

(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
2011年9月1日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/105126 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/050446
- (22) 国際出願日: 2011年1月13日(13.01.2011)
- (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 2010-038065 2010年2月24日(24.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセルエナジー株式会社 (HITACHI MAX-ELL ENERGY, LTD.) [JP/JP]; 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町小泉1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大矢 正幸 (OYA Masayuki) [JP/JP]; 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町小泉1番地 日立マクセルエナジー株式会社内 Kyoto (JP). 岸見 光浩 (KISHIMI Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町小泉1番地 日立マクセルエナジー株式会社内 Kyoto (JP). 河野 聡 (KONO Satoshi) [JP/JP]; 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町小泉1番地 日立マクセルエナジー株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 上羽 秀敏, 外 (UEBA Hidetoshi et al.); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目4番16号 アクア堂島西館 インテリクス国際特許事務所 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, RO, RS, RU, 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, 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 MATERIAL, METHOD OF PRODUCTION THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS RECHARGEABLE BATTERY, AND NONAQUEOUS RECHARGEABLE BATTERY

(54) 発明の名称: 正極材料、その製造方法、非水二次電池用正極および非水二次電池

(57) Abstract: Disclosed are: a positive electrode material that can constitute a composition containing a positive electrode mixture having minimal deterioration over time and which can be produced with excellent productivity; a method for production therefor; a nonaqueous rechargeable battery with excellent storage properties and which is resistant to swelling when stored under high temperatures; and an electrode that can be used to constitute said battery. The positive electrode material is provided by forming a coating layer made from an organic silane compound on the surface of a positive electrode active substance made from a lithium nickel compound oxide represented by the general composition formula $Li_{1+x}MO_2$ [where $-0.5 \leq x \leq 0.5$, and M represents a group of at least two elements containing Ni and at least one element selected from Mn and Co, and with the percentages (mol%) of Ni, Mn and Co, which constitute M, set to a, b and c respectively, being $20 \leq a < 100$, $50 \leq a + b + c \leq 100$], wherein the titer when titrating the supernatant liquor obtained by mixing and stirring 20 g of said oxide with 100 ml of distilled water in a nitrogen atmosphere for 1 hour, with 0.2 mol/L of hydrochloric acid, is 0.5 to 150 ml.

(57) 要約: 【課題】経時変化が少なく生産性に優れた正極合剤含有組成物を構成し得る正極材料とその製造方法、高温貯蔵時において膨れが生じにくく、貯蔵特性に優れた非水二次電池と、該電池を構成し得る正極を提供する。【解決手段】一般組成式 $Li_{1+x}MO_2$ [ただし、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$ であり、かつMは、MnおよびCoのうちの少なくとも1種の元素と、Niとを含む2種以上の元素群を表し、Mを構成する各元素中で、Ni、MnおよびCoの割合 (mol%) を、それぞれa、bおよびcとしたとき、 $20 \leq a < 100$ 、 $50 \leq a + b + c \leq 100$ である] で表されるリチウムニッケル複合酸化物よりなる正極活物質の表面に、有機シラン化合物の被膜層が形成され、該酸化物20gと純水100mlとを窒素雰囲気下で1時間混合攪拌した後の上澄み液を、0.2mol/lの塩酸で滴定したときの滴定量が0.5~150mlである正極材料により、前記課題を解決する。



WO 2011/105126 A1

明 細 書

発明の名称：

正極材料、その製造方法、非水二次電池用正極および非水二次電池

技術分野

[0001] この発明は、非水二次電池に用い得る正極材料、その製造方法、非水二次電池用正極、および非水二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、およびノート型パソコン等のポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、高エネルギー密度の非水二次電池の需要が急激に伸びている。現在、こうした要求に応え得る非水二次電池には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) に代表されるリチウムコバルト酸化物や、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) に代表されるリチウムニッケル複合酸化物、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) に代表されるリチウムマンガン複合酸化物などが正極活物質として広く用いられている。

[0003] その中でも、ニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウムよりも大きな充放電容量を示し、また、埋蔵量の少ないコバルトの含有量が少なくすむため、安価で高エネルギー密度の電池を構成し得る正極活物質として期待されている。

[0004] しかし、ニッケル酸リチウムは、充電状態での結晶構造の安定性がコバルト酸リチウムよりも低く、そのままでは満足な安全性を有する電池を構成することが困難であった。また、ニッケル酸リチウムを用いた電池では、充放電サイクル寿命についても、ニッケル酸リチウムの結晶構造の可逆性の低さから、満足のいく特性を確保し得なかった。

[0005] このような事情を受けて、ニッケル酸リチウムの充電状態の結晶構造を保持するために、Co、Al、Yなどの元素でNiの一部を置換したリチウムニッケル複合酸化物が提案されており、これにより、安全性や可逆性の改良が試みられている（例えば、特許文献1）。

- [0006] しかしながら、前記のようなリチウムニッケル複合酸化物と導電助剤と結着剤とを含む正極合剤を、溶剤に分散させてスラリー状やペースト状の正極合剤含有組成物を調製し、これを金属箔などからなる集電体の片面または両面に塗布し、乾燥するなどして正極合剤層を形成する場合、正極合剤含有組成物のゲル化が進行しやすく、正極生産時における正極合剤含有組成物のポットライフが短いため、これが正極の生産性、ひいては非水二次電池の生産性を損なう原因となっていた。
- [0007] また、前記正極活物質は、水分の吸着が起こりやすく、使用する前に真空乾燥などによって吸着水の除去を行わないと、電解液との反応によるガス発生により電池の貯蔵時に膨れを生じ、このため、電池の充放電サイクル特性が著しく低下することがある。
- [0008] リチウム含有複合酸化物における前記のような問題を回避すべく、正極活物質表面をシランカップリング剤で処理することが提案されている（特許文献2）。しかしながら、本発明者らの検討によれば、処理に際してのリチウム含有複合酸化物の物性などにより、その効果が大きく変化することが判明した。

先行技術文献

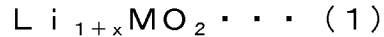
特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平11-135123号公報
特許文献2：特開平10-125307号公報

発明の開示

- [0010] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、正極生産時における経時変化が少なく生産性に優れた正極合剤含有組成物を構成し得る正極材料とその製造方法、および前記正極材料を有する非水二次電池用正極、ならびに該正極を有し、高温貯蔵時において膨れが生じにくく貯蔵特性に優れた非水二次電池を提供することにある。
- [0011] 前記目的を達成し得た本発明の実施の形態による正極材料は、非水二次電池の正極に使用される正極材料であって、正極活物質と、被膜層と、アルカ

り成分とを備える。正極活物質は、下記一般組成式（１）



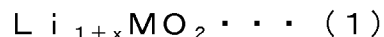
[ただし、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$ であり、かつMは、MnおよびCoのうちの少なくとも１種の元素と、Niとを含む２種以上の元素群を表し、Mを構成する各元素中で、Ni、MnおよびCoの割合（mol%）を、それぞれa、bおよびcとしたとき、 $20 \leq a < 100$ 、 $50 \leq a + b + c \leq 100$ である]で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む。被膜層は、正極活物質の表面に形成され、有機化合物からなる。アルカリ成分は、0.01%～2%の含有量を有する。

[0012] また、この発明の実施の形態による正極材料は、正極活物質と正極活物質との間の層に含まれる硫黄元素を更に含む。

[0013] 更に、この発明の実施の形態による非水二次電池用正極は、この発明の実施の形態による正極材料と、正極集電体と、結着剤とを含む正極合剤層を有する。

[0014] 更に、この発明の実施の形態による非水二次電池は、この発明の実施の形態による非水二次電池用正極と、負極と非水電解質とを含む。

[0015] 更に、この発明の実施の形態による非水二次電池は、正極、負極、セパレータおよび電解質を含む非水二次電池であって、正極と、負極とを備える。正極は、下記一般組成式（１）で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む正極活物質と、正極活物質の表面に形成され、かつ、有機シラン化合物からなる被覆層とを含む。負極は、 SiO_y ($0.5 \leq y \leq 1.5$)と炭素材料との複合体と黒鉛とからなる負極活物質を含む。そして、負極活物質中における複合体の含有量が3質量%～20質量%である。



[ただし、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$ であり、かつMは、MnおよびCoのうちの少なくとも１種の元素と、Niとを含む２種以上の元素群を表し、Mを構成する各元素中で、Ni、MnおよびCoの割合（mol%）を、それぞれa、bおよびcとしたとき、 $20 \leq a < 100$ 、 $50 \leq a + b + c \leq 100$

である]

[0016] 更に、この発明の実施の形態による正極材料の製造方法は、非水二次電池の正極に使用される正極材料の製造方法であって、前記一般組成式(1)で表されるリチウムニッケル複合酸化物のアルカリ成分の残存量を、前記酸化物20gと純水100mlとを窒素雰囲気下で1時間混合攪拌した後の上澄み液を0.2mol/lの塩酸で滴定したときの滴定量が、0.5~150mlの範囲となるように調整する工程と、前記アルカリ成分の残存量が調整されたリチウムニッケル複合酸化物の表面に有機化合物の被膜層を形成する工程を有することを特徴とする。

[0017] この発明の実施の形態によれば、正極生産時における経時変化が少なく、生産性に優れた正極合剤含有組成物を構成し得る正極材料とその製造方法を提供することができる。更に、この発明の実施の形態によれば、高温貯蔵時において膨れが生じにくい非水二次電池と、該非水二次電池を構成し得る非水二次電池用正極とを提供することができる。更に、この発明の実施の形態によれば、金属イオンが溶出し難い正極材料と、その正極材料の製造方法と、その正極材料を用いた非水二次電池用正極とを提供することができる。更に、この発明の実施の形態によれば、高温貯蔵時において膨れが生じにくく、かつ、容量低下を抑制できる非水二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施の形態による非水二次電池の一例を示す平面図である。

[図2]図1に示す線I-I-I-I間における非水二次電池の断面図である。

[図3]図1および図2に示す非水二次電池の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図中同一または相当部分には同一符号を付してその説明は繰返さない。

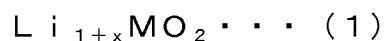
[0020] この発明の実施の形態による非水二次電池用正極(以下、単に「正極」という場合がある。)は、例えば、正極材料、結着剤および必要に応じて添加される導電助剤などを含む正極合剤含有組成物を、集電体の片面または両面

に塗布し、乾燥する工程を経て形成された正極合剤層を有するものである。すなわち、この発明の正極は、集電体の片面または両面に、正極材料および結着剤などを含む正極合剤層を有している。

[0021] この発明の実施の形態による正極を用いて構成した非水二次電池は、高温貯蔵時において膨れが生じ難く、生産性が優れたものとなる。

[0022] [実施の形態 1]

この発明の実施の形態 1 による正極材料は、正極活物質として、少なくとも、下記の一般組成式 (1) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む。



ただし、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$ であり、かつ M は、Mn および Co のうちの少なくとも 1 種の元素と、Ni とを含む 2 種以上の元素群を表し、M を構成する各元素中で、Ni、Mn および Co の割合 (mol%) を、それぞれ a、b および c としたとき、 $20 \leq a < 100$ 、 $50 \leq a + b + c \leq 100$ である。

[0023] 一般組成式 (1) で表されるリチウムニッケル複合酸化物は、Mn および Co から選ばれる少なくとも 1 種の元素と、Ni とを含む元素群 M を含有している。このうち、Ni は、リチウムニッケル複合酸化物の容量向上に寄与する成分である。

[0024] 前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式 (1) において、高容量化を達成するには、Ni の比率をより大きくすることが好ましい。よって、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式 (1) において、元素群 M の全元素数を 100 mol% としたとき、Ni の割合 a は、リチウムニッケル複合酸化物の容量向上を図る観点から、20 mol% 以上、好ましくは 50 mol% 以上である。ただし、リチウムニッケル複合酸化物において、Ni の比率が大きすぎると、Ni が Li サイトに導入されて非化学量論組成になりやすくなる。よって、Ni の割合 a は、97 mol% 以下であることが好ましく、90 mol% 以下であることがより好ましい。

- [0025] また、前記リチウムニッケル複合酸化物において、その結晶格子中にMnを存在させると、2価のNiとともに層状の構造を安定化させ、リチウム含有複合酸化物の熱的安定性を向上させ得ることから、より安全性の高い非水二次電池を構成することが可能となる。
- [0026] Mnを含有させることによる前記の効果をより良好に確保するには、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Mnの割合bを1mol%以上とすることが好ましい。ただし、前記リチウムニッケル複合酸化物においてMnの量が多すぎると、電池の充放電に伴ってMnの溶出量が増大し、充放電サイクル特性などが低下する傾向があることから、Mnの割合bは、70mol%以下であることが好ましい。
- [0027] また、前記リチウムニッケル複合酸化物において、その結晶格子中にCoを存在させると、電気化学素子の充放電でのLiのドーピングおよび脱ドーピングによるリチウム含有複合酸化物の相転移から起こる不可逆反応を緩和でき、リチウム含有複合酸化物の結晶構造の可逆性を高めることができるため、充放電サイクル寿命の長い非水二次電池を構成することが可能となる。
- [0028] Coを含有させることによる前記の効果をより良好に確保するには、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Coの割合cを1mol%以上とすることが好ましい。ただし、前記リチウムニッケル複合酸化物においてCoの量が多すぎると、Coの溶出によって充放電サイクル特性や熱的安定性が低下する傾向があることから、Coの割合cは、50mol%以下であることが好ましい。
- [0029] なお、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Niの割合aとMnの割合bとCoの割合cとの合計(a+b+c)は、容量をより良好に確保する観点から、50mol%以上、好ましくは60mol%以上である。また、充放電サイクル特性や熱的安定性向上のためには、Ni、Mnおよび

びCo以外の元素、例えば、Al、Mg、Ti、Fe、Cr、Cu、Zn、Ge、Sn、Ca、Sr、Ba、Ag、Ta、Nb、Mo、B、P、Zr、WおよびGaなどより選ばれる少なくとも1種を一般組成式(1)によって表されるリチウムニッケル複合酸化物に含有させることが好ましいことから、Niの割合aとMnの割合bとCoの割合cとの合計(a+b+c)は、好ましくは97mol%以下である。

[0030] 前記リチウムニッケル複合酸化物において、結晶格子中にAlを存在させると、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造を安定化させることができ、その熱的安定性を向上させ得るため、より安全性の高い非水二次電池を構成することが可能となる。また、Alがリチウムニッケル複合酸化物粒子の粒界や表面に存在することで、その経時安定性や電解液との副反応を抑制することができ、より長寿命の非水二次電池を構成することが可能となる。

[0031] ただし、Alは、充放電容量に関与することができないため、リチウムニッケル複合酸化物中の含有量を多くすると、容量低下を引き起こす虞がある。よって、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Alの割合dを10mol%以下とする。なお、Alを含有させることによる前記の効果により良好に確保するには、Alの割合dを0.02mol%以上とすることが好ましい。

[0032] 前記リチウムニッケル複合酸化物において、結晶格子中にMgを存在させると、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造を安定化させることができ、その熱的安定性を向上させ得るため、より安全性の高い非水二次電池を構成することが可能となる。また、非水二次電池の充放電でのLiのドーピングおよび脱ドーピングによってリチウム含有複合酸化物の相転移が起こる際、MgがLiサイトに転位することによって不可逆反応を緩和し、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造の可逆性を高めることができるため、充放電サイクル寿命の長い非水二次電池を構成することができる。特に、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、 $x < 0$ として、リチウ

ムニッケル複合酸化物をLi欠損な結晶構造とした場合には、Liの代わりにMgがLiサイトに入る形でリチウムニッケル複合酸化物を形成し、安定な化合物とすることができる。

[0033] ただし、Mgは、充放電容量への関与が小さいため、リチウムニッケル複合酸化物中の含有量を多くすると、容量低下を引き起こす虞がある。よって、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Mgの割合eを10mol%以下とする。なお、Mgを含有させることによる前記の効果をより良好に確保するには、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、Mgの割合eを0.02mol%以上とすることが好ましい。

[0034] 前記リチウムニッケル複合酸化物において粒子中にTiを含有させると、LiNiO₂型の結晶構造において、Tiが酸素欠損などの結晶の欠陥部に配置されて結晶構造を安定化させる。その結果、リチウムニッケル複合酸化物の反応の可逆性が高まり、充放電サイクル特性に優れた非水二次電池を構成できるようになる。また、リチウムニッケル複合酸化物の合成原料として、NiとTiとが均一に混じり合った複合化合物を用いることにより、非水二次電池の容量を増大させることも可能となる。

[0035] Tiによる前記の効果を良好に確保するためには、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Tiの割合fを、0.01mol%以上とすることが好ましく、0.1mol%以上とすることがより好ましい。また、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、Tiの割合fは、50mol%以下とする必要があり、10mol%以下であることが好ましく、5mol%以下とすることがより好ましく、2mol%以下とすることが更に好ましい。

[0036] 前記リチウムニッケル複合酸化物において、粒子中にCa、Sr、Baなどのアルカリ土類金属を含有させると、一次粒子の成長が促進され、リチウ

ム含有複合酸化物の結晶性が向上する。従って、電解液との副反応が抑制されて高温貯蔵時において膨れが生じにくくなる。アルカリ土類金属としては、特にBaが好適である。Ca、SrおよびBaより選ばれるアルカリ土類金属の割合は、10mol%以下とし、好ましくは5mol%以下であり、3mol%以下とするのがより好ましい。

[0037] 前記リチウムニッケル複合酸化物において、Feを含有させると、結晶構造が安定化し、熱的安定性を高めることができる。また、リチウムニッケル複合酸化物の合成原料として、NiとFeとが均一に混じり合った複合化合物を用いることにより、容量を増大させることも可能となる。

[0038] Feによる前記の効果を良好に確保するためには、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、元素群Mの全元素数を100mol%としたときに、Feの割合gを、0.01mol%以上とすることが好ましい。ただし、Feの含有量が多くなると、2価のFeが生成しやすくなり、容量が低下したり、放電電位が低下したりして、電気化学素子のエネルギー密度が低下する虞がある。よって、前記リチウムニッケル複合酸化物を表す前記一般組成式(1)において、Feの割合gは、50mol%以下とする必要があり、40mol%以下であることが好ましく、20mol%以下とすることがより好ましい。

[0039] 前記リチウムニッケル複合酸化物は、Mn、Co、Al、Mg、Ti、BaおよびFeなどの元素のうちの1種のみを含有していてもよく、2種以上を含有していてもよく、全ての元素を含有していても構わない。

[0040] 前記リチウムニッケル複合酸化物は、Li含有化合物およびNi含有化合物、並びにMn含有化合物、Co含有化合物、Al含有化合物、Mg含有化合物、Ti含有化合物、Ba含有化合物およびFe含有化合物など各構成元素の化合物のうちの必要とするものを混合し、焼成する工程を経て合成することができる。なお、リチウムニッケル複合酸化物をより高い純度で合成するためには、例えば、Mn、Co、Al、Mg、Ti、Fe、Cr、Cu、Zn、Ge、Sn、Ca、Sr、Ba、Ag、Ta、Nb、Mo、B、P、

Zr、WおよびGaなどから選ばれる少なくとも1種の元素と、Niとを含有する複合化合物（これらの元素を含む共沈化合物、水熱合成された化合物、メカニカル合成された化合物、およびそれらを熱処理して得られる化合物など）を用いることが好ましい。このような複合化合物としては、前記の元素を含む水酸化物や酸化物が好ましい。

- [0041] 前記リチウムニッケル複合酸化物の合成において、原料化合物の混合物を焼成する条件としては、例えば、温度を600～1000℃とし、時間を1～24時間とすればよい。
- [0042] 前記原料混合物の焼成に際しては、一度に所定温度まで昇温するよりも、一旦、焼成温度よりも低い温度（例えば、250～850℃）まで加熱し、その温度で0.5～30時間程度保持することにより予備加熱を行い、その後焼成温度まで昇温して反応を進行させることが好ましく、また、焼成環境の酸素濃度を一定に保つことが好ましい。これにより、リチウムニッケル複合酸化物の組成の均質性をより高めることができる。
- [0043] また、前記原料混合物の焼成時の雰囲気は、酸素を含む雰囲気（すなわち、大気中）、不活性ガス（アルゴン、ヘリウム、窒素など）と酸素ガスとの混合雰囲気、酸素ガス雰囲気などとすることができるが、その際の酸素濃度（体積基準）は、15%以上であることが好ましく、18%以上であることが好ましい。ただし、リチウムニッケル複合酸化物の製造コストを低減して、その生産性、ひいては正極の生産性を高める観点からは、大気フロー中で前記原料混合物の焼成を行うことが、より好ましい。
- [0044] 前記原料混合物の焼成時における前記ガスの流量は、前記混合物100gあたり2dm³/分以上とすることが好ましい。ガスの流量が少なすぎる場合、すなわち、ガス流速が遅すぎる場合には、リチウムニッケル複合酸化物の組成の均質性が損なわれる虞がある。なお、前記原料混合物の焼成時における前記ガスの流量は、前記混合物100gあたり5dm³/分以下とすることが好ましい。
- [0045] また、前記原料混合物を焼成する工程では、乾式混合された混合物をその

まま用いてもよいが、原料混合物をエタノールなどの溶媒に分散させてスラリー状にし、遊星型ボールミルなどで30～60分間程度混合し、これを乾燥させたものを用いることが好ましく、このような方法によって、合成されるリチウムニッケル複合酸化物の均質性を更に高めることができる。

[0046] 前記方法により合成されたりチウムニッケル複合酸化物は、通常は、不純物としてアルカリ成分を含有している。後述するように、リチウムニッケル複合酸化物の表面を有機化合物（例えば、有機シラン化合物）で被覆する際に、アルカリ成分は、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の加水分解、縮合反応を促進する触媒として作用するものと考えられる。従って、ある程度のアルカリ成分の残存は、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の効果を発現する上で障害とはならないが、一定以上のアルカリ成分を含有する場合は、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の被覆が不純物の存在箇所に偏り、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の作用を損なう虞が生じる。

[0047] このため、合成した前記リチウムニッケル複合酸化物をそのまま用いるのではなく、不純物として存在するアルカリ成分の残存量が一定以下になるように、アルカリ成分を除去した後に正極材料の製造に使用することがより好ましい。活物質20gと純水100mlとを窒素雰囲気下で1時間混合攪拌して得られる上澄み液に対し、0.2mol/lの塩酸で滴定を行い、滴定量が0.5～150mlの範囲となるように、正極活物質に含まれるアルカリ成分を調整することが望ましい。この滴定条件は、リチウムニッケル複合酸化物の全体に対して0.01%～2%の含有量を有するアルカリ成分をリチウムニッケル複合酸化物が含むことに相当する。従って、実施の形態1によるリチウムニッケル複合酸化物は、0.01%～2%の含有量を有するアルカリ成分を含む。アルカリ成分の残存量の調整は、リチウムニッケル複合酸化物の洗浄、例えば、水洗により行うことができる。

[0048] なお、滴定量を0.5ml以下にするためには、過剰な洗浄作業が必要となり、リチウムニッケル複合酸化物の特性を損なう虞が生じるため、滴定量

が0.5以上となる範囲に留めることが望ましい。上記工程を経ることにより、有機シラン化合物による正極活物質の被覆効果をより高めることができる。

[0049] 前記リチウムニッケル複合酸化物の洗浄には、水または有機溶剤を使用する。有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、トリメトキシメタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、ジオキソラン誘導体、3-メチルー2-オキサゾリジノンなどのエーテル類；蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、燐酸トリエステルなどのエステル類；N-メチルー2-ピロリドン（NMP）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、プロピレンカーボネート誘導体、ジメチルスルフォキシド、ホルムアミド、含イオウ系有機溶剤、含フッ素系有機溶剤なども用いることができる。これらの有機溶剤や水は、それぞれ1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0050] なお、水または有機溶剤による洗浄に先立って、前記リチウムニッケル複合酸化物を粉砕しておくことが好ましい。

[0051] 水または有機溶剤で洗浄したリチウムニッケル複合酸化物には、熱処理を施すことが好ましい。この熱処理によってリチウムニッケル複合酸化物内の遷移金属を再配列させ、また、リチウムニッケル複合酸化物内でのLiの拡散を進行させることで、リチウムニッケル複合酸化物全体および表面での遷移金属の価数を安定化させることができる。

[0052] 前記熱処理の温度は、洗浄によって完全に除去できなかったLi含有化合物（例えば、炭酸リチウム）に含まれるLiの拡散を促進するために、Li

含有化合物が溶融する600℃以上であることが好ましく、また、リチウムニッケル複合酸化物の分解反応を防ぐために1000℃以下であることが好ましい。更に、熱処理の時間は、1～24時間であることが好ましい。そして、熱処理の雰囲気は、酸素濃度が18vol%以上の雰囲気中であることが好ましい（酸素濃度が100vol%の雰囲気中で熱処理してもよい）。

[0053] この発明の実施の形態1による正極は、正極活物質として前記のリチウムニッケル複合酸化物を使用するが、他の活物質を併用してもよい。前記リチウムニッケル複合酸化物以外の他の活物質としては、例えば、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物； LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 などのリチウムマンガン酸化物； LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物； $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ （ただし、 $x < 0.2$ ）などの層状構造のリチウム含有複合酸化物； LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ などのスピネル構造のリチウム含有複合酸化物； LiFePO_4 などのオリビン構造のリチウム含有複合酸化物；前記の酸化物を基本組成とし各種元素で置換した酸化物；などを用いることができる。なお、他の活物質を用いる場合、本発明の効果を明確にするために、他の活物質の割合は、質量比で活物質全体の40%以下とすることが望ましく、30%以下とすることがより望ましい。

[0054] この発明の実施の形態1による正極では、前記リチウムニッケル複合酸化物を含む正極活物質と、有機シラン化合物と、結着剤とを含む組成物（正極合剤含有組成物）を形成し、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥する工程を経て正極合剤層を形成する。前記組成物においては、正極活物質の表面を有機シラン化合物が被覆していると考えられ、これにより、正極活物質に吸着する大気中または前記組成物中の水分を大幅に減少させることができる。その結果、正極活物質と水分との反応によるアルカリ成分の新たな生成を抑制することができるため、このアルカリ成分に起因したガス発生による非水二次電池の高温貯蔵時の膨れや容量低下を抑えることができる。

[0055] また、本発明の正極材料は、上述した正極活物質の表面に有機化合物からなる被覆層が形成された正極活物質を含有するが（有機化合物からなる被覆

層を形成する方法は後述する。) 、有機化合物 (例えば、有機シラン化合物) は、正極活物質を被覆する以外に、正極合剤含有組成物中にも分散して存在していると考えられ、この有機化合物 (例えば、有機シラン化合物) が正極合剤含有組成物と大気との界面に移動して被膜のように働き、正極合剤含有組成物中へ大気中の水分が入り難くなると推測される。そのため、正極合剤含有組成物中で正極活物質に吸着する水分量が減る他、例えば、結着剤に P V D F などのフッ素樹脂を使用していた場合に、その構成元素であるフッ素がフッ酸となって脱離する脱フッ酸を抑えることができ、正極合剤含有組成物のゲル化を抑制できると考えられる。これにより、正極合剤含有組成物の安定性が向上し、長期保存性が向上して廃棄率が低減するため、正極の生産性およびこれを用いる非水二次電池の生産性を高めることができる。

[0056] 被覆層を形成する有機化合物としては、例えば、有機シラン化合物、有機チタン化合物、有機パラジウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機リチウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機スズ化合物、有機白金化合物、有機ホウ素化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物などが挙げられ、その中でも、有機シラン化合物は、正極活物質の表面と反応し、吸着するという理由で好ましい。

[0057] 有機シラン化合物としては、例えば、 $X^1-Si(OR^1)_3$ や $X^2-SiR^2(OR^3)_2$ の一般式で表される化合物が挙げられる。ここで、前記一般式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $-C_3H_7$ であり、 R^2 と R^3 とは同じでもよく、異なってもよい。また、前記一般式中、 X^1 および X^2 は、各種官能基からなり、 $-Si(OR^1)_3$ や $-SiR^2(OR^3)_2$ であってもよい。

[0058] 具体的には、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニル基を有する有機シラン化合物；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどのエポキシ

基を有する有機シラン化合物；p-スチリルトリメトキシシランなどのスチリル基を有する有機シラン化合物；3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどのメタクロキシ基を有する有機シラン化合物；3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのアクリロキシ基を有する有機シラン化合物；N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩などのアミノ基を有する有機シラン化合物；3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのウレイド基を有する有機シラン化合物；3-クロロプロピルトリメトキシシランなどのクロロプロピル基を有する有機シラン化合物；3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプト基を有する有機シラン化合物；ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドなどのスルフィド基を有する有機シラン化合物；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネート基を有する有機シラン化合物；などが挙げられる。

[0059] 前記例示の有機シラン化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記例示の有機シラン化合物の中でも、沸点が200℃以上のものがより好ましい。200℃以下の有機シラン化合物は、電極合剤含有組成物中において揮発する虞があり、有機シラン化合物を使用することによる効果が小さくなることがある。

[0060] この発明の実施の形態1による正極に係る結着剤には、非水二次電池内で化学的に安定なものであれば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用

できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、PVDF、ポリヘキサフルオロプロピレン（PHFP）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、または、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体およびそれら共重合体のNaイオン架橋体などが挙げられ、これらを1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、非水二次電池内での安定性や非水二次電池の特性などを考慮すると、PVDF、PTFE、PHFPなどのフッ素樹脂が好ましく、また、これらを併用したり、これらのモノマーにより形成される共重合体を用いたりしてもよい。

[0061] 正極に係る正極合剤層における結着剤の量は、正極活物質や導電助剤を安定に結着できれば少ないほど好ましく、例えば、正極活物質100質量部に対して、0.03~2質量部であることが好ましい。

[0062] 必要に応じて添加される導電助剤としては、非水二次電池内で化学的に安定なものであればよい。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（商品名）、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボン

ラック；炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維；アルミニウム粉などの金属粉末；フッ化炭素；酸化亜鉛；チタン酸カリウムなどからなる導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料；などが挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、導電性の高い黒鉛と、吸液性に優れたカーボンブラックが好ましい。また、導電助剤の形態としては、一次粒子に限定されず、二次凝集体や、チェーンストラクチャーなどの集合体の形態のものも用いることができる。このような集合体の方が、取り扱いが容易であり、生産性が良好となる。

[0063] 正極合剤層における導電助剤の量は、導電性と吸液性が良好に確保できればよく、例えば、正極活物質100質量部に対して、0.1～2質量部であることが好ましい。

[0064] この発明の実施の形態1による正極を製造するにあたっては、まず、正極活物質と有機化合物（例えば、有機シラン化合物）とを合わせて混合物とする。なお、電極用活物質と有機化合物（例えば、有機シラン化合物）との混合物を形成するには、例えば、正極活物質と有機化合物（例えば、有機シラン化合物）とを機械的に攪拌混合する方法や、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）を溶媒などに溶解させた溶液を、正極活物質に噴霧し、乾燥などにより溶媒を除去する方法が採用できる。有機化合物（例えば、有機シラン化合物）を溶解させる溶媒には、水；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、アルコール類（エタノール、イソプロパノール）、トルエン、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶媒；を用いることができる。なお、正極活物質と有機化合物（例えば、有機シラン化合物）との混合物を80℃以上で熱処理すると、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の反応が進行すると考えられ、効果の向上が期待できる。

[0065] また、正極活物質と有機化合物（例えば、有機シラン化合物）との混合物の形成に先立って、正極活物質を乾式粉碎しておくことが好ましい。製造後

の正極活物質は、複数の粒子が凝集した状態である場合が多いが、これを乾式粉碎により解きほぐしておくことで、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）が正極活物質表面を被覆しやすくなる。正極活物質を乾式粉碎する方法としては、乳鉢による粉碎方法や、粉碎机を用いる方法などが挙げられるが、これらの方法に限定される訳ではなく、機械的な分散および粉碎によって正極活物質の凝集体を解きほぐし得る方法であればよい。

[0066] 正極活物質と有機化合物（例えば、有機シラン化合物）との混合物においては、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の使用による効果をより良好に確保する観点から、正極活物質100質量部に対する有機シラン化合物の量を、0.01質量部以上とすることが好ましく、0.1質量部以上とすることがより好ましい。ただし、前記混合物において、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の量が多すぎると、正極合剤層中の正極活物質量が減り、また、正極活物質の表面に有機化合物（例えば、有機シラン化合物）が過剰に付着することで充放電反応が阻害されるなどして、電池の容量が低下する虞がある。よって、正極活物質と有機化合物（例えば、有機シラン化合物）との混合物においては、正極活物質100質量部に対する有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の量を、20質量部以下とすることが好ましく、3質量部以下とすることがより好ましい。

[0067] また、正極活物質と有機化合物（例えば、有機シラン化合物）との混合物においては、正極活物質100質量部に対する有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の量をA（質量部）とし、正極活物質の比表面積をB（ m^2/g ）としたとき、 A/B が、0.01以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましく、また、50以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。 A/B が小さすぎると、例えば、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）で正極活物質の表面を十分に覆うことができず、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）を使用することによる前記の効果が小さくなる虞があり、 A/B が大きすぎると、正極活物質の表面に有機化合物（例えば、有機シラン化合物）が過剰に付着して充放電反応が阻害

される虞がある。

- [0068] なお、正極活物質の比表面積 B は、 $0.1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。本明細書でいう正極活物質の比表面積は、窒素吸着法による比表面積測定装置（Mountech社製「Mac sorb HM model e-1201」）を用いて得られるBET比表面積である。
- [0069] 前記のようにして得られた正極活物質と有機化合物（例えば、有機シラン化合物）との混合物、結着剤および導電助剤を溶剤（NMPなどの有機溶剤など）に分散させて、ペースト状やスラリー状の正極合剤含有組成物を調製する（なお、結着剤は溶剤に溶解していてもよい）。そして、この正極合剤含有組成物を、集電体の片面または両面に塗布し、乾燥し、必要に応じて更にプレス処理を施して正極合剤層の厚みや密度を調整する工程を経て、この発明の実施の形態1による正極が製造される。
- [0070] なお、正極活物質と有機化合物（例えば、有機シラン化合物）との混合物を予め形成することなく、正極活物質、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）、結着剤および導電助剤を溶剤に分散させて、ペースト状やスラリー状の正極合剤含有組成物を調製するのであってもよい。この場合、有機シラン化合物が溶剤中で分散する過程で、正極活物質の表面を被覆することにより、前記と同様の効果が期待できる。
- [0071] 集電体表面に正極合剤含有組成物を塗布した後の乾燥は、常温（ 25°C ）で行ってもよいが、加熱しつつ行うことが好ましい。加熱しつつ乾燥することによって、より速やかに正極合剤層が形成される他、正極合剤層中の有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の反応が進行すると考えられ、有機化合物（例えば、有機シラン化合物）による高温貯蔵時の電池膨れの抑制効果の更なる向上が期待できる。なお、前記の有機化合物（例えば、有機シラン化合物）の反応をより良好に進める観点からは、前述したように、正極活物質に含まれるアルカリ成分の量を調整すること、あるいは、集電体表面に電極合剤含有組成物を塗布した後の乾燥時の温度を 120°C 以上とすることが特に好ましい。

- [0072] 正極の集電体の材質としては、非水二次電池内において化学的に安定な電子伝導体であれば特に限定されない。例えば、アルミニウムまたはアルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウム、アルミニウム合金、またはステンレス鋼の表面に炭素層またはチタン層を形成した複合材などを用いることができる。これらの中でも、軽量で電子伝導性が高いことから、アルミニウムまたはアルミニウム合金が特に好ましい。正極の集電体には、例えば、前記材質からなるフォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが使用される。また、集電体の表面に、表面処理を施して凹凸を付けることもできる。集電体の厚みは、特に限定されないが、通常、 $1\sim 500\ \mu\text{m}$ である。
- [0073] このような集電体の表面に正極合剤含有組成物を塗布するには、例えば、ドクターブレードを用いた基材引き上げ方式；ダイコータ、コンマコータ、ナイフコータなどを用いたコータ方式；スクリーン印刷、凸版印刷などの印刷方式；などを採用することができる。
- [0074] 前記のようにして形成される正極合剤層は、その厚みが、集電体の片面あたり $15\sim 200\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、正極合剤層の密度は、 $3.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $3.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましい。このような高密度の合剤層を有する正極とすることで、より高容量化を図ることができる。ただし、正極合剤層の密度が大きすぎると、空孔率が小さくなって、非水電解質の浸透性が低下する虞があることから、正極合剤層の密度は、 $3.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。なお、例えば、正極合剤層の形成後、例えば、 $1\sim 100\ \text{kN}/\text{cm}$ 程度の線圧でロールプレスするプレス処理によって、前記の密度を有する合剤層とすることができる。
- [0075] なお、本明細書でいう正極合剤層の密度は、以下の方法により測定される値である。正極を所定面積に切り取り、その質量を最小目盛 $0.1\ \text{mg}$ の電子天秤を用いて測定し、集電体の質量を差し引いて正極合剤層の質量を算出

する。一方、正極の全厚を最小目盛 $1 \mu\text{m}$ のマイクロメーターで 10 点測定し、これらの測定値から集電体の厚みを差し引いた値の平均値と、面積とから、正極合剤層の体積を算出する。そして、前記正極合剤層の質量を前記体積で割ることにより正極合剤層の密度を算出する。

[0076] また、この発明の実施の形態 1 による正極には、必要に応じて、非水二次電池内の他の部材と電氣的に接続するためのリード体を、常法に従って形成してもよい。

[0077] この発明の実施の形態 1 による正極を適用できる非水二次電池は、非水電解液を用いるものであれば特に形状などで限定されるものではない。すなわち、この発明の実施の形態 1 による非水二次電池は、この発明の実施の形態 1 による正極を有するものであり、その他の構成、構造については特に制限はなく、従来から知られている非水二次電池で採用されている構成、構造を適用することができる。

[0078] 負極には、例えば、負極活物質および結着剤、更には必要に応じて導電助剤を含有する負極合剤からなる負極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものが使用できる。

[0079] 負極活物質としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、リチウムと合金化可能な金属（Si、Sn など）またはその合金などが挙げられる。また、結着剤および導電助剤には、この発明の実施の形態 1 による電極に使用し得るものとして先に例示したものと同一ものを使用できる。

[0080] 負極の集電体の材質は、構成された電池において化学的に安定な電子伝導体であれば、特に限定されない。例えば、銅または銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅、銅合金またはステンレス鋼の表面に炭素層またはチタン層を形成した複合材などを用いることができる。これらの中でも、リチウムと合金化せず、電子伝導性が高いことから、銅または銅合金が特に好ましい。負極の集電体には、例えば、前記の材

質からなるフویل、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラステ、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが使用できる。また、集電体の表面に、表面処理を施して凹凸を付けることもできる。集電体の厚みは、特に限定されないが、通常、 $1\sim 500\mu\text{m}$ である。

[0081] 負極は、例えば、負極活物質および結着剤、更には必要に応じて導電助剤を含有する負極合剤を溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の負極合剤含有組成物（結着剤は溶剤に溶解していてもよい）を、集電体の片面または両面に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成することにより得ることができる。なお、負極は、前記の製造方法により得られたものに限定されず、他の方法により製造したものであってもよい。負極合剤層の厚みは、集電体の片面当たり $10\sim 300\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0082] セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレートや共重合ポリエステルなどのポリエステル；などで構成された多孔質膜であることが好ましい。なお、セパレータは、 $100\sim 140^\circ\text{C}$ において、その孔が閉塞する性質（すなわち、シャットダウン機能）を有していることが好ましい。そのため、セパレータは、融点、すなわち、JIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される融解温度が、 $100\sim 140^\circ\text{C}$ の熱可塑性樹脂を成分とするものがより好ましく、ポリエチレンを主成分とする単層の多孔質膜であるか、ポリエチレンとポリプロピレンとを2～5層積層した積層多孔質膜などの多孔質膜を構成要素とする積層多孔質膜であることが好ましい。ポリエチレンとポリプロピレンなどのポリエチレンより融点の高い樹脂を混合または積層して用いる場合には、多孔質膜を構成する樹脂としてポリエチレンが30質量%以上であることが望ましく、50質量%以上であることがより望ましい。

[0083] このような樹脂多孔質膜としては、例えば、従来から知られている非水二次電池などで使用されている前記例示の熱可塑性樹脂で構成された多孔質膜、すなわち、溶剤抽出法、乾式または湿式延伸法などにより作製されたイオ

ン透過性の多孔質膜を用いることができる。

- [0084] セパレータの平均孔径は、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上であって、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。
- [0085] また、セパレータの特性としては、JIS P 8117に準拠した方法で行われ、 $0.879\text{g}/\text{mm}^2$ の圧力下で 100ml の空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値が、 $10\sim 500\text{sec}$ であることが望ましい。透気度が大きすぎると、イオン透過性が小さくなり、他方、小さすぎると、セパレータの強度が小さくなることがある。更に、セパレータの強度としては、直径 1mm のニードルを用いた突き刺し強度で 50g 以上であることが望ましい。かかる突き刺し強度が小さすぎると、リチウムのデンドライト結晶が発生した場合に、セパレータの突き破れによる短絡が発生する可能性がある。
- [0086] 非水電解質には、電解質塩を有機溶媒に溶解させた溶液（非水電解液）を使用することができる。溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、 γ -ブチロラクトン、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、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、燐酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、これらの2種以上を併用してもよい。また、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。これらの中でも、ECとMECとDECとの混合溶媒が好ましく、この場合、混合

溶媒の全容量に対して、DECを15容量%以上80容量%以下の量で含むことがより好ましい。このような混合溶媒であれば、電池の低温特性や充放電サイクル特性を高く維持しつつ、高電圧充電時における溶媒の安定性を高めることができるからである。

[0087] 非水電解質に係る電解質塩としては、リチウムの過塩素酸塩、有機ホウ素リチウム塩、トリフロロメタンスルホン酸塩などの含フッ素化合物の塩、またはイミド塩などが好適に用いられる。このような電解質塩の具体例としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{Rf}_3\text{OSO}_2)_2$ [ここで、Rfはフルオロアルキル基を表す。]などが挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、これらの2種以上を併用してもよい。これらの中でも、 LiPF_6 や LiBF_4 などが、充放電特性が良好なことからより好ましい。これらの含フッ素有機リチウム塩は、アニオン性が大きく、かつイオン分離しやすいので前記溶媒に溶解しやすいからである。溶媒中における電解質塩の濃度は、特に限定されないが、通常、 $0.5 \sim 1.7 \text{ mol/L}$ である。

[0088] また、前記の非水電解質に安全性や充放電サイクル性、高温貯蔵性といった特性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート類、1,3-プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、*t*-ブチルベンゼンなどの添加剤を適宜加えることもできる。

[0089] この発明の実施の形態1による非水二次電池は、例えば、この発明の実施の形態1による正極と前記の負極とを、前記のセパレータを介して積層した積層電極体や、更にこれを渦巻状に巻回した巻回電極体を作製し、このような電極体と、前記の非水電解質とを、常法に従い外装体内に封入して構成される。電池の形態としては、従来から知られている非水二次電池と同様に、筒形（円筒形や角筒形）の外装缶を使用した筒形電池や、扁平形（平面視で

円形や角形の扁平形)の外装缶を使用した扁平形電池、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池などとすることができる。また、外装缶には、スチール製やアルミニウム製のものが使用できる。

[0090] この発明の実施の形態1による非水二次電池は、携帯電話、ノート型パソコンなどのポータブル電子機器などの各種電子機器の電源用途を始めとして、安全性が重視される電動工具、自動車、自転車、電力貯蔵用などの用途にも適用することができる。

[0091] (実施例) 以下、実施例に基づいて、この発明の実施の形態1による非水二次電池を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

[0092] 実施例1

<正極活物質の合成>

水酸化ナトリウムの添加によってpHを約12に調整したアンモニア水を反応容器に入れ、これを強攪拌しながら、この中に、硫酸ニッケル、硫酸マンガンおよび硫酸コバルトを、それぞれ、 2.4 mol/dm^3 、 0.8 mol/dm^3 、 0.8 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液と、25質量%濃度のアンモニア水とを、それぞれ、 $23\text{ cm}^3/\text{分}$ 、 $6.6\text{ cm}^3/\text{分}$ の割合で、定量ポンプを用いて滴下して、NiとMnとCoとの共沈化合物(球状の共沈化合物)を合成した。なお、この際、反応液の温度を 50°C に保持し、また、反応液のpHが12付近に維持されるように、 6.4 mol/dm^3 濃度の水酸化ナトリウム水溶液の滴下も同時に行い、更に窒素ガスを $1\text{ dm}^3/\text{分}$ の流量でバブリングした。

[0093] 前記の共沈化合物を水洗、濾過および乾燥させて、NiとMnとCoとを6:2:2のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ とをエタノール中に分散させてスラリー状にした後、遊星型ボールミルで40分間混合し、室温で乾燥させて混合物を得た。次いで、前記混合物をアルミナ製のるつぼに入れ、 $2\text{ dm}^3/\text{分}$ のドライエアーフロー中で 600°C まで加熱し、その温度で2時間保持

して予備加熱を行い、更に900°Cに昇温して12時間焼成することにより、リチウムニッケル複合酸化物を合成した。

[0094] 得られたリチウムニッケル複合酸化物を水で洗浄した。洗浄後、大気中（酸素濃度が約20vol%）で、850°Cで12時間熱処理し、その後、乳鉢で粉碎して粉体として、正極活物質を得た。この正極活物質は、デシケーター中で保存した。

[0095] 前記正極活物質（リチウムニッケル複合酸化物の粉体）について、原子吸光分析装置で組成を測定したところ、 $Li_{1.02}Ni_{0.6}Mn_{0.20}Co_{0.20}O_2$ で表される組成であることが判明した。また、前記正極活物質の比表面積を測定したところ、 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ であった。さらに、この正極活物質20gを100mlの純水中に投入し、室温かつ窒素雰囲気下で1時間混合攪拌した後の上澄み液を、 0.2 mol/l の塩酸で滴定したときの滴定量は、9.3mlであった。

[0096] <正極材料の調製>

前記正極活物質100質量部と、有機シラン化合物である3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.3質量部とを、プラネタリーミキサーで30分攪拌して、正極活物質の表面に有機シラン化合物の被膜層を有する正極材料を得た。

[0097] <正極の作製>

正極活物質が100質量部となる量の前記正極材料と、結着剤であるPVDFを10質量%の濃度で含むNMP溶液20質量部と、導電助剤である人造黒鉛1質量部およびケッチェンブラック1質量部とを、プラネタリーミキサーを用いて混練し、更にNMPを加えて粘度を調節して、正極合剤含有組成物を調製した。

[0098] 前記の正極合剤含有組成物を、厚みが15 μm のアルミニウム箔（正極集電体）の両面に塗布した後、120°Cで12時間の真空乾燥を行って、アルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成した。その後、プレス処理を行って、正極合剤層の厚みおよび密度を調節し、アルミニウム箔の露出部にニッケル

製のリード体を溶接して、長さ375mm、幅43mmの帯状の正極を作製した。

[0099] <負極の作製>

負極活物質である数平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の天然黒鉛97.5質量部と、結着剤であるスチレンブタジエンゴム1.5質量部と、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース1質量部とに、水を加えて混合し、負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを厚みが $8\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布した後、 120°C で12時間の真空乾燥を行って、銅箔の両面に負極合剤層を形成した。その後、プレス処理を行って、負極合剤層の厚みおよび密度を調節し、銅箔の露出部にニッケル製のリード体を溶接して、長さ380mm、幅44mmの帯状の負極を作製した。

[0100] <非水電解質の調製>

ECとMECとDECとの容積比が2:3:1である混合溶媒に、LiPF₆を 1mol/L の濃度で溶解させて、非水電解質を調製した。

[0101] <電池の組み立て>

前記帯状の正極を、厚みが $16\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンセパレータ（空孔率：41%）を介して前記帯状の負極に重ね、渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状の巻回電極体とし、この巻回電極体をポリプロピレン製の絶縁テープで固定した。次に、外寸が厚さ4.0mm、幅34mm、高さ50mmのアルミニウム合金製の角形の電池ケースに前記巻回電極体を挿入し、リード体の溶接を行うとともに、アルミニウム合金製の蓋板を電池ケースの開口端部に溶接した。その後、蓋板に設けた注入口から前記非水電解質を注入し、1時間静置した後、注入口を封止して、図1および図2に示す構造で、図3に示す外観の非水二次電池を得た。なお、前記非水二次電池の設計電気容量は、800mAhである。

[0102] ここで、図1から図3に示す電池について説明すると、図1は、非水二次電池の平面図であり、図2は、図1に示す線I-I間における非水二次電池の断面図である。更に、図3は、図1および図2に示す非水二次電池の

斜視力図である。

- [0103] 図2に示すように、正極1と負極2は、セパレータ3を介して渦巻状に巻回された後、扁平状になるように加圧されて扁平状の巻回電極体6として、角形（角筒形）の電池ケース4に非水電解質と共に收容されている。ただし、図1および図2では、煩雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や非水電解質などは図示していない。
- [0104] 電池ケース4は、アルミニウム合金製で電池の外装体を構成するものであり、この電池ケース4は、正極端子を兼ねている。そして、電池ケース4の底部には、ポリエチレンシートからなる絶縁体5が配置され、正極1、負極2およびセパレータ3からなる扁平状の巻回電極体6からは、正極1および負極2のそれぞれ一端に接続された正極リード体7と負極リード体8が引き出されている。また、電池ケース4の開口部を封口するアルミニウム合金製の封口用蓋板9には、ポリプロピレン製の絶縁パッキング10を介してステンレス鋼製の端子11が取り付けられ、この端子11には、絶縁体12を介してステンレス鋼製のリード板13が取り付けられている。
- [0105] そして、この蓋板9は、電池ケース4の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、電池ケース4の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。また、図1および図2の電池では、蓋板9に非水電解質注入口14が設けられており、この非水電解質注入口14には、封止部材が挿入された状態で、例えば、レーザー溶接などにより溶接封止されて、電池の密閉性が確保されている（従って、図1から図3の電池では、実際には、非水電解質注入口14は、非水電解質注入口と封止部材であるが、説明を容易にするために、非水電解質注入口14として示している）。更に、蓋板9には、電池の温度が上昇した際に内部のガスを外部に排出する機構として、開裂ベント15が設けられている。
- [0106] この実施例1の電池では、正極リード体7を蓋板9に直接溶接することによって電池ケース4と蓋板9とが正極端子として機能し、負極リード体8をリード板13に溶接し、そのリード板13を介して負極リード体8と端子1

1とを導通させることによって端子11が負極端子として機能するようになっているが、電池ケース4の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

[0107] 図3は、図1および図2に示す非水二次電池の外観を模式的に示す斜視図である。この図3は、前記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであって、図2は、電池を概略的に示しており、電池の構成部材のうち特定のものしか図示していない。また、図1においても、電極体の内周側の部分は、断面図として図示されていない。

[0108] 実施例2

水酸化ナトリウムの添加によってpHを約12に調整したアンモニア水を反応容器に入れ、これを強攪拌しながら、この中に、硫酸ニッケル、硫酸コバルトおよび硫酸アルミニウムを、それぞれ、 3.28 mol/dm^3 、 0.6 mol/dm^3 、 0.12 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液と、25質量%濃度のアンモニア水とを、それぞれ、 $23\text{ cm}^3/\text{分}$ 、 $6.6\text{ cm}^3/\text{分}$ の割合で、定量ポンプを用いて滴下して、NiとCoとAlとの共沈化合物（球状の共沈化合物）を合成した。なお、この際、反応液の温度を 50°C に保持し、また、反応液のpHが12付近に維持されるように、 6.4 mol/dm^3 濃度の水酸化ナトリウム水溶液の滴下も同時に行い、更に窒素ガスを $1\text{ dm}^3/\text{分}$ の流量でバブリングした。

[0109] 前記の共沈化合物を水洗、濾過および乾燥させて、NiとCoとAlを82:15:3のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ とをエタノール中に分散させてスラリー状にした後、遊星型ボールミルで40分間混合し、室温で乾燥させて混合物を得た。次いで、前記混合物をアルミナ製のるつぼに入れ、 $2\text{ dm}^3/\text{分}$ のドライエアーフロー中で 600°C まで加熱し、その温度で2時間保持して予備加熱を行い、更に 725°C に昇温して12時間焼成することにより、リチウムニッケル複合酸化物を合成した。

[0110] 得られたリチウムニッケル複合酸化物を水で洗浄した。洗浄後、大気中（

酸素濃度が約20vol%)で、700°Cで12時間熱処理し、その後、乳鉢で粉碎して粉体とし、正極活物質を得た。そして、この正極活物質をデシケーター中で保存した。

[0111] 前記正極活物質（リチウムニッケル複合酸化物の粉体）について、原子吸光分析装置で組成を測定したところ、 $Li_{1.02}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ で表される組成であることが判明した。また、前記正極活物質の比表面積を測定したところ、 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ であった。更に、この正極活物質20gを100mlの純水中に投入し、室温かつ窒素雰囲気下で1時間混合攪拌した後の上澄み液を、 0.2 mol/l の塩酸で滴定したときの滴定量は、17.3mlであった。

[0112] 前記正極活物質100質量部と、有機シラン化合物である3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.25質量部とを、プラネタリーミキサーで30分攪拌して、正極活物質の表面に有機シラン化合物の被膜層を有する正極材料を得た。

[0113] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

[0114] 実施例3

有機シラン化合物にビニルトリエトキシシランを用い、その量を正極活物質100質量部に対して1.0質量部とした以外は、実施例1と同様にして正極材料を調製した。

[0115] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

[0116] 実施例4

有機シラン化合物にビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドを用い、その量を正極活物質100質量部に対して0.1質量部とした以外は、実施例1と同様にして正極材料を調製した。

[0117] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

[0118] 実施例 5

有機シラン化合物に 3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを用い、その量を正極活物質 100 質量部に対して 1.0 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして正極材料を調製した。

[0119] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0120] 実施例 6

有機シラン化合物に 3-アミノプロピルトリエトキシシランを用い、その量を正極活物質 100 質量部に対して 0.6 質量部とした以外は、実施例 2 と同様にして正極材料を調製した。

[0121] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0122] 実施例 7

有機シラン化合物に 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用い、その量を正極活物質 100 質量部に対して 0.9 質量部とした以外は、実施例 2 と同様にして正極材料を調製した。

[0123] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0124] 実施例 8

有機シラン化合物である 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの量を、正極活物質 100 質量部に対して 5 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして正極材料を調製した。

[0125] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0126] 実施例 9

有機シラン化合物である 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの量を、正極活物質 100 質量部に対して 4 質量部とした以外は、実施例 2 と同様にして正極材料を調製した。

[0127] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0128] 実施例 10

有機シラン化合物である 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの量を、正極活物質 100 質量部に対して 0.02 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして正極材料を調製した。

[0129] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0130] 実施例 11

共沈化合物の組成を変えた以外は、実施例 2 と同様にして、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ で表される正極活物質を合成した。前記正極活物質の比表面積を測定したところ、 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ であった。更に、この正極活物質 20 g を 100 ml の純水中に投入し、室温かつ窒素雰囲気下で 1 時間混合攪拌した後の上澄み液を、 0.2 mol/l の塩酸で滴定したときの滴定量は、103.2 ml であった。

[0131] 前記正極活物質 100 質量部と、有機シラン化合物である 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 0.7 質量部とを、プラネタリーミキサーで 30 分攪拌して、正極活物質の表面に有機シラン化合物の被膜層を有する正極材料を得た。

[0132] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0133] 実施例 12

共沈化合物の組成を変えた以外は、実施例 2 と同様にして、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ で表される正極活物質を合成した。前記正極活物質の比表面積を測定したところ、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ であった。更に、この正極活物質 20 g を 100 ml の純水中に投入し、室温かつ窒素雰囲気下で 1 時間混合攪拌した後の上澄み液を、 0.2 mol/l の塩酸で滴定したときの滴定量は、70.8 ml であった。

[0134] 前記正極活物質 100 質量部と、有機シラン化合物であるビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド 0.4 質量部とを、プラネタリーミキサーで 30 分攪拌して、正極活物質の表面に有機シラン化合物の被膜層を有する正極材料を得た。

[0135] 前記の正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0136] 実施例 1 3

有機シラン化合物である 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを有機チタン化合物であるテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタンに変えた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0137] 比較例 1

正極活物質を有機シラン化合物と混合せずにそのまま使用した以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0138] 比較例 2

正極活物質を有機シラン化合物と混合せずにそのまま使用した以外は、実施例 2 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0139] 比較例 3

実施例 1 において合成したリチウムニッケル複合酸化物を水で洗浄しなかった以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得た。前記正極活物質の比表面積を測定したところ、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。更に、この正極活物質 20 g を 100 ml の純水中に投入し、室温かつ窒素雰囲気下で 1 時間混合攪拌した後の上澄み液を、 0.2 mol/l の塩酸で滴定したときの滴定量は、168 ml であった。

[0140] 前記の正極活物質を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極材料を調製し、この正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0141] 比較例 4

実施例 2 において合成したリチウムニッケル複合酸化物を水で洗浄しなかった以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。前記正極活物質の比表面積を測定したところ、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。更に、この正極活物質 20 g を 100 ml の純水中に投入し、室温かつ窒素雰囲気下で 1 時間混合攪拌した後の上澄み液を、 0.2 mol/l の塩酸で滴定したときの滴定量は、195 ml であった。

[0142] 前記の正極活物質を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極材料を調製し、この正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0143] 実施例 1 ~ 13 および比較例 1 ~ 4 の非水二次電池、およびこれらの非水二次電池の製造に用いた正極合剤含有組成物について、以下の各評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。なお、表 1 には、各実施例および比較例で使用した正極活物質 20 g と純水 100 ml との混合物の上澄み液を塩酸で滴定したときの滴定量（表 1 では「滴定量」と記載）と、正極材料中の正極活物質 100 質量部に対する有機シラン化合物或いは有機化合物の量（表 1 では「有機シラン化合物の量」と記載）も併記する。

[0144] <容量測定>

実施例 1 ~ 13 および比較例 1 ~ 4 の各電池を、 60°C で 7 時間保存した後、 20°C で、 200 mA の電流値で 5 時間充電し、 200 mA の電流値で電池電圧が 3 V に低下するまで放電する充放電サイクルを、放電容量が一定になるまで繰り返した。次いで、定電流一定電圧充電（定電流： 500 mA 、定電圧： 4.2 V 、総充電時間：3 時間）を行い、1 時間休止後に 200 mA の電流値で電池電圧が 2.5 V となるまで放電して標準容量を求めた。なお、標準容量は、各電池とも 100 個の電池について測定され、その平均値を各実施例、比較例の標準容量とした。

[0145] <貯蔵特性>

実施例 1 ~ 13 および比較例 1 ~ 4 の各電池について、定電流一定電圧充

電（定電流：0.4 C、定電圧：4.25 V、総充電時間：3時間）を行った後、恒温槽に入れて80°Cで5日間放置し、その後の電池の厚みを測定した。このようにして得られた各電池の貯蔵後の厚みと、貯蔵前の厚み（4.0 mm）との差から求められる貯蔵時の電池の膨れにより、貯蔵特性を評価した。

[0146] <正極合剤含有組成物の安定性評価>

実施例1～13および比較例1～4の電池の製造に使用した正極合剤含有組成物の粘度の経時変化を測定し、これらによって正極合剤含有組成物の安定性を評価した。具体的には、各正極合剤含有組成物について、調製直後の粘度と、ミックスローターで1週間常温で回しながら保管した後の粘度を比較することで、安定性を評価した。保管後においても正極合剤含有組成物の粘度が維持されていたものを◎、保管後の粘度上昇が比較的小さかったものを○、保管後に粘度が大きく上昇したものを×と評価した。

[0147]

[表1]

	滴定量 (ml)	有機化合物の量 (質量部)	標準容量 (mAh)	貯蔵時の膨れ (mm)	正極合剤含有組成物の安定性	有機化合物
実施例1	9.3	0.3	781	0.75	◎	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
実施例2	17.3	0.25	827	0.83	◎	3-グリジロキシプロピルトリメトキシシラン
実施例3	9.3	1.0	779	0.81	◎	ヒニルトリエトキシシラン
実施例4	9.3	0.1	775	0.71	◎	ヒス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファイド
実施例5	9.3	1.5	770	0.77	◎	3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン
実施例6	17.3	0.6	820	0.86	◎	3-アミノプロピルトリエトキシシラン
実施例7	17.3	0.9	831	0.81	◎	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
実施例8	9.3	5	752	0.79	◎	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
実施例9	17.3	4	810	0.9	◎	3-グリジロキシプロピルトリメトキシシラン
実施例10	9.3	0.02	788	0.91	○	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
実施例11	103.2	0.7	853	0.93	○	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
実施例12	70.8	0.4	808	0.88	○	ヒス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファイド
実施例13	11.3	0.3	772	0.85	◎	テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン
比較例1	9.3	0	785	1.12	×	なし
比較例2	17.3	0	825	1.24	×	なし
比較例3	168	0.3	778	2.02	×	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
比較例4	195	0.25	819	2.32	×	3-グリジロキシプロピルトリメトキシシラン

[0148] 正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物の表面に有機シラン化合物の被膜層が形成された正極材料を使用した正極を用いて構成した実施例1～12の非水二次電池は、貯蔵試験後の膨れが小さく、良好な高温貯蔵特性を有している。また、実施例1～12の非水二次電池の製造に用いた正極合剤

含有組成物は、安定性が良好であり、ゲル化の進行が抑えられていた。よって、実施例 1～12 の非水二次電池は、生産性も良好であるといえる。

[0149] なお、実施例 8、9 の非水二次電池は、高温貯蔵時の膨れが小さく、その製造に使用した正極合剤含有組成物は、安定性も良好であるが、それぞれ、実施例 1 および実施例 2 の電池に比べて容量が小さい。これらの電池では、正極合剤層中に導入された有機シラン化合物の量が多いため、過剰な有機シラン化合物によって電池の充放電反応が阻害されているものと考えられる。

[0150] 一方、実施例 10 の非水二次電池は、実施例 1 の非水二次電池に比べて、高温貯蔵時の膨れが若干大きく、また、正極合剤含有組成物の安定性が若干劣っている。この電池では、正極合剤層中に導入された有機シラン化合物の量が少ないため、その効果に差が生じたものと推測される。

[0151] また、実施例 11 および実施例 12 の非水二次電池は、正極活物質の残存アルカリ量がやや多いため、実施例 1～9 の非水二次電池の製造に使用した正極合剤含有組成物に比べると、安定性が若干劣っている。

[0152] 更に、実施例 13 の有機化合物としてテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタンの被覆層が形成された正極材料を使用した正極を用いて構成した非水二次電池も、また、貯蔵試験後の膨れが小さく、良好な高温貯蔵特性を有している。

[0153] これに対し、比較例 1～4 の電池は、貯蔵試験後の膨れが大きいのが、これらの電池では、内部でガスが発生したものと考えられる。また、比較例 1～4 の電池の製造に用いた正極合剤含有組成物は、安定性評価において、保管後に増粘が見られ、短時間でゲル化が進行してしまった。比較例 3 および 4 の非水二次電池では、正極活物質を有機シラン化合物で被覆する処理を行ったが、不純物としてのアルカリ成分が多すぎるため、有機シラン化合物の被覆作用が損なわれたものと推測される。

[0154] [実施の形態 2]

<正極材料>

実施の形態 2 による正極材料は、上述した一般組成式（1）によって表さ

れるリチウムニッケル複合酸化物を含む正極活物質と、正極活物質の表面に形成され、有機シラン化合物からなる被膜層と、0.01%~2%の含有量を有するアルカリ成分と、正極活物質と正極活物質との間の層に含まれる硫黄元素とを備える。

[0155] すなわち、実施の形態2による正極材料は、正極活物質と正極活物質との間の層に含まれる硫黄元素を実施の形態1による正極材料に追加したものであり、その他は、実施の形態1による正極材料と同じである。

[0156] このように、正極活物質と正極活物質との間の層に硫黄元素が存在することによって、金属イオンの正極材料からの溶出が抑制される。その結果、負極の容量の低下を抑制できる。そして、金属イオンの正極材料からの溶出を抑制することは、特に、負極がSiとOとを構成元素として含む材料を含有する場合に負極の容量の低下を抑制する効果を最大限に発揮する。

[0157] 実施の形態2による正極材料に含まれる正極活物質は、実施の形態1において説明した組成と同じ組成からなり、実施の形態1において説明した方法によって合成される。従って、実施の形態2においては、正極活物質の組成および正極活物質の合成方法についての説明は、省略する。

[0158] 有機シラン化合物は、例えば、 $X^1-Si(OR^1)_3$ または $X^2-SiR^2(OR^3)_2$ の一般式によって表される化合物からなる。ここで、一般式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、および $-C_3H_7$ のいずれかからなり、 R^2 と R^3 とは、同じであってもよく、異なってもよい。また、一般式中、 X^1 および X^2 は、硫黄を含む各種の官能基からなる。

[0159] より具体的には、有機シラン化合物は、メルカプト基を有する有機シラン化合物およびスルフィド基を有する有機シラン化合物等からなる。メルカプト基を有する有機シラン化合物は、例えば、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、および3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等からなる。スルフィド基を有する有機シラン化合物は、例えば、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドからなる。

[0160] 上述した有機シラン化合物は、1種単独で使用されてもよく、2種以上を

併用して使用されてもよい。また、上述した有機シラン化合物の中でも、沸点が200℃以上の有機シラン化合物が、より好ましい。沸点が200℃以下の有機シラン化合物は、後述する正極合剤含有組成物中において揮発する虞があり、有機シラン化合物を使用することによる効果が小さくなるからである。

[0161] 実施の形態2による正極材料は、一般組成式(1)によって表される正極活物質と、硫黄元素を含む有機シラン化合物とを機械的に攪拌混合する方法によって製造される。この攪拌によって、有機シラン化合物が正極活物質の表面を被覆するとともに、硫黄元素が正極活物質と正極活物質との間の層に存在する。

[0162] また、実施の形態2による正極材料は、硫黄元素を含む有機シラン化合物を溶媒などに溶解させた溶液を一般組成式(1)によって表される正極活物質に噴霧し、乾燥などによって溶媒を除去することによって製造される。この噴霧および乾燥によっても、有機シラン化合物が正極活物質の表面を被覆するとともに、硫黄元素が正極活物質と正極活物質との間の層に存在する。

[0163] このように、実施の形態2による正極材料は、硫黄元素を含む有機シラン化合物からなる被覆層によって正極活物質の表面を覆った構造からなる。従って、実施の形態2による正極材料は、正極活物質と正極活物質との間の層(被覆層)に含まれる硫黄元素を含む構造からなる。

[0164] 硫黄元素を含む有機シラン化合物を溶解させる溶媒は、実施の形態1において説明した溶媒と同じである。

[0165] 実施の形態2における正極材料の製造方法についてのその他の説明は、実施の形態1における説明と同じである。

[0166] また、正極活物質と、硫黄元素を含む有機シラン化合物とを混合する場合における有機シラン化合物の量は、実施の形態1において説明した量と同じである。

[0167] なお、硫黄元素を含む有機化合物は、有機シラン化合物でなくてもよく、スルフィド、ジスルフィド、スルホンアミド、スルホン酸、チオフェンなど

の含硫黄ヘテロ環化合物、チオール、硫酸エステルおよびアルキルスルホニル化合物（有機硫黄化合物）のいずれかであってもよい。

[0168] 硫黄元素を含む有機化合物がこれらの有機硫黄化合物からなっている場合も、正極材料は、上述した方法によって製造される。そして、有機硫黄化合物を用いて製造された正極材料は、硫黄元素を含む有機シラン化合物を用いて製造された正極材料と同様に、正極活物質の表面が有機硫黄化合物からなる被覆層によって覆われた構造からなり、金属イオンが正極材料から溶け出すのを抑制できる。有機硫黄化合物を用いて製造された正極材料は、その他、硫黄元素を含む有機シラン化合物を用いて製造された正極材料と同じ効果を有する。

[0169] また、正極活物質と、有機硫黄化合物とを混合する場合における有機硫黄化合物の量は、正極活物質と有機シラン化合物とを混合する場合における有機シラン化合物の量と同じである。

[0170] 更に、正極活物質 100 質量部に対する有機硫黄化合物の量を A（質量部）とし、正極活物質の比表面積を B (m^2/g) としたとき、 A/B は、0.01~50 である。

[0171] <非水二次電池用正極>

実施の形態 2 による非水二次電池用正極は、正極集電体と、正極集電体の表面（片面または両面）に形成された正極合剤層とを備える。正極合剤層は、上述した実施の形態 2 による正極材料と、結着剤とを含む。

[0172] 実施の形態 2 による非水二次電池用正極に用いる集電体は、実施の形態 1 において説明した集電体と同じである。

[0173] 実施の形態 2 による非水二次電池用正極は、上述した正極材料と、結着剤とを含む組成物（正極合剤含有組成物）を形成し、正極合剤含有組成物を集電体の片面または両面に塗布し、乾燥する工程を経て作製される。

[0174] より具体的には、上述した方法によって製造された正極活物質と有機シラン化合物（硫黄元素を含む）との混合物と、結着剤とを溶剤（NMP などの有機溶媒など）に分散させてペースト状またはスラリー状の正極合剤含有組

成物を調整する工程と、正極合剤含有組成物を集電体の片面または両面に塗布し、乾燥し、必要に応じて更にプレス処理を施して正極合剤層の厚みおよび密度を調整する工程とを経て、非水二次電池用正極が製造される。

[0175] なお、混合物、結着剤および導電助剤を溶剤に分散させる場合、結着剤は、溶剤に溶解していてもよい。

[0176] 結着剤は、実施の形態 1 において説明した結着剤と同じであり、結着剤の量も、実施の形態 1 において説明した量と同じである。

[0177] 正極合剤含有組成物において、硫黄元素を含む有機シラン化合物は、正極活物質の表面を被覆していると考えられる。これによって、正極活物質に吸着する大気中または正極合剤含有組成物中の水分を大幅に減少できる。その結果、正極活物質と水分との反応によるアルカリ成分の新たな生成が抑制される。従って、アルカリ成分に起因したガス発生による非水二次電池の高温貯蔵時の膨れを抑制できる。

[0178] また、正極合剤含有組成物は、硫黄元素を含む有機シラン化合物を含有するので、金属イオンの非水二次電池用正極からの溶出が抑制される。非水二次電池用正極から溶け出した金属イオンは、負極に含まれる SiO₂ の容量を劣化させる。従って、金属イオンの非水二次電池用正極からの溶出が抑制されることによって、充放電のサイクルによる非水二次電池の劣化を抑制できる。また、非水二次電池を高温貯蔵した際に金属イオンの溶出が少なくなり、非水二次電池の容量の減少を抑制できる。

[0179] 更に、実施の形態 2 においても、非水二次電池用正極は、必要に応じて導電助剤を追加して作製されてもよく、その場合、硫黄元素を含む有機シラン化合物は、正極合剤含有組成物中の導電助剤に対して、分散剤のように働き、導電助剤の分散性を向上させる。その結果、正極合剤含有組成物の安定性が向上し、導電助剤の分散性の向上によって非水二次電池の負荷特性を向上できる。

[0180] これらの効果によって、正極合剤含有組成物の安定性が向上し、長期保存性が向上して廃棄率が減少する。従って、非水二次電池用正極の生産性、お

よび非水二次電池用正極を用いた非水二次電池の生産性を高くできる。

[0181] 硫黄元素を含む有機シラン化合物は、その他、実施の形態 1 において説明した効果を発揮する。

[0182] 導電助剤を用いて正極合剤含有組成物が作製される場合、導電助剤は、実施の形態 1 において説明した導電助剤と同じであり、導電助剤の量も、実施の形態 1 において説明した量と同じである。そして、導電助剤を用いて正極合剤含有組成物が作製される場合、非水二次電池用正極は、上述した方法によって製造された正極活物質と有機シラン化合物（硫黄元素を含む）との混合物と、導電助剤と、結着剤とを溶剤（NMP などの有機溶媒など）に分散させてペースト状またはスラリー状の正極合剤含有組成物を調整する工程と、正極合剤含有組成物を集電体の片面または両面に塗布し、乾燥し、必要に応じて更にプレス処理を施して正極合剤層の厚みおよび密度を調整する工程とを経て製造される。

[0183] なお、正極活物質と有機シラン化合物（硫黄元素を含む）との混合物を予め形成することなく、正極活物質、有機シラン化合物（硫黄元素を含む）、および結着剤を溶剤に分散させて、ペースト状またはスラリー状の正極合剤含有組成物を調製してもよい。

[0184] また、正極活物質と有機シラン化合物（硫黄元素を含む）との混合物を予め形成することなく、正極活物質、有機シラン化合物（硫黄元素を含む）、結着剤、および導電助剤を溶剤に分散させて、ペースト状またはスラリー状の正極合剤含有組成物を調製してもよい。

[0185] この場合、有機シラン化合物（硫黄元素を含む）は、溶剤中で分散する過程で正極活物質の表面を被覆する。その結果、上述した効果が得られる。また、有機シラン化合物（硫黄元素を含む）は、導電助剤にも吸着する。その結果、塗料の安定性が向上する。

[0186] 正極合剤含有組成物を正極集電体の表面に塗布した後の正極合剤含有組成物の乾燥は、加熱しながら行なわれることが好ましい。正極合剤含有組成物を加熱しながら乾燥することによって、より速やかに正極合剤層が形成れる

他、正極合剤層中の有機シラン化合物（硫黄元素を含む）の反応が進行すると考えられ、硫黄元素を含む有機シラン化合物による高温貯蔵時の非水二次電池の膨れを抑制する効果が更に期待できる。

[0187] なお、硫黄元素を含む有機シラン化合物の反応をより良好に進める観点からは、正極合剤含有組成物を正極集電体の表面に塗布した後の乾燥時の温度を 120°C 以上に設定することが特に好ましい。

[0188] また、硫黄元素を含む有機シラン化合物に代えて、上述した有機硫黄化合物を用いて上述した方法によって非水二次電池用正極を作製してもよい。

[0189] 実施の形態2による非水二次電池用正極についてのその他の説明は、実施の形態1における非水二次電池用正極についての説明と同じである。

[0190] <非水二次電池>

実施の形態2による非水二次電池は、上述した非水二次電池用正極と、負極と、セパレータと、非水電解質とを備える。

[0191] 負極は、負極材料として、 SiO_y と黒鉛とを含有する負極合剤層を含む。 SiO_y は、 Si と O とを構成元素に含む材料（但し、 Si に対する O の原子比 y は、 $0.5 \leq y \leq 1.5$ である。）と導電性材料との複合体からなる。

[0192] SiO_y は、微結晶相または非晶質相の Si を含んでいてもよい。この場合、 Si と O との原子比 y は、微結晶相または非晶質相の Si を含めた比率である。

[0193] 即ち、 Si と O とを構成元素に含む材料には、非晶質の SiO_2 のマトリックス中に Si （例えば、微結晶 Si ）が分散した構造のものが含まれ、この非晶質の SiO_2 と、その中に分散している Si とを合わせて原子比 y が $0.5 \leq y \leq 1.5$ を満たしていればよい。

[0194] 例えば、非晶質の SiO_2 のマトリックス中に Si が分散した構造で、 SiO_2 と Si とのモル比が $1:1$ の材料の場合、 $y=1$ であるので、 Si と O とを構成元素に含む材料は、 SiO によって表される。

[0195] このような構造の材料の場合、例えば、X線回折分析では、 Si （微結晶 Si ）の存在に起因するピークが観察されない場合もあるが、透過型電子顕

微鏡で観察すると、微細なSiの存在が確認できる。

[0196] 導電性材料は、例えば、炭素材料からなる。そして、複合体は、 SiO_y の表面を導電性材料（炭素材料）によって被覆した構造からなる。 SiO_y は、酸化物であり、導電性に乏しいため、 SiO_y を負極活物質として用いる場合には、良好な電池特性を確保する観点から、導電性材料（導電助剤）を使用し、負極内における SiO_y と導電性材料との混合・分散を良好にして優れた導電ネットワークを形成する必要がある。そして、 SiO_y を導電性材料と複合化した複合体であれば、例えば、単に SiO_y と導電性材料とを混合して得られた混合物を用いた場合よりも、負極における導電ネットワークが良好に形成される。従って、 SiO_y の表面を導電性材料（炭素材料）によって被覆した複合体を負極材料に用いることにした。

[0197] SiO_y との複合体の形成に用い得る導電性材料は、例えば、低結晶性炭素、カーボンナノチューブおよび気相成長（CVD: Chemical Vapour Deposition）された炭素繊維などの炭素材料からなる。

[0198] より具体的には、導電性材料は、繊維状またはコイル状の炭素材料、繊維状またはコイル状の金属、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックを含む）、人造黒鉛、易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなる。

[0199] 繊維状またはコイル状の炭素材料、または繊維状またはコイル状の金属は、導電ネットワークを形成し易く、かつ、表面積の大きい点において好ましい。

[0200] カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックを含む）、易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素は、高い電気伝導性、および高い保液性を有しており、更に、 SiO_y が膨張収縮しても、 SiO_y 粒子との接触を保持し易い性質を有している点において好ましい。

[0201] 負極活物質として SiO_y と併用される黒鉛を SiO_y と導電性材料との複合体に係る導電性材料として使用してもよい。黒鉛も、カーボンブラックな

どと同様に、高い電気伝導性および高い保液性を有しており、更に、 SiO_y 粒子が膨張収縮しても、 SiO_x 粒子との接触を保持し易い性質を有しているため、黒鉛を SiO_y との複合体の形成に好ましく使用できるからである。

- [0202] 繊維状の炭素としては、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長された炭素繊維、およびカーボンナノチューブなどが挙げられ、これらの何れが用いられてもよい。
- [0203] なお、繊維状の炭素材料や繊維状の金属は、例えば、気相成長法によって SiO_y 粒子の表面に形成することもできる。
- [0204] 導電性材料の比抵抗値は、例えば、 $10^{-5} \sim 10 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ であり、 SiO_y の比抵抗値（ $= 10^3 \sim 10^7 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ ）よりも低い。
- [0205] SiO_y と導電性材料との複合体を負極材料として使用する場合、 SiO_y と導電性材料との比率は、 SiO_y と導電性材料との複合化による作用を良好に発揮させる観点から、 SiO_y 100質量部に対して、導電性材料が5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましい。
- [0206] また、 SiO_y と導電性材料との比率は、 SiO_y 100質量部に対して、導電性材料が95質量部以下であることが好ましく、90質量部以下であることがより好ましい。 SiO_y と導電性材料との複合体において、 SiO_y と複合化する導電性材料の比率が多すぎると、負極合剤層中の SiO_y 量の低下に繋がり、高容量化の効果が小さくなる虞があるからである。
- [0207] SiO_y と導電性材料との複合体は、例えば、次の方法によって作製される。まず、スパッタリング等によって SiO_y を作製する。そして、 SiO_y を分散媒に分散した分散液を用意し、それを噴霧し乾燥して、複数の粒子を含む複合粒子を作製する。この場合、分散媒としては、例えば、エタノールなどが用いられる。また、分散液の噴霧は、通常、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ の雰囲気内で行なうことが適当である。
- [0208] 次に、炭化水素系ガスを気相中で加熱して炭化水素系ガスの熱分解によって生じた炭素を SiO_y 粒子の表面上に堆積させる。これによって、 SiO_y 粒子の表面を炭素材料で被覆した複合体が作製される。

- [0209] この場合、気相成長法の処理温度は、炭化水素系ガスの種類によっても異なるが、通常、600～1200℃が適当であり、中でも、700℃以上であることが好ましく、800℃以上であることが更に好ましい。処理温度が高い方が不純物の残存が少なく、かつ、導電性の高い炭素を含む被覆層を形成できるからである。
- [0210] また、炭化水素系ガスは、液体ソースから供給され、液体ソースは、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、およびメシチレン等のいずれかからなる。そして、これらを気化（例えば、窒素ガスでバブリングする）することによって、炭化水素系ガスを得る。
- [0211] 更に、炭化水素系ガスは、気体ソースから供給されてもよく、気体ソースは、例えば、メタンガス、エチレンガスおよびアセチレンガス等からなる。
- [0212] このように、気相成長法を用いれば、炭化水素系ガスが SiO_y 粒子の隅々まで行き渡り、 SiO_y 粒子の表面や表面の空孔内に導電性を有する炭素材料を含む薄くて均一な被膜（炭素被覆層）を形成できる。その結果、少量の炭素材料によって、 SiO_y 粒子に均一性良く導電性を付与できる。
- [0213] なお、 SiO_y と導電性材料とを複合化する場合、振動型または遊星型のボールミルおよびロッドミル等を用いた機械的な方法によって SiO_y と導電性材料との造粒体を作製してもよい。
- [0214] 更に、 SiO_y と、比抵抗値が SiO_y よりも小さい導電性材料との造粒体を作製してもよい。この場合、 SiO_y が分散媒に分散した分散液中に導電性材料を添加し、この分散液を用いて、 SiO_y と導電性材料とを複合する場合と同様の方法によって複合粒子（造粒体）を作製すればよい。
- [0215] SiO_y と導電性材料との造粒体を作製する場合、上述した導電性材料の中でも、 SiO_y との複合体が造粒体である場合に用いられる導電性材料としては、繊維状の炭素材料が特に好ましい。繊維状の炭素材料は、その形状が細い糸状であり、柔軟性が高いために、 SiO_y の膨張収縮に追従でき、また、嵩密度が高いために、 SiO_y 粒子と多くの接合点を持つことができるからである。

- [0216] 更に、 SiO_y と導電性材料との複合体としては、 SiO_y の表面を導電性材料（好ましくは炭素材料）で被覆した複合体を、更に導電性材料（炭素材料など）と複合化したものであってもよい。このような複合体を用いることで、負極において更に良好な導電ネットワークの形成が可能となるため、より高容量で、かつ、充放電サイクル特性に優れた非水二次電池を実現できる。導電性材料で被覆された SiO_y と導電性材料との複合体としては、例えば、導電性材料で被覆された SiO_y と導電性材料との混合物を更に造粒した造粒体などが挙げられる。
- [0217] 表面が導電性材料で被覆された SiO_y としては、 SiO_y と SiO_y よりも比抵抗値が小さい導電性材料との複合体（例えば、造粒体）が挙げられ、好ましくは、 SiO_y と炭素材料との複合体の表面が更に炭素材料で被覆されているものが挙げられる。 SiO_y および導電性材料が分散した状態であると、より良好な導電ネットワークを形成できる。従って、このような造粒体を負極材料とする負極を備える非水二次電池において、重負荷放電特性などの電池特性を更に向上できる。
- [0218] 更に、気相成長法によって SiO_y 粒子（ SiO_y 複合粒子、または SiO_y と導電性材料との造粒体）の表面を炭素材料で覆った後に、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、熱硬化性樹脂、およびナフタレンスルホン酸塩とアルデヒド類との縮合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機化合物を、炭素材料を含む被覆層に付着させた後、有機化合物が付着した粒子を焼成してもよい。
- [0219] より具体的には、炭素材料で被覆された SiO_y 粒子（ SiO_y 複合粒子、または SiO_y と導電性材料との造粒体）と、上述した有機化合物とが分散媒に分散した分散液を用意し、この分散液を噴霧し乾燥して、有機化合物によって被覆された粒子を形成し、その有機化合物によって被覆された粒子を焼成する。
- [0220] 上述したピッチは、例えば、等方性ピッチからなり、上述した熱硬化性樹脂は、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、およびフルフルール樹脂等か

らなる。また、上述したナフタレンスルホン酸塩とアルデヒド類との縮合物は、例えば、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物からなる。

[0221] また、炭素材料で被覆された SiO_y 粒子と有機化合物とを分散させるための分散媒は、例えば、水、アルコール類（エタノール等）からなる。そして、分散液の噴霧は、通常、 $50\sim 300^\circ\text{C}$ の雰囲気内で行なわれることが適当である。また、焼成温度は、通常、 $600\sim 1200^\circ\text{C}$ が適当であるが、中でも、 700°C 以上が好ましく、 800°C 以上であることが更に好ましい。焼成温度が高い方が不純物の残存が少なく、かつ、導電性の高い良質な炭素材料を含む被覆層を形成できるからである。但し、焼成温度は、 SiO_y の融点以下であることを要する。

[0222] 負極活物質中における SiO_y /炭素複合体（ SiO_y と炭素材料との複合体）の含有率は、負極活物質100質量%に対して0.01質量%以上が好ましく、より好ましくは3質量%以上であり、20質量%以下とすることが好ましい。0.01質量%以上とすることによって、 SiO_y /炭素複合体の高容量であるメリットを発揮することができ、20質量%以下とすることによって負極活物質全体の繰返し充放電における容量劣化を抑制できるからである。

[0223] SiO_y 以外の負極活物質として含有される黒鉛質材料は、従来から知られているリチウム二次電池に使用されているものが好適に用いられ、例えば、天然黒鉛、熱分解炭素類、MCMB、および炭素繊維等の易黒鉛化炭素を 2800°C 以上で黒鉛化处理したものからなる。

[0224] ところで、 SiO_y を負極材料して用いた二次電池は、その容量を高め、高エネルギー密度の電池となることが知られている。しかし、正極側から金属イオンが溶け出してしまうと、その溶出した金属イオンが選択的に SiO のような合金と反応し、その合金の容量を劣化させてしまい、高温貯蔵時の容量低下やサイクル特性の低下が引き起こされる。 SiO_y は、単独で使用される以外にも、黒鉛と併用して使用されることがある。その場合、たとえ負極合剤中の SiO の含有率を低くしても、 SiO が電池に寄与するエネルギー

密度は、高いため（SiOと黒鉛とが同じ量でも、SiOの方が容量アップに寄与する割合が高いことを意味する）、容量低下が顕著になる。

- [0225] ところが、上述したとおり、シラン化合物硫黄を含有した有機シラン化合物を正極に含有させていることにより、その原因となる正極からの金属イオンの溶出を防ぐ働きがあると考えられるため、正極活物質を有機シラン化合物で被覆した時に、ある特定の範囲で負極材料中にSiO_yを含有すると正極材料の安定性が向上するだけでなく、高温貯蔵時の電池の容量低下を防ぎ、サイクル特性を良好に保つことができることも見出した。
- [0226] 上述したとおり、SiO_yは、SiO_yと炭素材料との複合体として負極合剤中に含まれるが、負極合剤中のSiO_yと炭素材料との複合体の含有率は、3重量%～20重量%であることが好ましい。この範囲であれば、二次電池としてエネルギー密度が高く、高温貯蔵時も容量低下やサイクル特性の劣化を起こすこともなく、電池の膨れを抑制することができる。
- [0227] また、負極合剤層に係るバインダは、正極合剤層用のバインダとして上述した各種のバインダと同じものからなる。
- [0228] 更に、アセチレンブラック等の各種カーボンブラックおよびカーボンナノチューブ等が負極合剤層に添加されてもよい。
- [0229] 負極は、例えば、負極活物質およびバインダ、更に必要に応じて導電助剤を、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）や水などの溶剤に分散させた負極合剤含有組成物を調製し（但し、バインダは、溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理を施す工程を経て製造される。但し、負極は、この方法以外の方法によって製造されてもよい。
- [0230] 負極合剤層の厚みは、集電体の片面当たり10～100μmであることが好ましく、負極合剤層の密度（集電体に積層した単位面積当たりの負極合剤層の質量と厚みとから算出される）は、1.0～1.9g/cm³であることが好ましい。また、負極合剤層の組成は、例えば、負極活物質の量が80～95質量%であることが好ましく、バインダの量は、1～20質量%である

ことが好ましく、導電助剤を使用する場合には、導電助剤の量は、1～10質量%であることが好ましい。

- [0231] 負極集電体としては、銅製またはニッケル製の箔、パンチングメタル、網、およびエキスパンドメタル等を用い得るが、通常、銅箔が用いられる。高エネルギー密度の非水二次電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、負極集電体の厚みは、その上限が30 μm であることが好ましく、機械的強度を確保するために、その下限が5 μm であることが望ましい。
- [0232] 実施の形態2による非水二次電池に用いられるセパレータは、実施の形態1において説明したセパレータと同じセパレータが用いられる。なお、実施の形態2においては、無機物をセパレータにコーティングしてもよい。
- [0233] 実施の形態2による非水二次電池に用いられる非水電解質は、実施の形態1において説明した非水電解質と同じ非水電解質が用いられる。そして、非水二次電池の安全性、充放電サイクル性および高温貯蔵性等の特性を向上させるために、実施の形態1において説明した添加剤を非水電解質に加えてもよく、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、トリエチルホスフェートおよびトリエチルホスホノアセテートを非水電解質に加えてもよい。
- [0234] 実施の形態2による非水二次電池は、上述した非水二次電池用正極、負極、セパレータおよび非水電解質を含み、実施の形態1において説明した各種の構造からなる。そして、実施の形態2による非水二次電池は、実施の形態1において説明した方法によって製造される。また、実施の形態2による非水二次電池が外装缶を用いて製造される場合、外装缶は、スチール製またはアルミニウム製のものが使用される。
- [0235] 実施の形態2による非水二次電池は、上述したように、正極活物質と正極活物質との間の層に存在する硫黄元素を含む非水二次電池用正極と、S i と O とを構成元素に含む負極とを備える。その結果、金属イオンが非水二次電池用正極から溶出し難くなる。
- [0236] 従って、負極の容量の低下を抑制できる。また、サイクルによる非水二次

電池の劣化を抑制できる。

[0237] (実施例)

以下、実施例に基づいて実施の形態2による非水二次電池を詳細に説明する。但し、以下の実施例は、この発明を制限するものではない。

[0238] 実施例14

<正極活物質の合成>

実施例1の正極活物質と同じ組成を有する正極活物質を実施例1の正極活物質の合成と同じ方法によって合成した。

[0239] <正極材料の調整>

上述した正極活物質100質量部と、硫黄元素を含む有機シラン化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.3質量部とをプラネタリーミキサーで30分攪拌して正極活物質の表面に有機シラン化合物の被膜層を有する正極材料を得た。

[0240] <正極の作製>

実施例1の正極と同じ組成を有する正極を実施例1の正極の作製方法と同じ方法によって作製した。

[0241] <負極の作製>

SiO₂ (平均粒系: 5.0 μm) を沸騰床反応容器中で約1000°Cに加熱し、その加熱された粒子にメタンと窒素ガスとからなる25°Cの混合ガスを接触させ、1000°Cで60分間、気相成長を行なった。このようにして、混合ガスが熱分解して生じた炭素(以下、「CVD炭素」とも言う。)を複合粒子(SiO₂)の表面に堆積させて被覆層を複合粒子(SiO₂)の表面に形成し、負極材料(炭素被覆SiO₂)を得た。

[0242] 被覆層の形成前後の質量変化から負極材料の組成を算出した結果、SiO₂:CVD炭素=85:15(質量比)であった。

[0243] 次に、負極材料と黒鉛とを用いて負極前駆体シートを作製した。炭素被覆SiO₂を5質量%(固形分全量中の含有量、以下同じ。)と、黒鉛85質量%と、導電助剤としてケッチェンブラック(平均粒系: 0.05 μm)2質

量%と、バインダとしてSBRとCMC（質量比1：1）を8質量%と、水とを混合して負極合剤含有スラリーを調整した。

[0244] そして、負極合剤含有スラリーを厚みが8 μm の銅箔の両面に塗布し、160°Cで15時間の真空乾燥を行ない、負極合剤層を銅箔の両面に形成した。

[0245] その後、プレス処理を行なって負極合剤層の厚みおよび密度を調節し、ニッケル製のリード体を銅箔の露出部に溶接して長さ380mmおよび幅44mmの帯状の負極を作製した。

[0246] <非水電解質の調整>

容積比が2：3：1であるECとMECとDECとの混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させ、非水電解質を調整した。

[0247] <電池の組み立て>

上述した帯状の正極を厚みが16 μm の微孔性ポリエチレンセパレータ（空孔率：41%）を介して帯状の負極に重ねて渦巻状に巻回し、扁平状になるように加圧して扁平状の巻回電極体とし、巻回電極体の端をポリプロピレン製の絶縁テープで固定した。

[0248] 次に、外寸が厚み4.6mm、幅34mm、および高さ50mmのアルミニウム合金製の角形の電池ケースに巻回電極体を挿入し、リード体の溶接を行なうとともに、アルミニウム合金製の蓋板を電池ケースの開口端部に溶接した。

[0249] その後、蓋板に設けられた注入口から非水電解質を注入し、1時間静置した後、注入口を封止して図1および図2に示す構造で図3に示す外観の非水二次電池を作製した。なお、非水二次電池の設計電気容量は、1000mAhとした。

[0250] 実施例15

実施例2の正極活物質と同じ組成を有する正極活物質を実施例2の正極活物質の合成と同じ方法によって合成した。

[0251] 正極活物質100質量部と、硫黄元素を含む有機シラン化合物であるビス

[3-（トリエトキシシリル）プロピル] テトラスルフィド 0.25 質量部とをプラネタリーミキサーで 30 分攪拌して正極活物質の表面に硫黄元素を含む有機シラン化合物の被膜層を有する正極材料を作製した。

[0252] その作製した正極材料を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池用正極を作製し、その作製した非水二次電池用正極を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0253] 実施例 16

正極に添加する有機シラン化合物として 3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを用い、その量を正極活物質 100 質量部に対して 1.0 質量部とした以外は、実施例 14 と同様にして正極材料を調整した。

[0254] その調整した正極材料を用いた以外は、実施例 14 と同様にして正極を作製し、その作製した正極を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0255] 実施例 17

共沈化合物の組成を変えた以外は、実施例 11 と同じ正極活物質を用いて、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ で表される正極活物質を合成した。この正極活物質の比表面積を測定した結果、 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0256] そして、正極活物質 100 質量部と、硫黄元素を含む有機シラン化合物である 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 0.7 質量部とをプラネタリーミキサーで 30 分攪拌して正極活物質の表面に硫黄元素を含む有機シラン化合物の被膜層を有する正極材料を得た。

[0257] この正極材料を用いた以外は、実施例 14 と同様にして正極を作製し、その作製した正極を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0258] 実施例 18

実施例 17 で用いた正極活物質 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ を 30 質量部、 LiCoO_2 を 70 質量部、硫黄元素を含む有機シラン

化合物であるビス [3- (トリエトキシシリル) プロピル] テトラスルフィド 0.3 質量部とをプラネタリーミキサーで 30 分攪拌して正極活物質の表面に硫黄元素を含む有機シラン化合物の被膜層を有する正極材料を作製した。なお、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ の滴定量は、43.0 ml であり、比表面積は、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0259] この正極材料を用いた以外は、実施例 14 と同様にして正極を作製し、その作製した正極を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0260] 実施例 19

実施例 11 で用いた活物質 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ の代わりに実施例 1 の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ を用いた以外は、実施例 18 と同様にして正極を作製し、その作製した正極を用いた以外は、実施例 18 と同様にして非水二次電池を作製した。なお、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ の滴定量は、5.6 ml であり、比表面積は、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0261] 実施例 20

負極合剤中の炭素被覆 SiO の含有率を 3 質量% とし、黒鉛の含有率を 87 質量% とした以外は、実施例 14 と同様にして負極を作製し、その作製した負極を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0262] 実施例 21

負極合剤中の炭素被覆 SiO の含有量を 20 質量% とし、黒鉛の含有率を 70 質量% とした以外は、実施例 14 と同様にして負極を作製し、その作製した負極を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0263] 比較例 5

負極合剤中の炭素被覆 SiO の含有率を 40 質量% とし、黒鉛の含有率を 50 質量% とした以外は、実施例 14 と同様にして負極を作製し、その作製した負極を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池を作製した。

。

[0264] 比較例 6

負極合剤中の炭素被覆 SiO₂の含有率を 1 質量%とし、黒鉛の含有率を 89 質量%とした以外は、実施例 14 と同様にして負極を作製し、その作製した負極を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0265] 比較例 7

有機シラン化合物を混合せずに正極を作製した以外は、実施例 14 と同様にして正極を作製し、その作製した正極を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0266] 比較例 8

有機シラン化合物を混合せずに正極を作製した以外は、実施例 15 と同様にして正極を作製し、その作製した正極を用いた以外は、実施例 14 と同様にして非水二次電池を作製した。

[0267] 実施例 14 ~ 21 および比較例 5 ~ 8 の非水二次電池、およびこれらの非水二次電池の製造に用いた正極合剤含有組成物について、以下の各評価を行なった。これらの結果を表 2 に示す。正極材料中の正極活物質 100 質量部に対する有機シラン化合物の量（表 2 では「有機シラン化合物添加量」と記載）も併記する。

[0268] <容量測定>

実施例 14 ~ 21 および比較例 5 ~ 8 の各電池を、60℃で 7 時間保存した後、20℃で、200mA の電流値で 5 時間充電し、200mA の電流値で電池電圧が 2.5V に低下するまで放電する充放電サイクルを、放電容量が一定になるまで繰り返した。次いで、定電流一定電圧充電（定電流：500mA、定電圧：4.2V、総充電時間：3 時間）を行い、1 時間休止後に 200mA の電流値で電池電圧が 2.5V となるまで放電して標準容量を求めた。なお、標準容量は、各電池とも 100 個の電池について測定され、その平均値を各実施例、比較例の標準容量とした。

[0269] <貯蔵特性>

実施例 14～21 および比較例 5～8 の各電池について、定電流一定電圧充電（定電流：500mA、定電圧：4.2V、総充電時間：3時間）を行った後、恒温槽に入れて80℃で5日間放置し、その後の電池の厚みを測定した。このようにして得られた各電池の貯蔵後の厚みと、貯蔵前の厚み（4.6mm）との差を貯蔵時の電池の膨れとした。更に、貯蔵後の電池を200mAの電流値で電池電圧が2.5Vに低下するまで放電し、貯蔵後の容量とした。貯蔵後の容量維持率は、貯蔵後の容量維持率＝（貯蔵後の容量／標準容量）×100によって求められた。

[0270] <充放電サイクル特性>

実施例 14～21 および比較例 5～8 の各電池を標準容量の測定時と同じ条件で定電流一定電圧充電した後、1分休止し、その後、200mAの電流値で電池電圧が2.5Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が初期の放電容量の60%に低下するまでのサイクル数を求めて、各電池の充放電サイクル特性を評価した。なお、充放電サイクル特性におけるサイクル数は、各電池とも、10個の電池について測定し、その平均値を各実施例および比較例のサイクル数とした。

[0271] <正極合剤含有組成物の安定性評価>

実施例 14～21 および比較例 5～8 の電池の製造に使用した正極合剤含有組成物の粘度の経時変化を測定し、これらによって正極合剤含有組成物の安定性を評価した。具体的には、各正極合剤含有組成物について、調製直後の粘度と、ミックスローターで1週間常温で回しながら保管した後の粘度を比較することで、安定性を評価した。保管後においても正極合剤含有組成物の粘度が維持されていたものを◎、保管後に粘度が大きく上昇したものを×と評価した。

[0272]

[表2]

	標準容量 (mAh)	有機シラン 化合物添加量 (質量%)	貯蔵後 の膨れ (mm)	貯蔵後の 容量維持 率 (%)	サイクル 維持回数 (回)	正極塗料 安定性	SiO ₂ と炭素材料と の複合体の負極 含有率(質量%)	有機シラン化合物
実施例14	990	0.3	0.85	65	450	◎	5	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
実施例15	1050	0.25	0.9	65	410	◎	5	ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルファイト
実施例16	980	1.0	0.8	65	460	◎	5	3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン
実施例17	1090	1	0.9	65	400	◎	5	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
実施例18	980	1	0.75	65	470	◎	5	ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルファイト
実施例19	920	0.7	0.7	65	510	◎	5	ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルファイト
実施例20	950	0.3	0.75	70	470	◎	3	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
実施例21	1030	0.3	0.95	60	400	◎	20	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
比較例5	1040	0.3	1.5	25	150	◎	40	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
比較例6	900	0.3	0.7	40	250	◎	1	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
比較例7	1000	0	1.2	50	380	×	5	なし
比較例8	1060	0	1.3	50	350	×	5	なし

- [0273] 正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物の表面に、硫黄元素を含む有機シラン化合物の被膜層が形成された正極材料を使用した正極を用いて構成した実施例 13～18 の非水二次電池は、貯蔵試験後の膨れが小さく、容量維持率も良く、良好な高温貯蔵特性を有する。また、実施例 13～18 の非水二次電池は、サイクル特性に関しても良好な特性を示す。更に、実施例 13～18 の非水二次電池は、正極合剤含有組成物の安定性が良好であり、ゲル化の進行が抑制されていた。従って、実施例 13～18 の非水二次電池は、生産性も良好である。
- [0274] 一方、比較例 5 の非水二次電池は、貯蔵後の膨れが大きく、貯蔵後の容量維持率およびサイクル維持回数が低下した。
- [0275] 比較例 6 の非水二次電池は、標準容量が小さいが、これは、SiO₂の含有量が少ないためである。そして、比較例 6 の非水二次電池は、貯蔵後の容量維持率およびサイクル維持回数が低下した。負極に金属Liが析出したことが原因と考えられる。
- [0276] 比較例 7, 8 の非水二次電池は、正極が有機シラン化合物を含まないため、ガスが発生し、電池が膨れたものと考えられる。また、比較例 7, 8 の非水二次電池においては、貯蔵後の容量維持率およびサイクル維持回数が低下した。更に、比較例 7, 8 の非水二次電池は、正極合剤含有組成物の安定性評価において、保管後に増粘が見られ、短時間でゲル化が進行してしまった。
- [0277] 実施の形態 2 におけるその他の説明は、実施の形態 1 における説明と同じである。
- [0278] 上述した実施の形態 1 においては、有機シラン化合物からなる被膜層によって正極活物質の表面を覆った構造からなる正極材料について説明した。
- [0279] また、上述した実施の形態 2 においては、硫黄元素を含む有機シラン化合物からなる被膜層によって正極活物質の表面を覆った構造からなる正極材料、または硫黄元素を含む有機硫黄化合物からなる被膜層によって正極活物質の表面を覆った構造からなる正極材料について説明した。

- [0280] 従って、この発明の実施の形態による正極材料は、有機化合物からなる被膜層によって正極活物質の表面を覆った構造からなっていればよい。
- [0281] 更に、実施の形態1においては、一般組成式(1)によって表されるリチウムニッケル複合酸化物のアルカリ成分の残存量を、前記酸化物20gと純水100mlとを窒素雰囲気下で1時間混合攪拌した後の上澄み液を0.2mol/lの塩酸で滴定したときの滴定量が、0.5~150mlの範囲となるように調整する工程と、アルカリ成分の残存量が調整されたリチウムニッケル複合酸化物の表面に有機シラン化合物からなる被膜層を形成する工程とを備える正極材料の製造方法について説明した。
- [0282] 更に、実施の形態2においては、一般組成式(1)によって表されるリチウムニッケル複合酸化物のアルカリ成分の残存量を、前記酸化物20gと純水100mlとを窒素雰囲気下で1時間混合攪拌した後の上澄み液を0.2mol/lの塩酸で滴定したときの滴定量が、0.5~150mlの範囲となるように調整する工程と、アルカリ成分の残存量が調整されたリチウムニッケル複合酸化物の表面に、硫黄元素を含む有機シラン化合物または硫黄元素を含む有機化合物からなる被膜層を形成する工程とを備える正極材料の製造方法について説明した。
- [0283] 従って、この発明の実施の形態による正極材料の製造方法は、一般組成式(1)によって表されるリチウムニッケル複合酸化物のアルカリ成分の残存量を、前記酸化物20gと純水100mlとを窒素雰囲気下で1時間混合攪拌した後の上澄み液を0.2mol/lの塩酸で滴定したときの滴定量が、0.5~150mlの範囲となるように調整する工程と、アルカリ成分の残存量が調整されたリチウムニッケル複合酸化物の表面に有機化合物からなる被膜層を形成する工程とを備えていけばよい。
- [0284] 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施の形態の説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0285] この発明は、正極材料、その製造方法、非水二次電池用正極および非水二次電池に適用される。

請求の範囲

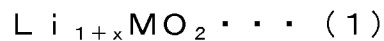
- [請求項1] 非水二次電池の正極に使用される正極材料であって、
 下記一般組成式（1）で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む正極活物質と、
 前記正極活物質の表面に形成され、有機化合物からなる被膜層と、
 0.01%～2%の含有量を有するアルカリ成分とを備える正極材料。
- $$\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2 \cdots (1)$$
- [ただし、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$ であり、かつMは、MnおよびCoのうちの少なくとも1種の元素と、Niとを含む2種以上の元素群を表し、Mを構成する各元素中で、Ni、MnおよびCoの割合（mol%）を、それぞれa、bおよびcとしたとき、 $20 \leq a < 100$ 、 $50 \leq a + b + c \leq 100$ である]
- [請求項2] 前記有機化合物は、有機シラン化合物である、請求項1に記載の正極材料。
- [請求項3] 前記有機化合物の含有量は、正極活物質100質量部に対して0.01～20質量部である、請求項1に記載の正極材料。
- [請求項4] 前記正極活物質100質量部に対する前記有機化合物の量をA（質量部）とし、前記正極活物質の比表面積をB（ m^2/g ）としたとき、 A/B が0.01～50である、請求項3に記載の正極材料。
- [請求項5] 前記正極活物質における一般組成式（1）において、Mは、更にAl、Mg、Ti、BaおよびFeのうちの少なくとも1種の元素を含有する、請求項1に記載の正極材料。
- [請求項6] Mを構成する各元素中で、Al、Mg、Ti、BaおよびFeの割合（mol%）を、それぞれd、e、f、gおよびhとしたとき、 $d \leq 10$ 、 $e \leq 10$ 、 $f \leq 50$ 、 $g \leq 10$ および $h \leq 50$ である、請求項5に記載の正極材料。
- [請求項7] 前記正極活物質と前記正極活物質との間の層に含まれる硫黄元素を

更に備える、請求項 2 に記載の正極材料。

- [請求項 8] 正極集電体と、
前記正極集電体の表面に形成され、請求項 7 に記載の正極材料と、
結着剤とを含む正極合剤層とを備える非水二次電池用正極。
- [請求項 9] 正極集電体と、
前記正極集電体の表面に形成され、請求項 1 に記載の正極材料と、
結着剤とを含む正極合剤層とを備える非水二次電池用正極。
- [請求項 10] 請求項 9 に記載の非水二次電池用正極と、
負極と、
非水電解質とを備える非水二次電池。
- [請求項 11] 請求項 8 に記載の非水二次電池用正極と、
負極と、
非水電解質とを備える非水二次電池。
- [請求項 12] 前記負極は、
S i に対する O の原子比 x が $0.5 \leq x \leq 1.5$ を満たし、かつ、
S i と O とを構成元素に含む負極材料と、炭素材料との複合体と、
黒鉛とを含む、請求項 11 に記載の非水二次電池。
- [請求項 13] 正極、負極、セパレータおよび電解質を含む非水二次電池であって、
、
下記一般組成式 (1) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む正極活物質と、前記正極活物質の表面に形成され、かつ、有機シラン化合物からなる被覆層とを含む正極と、
 $S i O_y$ ($0.5 \leq y \leq 1.5$) と炭素材料との複合体と黒鉛とからなる負極活物質を含む負極とを備え、
前記負極活物質中における前記複合体の含有量が 3 質量% ~ 20 質量%である、非水二次電池。
 $L i_{1+x} M O_2 \cdots (1)$
[ただし、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$ であり、かつ M は、Mn および Co

のうちの少なくとも1種の元素と、Niとを含む2種以上の元素群を表し、Mを構成する各元素中で、Ni、MnおよびCoの割合（mol%）を、それぞれa、bおよびcとしたとき、 $20 \leq a < 100$ 、 $50 \leq a + b + c \leq 100$ である]

[請求項14] 非水二次電池の正極に使用される正極材料の製造方法であって、
下記一般組成式（1）



[ただし、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$ であり、かつMは、MnおよびCoのうちの少なくとも1種の元素と、Niとを含む2種以上の元素群を表し、Mを構成する各元素中で、Ni、MnおよびCoの割合（mol%）を、それぞれa、bおよびcとしたとき、 $20 \leq a < 100$ 、 $50 \leq a + b + c \leq 100$ である]

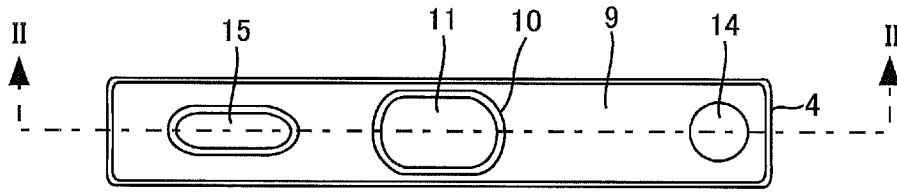
で表されるリチウムニッケル複合酸化物のアルカリ成分の残存量を、前記酸化物20gと純水100mlとを窒素雰囲気下で1時間混合攪拌した後の上澄み液を0.2mol/lの塩酸で滴定したときの滴定量が、0.5～150mlの範囲となるように調整する第1の工程と、

前記アルカリ成分の残存量が調整されたリチウムニッケル複合酸化物の表面に有機化合物からなる被膜層を形成する第2の工程とを備える正極材料の製造方法。

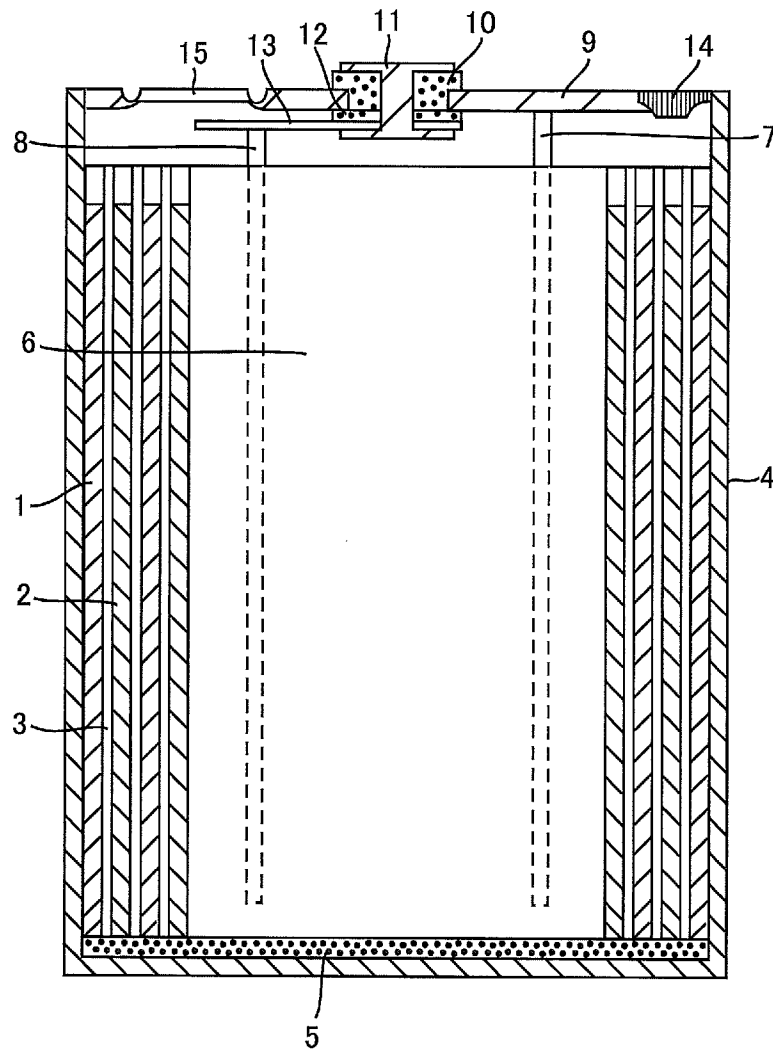
[請求項15] リチウムニッケル複合酸化物を水洗して、アルカリ成分の残存量を調整する請求項14に記載の正極材料の製造方法。

[請求項16] 前記第2の工程において、前記有機化合物は、硫黄元素を含む、請求項14に記載の正極材料の製造方法。

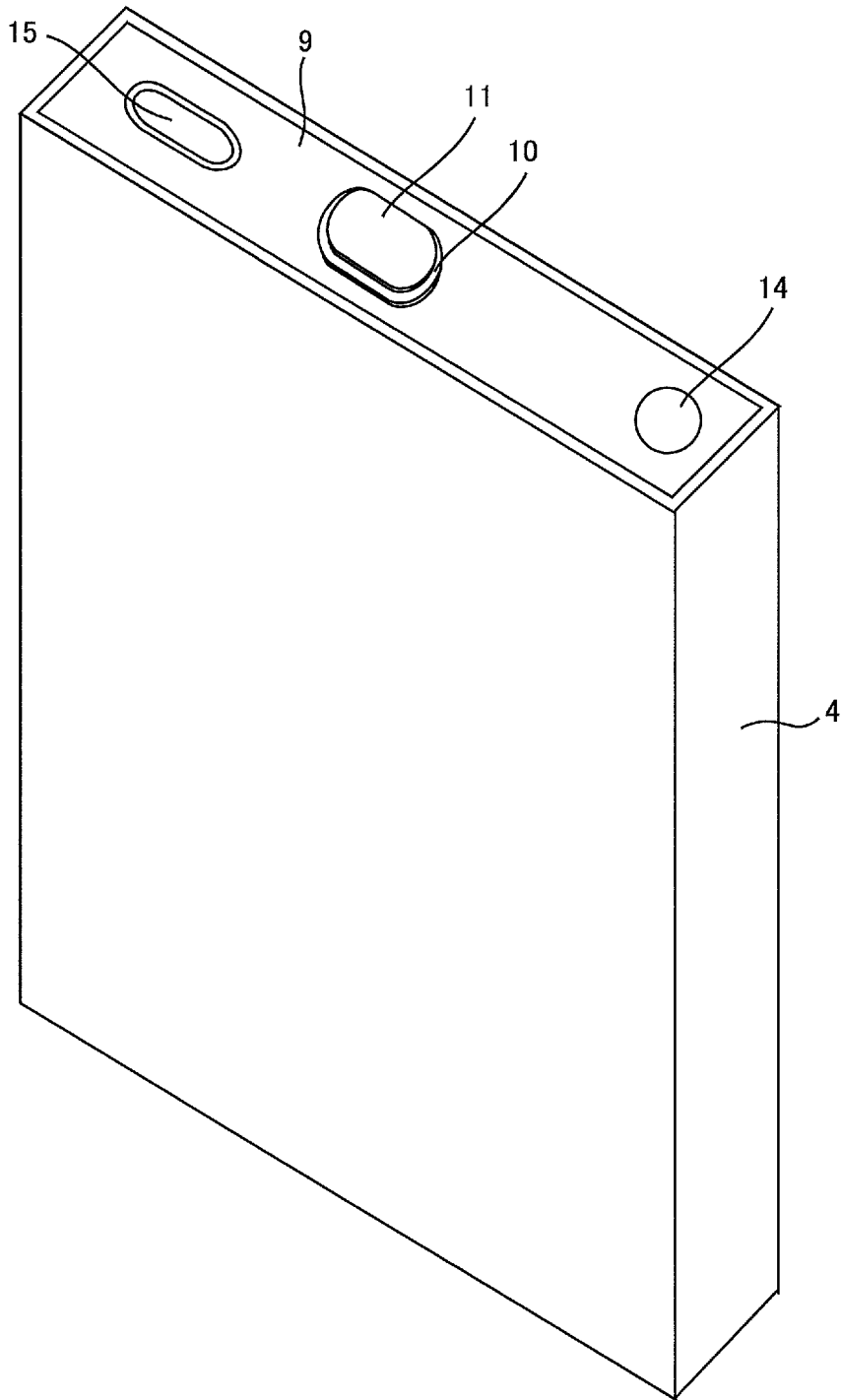
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/505(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)

H01M4/525, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/505

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	JP 2007-18874 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims; paragraph [0058]; examples & US 2009/0136854 A1 & WO 2007/007541 A1 & KR 10-2007-0116919 A & CN 101203970 A	1-16
Y	JP 2000-281354 A (Toda Kogyo Corp.), 10 October 2000 (10.10.2000), claims; paragraph [0023]; examples & US 6337132 B1 & EP 1041041 A1	1-16

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
22 March, 2011 (22.03.11)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2011 (05.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050446

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-17430 A (Toray Industries, Inc.), 17 January 1997 (17.01.1997), claims 12 to 13; paragraphs [0012], [0023], [0056] to [0057] & US 5679481 A & EP 712172 A2 & DE 69528563 D & CN 1139299 A & CA 2162456 A1	1-16
Y	JP 10-162830 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 19 June 1998 (19.06.1998), paragraph [0014] (Family: none)	4
Y	JP 2002-373653 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), claims; paragraphs [0020] to [0021] (Family: none)	12,13
Y	JP 2004-63433 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), claims; examples & US 2003/0118905 A1 & EP 1323783 A2 & DE 60236401 D & TW 593141 B & CN 1428880 A	12,13
A	JP 2000-21407 A (Toshiba Corp.), 21 January 2000 (21.01.2000), paragraphs [0007] to [0009] & JP 2971451 B	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/505(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 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/505

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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
Y	JP 2007-18874 A (松下電器産業株式会社) 2007.01.25, 特許請求の範囲, [0058], 実施例 & US 2009/0136854 A1 & WO 2007/007541 A1 & KR 10-2007-0116919 A & CN 101203970 A	1-16
Y	JP 2000-281354 A (戸田工業株式会社) 2000.10.10, 特許請求の範囲, [0023], 実施例 & US 6337132 B1 & EP 1041041 A1	1-16

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、一般的な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

22.03.2011

国際調査報告の発送日

05.04.2011

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)	4 X	3 8 3 9
土橋 敬介		
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

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	JP 9-17430 A (東レ株式会社) 1997.01.17, 請求項 12-13, [0012], [0023], [0056]-[0057] & US 5679481 A & EP 712172 A2 & DE 69528563 D & CN 1139299 A & CA 2162456 A1	1-16
Y	JP 10-162830 A (同和鉱業株式会社) 1998.06.19, [0014] (ファミリーなし)	4
Y	JP 2002-373653 A (信越化学工業株式会社) 2002.12.26, 特許請求の範囲, [0020]-[0021] (ファミリーなし)	12, 13
Y	JP 2004-63433 A (信越化学工業株式会社) 2004.02.26, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2003/0118905 A1 & EP 1323783 A2 & DE 60236401 D & TW 593141 B & CN 1428880 A	12, 13
A	JP 2000-21407 A (株式会社東芝) 2000.01.21, [0007]-[0009] & JP 2971451 B	1-16