

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4311438号
(P4311438)

(45) 発行日 平成21年8月12日(2009.8.12)

(24) 登録日 平成21年5月22日(2009.5.22)

(51) Int.Cl.

F 1

H01M 4/50 (2006.01)
H01M 4/52 (2006.01)H01M 4/50 102
H01M 4/52 102

請求項の数 15 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2006-320348 (P2006-320348)
 (22) 出願日 平成18年11月28日 (2006.11.28)
 (65) 公開番号 特開2008-135279 (P2008-135279A)
 (43) 公開日 平成20年6月12日 (2008.6.12)
 審査請求日 平成19年11月8日 (2007.11.8)

(73) 特許権者 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 渡辺 春夫
 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 砂金 正芳
 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 大山 有代
 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】正極活物質およびこれを用いた非水電解質二次電池、並びに正極活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム(Li)と、コバルト(Co)とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、
 該複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)
 およびマンガン(Mn)とを含む酸化物を有する被覆層とを備え、
 全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」と、表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」と、の比「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」が、
 全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T)/Co(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きい
非水電解質二次電池用の正極活物質。

【請求項2】

上記複合酸化物粒子は、化1で平均組成が表されるものである
請求項1記載の非水電解質二次電池用の正極活物質。

(化1)

 $Li_{(1+x)}Co_{(1-y)}Mn_yO_{(2-z)}$

(化1中、Mは、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、タンゲス

テン(W)よりなる群から選ばれた一種以上の元素である。 x 、 y 、 z は、 - 0 . 1 0
 x 0 . 1 0 、 0 y < 0 . 5 0 、 - 0 . 1 0 z 0 . 2 0 である。)

【請求項 3】

上記被覆層における上記ニッケル(N i)と上記マンガン(M n)との構成比が、モル比で 9 9 : 1 ~ 3 0 : 7 0 の範囲内である

請求項 1 記載の 非水電解質二次電池用の正極活物質。

【請求項 4】

上記被覆層の酸化物は、上記ニッケル(N i)および上記マンガン(M n)の総量の 4 0 モル%以下を、マグネシウム(M g)、アルミニウム(A l)、ホウ素(B)、チタン(T i)、バナジウム(V)、クロム(C r)、鉄(F e)、コバルト(C o)、銅(C u)、亜鉛(Z n)、モリブデン(M o)、スズ(S n)、タンクステン(W)よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属元素で置き換えたものである

請求項 1 記載の 非水電解質二次電池用の正極活物質。

【請求項 5】

上記被覆層の量は、上記複合酸化物粒子の 0 . 5 重量% ~ 5 0 重量% の範囲内である
 請求項 1 記載の 非水電解質二次電池用の正極活物質。

【請求項 6】

正極活物質を有する正極と、負極と、電解質と、を備え、

上記正極活物質は、

リチウム(L i)と、コバルト(C o)とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、

該複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(L i)と、ニッケル(N i) および マンガン(M n)とを含む酸化物を有する被覆層とを備え、

全体の平均のニッケル(N i)とコバルト(C o)との原子比「 N i (T) / C o (T) 」と、表面のニッケル(N i)とコバルト(C o)との原子比「 N i (S) / C o (S) 」と、の比「 N i (T) C o (S) / N i (S) C o (T) 」が、

全体の平均のマンガン(M n)とコバルト(C o)との原子比「 M n (T) / C o (T) 」と、表面のマンガン(M n)とコバルト(C o)との原子比「 M n (S) / C o (S) 」と、の比「 M n (T) C o (S) / M n (S) C o (T) 」より大きいものである
非水電解質二次電池。

【請求項 7】

上記複合酸化物粒子は、化 1 で平均組成が表されるものである

請求項 6 記載の 非水電解質二次電池。

(化 1)

Li_(1+x)Co_(1-y)M_yO_(2-z)

(化 1 中、 M は、マグネシウム(M g)、アルミニウム(A l)、ホウ素(B)、チタン(T i)、バナジウム(V)、クロム(C r)、マンガン(M n)、鉄(F e)、ニッケル(N i)、銅(C u)、亜鉛(Z n)、モリブデン(M o)、スズ(S n)、タンクステン(W)よりなる群から選ばれた一種以上の元素である。 x 、 y 、 z は、 - 0 . 1 0
 x 0 . 1 0 、 0 y < 0 . 5 0 、 - 0 . 1 0 z 0 . 2 0 である。)

【請求項 8】

上記被覆層における上記ニッケル(N i)と上記マンガン(M n)との構成比が、モル比で 9 9 : 1 ~ 3 0 : 7 0 の範囲内である

請求項 6 記載の 非水電解質二次電池。

【請求項 9】

リチウム(L i)と、コバルト(C o)とを少なくとも含む複合酸化物粒子の少なくとも一部に、ニッケル(N i)の水酸化物 および マンガン(M n)の水酸化物を含む層を形成する工程と、

上記層が形成された複合酸化物粒子を熱処理することにより、上記複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(L i)と、ニッケル(N i) および マンガン(M n)とを含む酸化物を有する被覆層を形成する工程と、を備え、

10

20

30

40

50

上記被覆層を形成した複合酸化物粒子において、

全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」と、表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」と、の比「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」が、

全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T)/Co(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きくなるようにする

非水電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

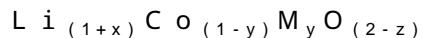
【請求項10】

10

上記複合酸化物粒子は、化1で平均組成が表されるものである

請求項9記載の非水電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

(化1)



(化1中、Mは、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、タンクスステン(W)よりなる群から選ばれた一種以上の元素である。x、y、zは、-0.10
x 0.10、0 y < 0.50、-0.10 z 0.20である。)

【請求項11】

20

上記ニッケル(Ni)の水酸化物および上記マンガン(Mn)の水酸化物の形成は、

上記複合酸化物粒子をpH12以上の水を主体とする溶媒に分散した後、ニッケル(Ni)の化合物およびマンガン(Mn)の化合物を添加して行う

請求項9記載の非水電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項12】

上記水を主体とする溶媒は、水酸化リチウムを含有する

請求項11記載の非水電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項13】

上記被覆層における上記ニッケル(Ni)と上記マンガン(Mn)との構成比が、モル比で99:1から30:70の範囲内である

30

請求項9記載の非水電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項14】

上記被覆層の酸化物は、上記ニッケル(Ni)および上記マンガン(Mn)の総量の40モル%以下を、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、タンクスステン(W)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属元素で置き換えたものである

請求項9記載の非水電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項15】

上記被覆層の量は、上記複合酸化物粒子の0.5重量%~50重量%の範囲内である

40

請求項9記載の非水電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、正極活物質およびこれを用いた非水電解質二次電池、並びに正極活物質の製造方法に関し、例えば、リチウム(Li)とコバルト(Co)とを含む複合酸化物を含有する正極活物質およびこれを用いた非水電解質二次電池、並びに正極活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

近年、ビデオカメラやノート型パソコン等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のほとんどはアルカリ電解液を用いたニッケル・カドミウム電池であるが、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。そのため、比重が0.534と固体の単体中最も軽いうえ、電位が極めて卑であり、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二次電池が検討された。

【0003】

しかし、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を劣化させるばかりではなく、最悪の場合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等の問題があった。

10

【0004】

そこで、例えば、特許文献1に示されているように、コクス等の炭素質材料を負極とし、アルカリ金属イオンをド・ピング、脱ド・ピ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分かった。

【0005】

【特許文献1】特開昭62-90863号公報

【0006】

20

一方、正極活物質としては高電位を示す活物質の探索、開発によって、電池電圧が4V前後を示すものが現れ、注目を浴びている。それらの活物質としては、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。

【0007】

なかでも、 Li_xCoO_2 ($0 < x < 1.0$)、 Li_xNiO_2 ($0 < x < 1.0$)などが、高電位、安定性、長寿命という点から最も有望である。このなかでも、 $LiCoO_2$ を主体とする正極活物質は、高電位を示す正極活物質であり、充電電圧を高め、エネルギー密度を高めることが期待される。この目的のために、 $LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ などを少量混合して用いることや、他材料を表面被覆することを行なうことが公知である。

【0008】

30

一方、これに関して、前記正極活物質の表面被覆により正極活物質の改質を行なう技術に関しては、被覆性の高い被覆を達成することが課題である。この目的のために、各種手法が検討されているが、金属水酸化物により被着する方法が、本発明者の検討の結果、その被覆性に於いて優れていることが確認されている。これに関しては、例えば特許文献2に、 $LiNiO_2$ 表面に、コバルト(Co)ならびにマンガン(Mn)をその水酸化物被着工程を通して被着することが開示されている。

【0009】

【特許文献2】特開平9-265985号公報

【0010】

さらに、特許文献3に、リチウムマンガン複合酸化物の表面に、非マンガン金属を、その水酸化物被着工程を通して被着することが開示されている。

40

【0011】

【特許文献3】特開平11-71114号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、従来の方法で正極活物質の表面改質を行うと、高容量で充放電を繰り返した場合に、容量劣化を起こし、電池寿命が短くなってしまう問題があった。現状、充電電圧を高め、エネルギー密度を高めることが期待されており、充放電サイクル特性が劣化する問題を解決する方法として、コバルト酸リチウム($LiCoO_2$)を主体とする正極

50

活物質の表面改質が行われるが、その一環として、所望の金属酸化物を均一強固に被着し表面改質することが技術課題とされている。

【0013】

したがって、この発明の目的は、電池に用いた場合に、高容量で充放電サイクル特性に優れた正極活物質およびこれを用いた非水電解質二次電池、並びに正極活物質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】

【0014】

上述した課題を解決するために、第1の発明は、

リチウム(Li)と、コバルト(Co)とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、

複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)とを含む酸化物を有する被覆層とを備え、

全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」と、表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」と、の比「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」が、

全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T)/Co(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きい

非水電解質二次電池用の正極活物質である。

【0015】

第2の発明は、

正極活物質を有する正極と、負極と、電解質と、を備え、

正極活物質は、

リチウム(Li)と、コバルト(Co)とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、

複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)とを含む酸化物を有する被覆層とを備え、

全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」と、表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」と、の比「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」が、

全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T)/Co(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きいものである

非水電解質二次電池である。

【0016】

第3の発明は、

リチウム(Li)と、コバルト(Co)とを少なくとも含む複合酸化物粒子の少なくとも一部に、ニッケル(Ni)の水酸化物およびマンガン(Mn)の水酸化物を含む層を形成する工程と、

層が形成された複合酸化物粒子を熱処理することにより、複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)とを含む酸化物を有する被覆層を形成する工程と、を備え、

被覆層を形成した複合酸化物粒子において、

全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」と、表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」と、の比「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」が、

全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T)/Co(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きくなるようにする

非水電解質二次電池用の正極活物質の製造方法である。

10

20

30

40

50

【0017】

この発明では、正極活物質は、リチウム(Li)と、コバルト(Co)とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも何れかの元素とを含む酸化物を有する被覆層とを備え、全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」と、表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」と、の比「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」が、全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T)/Co(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きいものであるので、電池に用いた場合に、高容量およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を実現できる。10

【発明の効果】

【0018】

この発明によれば、電池に用いた場合に、高容量で充放電サイクル特性に優れた正極活物質およびこれを用いた電池、並びに正極活物質の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、この発明の実施形態について説明する。この発明の一実施形態による正極活物質は、複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも何れかの元素とを含む酸化物を有する被覆層を備え、全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」と、表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」と、の比「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」が、全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T)/Co(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きいことを特徴とする。20

【0020】

まず、正極活物質を上記の構成とする理由について説明する。コバルト酸リチウム(LiCoO₂)を主体とする正極活物質は、高充電電圧性とそれに伴う高エネルギー密度性とを実現できるが、高充電電圧にて高容量での充放電サイクルを繰り返すと容量の低下が少なくない。この原因是、正極活物質粒子の表面に起因するため、正極活物質の表面処理の必要性が指摘されている。30

【0021】

したがって、各種の表面処理が提案されているが、体積または重量あたりの容量の低下を無くす、または容量の低下を最小限に留める観点から、容量の低下を抑制、または容量に貢献できる材料で表面処理を行うことにより、高充電電圧性と、これに伴う高エネルギー密度性とを実現でき、且つ高充電電圧での充放電サイクル特性に優れた正極活物質を得ることができる。40

【0022】

そこで、本願発明者等は、鋭意検討の結果、高充電電圧性とこれに伴う高エネルギー密度性においてやや劣るが、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)を主体とする正極活物質に、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも何れかの元素とを含む酸化物を有する被覆層を設けることにより、高充電電圧性とこれに伴う高エネルギー密度性があり、且つ、高充電電圧条件下で、高容量の充放電サイクル特性に優れた正極活物質が得られることを見出した。

【0023】

複合酸化物粒子に被覆層を設ける方法としては、リチウム(Li)の化合物、ニッケル(Ni)の化合物、マンガン(Mn)の化合物および/またはコバルト(Co)の化合物50

を、複合酸化物粒子と、微粉碎した粒子として乾式混合し被着し焼成して、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも何れかの元素とを含む酸化物を有する被覆層を複合酸化物粒子表面に設ける方法、リチウム(Li)の化合物、ニッケル(Ni)の化合物、マンガン(Mn)の化合物および/またはコバルト(Co)の化合物を、溶媒に溶解あるいは混合して湿式にて被着し焼成して、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも何れかの元素とを含む酸化物を有する被覆層を、複合酸化物粒子表面に設ける方法が提案できる。しかしながら、これらの方法では、均一性の高い被覆が達成できない結果を得た。

【0024】

10

そこで、本願発明者等は、さらに、鋭意検討を進めたところ、ニッケル(Ni)および/またはマンガン(Mn)を水酸化物として被着しこれを加熱脱水して、被覆層を形成することで、均一性の高い被覆が実現できることを見出した。この被着処理は、ニッケル(Ni)の化合物および/またはマンガン(Mn)の化合物を、水を主体とする溶媒系に溶解し、その後、この溶媒系に複合酸化物粒子を分散させ、この分散系に塩基を添加する等により分散系の塩基性度を高め、ニッケル(Ni)の水酸化物および/またはマンガン(Mn)の水酸化物を複合酸化物粒子表面に析出させる。

【0025】

さらに、本願発明者等は、この被着処理を、pH 12以上の水を主体とする溶媒系で行うことで、複合酸化物粒子への被覆の均一性をさらに向上させることができることを見出した。すなわち、予め、金属複合酸化物粒子を、pH 12以上の水を主体とする溶媒系に分散し、これにニッケル(Ni)の化合物および/またはマンガン(Mn)の化合物を添加して、金属複合酸化物粒子表面に、ニッケル(Ni)の水酸化物および/またはマンガン(Mn)の水酸化物を被着させる。

20

【0026】

そして、被着処理により、ニッケル(Ni)の水酸化物および/またはマンガン(Mn)の水酸化物を被着した複合酸化物粒子を、加熱脱水して、被覆層を、複合酸化物粒子表面に形成する。これにより、複合酸化物粒子表面への被覆の均一性を向上できる。

【0027】

このように作製された正極活物質は、電池に用いることで、高充電電圧での安定性が高く、これに伴い高エネルギー密度を達成でき、且つ、高充電電圧条件下での高容量の充放電サイクル特性を向上できる。

30

【0028】

さらに、本願発明者らは、鋭意検討を進めたところ、リチウム(Li)と、コバルト(Co)とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも何れかの元素とを含む酸化物を有する被覆層とを備える正極活物質において、正極活物質全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」と、表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」と、の比「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」が、全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T)/Co(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きいことが有効であることを見出した。

40

【0029】

ここで、正極活物質の表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」および表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)の原子比「Mn(S)/Co(S)」は、正極活物質をXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて定量することで算定することができる。また、正極活物質全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」および正極活物質全体の

50

平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「 Mn (T) / Co (T) 」は、正極活物質を酸などで均一に溶解した溶液を I C P - A E S (Inductively Coupled Plasma-a-Atomic emission spectrometry: 誘導結合プラズマ - 原子発光分析)を用いて定量することで算定できる。

【 0 0 3 0 】

すなわち、マンガン(Mn)は、正極活物質の表面に存在することで充放電サイクルの繰り返し性向上に有効であるが、バルクを含め全体としては、その存在量の増大は、正極活物質の容量低下を生ずる。このため、マンガン(Mn)は、正極活物質の表面に選択的に集中的に存在することが好ましい。また、ニッケル(Ni)は、正極活物質の表面に存在することで充放電サイクルの繰り返し性向上に有効であり、さらにバルクを含め全体としては、その存在量の増大は、正極活物質の容量維持および向上に資する。このため、ニッケル(Ni)は、マンガン(Mn)ほどには、表面に選択的集中的に存在することを必須としない。

【 0 0 3 1 】

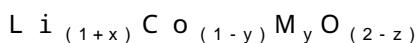
一方、コバルト(Co)を主体とする複合酸化物粒子が、リチウム(Li)を含有するニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)の酸化物を主体とする金属酸化物で被覆されている正極活物質においては、その製造プロセス、特に、複合酸化物粒子表面へのニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)化合物の被着プロセスと、この被着物を熱処理して、被着化合物の熱分解とそれに引続く、ニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)の粒子内部への拡散とコバルト(Co)の粒子外部への拡散のプロセスを通して、正極活物質粒子の表面から内部に至るニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)およびコバルト(Co)の濃度分布が形成される。このプロセスを適宜有効に活用することで、濃度要件を達成することができる。

【 0 0 3 2 】

複合酸化物粒子は、リチウム(Li)と、コバルト(Co)とを少なくとも含むものであり、例えば、化 1 で平均組成が表されるものが好ましい。このような複合酸化物粒子を用いることにより、高容量および高い放電電位を得ることができるからである。

【 0 0 3 3 】

(化 1)



(化 1 中、 M は、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、タンゲステン(W)から選ばれた一種以上の元素である。式中 x 、 y 、 z は、 - 0 . 1 0 x 0 . 1 0 、 0 y < 0 . 5 0 、 - 0 . 1 0 z 0 . 2 0 である。)

【 0 0 3 4 】

ここで、化 1 において、 x の範囲は、例えば、 - 0 . 1 0 x 0 . 1 0 であり、 - 0 . 0 8 x 0 . 0 8 がより好ましく、さらに好ましくは - 0 . 0 6 x 0 . 0 6 である。この範囲外に値が小さくなると、放電容量が減少してしまい、この範囲外に値が大きくなると、該粒子外に拡散し、次の処理工程の塩基性度の制御の障害となるとともに、最終的には、正極ペーストの混練中のゲル化促進の弊害の原因となる。

【 0 0 3 5 】

y の範囲は、例えば、 0 y < 0 . 5 0 であり、好ましくは 0 y < 0 . 4 0 であり、さらに好ましくは 0 y < 0 . 3 0 である。この範囲外に大きくなると、 LiCoO₂ の有する高充電電圧性と、それに伴う高エネルギー密度性とを損う。

【 0 0 3 6 】

z の範囲は、例えば、 - 0 . 1 0 z 0 . 2 0 であり、 - 0 . 0 8 z 0 . 1 8 がより好ましく、さらに好ましくは - 0 . 0 6 z 0 . 1 6 である。この範囲外に値が小さくなる場合と、この範囲外に値が大きくなる場合は、放電容量が減少する傾向がある。

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

複合酸化物粒子は、通常において正極活物質として入手できるものを出発原料として、用いることができるが、場合によっては、ボールミルや擂潰機などを用いて二次粒子を解碎した後に用いることができる。

【0038】

被覆層は、複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも何れかの元素とを含む酸化物を有するものである。この被覆層を設けることによって、高充電電圧性と、これに伴う高エネルギー密度性とを実現でき、且つ、高充電電圧条件下での高容量の充放電サイクル特性を向上できる。

【0039】

被覆層におけるニッケル(Ni)とマンガン(Mn)との構成比(Ni : Mn)としては、モル比で99:1~30:70の範囲内であることが好ましく、98:2~40:60の範囲内であることがより好ましい。マンガン(Mn)の量がこの範囲を超えて増加すると、リチウム(Li)の吸蔵性が低下し、最終的に、正極活物質の容量の低下、および電池に用いた際の電気抵抗の増大の要因となるからである。

【0040】

また、被覆層の酸化物におけるニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)を、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、タンクステン(W)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属元素で置き換えることができる。

【0041】

これにより、正極活物質の安定性の向上、およびリチウムイオンの拡散性を向上できる。なお、選択された金属元素の置換量は、例えば、被覆層の酸化物のニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)の総量の40モル%以下であるが、好ましくは30モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下である。この範囲を超えて、選択された金属元素の置換量が増加すると、リチウム(Li)の吸蔵性が低下し、正極活物質の容量の低下となるからである。

【0042】

また、被覆層の量は、例えば、複合酸化物粒子の0.5重量%~50重量%であり、好ましくは、1.0重量%~40重量%であり、より好ましくは、2.0重量%~35重量%である。この範囲を超えて被覆層の重量が増加すると、正極活物質の容量の低下となるからである。この範囲より被覆層の重量が低下すると、正極活物質の安定性の低下となるからである。

【0043】

正極活物質の平均粒径は、好ましくは2.0μm~50μmである。平均粒径が2.0μm未満であると、正極作製時にプレスする時に剥離し、また、活物質の表面積が増えるために、導電剤や結着剤の添加量を増加する必要があり、単位重量あたりのエネルギー密度が小さくなってしまう傾向があるからである。一方、この平均粒径が50μmを超えると粒子がセパレータを貫通し、短絡を引き起こす傾向にあるからである。

【0044】

次に、この発明の一実施形態による正極活物質の製造方法について説明する。この発明の一実施形態による正極活物質の製造方法は、大別すると、複合酸化物粒子の少なくとも一部にニッケル(Ni)の水酸化物および/またはマンガン(Mn)の水酸化物を含む層を形成する第1の工程と、層を形成した複合酸化物粒子を、加熱処理することにより、複合酸化物粒子の少なくとも一部に、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも何れかの元素とを含む酸化物を有する被覆層を形成する第2の工程と、を有する。また、被覆層を形成した複合酸化物粒子において、全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」と、表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」

10

20

30

40

50

(S)」と、の比「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」が、全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T)/Co(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きくなるようする。

【0045】

第1の工程では、ニッケル(Ni)の水酸化物および/またはマンガン(Mn)の水酸化物を含む水酸化物の被着処理を行う。第1の工程では、例えば、まず、複合酸化物粒子を、ニッケル(Ni)の化合物および/またはマンガン(Mn)の化合物が溶解された水を主体とする溶媒系に分散し、この分散系に塩基を添加するなどにより分散系の塩基性度を高め、複合酸化物粒子表面に、ニッケル(Ni)の水酸化物および/またはマンガン(Mn)の水酸化物を析出させる。なお、複合酸化物粒子を塩基性の水を主体とする溶媒中に分散し、次いで、この水溶液にニッケル(Ni)の化合物および/またはマンガン(Mn)の化合物を添加して、ニッケル(Ni)の水酸化物および/またはマンガン(Mn)の水酸化物を析出させるようにしてもよい。

【0046】

ニッケル(Ni)を含む水酸化物の被着処理の原料として、ニッケル化合物としては、例えば、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、フッ化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、過塩素酸ニッケル、臭素酸ニッケル、ヨウ素酸ニッケル、酸化ニッケル、過酸化ニッケル、硫化ニッケル、硫酸ニッケル、硫酸水素ニッケル、窒化ニッケル、亜硝酸ニッケル、リン酸ニッケル、チオシアノ酸ニッケルなどの無機系化合物、あるいは、シュウ酸ニッケル、酢酸ニッケルなどの有機系化合物を用いることができ、これらの1種または2種以上を用いてもよい。

【0047】

また、マンガン(Mn)を含む水酸化物の被着処理の原料として、マンガン化合物としては、例えば、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、フッ化マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン、塩素酸マンガン、過塩素酸マンガン、臭素酸マンガン、ヨウ素酸マンガン、酸化マンガン、fosfotin酸マンガン、硫化マンガン、硫化水素マンガン、硝酸マンガン、硫酸水素マンガン、チオシアノ酸マンガン、亜硝酸マンガン、リン酸マンガン、リン酸二水素マンガン、炭酸水素マンガンなどの無機系化合物、あるいは、シュウ酸マンガン、酢酸マンガンなどの有機系化合物を用いることができ、これらの1種または2種以上を用いてもよい。

【0048】

上述した水を主体とする溶媒系のpHは、例えばpH12以上であるが、好ましくはpH13以上、さらに好ましくは、pH14以上である。上述した水を主体とする溶媒系のpHの値は、高いほど、ニッケル(Ni)の水酸化物および/またはマンガン(Mn)の水酸化物の被着の均一性が良好であり、反応精度も高く、処理時間の短縮による生産性の向上、品質の向上の利点がある。また、水を主体とする溶媒系のpHは、使用するアルカリのコストとの兼合いで決定されるものである。

【0049】

また、処理分散系の温度は、例えば40以上であるが、好ましくは60以上、さらに好ましくは80以上である。処理分散系の温度の値は、高いほど、ニッケル(Ni)の水酸化物および/またはマンガン(Mn)の水酸化物の被着の均一性は良く、且つ、反応速度も高く、処理時間の短縮による生産性の向上、品質の向上の利点がある。装置的なコストおよび生産性との兼合いで決定されるものであるが、オートクレーブを用い100

以上で行うことでも、被着の均一性の向上と反応速度の向上による処理時間の短縮による生産の観点から、推奨できる。

【0050】

さらに、水を主体とする溶媒系のpHは、水を主体とする溶媒系にアルカリを溶解することで達することができる。アルカリとしては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、並びにこれらの混合物を挙げることができる。これらのアル

10

20

30

40

50

カリを、適宜用いて実施することが可能であるが、最終的に得られる一実施形態による正極活物質の純度と性能の観点において、水酸化リチウムを用いることが優れている。水酸化リチウムを用いることの利点としては、ニッケル(Ni)の水酸化物および / またはマンガン(Mn)の水酸化物を含む層が形成された複合酸化物粒子を、水を主体とする溶媒系から取り出す際に、水を主体とする溶媒よりなる分散媒の付着量を制御することで、最終的に得られる一実施形態による正極活物質のリチウム量を、制御できるからである。

【 0 0 5 1 】

第 2 の工程では、第 1 の工程により被着処理した複合酸化物粒子を、水を主体とする溶媒系から分離し、その後、加熱処理することにより水酸化物を脱水し、複合酸化物粒子の表面にリチウム(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも何れかの元素とを含む酸化物を有する被覆層を形成する。ここで、加熱処理は、空気あるいは、純酸素などの酸化雰囲気中において、例えば、300 ~ 1000 度の温度で行うことが好ましい。

【 0 0 5 2 】

なお、第 1 の工程により被着処理を行った複合酸化物粒子を溶媒系から分離した後、必要があればリチウム量を調整するために、リチウム化合物の水溶液を複合酸化物粒子に含浸させて、その後、加熱処理を行ってもよい。

【 0 0 5 3 】

リチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、臭素酸リチウム、ヨウ素酸リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、硫化リチウム、硫化水素リチウム、硫酸リチウム、硫酸水素リチウム、窒化リチウム、アジ化リチウム、亜硝酸リチウム、リン酸リチウム、リン酸二水素リチウム、炭酸水素リチウムなどの無機系化合物、あるいは、メチルリチウム、ビニルリチウム、イソプロピルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、シュウ酸リチウム、酢酸リチウムなどの有機化合物を用いることができる。

【 0 0 5 4 】

また焼成後、必要に応じて、軽い粉碎や分級操作などによって、粒度を調整してもよい。

【 0 0 5 5 】

次に、上述した正極活物質を用いた非水電解質二次電池について説明する。上述した正極活物質は、上述の通り電極活物質として好ましく用いられ、中でも、非水電解質二次電池用電極および非水電解質二次電池に好ましく用いられる。

【 0 0 5 6 】

図 1 は、上述した正極活物質を用いた非水電解質二次電池の第 1 の例の断面構造を表している。

【 0 0 5 7 】

この二次電池では、一対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、4.25 V 以上 4.65 V 以下である。

【 0 0 5 8 】

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 1 の内部に、帯状の正極 2 と帯状の負極 3 とがセパレータ 4 を介して巻回された巻回電極体 20 を有している。

【 0 0 5 9 】

電池缶 1 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 1 の内部には、巻回電極体 20 を挟むように巻回周面に対して垂直に一対の絶縁板 5、6 がそれぞれ配置されている。

【 0 0 6 0 】

電池缶 1 の開放端部には、電池蓋 7 と、この電池蓋 7 の内側に設けられた安全弁機構 8 および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient ; P T C 素子) 9 とが、ガスケ

10

20

30

40

50

ット 10 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 1 の内部は密閉されている。電池蓋 7 は、例えば、電池缶 1 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 8 は、熱感抵抗素子 9 を介して電池蓋 7 と電気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 11 が反転して電池蓋 7 と巻回電極体 20 との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 9 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 10 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。

【0061】

巻回電極体 20 は、例えば、センターピン 12 を中心に巻回されている。巻回電極体 20 の正極 2 には、例えばアルミニウム (Al) などよりなる正極リード 13 が接続されており、負極 3 には、例えばニッケル (Ni) などよりなる負極リード 14 が接続されている。正極リード 13 は、安全弁機構 8 に溶接されることにより電池蓋 7 と電気的に接続されており、負極リード 14 は、電池缶 1 に溶接され電気的に接続されている。

【0062】

[正極]

図 2 は、図 1 に示した巻回電極体 20 の一部を拡大して表すものである。図 2 に示すように、正極 2 は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体 2A と、正極集電体 2A の両面に設けられた正極合剤層 2B とを有している。なお、正極集電体 2A の片面のみに正極合剤層 2B が設けられた領域を有するようにしてもよい。正極集電体 2A は、例えば、アルミニウム (Al) 箔等の金属箔により構成されている。正極合剤層 2B は、例えば、正極活性物質を含んでおり、必要に応じてグラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの接着剤とを含んでいてもよい。正極活性物質としては、上述した正極活性物質を用いることができる。

【0063】

[負極]

図 2 に示すように、負極 3 は、例えば、対向する一対の面を有する負極集電体 3A と、負極集電体 3A の両面に設けられた負極合剤層 3B とを有している。なお、負極集電体 3A の片面のみに負極合剤層 3B が設けられた領域を有するようにしてもよい。負極集電体 3A は、例えば銅 (Cu) 箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層 3B は、例えば、負極活性物質を含んでおり、必要に応じてポリフッ化ビニリデンなどの接着剤を含んでいてよい。

【0064】

負極活性物質としては、リチウム (Li) を吸蔵および離脱することが可能な負極材料(以下、リチウム (Li) を吸蔵・離脱可能な負極材料と適宜称する。)を含んでいる。リチウム (Li) を吸蔵・離脱可能な負極材料としては、例えば、炭素材料、金属化合物、酸化物、硫化物、Li₃Nなどのリチウム窒化物、リチウム金属、リチウムと合金を形成する金属、あるいは高分子材料などが挙げられる。中でも、負極活性物質としては、炭素質材料が好ましく用いられる。炭素質材料の電子伝導性が集電の目的に対して充分でない場合、導電剤を添加することも好ましい。

【0065】

炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。また、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロール等が挙げられる。

【0066】

このようなリチウム (Li) を吸蔵・離脱可能な負極材料のなかでも、充放電電位が比

10

20

30

40

50

較的リチウム金属に近いものが好ましい。負極 3 の充放電電位が低いほど電池の高エネルギー密度化が容易となるからである。なかでも炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。

【0067】

リチウム (Li) を吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、リチウム金属単体、リチウム (Li) と合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本明細書において、合金には 2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶 (共融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうち 2 種以上が共存するものがある。

10

【0068】

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 (Al)、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。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式 $M_{a_s}M_{b_t}L_{i_u}$ 、あるいは化学式 $M_{a_p}M_{c_q}M_{d_r}$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Ma はリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を表し、Mb はリチウムおよび Ma 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を表し、Mc は非金属元素の少なくとも 1 種を表し、Md は Ma 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を表す。また、s、t、u、p、q および r の値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t = 0$ 、 $u = 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r = 0$ である。

20

【0069】

なかでも、短周期型周期表における 4B 族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素 (Si) あるいはスズ (Sn)、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

30

【0070】

この他、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 NiS 、 MoS など、リチウム (Li) を含まない無機化合物も、用いることができる。

【0071】

[電解液]

電解液としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることができる。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートのうちの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるとからである。特に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを混合して含むようにすれば、よりサイクル特性を向上させることができるので好ましい。非水溶媒としては、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートまたはメチルプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステルの中から、少なくとも 1 種を含んでいることが好ましい。サイクル特性をより向上させることができるとからである。

40

【0072】

非水溶媒としては、さらに、2,4-ジフルオロアニソールおよびビニレンカーボネートのうちの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。2,4-ジフルオロアニソールは放電容量を改善することができ、ビニレンカーボネートはサイクル特性をより向上させ

50

ることができるからである。特に、これらを混合して含んでいれば、放電容量およびサイクル特性を共に向上させることができるのでより好ましい。

【0073】

非水溶媒としては、さらに、ブチレンカーボネート、-ブチロラクトン、-バレオラクトン、これら化合物の水素基の一部または全部をフッ素基で置換したもの、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N,N-ジメチルフルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチル等のいずれか1種または2種以上を含んでいてもよい。

【0074】

組み合わせる電極によっては、上記非水溶媒群に含まれる物質の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換したものを用いることにより、電極反応の可逆性が向上する場合がある。したがって、これらの物質を適宜用いることも可能である。

【0075】

電解質塩であるリチウム塩としては、例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiAlCl₄、LiSiF₆、LiCl、LiBF₂(Ox)、LiBOB、あるいはLiBrが適当であり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いることができる。なかでも、LiPF₆は、高いイオン伝導性を得ることができるとともに、サイクル特性を向上できるので好ましい。

【0076】

[セパレータ]

以下に、一実施形態に利用可能なセパレータ材料について説明する。セパレータ4に用いるセパレータ材料としては、従来の電池に使用してきたものを利用することが可能である。そのなかでも、ショート防止効果に優れ、且つシャットダウン効果による電池の安全性向上が可能なポリオレフィン製微孔性フィルムを使用することが特に好ましい。例えば、ポリエチレンやポリプロピレン樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

【0077】

さらに、セパレータ材料としては、シャットダウン温度がより低いポリエチレンと耐酸化性に優れるポリプロピレンを積層または混合したものを用いることが、シャットダウン性能とフロート特性の両立が図れる点から、より好ましい。

【0078】

次に、非水電解質二次電池の製造方法について説明する。以下、一例として円筒型の非水電解質二次電池を挙げて、非水電解質二次電池の製造方法について説明する。

【0079】

正極2は、以下に述べるようにして作製する。まず、例えば、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N-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。なお、正極活物質の製造方法については、上述したので詳細な説明は省略する。

【0080】

次に、この正極合剤スラリーを正極集電体2A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合剤層2Bを形成し、正極2を作製する。

【0081】

負極3は、以下に述べるようにして作製する。まず、例えば、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。

【0082】

10

20

30

40

50

次に、この負極合剤スラリーを負極集電体 3 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負極合剤層 3 B を形成し、負極 3 を作製する。

【0083】

また、負極合剤層 3 B は、例えば、気相法、液相法、焼成法により形成してもよく、それらの 2 以上を組み合わせてもよい。なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱 CVD (Chemical Vapor Deposition; 化学気相成長) 法あるいはプラズマ CVD 法等が利用可能である。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼成法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法あるいはホットプレス焼成法が利用可能である。

10

【0084】

次に、正極集電体 2 A に正極リード 1 3 を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体 3 A に負極リード 1 4 を溶接などにより取り付ける。次に、正極 2 と、負極 3 とをセパレータ 4 を介して巻回し、正極リード 1 3 の先端部を安全弁機構 8 に溶接すると共に、負極リード 1 4 の先端部を電池缶 1 に溶接して、巻回した正極 2 および負極 3 を一対の絶縁板 5、6 で挟み電池缶 1 の内部に収納する。

【0085】

次に、電解液を電池缶 1 の内部に注入し、電解液をセパレータ 4 に含浸させる。次に、電池缶 1 の開口端部に電池蓋 7、安全弁機構 8 および熱感抵抗素子 9 を、ガスケット 10 を介してかしめることにより固定する。以上により、非水電解質二次電池が作製される。

20

【0086】

次に上述した正極活物質を用いた非水電解質二次電池の第 2 の例について説明する。図 3 は、上述した正極活物質を用いた非水電解質二次電池の第 2 の例の構造を示す。図 3 に示すように、この非水電解質二次電池は、電池素子 3 0 を防湿性ラミネートフィルムからなる外装材 3 7 に収容し、電池素子 3 0 の周囲を溶着することにより封止してなる。電池素子 3 0 には、正極リード 3 2 および負極リード 3 3 が備えられ、これらのリードは、外装材 3 7 に挟まれて外部へと引き出される。正極リード 3 2 および負極リード 3 3 のそれぞれの両面には、外装材 3 7 との接着性を向上させるために樹脂片 3 4 および樹脂片 3 5 が被覆されている。

30

【0087】

[外装材]

外装材 3 7 は、例えば、接着層、金属層、表面保護層を順次積層した積層構造を有する。接着層は高分子フィルムからなり、この高分子フィルムを構成する材料としては、例えばポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、無延伸ポリプロピレン (CPP)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE) が挙げられる。金属層は金属箔からなり、この金属箔を構成する材料としては、例えばアルミニウム (Al) が挙げられる。また、金属箔を構成する材料としては、例えばアルミニウム (Al) 以外の金属を用いることも可能である。表面保護層を構成する材料としては、例えばナイロン (Ny)、ポリエチレンテレフタレート (PET) が挙げられる。なお、接着層側の面が、電池素子 3 0 を収納する側の収納面となる。

40

【0088】

[電池素子]

この電池素子 3 0 は、例えば、図 4 に示すように、両面にゲル電解質層 4 5 が設けられた帯状の負極 4 3 と、セパレータ 4 4 と、両面にゲル電解質層 4 5 が設けられた帯状の正極 4 2 と、セパレータ 4 4 とを積層し、長手方向に巻回されてなる巻回型の電池素子 3 0 である。

【0089】

正極 4 2 は、帯状の正極集電体 4 2 A と、この正極集電体 4 2 A の両面に形成された正極合剤層 4 2 B とからなる。

50

【0090】

正極42の長手方向の一端部には、例えばスポット溶接または超音波溶接で接続された正極リード32が設けられている。この正極リード32の材料としては、例えばアルミニウム等の金属を用いることができる。

【0091】

負極43は、帯状の負極集電体43Aと、この負極集電体43Aの両面に形成された負極合剤層43Bとからなる。

【0092】

また、負極43の長手方向の一端部にも正極42と同様に、例えばスポット溶接または超音波溶接で接続された負極リード33が設けられている。この負極リード33の材料としては、例えば銅(Cu)、ニッケル(Ni)等を用いることができる。10

【0093】

正極集電体42A、正極合剤層42B、負極集電体43A、負極合剤層43Bは、上述の第1の例と同様である。

【0094】

ゲル電解質層45は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル電解質層45は高いイオン伝導率を得ることができるとともに、電池の漏液を防止できるので好ましい。電解液の構成(すなわち液状の溶媒、電解質塩)は、第1の例と同様である。

【0095】

高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートを挙げることができる。特に電気化学的な安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。

【0096】

次に、上述した正極活物質を用いた非水電解質二次電池の第2の例の製造方法について説明する。まず、正極42および負極43のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させてゲル電解質層45を形成する。なお、予め正極集電体の端部に正極リード32を溶接により取り付けるとともに、負極集電体43Aの端部に負極リード33を溶接により取り付けるようとする。30

【0097】

次に、ゲル電解質層45が形成された正極42と負極43とを、セパレータ44を介して積層し積層体とした後、この積層体をその長手方向に巻回して、巻回型の電池素子30を形成する。

【0098】

次に、ラミネートフィルムからなる外装材37を深絞り加工することで凹部36を形成し、電池素子30をこの凹部36に挿入し、外装材37の未加工部分を凹部36上部に折り返し、凹部36の外周部分を熱溶着し密封する。以上により、非水電解質二次電池が作製される。40

【実施例】

【0099】

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

【0100】

<実施例1>

まず、平均化学組成分析値が $L_{i1.03}C_{o0.98}A_{10.01}M_{g0.01}O_{2.02}$ 、レーザ散乱法

10

20

30

40

50

により測定した平均粒子径が $13\text{ }\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム 20 重量部を、 80 の純水 300 重量部に 1 時間攪拌分散させた。

【0101】

次に、市販試薬の硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.85 重量部、硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.83 重量部を添加した。さらに、2NのLiOH 水溶液を 30 分間かけて pH 13 まで添加し、80 で 3 時間攪拌分散を続け、放冷した。

【0102】

次に、この分散系を濾過洗浄し、120 で乾燥し、表面に水酸化物を形成した前駆体試料を得た。次に、前駆体試料 10 重量部に、リチウム量を調整するために、2NのLiOH 水溶液 2 重量部を含浸し、均一に混合乾燥させ焼成前駆体を得た。この焼成前駆体を電気炉を用いて毎分 5 の速度で昇温し、900 で 8 時間保持した後に毎分 7 で 150 まで冷却し、実施例 1 の正極活物質を得た。

【0103】

ここで、実施例 1 の正極活物質について、XPS および ICP-AES を用いて定量し、正極活物質の全体の平均のニッケル (Ni) とコバルト (Co) との原子比「 $\text{Ni}(\text{T}) / \text{Co}(\text{T})$ 」および表面のニッケル (Ni) とコバルト (Co) との原子比「 $\text{Ni}(\text{S}) / \text{Co}(\text{S})$ 」、並びに原子比「 $\text{Ni}(\text{T}) / \text{Co}(\text{T})$ 」と原子比「 $\text{Ni}(\text{S}) / \text{Co}(\text{S})$ 」との比「 $\text{Ni}(\text{T})\text{Co}(\text{S}) / \text{Ni}(\text{S})\text{Co}(\text{T})$ 」を算定した。

【0104】

正極活物質全体の平均のマンガン (Mn) とコバルト (Co) との原子比「 $\text{Mn}(\text{T}) / \text{Co}(\text{T})$ 」および表面のマンガン (Mn) とコバルト (Co) との原子比「 $\text{Mn}(\text{S}) / \text{Co}(\text{S})$ 」、並びに原子比「 $\text{Mn}(\text{T}) / \text{Co}(\text{T})$ 」と原子比「 $\text{Mn}(\text{S}) / \text{Co}(\text{S})$ 」との比「 $\text{Mn}(\text{T})\text{Co}(\text{S}) / \text{Mn}(\text{S})\text{Co}(\text{T})$ 」を算定した。

【0105】

この結果、正極活物質全体の平均のニッケル (Ni) とコバルト (Co) との原子比「 $\text{Ni}(\text{T}) / \text{Co}(\text{T})$ 」は 0.048 であった。表面のニッケル (Ni) とコバルト (Co) との原子比「 $\text{Ni}(\text{S}) / \text{Co}(\text{S})$ 」は 0.93 であった。「 $\text{Ni}(\text{T})\text{Co}(\text{S}) / \text{Ni}(\text{S})\text{Co}(\text{T})$ 」は 0.052 となった。

【0106】

一方、この正極活物質全体の平均のマンガン (Mn) とコバルト (Co) との原子比「 $\text{Mn}(\text{T}) / \text{Co}(\text{T})$ 」は 0.048 であった。表面のマンガン (Mn) とコバルト (Co) との原子比「 $\text{Mn}(\text{S}) / \text{Co}(\text{S})$ 」は 1.37 であった。「 $\text{Mn}(\text{T})\text{Co}(\text{S}) / \text{Mn}(\text{S})\text{Co}(\text{T})$ 」は 0.035 となった。

【0107】

<実施例 2>

まず、80、2NのLiOH 水溶液 300 重量部に、実施例 1 で用いたコバルト酸リチウム 20 重量部を攪拌分散させた。次に、これに、実施例 1 と同様の市販試薬の硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.927 重量部、硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.915 重量部に、純水を加えて 10 重量部とした水溶液を作製し、この水溶液 10 重量部全量を 30 分間かけて添加し、さらに、80 で 3 時間攪拌分散を続け、放冷した。

【0108】

次に、この分散系を濾過し、120 で乾燥し、表面に水酸化物を形成した前駆体試料を得た。この前駆体試料を電気炉を用いて毎分 5 の速度で昇温し、950 で 8 時間保持した後に、毎分 7 で 150 まで冷却し、実施例 2 の正極活物質を得た。

【0109】

ここで、実施例 2 の正極活物質について、XPS および ICP-AES を用いて定量し、正極活物質の全体の平均のニッケル (Ni) とコバルト (Co) との原子比「 $\text{Ni}(\text{T}) / \text{Co}(\text{T})$ 」および表面のニッケル (Ni) とコバルト (Co) との原子比「 $\text{Ni}(\text{S}) / \text{Co}(\text{S})$ 」、並びに原子比「 $\text{Ni}(\text{T}) / \text{Co}(\text{T})$ 」と原子比「 $\text{Ni}(\text{S}) / \text{Co}(\text{S})$ 」との比「 $\text{Ni}(\text{T})\text{Co}(\text{S}) / \text{Ni}(\text{S})\text{Co}(\text{T})$ 」を算定した。

S) / Co(S)」、並びに原子比「Ni(T) / Co(T)」と原子比「Ni(S) / Co(S)」との比「Ni(T)Co(S)」/「Ni(S)Co(T)」を算定した。

【0110】

正極活物質全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T) / Co(T)」および表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S) / Co(S)」、並びに原子比「Mn(T) / Co(T)」と原子比「Mn(S) / Co(S)」との比「Mn(T)Co(S)」/「Mn(S)Co(T)」を算定した。

【0111】

この結果、正極活物質全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T) / Co(T)」は0.024であった。表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S) / Co(S)」は0.25であった。「Ni(T)Co(S)」/「Ni(S)Co(T)」は0.096となった。

10

【0112】

一方、この正極活物質全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T) / Co(T)」は0.024であった。表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S) / Co(S)」は0.58であった。「Mn(T)Co(S)」/「Mn(S)Co(T)」は0.041となった。

【0113】

<実施例3>

実施例2の硝酸ニッケル(Ni(NO₃)₂・6H₂O)、硝酸マンガン(Mn(NO₃)₂・6H₂O)の重量をそれぞれ倍量とした。すなわち、硝酸ニッケル(Ni(NO₃)₂・6H₂O)1.39重量部、硝酸マンガン(Mn(NO₃)₂・6H₂O)0.46重量部に、純水を加えて10重量部とした水溶液を作製し、この水溶液10重量部全量を1時間かけて添加した。この他は実施例2と同様にして、実施例3の正極活物質を得た。

20

【0114】

ここで、実施例3の正極活物質について、XPSおよびICP-AESを用いて定量し、正極活物質の全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T) / Co(T)」および表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S) / Co(S)」、並びに原子比「Ni(T) / Co(T)」と原子比「Ni(S) / Co(S)」との比「Ni(T)Co(S)」/「Ni(S)Co(T)」を算定した。

30

【0115】

正極活物質全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T) / Co(T)」および表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S) / Co(S)」、並びに原子比「Mn(T) / Co(T)」と原子比「Mn(S) / Co(S)」との比「Mn(T)Co(S)」/「Mn(S)Co(T)」を算定した。

【0116】

この結果、正極活物質全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T) / Co(T)」は0.036であった。表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S) / Co(S)」は0.86であった。「Ni(T)Co(S)」/「Ni(S)Co(T)」は0.042となった。

40

【0117】

一方、この正極活物質全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T) / Co(T)」は0.012であった。表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S) / Co(S)」は0.42であった。「Mn(T)Co(S)」/「Mn(S)Co(T)」は0.029となった。

【0118】

<比較例1>

実施例1で用いた、平均化学組成分析値がLi_{1.03}Co_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_{2.02}、レーザ散乱法により測定した平均粒子径が13μmのコバルト酸リチウムを、比較例1の正極活物質とした。

50

【0119】

<比較例2>

市販試薬の炭酸リチウム(Li_2CO_3)38.1重量部と炭酸コバルト(CoCO_3)116.5重量部と炭酸マンガン(MnCO_3)2.3重量部とをボールミルで粉碎しながら十分に混合し、この混合物を650にて空気中で5時間仮焼成し、これを950にて空気中で20時間保持した後に毎分7で150まで冷却した。その後室温で取り出し、粉碎して、複合酸化物粒子を得た。なお、この複合酸化物粒子を、レーザ散乱法により測定した平均粒子径は、12 μm であり、平均化学組成分析値は、 $\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_{2.02}$ であった。

【0120】

10

次に、この複合酸化物粒子20重量部を、80、2Nの LiOH 水溶液300重量部の純水に2時間攪拌分散させた。これに、実施例1と同様の市販試薬の硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.927重量部、硝酸マンガン($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.090重量部に純水を加えて10重量部とした水溶液を作製し、この水溶液10重量部全量を30分間かけて添加した。さらに、80で3時間攪拌分散を続け、放冷した。次に、この分散系を濾過し、120で乾燥し前駆体試料を得た。次に、この前駆体試料を電気炉を用いて毎分5の速度で昇温し、950で8時間保持した後に毎分7で150まで冷却し、比較例2の正極活物質を得た。

【0121】

20

ここで、比較例2の正極活物質について、XPSおよびICP-AESを用いて定量し、正極活物質の全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「 $\text{Ni}(\text{T})/\text{Co}(\text{T})$ 」および表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「 $\text{Ni}(\text{S})/\text{Co}(\text{S})$ 」、並びに原子比「 $\text{Ni}(\text{T})/\text{Co}(\text{T})$ 」と原子比「 $\text{Ni}(\text{S})/\text{Co}(\text{S})$ 」との比「 $\text{Ni}(\text{T})\text{Co}(\text{S})/\text{Ni}(\text{S})\text{Co}(\text{T})$ 」を算定した。

【0122】

正極活物質全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「 $\text{Mn}(\text{T})/\text{Co}(\text{T})$ 」および表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「 $\text{Mn}(\text{S})/\text{Co}(\text{S})$ 」、並びに原子比「 $\text{Mn}(\text{T})/\text{Co}(\text{T})$ 」と原子比「 $\text{Mn}(\text{S})/\text{Co}(\text{S})$ 」との比「 $\text{Mn}(\text{T})\text{Co}(\text{S})/\text{Mn}(\text{S})\text{Co}(\text{T})$ 」を算定した。

【0123】

30

この結果、正極活物質全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「 $\text{Ni}(\text{T})/\text{Co}(\text{T})$ 」は0.024であった。表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「 $\text{Ni}(\text{S})/\text{Co}(\text{S})$ 」は0.23であった。「 $\text{Ni}(\text{T})\text{Co}(\text{S})/\text{Ni}(\text{S})\text{Co}(\text{T})$ 」は0.104となった。

【0124】

一方、この正極活物質全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「 $\text{Mn}(\text{T})/\text{Co}(\text{T})$ 」は0.042であった。表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「 $\text{Mn}(\text{S})/\text{Co}(\text{S})$ 」は0.07であった。「 $\text{Mn}(\text{T})\text{Co}(\text{S})/\text{Mn}(\text{S})\text{Co}(\text{T})$ 」は0.600となった。

【0125】

40

(評価)

作製した実施例1～実施例3、比較例1～比較例2の正極活物質を用いて、図1および図2に示した円筒型電池を作製し、高温時のサイクル特性を評価した。

【0126】

まず、正極活物質86重量%と、導電剤としてグラファイト10重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)4重量%とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて正極合剤スラリーとした。

【0127】

次に、正極合剤スラリーを厚さ20ミクロンの帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥させた後、ローラープレス機で圧縮して、帯状正極2を得た。この際、電極中

50

の空隙は体積比率にして 26 % となるように調節した。正極集電体 2 A には、アルミニウム製の正極リード 13 を取り付けた。

【0128】

また、負極活物質として粉末状の人造黒鉛 90 重量 % と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 10 重量 % とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて負極合剤スラリーとした。

【0129】

次に、負極合剤スラリーを厚さ 10 ミクロンの銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後にローラープレス機で圧縮することで帯状負極を得た。負極集電体 3 A には、ニッケル製の負極リード 14 を取り付けた。

10

【0130】

以上のようにして作製した帯状正極 2 と、帯状負極 3 とを、セパレータ 4 である多孔性ポリオレフィンフィルムを介して多数回巻回し、渦巻き型の巻回電極体 20 を作製した。次に、巻回電極体 20 をニッケルめっきを施した鉄製電池缶 1 に収納し、巻回電極体 20 の上下両面に一対の絶縁板 5, 6 を配置した。

【0131】

次に、アルミニウム製正極リード 13 を正極集電体 2 A から導出して、電池蓋 7 と電気的な導通が確保された安全弁機構 8 の突起部に溶接し、ニッケル製負極リード 14 を負極集電体 3 A から導出して電池缶 1 の底部に溶接した。

【0132】

最後に、上述の巻回電極体 20 が組み込まれた電池缶 1 内に電解液を注入した後、絶縁封口ガスケット 10 を介して電池缶 1 をかしめることにより、安全弁機構 8、熱感抵抗素子 9 ならびに電池蓋 7 を固定し、外径が 18 mm で高さが 65 mm の円筒型電池を作製した。

20

【0133】

なお、電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積混合比が 1 : 1 である混合溶液に 1.0 mol / dm³ の濃度になるように LiPF₆ を溶解して調製したものを用いた。

【0134】

以上のようにして作製した非水電解液二次電池について、環境温度 45 、充電電圧 4.40 V 、充電電流 1000 mA 、充電時間 2.5 時間の条件で充電を行った後、放電電流 800 mA 、終止電圧 2.75 V で放電を行い初期容量を測定した。

30

【0135】

また、初期容量を求めた場合と同様の条件で、充放電を繰り返し、200 サイクル目の放電容量を測定して、初期容量に対する容量維持率を求めた。測定結果を表 1 に示す。

【0136】

【表 1】

	Ni(T)Co(S) / Ni(S)Co(T)	Mn(T)Co(S) / Mn(S)Co(T)	初期容量 [mAh]	容量維持率 [%]
実施例1	0.052	0.035	2430	82
実施例2	0.096	0.041	2450	82
実施例3	0.042	0.029	2480	83
比較例1	-	-	2450	35
比較例2	0.104	0.600	2330	78

40

【0137】

表 1 に示すように、正極活物質全体の平均のニッケル (Ni) とコバルト (Co) との原子比「Ni (T) / Co (T)」と、表面のニッケル (Ni) とコバルト (Co) との原子比「Ni (S) / Co (S)」と、の比「Ni (T)Co (S) / Ni (S)Co (T)」が、全体の平均のマンガン (Mn) とコバルト (Co) との原子比「Mn (T) /

50

C_o(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きい実施例1～実施例3は、高容量であり、改質を行わなかった比較例1および「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」が「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」より大きい比較例2より、維持率は向上した。

【0138】

すなわち、リチウム(Li)と、コバルト(Co)とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも何れかの元素とを含む酸化物を有する被覆層とを備える正極活物質において、正極活物質全体の平均のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(T)/Co(T)」と、表面のニッケル(Ni)とコバルト(Co)との原子比「Ni(S)/Co(S)」と、の比「Ni(T)Co(S)/Ni(S)Co(T)」が、全体の平均のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(T)/Co(T)」と、表面のマンガン(Mn)とコバルト(Co)との原子比「Mn(S)/Co(S)」と、の比「Mn(T)Co(S)/Mn(S)Co(T)」より大きくなるようにすることで、電池に用いた場合に、高容量および充放電サイクル特性に優れた電池を得られることがわかった。

【0139】

この発明は、上述したこの発明の実施形態に限定されるものでは無く、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、この発明の一実施形態による正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、その形状において、特に限定されない。例えば、円筒型の他に角型、コイン型、ボタン型等を呈するものであってもよい。

【0140】

また、非水電解質二次電池の第1の例では、電解質として、電解液を有する非水電解質二次電池、非水電解質二次電池の第2の例では、電解質として、ゲル電解質を有する非水電解質二次電池について説明したがこれらに限定されるものではない。

【0141】

例えば、電解質としては、上述したものの他にイオン伝導性高分子を利用した高分子固体電解質、またはイオン伝導性無機材料を利用した無機固体電解質なども用いることも可能であり、これらを単独あるいは他の電解質と組み合わせて用いてもよい。高分子固体電解質に用いることができる高分子化合物としては、例えばポリエーテル、ポリエステル、ポリフオスファゼン、あるいはポリシロキサンなどを挙げることができる。無機固体電解質としては、例えばイオン伝導性セラミックス、イオン伝導性結晶、あるいはイオン伝導性ガラスなどを挙げることができる。

【0142】

さらに、例えば、非水電解質二次電池の電解液としては、特に限定されることなく従来の非水溶媒系電解液などが用いられる。この中で、アルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレンカーボネートや、これらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にカルシウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアニ塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、イットリウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0143】

【図1】この発明の一実施形態による正極活物質を用いた非水電解質二次電池の第1の例の概略断面図である。

【図2】図1に示した巻回電極体の一部の拡大断面図である。

10

20

30

40

50

【図3】この発明の一実施形態による正極活物質を用いた非水電解質二次電池の第2の例の概略図である。

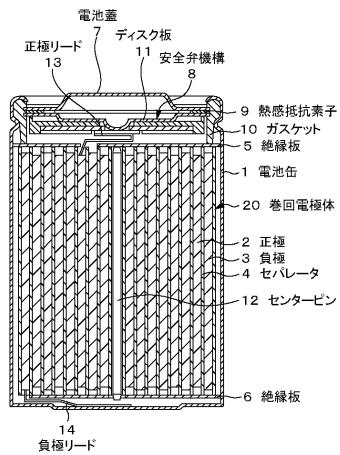
【図4】図3に示した電池素子の一部の拡大断面図である。

【符号の説明】

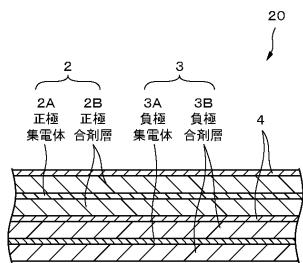
【0 1 4 4】

1	・	・	・	・	電池缶	
2	・	・	・	・	正極	
2 A	・	・	・	・	正極集電体	10
2 B	・	・	・	・	正極合剤層	
3 A	・	・	・	・	負極集電体	
3 B	・	・	・	・	負極合剤層	
3	・	・	・	・	負極	
4	・	・	・	・	セパレータ	
5、6	・	・	・	・	絶縁板	
7	・	・	・	・	電池蓋	
8	・	・	・	・	安全弁機構	
9	・	・	・	・	熱感抵抗素子	
10	・	・	・	・	ガスケット	20
11	・	・	・	・	ディスク板	
12	・	・	・	・	センターピン	
13	・	・	・	・	正極リード	
14	・	・	・	・	負極リード	
20	・	・	・	・	巻回電極体	
30	・	・	・	・	電池素子	
32	・	・	・	・	正極リード	
33	・	・	・	・	負極リード	
34、35	・	・	・	・	樹脂片	
36	・	・	・	・	凹部	
37	・	・	・	・	外装材	
42	・	・	・	・	正極	30
42 A	・	・	・	・	正極集電体	
42 B	・	・	・	・	正極合剤層	
43	・	・	・	・	負極	
43 A	・	・	・	・	負極集電体	
43 B	・	・	・	・	負極合剤層	
44	・	・	・	・	セパレータ	

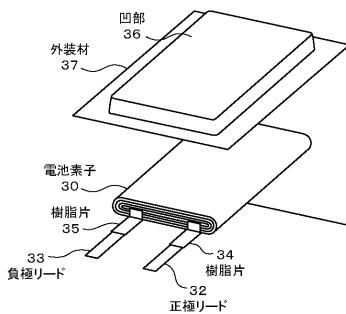
【図1】



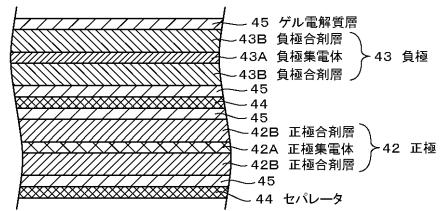
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2002-231227(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4 / 02

H 01M 4 / 58

H 01M 10 / 40