

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-33902

(P2016-33902A)

(43) 公開日 平成28年3月10日 (2016.3.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	4 G O 4 8
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 H O 5 O
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
CO 1 G 51/00 (2006.01)	HO 1 M 4/36 D	
CO 1 G 53/00 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 47 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-157040 (P2014-157040)
 (22) 出願日 平成26年7月31日 (2014.7.31)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. Z I G B E E

(71) 出願人 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100082762
 弁理士 杉浦 正知
 (74) 代理人 100123973
 弁理士 杉浦 拓真
 (72) 発明者 柳原 明日輝
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社
 内
 (72) 発明者 中里 慎吾
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社
 内

最終頁に続く

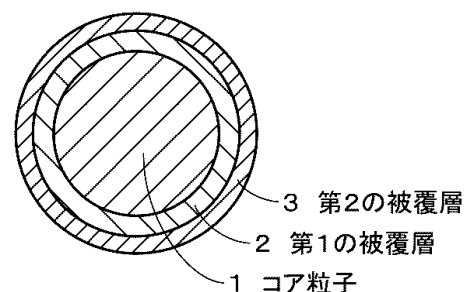
(54) 【発明の名称】 正極活物質、正極および電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性に優れた正極活物質を提供する。

【解決手段】 正極活物質は、リチウム複合酸化物を含む粒子と、粒子の表面に設けられ、リチウム複合酸化物を含む第1の層と、第1の層の表面に設けられた第2の層とを備える。粒子に含まれるリチウム複合酸化物と第1の層に含まれるリチウム複合酸化物とは同組成またはほぼ同組成である。第2の層は、酸化物またはフッ化物を含んでいる。第1の層に含まれるリチウム複合酸化物は、粒子に含まれるリチウム複合酸化物よりも結晶性が低い。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム複合酸化物を含む粒子と、
 上記粒子の表面に設けられ、リチウム複合酸化物を含む第 1 の層と、
 上記第 1 の層の表面に設けられた第 2 の層と
 を備え、
 上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物と上記第 1 の層に含まれる上記リチウム複
 合酸化物とは同組成またはほぼ同組成であり、
 上記第 2 の層は、酸化物またはフッ化物を含んでおり、
 上記第 1 の層に含まれる上記リチウム複合酸化物は、上記粒子に含まれる上記リチウム
 複合酸化物よりも結晶性が低い正極活物質。 10

【請求項 2】

ラマンスペクトルにおいて、 550 cm^{-1} 以上 650 cm^{-1} 以下の範囲にあるピークの
 強度 A と 450 cm^{-1} 以上 500 cm^{-1} 以下の範囲にあるピークの強度 E のピーク強度比
 E/A が以下の式 (1) で表される関係を満たす請求項 1 に記載の正極活物質。
 $0.1 \leq E/A \leq 0.35 \quad \dots (1)$

【請求項 3】

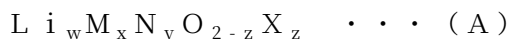
上記第 2 の層に含まれる上記酸化物および上記フッ化物は、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、La、W、Bi、P および B のうちの少なくとも 1
 種を含む請求項 1 に記載の正極活物質。 20

【請求項 4】

上記第 2 の層に含まれる上記酸化物は、リチウム複合酸化物である請求項 3 に記載の正
 極活物質。

【請求項 5】

上記第 2 の層に含まれる上記リチウム複合酸化物の平均組成は、以下の式 (A) で表さ
 れる請求項 4 に記載の正極活物質。



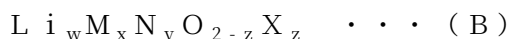
(但し、w は $0.8 < w < 1.2$ 、 $x+y$ は $0.9 < x+y < 1.1$ 、y は $0 \leq y < 0.1$ 、z は $0 \leq z < 0.05$ である。M は Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mn
 および Cu のうちの少なくとも 1 種である。N は Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、La、W および Bi のうちの少なくとも
 1 種である。X は F、Cl および S のうちの少なくとも 1 種である。) 30

【請求項 6】

上記粒子、上記第 1 の層および上記第 2 の層の総量に対する上記第 2 の層の量の割合は
 、 $0.1\text{ mol}\%$ 以上 $10\text{ mol}\%$ 以下である請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 7】

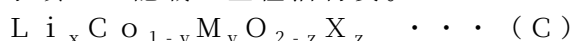
上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物の平均組成は、以下の式 (B) で表される
 請求項 1 に記載の正極活物質。



(但し、w は $0.8 < w < 1.2$ 、 $x+y$ は $0.9 < x+y < 1.1$ 、y は $0 \leq y < 0.1$ 、z は $0 \leq z < 0.05$ である。M は Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mn
 および Cu のうちの少なくとも 1 種である。N は Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、La、W および Bi のうちの少なくとも
 1 種である。X は F、Cl および S のうちの少なくとも 1 種である。) 40

【請求項 8】

上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物の平均組成は、以下の式 (C) で表される
 請求項 1 に記載の正極活物質。



(但し、x は $0.8 < x < 1.2$ 、y は $0 \leq y < 0.15$ 、z は $0 \leq z < 0.05$ である) 50

。MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Mn、Cu、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、LaおよびWのうちの少なくとも1種である。XはF、ClおよびSのうちの少なくとも1種である。)

【請求項9】

リチウム複合酸化物を含む粒子と、
上記粒子の表面に設けられ、リチウム複合酸化物を含む第1の層と、
上記第1の層の表面に設けられた第2の層と
を備える正極活物質を含み、
上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物と上記第1の層に含まれる上記リチウム複合酸化物とは同組成またはほぼ同組成であり、
上記第2の層は、酸化物またはフッ化物を含んでおり、
上記第1の層に含まれる上記リチウム複合酸化物は、上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物よりも結晶性が低い正極。

10

【請求項10】

正極活物質を含む正極と、負極と、電解質とを備え、
上記正極活物質は、
リチウム複合酸化物を含む粒子と、
上記粒子の表面に設けられ、リチウム複合酸化物を含む第1の層と、
上記第1の層の表面に設けられた第2の層と
を備え、
上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物と上記第1の層に含まれる上記リチウム複合酸化物とは同組成またはほぼ同組成であり、
上記第2の層は、酸化物またはフッ化物を含んでおり、
上記第1の層に含まれる上記リチウム複合酸化物は、上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物よりも結晶性が低い電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、正極活物質、それを備える正極および電池に関する。詳しくは、リチウム複合酸化物を含む正極活物質に関する。

30

【背景技術】

【0002】

コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムなどの $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する正極活物質は、充電電圧をあげることで充放電可能な容量を増やすことができる。しかしながら、高充電電圧領域で電池を使用した場合、局所的により高電位な状態となり、意図しない正極活物質のLi挿入脱離反応が生じる。

【0003】

非特許文献1によると、高電位で充放電を行った場合、結晶相転移を伴うLi挿入脱離を使用することとなる。上記相転移を伴うLi挿入脱離反応は可逆的な反応が難しく不安定であり、局所的な電位分布によって正極の一部が高電位にさらされた場合、容量劣化の原因となる。

40

【0004】

特許文献1では、正極活物質をアモルファス LiCoO_2 とすることで、サイクル特性を向上させる技術が公開されている。しかしながら、この方法では、結晶相転移に由来するLi挿入脱離が利用できず、容量が著しく低下する。また高電位での副反応も多く、とくにCoなどの金属の溶出が多い。

【0005】

特許文献2、3では、粉末本体の表面の少なくとも一部にアモルファスのリチウム遷移金属酸化物を被覆することで、正極粉末間のリチウムイオンの移動抵抗を低減しサイクル特性を向上させる技術が公開されている。しかしながら、この方法では、リチウムイオン

50

の移動抵抗を低減することはできるが、結晶相転移の可逆性を担保することはできないため、高電位で用いた場合、容量が劣化する。また高電位での副反応も多く、とくにCoなどの金属の溶出が多い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平05-021066号公報

【0007】

【特許文献2】特開2010-177042号公報

【0008】

【特許文献3】特表2005-524204号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Journal of The Electrochemical Society, 149 (12) A1604-A1609 (2002)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本技術の目的は、高容量かつサイクル特性に優れた正極活物質、それを備える正極および電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上述の課題を解決するために、第1の技術は、

リチウム複合酸化物を含む粒子と、

粒子の表面に設けられ、リチウム複合酸化物を含む第1の層と、

第1の層の表面に設けられた第2の層と

を備え、

粒子に含まれるリチウム複合酸化物と第1の層に含まれるリチウム複合酸化物とは同組成またはほぼ同組成であり、

第2の層は、酸化物またはフッ化物を含んでおり、

第1の層に含まれるリチウム複合酸化物は、粒子に含まれるリチウム複合酸化物よりも結晶性が低い正極活物質である。

【0012】

第2の技術は、

リチウム複合酸化物を含む粒子と、

粒子の表面に設けられ、リチウム複合酸化物を含む第1の層と、

第1の層の表面に設けられた第2の層と

を備える正極活物質を含み、

粒子に含まれるリチウム複合酸化物と第1の層に含まれるリチウム複合酸化物とは同組成またはほぼ同組成であり、

第2の層は、酸化物またはフッ化物を含んでおり、

第1の層に含まれるリチウム複合酸化物は、粒子に含まれるリチウム複合酸化物よりも結晶性が低い正極である。

【0013】

第3の技術は、

正極活物質を含む正極と、負極と、電解質とを備え、

正極活物質は、

リチウム複合酸化物を含む粒子と、

粒子の表面に設けられ、リチウム複合酸化物を含む第1の層と、

第1の層の表面に設けられた第2の層と

を備え、

粒子に含まれるリチウム複合酸化物と第 1 の層に含まれるリチウム複合酸化物とは同組成またはほぼ同組成であり、

第 2 の層は、酸化物またはフッ化物を含んでおり、

第 1 の層に含まれるリチウム複合酸化物は、粒子に含まれるリチウム複合酸化物よりも結晶性が低い電池である。

【発明の効果】

【0014】

以上説明したように、本技術によれば、高容量かつ優れたサイクル特性を実現することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】図 1 は、本技術の第 1 の実施形態に係る正極活物質の一構成例を示す模式図である。

【図 2】図 2 A は、本技術の第 1 の実施形態の第 1 の変形例に係る正極活物質の一構成例を示す模式図である。図 2 A は、本技術の第 1 の実施形態の第 2 の変形例に係る正極活物質の一構成例を示す模式図である。

【図 3】本技術の第 1 の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

【図 4】図 3 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

20

【図 5】本技術の第 2 の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。

【図 6】図 5 の V I - V I 線に沿った巻回電極体の断面図である。

【図 7】本技術の第 4 の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。

【図 8】図 7 に示した電池素子の外観の一例を示す斜視図である。

【図 9】図 7 に示した電池素子の一構成例を示す断面図である。

【図 10】正極の一構成例を示す平面図である。

【図 11】負極の一構成例を示す平面図である。

【図 12】セパレータの一構成例を示す平面図である。

30

【図 13】本技術の第 4 の実施形態の変形例に係る非水電解質二次電池に用いられる電池素子の一構成例を示す断面図である。

【図 14】本技術の第 5 の実施形態に係る電池パックおよび電子機器の一構成例を示すブロック図である。

【図 15】本技術の第 6 の実施形態に係る蓄電システムの一構成例を示す概略図である。

【図 16】本技術の第 7 の実施形態に係る電動車両の一構成を示す概略図である。

【図 17】実施例 4 4、比較例 3 の正極活物質のラマンスペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本技術の実施形態について以下の順序で説明する。

40

- 1 第 1 の実施形態（正極活物質の例）
- 2 第 2 の実施形態（円筒型電池の例）
- 3 第 3 の実施形態（扁平型電池の例）
- 4 第 4 の実施形態（スタック型電池の例）
- 5 第 5 の実施形態（電池パックおよび電子機器の例）
- 6 第 6 の実施形態（蓄電システムの例）
- 7 第 7 の実施形態（電動車両の例）

【0017】

< 1 第 1 の実施形態 >

[正極活物質の構成]

50

第1の実施形態に係る正極活物質は、2層被覆型の複合粒子の粉末を含んでいる。正極活物質は、必要に応じて、2層被覆型の複合粒子の粉末に加えて、それ以外の粒子の粉末をさらに含んでもよい。図1に示すように、2層被覆型の複合粒子は、コア粒子1と、コア粒子1の表面に設けられた第1の被覆層2と、第1の被覆層2の表面に設けられた第2の被覆層3とを備える。

【0018】

(コア粒子)

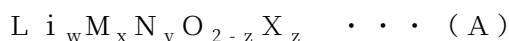
コア粒子1は、例えば、球状、楕円体状、針状、板状、鱗片状、チューブ状、ワイヤー状、棒状（ロッド状）、不定形状などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、2種以上の形状の粒子を組み合わせて用いてもよい。ここで、球状には、真球状のみならず、真球状がやや扁平または歪んだ形状、真球状の表面に凹凸が形成された形状、またはこれらの形状が組み合わされた形状なども含まれる。楕円体状には、厳密な楕円体状のみならず、厳密な楕円体状がやや扁平または歪んだ形状、厳密な楕円体状の表面に凹凸が形成された形状、またはこれらの形状が組み合わされた形状なども含まれる。

【0019】

コア粒子1は、リチウム複合酸化物を含んでいる。リチウム複合酸化物は、結晶性が高いことが好ましい。このような状態の複合酸化物は、例えば、結晶質、または結晶質と非晶質との混合体である。ここで、結晶質には、単結晶のみならず、多数の結晶粒が集合した多結晶も含むものとする。リチウム複合酸化物は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料である。このような正極材料としては、エネルギー密度を高くする観点から、リチウムと1種または2種以上の遷移金属元素と酸素（O）とを含むリチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。このようなリチウム遷移金属複合酸化物としては、結晶相転移に由来するLi挿入脱離反応を利用するものが好ましい。サイクル特性を改善する効果の発現が特に顕著に現れるからである。Li挿入脱離反応を利用するリチウム遷移金属複合酸化物としては、層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、オリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物などを用いることができる。それらのリチウム遷移金属複合酸化物うちでも、層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物を用いることが特に好ましい。充電電圧をあげることで充放電可能な容量を増やすことができるからである。

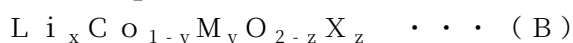
【0020】

層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物としては、例えば、以下の式（A）または式（B）で平均組成が表されるものが用いられる。



（但し、wは0.8 < w < 1.2、x + yは0.9 < x + y < 1.1、yは0 ≤ y < 0.1、zは0 ≤ z < 0.05である。MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、MnおよびCuのうちの少なくとも1種である。NはNa、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、La、WおよびBiのうちの少なくとも1種である。XはF、ClおよびSのうちの少なくとも1種である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、wの値は完全放電状態における値を表している。）

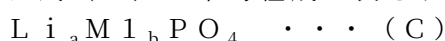
【0021】



（但し、xは0.8 < x < 1.2、yは0 ≤ y < 0.15、zは0 ≤ z < 0.05である。MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Mn、Cu、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、LaおよびWのうちの少なくとも1種である。XはF、ClおよびSのうちの少なくとも1種である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、xの値は完全放電状態における値を表している。）

【0022】

オリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩としては、例えば、以下の式（C）または式（D）で平均組成が表されるものが用いられる。



(但し、M1は、2族～15族から選ばれる元素のうちの少なくとも1種である。a、bは、 $0 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.5 \leq b \leq 2.0$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、aの値は完全放電状態における値を表している。)

【0023】

$\text{Li}_z\text{M}_2\text{PO}_4 \cdots (\text{D})$

(但し、M2は、Co、Mn、Fe、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、WおよびZrのうちの少なくとも1種である。zは、 $0.9 \leq z \leq 1.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、zの値は完全放電状態における値を表している。)

【0024】

スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、以下の式(E)で平均組成が表されるものが用いられる。

$\text{Li}_v\text{Mn}_{2-w}\text{M}_3\text{O}_x\text{F}_y \cdots (\text{E})$

(但し、式(F)中、M3は、Co、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Sn、Ca、SrおよびWのうちの少なくとも1種である。v、w、xおよびyは、 $0.9 \leq v \leq 1.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq x \leq 4.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、vの値は完全放電状態における値を表している。)

【0025】

(第1の被覆層)

第1の被覆層2は、コア粒子1の表面の少なくとも一部を被覆している。具体的には、第1の被覆層2は、コア粒子1の表面を部分的に被覆していてもよいし、コア粒子1の表面全体を被覆していてもよいが、サイクル特性の向上の観点からすると、コア粒子1の表面全体を被覆していることが好ましい。コア粒子1と第1の被覆層2の界面において、両者の組成や状態などが不連続的に変化していてもよいし、連続的に変化していてもよい。

【0026】

第1の被覆層2は、リチウム複合酸化物を含んでいる。リチウム複合酸化物は、結晶性が低いことが好ましい。このような状態の複合酸化物は、例えば、結晶質と非晶質との混合体、または非晶質である。ここで、結晶質には、単結晶のみならず、多数の結晶粒が集合した多結晶も含むものとする。コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物と第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物とは、同組成またはほぼ同組成である。ここで、同組成とは、コア粒子1と第1の被覆層2とに含まれるリチウム複合酸化物の構成元素が同一であり、かつ、コア粒子1と第1の被覆層2とにおいて各構成元素の原子比率が、同一であることをいう。また、ほぼ同組成とは、コア粒子1と第1の被覆層2とに含まれるリチウム複合酸化物の構成元素が同一であり、かつ、コア粒子1と第1の被覆層2とにおいて各構成元素の原子比率が、コア粒子1と第1の被覆層2とに含まれるリチウム複合酸化物のLi挿入脱離反応時の結晶相転移反応が同じになる範囲で異なっていることをいう。コア粒子1と第1の被覆層2とに含まれるリチウム複合酸化物のLi挿入脱離反応時の相転移反応を同じにする観点からすると、コア粒子1と第1の被覆層2とにおける各構成元素の原子比率の違いは、好ましくは10原子%以内、より好ましくは3原子%以内である。

【0027】

第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物の結晶性は、コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物の結晶性よりも低い。この場合、コア粒子1と第1の被覆層2とに含まれるリチウム複合酸化物は、具体的には、以下の状態であることが好ましい。すなわち、(a) コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物は結晶質であり、第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物は非晶質である、(b) コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物は結晶質であり、第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物は結晶質と非晶質との混合体である、もしくは(c) コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物と第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物とは、結晶質と非晶質との混合体であり、コア粒子1に含まれる結晶質の量が、第1の被覆層2に含まれる結晶質の量よりも多いことが好ましい。

10

20

30

40

50

ここで、結晶質には、単結晶のみならず、多数の結晶粒が集合した多結晶も含むものとする。

【0028】

第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物が、コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物よりも低い結晶性を有しているか否かは、例えば、2層被覆型の複合粒子の断面TEM (Transmission Electron Microscope) 像により確認することができる。また、ラマン分光法により確認することもできる。具体的には、正極活物質のラマンスペクトルにおいて、 550 cm^{-1} 以上 650 cm^{-1} 以下の範囲にあるピークの強度Aと 450 cm^{-1} 以上 500 cm^{-1} 以下の範囲にあるピークの強度Eのピーク強度比E/Aを解析することによって確認できる。

10

【0029】

ラマンスペクトルにおけるピーク強度Aはc軸に平行な方向のC-O-Oの振動によるものであり、ピーク強度EはLi層に平行な方向の振動によるものである。ピーク強度Aに対してピーク強度Eが小さいということは、ラマン分光法で検出可能な表面の結晶性が低いことを示していると考えられる (C. Julien / Solid State Ionics 157 (2003) 57-71 参照)。

【0030】

正極活物質のラマンスペクトルにおいて、 550 cm^{-1} 以上 650 cm^{-1} 以下の範囲にあるピークの強度Aと 450 cm^{-1} 以上 500 cm^{-1} 以下の範囲にあるピークの強度Eのピーク強度比E/Aが、以下の式(1)で表される関係を満たしていることが好ましい。

20

$$0.1 \leq E/A \leq 0.35 \quad \cdots (1)$$

【0031】

$E/A < 0.1$ であると、コア粒子1の結晶性が低いために、固体内拡散によってコア粒子1からの金属溶出が増加し、サイクル特性が低下する。一方、 $0.35 < E/A$ であると、第1の被覆層2の結晶性が高いために、相転移を伴うLi挿入脱離反応によって生じるコア粒子1内の格子や結晶子のひずみを緩和できなくなり、サイクル特性が低下する。

【0032】

コア粒子1と第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物がほぼ同組成である場合には、第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物のリチウム含有量は、コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物のリチウム含有量よりも少ないことが好ましい。第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物を、コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物よりも低い結晶性とすることが容易になるからである。

30

【0033】

上述のように、コア粒子1と第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物を同組成またはほぼ同組成とし、かつ、第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物を、コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物よりも低結晶性とする事で、以下の利点を得られる。すなわち、相転移を伴うLi挿入脱離反応によって生じるコア粒子1内の格子や結晶子のひずみを第1の被覆層2により緩和できる。したがって、コア粒子1内の相転移反応の可逆性を向上し、良好なサイクル特性を得ることができる。

40

【0034】

第1の被覆層2の平均膜厚は、1nm以上50nm以下であることが好ましい。平均膜厚が1nm以上であると、第1の被覆層2の膜厚の均一性を高めることができ、相転移の可逆性をより向上できる。したがって、サイクル特性を更に向上できる。平均膜厚が50nm以下であると、低結晶性を有するリチウム複合酸化物を含む第1の被覆層2の被覆量を低減できるので、第1の被覆層2から電解液への金属の溶出量を低減できる。したがって、サイクル特性を更に向上できる。

【0035】

(第2の被覆層)

第2の被覆層3は、第1の被覆層2の表面の少なくとも一部を被覆している。具体的に

50

は、第2の被覆層3は、第1の被覆層2の表面を部分的に被覆していてもよいし、第1の被覆層2の表面全体を被覆していてもよいが、サイクル特性の向上の観点からすると、第1の被覆層2の表面全体を被覆していることが好ましい。第1の被覆層2と第2の被覆層3の界面において、両層の組成や状態などが不連続的に変化していてもよいし、連続的に変化していてもよい。コア粒子1の表面が第1の被覆層2に被覆されず露出している部分がある場合には、その露出部分を第2の被覆層3が直接被覆していてもよい。

【0036】

第2の被覆層3により第1の被覆層2の表面の少なくとも一部を被覆することにより、第1の被覆層2と電解液との接触を抑制することができる。これにより、2層被覆型の複合粒子から電解液への金属溶出を抑制し、サイクル特性を向上できる。

10

【0037】

第2の被覆層3は、例えば、酸化物またはフッ化物を含んでいる。酸化物およびフッ化物は、結晶性を有していることが好ましい。酸化物は、例えば、コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物とは異なった酸化物であってもよいし、同一の酸化物であってもよい。酸化物は、例えば、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、La、W、Bi、PおよびBのうちの少なくとも1種を含んでいる。

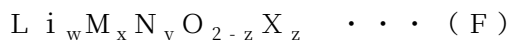
【0038】

酸化物は、例えば、単一酸化物、リチウム複合酸化物などの複合酸化物、またはフッ素で置換された複合酸化物である。単一酸化物としては、例えば上記材料のうちの1種を含むものが挙げられる。複合酸化物としては、例えば上記材料のうちの2種以上を含むものが挙げられる。フッ素で置換された複合酸化物としては、例えば上記材料のうちの2種以上を含む複合酸化物をフッ素で置換したものが挙げられる。

20

【0039】

第2の被覆層3に含まれるリチウム複合酸化物としては、例えば、リチウムと1種または2種以上の遷移金属元素と酸素(O)とを含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。このリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、以下の式(F)で平均組成が表わされるものが用いられる。



(但し、wは $0.8 < w < 1.2$ 、 $x + y$ は $0.9 < x + y < 1.1$ 、yは $0 \leq y < 0.1$ 、zは $0 \leq z < 0.05$ である。MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、MnおよびCuのうちの少なくとも1種である。NはNa、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、La、WおよびBiのうちの少なくとも1種である。XはF、ClおよびSのうちの少なくとも1種である。)

30

【0040】

フッ化物は、例えば、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、La、W、Bi、PおよびBのうちの少なくとも1種を含んでいる。フッ化物は、例えば、複合フッ化物であってもよい。複合フッ化物は、例えば上記材料のうちの2種以上を含むものが挙げられる。

40

【0041】

コア粒子1、第1の被覆層2および第2の被覆層3の総量に対する第2の被覆層3の割合は、 $0.1 \text{ mol} \%$ 以上 $10 \text{ mol} \%$ 以下であることが好ましい。第2の被覆層3の割合が $0.1 \text{ mol} \%$ 以上であると、第2の被覆層3に覆われずに第1の被覆層2の表面が露出する部分が発生することを抑制できる。これにより、第1の被覆層2と電解液との接触を抑制できるので、サイクル特性を更に向上できる。第2の被覆層3の割合が $10 \text{ mol} \%$ を超えると、被覆形態によっては充放電容量が低下する虞がある。また充放電に寄与するような被覆形態であっても充放電カーブ形状に大きな差異が生じるなどの点で好ましくない。

【0042】

50

第2の被覆層3がリチウム遷移金属複合酸化物などの遷移金属酸化物を含んでいる場合には、その遷移金属酸化物は、結晶性が高いことが好ましい。このような状態の遷移金属酸化物は、例えば、結晶質、または結晶質と非晶質との混合体である。遷移金属酸化物の結晶性が高い場合には、遷移金属酸化物の結晶性が低い場合に比して第2の被覆層3から電解液への金属溶出を抑制できる。第1、第2の被覆層2、3が共にリチウム遷移金属複合酸化物などの遷移金属酸化物を含んでいる場合には、電解液への金属溶出の抑制の観点から、第2の被覆層3に含まれる遷移金属酸化物が、第1の被覆層2に含まれる遷移金属酸化物よりも結晶性が高いことが好ましい。第2の被覆層3が遷移金属酸化物以外の酸化物またはフッ化物を含んでいる場合には、その酸化物またはフッ化物の結晶性の高低に依らず、良好な金属溶出の抑制効果が得られる。

10

【0043】

〔正極活物質の製造方法〕

（単層被覆型の複合粒子の粉末の作製工程）

まず、高結晶性を有するコア粒子の粉末と、低結晶性を有する第1の被覆材の粉末とを配合し、この配合物に対してメカニカルアロイングなどの機械的な複合化処理を施し、第1の被覆材でコア粒子1の表面を被覆する。これにより、コア粒子1と第1の被覆層2とを備える単層被覆型の複合粒子が得られる。

【0044】

〔2層被覆型の複合粒子の粉末の作製工程〕

次に、得られた単層被覆型の複合粒子の粉末と第2の被覆材の粉末を配合し、この配合物に対してメカニカルアロイングなどの機械的な複合化処理を施し、第2の被覆材で第1の被覆層2の表面を被覆する。これにより、コア粒子1と第1の被覆層2と第2の被覆層3とを備える2層被覆型の複合粒子が得られる。以上により、目的とする正極活物質が得られる。

20

【0045】

〔効果〕

第1の実施形態に係る正極活物質によれば、コア粒子1の表面に第1の被覆層2を設け、コア粒子1と第1の被覆層2とに含まれるリチウム複合酸化物を同組成またはほぼ同組成としている。また、第1の被覆層2に含まれるリチウム複合酸化物の結晶性を、コア粒子1に含まれるリチウム複合酸化物の結晶性よりも低くしている。これにより、相転移を伴うLi挿入脱離反応によって生じるコア粒子1内の格子や結晶子のひずみを、低結晶性の第1の被覆層2で緩和することができる。したがって、コア粒子1内の相転移反応の可逆性を向上できる。

30

【0046】

また、第1の被覆層2の表面を第2の被覆層3により保護することで、低結晶性のリチウム複合酸化物を含む第1の被覆層2と電解液との接触を抑制できる。これにより、2層被覆型の被覆粒子から電解液への金属溶出を抑制できる。よって、サイクル特性に優れた電池を作製することが可能となる。

【0047】

〔変形例〕

第1の実施形態では、正極活物質が、2層被覆型の複合粒子（複合一次粒子）の粉末を含む例について説明したが、正極活物質の構成はこの例に限定されるものではない。例えば、正極活物質が、2層被覆型の複合粒子の粉末に代えて被覆型の複合二次粒子を含むようにしてもよいし、2層被覆型の複合粒子の粉末とともに被覆型の複合二次粒子を含むようにしてもよい。

40

【0048】

図2Aに示すように、この被覆型の複合二次粒子は、二次粒子4と、この二次粒子4の表面に設けられた被覆層5とを備える。なお、この変形例において、第1の実施形態と同様の箇所には同一の符号を付して説明を省略する。

【0049】

50

二次粒子 4 は、凝集した複数の単層被覆型の複合粒子 6 により構成されている。被覆層 5 は、二次粒子 4 の表面を部分的に被覆していてもよいし、二次粒子 4 の表面全体を被覆していてもよいが、サイクル特性の向上の観点からすると、二次粒子 4 の表面全体を被覆していることが好ましい。被覆層 5 の材料は、上述の第 1 の実施形態における第 2 の被覆層 3 のものと同様である。

【0050】

また、正極活物質が、2 層被覆型の複合粒子の粉末に代えて分散型の複合粒子の粉末を含むようにしてもよいし、2 層被覆型の複合粒子の粉末とともに分散型の複合粒子の粉末を含むようにしてもよい。

【0051】

図 2 B に示すように、この分散型の複合粒子は、母材 7 と、この母材 7 に分散された複数の単層被覆型の複合粒子 6 とを備える。なお、この変形例において、第 1 の実施形態と同様の箇所には同一の符号を付して説明を省略する。母材 7 の材料は、上述の第 1 の実施形態における第 2 の被覆層 3 のものと同様である。

【0052】

また、上述の第 1 の実施形態では、メカニカルアロイングなどの機械的な複合化処理で、第 1 の被覆層および第 2 の被覆層をコア粒子の表面に形成する例について説明したが、被覆の方法はこれに限定されるものではない。例えば、ゾルーゲル法、C V D 法 (Chemical Vapor Deposition (化学蒸着法))、P V D 法 (Physical Vapor Deposition (物理蒸着法)) などを用いてもよい。

【0053】

< 2. 第 2 の実施形態 >

〔電池の構成〕

以下、図 3 を参照しながら、本技術の第 2 の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例について説明する。この非水電解質二次電池は、例えば、負極の容量が、電極反応物質であるリチウム (Li) 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。この非水電解質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 11 の内部に、一对の帯状の正極 21 と帯状の負極 22 とがセパレータ 23 を介して積層し巻回された巻回電極体 20 を有している。電池缶 11 は、ニッケル (Ni) のめっきがされた鉄 (Fe) により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 11 の内部には、電解質としての電解液が注入され、正極 21、負極 22 およびセパレータ 23 に含浸されている。また、巻回電極体 20 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 12、13 がそれぞれ配置されている。

【0054】

電池缶 11 の開放端部には、電池蓋 14 と、この電池蓋 14 の内側に設けられた安全弁機構 15 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient; PTC 素子) 16 とが、封口ガasket 17 を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶 11 の内部は密閉されている。電池蓋 14 は、例えば、電池缶 11 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 15 は、電池蓋 14 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 15 A が反転して電池蓋 14 と巻回電極体 20 との電氣的接続を切断するようになっている。封口ガasket 17 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。

【0055】

巻回電極体 20 の中心には、例えばセンターピン 24 が挿入されている。巻回電極体 20 の正極 21 にはアルミニウム (Al) などよりなる正極リード 25 が接続されており、負極 22 にはニッケルなどよりなる負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は安全弁機構 15 に溶接されることにより電池蓋 14 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は電池缶 11 に溶接され電氣的に接続されている。

【0056】

第2の実施形態に係る非水電解質二次電池では、一对の正極21および負極22当たりの完全充電状態における開回路電圧（すなわち電池電圧）は、4.2V以下でもよいが、4.2Vよりも高く、好ましくは4.3V以上5.0V以下、より好ましくは4.35V以上4.60V以下の範囲内になるように設計されていてもよい。このような電池電圧の範囲とすることにより、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性向上の効果が顕著に発現する。

【0057】

以下、図4を参照しながら、非水電解質二次電池を構成する正極21、負極22、セパレータ23、および電解液について順次説明する。

【0058】

10

（正極）

正極21は、例えば、正極集電体21Aの両面に正極活物質層21B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21Aの片面のみに正極活物質層21Bを設けるようにしてもよい。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム箔、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。正極活物質層21Bは、例えば、電極反応物質であるリチウム（Li）を吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含んでいる。正極活物質層21Bは、必要に応じて添加剤をさらに含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、導電剤および結着剤のうちの少なくとも1種を用いることができる。

【0059】

20

（正極活物質）

正極活物質は、上述の第1の実施形態またはその変形例に係る正極活物質である。

【0060】

（結着剤）

結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリアクリロニトリル（PAN）、スチレンブタジエンゴム（SBR）およびカルボキシメチルセルロース（CMC）などの樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体などから選択される少なくとも1種が用いられる。

【0061】

（導電剤）

30

導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、それらのうちの1種または2種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。

【0062】

（負極）

負極22は、例えば、負極集電体22Aの両面に負極活物質層22B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22Aの片面のみに負極活物質層22Bを設けるようにしてもよい。負極集電体22Aは、例えば、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。

40

【0063】

負極活物質層22B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1種または2種以上の負極活物質を含んでいる。負極活物質層22Bは、必要に応じて結着剤などの添加剤をさらに含んでいてもよい。

【0064】

なお、第2の実施形態に係る非水電解質二次電池では、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電気化学当量が、正極21の電気化学当量よりも大きくなっており、充電の途中において負極22にリチウム金属が析出しないようになっている。

【0065】

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、リチウムを吸

50

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の少なくとも1種を構成元素として含む材料が挙げられる。ここでは、このような負極材料を含む負極22を合金系負極と称する。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、本技術において、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。

10

【0066】

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、例えば、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛（Zn）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）あるいは白金（Pt）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。

【0067】

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（Si）およびスズ（Sn）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（Si）およびスズ（Sn）は、リチウム（Li）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。

20

【0068】

スズ（Sn）の合金としては、例えば、スズ（Sn）以外の第2の構成元素として、ケイ素（Si）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、銀（Ag）、チタン（Ti）、ゲルマニウム（Ge）、ビスマス（Bi）、アンチモン（Sb）、およびクロム（Cr）からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。ケイ素（Si）の合金としては、例えば、ケイ素（Si）以外の第2の構成元素として、スズ（Sn）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、銀（Ag）、チタン（Ti）、ゲルマニウム（Ge）、ビスマス（Bi）、アンチモン（Sb）およびクロム（Cr）からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

30

【0069】

スズ（Sn）の化合物あるいはケイ素（Si）の化合物としては、例えば、酸素（O）あるいは炭素（C）を含むものが挙げられ、スズ（Sn）またはケイ素（Si）に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。スズ（Sn）の化合物の具体例としては、 SiO_v （ $0.2 < v < 1.4$ ）で表される酸化ケイ素が挙げられる。

40

【0070】

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も挙げられる。黒鉛としては、球形化处理などを施した天然黒鉛、略球状の人造黒鉛を用いることが好ましい。人造黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ（MCMCB）を黒鉛化した人造黒鉛、またはコークス原料を黒鉛化、粉碎した人造黒鉛が好ましい。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などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。また、高分子

50

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。

【0071】

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、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの酸化物、 NiS 、 MoS などの硫化物、あるいは LiN_3 などのリチウム窒化物が挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0072】

リチウムイオン二次電池の負極活物質には、一般には炭素材料が使用されている。近年の電子機器の多機能化に伴いその消費電力が著しく増加しており、大容量の二次電池がますます必要となっているが、炭素材料を用いている限り、近い将来そのニーズに応えるのは困難になる。そこで、炭素材料よりも高容量の材料である Sn 系材料や Si 系材料からなる負極活物質の開発が活発になされている。しかし、 Sn 系材料や Si 系材料からなる負極活物質は、一般的に初回充電時の不可逆容量が大きい。したがって、これら負極活物質が有する高容量の特性を活用するためには、これら負極活物質を、高容量でありかつ適切な不可逆容量を有する正極活物質と組み合わせて使用することが好ましい。このような正極活物質としては、上述した第1の正極活物質および第2の正極活物質を含む正極活物質が好適である。すなわち、ケイ素(Si)およびスズ(Sn)のうちの少なくとも一方を含む負極活物質と、上述した第1の正極活物質および第2の正極活物質を含む正極活物質とを組み合わせる用いることが好ましい。

【0073】

(結着剤)

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリアクリロニトリル(PAN)、スチレンブタジエンゴム(SBR)およびカルボキシメチルセルロース(CMC)などの樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体などから選択される少なくとも1種が用いられる。

【0074】

(セパレータ)

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。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よりなる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、これらの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短絡防止効果に優れ、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。特にポリエチレンは、 100°C 以上 160°C 以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ23を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも、化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

【0075】

(電解液)

セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電解液は、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。電解液が、電池特性を向上するために、公知の添加剤を含んでいてもよい。

【0076】

溶媒としては、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうち的一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

【0077】

溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

【0078】

溶媒としては、さらにまた、2, 4-ジフルオロアニソールあるいは炭酸ビニレンを含むこと好ましい。2, 4-ジフルオロアニソールは放電容量を向上させることができ、また、炭酸ビニレンはサイクル特性を向上させることができるからである。よって、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

10

【0079】

これらの他にも、溶媒としては、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、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、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチルなどが挙げられる。

20

【0080】

なお、これらの非水溶媒の少なくとも一部の水素をフッ素で置換した化合物は、組み合わせる電極の種類によっては、電極反応の可逆性を向上させることができる場合があるので、好ましい場合もある。

【0081】

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。中でも、 LiPF_6 は高いイオン伝導性を得ることができるとともに、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。

30

【0082】

上述の構成を有する非水電解質二次電池では、充電を行うと、例えば、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に吸蔵される。また、放電を行うと、例えば、負極活物質層22Bから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。

40

【0083】

[電池の製造方法]

次に、本技術の第2の実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の一例について説明する。

【0084】

まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)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を作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより正極活物質層21Bを形成し、正極21を形成する。

50

【0085】

また、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層22Bを形成し、負極22を作製する。

【0086】

次に、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ともに、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。次に、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回する。次に、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接するとともに、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。次に、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。次に、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を封口ガasket17を介してかしめることにより固定する。これにより、図3に示した二次電池が得られる。

【0087】

<3. 第3の実施形態>

[電池の構成]

図5は、本技術の第3の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。この非水電解質二次電池はいわゆる扁平型といわれるものであり、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。

【0088】

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。

【0089】

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、変性ポリエチレンまた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。

【0090】

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または金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0091】

図6は、図5に示した巻回電極体30のVⅠ-VⅠ線に沿った断面図である。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。

【0092】

正極33は、正極集電体33Aの片面あるいは両面に正極活物質層33Bが設けられた構造を有している。負極34は、負極集電体34Aの片面あるいは両面に負極活物質層34Bが設けられた構造を有しており、負極活物質層34Bと正極活物質層33Bとが対向するように配置されている。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 3 4 B およびセパレータ 3 5 の構成は、それぞれ第 2 の実施形態における正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 と同様である。

【0093】

電解質層 3 6 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 3 6 は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。電解液の組成は、第 2 の実施形態に係る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、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレンまた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。

10

【0094】

〔電池の製造方法〕

次に、本技術の第 3 の実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の一例について説明する。

20

【0095】

まず、正極 3 3 および負極 3 4 のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層 3 6 を形成する。次に、正極集電体 3 3 A の端部に正極リード 3 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 3 4 A の端部に負極リード 3 2 を溶接により取り付け。次に、電解質層 3 6 が形成された正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 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 3 7 を接着して巻回電極体 3 0 を形成する。最後に、例えば、外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込み、外装部材 4 0 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 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間には密着フィルム 4 1 を挿入する。これにより、図 5 および図 6 に示した二次電池が得られる。

30

【0096】

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、上述のようにして正極 3 3 および負極 3 4 を作製し、正極 3 3 および負極 3 4 に正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付け。次に、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 3 7 を接着して、巻回電極体 3 0 の前駆体である巻回体を形成する。次に、この巻回体を外装部材 4 0 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 4 0 の内部に収納する。次に、溶媒と、電解質塩と、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用意し、外装部材 4 0 の内部に注入する。

40

【0097】

次に、電解質用組成物を外装部材 4 0 内に注入したのち、外装部材 4 0 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、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 3 6 を形成する。以上により、図 6 に示した二次電池が得られる。

【0098】

< 4. 第 4 の実施形態 >

(非水電解質二次電池の構成)

図 7 は、本技術の第 4 の実施形態による非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。図 7 に示すように、この非水電解質二次電池は、正極リード 7 3 および負極リ

50

ード74が取り付けられた電池素子71をフィルム状の外装部材72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。

【0099】

正極リード73および負極リード74は、それぞれ外装部材72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。

【0100】

図8は、電池素子71の外観の一例を示す斜視図である。図9は、電池素子71の一構成例を示す断面図である。図8および図9に示すように、この電池素子71は、正極81と負極82とをセパレータ83を介して積層した積層電極体であり、電池素子71には、第2の実施形態と同様の電解液が含浸されている。

10

【0101】

正極81は、例えば、一对の面を有する正極集電体81Aの両面に正極活物質層81Bが設けられた構造を有している。正極81は、図10に示すように、矩形状の電極部分と、その電極部分の一辺から延在された集電体露出部分81Cとを有する。この集電体露出部分81Cには正極活物質層81Bが設けられず、正極集電体81Aが露出した状態となっている。集電体露出部81Cは、正極リード73と電氣的に接続される。なお、図示はしないが、正極集電体81Aの片面のみに正極活物質層81Bが存在する領域を設けるようにしてもよい。

【0102】

負極82は、例えば、一对の面を有する負極集電体82Aの両面に負極活物質層82Bが設けられた構造を有している。負極82は、図11に示すように、矩形状の電極部分と、その電極部分の一辺から延在された集電体露出部分82Cとを有する。この集電体露出部分82Cには負極活物質層82Bが設けられず、負極集電体82Aが露出した状態となっている。集電体露出部82Cは、負極リード74と電氣的に接続される。なお、図示はしないが、負極集電体82Aの片面のみに負極活物質層82Bが存在する領域を設けるようにしてもよい。

20

【0103】

セパレータ83は、図12に示すように、矩形状などの形状を有する。

【0104】

正極集電体81A、正極活物質層81B、負極集電体82A、負極活物質層82B、セパレータ83を構成する材料は、それぞれ、上述の第2の実施形態における正極集電体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。

30

【0105】

(非水電解質二次電池の製造方法)

上述のように構成された非水電解質二次電池は、例えば以下のようにして製造することができる。

【0106】

(正極の作製)

正極81は以下のようにして作製する。まず、例えば、正極活物質と、バインダと、導電助剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチルピロリドンなどの有機溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、これを正極集電体81Aの両面に塗布、乾燥後、プレスすることにより正極活物質層81Bを形成する。その後、これを図10に示す形状などに切断し、正極81を得る。

40

【0107】

(負極の作製)

負極82は以下のようにして作製する。まず、例えば、負極活物質と、バインダと、導電助剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチルピロリドンなどの有機溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、これを負極集電体82Aの両面に塗布、乾燥後、プレスすることにより負極活物質層82Bを形成する。その

50

後、これを図 1 1 に示す形状などに切断し、負極 8 2 を得る。

【0108】

(電池素子の作製)

電池素子 7 1 を以下のようにして作製する。まず、ポリプロピレン製微多孔フィルムなどを図 1 2 に示す形状に切断し、セパレータ 8 3 を作製する。次に、上述のようにして得られた複数枚の負極 8 2、正極 8 1 およびセパレータ 8 3 を、例えば、図 9 に示すように、負極 8 2、セパレータ 8 3、正極 8 1、・・・、正極 8 1、セパレータ 8 3、負極 8 2 の順で積層して電池素子 7 1 を作製する。

【0109】

次に、正極 8 1 の集電体露出部 8 2 C を正極リード 7 3 に溶接する。同様に、負極 8 2 の集電体露出部 8 2 C を負極リード 7 4 に溶接する。次に、電解液を電池素子 7 1 に含浸させた後、外装部材 7 2 の間に電池素子 7 1 を挟み込み、外装部材 7 2 の外縁部同士を熱溶着などにより密着させて封入する。その際、正極リード 7 3、負極リード 7 4 が熱融着部を介して外装部材 7 2 の外部に出るようにし、これらを正負極端子とする。以上により、目的とする非水電解質二次電池が得られる。

【0110】

[変形例]

次に、本技術の第 4 の実施形態の変形例について説明する。この変形例に係る非水電解質二次電池は、電解液の代わりに、ゲル状の電解質層を用いている点において第 4 の実施形態に係るものとは異なっている。なお、上述の第 4 の実施形態と同様の部分には同一の

【0111】

(非水電解質二次電池の構造)

図 1 3 は、本技術の第 5 の実施形態の変形例に係る非水電解質二次電池に用いられる電池素子の一構成例を示す断面図である。電池素子 8 5 は、正極 8 1 と負極 8 2 とをセパレータ 8 3 および電解質層 8 4 を介して積層したものである。

【0112】

電解質層 8 4 は、第 1 の実施形態による電解液と、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 8 4 は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。高分子化合物の構成は、第 3 の実施形態による非水電解質二次電池と同様である。

【0113】

(非水電解質二次電池の製造方法)

上述のように構成された非水電解質二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0114】

まず、正極 8 1 および負極 8 2 のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層 8 4 を形成する。その後の工程は、電解質層 8 4 が形成された正極 8 1 および負極 8 2 を用いる以外のことは上述の第 4 の実施形態と同様に、非水電解質二次電池を得ることができる。

【0115】

< 5. 第 5 の実施形態 >

第 5 の実施形態では、第 2 から第 4 の実施形態のいずれかに係る非水電解質二次電池を備える電池パックおよび電子機器について説明する。

【0116】

以下、図 1 4 を参照して、本技術の第 4 の実施形態に係る電池パック 3 0 0 および電子機器 4 0 0 の一構成例について説明する。電子機器 4 0 0 は、電子機器本体の電子回路 4 0 1 と、電池パック 3 0 0 とを備える。電池パック 3 0 0 は、正極端子 3 3 1 a および負極端子 3 3 1 b を介して電子回路 4 0 1 に対して電氣的に接続されている。電子機器 4 0 0 は、例えば、ユーザにより電池パック 3 0 0 を着脱自在な構成を有している。なお、電

子機器 400 の構成はこれに限定されるものではなく、ユーザにより電池パック 300 を電子機器 400 から取り外しできないように、電池パック 300 が電子機器 400 内に内蔵されている構成を有していてもよい。

【0117】

電池パック 300 の充電時には、電池パック 300 の正極端子 331a、負極端子 331b がそれぞれ、充電器（図示せず）の正極端子、負極端子に接続される。一方、電池パック 300 の放電時（電子機器 400 の使用時）には、電池パック 300 の正極端子 331a、負極端子 331b がそれぞれ、電子回路 401 の正極端子、負極端子に接続される。

【0118】

電子機器 400 としては、例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型コンピュータ、携帯電話（例えばスマートフォンなど）、携帯情報端末（Personal Digital Assistants：PDA）、撮像装置（例えばデジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラなど）、オーディオ機器（例えばポータブルオーディオプレイヤー）、ゲーム機器、コードレスフォン子機、電子書籍、電子辞書、ラジオ、ヘッドホン、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機などが挙げられるが、これに限定されるものでない。

【0119】

（電子回路）

電子回路 401 は、例えば、CPU、周辺ロジック部、インターフェース部および記憶部などを備え、電子機器 400 の全体を制御する。

【0120】

（電池パック）

電池パック 300 は、組電池 301 と、充放電回路 302 とを備える。組電池 301 は、複数の二次電池 301a を直列および／または並列に接続して構成されている。複数の二次電池 301a は、例えば n 並列 m 直列（ n 、 m は正の整数）に接続される。なお、図 14 では、6 つの二次電池 301a が 2 並列 3 直列（2P3S）に接続された例が示されている。二次電池 301a としては、第 2 から第 4 の実施形態のいずれかに係る非水電解質二次電池が用いられる。

【0121】

充電時には、充放電回路 302 は、組電池 301 に対する充電を制御する。一方、放電時（すなわち電子機器 400 の使用時）には、充放電回路 302 は、電子機器 400 に対する放電を制御する。

【0122】

< 6. 第 6 の実施形態 >

第 6 の実施形態では、第 2 から第 4 の実施形態のいずれかに係る非水電解質二次電池を蓄電装置に備える蓄電システムについて説明する。この蓄電システムは、およそ電力を使用するものである限り、どのようなものであってもよく、単なる電力装置も含む。この電力システムは、例えば、スマートグリッド、家庭用エネルギー管理システム（HEMS）、車両など含み、蓄電も可能である。

【0123】

〔蓄電システムの構成〕

以下、図 15 を参照して、第 6 の実施形態に係る蓄電システム（電力システム）100 の構成例について説明する。この蓄電システム 100 は、住宅用の蓄電システムであり、火力発電 102a、原子力発電 102b、水力発電 102c などの集中型電力系統 102 から電力網 109、情報網 112、スマートメータ 107、パワーハブ 108 などを通して、電力が蓄電装置 103 に供給される。これと共に、家庭内発電装置 104 などの独立電源から電力が蓄電装置 103 に供給される。蓄電装置 103 に供給された電力が蓄電され

る。蓄電装置 103 を使用して、住宅 101 で使用する電力が給電される。住宅 101 に限らずビルに関しても同様の蓄電システムを使用できる。

【0124】

住宅 101 には、家庭内発電装置 104、電力消費装置 105、蓄電装置 103、各装置を制御する制御装置 110、スマートメータ 107、パワーハブ 108、各種情報を取得するセンサ 111 が設けられている。各装置は、電力網 109 および情報網 112 によって接続されている。家庭内発電装置 104 として、太陽電池、燃料電池などが利用され、発電した電力が電力消費装置 105 および／または蓄電装置 103 に供給される。電力消費装置 105 は、冷蔵庫 105a、空調装置 105b、テレビジョン受信機 105c、風呂 105d などである。さらに、電力消費装置 105 には、電動車両 106 が含まれる。電動車両 106 は、電気自動車 106a、ハイブリッドカー 106b、電気バイク 106c である。

10

【0125】

蓄電装置 103 は、第 2 から第 4 の実施形態のいずれかに係る非水電解質二次電池を備えている。スマートメータ 107 は、商用電力の使用量を測定し、測定された使用量を、電力会社へ送信する機能を備えている。電力網 109 は、直流給電、交流給電、非接触給電の何れか一つまたは複数の組み合わせであってもよい。

【0126】

各種のセンサ 111 は、例えば人感センサ、照度センサ、物体検知センサ、消費電力センサ、振動センサ、接触センサ、温度センサ、赤外線センサなどである。各種のセンサ 111 により取得された情報は、制御装置 110 に送信される。センサ 111 からの情報によって、気象の状態、人の状態などが把握されて電力消費装置 105 を自動的に制御してエネルギー消費を最小とすることができる。さらに、制御装置 110 は、住宅 101 に関する情報をインターネットを介して外部の電力会社などに送信することができる。

20

【0127】

パワーハブ 108 によって、電力線の分岐、直流交流変換などの処理がなされる。制御装置 110 と接続される情報網 112 の通信方式としては、U A R T (Universal Asynchronous Receiver-Transceiver: 非同期シリアル通信用送受信回路) などの通信インターフェースを使う方法、B l u e t o o t h (登録商標)、Z i g B e e、W i - F i などの無線通信規格によるセンサーネットワークを利用する方法がある。B l u e t o o t h (登録商標) 方式は、マルチメディア通信に適用され、一対多接続の通信を行うことができる。Z i g B e e は、I E E E (Institute of Electrical and Electronics Engineers) 802.15.4 の物理層を使用するものである。I E E E 802.15.4 は、P A N (Personal Area Network) または W (Wireless) P A N と呼ばれる短距離無線ネットワーク規格の名称である。

30

【0128】

制御装置 110 は、外部のサーバ 113 と接続されている。このサーバ 113 は、住宅 101、電力会社、およびサービスプロバイダーのいずれかによって管理されていてもよい。サーバ 113 が送受信する情報は、たとえば、消費電力情報、生活パターン情報、電力料金、天気情報、天災情報、電力取引に関する情報である。これらの情報は、家庭内の電力消費装置（たとえばテレビジョン受信機）から送受信してもよいが、家庭外の装置（たとえば、携帯電話機など）から送受信してもよい。これらの情報は、表示機能を持つ機器、たとえば、テレビジョン受信機、携帯電話機、P D A (Personal Digital Assistants) などに、表示されてもよい。

40

【0129】

各部を制御する制御装置 110 は、C P U (Central Processing Unit)、R A M (Random Access Memory)、R O M (Read Only Memory) などで構成され、この例では、蓄電装置 103 に格納されている。制御装置 110 は、蓄電装置 103、家庭内発電装置 104、電力消費装置 105、各種のセンサ 111、サーバ 113 と情報網 112 により接続され、例えば、商用電力の使用量と、発電量とを調整する機能を有している。なお、その

50

他にも、電力市場で電力取引を行う機能などを備えていてもよい。

【0130】

以上のように、電力が火力発電102a、原子力発電102b、水力発電102cなどの集中型電力系統102のみならず、家庭内発電装置104（太陽光発電、風力発電）の発電電力を蓄電装置103に蓄えることができる。したがって、家庭内発電装置104の発電電力が変動しても、外部に送出する電力量を一定にしたり、または、必要なだけ放電するといった制御を行うことができる。例えば、太陽光発電で得られた電力を蓄電装置103に蓄えると共に、夜間は料金が安い深夜電力を蓄電装置103に蓄え、昼間の料金が低い時間帯に蓄電装置103によって蓄電した電力を放電して利用するといった使い方もできる。

10

【0131】

なお、この例では、制御装置110が蓄電装置103内に格納される例を説明したが、スマートメータ107内に格納されてもよいし、単独で構成されていてもよい。さらに、蓄電システム100は、集合住宅における複数の家庭を対象として用いられてもよいし、複数の戸建て住宅を対象として用いられてもよい。

【0132】

< 7. 第7の実施形態 >

第7の実施形態では、第2から第4の実施形態のいずれかに係る非水電解質二次電池を備える電動車両について説明する。

【0133】

図16を参照して、本技術の第6の実施形態に係る電動車両の一構成について説明する。このハイブリッド車両200は、シリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両である。シリーズハイブリッドシステムは、エンジンで動かす発電機で発電された電力、あるいはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、電力駆動力変換装置203で走行する車である。

20

【0134】

このハイブリッド車両200には、エンジン201、発電機202、電力駆動力変換装置203、駆動輪204a、駆動輪204b、車輪205a、車輪205b、バッテリー208、車両制御装置209、各種センサ210、充電口211が搭載されている。バッテリー208としては、第2から第4の実施形態のいずれかに係る非水電解質二次電池が用いられる。

30

【0135】

ハイブリッド車両200は、電力駆動力変換装置203を動力源として走行する。電力駆動力変換装置203の一例は、モータである。バッテリー208の電力によって電力駆動力変換装置203が作動し、この電力駆動力変換装置203の回転力が駆動輪204a、204bに伝達される。なお、必要な個所に直流-交流（DC-AC）あるいは逆変換（AC-DC変換）を用いることによって、電力駆動力変換装置203が交流モータでも直流モータでも適用可能である。各種センサ210は、車両制御装置209を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御したりする。各種センサ210には、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどが含まれる。

40

【0136】

エンジン201の回転力は発電機202に伝えられ、その回転力によって発電機202により生成された電力をバッテリー208に蓄積することが可能である。

【0137】

図示しない制動機構によりハイブリッド車両200が減速すると、その減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置203に回転力として加わり、この回転力によって電力駆動力変換装置203により生成された回生電力がバッテリー208に蓄積される。

【0138】

バッテリー208は、充電口211を介してハイブリッド車両200の外部の電源に接

50

続されることで、その外部電源から充電口 2 1 1 を入力口として電力供給を受け、受けた電力を蓄積することも可能である。

【0 1 3 9】

図示しないが、非水電解質二次電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行なう情報処理装置を備えていてもよい。このような情報処理装置としては、例えば、非水電解質二次電池の残量に関する情報に基づき、電池残量表示を行う情報処理装置などがある。

【0 1 4 0】

なお、以上は、エンジンで動かす発電機で発電された電力、またはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、モータで走行するシリーズハイブリッド車を例として説明した。しかしながら、エンジンとモータの出力をいずれも駆動源とし、エンジンのみで走行、モータのみで走行、エンジンとモータ走行という 3 つの方式を適宜切り替えて使用するパラレルハイブリッド車に対しても本技術は有効に適用可能である。さらに、エンジンを用いず駆動モータのみによる駆動で走行する所謂、電動車両に対しても本技術は有効に適用可能である。

【実施例】

【0 1 4 1】

以下、実施例により本技術を具体的に説明するが、本技術はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0 1 4 2】

本技術の実施例について以下の順序で説明する。

- i 複合粒子の構成について
- ii 第 2 の被覆材について
- iii 第 2 の被覆材の被覆量について
- iv コア粒子および第 1 の被覆材について
- v 二次粒子化について

【0 1 4 3】

(実施例 1)

< i 複合粒子の構成について >

[コア粒子の粉末の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムを L i 量と C o 量のモル比 (L i : C o) が 1 : 1 となるよう混合し、空气中 1 0 0 0 ° C 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の L i C o O₂ 粒子の粉末を得た。

【0 1 4 4】

[第 1 の被覆材の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムを L i 量と C o 量のモル比 (L i : C o) が 1 : 1 となるよう混合し、空气中 1 0 0 0 ° C 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の L i C o O₂ 粒子の粉末を得た。

【0 1 4 5】

[第 2 の被覆材の作製工程]

N i、M n、C o の複合水酸化物と炭酸リチウムを L i 量と N i 量と C o 量と M n 量のモル比 (L i : N i : C o : M n) が 1 0 : 5 : 2 : 3 となるよう混合し、空气中 9 0 0 ° C 6 h 焼成することで、L i N i_{0.5} C o_{0.2} M n_{0.3} O₂ 粒子の粉末を得た。

【0 1 4 6】

[単層被覆型の複合粒子の粉末の作製工程]

得られた高結晶性の L i C o O₂ 粒子の粉末 9 7 重量%と低結晶性の L i C o O₂ 粒子の粉末 3 重量%を配合し、高速回転式衝撃粉碎機的一种である高速攪拌混合機 (ホソカワミクロン株式会社製、ノビルタ) に投入した。回転翼を 1 0 0 0 r p m で回転させ、1 0 分間の処理を施し、高結晶性の L i C o O₂ 粒子の表面に低結晶性の L i C o O₂ 粒子を被着させることで、単層被覆型の複合粒子の粉末を得た。

【0147】

[2層被覆型の複合粒子の粉末の作製工程]

得られた単層被覆型の複合粒子の粉末97重量%と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末3重量%を配合し、高速回転式衝撃粉碎機の一つである高速攪拌混合機（ホソカワミクロン株式会社製、ノビルタ）に投入した。回転翼を1000rpmで回転させ、10分間の処理を施し、単層被覆型の複合粒子の表面に結晶性の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子を被着させることで、2層被覆型の複合粒子の粉末を作製した。以上により、目的とする正極活物質が得られた。

【0148】

(実施例2)

高結晶性の LiCoO_2 粒子の粉末99重量%と低結晶性の LiCoO_2 粒子の粉末1重量%を配合したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

【0149】

(実施例3)

高結晶性の LiCoO_2 粒子の粉末99.5重量%と低結晶性の LiCoO_2 粒子の粉末0.5重量%を配合したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

【0150】

(比較例1)

コア粒子の粉末の作製工程、第1の被覆材の作製工程および単層被覆型の複合粒子の作製工程を実施例2と同様にして行うことで、正極活物質としての単層被覆型の複合粒子の粉末を得た。

【0151】

(比較例2)

コア粒子の粉末として低結晶性の LiCoO_2 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。なお、そのコア粒子の粉末は以下のようにして作製された。

【0152】

[コア粒子の粉末の作製工程]

まず、酸化コバルトと炭酸リチウムを Li 量と Co 量のモル比($\text{Li}:\text{Co}$)が1:1となるよう混合し、空气中1000℃6h焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の LiCoO_2 粒子の粉末を得た。

【0153】

(比較例3)

第1の被覆材として高結晶性の LiCoO_2 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。なお、その第1の被覆材は以下のようにして作製された。

【0154】

[第1の被覆材の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムを Li 量と Co 量のモル比($\text{Li}:\text{Co}$)が1:1となるよう混合し、空气中1000℃6h焼成し、徐冷することで高結晶性の LiCoO_2 粒子の粉末を得た。

【0155】

(比較例4)

第1の被覆材として低結晶性の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。なお、その第1の被覆材は以下のようにして作製された。

【0156】

[第1の被覆材の作製工程]

Ni 、 Mn 、 Co の複合水酸化物と炭酸リチウムを Li 量、 Ni 量、 Co 量、 Mn 量のモル比($\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$)が10:5:2:3となるよう混合し、空气中900

10

20

30

40

50

℃ 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことによって、低結晶性の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0157】

(正極活物質の評価)

上述のようにして得られた実施例 1～3、比較例 1～4 の正極活物質について、以下の評価を行った。

【0158】

(ラマンスペクトルのピーク強度比)

まず、上述のようにして得られた正極活物質のラマンスペクトルを得た。ラマン分光の装置としては、ナノフォトン社製、RAMAN-11を用いた。分析条件は、レーザー波長 532 nm で 1200 gr/mm の分光器を使用し、分解能 $\sim 2.0 \text{ cm}^{-1}$ となる条件とした。次に、得られたラマンスペクトルに対してベースライン補正を行った後に、ガウス関数を用いてフィッティングを行い、 550 cm^{-1} 以上 650 cm^{-1} 以下の範囲にあるピークの強度 A と 450 cm^{-1} 以上 500 cm^{-1} 以下の範囲にあるピークの強度 E を求めた。次に、求めたピークの強度 A、E を用いてピーク強度比 E/A を求めた。

【0159】

また、実施例 1～3 の正極活物質の作製に用いたコア粒子単体のピーク強度比 E/A を上記正極活物質と同様にして求めた。

【0160】

(サイクル特性)

上述のようにして得られた正極活物質を用いて、容量 500 mAh のラミネート型のリチウムイオン二次電池を以下のようにして作製した。

【0161】

(正極の作製)

正極は以下のようにして作製した。まず、活物質粉末 90 重量部と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量部と、カーボンブラック 5 重量部と、分量外の N-メチルピロリドン (NMP) と、をミキサーで混練し、さらに所望の粘度になるように N-メチルピロリドン (NMP) を添加し分散させ、正極合剤スラリーを得た。これを厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥後、プレスすることにより正極合剤層を形成した。このときアルミニウム箔の両面に露出した部分を約 30 mm 残した。その際、両面の塗布端が略同一線上となるようにした。その後、これを図 10 に示す形状に切断し、正極を得た。

【0162】

(負極の作製)

負極は以下のようにして作製した。まず、人造黒鉛 90 重量部と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量部と、カーボンブラック 5 重量部、分量外の N-メチルピロリドン (NMP) とを混練し、負極合剤スラリーを得た。次に、これを厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布、乾燥後、プレスすることにより負極合剤層を形成した。このとき銅箔が露出した部分を約 30 mm 残した。その際、両面の塗布端が略同一線上となるようにした。その後、これを図 11 に示す形状に切断し、負極を得た。

【0163】

なお、負極合剤層、正極合剤層をそれぞれ集電体に塗布形成する前に、あらかじめ負極合剤の重量あたりのリチウム吸蔵能力、正極合剤の重量あたりのリチウム放出能力を測定しておき、負極合剤層の単位面積あたりのリチウム吸蔵能力が、正極合剤層の単位面積あたりのリチウム放出能力を超えることのないようにした。

【0164】

(電池素子の作製)

電池素子は以下のようにして作製した。まず、厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製微多孔フィルムを図 12 に示す形状に切断し、これをセパレータとした。次に、上述のようにして得られた負極 9 枚、正極 8 枚、セパレータ 16 枚を、図 9 に示すように、負極、セパレータ、正極、・・・、正極、セパレータ、負極の順で積層した。これにより、正極合剤層

、セパレータおよび負極合剤層からなる基本積層単位を16層分内包する電池素子が得られた。なお、電池素子の上下最外層は負極合剤層となるが、これらの部分は正極と対向していないため電池反応には寄与するものではない。また、この積層に際しては、積層方向から見て、正極合剤層の投影面が負極合剤層の投影面の内側に収まるように、負極と正極の相対位置を調整した。

【0165】

次に、図8に示すように正極の集電体露出部8枚を同時にアルミニウム製の正極リードに超音波溶接した。同様にして、負極の集電体露出部9枚を同時にニッケル製の負極リードに超音波溶接した。次に、非水電解液として、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）との等容量混合溶媒に LiPF_6 を 1mol/l 溶解させたものを準備し、この非水電解液を電池素子に含浸させた後、樹脂層、アルミニウム層、樹脂層からなるアルミニウムラミネートフィルムからなる外装材を用い、減圧下で開口部を熱融着することにより電池素子を封止した。その際、正負極リードが熱融着部を介して外装部材の外部に出るようにし、これらを正負極端子とした。以上により、目的とするリチウムイオン二次電池を得た。

【0166】

作製した二次電池のサイクル特性を以下のようにして評価した。まず、高温環境中（45℃）において二次電池を1サイクル充放電させたのち、同環境中において二次電池をさらに1サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、同環境中においてサイクル数の合計が100サイクルになるまで充放電を繰り返して放電容量を測定した。この結果から、 $\text{サイクル維持率}(\%) = (100\text{サイクル目の放電容量} / 2\text{サイクル目の放電容量}) \times 100$ を算出した。

【0167】

充電時には、1Cの電流で上限電圧が4.45Vに到達するまで定電流充電したのち、4.45Vの電圧で電流が0.05Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、1Cの電流で終始電圧3.0Vに到達するまで定電流放電した。なお、「1C」とは、電池容量（理論容量）を1時間で放電しきる電流値であり、「0.05C」とは、電池容量を20時間で放電しきる電流値である。

【0168】

（初期容量、4.55V充放電効率）

上述の“サイクル特性”の評価で用いた正極について、対極Liのコインセルを作製し、単極の4.55V充放電効率を以下のようにして評価した。室温環境中（23℃）において二次電池を1サイクル充放電させ充放電容量を測定した。この結果から、 $4.55\text{V充放電効率}(\%) = (1\text{サイクル目の放電容量} / 1\text{サイクル目の充電容量}) \times 100$ を算出した。

【0169】

充電時には、0.1Cの電流で上限電圧が4.55Vに到達するまで定電流充電したのち、4.55Vの電圧で電流が0.01Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.1Cの電流で終始電圧3.0Vに到達するまで定電流放電した。得られた初回充放電容量を、用いた電極に含まれる活物質重量で割ることで、活物質重量あたりの初回充放電容量を得た。

【0170】

表1は、実施例1～3、比較例1～4の正極活物質の構成および評価結果を示す。

10

20

30

40

【表 1】

	コア粒子 結晶性	第1の被覆層 結晶性	組成 (コア粒子/第1の被覆層)	第2の被覆層 組成	第2の被覆層 結晶性	コア粒子 E/A	正極 活物質 E/A	4.55V 初期 充電容量 [mAh/g]	4.55V 初期 放電容量 [mAh/g]	4.55V 充放電効率 [%]	100サイクル後 容量維持率 [%]
実施例1	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	0.45	0.12	260	243	93	81
実施例2	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	0.45	0.24	260	243	93	85
実施例3	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	0.45	0.33	260	238	92	83
比較例1	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	なし	-	-	0.32	276	212	77	65
比較例2	低結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	-	0.08	265	206	78	62
比較例3	高結晶性	高結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	-	0.36	255	211	83	45
比較例4	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	-	0.22	265	209	79	52

【0171】

上記評価結果から以下のことがわかる。

10

20

30

40

50

実施例 1～3 では、コア粒子と第 1 の被覆層に含まれるリチウム複合酸化物は同組成であり、コア粒子が高結晶性を有し、第 1 の被覆層が低結晶性を有している。また、低結晶性の第 1 の被覆層の表面は、第 2 の被覆層により被覆されている。これにより、高容量で、かつ良好なサイクル特性が得られている。

比較例 1 では、第 1 の被覆層の表面が第 2 の被覆層により被覆されていないため、低結晶性の第 1 の被覆層が電解液と接触し、単層被覆型の複合粒子から電解液への金属溶出が生じている。これにより、サイクル特性が低下している。

比較例 2 では、コア粒子の結晶性が低いため、第 1 の被覆層の表面が第 2 の被覆層により被覆されているにも関わらず、固体内拡散によってコア粒子内部から電解液への金属溶出が発生する。これにより、サイクル特性が低下している。

比較例 3 では、第 1 の被覆層の結晶性が高いため、相転移を伴う Li 挿入脱離反応によって生じるコア粒子内の格子や結晶子のひずみを緩和できない。これにより、サイクル特性が低下している。

比較例 4 では、コア粒子と第 1 の被覆層の構成材料が異なっているため、相転移を伴う Li 挿入脱離反応によって生じるコア粒子内の格子や結晶子のひずみを緩和できない。これにより、サイクル特性が低下している。

【0172】

コア粒子が高結晶性を有し、第 1 の被覆層が低結晶性を有している実施例 1～3 では、正極活物質のラマンスペクトルのピーク強度比 E/A が、 $0.1 \leq E/A \leq 0.35$ の関係を満たしている。これに対して、コア粒子および第 1 の被覆層が共に低結晶性を有する比較例 2 では、ラマンスペクトルのピーク強度比 E/A が $E/A < 0.1$ となっている。また、コア粒子および第 1 の被覆層の結晶性が共に高結晶性を有している比較例 3 では、ラマンスペクトルのピーク強度比 E/A が $0.35 < E/A$ となっている。

実施例 1～3 では、正極活物質（二次粒子の粉末）のピーク強度比 E/A が、コア粒子単体のピーク強度比 E/A に比して低下している。これは、高結晶性を有するコア粒子の表面を、低結晶性を有する被覆層により覆っているためである。

【0173】

<ii 第 2 の被覆材について>

（実施例 4）

第 2 の被覆材として Al_2O_3 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。

【0174】

（実施例 5）

第 2 の被覆材として MgO 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。

【0175】

（実施例 6）

第 2 の被覆材として NiO 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。

【0176】

（実施例 7）

第 2 の被覆材として Mn_2O_3 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。

【0177】

（実施例 8）

第 2 の被覆材として ZrO_2 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。

【0178】

（実施例 9）

第 2 の被覆材として TiO_2 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして正

10

20

30

40

50

極活物質を得た。

【0179】

(実施例10)

第2の被覆材として B_2O_3 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0180】

(実施例11)

第2の被覆材として WO_3 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0181】

(実施例12)

第2の被覆材として Bi_2O_3 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0182】

(実施例13)

第2の被覆材として P_2O_5 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0183】

(実施例14)

第2の被覆材として LiF 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0184】

(実施例15)

第2の被覆材として $LiMn_2O_4$ 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0185】

(実施例16)

第2の被覆材として $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0186】

(実施例17)

第2の被覆材として $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0187】

(実施例18)

第2の被覆材として $LiFePO_4$ 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0188】

(実施例19)

第2の被覆材として $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0189】

(実施例20)

第2の被覆材として $Li_4Ti_5O_{12}$ 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0190】

(実施例21)

第2の被覆材として Li_3PO_4 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

【0191】

10

20

30

40

50

(実施例 2 2)

第 2 の被覆材として MgF_2 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。

【0192】

(正極活物質の評価)

上述のようにして得られた実施例 4 ～ 22 の正極活物質について、ラマンスペクトルのピーク強度比およびサイクル特性を実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 4 と同様にして評価した。

【0193】

表 2 は、実施例 4 ～ 22 の正極活物質の構成および評価結果を示す。

【表 2】

	コア粒子 結晶性	第 1 の被覆層 結晶性	組成 (コア粒子/第 1 の被覆層)	第 2 の被覆層 組成	第 2 の被覆層 結晶性	E/A	100 サイクル後 容量維持率 [%]
実施例 2	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	-	0.24	85
実施例 4	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	Al_2O_3	-	0.29	84
実施例 5	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	MgO	-	0.24	84
実施例 6	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	NiO	-	0.24	80
実施例 7	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	Mn_2O_3	高結晶性	0.25	86
実施例 8	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	ZrO_2	-	0.25	84
実施例 9	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	TiO_2	-	0.29	80
実施例 10	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	B_2O_3	-	0.27	90
実施例 11	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	WO_3	-	0.23	85
実施例 12	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	Bi_2O_3	-	0.25	85
実施例 13	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	P_2O_5	-	0.21	84
実施例 14	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	LiF	-	0.27	84
実施例 15	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	LiMn_2O_4	高結晶性	0.27	84
実施例 16	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	高結晶性	0.24	83
実施例 17	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	高結晶性	0.23	81
実施例 18	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	LiFePO_4	-	0.21	87
実施例 19	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	-	0.24	83
実施例 20	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	-	0.22	85
実施例 21	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	Li_3PO_4	-	0.27	81
実施例 22	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_2/\text{LiCoO}_2$	MgF_2	-	0.21	83

【0194】

上記評価結果から以下のことがわかる。

第 2 の被覆層の材料として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末以外の酸化物粒子の粉末、またはフッ化物粒子の粉末を用いた場合にも、第 2 の被覆層の材料として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いた場合と同様に、良好なサイクル特性を得るこ

10

20

30

40

50

とができる。

なお、表 2 では、具体的な初期充放電容量の記載を省略しているが、実施例 4 ～ 22 でも、実施例 1 ～ 3 と同様に高い初期充放電容量が得られた。

【0195】

<iii 第 2 の被覆材の被覆量について>

(実施例 23)

単層被覆型の複合粒子の粉末 99.5 重量%と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末 0.5 重量%を配合したこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。

【0196】

(実施例 24)

単層被覆型の複合粒子の粉末 95 重量%と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末 5 重量%を配合したこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。

【0197】

(実施例 25)

単層被覆型の複合粒子の粉末 99.95 重量%と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末 0.05 重量%を配合したこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。

【0198】

(実施例 26)

単層被覆型の複合粒子の粉末 89 重量%と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末 11 重量%を配合したこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。

【0199】

(実施例 27)

単層被覆型の複合粒子の粉末 99.8 重量%と Al_2O_3 粒子の粉末 0.2 重量%を配合したこと以外は、実施例 4 と同様にして正極活物質を得た。

【0200】

(実施例 28)

単層被覆型の複合粒子の粉末 95 重量%と Al_2O_3 粒子の粉末 5 重量%を配合したこと以外は、実施例 4 と同様にして正極活物質を得た。

【0201】

(実施例 29)

単層被覆型の複合粒子の粉末 99.95 重量%と Al_2O_3 粒子の粉末 0.05 重量%を配合したこと以外は、実施例 4 と同様にして正極活物質を得た。

【0202】

(実施例 30)

単層被覆型の複合粒子の粉末 89 重量%と Al_2O_3 粒子の粉末 11 重量%を配合したこと以外は、実施例 4 と同様にして正極活物質を得た。

【0203】

(正極活物質の評価)

上述のようにして得られた実施例 23 ～ 30 の正極活物質について、サイクル特性を実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 4 と同様にして評価した。

【0204】

表 3 は、実施例 23 ～ 30 の正極活物質の構成および評価結果を示す。

10

20

30

40

【表 3】

	コア粒子 結晶性	第1の被覆層 結晶性	組成 (コア粒子/第1の被覆層)	第2の被覆層 組成	第2の被覆層 結晶性	被覆量 [重量%]	100サイクル後 容量維持率 [%]
実施例2	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	3	85
実施例23	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	0.5	81
実施例24	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	5	82
実施例25	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	0.05	72
実施例26	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	高結晶性	11	69
実施例4	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	Al ₂ O ₃	-	2	84
実施例27	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	Al ₂ O ₃	-	0.2	80
実施例28	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	Al ₂ O ₃	-	5	87
実施例29	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	Al ₂ O ₃	-	0.05	69
実施例30	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	Al ₂ O ₃	-	11	72

【0205】

上記評価結果から以下のことがわかる。

コア粒子、第1の被覆材および第2の被覆材の総量に対する第2の被覆材の割合を0.1mol%以上10mol%以下とすることで、特に良好なサイクル特性を得ることができ

る。なお、表2では、具体的な初期充放電容量の記載を省略しているが、実施例23～30でも、実施例1～3と同様に高い初期充放電容量が得られた。

【0206】

<iv コア粒子および第1の被覆材について>

(実施例31)

第1の被覆材としてLi_{0.9}CoO₂粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。なお、その第1の被覆材は、以下のようにして作製された。

【0207】

[第1の被覆材の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムを Li 量と Co 量のモル比 ($\text{Li} : \text{Co}$) が $0.9 : 1$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の $\text{Li}_{0.9}\text{CoO}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0208】

(実施例 32)

第 1 の被覆材として $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。なお、その第 1 の被覆材は、以下のようにして作製された。

【0209】

[第 1 の被覆材の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムを Li 量と Co 量のモル比 ($\text{Li} : \text{Co}$) が $1.1 : 1$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0210】

(実施例 33)

コア粒子の粉末として高結晶性の $\text{Li}_{0.9}\text{CoO}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。なお、そのコア粒子の粉末は、以下のようにして作製された。

【0211】

[コア粒子の粉末の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムを Li 量と Co 量のモル比 ($\text{Li} : \text{Co}$) が $0.9 : 1$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の $\text{Li}_{0.9}\text{CoO}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0212】

(実施例 34)

コア粒子の粉末として高結晶性の $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして正極活物質を得た。なお、そのコア粒子の粉末は、以下のようにして作製された。

【0213】

[コア粒子の粉末の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムを Li 量と Co 量のモル比 ($\text{Li} : \text{Co}$) が $1.1 : 1$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0214】

(実施例 35)

コア粒子の粉末として高結晶性の $\text{LiCoO}_{1.97}\text{F}_{0.03}$ 粒子の粉末を用いたこと、第 1 の被覆材として低結晶性の $\text{LiCoO}_{1.97}\text{F}_{0.03}$ 粒子の粉末を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、正極活物質を得た。なお、それらのコア粒子の粉末および第 1 の被覆材は、以下のようにして作製された。

【0215】

[コア粒子の粉末の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムとフッ化リチウムを Li 量と Co 量と F 量のモル比 ($\text{Li} : \text{Co} : \text{F}$) が $1 : 1 : 0.03$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の $\text{LiCoO}_{1.97}\text{F}_{0.03}$ 粒子の粉末を得た。

【0216】

[第 1 の被覆材の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムとフッ化リチウムを Li 量と Co 量と F 量のモル比 ($\text{Li} : \text{Co} : \text{F}$) が $1 : 1 : 0.03$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の $\text{LiCoO}_{1.97}\text{F}_{0.03}$ 粒子の粉末を得た。

【0217】

(実施例 36)

10

20

30

40

50

コア粒子の粉末として高結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと、第1の被覆材として低結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は実施例2と同様にして、正極活物質を得た。なお、それらのコア粒子の粉末および第1の被覆材は、以下のようにして作製された。

【0218】

[コア粒子の粉末の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムと酸化マグネシウムを Li 量と Co 量と Mg 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Co}:\text{Mg}$) が $1:0.95:0.05$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0219】

10

[第1の被覆材の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムと酸化マグネシウムを Li 量と Co 量と Mg 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Co}:\text{Mg}$) が $1:0.95:0.05$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0220】

(実施例37)

コア粒子の粉末として高結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと、第1の被覆材として低結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は実施例2と同様にして、正極活物質を得た。なお、それらのコア粒子の粉末および第1の被覆材は、以下のようにして作製された。

20

【0221】

[コア粒子の粉末の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムと酸化アルミニウムを Li 量と Co 量と Al 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Co}:\text{Al}$) が $1:0.95:0.05$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0222】

[第1の被覆材の作製工程]

酸化コバルト、炭酸リチウム、酸化アルミニウムを Li 量と Co 量と Al 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Co}:\text{Al}$) が $1:0.95:0.05$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで低結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

30

【0223】

(実施例38)

コア粒子の粉末として高結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと、第1の被覆材として低結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は実施例2と同様にして、正極活物質を得た。なお、それらのコア粒子の粉末および第1の被覆材は、以下のようにして作製された。

【0224】

[コア粒子の粉末の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムと酸化マンガンを Li 量と Co 量と Mn 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Co}:\text{Mn}$) が $1:0.95:0.05$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

40

【0225】

[第1の被覆材の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムと酸化マンガンを Li 量と Co 量と Mn 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Co}:\text{Mn}$) が $1:0.95:0.05$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0226】

50

(実施例 39)

コア粒子の粉末として高結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと、第1の被覆材として低結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は実施例2と同様にして、正極活物質を得た。なお、それらのコア粒子の粉末および第1の被覆材は、以下のようにして作製された。

【0227】

[コア粒子の粉末の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムと水酸化ニッケルを Li 量と Co 量と Ni 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}$) が $1:0.95:0.05$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

10

【0228】

[第1の被覆材の作製工程]

酸化コバルトと炭酸リチウムと水酸化ニッケルを Li 量と Co 量と Ni 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}$) が $1:0.95:0.05$ となるよう混合し、空气中 1000°C 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0229】

(実施例 40)

コア粒子の粉末として高結晶性の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと、第1の被覆材として低結晶性の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は実施例2と同様にして、正極活物質を得た。なお、それらのコア粒子の粉末および第1の被覆材は、以下のようにして作製された。

20

【0230】

[コア粒子の粉末の作製工程]

Ni 、 Mn 、 Co の複合水酸化物と炭酸リチウムを Li 量、 Ni 量、 Co 量、 Mn 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$) が $10:5:2:3$ となるよう混合し、空气中 900°C 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0231】

[第1の被覆材の作製工程]

Ni 、 Mn 、 Co の複合水酸化物および炭酸リチウムを Li 量、 Ni 量、 Co 量、 Mn 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$) が $10:5:2:3$ となるよう混合し、空气中 900°C 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

30

【0232】

(実施例 41)

コア粒子の粉末として高結晶性の $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと、第1の被覆材として低結晶性の $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は実施例2と同様にして、正極活物質を得た。なお、それらのコア粒子の粉末および第1の被覆材は、以下のようにして作製された。

40

【0233】

[コア粒子の粉末の作製工程]

Ni 、 Mn 、 Co の複合水酸化物および炭酸リチウムを Li 量、 Ni 量、 Co 量、 Mn 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$) が $10:3.3:3.3:3.3$ となるよう混合し、空气中 900°C 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0234】

[第1の被覆材の作製工程]

Ni 、 Mn 、 Co の複合水酸化物および炭酸リチウムを Li 量、 Ni 量、 Co 量、 Mn 量のモル比 ($\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$) が $10:3.3:3.3:3.3$ となるよう混合

50

し、空气中 900℃ 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0235】

(実施例 42)

コア粒子の粉末として高結晶性の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと、第 1 の被覆材として低結晶性の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、正極活物質を得た。なお、それらのコア粒子の粉末および第 1 の被覆材は、以下のようにして作製された。

【0236】

[コア粒子の粉末の作製工程]

Ni、Co、Al の複合水酸化物と炭酸リチウムを Ni 量、Co 量、Al 量、Li 量のモル比 (Li : Ni : Co : Al) が 10 : 8.0 : 1.5 : 0.5 となるよう混合し、酸素雰囲気中 900℃ 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0237】

[第 1 の被覆材の作製工程]

Ni、Co、Al の複合水酸化物と炭酸リチウムを Ni 量、Co 量、Al 量、Li 量のモル比 (Li : Ni : Co : Al) が 10 : 8.0 : 1.5 : 0.5 となるよう混合し、酸素雰囲気中 900℃ 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0238】

(実施例 43)

コア粒子の粉末として高結晶性の LiMn_2O_4 粒子の粉末を用いたこと、第 1 の被覆材として低結晶性の LiMn_2O_4 粒子の粉末を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、正極活物質を得た。なお、それらのコア粒子の粉末および第 1 の被覆材は、以下のようにして作製された。

【0239】

[コア粒子の粉末の作製工程]

マンガン水酸化物と炭酸リチウムを Li 量と Mn 量のモル比 (Li : Mn) が 1 : 2 となるよう混合し、空气中 900℃ 6 h 焼成し、徐冷することで、高結晶性の LiMn_2O_4 粒子の粉末を得た。

【0240】

[第 1 の被覆材の作製工程]

マンガン水酸化物と炭酸リチウムを Li 量と Mn 量のモル比 (Li : Mn) が 1 : 2 となるよう混合し、空气中 900℃ 6 h 焼成し、室温でクエンチを行うことで、低結晶性の LiMn_2O_4 粒子の粉末を得た。

【0241】

(正極活物質の評価)

上述のようにして得られた実施例 31～43 の正極活物質について、サイクル特性を実施例 1～3、比較例 1～4 と同様にして評価した。

【0242】

表 4 は、実施例 31～43 の正極活物質の構成および評価結果を示す。

10

20

30

40

【表 4】

	コア粒子 結晶性	第1の被覆層 結晶性	コア粒子 組成	第1の被覆層 組成	第2の被覆層 組成	100サイクル後 容量維持率 [%]
実施例2	高結晶性	低結晶性	LiCoO_2	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	85
実施例31	高結晶性	低結晶性	LiCoO_2	$\text{Li}_{0.9}\text{CoO}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	91
実施例32	高結晶性	低結晶性	LiCoO_2	$\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	92
実施例33	高結晶性	低結晶性	$\text{Li}_{0.9}\text{CoO}_2$	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	84
実施例34	高結晶性	低結晶性	$\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	82
実施例35	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCoO}_{1.97}\text{F}_{0.03}$	$\text{LiCoO}_{1.97}\text{F}_{0.03}$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	81
実施例36	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	83
実施例37	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	91
実施例38	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	91
実施例39	高結晶性	低結晶性	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	82
実施例40	高結晶性	低結晶性	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	89
実施例41	高結晶性	低結晶性	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	86
実施例42	高結晶性	低結晶性	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	85
実施例43	高結晶性	低結晶性	LiMn_2O_4	LiMn_2O_4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	80

10

20

30

【0243】

上記評価結果から以下のことがわかる。

コア粒子の粉末および第1の被覆材として LiCoO_2 粒子の粉末以外のリチウム複合酸化物粒子の粉末を用いた場合にも、コア粒子の粉末および第1の被覆材として LiCoO_2 粒子の粉末を用いた場合と同様に、良好なサイクル特性を得ることができる。

なお、表4では、具体的な初期充放電容量の記載を省略しているが、実施例31～43でも、実施例1～3と同様に高い初期充放電容量が得られた。

40

【0244】

<v 二次粒子化について>

(実施例44)

コア粒子の粉末の作製工程、第1の被覆材の作製工程および単層被覆型の複合粒子の作製工程を実施例2と同様にして行うことで、単層被覆型の複合粒子の粉末を得たのち、その複合粒子の粉末を造粒し、複数の複合粒子からなる二次粒子の粉末を得た。また、第1の被覆材の作製工程を実施例2と同様にして行うことで、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末を得た。

【0245】

50

得られた二次粒子の粉末 97 重量%と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子の粉末 3 重量%を配合し、高速回転式衝撃粉碎機的一种である高速攪拌混合機（ホソカワミクロン社製、ノビルタ）に投入した。回転翼を 1000 rpm で回転させ、10 分間の処理を施し、二次粒子の表面に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子を被着させることで、単層被覆型の複合二次粒子の粉末を得た。以上により、目的とする正極活物質が得られた。

【0246】

（比較例 5）

コア粒子の粉末の作製工程、第 1 の被覆材の作製工程および単層被覆型の複合粒子の作製工程を実施例 2 と同様にして行うことで、単層被覆型の複合粒子の粉末を得たのち、その複合粒子の粉末を造粒し、複数の複合粒子からなる表面露出型の複合二次粒子の粉末を得た。以上により、目的とする正極活物質が得られた。

10

【0247】

（正極活物質の評価）

上述のようにして得られた実施例 44、比較例 5 の正極活物質について、サイクル特性を実施例 1～3、比較例 1～4 と同様にして評価した。

【0248】

表 5 は、実施例 44、比較例 5 の正極活物質の構成および評価結果を示す。

【表 5】

	二次粒子化 有無	コア粒子 結晶性	第1の被覆層 結晶性	組成 (コア粒子/第1の被覆層)	第2の被覆層 組成	100サイクル後 容量維持率 [%]
実施例2	なし	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	85
実施例44	あり	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	96
比較例5	あり	高結晶性	低結晶性	LiCoO ₂ /LiCoO ₂	なし	79

10

20

30

【0249】

上記評価結果から以下のことがわかる。正極活物質として表面被覆型の複合二次粒子の粉末を用いた場合には、正極活物質として2層被覆型の複合一次粒子の粉末を用いた場合に比べて、サイクル特性を向上することができる。一方、正極活物質として表面露出型の複合二次粒子を用いた場合には、正極活物質として2層被覆型の複合一次粒子の粉末を用いた場合に比べて、サイクル特性が低下する。

40

なお、表5では、具体的な初期充放電容量の記載を省略しているが、実施例44でも、実施例1～3と同様に高い初期充放電容量が得られた。

【0250】

図17に、比較例3および実施例44の正極活物質のラマンスペクトルを示す。比較例3では、コア粒子と第1の被覆層の両方が高い結晶性を有しているため、450 cm⁻¹以上500 cm⁻¹以下の範囲にあるピークの強度Eが大きくなっている。一方、実施例44では、二次粒子の被覆層が高い結晶性を有しているが、第1の被覆層が低結晶性を有するため、450 cm⁻¹以上500 cm⁻¹以下の範囲にあるピークの強度Eが小さくなっている。

【0251】

50

以上、本技術の実施形態およびその変形例、ならびに実施例について具体的に説明したが、本技術は、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例に限定されるものではなく、本技術の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0252】

例えば、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値などを用いてもよい。

【0253】

また、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例の構成、方法、工程、形状、材料および数値などは、本技術の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

【0254】

また、本技術は以下の構成を採用することもできる。

(1)

リチウム複合酸化物を含む粒子と、

上記粒子の表面に設けられ、リチウム複合酸化物を含む第1の層と、

上記第1の層の表面に設けられた第2の層と

を備え、

上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物と上記第1の層に含まれる上記リチウム複合酸化物とは同組成またはほぼ同組成であり、

上記第2の層は、酸化物またはフッ化物を含んでおり、

上記第1の層に含まれる上記リチウム複合酸化物は、上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物よりも結晶性が低い正極活物質。

(2)

ラマンスペクトルにおいて、 550 cm^{-1} 以上 650 cm^{-1} 以下の範囲にあるピークの強度Aと 450 cm^{-1} 以上 500 cm^{-1} 以下の範囲にあるピークの強度Eのピーク強度比 E/A が以下の式(1)で表される関係を満たす(1)に記載の正極活物質。

$$0.1 \leq E/A \leq 0.35 \quad \cdots (1)$$

(3)

上記第2の層に含まれる上記酸化物および上記フッ化物は、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、La、W、Bi、PおよびBのうちの少なくとも1種を含む(1)または(2)に記載の正極活物質。

(4)

上記第2の層に含まれる上記酸化物は、リチウム複合酸化物である(1)から(3)のいずれかに記載の正極活物質。

(5)

上記第2の層に含まれる上記リチウム複合酸化物の平均組成は、以下の式(A)で表される(1)から(4)のいずれかに記載の正極活物質。

$$\text{Li}_w\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_z \quad \cdots (A)$$

(但し、wは $0.8 < w < 1.2$ 、 $x+y$ は $0.9 < x+y < 1.1$ 、yは $0 \leq y < 0.1$ 、zは $0 \leq z < 0.05$ である。MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、MnおよびCuのうちの少なくとも1種である。NはNa、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、La、WおよびBiのうちの少なくとも1種である。XはF、ClおよびSのうちの少なくとも1種である。)

(6)

上記粒子、上記第1の層および上記第2の層の総量に対する上記第2の層の量の割合は、 $0.1\text{ mol}\%$ 以上 $10\text{ mol}\%$ 以下である(1)から(5)のいずれかに記載の正極活物質。

(7)

10

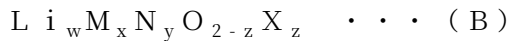
20

30

40

50

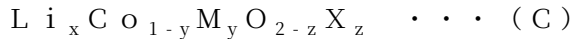
上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物の平均組成は、以下の式（B）で表される（1）から（6）のいずれかに記載の正極活物質。



（但し、wは $0.8 < w < 1.2$ 、 $x + y$ は $0.9 < x + y < 1.1$ 、yは $0 \leq y < 0.1$ 、zは $0 \leq z < 0.05$ である。MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、MnおよびCuのうちの少なくとも1種である。NはNa、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、La、WおよびBiのうちの少なくとも1種である。XはF、ClおよびSのうちの少なくとも1種である。）

（8）

上記粒子に含まれる上記リチウム複合酸化物の平均組成は、以下の式（C）で表される（1）から（6）のいずれかに記載の正極活物質。



（但し、xは $0.8 < x < 1.2$ 、yは $0 \leq y < 0.15$ 、zは $0 \leq z < 0.05$ である。MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Mn、Cu、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、LaおよびWのうちの少なくとも1種である。XはF、ClおよびSのうちの少なくとも1種である。）

（9）

（1）から（8）のいずれかに記載の正極活物質を含む正極。

（10）

（9）に記載の正極を備える電池。

（11）

（10）に記載の電池を備える電池パック。

（12）

（10）に記載の電池を備え、

上記電池から電力の供給を受ける電子機器。

（13）

（10）に記載の電池と、

上記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、

上記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置とを備える電動車両。

（14）

（10）に記載の電池を備え、

上記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。

（15）

他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報制御装置を備え、

上記電力情報制御装置が受信した情報に基づき、上記電池の充放電制御を行う（14）に記載の蓄電装置。

（16）

（10）に記載の電池を備え、

上記電池から電力の供給を受け、または、発電装置もしくは電力網から上記電池に電力が供給される電力システム。

【符号の説明】

【0255】

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

10

20

30

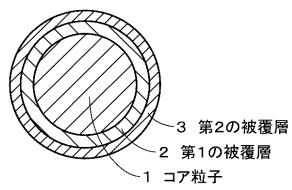
40

50

- 2 0 巻回電極体
- 2 1 正極
- 2 1 A 正極集電体
- 2 1 B 正極活物質層
- 2 2 負極
- 2 2 A 負極集電体
- 2 2 B 負極活物質層
- 2 3 セパレータ
- 2 4 センターピン
- 2 5 正極リード
- 2 6 負極リード

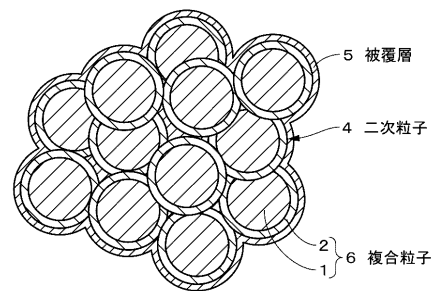
10

【図 1】

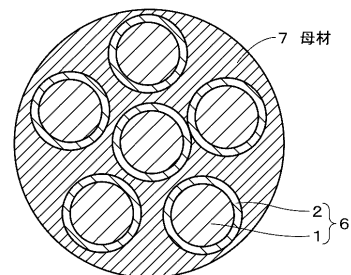


【図 2】

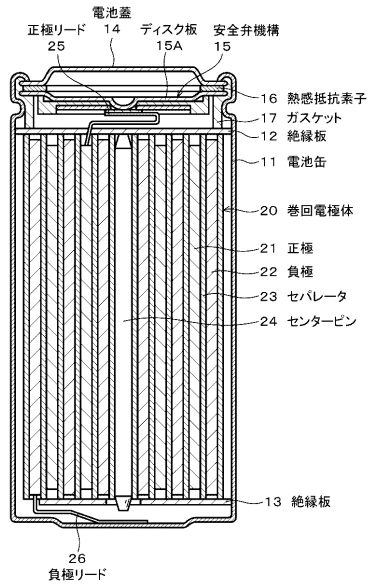
A



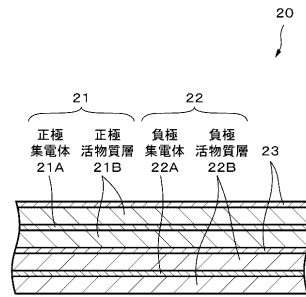
B



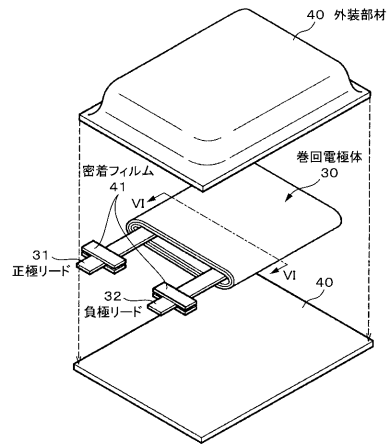
【図 3】



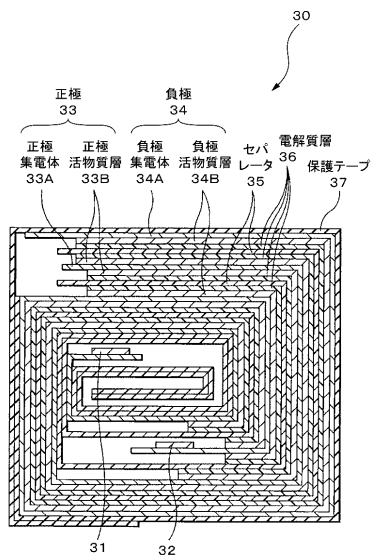
【図 4】



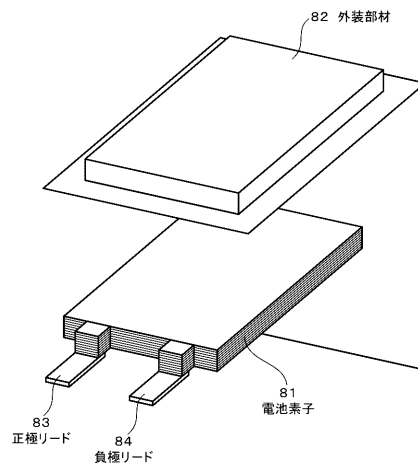
【図 5】



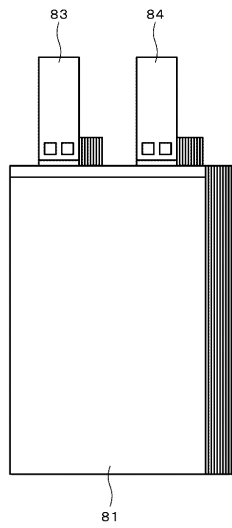
【図 6】



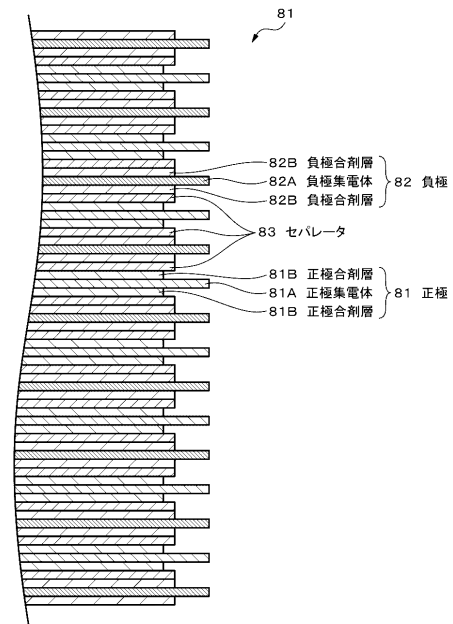
【図 7】



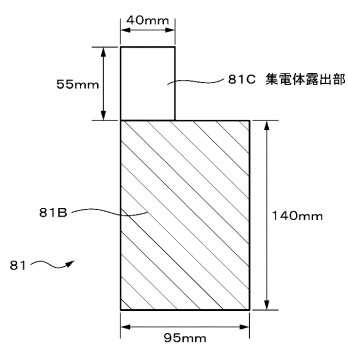
【図 8】



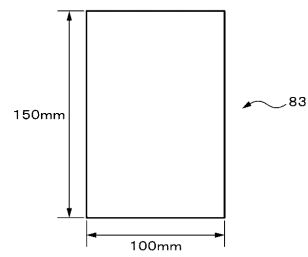
【図 9】



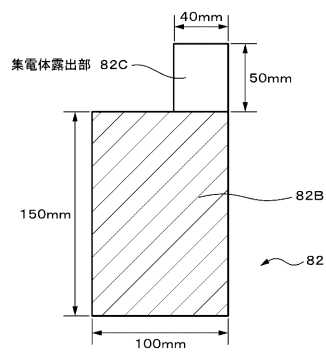
【図 10】



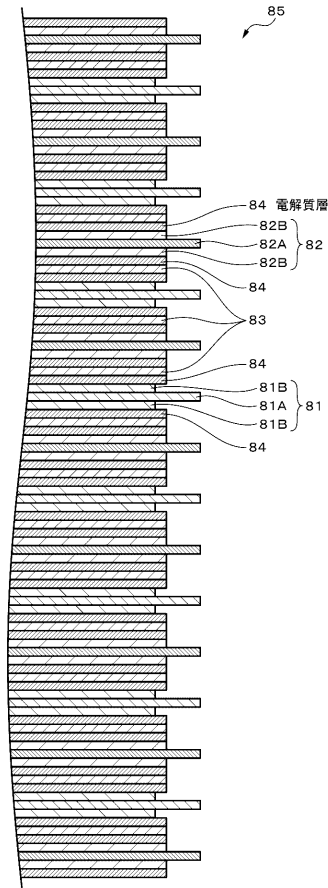
【図 12】



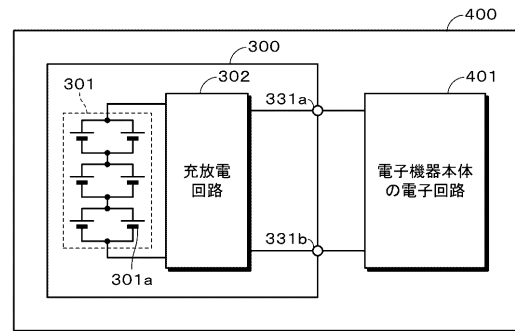
【図 11】



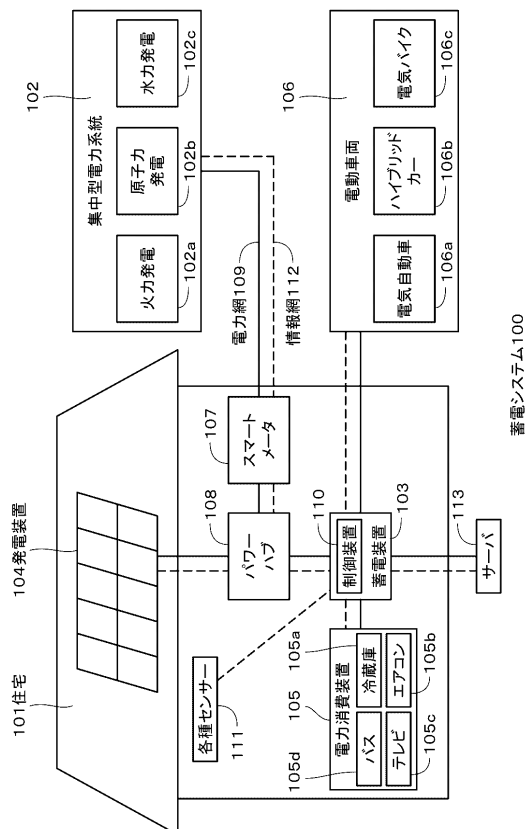
【図 13】



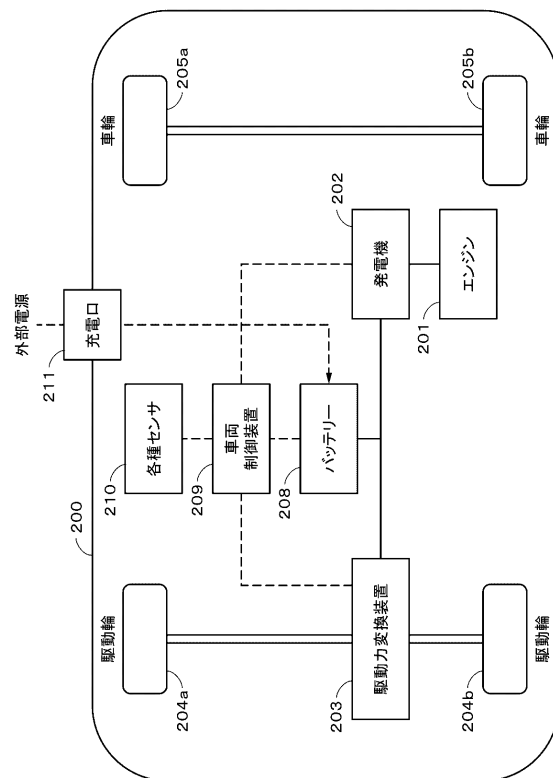
【図 14】



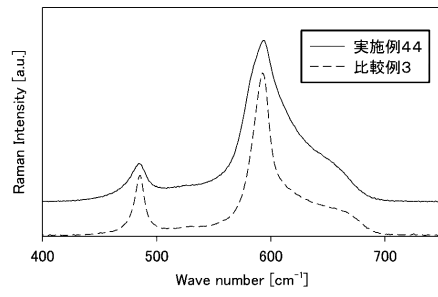
【図 15】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 G 45/00 (2006.01)	C 0 1 G 51/00 A	
	C 0 1 G 53/00 A	
	C 0 1 G 45/00	

(72)発明者 庭田 祐樹
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内

(72)発明者 細谷 洋介
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AA06 AB01 AB04 AB06 AC06 AD03 AE05
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CA29 CB01 CB02
CB05 CB07 CB08 CB09 CB11 CB20 HA00 HA02