

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5040074号
(P5040074)

(45) 発行日 平成24年10月3日(2012.10.3)

(24) 登録日 平成24年7月20日(2012.7.20)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/52	1 O 2
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M	4/50	1 O 2
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36	C
			HO 1 M	4/36	E

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2005-195993 (P2005-195993)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成17年7月5日(2005.7.5)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2007-18744 (P2007-18744A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成19年1月25日(2007.1.25)	(74) 代理人	100098785
審査請求日	平成20年6月26日(2008.6.26)		弁理士 藤島 洋一郎
		(74) 代理人	100109656
			弁理士 三反崎 泰司
		(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	東 秀人
			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】 リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法およびリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均組成が化1で表される複合酸化物粒子の少なくとも一部に、リチウム(Li)と、ニッケルおよびマンガンのうちの少なくとも一方の被覆元素とを含む酸化物の被覆層を形成したリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法であって、

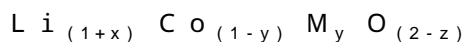
前記複合酸化物粒子の少なくとも一部に、コバルト(Co)を含む水酸化物の中間前駆層を形成する工程と、

中間前駆層を形成したのち、前記複合酸化物粒子の少なくとも一部に、被覆元素を含む水酸化物の被覆前駆層を形成する工程と、

被覆前駆層を形成したのち、加熱処理することにより前記被覆層を形成する工程とを含む、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

10

(化1)



(化1において、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)、タングステン(W)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、ニオブ(Nb)、カルシウム(Ca)およびストロンチウム(Sr)からなる群のうちの少なくとも1種であり、x、yおよびzは、それぞれ - 0.10 ≤ x ≤ 0.10、0 ≤ y < 0.50、- 0.10 ≤ z ≤ 0.20 の範囲内の値である。)

20

【請求項 2】

前記中間前駆層および前記被覆前駆層は、水素イオン指数 pH が 12 以上の水溶液中において形成する、請求項 1 記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 3】

前記中間前駆層は、前記複合酸化物粒子を分散させた水素イオン指数 pH が 12 以上の水溶液にコバルト化合物を添加することにより形成し、

前記被覆前駆層は、前記複合酸化物粒子を分散させた水素イオン指数 pH が 12 以上の水溶液に被覆元素の化合物を添加することにより形成する、請求項 2 記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 4】

前記水溶液に水酸化リチウムを添加する、請求項 2 記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 5】

前記中間前駆層におけるコバルトの量は、前記複合酸化物粒子の表面積 1 m^2 当たり $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 以上 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 以下とする、請求項 1 記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 6】

前記被覆層におけるニッケルとマンガンとの組成比は、ニッケル：マンガンのモル比で、100：0 から 30：70 の範囲内とする、請求項 1 記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 7】

前記被覆層は、更に、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、タンゲステン、ジルコニウム、イットリウム、ニオブ、カルシウムおよびストロンチウムからなる群のうち少なくとも 1 種を含む酸化物により形成する、請求項 1 記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 8】

前記被覆層の量は、前記複合酸化物粒子の 0.5 質量% 以上 50 質量% 以下とする、請求項 1 記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 9】

前記 リチウムイオン二次電池用正極活物質 の平均粒子径を $2.0 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下の範囲内とする、請求項 1 記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質 の製造方法。

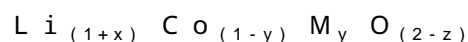
【請求項 10】

正極および負極と共に、電解質を備え、

前記正極は、平均組成が化 1 で表される複合酸化物粒子の少なくとも一部に、リチウム (Li) と、ニッケルおよびマンガンのうち少なくとも一方の被覆元素とを含む酸化物の被覆層を形成した正極活物質を含有し、

この正極活物質は、前記複合酸化物粒子の少なくとも一部に、コバルト (Co) を含む水酸化物の中間前駆層を形成したのち、被覆元素を含む水酸化物の被覆前駆層を形成し、加熱処理することにより得られたものである、リチウムイオン二次電池。

(化 1)



(化 1 において、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)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、ニオブ (Nb)、カルシウム (Ca) およびストロンチウム (Sr) からなる群のうち少なくとも 1 種であり、x、y および z は、それぞれ $-0.10 < x < 0.10$ 、 $0 < y < 0.50$ 、 $-0.10 < z < 0.20$ の範囲内の値である。)

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム(Li)とコバルト(Co)とを含む複合酸化物粒子に被覆層を形成するリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、およびそれにより得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ビデオカメラあるいはノート型パソコンなどのポータブル機器の普及に伴い、小型大容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在使用されている二次電池には、アルカリ電解液を用いたニッケル-カドミウム電池があるが、電池電圧が1.2Vと低く、エネルギー密度を向上させることが難しい。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、単位質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用いたいわゆるリチウム金属二次電池の開発が検討されてきた。しかし、リチウム金属二次電池では、充放電に伴い負極にリチウムが樹枝状に成長し、サイクル特性が低下したり、あるいはセパレータを突き破って内部短絡を生じてしまうなどの問題があった。そこで、コークスなどの炭素材料を負極に用い、アルカリ金属イオンを吸蔵および放出することにより充放電を繰り返す二次電池が開発され、充放電に伴う負極の劣化が改善された(例えば、特許文献1参照)。

10

【0003】

一方、正極活物質には、4V前後の電池電圧を得ることができるものとして、アルカリ金属を含む遷移金属カルコゲン化合物が知られている。中でも、コバルト酸リチウムあるいはニッケル酸リチウムなどの複合酸化物は高電位、安定性および長寿命という点から有望であり、特に、コバルト酸リチウムは高電位を示すことから、充電電圧を高くすることによりエネルギー密度を向上させることが期待される。

20

【0004】

ところが、充電電圧を高くすると正極近傍における酸化雰囲気が強くなり、電解質が酸化分解により劣化しやすくなる、または正極からコバルトが溶出しやすくなるという問題があった。その結果、充放電効率が低下し、サイクル特性が低下してしまい、充電電圧を高くすることが難しかった。

【0005】

なお、従来より、正極活物質の安定性を向上させる手段として、複合酸化物粒子の表面に被覆層を形成することが知られている。また、被覆層を形成する方法としては、複合酸化物粒子を水溶液中に分散させ、水素イオン指数pHを調節することにより複合酸化物粒子の表面に金属水酸化物を被着させたのち、加熱処理するものが知られている(例えば、特許文献2,3参照)。

30

【特許文献1】特開昭62-90863号公報

【特許文献2】特開平9-265985号公報

【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】

40

【0006】

しかしながら、複合酸化物粒子の表面にニッケルおよびマンガンのうちの少なくとも一方を含む水酸化物を被着させたのち加熱処理することにより被覆層を形成する場合、被覆層を均一に形成することが難しいという問題があった。よって、特性をより向上させるには更なる改善が求められていた。

【0007】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、被覆層の均一性を向上させることができるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、およびそれにより得られた正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

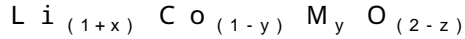
【課題を解決するための手段】

50

【0008】

本発明によるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、平均組成が化1で表される複合酸化物粒子の少なくとも一部に、リチウムと、ニッケルおよびマンガンのうちの少なくとも一方の被覆元素とを含む酸化物の被覆層を形成したリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造するものであって、複合酸化物粒子の少なくとも一部に、コバルトを含む水酸化物の中間前駆層を形成する工程と、中間前駆層を形成したのち、複合酸化物粒子の少なくとも一部に、被覆元素を含む水酸化物の被覆前駆層を形成する工程と、被覆前駆層を形成したのち、加熱処理することにより被覆層を形成する工程とを含むものである。

(化1)

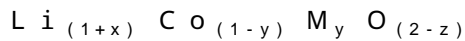


(化1において、Mはマグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、タングステン(W)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、ニオブ(Nb)、カルシウム(Ca)およびストロンチウム(Sr)からなる群のうちの少なくとも1種であり、x、yおよびzは、それぞれ $-0.10 < x < 0.10$ 、 $0 < y < 0.50$ 、 $-0.10 < z < 0.20$ の範囲内の値である。)

【0009】

本発明によるリチウムイオン二次電池は、正極および負極と共に、電解質を備えたものであって、正極は、平均組成が化1で表される複合酸化物粒子の少なくとも一部に、リチウムと、ニッケルおよびマンガンのうちの少なくとも一方の被覆元素とを含む酸化物の被覆層を形成した正極活物質を含有し、この正極活物質は、複合酸化物粒子の少なくとも一部に、コバルト(Co)を含む水酸化物の中間前駆層を形成したのち、被覆元素を含む水酸化物の被覆前駆層を形成し、加熱処理することにより得られたものである。

(化1)



(化1において、Mはマグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、タングステン、ジルコニウム、イットリウム、ニオブ、カルシウムおよびストロンチウムからなる群のうちの少なくとも1種であり、x、yおよびzは、それぞれ $-0.10 < x < 0.10$ 、 $0 < y < 0.50$ 、 $-0.10 < z < 0.20$ の範囲内の値である。)

【発明の効果】

【0010】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法によれば、複合酸化物粒子に、コバルトを含む水酸化物の中間前駆層を形成したのち、被覆元素を含む水酸化物の被覆前駆層を形成するようにしたので、被覆前駆層の均一性を高めることができ、被覆層の均一性を向上させることができる。

【0011】

また、本発明のリチウムイオン二次電池によれば、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法により得られた正極活物質を用いるようにしたので、充電電圧を高くしても高い化学的安定性を得ることができる。よって、高容量を得ることができると共に、充放電効率を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0013】

図1は本発明の一実施の形態に係る正極活物質の製造方法の工程を表すものである。この製造方法は、平均組成が化1で表される複合酸化物粒子の少なくとも一部に、コバルトを含む水酸化物の中間前駆層を形成したのち(ステップS110)、ニッケルおよびマン

10

20

30

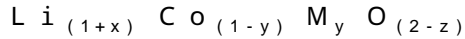
40

50

ガンのうちの少なくとも一方の被覆元素を含む水酸化物の被覆前駆層を形成し（ステップ S 1 2 0）、加熱処理することにより水酸化物を脱水して、リチウムと被覆元素とを含む酸化物の被覆層を形成する（ステップ S 1 3 0）ものである。このようにコバルトを含む水酸化物の中間前駆層を介して、被覆元素を含む水酸化物の被覆前駆層を形成することにより、被覆前駆層の均一性を向上させることができ、より均一な被覆層を形成することができるからである。

【 0 0 1 4 】

（化 1）



化 1 において、M はマグネシウム，アルミニウム，ホウ素，チタン，バナジウム，クロム，マンガン，鉄，ニッケル，銅，亜鉛，モリブデン，スズ，タンゲステン，ジルコニウム，イットリウム，ニオブ，カルシウムおよびストロンチウムからなる群のうちの少なくとも 1 種である。

10

【 0 0 1 5 】

x は - 0 . 1 0 \leq x \leq 0 . 1 0 の範囲内の値であり、- 0 . 0 8 \leq x \leq 0 . 0 8 の範囲内であればより好ましく、- 0 . 0 6 \leq x \leq 0 . 0 6 の範囲内であれば更に好ましい。これよりも小さいと放電容量が低下してしまい、これにより大きいと被覆層を形成する際にリチウムが拡散し、工程の制御が難しくなる場合があるからである。

【 0 0 1 6 】

y は 0 \leq y \leq 0 . 5 0 の範囲内の値であり、0 \leq y \leq 0 . 4 0 の範囲内であればより好ましく、0 \leq y \leq 0 . 3 0 の範囲内であれば更に好ましい。すなわち、化 1 における M は必須の構成元素ではない。コバルト酸リチウムは高容量を得ることができると共に、放電電位も高いので好ましく、また、M を含むようにすれば安定性を向上させることができるので好ましいが、M の量が多くなるとコバルト酸リチウムの特性が損なわれ、容量および放電電位が低下してしまうからである。

20

【 0 0 1 7 】

z は - 0 . 1 0 \leq z \leq 0 . 2 0 の範囲内の値であり、- 0 . 0 8 \leq z \leq 0 . 1 8 の範囲内であればより好ましく、- 0 . 0 6 \leq z \leq 0 . 1 6 の範囲内であれば更に好ましい。この範囲内において、放電容量をより高くすることができるからである。

【 0 0 1 8 】

中間前駆層におけるコバルトの量は、複合酸化物粒子の表面積 1 m^2 当たり $1 . 0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 以上 $1 . 0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 以下の範囲内とすることが好ましく、 $3 . 0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 以上 $5 . 0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 以下の範囲内、更には $1 . 0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 以上 $1 . 0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 以下の範囲内とすればより好ましい。この範囲内において被覆前駆層の均一性をより向上させることができるからである。

30

【 0 0 1 9 】

なお、中間前駆層および被覆前駆層は、例えば、水素イオン指数 pH が 1 2 以上の水溶液中において形成することが好ましい。水素イオン指数 pH が 1 2 以上の水溶液中において水酸化物を析出させることにより、水酸化物の析出速度を遅くすることができ、より緻密で均一な中間前駆層および被覆前駆層を形成することができるからである。

40

【 0 0 2 0 】

その際、複合酸化物粒子を水素イオン指数 pH が 1 2 以上の水溶液中に分散し、次いで、この水溶液に、コバルト化合物または被覆元素の化合物を添加してその水酸化物を析出させるようにしてもよく、また、コバルト化合物または被覆元素の化合物を溶解させた水溶液に複合酸化物粒子を分散し、次いで、この水溶液の水素イオン指数 pH を 1 2 以上に調節してその水酸化物を析出させるようにしてもよい。但し、複合酸化物粒子を水素イオン指数 pH 1 2 以上の水溶液中に分散したのちにコバルト化合物または被覆元素の化合物を添加するようにした方が好ましい。より緻密な前駆層を形成することができるからである。その場合、中間前駆層を形成したのち、複合酸化物粒子を水溶液から分離せずに分散させたまま、被覆元素の化合物を添加して被覆前駆層を形成するようにしてもよい。

50

【 0 0 2 1 】

コバルト化合物としては、例えば、水酸化コバルト、炭酸コバルト、硝酸コバルト、フッ化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト、過塩素酸コバルト、臭素酸コバルト、ヨウ素酸コバルト、酸化コバルト、過酸化コバルト、硫化コバルト、硫酸コバルト、硫酸水素コバルト、亜硝酸コバルト、リン酸コバルト、あるいはチオシアン酸コバルトなどの無機系化合物、または、シュウ酸コバルトあるいは酢酸コバルトなどの有機系化合物が挙げられる。コバルト化合物は、1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 2 2 】

被覆元素の化合物としては、ニッケル化合物であれば、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、あるいはチオシアン酸ニッケルなどの無機系化合物、または、シュウ酸ニッケルあるいは酢酸ニッケルなどの有機系化合物が挙げられる。

10

【 0 0 2 3 】

マンガン化合物であれば、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、ホスフィン酸マンガン、硫化マンガン、硫化水素マンガン、硫酸マンガン、硫酸水素マンガン、チオシアン酸マンガン、亜硝酸マンガン、リン酸マンガン、リン酸二水素マンガン、あるいは炭酸水素マンガンなどの無機系化合物、または、シュウ酸マンガンあるいは酢酸マンガンなどの有機系化合物が挙げられる。中でも、マンガン(II)の化合物が好ましい。水溶液に対する十分な溶解度を得ることができるからである。

20

【 0 0 2 4 】

被覆元素の化合物は、1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 2 5 】

水溶液の水素イオン指数pHは、例えばアルカリを添加することにより調節する。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、あるいは水酸化カリウムが挙げられ、1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。但し、水酸化リチウムを用いた方が好ましい。正極活物質の純度を向上させることができると共に、前駆層の被着性が優れ、前駆層を形成した複合酸化物粒子を水溶液から分離する際に水溶液の付着量を調節することにより、被覆層を形成する酸化物におけるリチウムの含有量を制御することができるからである。

30

【 0 0 2 6 】

水溶液の水素イオン指数pHはより高い方が好ましく、13以上、更には14以上とすればより好ましい。水素イオン指数pHを高くするほど均一な中間前駆層および被覆前駆層を形成することができるからである。また、中間前駆層および被覆前駆層を形成する際の水溶液の温度は、40以上とすることが好ましく、より好ましくは60以上、更に好ましくは80以上であり、100以上としてもよい。温度を高くした方がより均一な前駆層を形成することができるからである。

40

【 0 0 2 7 】

また、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、300から1000程度の温度で行うことが好ましい。この熱処理により複合酸化物粒子から被覆層にリチウムが拡散するが、必要に応じて、被覆層におけるリチウムの含有量を調節するために、被覆前駆層を形成したのち加熱処理を行う前に、例えば被覆前駆層にリチウム化合物を含浸させるようにしてもよい。この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、

50

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、あるいは炭酸水素リチウムなどの無機系化合物でも、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、あるいは酢酸リチウムなどの有機系化合物でもよい。

【0028】

なお、被覆層におけるニッケルとマンガンとの組成比は、ニッケル：マンガンのモル比で、100：0から30：70の範囲内とすることが好ましく、100：0から40：60の範囲内とすればより好ましい。マンガンの量が多くなると、被覆層におけるリチウムの吸蔵量が低下し、正極活物質の容量が低下してしまうからである。被覆層におけるニッケルとマンガンの組成比は、例えば、被覆前駆層を形成する際に水溶液におけるニッケルイオンとマンガンイオンとのモル比を調節することにより制御することができる。

10

【0029】

また、被覆層は、ニッケルまたはマンガンに加えて、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、タングステン、ジルコニウム、イットリウム、ニオブ、カルシウムおよびストロンチウムからなる群のうちの少なくとも1種を含む酸化物により形成するようにしてもよい。正極活物質の化学的安定性をより向上させることができると共に、リチウムイオンの拡散性を向上させることができるからである。被覆層の組成は、被覆前駆層を形成する際に水溶液にこれらの元素を含む化合物を溶解させることにより調節してもよく、また、被覆前駆層にはこれらの元素を添加せずに、加熱処理において複合酸化物粒子から拡散させることにより調節するようにしてもよい。この場合、被覆層におけるこれらの元素の含有量は、被覆層におけるニッケルとマンガンとこれらの元素の合計に対して、40mol%以下であることが好ましく、より好ましくは30mol%以下、更に好ましくは20mol%以下である。これらの元素の含有量が多くなると、被覆層におけるリチウムの吸蔵量が低下し、正極活物質の容量が低下してしまうからである。なお、これらの元素は酸化物に固溶していてもしていなくてもよい。

20

【0030】

被覆層の量は、複合酸化物粒子の0.5質量%以上50質量%以下の範囲内とすることが好ましく、より好ましくは1.0質量%以上40質量%以下、更に好ましくは2.0質量%以上35質量%以下の範囲内である。被覆層の量が多いと容量が低下し、少ないと安定性を十分に向上させることができないからである。被覆層の量は、被覆前駆層の量を調節することにより調節することができる。

30

【0031】

この正極活物質の平均粒子径は、2.0 μm 以上50 μm 以下の範囲内とすることが好ましい。2.0 μm 未満とすると、正極を作製する際にプレス工程において正極活物質が正極集電体から剥離しやすくなり、また、正極活物質の表面積が大きくなるので、導電剤あるいは結着剤などの添加量を増加させなければならず、単位質量当たりのエネルギー密度が小さくなってしまうからである。逆に、50 μm を超えると、正極活物質がセパレータを貫通し、短絡を引き起こしてしまう可能性が高くなるからである。この正極活物質の平均粒子径は、複合酸化物粒子の平均粒子径および被覆層の厚みを調節することにより制御することができる。また、被覆層を形成したのちに、必要に応じて、軽い粉碎あるいは分級により調整するようにしてもよい。なお、複合酸化物粒子は、必要に応じて、ボールミルあるいは擂潰機などにより二次粒子を解砕してから用いるようにしてもよい。

40

【0032】

このように本実施の形態に係る正極活物質の製造方法によれば、複合酸化物粒子に、コバルトを含む水酸化物の中間前駆層を形成したのち、被覆元素を含む水酸化物の被覆前駆層を形成するようにしたので、被覆前駆層の均一性を高めることができる。よって、被覆層の均一性を向上させることができ、正極活物質の化学的安定性をより向上させることができる。

50

【 0 0 3 3 】

特に、中間前駆層および被覆前駆層を、水素イオン指数 pH が 1 2 以上の水溶液中において形成するようにすれば、水酸化物の析出速度を遅くすることができ、より緻密で均一な中間前駆層および被覆前駆層を形成することができ、より緻密で均一な被覆層を形成することができる。

【 0 0 3 4 】

また、中間前駆層および被覆前駆層を形成する際には、複合酸化物粒子を分散させた水素イオン指数 pH 1 2 以上の水溶液に、コバルト化合物または被覆元素の化合物を添加するようにすれば、より緻密性および均一性を向上させることができる。

【 0 0 3 5 】

更に、中間前駆層におけるコバルトの量を、複合酸化物粒子の表面積 1 m^2 当たり $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 以上 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 以下とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【 0 0 3 6 】

このようにして製造された正極活物質は、例えば、次のようにして二次電池に用いられる。

【 0 0 3 7 】

(第 1 の二次電池)

図 2 は本実施の形態に係る製造方法により得られた正極活物質を用いた第 1 の二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、電極反応物質としてリチウムを用い、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 1 1 の内部に、一对の帯状の正極 2 1 と帯状の負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して巻回された巻回電極体 2 0 を有している。電池缶 1 1 の内部には、液状の電解質である電解液が注入されており、セパレータ 2 3 に含浸されている。電池缶 1 1 は、例えばニッケルのめっきがされた鉄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 1 の内部には、また、巻回電極体 2 0 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 1 2 , 1 3 がそれぞれ配置されている。

【 0 0 3 8 】

電池缶 1 1 の開放端部には、電池蓋 1 4 と、この電池蓋 1 4 の内側に設けられた安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient ; P T C 素子) 1 6 とが、ガスケット 1 7 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 1 の内部は密閉されている。電池蓋 1 4 は、例えば、電池缶 1 1 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 1 5 は、熱感抵抗素子 1 6 を介して電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 1 5 A が反転して電池蓋 1 4 と巻回電極体 2 0 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 1 6 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 1 7 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。

【 0 0 3 9 】

巻回電極体 2 0 は、例えば、センターピン 2 4 を中心に巻回されている。巻回電極体 2 0 の正極 2 1 にはアルミニウムなどよりなる正極リード 2 5 が接続されており、負極 2 2 にはニッケルなどよりなる負極リード 2 6 が接続されている。正極リード 2 5 は安全弁機構 1 5 に溶接されることにより電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、負極リード 2 6 は電池缶 1 1 に溶接され電氣的に接続されている。

【 0 0 4 0 】

図 3 は図 2 に示した巻回電極体 2 0 の一部を拡大して表すものである。正極 2 1 は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 2 1 A の片面のみに正極活物質層 2 1 B を設けるようにしてもよい。正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム箔、

10

20

30

40

50

ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 2 1 B は、例えば、本実施の形態に係る正極活物質の製造方法により製造した粒子状の正極活物質と、必要に応じて黒鉛などの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んで構成されている。また、更に他の 1 種または 2 種以上の正極活物質を含有していてもよい。

【 0 0 4 1 】

負極 2 2 は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体 2 2 A の両面に負極活物質層 2 2 B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体 2 2 A の片面のみに負極活物質層 2 2 B を設けるようにしてもよい。負極集電体 2 2 A は、例えば、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

10

【 0 0 4 2 】

負極活物質層 2 2 B は、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んで構成されており、必要に応じて正極活物質層 2 1 B と同様の結着剤を含んで構成されている。

【 0 0 4 3 】

なお、この二次電池では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量が、正極 2 1 の充電容量よりも大きくなっており、充電の途中において負極 2 2 にリチウム金属が析出しないようになっている。

【 0 0 4 4 】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、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などの炭素材料が挙げられる。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。これら炭素材料は、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好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性が得られるので好ましい。更にまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

20

30

【 0 0 4 5 】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、また、リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素のうち少なくとも 1 種を構成元素として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。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。この負極材料は金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの 1 種または 2 種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本発明において、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を含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。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の 2 種以上が共存するものがある。

40

【 0 0 4 6 】

この負極材料を構成する金属元素あるいは半金属元素としては、マグネシウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム（G a）、インジウム（I n）、ケイ素（S i）、ゲルマニウム（G e）、スズ、鉛（P b）、ビスマス（B i）、カドミウム（C d）、銀（A g）、亜鉛、ハフニウム（H f）、ジルコニウム、イットリウム、パラジウム（P d）あるいは白金（P t）が挙げられる。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。

50

【0047】

中でも、この負極材料としては、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を構成元素として含むものが好ましく、特に好ましいのはケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素およびスズは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

【0048】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、更に、他の金属化合物あるいは高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化チタンあるいは酸化スズなどの酸化物、硫化ニッケルあるいは硫化モリブデンなどの硫化物、または窒化リチウムなどの窒化物が挙げられ、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などが挙げられる。

10

【0049】

セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。

【0050】

電解液は、例えば有機溶媒などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -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、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、あるいはプロピオン酸エステルが挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

20

【0051】

電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、ジフルオロ[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、あるいは LiBr などが挙げられる。

30

【0052】

なお、この二次電池の完全充電時における開回路電圧(すなわち電池電圧)は4.20Vでもよいが、4.20Vよりも高く4.25V以上4.80V以下の範囲内になるように設計されていることが好ましい。電池電圧を高くすることによりエネルギー密度を大きくすることができると共に、本実施の形態によれば、正極活物質の化学的安定性が向上されているので、電池電圧を高くしても優れたサイクル特性を得ることができるからである。その場合、電池電圧を4.20Vとする場合よりも、同じ正極活物質でも単位質量当たりのリチウムの放出量が多くなるので、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整される。

40

【0053】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0054】

まず、例えば、正極集電体21Aに正極活物質層21Bを形成し正極21を作製する。正極活物質層21Bは、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たのち、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとし、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し溶

50

剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより形成する。

【0055】

また、例えば、負極集電体22Aに負極活物質層22Bを形成し負極22を作製する。負極活物質層22Bは、例えば、気相法、液相法、焼成法、または塗布のいずれ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。塗布の場合には、正極21と同様にして形成することができる。

10

【0056】

続いて、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付け。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12, 13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14, 安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスカート17を介してかしめることにより固定する。これにより、図2, 3に示した二次電池が形成される。

20

【0057】

この二次電池では、充電を行うと、正極活物質層21Bからリチウムイオンが放出され、電解液を介して、負極活物質層22Bに含まれるリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵される。次いで、放電を行うと、負極活物質層22B中のリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極活物質層21Bに吸蔵される。本実施の形態では、上述した製造方法により得られた正極活物質を用いているので、正極21の化学的安定性が高くなっており、完全充電時における開回路電圧を高くしても、正極21および電解液の劣化反応が抑制される。

30

【0058】

(第2の二次電池)

図4は本実施の形態に係る製造方法により得られた正極活物質を用いた第2の二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、正極リード31および負極リード32が取り付けられた巻回電極体30をフィルム状の外装部材40の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

【0059】

正極リード31および負極リード32は、それぞれ、外装部材40の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード31および負極リード32は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

40

【0060】

外装部材40は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材40は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体30とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム41が挿入されている。密着フィルム41は、正極リード31および負極リード32に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリ

50

エチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【0061】

なお、外装部材40は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0062】

図5は図4に示した巻回電極体30のI-I線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体30は、正極33と負極34とをセパレータ35および電解質層36を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ37により保護されている。

【0063】

正極33は、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bが設けられた構造を有しており、負極34は、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bが設けられた構造を有している。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34A、負極活物質層34Bおよびセパレータ35の構成は、それぞれ上述した正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23と同様である。

【0064】

電解質層36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。ゲル状の電解質層36は高いイオン伝導率を得ることができると共に、漏液を防止することができるので好ましい。電解液の構成は、第1の二次電池と同様である。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が挙げられる。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。

【0065】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0066】

まず、正極33および負極34を第1の二次電池と同様にして製造したのち、正極33および負極34のそれぞれに、電解液と、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電解質層36を形成する。そののち、正極集電体33Aに正極リード31を取り付けると共に、負極集電体34Aに負極リード32を取り付ける。次いで、電解質層36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ37を接着して巻回電極体30を形成する。最後に、例えば、外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込み、外装部材40の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間には密着フィルム41を挿入する。これにより、図4、5に示した二次電池が完成する。

【0067】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極33および負極34を作製し、正極33および負極34に正極リード31および負極リード32を取り付けたのち、正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ37を接着して、巻回電極体30の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材40に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材40の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を外装部材40の内部に注入し、外装部材40の開口部を密封する。そののち、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層36を形成

10

20

30

40

50

し、図4, 5に示した二次電池を組み立てる。

【0068】

この二次電池は、第1の二次電池と同様に作用する。

【0069】

このように本実施の形態によれば、上述した製造方法により得られた正極活物質を用いるようにしたので、充電電圧を高くしても高い化学的安定性を得ることができる。よって、高容量を得ることができると共に、充放電効率を向上させることができる。

【実施例】

【0070】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

10

【0071】

実施例1~4およびこれに対する比較例1~5として正極活物質を次のようにして作製した。

【0072】

(実施例1)

まず、平均組成が $Li_{1.03}Co_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_{2.02}$ 、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が $13\mu m$ 、比表面積が $0.8m^2/g$ の複合酸化物粒子20質量部を、80の純水300質量部に1時間攪拌して分散させた。次いで、この分散溶液に、市販試薬の硝酸コバルト ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) を0.36質量部添加したのち、2規定の水酸化リチウム水溶液を30分間かけて水素イオン指数pHが12になるまで添加し、複合酸化物粒子の表面にコバルトを含む水酸化物の中間前駆層を析出させた(ステップS110; 図1参照)。続いて、この分散溶液を濾過洗浄した。

20

【0073】

そののち、中間前駆層を形成した複合酸化物粒子を、再び、80の純水300質量部に1時間攪拌して分散させた。次いで、この分散溶液に、市販試薬の硝酸ニッケル ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 1.60質量部と、市販試薬の硝酸マンガン ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 1.65質量部とを添加したのち、2規定の水酸化リチウム水溶液を30分間かけて水素イオン指数pHが13になるまで添加し、更に、80で3時間攪拌分散を続けてニッケルとマンガンとを含む水酸化物の被覆前駆層を析出させた(ステップS120; 図1参照)。続いて、この分散溶液を放冷したのち、濾過洗浄し、120で乾燥させた。これにより得られた中間前駆層および被覆前駆層を形成した複合酸化物粒子について金属元素のモル比を分析したところ、 $Li:Co:Ni:Mn:Al:Mg = 1.00:0.94:0.02:0.02:0.01:0.01$ であった。

30

【0074】

そののち、この被覆前駆層を形成した複合酸化物粒子10質量部に対して、リチウム量を調節するために2規定の水酸化リチウム水溶液2質量部を含浸させ、均一に混合乾燥させた。続いて、これを、電気炉を用いて $5/min$ の速度で昇温し、950で5時間保持したのち、 $7/min$ の速度で150まで冷却することにより被覆層を形成し、正極活物質を得た(ステップS130; 図1参照)。

【0075】

(実施例2)

実施例1と同一ロットの複合酸化物粒子20質量部を、80、2規定(水素イオン指数pH14.3)の水酸化リチウム水溶液300質量部に1時間攪拌して分散させた。次いで、市販試薬の硝酸コバルト ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 0.36質量部に純水を加えて2質量部とした水溶液を、複合酸化物粒子を分散させた水酸化リチウム水溶液に10分かけて添加したのち、80で1時間攪拌し、コバルトを含む水酸化物の中間前駆層を析出させた(ステップS110; 図1参照)。硝酸コバルトの水溶液を添加した後の水酸化リチウム水溶液の水素イオン指数pHは14.2である。

40

【0076】

続いて、この分散溶液に、市販試薬の硝酸ニッケル1.60質量部と、市販試薬の硝酸

50

マンガン 1.65 質量部とに純水を加えて 10 質量部とした水溶液を、30 分かけて添加したのち、80 で 3 時間攪拌し、ニッケルとマンガンとを含む水酸化物の被覆前駆層を析出させた（ステップ S 1 2 0；図 1 参照）。硝酸ニッケルおよび硝酸マンガンの水溶液を添加した後の水酸化リチウム水溶液の水素イオン指数 pH は 14.2 である。そののち、この分散溶液を放冷し、濾過洗浄して、120 で乾燥させた。これにより得られた中間前駆層および被覆前駆層を形成した複合酸化物粒子について金属元素のモル比を分析したところ、Li : Co : Ni : Mn : Al : Mg = 1.04 : 0.94 : 0.02 : 0.02 : 0.01 : 0.01 であった。次いで、この被覆前駆層を形成した複合酸化物粒子を、実施例 1 と同一の条件で熱処理することにより被覆層を形成し、正極活物質を得た（ステップ S 1 3 0；図 1 参照）。

10

【0077】

(実施例 3)

硝酸コバルトの添加量を 0.24 質量部、硝酸ニッケルの添加量を 3.20 質量部、硝酸マンガンの添加量を 3.30 質量部とすると共に、硝酸ニッケルおよび硝酸マンガンを添加する際には、これらに純水を加えて 20 質量部とした水溶液を 1 時間かけて添加したことを除き、他は実施例 2 と同一の条件で正極活物質を作製した。なお、硝酸ニッケルおよび硝酸マンガンの水溶液を添加した後の水酸化リチウム水溶液の水素イオン指数 pH は 14.2 である。また、中間前駆層および被覆前駆層を形成した複合酸化物粒子について金属元素のモル比を分析したところ、Li : Co : Ni : Mn : Al : Mg = 1.03 : 0.88 : 0.05 : 0.05 : 0.01 : 0.01 であった。

20

【0078】

(実施例 4)

硝酸ニッケルおよび硝酸マンガんに、市販試薬の硝酸アルミニウム ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 0.86 質量部を加え、更に、純水を加えて 20 質量部とした水溶液を添加して被覆前駆層を形成したことを除き、他は実施例 3 と同一の条件で正極活物質を作製した。中間前駆層および被覆前駆層を形成した複合酸化物粒子について金属元素のモル比を分析したところ、Li : Co : Ni : Mn : Al : Mg = 1.03 : 0.88 : 0.05 : 0.05 : 0.02 : 0.01 であった。

【0079】

(比較例 1)

実施例 1 ~ 4 と同一ロットの複合酸化物粒子を、そのまま正極活物質とした。

30

【0080】

(比較例 2 ~ 5)

中間前駆層を形成しなかったことを除き、比較例 2 は実施例 1 と同様に、比較例 3 は実施例 2 と同様に、比較例 4 は実施例 3 と同様に、比較例 5 は実施例 4 と同様に、正極活物質をそれぞれ作製した。

【0081】

作製した実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 5 の正極活物質を用い、図 2, 3 に示した二次電池を作製した。まず、作製した正極活物質粉末 86 質量%と、導電剤としてグラファイト 10 質量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 4 質量%とを混合し、溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させたのち、厚み 20 μm の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 21 A の両面に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層 21 B を形成し正極 21 を作製した。次いで、正極集電体 21 A にアルミニウム製の正極リード 25 を取り付け付けた。

40

【0082】

また、負極活物質として人造黒鉛粉末 90 質量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 10 質量%とを混合し、溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させたのち、厚み 10 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体 22 A の両面に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層 22 B を形成し負極 22 を作製した。次いで、負極集電体 22 A にニッケル製の負極リード 26 を取り付け付けた。その際、正極活物質と負極活物質の量を調節し、完

50

全充電時における開回路電圧が4.40Vであり、負極22の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるように設計した。

【0083】

次いで、作製した正極21と負極22とを、多孔性ポリオレフィンフィルムよりなるセパレータ23を介して多数回巻回し、巻回電極体20を作製した。続いて、巻回電極体20を一对の絶縁板12, 13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、電池缶11の内部に収納した。そのうち、電池缶11の内部に電解液を注入し、ガスケット17を介して電池缶11をかしめることにより、安全弁機構15、熱感抵抗素子16および電池蓋14を固定し、外径18mm、高さ65mmの円筒型二次電池を得た。電解液には、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとを1:1の体積比で混合した溶媒に、電解質塩としてLiPF₆を1.0mol/lとなるように溶解させたものを用いた。

10

【0084】

作製した二次電池について、45で充放電を行い、1サイクル目の放電容量を初期容量として求めると共に、1サイクル目に対する200サイクル目の放電容量維持率を調べた。充電は、1000mAの定電流で電池電圧が4.40Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.40Vの定電圧で充電時間の合計が2.5時間となるまで定電圧充電を行い、放電は、800mAの定電流で電池電圧が2.75Vに達するまで定電流放電を行った。得られた結果を表1に示す。

【0085】

20

【表1】

	中間前駆層 形成工程		被覆前駆層 形成工程		前駆層形成後 の金属元素比 Li:Co:Ni:Mn:Al:Mg	初期容量 (mAh)	放電容量 維持率 (%)
	pH	pH 調整時	pH	pH 調整時			
実施例1	12	Co 添加前	13	Ni,Mn 添加前	1.00:0.94:0.02:0.02:0.01:0.01	2440	82
実施例2	14.2	Co 添加後	14.2	Ni,Mn 添加後	1.04:0.94:0.02:0.02:0.01:0.01	2450	87
実施例3				Ni,Mn,Al 添加後	1.03:0.88:0.05:0.05:0.01:0.01	2420	88
実施例4				Ni,Mn,Al 添加後	1.03:0.88:0.05:0.05:0.02:0.01	2410	90
比較例1	—	—	—	—	—	2200	35
比較例2	—	—	13	Ni,Mn 添加前	1.00:0.94:0.02:0.02:0.01:0.01	2440	81
比較例3	—	—	14.2	Ni,Mn 添加後	1.04:0.94:0.02:0.02:0.01:0.01	2460	86
比較例4	—	—		Ni,Mn,Al 添加後	1.03:0.88:0.05:0.05:0.01:0.01	2420	87
比較例5	—	—		Ni,Mn,Al 添加後	1.03:0.88:0.05:0.05:0.02:0.01	2400	89

30

40

【0086】

表1に示したように、実施例1~4によれば、被覆層を形成していない比較例1に比べて初期容量および放電容量維持率を大幅に向上させることができた。また、中間前駆層を形成していない比較例2~5よりも、放電容量維持率をより向上させることができた。すなわち、コバルトを含む水酸化物の中間前駆層を形成するようにすれば、被覆層の均一性を向上させることができ、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0087】

50

また、実施例 1 と実施例 2 とを比較すれば分かるように、中間前駆層および被覆前駆層を形成する際に、コバルト化合物または被覆元素の化合物を溶解させた水溶液に複合酸化物粒子を分散させたのち水素イオン指数 pH を調節した実施例 1 よりも、水素イオン指数 pH を調節した水溶液に複合酸化物粒子を分散し、コバルト化合物または被覆元素の化合物を添加した実施例 2 の方が、初期容量および放電容量維持率について共に高い値が得られた。すなわち、水素イオン指数 pH が 12 以上の水溶液に複合酸化物粒子を分散させたのち、コバルト化合物または被覆元素の化合物を添加するようにすれば、被覆層の均一性をより向上させることができることが分かった。

【0088】

更に、実施例 2 と実施例 3 とを比較すれば分かるように、被覆層の量を多くした実施例 3 の方が、初期容量は低下したものの放電容量維持率は向上させることができた。加えて、実施例 3 と実施例 4 とを比較すれば分かるように、リチウム、ニッケルおよびマグネシウムに加えてアルミニウムを含む酸化物により被覆層を形成した実施例 4 の方が、初期容量は低下したものの放電容量維持率は向上させることができた。すなわち、被覆層の量を多くした方が、または、被覆層を更にアルミニウムなどの他の元素を含む酸化物により形成するようにした方が、正極活物質の化学的安定性をより向上させることができることが分かった。

【0089】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態または実施例では、液状の電解質である電解液、または電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子電解質、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、熔融塩電解質、またはこれらを混合したものが挙げられる。

【0090】

また、上記実施の形態および実施例では、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池について説明したが、本発明は、負極活物質にリチウム金属を用い、負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池、または、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量を正極の充電容量よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるようにした二次電池についても同様に適用することができる。

【0091】

更に、上記実施の形態および実施例では、巻回構造を有する二次電池について説明したが、本発明は、正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型あるいは角型などの他の形状を有する二次電池についても適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る正極活物質の製造方法を表す流れ図である。

【図 2】本発明の一実施の形態に係る正極活物質を用いた第 1 の二次電池の構成を表す断面図である。

【図 3】図 2 に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 4】本発明の一実施の形態に係る正極活物質を用いた第 2 の二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図 5】図 4 で示した巻回電極体の I - I 線に沿った断面図である。

10

20

30

40

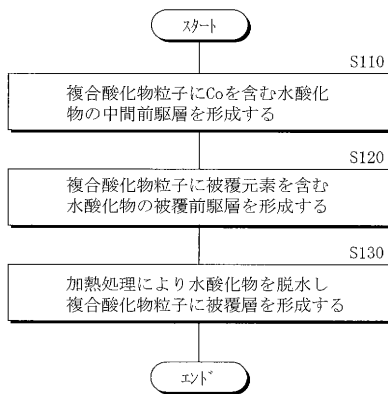
50

【符号の説明】

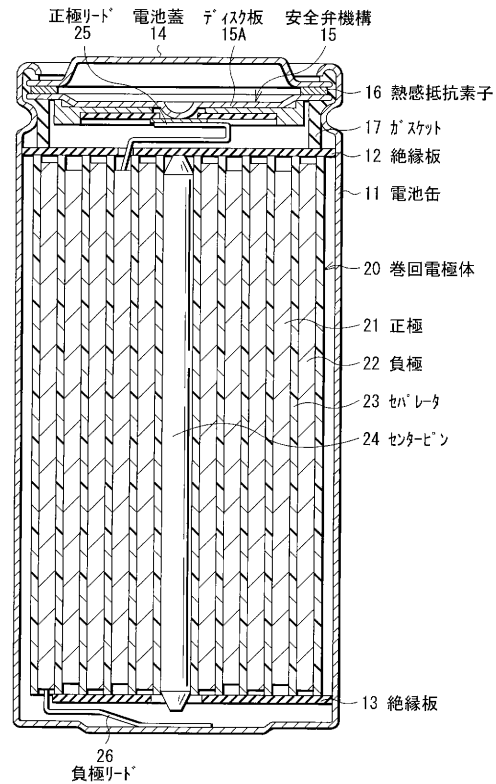
【0093】

11...電池缶、12, 13...絶縁板、14...電池蓋、15...安全弁機構、15A...ディスク板、16...熱感抵抗素子、17...ガスケット、20, 30...巻回電極体、21, 33...正極、21A, 33A...正極集電体、21B, 33B...正極活物質層、22, 34...負極、22A, 34A...負極集電体、22B, 34B...負極活物質層、23, 35...セパレータ、24...センターピン、25, 31...正極リード、26, 32...負極リード、36...電解質層、37...保護テープ、40...外装部材、41...密着フィルム。

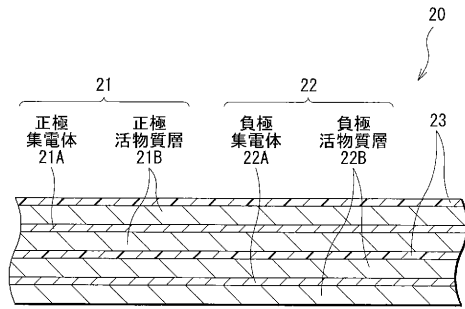
【図1】



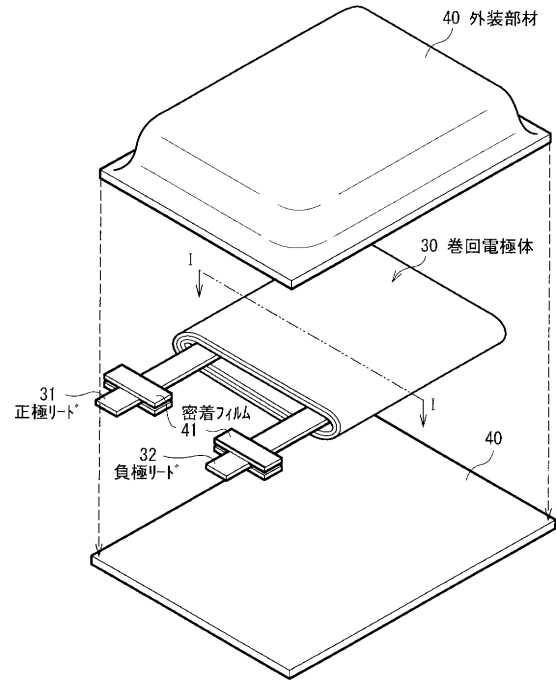
【図2】



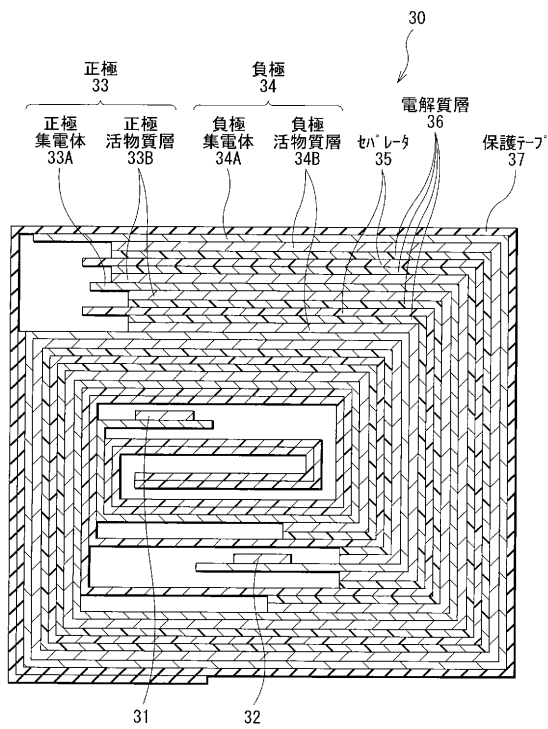
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 李 国 華
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 細谷 洋介
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
- (72)発明者 相馬 正典
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 荻須 謙二
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 瀧 恭子

- (56)参考文献 特表2006-503789(JP,A)
特開平07-235292(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62、10/00、10/05 - 10/0587、10/36 -
10/39