ケイ素塊を粉砕分級することで、純度99%の多結晶ケイ素粒子（負極活物質粒子）を作製した。この多結晶ケイ素粒子においては、結晶子サイズは 32 nm であり、メディアン径は $10 \mu\text{m}$ であった。尚、上記結晶子サイズは、粉末X線回折のケイ素の（111）ピークの半値幅を用いて、*scherre*の式により算出した。また、上記メディアン径は、レーザー回折法による粒度分布測定において、累積体積が50%となった径と規定した。

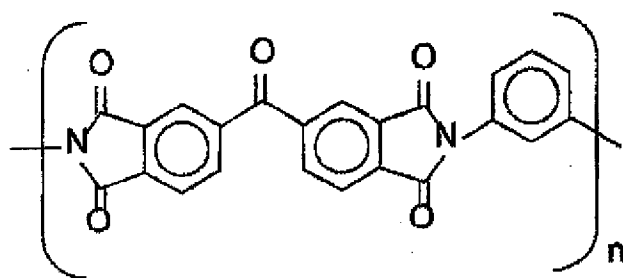
[0043] (2) 負極合剤スラリーの調製

分散媒としてのNMPに、上記負極活物質粉末と、負極導電剤としての平均粒径 $3.5 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末と、負極バインダーとしての下記化1（ n は1以上の整数）で示される分子構造を有しガラス転移温度 300°C である熱可塑性ポリイミド樹脂の前駆体のワニス（溶媒：NMP、濃度：熱処理によるポリマー化+イミド化後のポリイミド樹脂の量で47質量%）とを、負極活物質粉末と負極導電剤粉末とイミド化後のポリイミド樹脂との質量比が89.5 : 3.7 : 6.8となるように混合し、負極合剤スラリーを調製した。

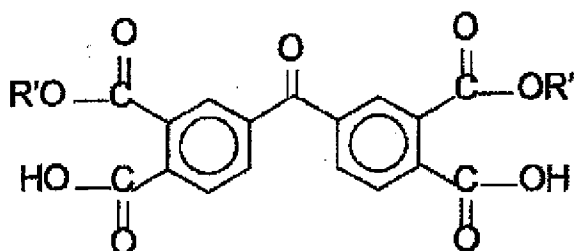
[0044] ここで、上記ポリイミド樹脂の前駆体のワニスは、下記化2、化3、化4に示す3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエチルエス

テルと、下記化5に示すm-フェニレンジアミンとから作製できる。また、化2、化3、化4に示す3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエチルエステルは、下記化6に示す3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物にNMPの存在下、2当量のエタノールを反応させることにより作製できる。

[0045] [化1]

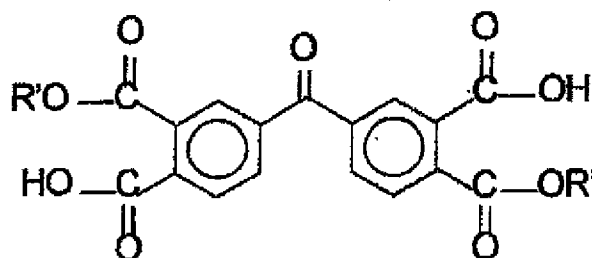


[0046] [化2]



式中、R' はエチル基である。

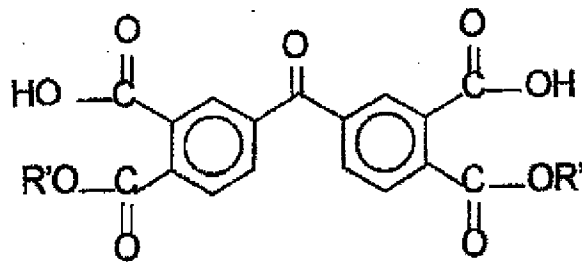
[0047] [化3]



式中、R' はエチル基である。

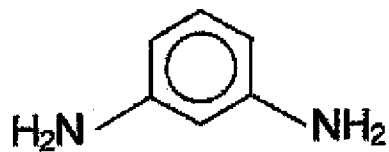
[0048]

[化4]

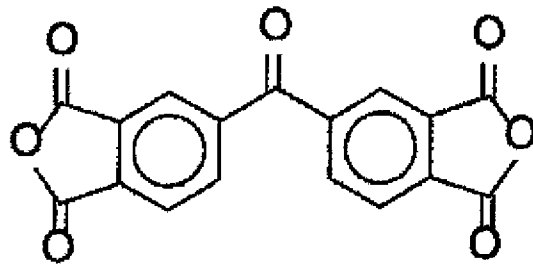


式中、R' はエチル基である。

[0049] [化5]



[0050] [化6]



[0051] (3) 負極の作製

負極集電体として、厚さ $18\mu\text{m}$ の銅合金箔（C7025合金箔であり、組成は、Cuが96.2質量%、Niが3質量%、Siが0.65質量%、Mgが0.15質量%）の両面を、表面粗さRa（JIS B 0601-1994）が $0.25\mu\text{m}$ 、平均山間隔S（JIS B 0601-1994）が $1.0\mu\text{m}$ となるように粗化したものを用いた。この負極集電体の両面に上記負極合剤スラリーを、 25°C 空気中で塗布し、 120°C 空気中で乾燥後、 25°C 空気中で圧延した。得られたものを、長さ 380mm 、幅 52mm の長方形に切り抜いた後、アルゴン雰囲気下で 400°C 、10時間熱処

理し、負極集電体の表面に負極活物質層が形成された負極を作製した。なお、負極の充填密度は、 1.6 g/cc とし、負極の端部には、負極集電タブとしてのニッケル板を接続した。

[0052] [非水電解液の調製]

フルオロエチレンカーボネート（FEC）とメチルエチルカーボネート（MEC）とを体積比20：80で混合した溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1モル／リットル溶解させた後、この溶液に対して、0.4質量%の二酸化炭素ガスを溶存させ、非水電解液を調製した。

[0053] [電池の作製]

上記正負極それぞれにリード端子を取り付け、これら両極間にセパレータを配置して渦巻き状に巻回した後、巻き芯を引き抜いて渦巻状の電極体を作製し、更にこの電極体を押し潰して、扁平型の電極体を得た。次に、この扁平型の電極体と上記非水電解液とを、25℃、1気圧のCO₂雰囲気下で、2枚のアルミニウムラミネート製の外装体間に配置し、封口することにより、図1及び図2に示される構造を有する扁平型の非水電解質二次電池11を作製した。尚、当該二次電池11のサイズは、厚さ3.6mm×幅70mm×高さ62mmであり、また、当該二次電池を4.35Vまで充電し、2.75Vまで放電したときの放電容量は850mAhであった。

[0054] ここで、図1及び図2に示すように、上記非水電解液二次電池11の具体的な構造は、正極1と負極2とがセパレータ3を介して対向配置されており、これら正負両極1、2とセパレータ3とから成る扁平型の電極体9には非水電解液が含浸されている。上記正極1と負極2は、それぞれ、正極集電タブ4と負極集電タブ5とに接続され、二次電池としての充放電が可能な構造となっている。尚、電極体9は、周縁同士がヒートシールされた閉口部7を備えるアルミラミネート外装体6の収納空間内に配置されている。尚、図中、8は電解液等の分解により発生したガスが、充放電に及ぼす影響を最小限に抑制するための予備室である。

以上のようにして作製した電池を、以下、電池A1と称する。

[0055] (実施例 2)

正極活物質を作製する際、懸濁液に加える溶液として、硝酸エルビウム 5 水和物が 200 mL の純水に溶解された溶液に代えて、硝酸ランタン 6 水和物 1.77 g が 200 mL の純水に溶解された溶液を用いたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして正極活物質を作製した。尚、このようにして作製した正極活物質では、コバルト酸リチウムの表面にランタンとフッ素元素を含む化合物（以下、単に、ランタン化合物と称することがある）が固着しているものと考えられ、当該ランタン化合物のコバルト酸リチウムに対する割合は、ランタン元素換算で、0.057 質量%であった（金属元素換算で、上記実施例 1 の場合と等モルとなるように規定している）。

このようにして作製した電池を、以下、電池 A 2 と称する。

[0056] (比較例 1)

上記コバルト酸リチウムにエルビウム化合物を固着させず（即ち、正極活物質はコバルト酸リチウムのみから構成されている）、且つ、熱処理を施さない正極活物質を用いた他は、上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池 Z 1 と称する。

[0057] (比較例 2)

正極活物質を作製する際、硝酸エルビウム 5 水和物が溶解された溶液に代えて純水 200 mL を加えたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池 Z 2 と称する。

[0058] (比較例 3)

正極活物質を作製する際、硝酸エルビウム 5 水和物に代えて硝酸アルミニウム 9 水和物 1.53 g が溶解された溶液 200 mL を加えたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして正極活物質を作製した。尚、このようにして作製した正極活物質では、コバルト酸リチウムの表面にアルミニウムとフッ素元素を含む化合物（以下、単に、アルミニウム化合物と称することがある）が固着しているものと考えられ、当該アルミニウム化合物のコバルト酸リチウ

ムに対する割合は、アルミニウム元素換算で、0.011質量%であった（金属元素換算で、上記実施例1の場合と等モルとなるように規定している）。

このようにして作製した電池を、以下、電池Z3と称する。

[0059]（比較例4）

500nmの平均粒子径のフッ化エルビウム粉末を、コバルト酸リチウム粉末と混合したこと以外は、比較例1と同様にして電池を作製した。フッ化エルビウムのコバルト酸リチウムに対する割合は、エルビウム元素換算で、0.068質量%であった。

このようにして作製した電池を、以下、電池Z4と称する。

[0060]（実験）

上記電池A1、A2、Z1～Z4を下記の条件で充放電して、各電池のサイクル特性と高温連続充電特性とを調べたので、その結果を表1に示す。

〔サイクル特性調査時の充放電条件〕

・充電条件

1. 0.1t(850mA)の電流で電池電圧4.35Vまで定電流充電を行った後、定電圧で電流が0.051t(42.5mA)になるまで充電するという条件。

[0061]・放電条件

1. 0.1t(850mA)の電流で電池電圧2.75Vまで定電流放電を行うという条件。

・休止

充電と放電との間隔は10分とした。

サイクル特性の評価は、上記充電、休止、放電、休止を順に繰り返し行い、所定サイクル目の放電容量が、1サイクル目の放電容量の80%となったときを電池寿命とした。

尚、サイクル特性試験時の温度は、25℃±5℃である。

[0062]〔連続充電特性調査時の充放電条件〕

上記サイクル特性調査時の充放電条件と同様の条件で充放電を1回行って、放電容量（連続充電試験前の放電容量）を測定した。次に、各電池を60℃の恒温槽で1時間放置した後、60℃の環境のまま、1.0It(850mA)の定電流で電池電圧4.35Vまで充電し、さらに4.35Vの定電圧で充電を行った。60℃でのトータル充電時間が48時間に達したときに、60℃の恒温槽から電池を取り出した。その後、室温にまで冷却してから、放電容量（連続充電試験後1回目の放電容量）を測定し、連続充電試験前後の放電容量から、下記（1）式を用いて、容量残存率を算出した。

容量残存率（％）＝（連続充電試験後1回目の放電容量／連続充電試験前の放電容量）×100・・・（1）

[0063]

[表1]

電池の種類	負極活物質	電解液 の溶媒	コバルト酸リチウム表面の化合物		サイクル数 (回)	容量残存率 (%)
			状態	化合物に含まれる元素		
電池A1	ケイ素	FEC + MEC	固着	エルビウム+フッ素	250	84
電池A2			固着	ランタン+フッ素	225	81
電池Z1			—	なし	110	76
電池Z2			— (フッ化アンモニ ウムのみ添加)	なし	110	76
電池Z3			固着	アルミニウム+フッ素	180	77
電池Z4			添加	エルビウム+フッ素	120	76

[0064] 表1に示すように、電池A1、A2は電池Z1～Z4に比べて、サイクル特性（サイクル数）と、高温での連続充電特性（容量残存率）とに優れることが認められる。

ここで、高温での連続充電特性は、主として、正極と電解液との副反応に伴う正極の劣化と副反応によるガス発生 の程度を表している。但し、副反応によるガス発生による影響を低減すべく、上述したように、電池 A 1、A 2、Z 1～Z 4 にはガスを貯留するための予備室が設けられている。これにより、主として、正極と電解液との副反応に伴う正極の劣化について調べることが可能となる。

[0065] 上記のことを考慮して、表 1 の結果について考察すると、アルミニウム化合物がコバルト酸リチウムの表面に固着した電池 Z 3 は、コバルト酸リチウムの表面に化合物が固着されていない電池 Z 1 や、フッ化エルビウムが添加されただけの（当該化合物がコバルト酸リチウムの表面に固着されていない）電池 Z 4 に比べると、容量残存率が若干高くなっている。これに対して、エルビウム化合物やランタン化合物などの希土類化合物がコバルト酸リチウムの表面に固着している電池 A 1 及び電池 A 2 は、電池 Z 1 や電池 Z 4 のみならず電池 Z 3 と比較しても、容量残存率が格段に高くなっていることが認められる。

[0066] 上記結果は、電池 A 1 及び電池 A 2 では、連続充電試験中に、正極と電解液との副反応に伴う正極の劣化を抑制できることに起因するものと考えられる。また、電池 A 1 及び電池 A 2、電池 Z 3 では、共にコバルト酸リチウムの表面に化合物が固着されているにも関わらず、電池 A 1 及び電池 A 2 が電池 Z 3 より容量残存率が高くなるのは、以下に示す理由によるものと考えられる。電池 Z 3 の如く、アルミニウム化合物がコバルト酸リチウムの表面に固着している場合には、電解液の分解反応を活性化しているリチウム遷移金属複合酸化物に含まれる遷移金属の影響を抑制できない（即ち、リチウム遷移金属複合酸化物の触媒性が低下しない）。これに対して、電池 A 1 及び電池 A 2 の如く、エルビウム化合物やランタン化合物などの希土類化合物がコバルト酸リチウムの表面に固着している場合には、上記遷移金属の影響を抑制できる（即ち、リチウム遷移金属複合酸化物の触媒性が低下する）ことに起因する。尚、電池 A 1 と電池 A 2 を比較すると、エルビウム化合物が表面

に固着している場合に、さらに優れた効果が得られている。

[0067] また、サイクル特性は、正極の劣化に加えて、負極と電解液との副反応により生成する分解生成物が正極へ移動して、正極の劣化を加速させ、これによって、放電容量が減少することも要因の1つとなっている。特に、負極活物質としてケイ素を用いた場合には、充放電に伴う膨張収縮度が大きく、サイクル時の体積変化に伴い負極活物質が割れて、電気化学的に活性な（電解液と副反応が生じ易い）新生面が生じ、これに起因して、電解液と負極活物質との副反応がより顕著に生じる。そして、当該副反応による分解物は正極へ繰り返し移動するため、正極表面でリチウム遷移金属複合酸化物と反応し、正極の劣化を加速させる。

[0068] このようなことを考慮して、表1の結果について考察すると、電池Z3は、電池Z1や電池Z4に比べると、サイクル特性に優れているが、電池A1及び電池A2では、電池Z1や電池Z4のみならず電池Z3と比較しても、サイクル特性が格段に優れていることが認められる。これは、電池Z1、Z3、Z4では、負極から生成する分解生成物の影響を抑制できないか、抑制できても不十分であるのに対して、電池A1及び電池A2では、負極から生成する分解生成物の影響を十分に抑制できるからである。

[0069] 尚、電池Z2のように、フッ素化合物は加えたが、エルビウム元素を含む化合物を加えずに作製した場合には、サイクル特性や高温連続充電特性が、電池Z1と全て同じとなっている。したがって、電池Z2の場合には、正極活物質を作製する工程において、正極の劣化と負極から生成する分解生成物の影響とを抑制できる化合物が、コバルト酸リチウムの表面に生成しなかったものと考えられる。

[0070] 以上のように、コバルト酸リチウムの表面に、エルビウムやランタンなどの希土類化合物、その中でも特にエルビウム化合物を少量でも固着させれば、サイクル特性や高温連続充電特性を向上させることが可能であることが確認できる。

[0071]

〔第2実施例〕

第2実施例では、負極活物質に炭素材料（黒鉛）を用いた場合にも、同様の効果を有するか否か、及び、正極活物質の表面に固着された化合物中に含まれる希土類元素として、エルビウム、ランタン以外のものを用いた場合にも、同様の効果を有するか否かについても調べた。

（実施例1）

下記のようにして、負極の作製と、非水電解液の調製と、電池の作製とを行った以外は、上記第1実施例の実施例1と同様である。即ち、正極の構成は、上記第1実施例の実施例1と全て同様である。

このようにして作製した電池を、以下、電池B1と称する。

[0072] [負極の作製]

負極活物質としての黒鉛と、粘着剤としてのSBR（スチレンブタジエンゴム）と、増粘剤としてのCMC（カルボキシルメチルセルロース）とが、質量比98：1：1となるように秤量した後、これらを水溶液中で混練して負極活物質スラリーを調製した。次に、負極集電体としての銅箔の両面に上記負極活物質スラリーを所定量塗布し、更に、乾燥した後、充填密度が1.7 g/ccとなるように圧延して負極を作製した。

[0073] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）とを体積比20：80で混合した溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1モル／リットル溶解させ、非水電解液を調製した。

[0074] [電池の作製]

上記正負極それぞれにリード端子を取り付け、これら両極間にセパレータを配置して渦巻き状に巻回した後、巻き芯を引き抜いて渦巻状の電極体を作製し、更にこの電極体を押し潰して、扁平型の電極体を得た。次に、この扁平型の電極体と上記非水電解液とを、25℃、1気圧のアルゴン雰囲気下で、2枚のアルミニウムラミネート製の外装体間に配置し、封口することにより、図1及び図2に示される構造を有する扁平型の非水電解質二次電池11を作製した。尚、当該二次電池11のサイズは、厚さ3.6 mm×幅70 mm

m×高さ62mmであり、また、当該二次電池を4.40Vまで充電し、2.75Vまで放電したときの放電容量は750mAhであった。

[0075] (実施例2)

正極活物質の作製時に、硝酸エルビウム5水和物1.81gに代えて、硝酸イットリウム6水和物1.56gを用いたこと以外は、上記第2実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。尚、得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察したところ、コバルト酸リチウムの表面に、イットリウムとフッ素とを含む化合物が均一に分散して固着しており、且つ、当該化合物の平均粒子径は1nm以上100nm以下であることが認められた。また、当該化合物の固着量をICPにより測定したところ、イットリウム元素換算で、コバルト酸リチウムに対して0.036質量%であった(金属元素換算で、上記第2実施例の実施例1の場合と等モルとなるように規定している)。

このようにして作製した電池を、以下、電池B2と称する。

[0076] (実施例3)

正極活物質の作製時に、硝酸エルビウム5水和物1.81gに代えて、硝酸ランタン6水和物1.77gを用いたこと以外は、上記第2実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。尚、得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察したところ、コバルト酸リチウムの表面に、ランタンとフッ素とを含む化合物が均一に分散して固着しており、且つ、当該化合物の平均粒子径は1nm以上100nm以下であることが認められた。また、当該化合物の固着量をICPにより測定したところ、ランタン元素換算で、コバルト酸リチウムに対して0.057質量%であった(金属元素換算で、上記第2実施例の実施例1の場合と等モルとなるように規定している)。

このようにして作製した電池を、以下、電池B3と称する。

[0077] (実施例4)

正極活物質の作製時に、硝酸エルビウム5水和物1.81gに代えて、硝

酸ネオジウム 6 水和物 1.79 g を用いたこと以外は、上記第 2 実施例の実施例 1 と同様にして電池を作製した。尚、得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、コバルト酸リチウムの表面に、ネオジウムとフッ素とを含む化合物が均一に分散して固着しており、且つ、当該化合物の平均粒子径は 1 nm 以上 100 nm 以下であることが認められた。また、当該化合物の固着量を ICP により測定したところ、ネオジウム元素換算で、コバルト酸リチウムに対して 0.059 質量%であった（金属元素換算で、上記第 2 実施例の実施例 1 の場合と等モルとなるように規定している）。

このようにして作製した電池を、以下、電池 B 4 と称する。

[0078]（実施例 5）

正極活物質の作製時に、硝酸エルビウム 5 水和物 1.81 g に代えて、硝酸サマリウム 6 水和物 1.82 g を用いたこと以外は、上記第 2 実施例の実施例 1 と同様にして電池を作製した。尚、得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、コバルト酸リチウムの表面に、サマリウムとフッ素とを含む化合物が均一に分散して固着しており、且つ、当該化合物の平均粒子径は 1 nm 以上 100 nm 以下であることが認められた。また、当該化合物の固着量を ICP により測定したところ、サマリウム元素換算で、コバルト酸リチウムに対して 0.061 質量%であった（金属元素換算で、上記第 2 実施例の実施例 1 の場合と等モルとなるように規定している）。

このようにして作製した電池を、以下、電池 B 5 と称する。

[0079]（実施例 6）

正極活物質の作製時に、硝酸エルビウム 5 水和物 1.81 g に代えて、硝酸イッテルビウム 3 水和物 1.69 g を用いたこと以外は、上記第 2 実施例の実施例 1 と同様にして電池を作製した。尚、得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、コバルト酸リチウムの表面に、イッテルビウムとフッ素とを含む化合物が均一に分散して固着して

おり、且つ、当該化合物の平均粒子径は1 nm以上100 nm以下であることが認められた。また、当該化合物の固着量をICPにより測定したところ、イッテルビウム元素換算で、コバルト酸リチウムに対して0.071質量%であった（金属元素換算で、上記第2実施例の実施例1の場合と等モルとなるように規定している）。

このようにして作製した電池を、以下、電池B6と称する。

[0080]（比較例）

上記コバルト酸リチウムにエルビウム化合物を固着させず（即ち、正極活物質はコバルト酸リチウムのみから構成されている）、且つ、熱処理を施さない正極活物質を用いた他は、上記第2実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池Yと称する。

[0081]（実験）

上記電池B1～B6、Yのサイクル特性と高温連続充電特性とを調べたので、その結果を表2に示す。

尚、サイクル特性調査時の充放電条件は、1.01tを750mAとしたこと、及び、充電電圧を4.35Vに代えて4.40Vとしたこと以外は、上記第1実施例の実験と同様の条件である。また、連続充電特性調査時の充放電条件は、1.01tを750mAとしたこと、60℃でのトータル充電時間を48時間とせず65時間としたこと、及び、充電電圧を4.35Vに代えて4.40Vとしたこと以外は上記第1実施例の実験と同様の条件である。

[0082]

[表2]

電池の種類	負極活物質	電解液 の溶媒	コバルト酸リチウム表面の化合物		サイクル数 (回)	容量残存率 (%)
			状態	化合物に含まれる元素		
電池B 1	黒鉛	EC + MEC	固着	エルビウム+フッ素	440	84
電池B 2			固着	イットリウム+フッ素	370	81
電池B 3			固着	ランタン+フッ素	260	81
電池B 4			固着	ネオジウム+フッ素	190	82
電池B 5			固着	サマリウム+フッ素	420	82
電池B 6			固着	イッテルビウム+フッ素	400	81
電池Y			—	—	110	72

[0083] 表2から明らかなように、負極活物質として黒鉛（炭素材料）を用いた場合でも、エルビウム、イットリウム、ランタン、ネオジウム、サマリウム、イッテルビウム等の希土類元素とフッ素とからなる希土類化合物をコバルト酸リチウムの表面に固着させると、優れたサイクル特性と連続充電保存特性とが得られることがわかる。

[0084] その要因は、以下の理由によるものと考えられる。

(1) コバルト酸リチウムの表面に、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が固着していれば、リチウム遷移金属複合酸化物と電解液との接触面積は小さくなる。したがって、リチウム遷移金属複合酸化物の表面において、電解液の酸化分解反応が生じるのを抑制できる。

[0085] (2) 負極活物質として黒鉛を用いた場合であっても、負極活物質表面で電解液と負極活物質との副反応を生じ、分解生成物が生じる。そして、この分解生成物は正極へ移動するため、コバルト酸リチウムの表面に、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が固着されていない場合には、正極表面でリチウム遷移金属複合酸化物と分解生成物とが反応して、正極の劣化が加速される。しかし、コバルト酸リチウムの表面に、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が固着していれば、正極表面でリチウム遷移金属複合酸化物と分解生成物とが反応するのを抑制できる。

[0086] [第3実施例]

第3実施例では、負極活物質の種類の違いによる効果の差異について調べた。

(実施例1)

電池の放電容量を750mAhとした他は、上記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池C1と称する。

[0087] (比較例1)

コバルト酸リチウムにエルビウム化合物を固着させず(即ち、正極活物質はコバルト酸リチウムのみから構成されている)、且つ、熱処理を施さない正極活物質を用いた他は、上記第3実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池X1と称する。

[0088] (実施例2)

電解液として下記に示すものを用い、且つ、電池の放電容量は750mAh

hとした他は、上記第2実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。電解液には、フルオロエチレンカーボネート（FEC）とメチルエチルカーボネート（MEC）とを体積比20：80で混合した溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1モル／リットル溶解させた後、この溶液に対して、0.4質量%の二酸化炭素ガスを溶存させたものを用いた。

このようにして作製した電池を、以下、電池C2と称する。

[0089]（比較例2）

コバルト酸リチウムにエルビウム化合物を固着させず（即ち、正極活物質はコバルト酸リチウムのみから構成されている）、且つ、熱処理を施さない正極活物質を用いた他は、上記第3実施例の実施例2と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、電池X2と称する。

[0090]（実験）

上記電池C1、C2、X1、X2のサイクル特性（200サイクル経過後の各電池の容量）を調べたので、その結果を表3に示す。尚、サイクル特性調査時の充放電条件は、1.0Itを750mAとした以外は、上記第1実施例の実験と同様の条件である。また、電池C1の値は、電池X1における200サイクル後の容量を100としたときの指数で表しており、電池C2の値は、電池X2における200サイクル後の容量を100としたときの指数で表している。

[0091] [表3]

電池の種類	負極活物質	電解液の溶媒	コバルト酸リチウム表面の化合物		サイクル特性
			状態	化合物に含まれる元素	
電池C1	ケイ素	FEC + MEC	固着	エルビウム+フッ素	250
電池X1			なし	—	100
電池C2	黒鉛		固着	エルビウム+フッ素	105
電池X2			なし	—	100

[0092] 表3から明らかなように、負極活物質に黒鉛（炭素材料）やケイ素を用いた場合、コバルト酸リチウム表面に、エルビウムのような希土類元素とフッ素元素とからなる化合物を固着させると、サイクル特性が向上していること

がわかる。特に、負極活物質にケイ素を用いた場合に、サイクル特性の向上効果が極めて大きいことがわかる。

[0093] これは、前述のとおり、ケイ素は充放電サイクル時の膨張収縮による変化が大きく、割れるなどの現象により新生面が発生し易い。そのため、負極活物質表面での電解液の分解反応が生じ易くなり、当該反応により生じた分解生成物が、正極に移動する量が極めて多くなる。したがって、コバルト酸リチウム表面に希土類元素とフッ素元素とからなる化合物が固着していないと、正極が大きく劣化する。これに対して、負極活物質として黒鉛を用いた場合には、負極活物質としてケイ素を用いた場合に比べて、負極活物質表面での電解液の分解反応が少ないので、正極に移動する分解生成物の量もさほど多くない。したがって、コバルト酸リチウム表面に希土類元素とフッ素元素とからなる化合物が固着していない場合であっても、正極劣化が少ないからと考えられるからである。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の駆動電源や、HEVや電動工具といった高出力向けの駆動電源に展開が期待できる。

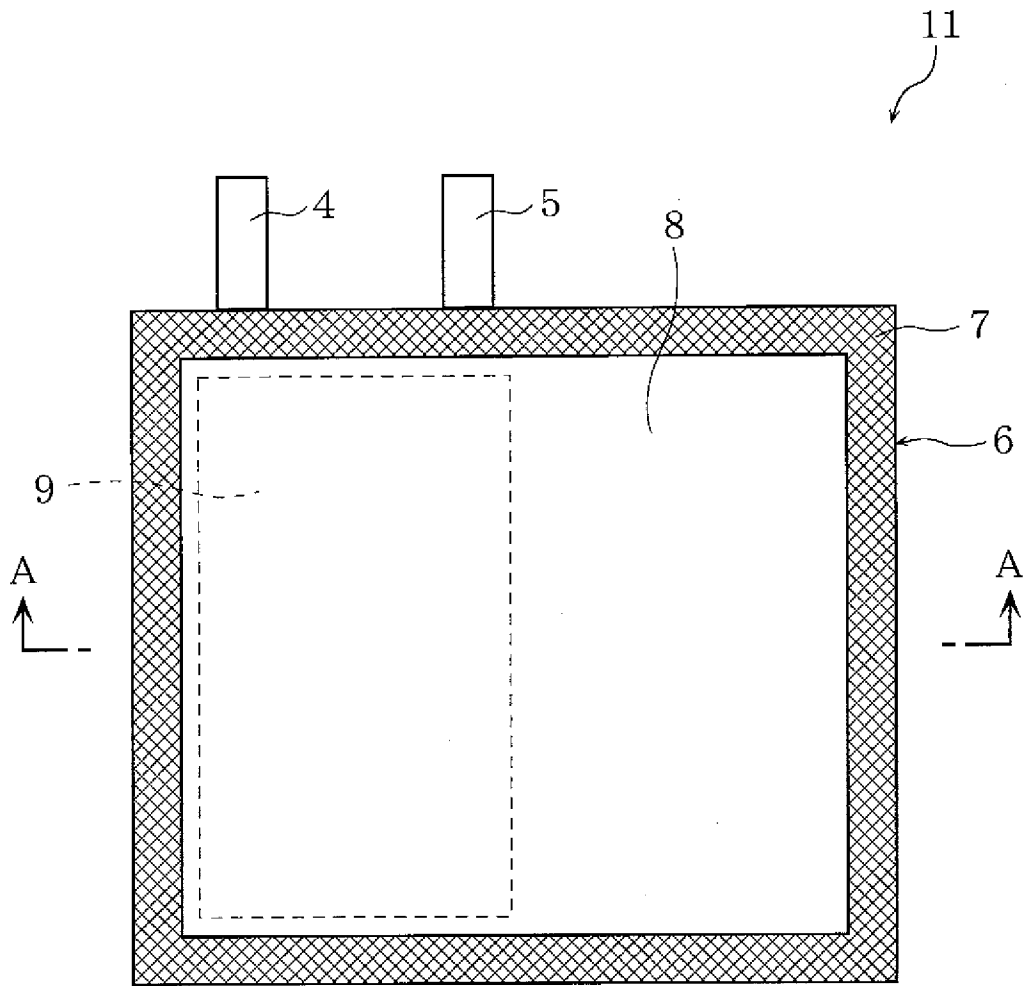
符号の説明

- [0095] 1 正極
2 負極
3 セパレータ
4 正極集電タブ
5 負極集電タブ
6 アルミラミネート外装体
8 予備室
11 非水電解液二次電池

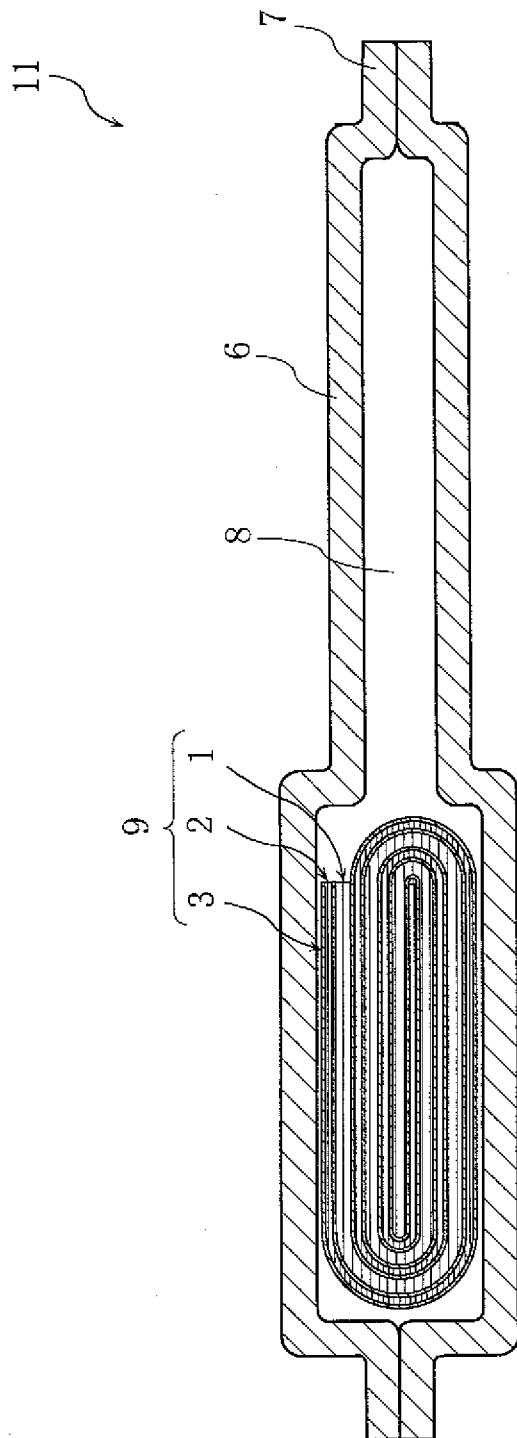
請求の範囲

- [請求項1] リチウム遷移金属複合酸化物の表面に、希土類元素とフッ素元素とを含む化合物が固着しており、且つ、当該化合物の平均粒子径が1 nm以上100 nm以下であることを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 上記フッ素元素と希土類元素とを含む化合物がフッ化エルビウムである、請求項1に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 上記リチウム遷移金属複合酸化物に対する上記フッ素元素と希土類元素とを含む化合物の割合が、希土類元素換算で、0.01質量%以上0.3質量%以下である、請求項1又は2に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。
- [請求項4] pHを調整しつつ、フッ素を含む水溶性の化合物とリチウム遷移金属複合酸化物とを含む懸濁液に、希土類元素を含む化合物を溶解した水溶液を加えることを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項5] 上記リチウム遷移金属複合酸化物表面にフッ素元素と希土類元素とを含む化合物を固着させた後に500℃未満で熱処理する、請求項4に記載の非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項6] 上記請求項1～3の何れか1項に記載の非水電解液二次電池用正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池用正極。
- [請求項7] 上記請求項6に記載の正極と、負極と、非水電解液とを有することを特徴とする非水電解液二次電池。
- [請求項8] 上記負極に含まれる負極活物質には、炭素粒子、ケイ素粒子、及びケイ素合金粒子から成る群から選択される少なくとも1種が含有されている、請求項7に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項9] 上記負極活物質には、ケイ素粒子又はケイ素合金粒子を含む化合物が用いられている、請求項8に記載の非水電解液二次電池。

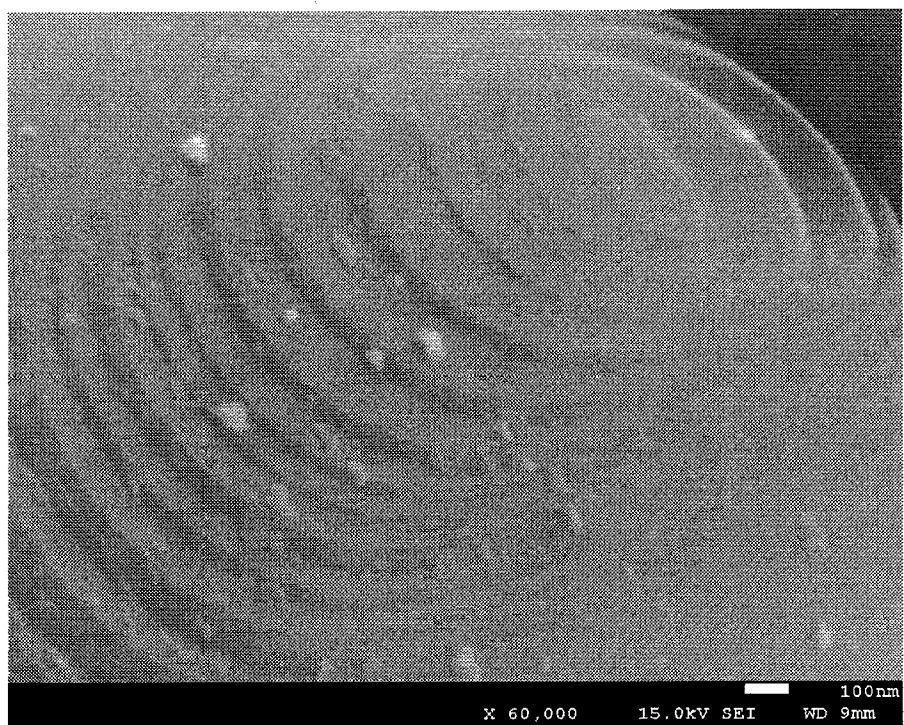
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/505
(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2010-86922 A (Toda Kogyo Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims 1 to 11; paragraphs [0026], [0034], [0053] to [0071], [0079] to [0083], [0090] (Family: none)	1, 3, 6-8 8, 9 2, 4, 5
X Y A	JP 2008-536285 A (Enerceramic Inc.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims 1, 2, 14 to 15; paragraphs [0008], [0025] to [0040] & US 2009/0087362 A1 & EP 1880435 A & WO 2006/109930 A1 & KR 10-2006-0109305 A & CN 101156260 A	1, 3, 6, 7 8, 9 2, 4, 5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2012 (05.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080286

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-234988 A (Sony Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claim 7 (Family: none)	8, 9 1-7
A	JP 2010-165657 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claim 1 & EP 2299524 A1 & WO 2010/004973 A1 & CN 102077396 A & KR 10-2011-0034592 A	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/525 (2010.01)i, H01M4/36 (2006.01)i, H01M4/38 (2006.01)i, H01M4/505 (2010.01)i,
H01M10/052 (2010.01)i, H01M10/0566 (2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2010-86922 A (戸田工業株式会社) 2010.04.15, 【請求項1】 - 【請求項11】、【0026】、【0034】、【0053】 - 【0071】、【0079】 - 【0083】、【0090】 (ファミリーなし)	1, 3, 6-8 8, 9 2, 4, 5
X Y A	JP 2008-536285 A (エナーセラミック インコーポレイテッド) 2008.09.04, 【請求項1】、【請求項2】、【請求項14】 - 【請求項15】、【0008】、【0025】 - 【0040】 & US 2009/0087362 A1 & EP 1880435 A & WO 2006/109930 A1 & KR 10-2006-0109305 A & CN 101156260 A	1, 3, 6, 7 8, 9 2, 4, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧 恭子

4 K

3 5 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2008-234988 A (ソニー株式会社) 2008. 10. 02, 【請求項 7】 (ファミリーなし)	8, 9 1-7
A	JP 2010-165657 A (三洋電機株式会社) 2010. 07. 29, 【請求項 1】 & EP 2299524 A1 & WO 2010/004973 A1 & CN 102077396 A & KR 10-2011-0034592 A	2