

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5277686号
(P5277686)

(45) 発行日 平成25年8月28日(2013.8.28)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/131 (2010.01)

H O 1 M 4/131

H O 1 M 4/1391 (2010.01)

H O 1 M 4/1391

H O 1 M 4/505 (2010.01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62

Z

請求項の数 3 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-83316 (P2008-83316)
 (22) 出願日 平成20年3月27日(2008.3.27)
 (65) 公開番号 特開2008-270199 (P2008-270199A)
 (43) 公開日 平成20年11月6日(2008.11.6)
 審査請求日 平成22年11月2日(2010.11.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-86884 (P2007-86884)
 (32) 優先日 平成19年3月29日(2007.3.29)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (74) 代理人 100125748
 弁理士 高橋 徳明
 (72) 発明者 草野 智博
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
 (72) 発明者 加藤 竜一
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
 (72) 発明者 寺田 薫
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 ー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びそれに使用されるリチウム二次電池用正極

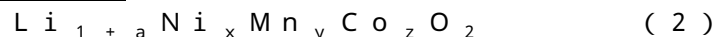
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに、リチウム塩及びリチウム塩を溶解する非水溶媒からなる非水系電解液を備えたリチウム二次電池であって、

該リチウム塩として少なくともヘキサフルオロリン酸リチウムを含有し、

該正極は、少なくとも、正極活物質と、ジフルオロリン酸リチウムとを混合して作製されるものであり、かつ、該正極に含まれる正極活物質の組成が、下記式(2)で表されるものであり、



[式(2)中、x、y及びzは、0.1 ≤ x ≤ 0.55、0.1 ≤ y ≤ 0.55、z < 0.5、及び、x + y + z = 1を満たすそれぞれ0以上の実数を示し、aは-0.05 ≤ a ≤ 0.25を満たす実数を示す。]

該リチウム二次電池より取り出した該正極表面付近及び正極内部のリンK吸収端X線吸収微細構造スペクトルを1階微分して得られるパターンが以下の条件を満たすことを特徴とするリチウム二次電池。

(条件)

2150 eV ~ 2154 eV 付近に存在する第1ピークの強度について、正極表面付近を測定した際の強度をa、正極内部を測定した際の強度をa'とし、2154 eV ~ 2160 eV 付近に存在する第2ピークの強度について、正極表面付近を測定した際の強度をb、正極内部を測定した際の強度をb'としたとき、(a/b)/(a'/b')の値が

10

20

0.5以上である。

【請求項2】

請求項1に記載のリチウム二次電池に使用されるものであることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項3】

請求項1に記載のリチウム二次電池に使用されるリチウム二次電池用正極の製造方法であって、少なくとも、正極活物質と、ジフルオロリン酸リチウムを混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に関し、更に詳しくは、特定の正極を用いることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、エネルギー密度及び出力密度等に優れ、小型、軽量化に有効であるため、ノート型パソコン、携帯電話、ハンディビデオカメラ等の携帯機器の電源として、その需要は急激な伸びを示している。リチウム二次電池は、また、電気自動車や電力のロードレベリング等の電源としても注目されている。

【0003】

20

リチウム二次電池が多種の電子機器、更には自動車や電動工具に使用される中で、多数の繰り返し充放電においても容量の低下が小さい電池、及び低温環境下でも高い性能を発揮できる電池の開発が求められていた。例えば、特許文献1には、リン酸リチウムを正極合材層に含有させ、保存後の内部抵抗増加を抑制し、耐久性を改良することが提案されている。しかし、特許文献1には繰り返し充電特性（サイクル特性）の向上については着目されておらず、サイクル特性に着目した場合、この方法では後述する比較例1及び2に示す通りその改良は不十分であり、その上、-20℃や-30℃といった厳しい寒冷地での電池使用を想定した場合の特性を改善することはできなかった。

【特許文献1】特開2006-073482号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、かかる背景技術に鑑みてなされたものであり、その課題は、サイクル特性と低温特性を同時に大きく向上させるリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供することにある。また、本発明は、高電圧で充放電を行った際のサイクル特性を向上させるリチウム二次電池用正極及びリチウム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】

【0005】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、リチウム二次電池に使用された正極表面付近のリンK吸収端X線吸収微細構造（X-ray absorption fine structure、以下、「XAFS」と称することがある。）スペクトルにおいて、正極表面付近に一定以上の量のリン含有化合物が存在する場合に、良好なサイクル特性と低温特性を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0006】

また、本発明者は、鋭意検討の結果、正極最表層のリンの原子濃度と活物質に含まれる遷移金属の原子濃度の総和の比が一定以上の大きさとなる場合に、良好なサイクル特性と低温特性を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに、リチウム塩及びリチウム塩を溶解する非水溶媒からなる非水系電解液を備えたりチウム二次電池であ

50

って、該リチウム塩として少なくともヘキサフルオロリン酸リチウムを含有し、該リチウム二次電池より取り出した該正極表面付近及び正極内部のリンK吸収端X線吸収微細構造スペクトルを1階微分して得られるパターンが以下の条件を満たすことを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

(条件) 2150 eV ~ 2154 eV 付近に存在する第1ピークの強度について、正極表面付近を測定した際の強度をa、正極内部を測定した際の強度をa'とし、2154 eV ~ 2160 eV 付近に存在する第2ピークの強度について、正極表面付近を測定した際の強度をb、正極内部を測定した際の強度をb'としたとき、 $(a/b)/(a'/b')$ の値が0.5以上である。以下、この発明を「態様1」とする。

【0008】

10

また本発明は、リチウムを吸蔵・放出可能な遷移金属を含有する正極及び負極、並びに、リチウム塩及びリチウム塩を溶解する非水溶媒からなる非水系電解液を備えたリチウム二次電池であって、該リチウム二次電池より取り出した正極表面付近のリンK吸収端X線吸収微細構造スペクトルにおいて2150 eV ~ 2154 eV 付近に存在するピークの半値幅をn、 Na_3PO_4 のリンK吸収端X線吸収微細構造スペクトルにおいて2150 eV ~ 2154 eV 付近に存在するピークの半値幅をmとしたとき、 m/n が1.05以下であることを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。以下、この発明を「態様2」とする。

【0009】

20

また本発明は、リチウムを吸蔵・放出可能な遷移金属を含有する正極及び負極、並びに、リチウム塩及びリチウム塩を溶解する非水溶媒からなる非水系電解液を備えたリチウム二次電池であって、該正極最表層部分におけるリン(P)の原子濃度pと正極活物質に含まれる遷移金属の原子濃度の総和qの比 p/q が0.2以上であることを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。以下、この発明を「態様3」とする。

【0010】

また本発明は、上記のリチウム二次電池に使用されるリチウム二次電池用正極を提供するものである。

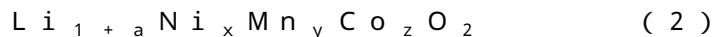
【0011】

また本発明は、少なくとも、正極活物質と、ヘキサフルオロリン酸リチウム以外の含フッ素リン化合物を混合することを特徴とする上記の正極の製造方法を提供するものである。

30

【0012】

また本発明は、上記の正極に含まれる正極活物質の組成が、下記式(2)で表されるものであることを特徴とする正極を提供するものである。



[式(2)中、x、y及びzは $x+y+z=1$ を満たすそれぞれ0以上の実数を示し、aは-0.05 ≤ a ≤ 0.25を満たす実数を示す。]

【発明の効果】

【0013】

40

本発明によれば、リチウム二次電池のサイクル特性と低温特性を同時に大幅に改善することができる。また、高電圧で充放電を行った際のサイクル特性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】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の具体的内容には限定されるものではない。

【0015】

本願発明の態様1及び態様2のリチウム二次電池は、非水系電解液中に、リチウム塩として少なくともヘキサフルオロリン酸リチウムを含有し、該リチウム二次電池より取り出

50

した該正極表面付近及び内部のリンK吸収端XAFSスペクトルとその1階微分して得られるパターンが特定の条件を満たすことが必須である。

【0016】

以下、本発明の態様1及び態様2における「リンK吸収端X線吸収微細構造(XAFS)スペクトル」の測定方法を示す。

<リンK吸収端X線吸収微細構造(XAFS)スペクトルの測定方法>

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設(Photon Factory)のビームライン9A(軟X線モード)において、下記条件により行った。

X線分光器 : Si(111)二結晶分光器

正極表面付近の測定法 : ヘリウム転換電子収量法

正極内部の測定法 : 蛍光X線収量法(ライトル型電離箱による)

エネルギー校正 : リン酸ナトリウムのリンK吸収端XAFSスペクトルにおいて、吸収強度が最大となるエネルギーを2151.8 eVとした。

【0017】

ここで、リンK吸収端XAFSデータについて説明する。試料にX線を照射すると、電子や蛍光X線が放出される。このとき、電子を検出すれば正極最表面からおおよそ100 nmまでの深さの正極表面付近(以下、「正極表面付近」と略す。)、蛍光X線を検出すれば正極最表面から1 μm程度の深さの正極内部(以下、「正極内部」と略す。)の情報を得ることができる。図1に、上記の条件を満たすリチウム二次電池より取り出した正極表面付近の典型的なリンK吸収端XAFSスペクトルを示す。図1のスペクトルパターンは強い2つのピークを持ち、標準試料との比較から、2150~2154 eVのピークはフッ化リン酸イオンに由来し、2154~2160 eVのピークはヘキサフルオロリン酸イオンに由来する。

【0018】

図1のスペクトルを1階微分することにより、図2の微分スペクトルパターンを得ることができる。微分スペクトルのピーク強度は、図2にa及びbとして記した通り、それぞれのピークに対応する1組の極大値と極小値の差として定義される。正極内部についても図1と同様なスペクトルパターンを得ることができ、その微分スペクトルのピーク強度は、正極表面付近と同様、図3にa'及びb'として記した通り、それぞれのピークに対応する1組の極大値と極小値の差として定義される。

【0019】

該電池の該正極におけるリンK吸収端XAFSスペクトルのピーク強度は、おおよそ対応する化学種の存在量と対応する。すなわち、ピーク強度比a/b、若しくはa'/b'が増加することは、正極において、ヘキサフルオロリン酸イオンの量を基準としたときのフッ化リン酸イオンの量が増加することと等しい。

【0020】

本願発明の態様1のリチウム二次電池は、正極について、リンK吸収端XAFSスペクトルを1階微分して得られるパターンが以下の特定の条件を満たすことが必須である。

(条件)

2150 eV ~ 2154 eV付近に存在する第1ピークの強度について、正極表面付近を測定した際の強度をa、正極内部を測定した際の強度をa'とし、2154 eV ~ 2160 eV付近に存在する第2ピークの強度について、正極表面付近を測定した際の強度をb、正極内部を測定した際の強度をb'とする。

そして、正極表面付近における第1ピークと第2ピークの強度比を(a/b)、正極内部における第1ピークと第2ピークの強度比を(a'/b')としたときに、

(a/b)/(a'/b')の値が0.5以上である。

【0021】

本発明の態様1においては、正極表面付近と正極内部のフッ化リン酸イオンの比である(a/b)/(a'/b')の値は0.5以上であることが必須であるが、好ましくは0.8以上、より好ましくは1.0以上、特に好ましくは1.2以上である。(a/b)/

10

20

30

40

50

(a' / b')の値が大きい、すなわち、ヘキサフルオロリン酸イオンの量を基準としたとき、正極内部よりも正極表面付近のフッ化リン酸イオンの相対量が多いほど、良好なサイクル特性と低温特性を実現することができ、高電圧で充放電を行った際のサイクル特性も向上させることができる。

【0022】

XAFS法によって正極表面付近の状態を知るためには、おおよそ100nm程度までの表面の情報が得られる検出法である電子収量法を用いるのが望ましいので、本発明では電子収量法を用いた。また、正極内部の情報を知るためには、1 μ m程度の検出深さを持つ蛍光X線収量法を用いるのが望ましいので、本発明では蛍光X線収量法を用いた。ただ、正極内部の情報を知るためには、透過法による測定も可能であるので、透過法によって測定されたスペクトルにおいて上記と同様にして求められた a' と b' を代わりに使用することができる。上記必須条件、好ましい範囲等は、上記した蛍光X線収量法の場合と同じである。

10

【0023】

また、微分スペクトルパターンがノイズを多く含むようであれば、微分スペクトルにスムージング処理を施してもよい。スムージング処理の方法としては、Savitzky-Golay法、隣接平均法等が挙げられる。

【0024】

次に、本発明の態様2におけるリチウム二次電池は、 Na_3PO_4 及び正極表面付近のリンK吸収端XAFSスペクトルにおいて、2150eV～2154eV付近に存在するピークの半値幅をそれぞれ m 、 n としたとき、 m/n (以下、「ピーク半値幅比」と称することがある。)が1.05以下であることを特徴とする。

20

【0025】

リンK吸収端XAFSスペクトルのピーク半値幅は、図18に図示するような方法により算出することができる。2150eV～2154eV付近に存在するピークの最大強度位置CからX線エネルギー軸に垂直な直線を引き、バックグラウンド直線 g との交点をDとする。更に、線分CDを2等分し、直線 g に平行な直線がピークによって切り取られる点をE、Fとすると、ピーク半値幅は線分EFのX線エネルギー軸上での長さに対応する。ここで、正極表面において、2150～2154eVのピークに近接して他のピークが現れる場合は、バックグラウンド直線 g はそれらのピークを含む範囲に作製する。

30

【0026】

該リチウム二次電池の正極におけるリンK吸収端XAFSスペクトルのピーク半値幅は、フッ化リン酸イオンのフッ化の度合いと関係がある。リンK吸収端XAFSスペクトルのピークは一般に、リン1s軌道から真空準位付近の空軌道への遷移に由来すると考えられている。フッ化リン酸イオンにおける遷移先の空軌道は、リン3p軌道とリンに結合している配位子の2p軌道からなり、配位子が酸素とフッ素の両方に存在する場合は遷移先の軌道が複雑になって、配位子が酸素だけの場合よりもピーク幅が広がると推察される。すなわち、ピーク半値幅比 m/n が減少することは、正極表面に存在するリン酸化合物における平均的なフッ化の度合い、すなわち、フッ化リン酸イオンの割合が増加することと等しい。基準として用いる Na_3PO_4 は安定な物質であるため、同じ装置条件で測定することにより、ピーク半値幅比を一意に算出することが可能である。

40

【0027】

本発明の態様2においては、 Na_3PO_4 と正極表面付近のフッ化リン酸イオンとの比を示す、ピーク半値幅比 m/n の値が1.05以下であることが必須であるが、好ましくは1.0以下、より好ましくは0.9以下である。 m/n の値が小さい、すなわち、正極表面付近のフッ化リン酸イオンの量が多いほど、良好なサイクル特性と低温特性を実現することができ、高電圧で充放電を行った際のサイクル特性も向上させることができる。

【0028】

正極表面のリン含有化合物の量は、他の表面分析手法によっても見積もることができる。そのような方法の一つとして、1～10nm程度の検出深さを持つX線光電子分光法(

50

X-ray photoelectron spectroscopy、以下、「XPS」と称することがある。)が挙げられる。

【0029】

本願発明の態様3のリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な遷移金属を含有する正極及び負極、並びに、リチウム塩及びリチウム塩を溶解する非水溶媒からなる非水系電解液を備えたリチウム二次電池であって、該正極最表層部分におけるリン(P)の原子濃度pと正極活物質に含まれる遷移金属の原子濃度の総和qの比 p/q が0.2以上であることを特徴とするリチウム二次電池である。すなわち、正極最表層部分におけるリン(P)の原子濃度pと、正極活物質に含まれる遷移金属の原子濃度の総和qの比 p/q が0.2以上であることが必須である。上記p及びqは、XPSによって測定される。

10

【0030】

以下、本発明の態様3における「X線光電子分光法(XPS)による表面組成」の測定方法を示す。

< X線光電子分光法(XPS)による表面組成の測定方法 >

Physical Electronics社製 X線光電子分光装置「ESCA-5700」を用い、下記条件により測定を行った。

X線源 : 単色化AlK

分析面積 : 0.8mm径

取り出し角 : 65°

定量方法 : $Mn 2p_{1/2}$ 、 $Co 2p_{3/2}$ 、 $Ni 3p$ 、 $P 2p$ 各ピークの面積を感度係数で補正。 Mn 、 Co 、 Ni 以外の遷移金属元素が含まれる場合は、それらの元素のピークについても同様に測定、定量を行う。定量に際しては、最も強く観測されるピークを使うのが一般的であるが、そのピークが他の構成元素のピークと重複する場合は、他のピークを用いる。

20

【0031】

本発明の態様3においては、正極活物質中に含まれる遷移金属元素の原子濃度の総和を基準としたときのリンの原子濃度の比 p/q は0.2以上であることが必須であるが、より好ましくは0.4以上、特に好ましくは0.8以上である。XPS測定によって得られたスペクトルパターンにおいて、リンに由来するピークが強いほど、正極最表面からおおよそ1nmまでの深さの正極最表層(以下、「正極最表層」と略す。)にフッ化リン酸イオン等のリン含有化合物の量が多いことを意味する。その結果として、 p/q の値は大きいほど良好なサイクル特性と低温特性を実現することができ、また、高電圧で充放電を行った際のサイクル特性も向上させることができる。

30

【0032】

なお、態様1～3において、本発明のリチウム二次電池より正極を取り出す際は、酸化によるフッ化リン酸イオンの分解を防ぐために、アルゴン雰囲気グローブボックス等を用いて試料を極力酸素に触れないように取り扱うことが必須である。

【0033】

[リチウム二次電池]

以下に、本発明のリチウム二次電池について詳細に記す。本発明の態様1に係るリチウム二次電池は、該リチウム二次電池より取り出した該正極表面付近のリンK吸収端X線吸収微細構造スペクトルを1階微分して得られるパターンが以下の条件を満たすことを特徴とする。

40

【0034】

(条件)

2150 eV～2154 eV付近に存在する第1ピークの強度について、正極表面付近を測定した際の強度をa、正極内部を測定した際の強度をa'とし、2154 eV～2160 eV付近に存在する第2ピークの強度について、正極表面付近を測定した際の強度をb、正極内部を測定した際の強度をb'としたとき、 $(a/b)/(a'/b')$ の値が0.5以上である。

50

【 0 0 3 5 】

上記条件を達成する具体的方法は制限されるものではないが、例えば、後記する「リン含有化合物」を、後述する方法で、正極活物質、結着材、導電材等と混合して作製した正極を、ヘキサフルオロリン酸リチウムを含有した非水系電解液とともに電池作製に供する方法が挙げられる。また、上記の混合する代わりに、リン含有化合物を溶解させた溶液を電池作製以前に正極に塗布する、又は、同様の溶液に正極を浸しておく、等の方法も挙げられる。更に、電池作製時に、正極等の電池構成部材とともにリン含有化合物を電池内に封入しておいてもよい。

【 0 0 3 6 】

本発明の態様 3 に係るリチウム二次電池は、該正極最表層部分におけるリン (P) の原子濃度 p と正極活物質に含まれる遷移金属の原子濃度の総和 q の比 p / q が 0 . 2 以上であることを特徴とする。これを達成する具体的方法は制限されるものではないが、例えば、後記する「リン含有化合物」を、後述する方法で、正極活物質及び結着材、導電材等と混合して作製した正極を、非水系電解液とともに電池作製に供する方法が挙げられる。また、混合する代わりに、リン含有化合物を溶解させた溶液を電池作製以前に正極に塗布する、又は、同様の溶液に正極を浸しておく、等の方法も挙げられる。更に、電池作製時に正極等の電池構成部材とともにリン含有化合物を電池内に封入しておいてもよい。

10

【 0 0 3 7 】

[リチウム二次電池用正極]

以下に本発明のリチウム二次電池に使用される正極について説明する。

20

[[正極活物質]]

以下に正極に使用される正極活物質について述べる。

[[[組成]]]

正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限はない。リチウムと少なくとも 1 種の遷移金属を含有する物質が好ましく、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物等が挙げられる。

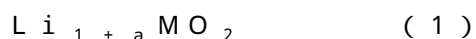
【 0 0 3 8 】

リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等が好ましく、具体例としては、 LiCoO_2 等のリチウム・コバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウム・ニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部を Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si 等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

30

【 0 0 3 9 】

上記のうち、電池の充放電の際に起こるリチウムの挿入脱離が容易な層状構造を有する、下記一般式 (1) で示されるリチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。



ここで、式 (1) 中の M は、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す。なお、 a は、 $-0.05 < a < 0.25$ の値を表す。 a の値が大きすぎると、結晶構造や熱安定性が不安定になったり、電池容量の低下を招いたりする場合がある。

40

【 0 0 4 0 】

その中でも電池特性の点から、式 (2) で示される、M を Ni、Mn 又は Co としたリチウム遷移金属複合酸化物がより好ましい。



[式 (2) 中、 x 、 y 及び z は $x + y + z = 1$ を満たすそれぞれ 0 以上の実数を示し、 a は $-0.05 < a < 0.25$ を満たす実数を示す。]

【 0 0 4 1 】

式 (2) において、 $x + y + z = 1$ であり、層状の結晶構造の安定性、活物質の化学的

50

安定性及び原料のコストを考慮すると、 $0.1 \leq x \leq 0.55$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $z < 0.5$ であるものが特に好ましい。また、 x と y の比率が1から大きく逸脱すると、合成面・コスト面での問題が生じる場合があり、好ましくは $-0.15 \leq x - y \leq 0.15$ 、より好ましくは $-0.05 \leq x - y \leq 0.05$ である。また、 z の値が大きすぎると原料コストが上昇する場合がある。また、 a については、 $-0.05 \leq a \leq 0.25$ である。

【0042】

[[[製造法]]]

正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。

【0043】

特に球状ないし楕円球状の活物質を作製するには種々の方法が考えられるが、例えば、遷移金属硝酸塩、硫酸塩等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作製回収し、これを必要に応じ乾燥した後、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これに LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法、また、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源と、必要に応じ他の元素の原料物質とを水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これを高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。

【0044】

焼成条件は、組成や使用するリチウム化合物原料にも依存するが、傾向として、焼成温度が高すぎると一次粒子が成長しすぎ、逆に低すぎると嵩密度が小さく、また比表面積が大きくなりすぎる。焼成温度としては、通常800℃以上、好ましくは900℃以上、より好ましくは950℃以上、通常1100℃以下、好ましくは1075℃以下、より好ましくは1050℃以下である。

【0045】

焼成には、例えば、箱形炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等を使用することができる。焼成工程は、通常、昇温・最高温度保持・降温の三工程に分けられる。二番目の最高温度保持工程は必ずしも一回とは限らず、目的に応じて二段階又はそれ以上の段階をふませてもよく、二次粒子を破壊しない程度に凝集を解消することを意味する解砕工程又は、一次粒子或いは更に微小粉末まで砕くことを意味する粉碎工程を挟んで、昇温・最高温度保持・降温の工程を二回又はそれ以上繰り返してもよい。

【0046】

昇温工程は通常1℃/分以上10℃/分以下の昇温速度で炉内を昇温させる。この昇温速度があまり遅すぎても時間がかかって工業的に不利であるが、あまり速すぎても炉によっては炉内温度が設定温度に追従しなくなる場合がある。

【0047】

最高温度保持工程での保持時間は、温度によっても異なるが、通常前述の温度範囲であれば30分以上、好ましくは3時間以上、より好ましくは6時間以上で、50時間以下、好ましくは25時間以下、より好ましくは20時間以下である。焼成時間が短すぎると結晶性の良いリチウム遷移金属複合酸化物粉体を得られ難くなり、長すぎるのは実用的ではない。焼成時間が長すぎると、その後解砕が必要になったり、解砕が困難になったりする場合がある。

【0048】

降温工程では、通常0.1℃/分以上10℃/分以下の降温速度で炉内を降温させる。降温速度があまり遅すぎても時間がかかって工業的に不利であるが、あまり速すぎても目

10

20

30

40

50

的物の均一性に欠けたり、容器の劣化を早めたりする場合がある。

【0049】

焼成時の雰囲気は、空気等の酸素含有ガス雰囲気を用いることができる。通常は酸素濃度が1体積%以上、好ましくは10体積%以上で100体積%以下、より好ましくは50体積%以下の雰囲気とする。

【0050】

[[正極活物質の性状]]

本発明における正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が用いられるが、中でも一次粒子が凝集して、二次粒子を形成して成り、その二次粒子の形状が球状ないし楕円球状であるものが好ましい。通常、電気化学素子はその充放電に伴い、電極中の活物質が膨張収縮をするため、そのストレスによる活物質の破壊や導電パス切れ等の劣化がおきやすい。そのため一次粒子のみの単一粒子活物質であるよりも、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成したものである方が膨張収縮のストレスを緩和して、劣化を防ぐため好ましい。また、板状等軸配向性の粒子であるよりも球状ないし楕円球状の粒子の方が、電極の成形時の配向が少ないため、充放電時の電極の膨張収縮も少なく、また電極を作製する際の導電剤との混合においても、均一に混合されやすいため好ましい。

10

【0051】

正極活物質粉体は、嵩密度が 1.0 g/cc 以上で、また、レーザー回折・散乱法により求めた平均一次粒子径 B が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、二次粒子のメジアン径 A が $3 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

20

【0052】

正極活物質の平均一次粒子径としては、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.4 \mu\text{m}$ 以上で、通常 $3 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.6 \mu\text{m}$ 以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下したりするために、レート特性や出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。上記下限を下回ると結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。

【0053】

30

また、正極活物質の二次粒子のメジアン径は通常 $3 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上で、通常 $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $18 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $16 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下である。上記下限を下回ると、高嵩密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると電池性能の低下をきたしたり、正極活物質層形成時の塗布性に問題を生じたりする場合がある。

【0054】

また、正極活物質の二次粒子の90%積算径(D_{90})は通常 $30 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $26 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $23 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下で、通常 $5 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $6 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以上である。上記上限を超えると電池性能の低下を来したり、正極活物質層形成時の塗布性に問題が生ずる場合があり、下限を下回ると高嵩密度品が得られなくなる場合がある。ここで規定する90%積算径(D_{90})は屈折率1.24で設定した場合の値である。

40

【0055】

正極活物質の嵩密度は通常 1.0 g/cc 以上、好ましくは 1.4 g/cc 以上、より好ましくは 1.6 g/cc 以上である。この下限を下回ると粉体充填性や電極調製に悪影響を及ぼし、また、これを活物質とする正極は単位容積当たりの容量密度が小さくなりすぎる場合がある。また、嵩密度の上限は通常 3 g/cc 以下、好ましくは 2.8 g/cc 以下、より好ましくは 2.6 g/cc 以下である。嵩密度がこの上限を上回るとは、粉体充填性や電極密度向上にとって好ましい一方、比表面積が低くなり過ぎる場合があり、電池性能が低下するため場合がある。

50

【0056】

正極活物質のBET比表面積は、 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、上限は $1.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $1.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいと嵩密度が上がりにくくなったり、正極活物質形成時の塗布性に問題が発生しやすくなったりする。

【0057】

[[正極の構成]]

本発明のリチウム二次電池用正極は、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属複合酸化物粉体及び結着剤を含有する正極活物質層を集電体上に形成してなるものである。

10

【0058】

正極活物質層は、通常、正極材料と結着剤と更に必要に応じて用いられる導電材及び粘剤等を、乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、或いはこれらの材料を液体媒体中に溶解又は分散させてスラリー状にして、正極集電体に塗布、乾燥することにより作製される。

【0059】

正極集電体の材質としては、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料や、カーボンプクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。中でも金属材料が好ましく、アルミニウムが特に好ましい。また、形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。中でも、金属薄膜が、現在工業化製品に使用されているため好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

20

【0060】

正極集電体として薄膜を使用する場合、その厚さは任意であるが、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、また通常 100 mm 以下、好ましくは 1 mm 以下、より好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲が好適である。上記範囲よりも薄いと、集電体として必要な強度が不足する場合がある一方で、上記範囲よりも厚いと、取り扱い性が損なわれる場合がある。

30

【0061】

正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、特に限定されず、塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して安定な材料であればよいが、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソpreneスチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ - オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

【0062】

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、

50

より好ましくは40質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

【0063】

正極活物質層には、通常、導電性を高めるために導電材を含有させる。その種類に特に制限はないが、具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料や、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料等を挙げることができる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。正極活物質層中の導電材の割合は、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。導電材の割合が低すぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高すぎると電池容量が低下することがある。

10

【0064】

スラリーを形成するための液体媒体としては、正極材料であるリチウム・ニッケル系複合酸化物粉体、結着剤、並びに必要に応じて使用される導電材及び増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。水系溶媒の例としては水、アルコール等が挙げられ、有機系溶媒の例としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジメチルエーテル、ジメチルアセタミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルフォキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等を挙げることができる。特に、水系溶媒を用いる場合、増粘剤に併せて分散剤を加え、SBR等のラテックスを用いてスラリー化する。なお、これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

20

【0065】

正極活物質層中の正極材料としての本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物粉体の含有割合は、通常10質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上であり、通常99.9質量%以下、好ましくは99質量%以下である。正極活物質層中のリチウム遷移金属複合酸化物粉体の割合が多すぎると正極の強度が不足する傾向にあり、少なすぎると容量の面で不十分となる場合がある。

30

【0066】

また、正極活物質層の厚さは、通常10μm以上200μm以下程度である。塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

【0067】

前述の「リン含有化合物」としては、態様1及び態様2においてはフッ化リン酸イオンを含有又は発生する化合物である。また、態様3においては、リンを分子内に有する化合物であれば特に限定はないが、含フッ素リン化合物であることが好ましく、フッ化リン酸イオンを含有又は発生する化合物であることが特に好ましい。また、「リン含有化合物」は、態様1ではヘキサフルオロリン酸リチウム以外の含フッ素リン化合物であり、態様2及び態様3では特に限定はないが、ヘキサフルオロリン酸リチウム以外の含フッ素リン化合物であることが好ましい。かかる場合に、良好なサイクル特性と低温特性を実現することができ、高電圧で充放電を行った際のサイクル特性も向上させることができる。

40

【0068】

正極に含有される「ヘキサフルオロリン酸リチウム以外のリン含有化合物」としては、特に限定されないが、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩等が挙げられる。これ

50

らは1種を単独で用いてもよく、2種類以上の化合物を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。本発明において用いられるモノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、リン酸塩等は、一以上のモノフルオロリン酸イオン、ジフルオロリン酸イオン等、及びそれらのカウンターカチオンから形成されるものであれば、その種類には特に制限はなく、リチウム二次電池としたときの性質を鑑みて選択される。

【0069】

モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩等のカウンターカチオンとしては特に限定はないが、Li、Na、K、Mg、Ca、Fe、Cu等の金属元素の他、 $NR^1R^2R^3R^4$ （式中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～12の有機基を表わす。）で表現される「アンモニウム又は4級アンモニウム」が挙げられる。ここで、 $R^1 \sim R^4$ の炭素数1～12の有機基としては、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基、窒素原子含有複素環基等が挙げられる。 $R^1 \sim R^4$ としては、それぞれ、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子含有複素環基等が好ましい。これらのカウンターカチオンとしては、リチウム二次電池に用いたときの電池特性の点から、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム又は $NR^1R^2R^3R^4$ （式中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～12の有機基を表わす。）が好ましく、リチウムが特に好ましい。

10

【0070】

また、中でも、ジフルオロリン酸塩が、放電負荷特性向上効果が大い上、電池のサイクル、高温保存特性の点でより好ましく、ジフルオロリン酸リチウムが特に好ましい。

20

【0071】

これらのリン含有化合物は、正極活物質等と混合して正極を作製したり、これらを溶解させた溶液を電池作製前に正極に塗布したり、溶液に正極を浸しておくこと等により用いることが好ましい。また、電池作製時に、正極とともに電池内に封入することも好ましい。

【0072】

本発明においては、正極は、少なくとも、正極活物質とリン含有化合物とを混合して作製されることが好ましい。正極にリン含有化合物を含有させる方法としては、塗布時に導電材、結着材と同時にリン含有化合物を加える、塗布後の正極上にコーティングする、正極をリン含有化合物含有溶液に浸漬する等の方法が考えられるが、発明の趣旨に反しない限り制限されるものではない。また、電池内部で目的のリン含有化合物となるような前駆体を用いてもよい。

30

【0073】

また、あらかじめリン含有化合物を含む正極活物質を用いてもよく、正極活物質にリン含有化合物を含有させる方法としては、正極活物質をリン含有化合物含有溶液に浸漬後乾燥させる、正極活物質とリン含有化合物を混合する等の方法が挙げられるが、発明の趣旨に反しない限り制限されるものではない。

【0074】

本発明においては、正極は、少なくとも、正極活物質と「ヘキサフルオロリン酸リチウム以外の含フッ素リン化合物」とを混合して作製されることが好ましい。

40

【0075】

[負極]

以下に本発明のリチウム二次電池に使用される負極について説明する。

[[負極活物質]]

以下に負極に使用される負極活物質について述べる。

【0076】

負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、SnやSi等のリチウムと合

50

金形成可能な金属等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が安全性の点から好ましく用いられる。金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であれば特に制限されないが、構成成分としてチタン及び/又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

【0077】

炭素質材料としては、その種類に特に制限はないが、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）や、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物が挙げられる。有機物の熱分解物としては、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、或いはこれらピッチを酸化処理したものの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、結晶セルロース等の炭化物等及びこれらの一部黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。中でも黒鉛が好ましく、特に好適には、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチに高温熱処理を施すことによって製造された、人造黒鉛、精製天然黒鉛、又はこれらの黒鉛にピッチを含む黒鉛材料等であって、種々の表面処理を施したものが主として使用される。これらの炭素質材料は、それぞれ1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0078】

負極活物質として黒鉛材料を用いる場合、学振法によるX線回折で求めた格子面（002面）のd値（層間距離）が、通常0.335nm以上、また、通常0.34nm以下、好ましくは0.337nm以下であるものが好ましい。

20

【0079】

また、黒鉛材料の灰分が、黒鉛材料の重量に対して通常1質量%以下、中でも0.5質量%以下、特に0.1質量%以下であることが好ましい。

【0080】

更に、学振法によるX線回折で求めた黒鉛材料の結晶子サイズ（Lc）が、通常30nm以上、中でも50nm以上、特に100nm以上であることが好ましい。

【0081】

また、レーザー回折・散乱法により求めた黒鉛材料のメジアン径が、通常1μm以上、中でも3μm以上、更には5μm以上、特に7μm以上、また、通常100μm以下、中でも50μm以下、更には40μm以下、特に30μm以下であることが好ましい。

30

【0082】

また、黒鉛材料のBET法比表面積は、通常0.5m²/g以上、好ましくは0.7m²/g以上、より好ましくは1.0m²/g以上、特に好ましくは1.5m²/g以上、また、通常25.0m²/g以下、好ましくは20.0m²/g以下、より好ましくは15.0m²/g以下、特に好ましくは10.0m²/g以下である。

【0083】

更に、黒鉛材料についてアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析を行った場合に、1580～1620cm⁻¹の範囲で検出されるピークP_Aの強度I_Aと、1350～1370cm⁻¹の範囲で検出されるピークP_Bの強度I_Bとの強度比I_A/I_Bが、0以上0.5以下であるものが好ましい。また、ピークP_Aの半価幅は26cm⁻¹以下が好ましく、25cm⁻¹以下がより好ましい。

40

【0084】

電極の製造は、常法によればよい。例えば、負極活物質に、バインダー、溶媒、必要に応じて、増粘剤、導電材、充填材等を加えてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥した後にプレスすることによって形成することができる。電池の電解液注液工程直前の段階での片面あたりの負極活物質層の厚さは、通常15μm以上、好ましくは20μm以上、より好ましくは30μm以上であり、上限は、通常150μm以下、好ましくは120μm以下、より好ましくは100μm以下である。この範囲を上回ると、電解液が集電体界面付近まで浸透しにくいため、高電流密度充放電特性が低下する場合がある。またこの範

50

囲を下回ると、負極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。また、負極活物質をロール成形してシート電極とする、若しくは圧縮成形によりペレット電極としてもよい。

【0085】

集電体としては、公知のものを任意に用いることができる。負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料が挙げられ、中でも加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。集電体の形状は、集電体が金属材料の場合は、例えば金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられる。中でも好ましくは金属薄膜、より好ましくは銅箔であり、更に好ましくは圧延法による圧延銅箔と、電解法による電解銅箔があり、どちらも集電体として用いることができる。銅箔の厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄い場合、純銅よりも強度の高い銅合金（リン青銅、チタン銅、コルソン合金、 $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Zr}$ 合金等）を用いることができる。

10

【0086】

<リチウム二次電池用非水系電解液>

本発明のリチウム二次電池用の非水系電解液は、常用の非水系電解液と同じく、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含有する。

【0087】

[リチウム塩]

本発明の態様1のリチウム二次電池では、非水系電解液中に、リチウム塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) を少なくとも含有するが、他に1種又は複数種のリチウム塩を併用して用いてもよい。本発明の態様2及び態様3のリチウム二次電池では、非水系電解液中に、リチウム塩として1種又は複数種のリチウム塩を含有する。その際、リチウム塩としては、リチウム二次電池用非水系電解液の電解質として用い得ることが知られているリチウム塩が好適に用いられ、特に制限はないが、例えば次のものが挙げられる。

20

【0088】

無機リチウム塩：

LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等の無機フッ化物塩； LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等の過ハロゲン酸塩； LiAlCl_4 等の無機塩化物塩等。

30

含フッ素有機リチウム塩：

LiCF_3SO_3 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

オキサトボレート塩：

リチウムビス(オキサト)ボレート、リチウムジフルオロオキサトボレート等。

40

【0089】

非水系電解液中の上記リチウム塩の濃度は、特に制限はないが、通常 0.5 mol/L 以上、好ましくは 0.6 mol/L 以上、より好ましくは 0.7 mol/L 以上である。また、その上限は、通常 2 mol/L 以下、好ましくは 1.8 mol/L 以下、より好ましくは 1.7 mol/L 以下である。濃度が低すぎると、電解液の電気伝導率が不十分の場合があり、一方、濃度が高すぎると、粘度上昇のため電気伝導度が低下する場合があり、リチウム二次電池の性能が低下する場合がある。

【0090】

2種以上を併用する場合の好ましい一例は、 LiPF_6 と LiBF_4 との併用であり、この場合には、両者の合計に占める LiBF_4 の割合は、 $0.01\text{ 質量}\%$ 以上、 20 質量

50

%以下であることが好ましく、0.1質量%以上、5質量%以下であるのが特に好ましい。

【0091】

[非水溶媒]

非水溶媒としても従来から非水系電解液の溶媒として提案されているものの中から、適宜選択して用いることができる。例えば、次のものが挙げられる。

(1) 環状カーボネート：環状カーボネートを構成するアルキレン基の炭素数は2～6が好ましく、特に好ましくは2～4である。具体的には例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。

10

(2) 鎖状カーボネート：鎖状カーボネートとしては、ジアルキルカーボネートが好ましく、構成するアルキル基の炭素数は、それぞれ、1～5が好ましく、特に好ましくは1～4である。具体的には例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。

(3) 環状エステル：具体的には例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。

(4) 鎖状エステル：具体的には例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル等が挙げられる。

20

(5) 環状エーテル：具体的には例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等が挙げられる。

(6) 鎖状エーテル：具体的には例えば、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等が挙げられる。

(7) 含硫黄有機溶媒：具体的には例えば、スルフォラン、ジエチルスルホン等が挙げられる。

【0092】

これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよいが、2種以上の化合物を併用するのが好ましい。例えば、環状カーボネート類や環状エステル類等の高誘電率溶媒と、鎖状カーボネート類や鎖状エステル類等の低粘度溶媒とを併用するのが好ましい。

30

【0093】

非水溶媒の好ましい組合せの一つは、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類を主体とする組合せである。なかでも、非水溶媒に占める環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との合計が、85容量%以上、好ましくは90容量%以上、より好ましくは95容量%以上である。また、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との合計に対する環状カーボネート類の容量が5%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上であり、通常50%以下、好ましくは35%以下、より好ましくは30%以下、特に好ましくは25%以下のものである。非水溶媒全体に占めるカーボネート類の合計の上記好ましい容量範囲と、環状及び鎖状カーボネート類に対する環状カーボネート類の好ましい上記容量範囲は、組み合わされていることが特に好ましい。

40

【0094】

環状カーボネート類と鎖状カーボネート類の好ましい組み合わせの具体例としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。これらのエチレンカーボネートと鎖状カーボネート類との組み合わせに、更にプロピレンカーボネートを加えた組み合わせも、

50

好ましい組み合わせとして挙げられる。プロピレンカーボネートを含有する場合には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比は、99 : 1 ~ 40 : 60 が好ましく、特に好ましくは95 : 5 ~ 50 : 50である。

【0095】

非水系電解液は、非水溶媒に、リチウム塩を必須成分として含有するが、必要に応じて他の化合物を、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の量で含有させることができる。

このような他の化合物としては、具体的には、例えば、

(1) ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、3,5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等の過充電防止剤；

(2) ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物等の負極被膜形成剤；

(3) 亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン、亜硫酸ジメチル、プロパンスルトン、ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、トルエンスルホン酸メチル、硫酸ジメチル、硫酸エチレン、スルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ジフェニルスルフィド、チオアニソール、ジフェニルジスルフィド、ジピリジニウムジスルフィド等の正極保護剤；

等が挙げられる。

【0096】

電解質として非水系電解液を用いる場合には、電極同士の短絡を防止するために、正極と負極との間にセパレータが介装される。セパレータの材質や形状は特に制限されないが、使用する非水系電解液に対して安定で、保液性に優れ、且つ、電極同士の短絡を確実に防止できるものが好ましい。好ましい例としては、各種の高分子材料からなる微多孔性のフィルム、シート、不織布等が挙げられる。高分子材料の具体例としては、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子が用いられる。特に、セパレータの重要な因子である化学的及び電気化学的な安定性の観点からは、ポリオレフィン系高分子が好ましく、電池におけるセパレータの使用目的の一つである自己閉塞温度の点からは、ポリエチレンが特に望ましい。

【0097】

ポリエチレンからなるセパレータを用いる場合、高温形状維持性の点から、超高分子ポリエチレンを用いることが好ましく、その分子量の下限は好ましくは50万、より好ましくは100万、特に好ましくは150万である。他方、分子量の上限は、好ましくは500万、より好ましくは400万、特に好ましくは300万である。分子量が大きすぎると流動性が低くなりすぎてしまい、加熱された時にセパレータの孔が閉塞しない場合があるからである。

【0098】

本発明のリチウム二次電池は、上述した本発明のリチウム二次電池用正極と、負極と、電解質と、必要に応じて用いられるセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて外装ケース等の他の構成要素を用いることも可能である。

【0099】

本発明のリチウム二次電池の形状は特に制限されず、一般的に採用されている各種形状

10

20

30

40

50

の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。一般的に採用されている形状の例としては、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が挙げられる。また、電池を組み立てる方法も特に制限されず、目的とする電池の形状に合わせて、通常用いられている各種方法の中から適宜選択することができる。

【0100】

以上、本発明のリチウム二次電池の一般的な実施形態について説明したが、本発明のリチウム二次電池は上記実施形態に制限されるものではなく、その要旨を超えない限りにおいて、各種の変形を加えて実施することが可能である。

10

【実施例】

【0101】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。

【0102】

実施例1

〔正極活物質の作製〕

正極活物質として、組成式 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた。かかる正極活物質は以下に示す方法で合成した。マンガン原料として Mn_2O_3 、ニッケル原料として NiO 、及びコバルト原料として $\text{Co}(\text{OH})_2$ を、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:1:1$ のモル比となるように秤量し、これに純水を加えてスラリーとし、攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式ビーズミルを用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.2\ \mu\text{m}$ に湿式粉碎した。

20

【0103】

スラリーをスプレードライヤーにより噴霧乾燥し、マンガン原料、ニッケル原料、コバルト原料のみからなる、粒径約 $5\ \mu\text{m}$ のほぼ球状の造粒粒子を得た。得られた造粒粒子に、メジアン径 $3\ \mu\text{m}$ の LiOH 粉末を、 Mn 、 Ni 、及び Co の合計モル数に対する Li のモル数の比が 1.05 となるように添加し、ハイスピードミキサーにて混合して、ニッケル原料、コバルト原料、マンガン原料の造粒粒子とリチウム原料との混合粉を得た。この混合粉を空気流通下、 950°C で12時間焼成（昇降温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ ）した後、解砕し、目開き $45\ \mu\text{m}$ の篩を通し、正極活物質を得た。

30

【0104】

〔正極の作製〕

製造したリチウム遷移金属複合酸化物粉体を74質量%、アセチレンブラック20質量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダー5質量%、ジフルオロリン酸リチウム1質量%の割合で秤量したものを乳鉢で十分混合し、薄くシート状にしたものを9mm及び12mmのポンチを用いて打ち抜いた。この際、全体重量は各々9mmのものは約7.5mg、12mmのものは約17.5mgになるように調整した。これをアルミニウムメッシュに圧着して、9mm及び12mmの正極とした。

【0105】

40

9mmの正極を試験極とし、リチウム金属板を対極とし、 EC （エチレンカーボネート）： DMC （ジメチルカーボネート）： EMC （エチルメチルカーボネート）＝3：3：4（容量比）の溶媒に LiPF_6 を 1mol/L で溶解した電解液を用い、厚さ $25\ \mu\text{m}$ の多孔性ポリエチレンフィルムをセパレータとしてコイン型セルを組み立てた。

【0106】

得られたコイン型セルについて、 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流定電圧充電、即ち正極からリチウムイオンを放出させる反応を上限 4.2V で行った。次いで $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流放電、即ち正極にリチウムイオンを吸蔵させる反応を下限 3.0V で行った際の、正極活物質単位重量当たりの初期充電容量を $Q_s(\text{C})$ [mAh/g]、初期放電容量を $Q_s(\text{D})$ [mAh/g] とした。

50

【 0 1 0 7 】

[負極の作製]

負極活物質として平均粒子径 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末 ($d_{0.02} = 3.35$)、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンをそれぞれ用い、これらを重量比で $92.5 : 7.5$ の割合で秤量し、これを N - メチルピロリドン溶液中で混合し、負極合剤スラリーとした。このスラリーを $20 \mu\text{m}$ の厚さの銅箔の片面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させた後、 12mm に打ち抜き、 0.5ton/cm^2 でプレス処理をしたものを負極とした。この時、電極上の負極活物質の量は約 $6 \sim 8 \text{mg}$ になるように調節した。

【 0 1 0 8 】

なお、この負極を試験極とし、リチウム金属を対極として電池セルを組み、 $0.2 \text{mA/cm}^2 - 3 \text{mV}$ の定電流 - 定電圧法 (カット電流 0.05mA) で負極にリチウムイオンを吸蔵させる試験を下限 0V で行った際の、負極活物質単位重量当たりの初期吸蔵容量を $Q_f [\text{mAh/g}]$ とした。

【 0 1 0 9 】

[性能試験用電池の作製]

上記 12mm の正極、負極を組み合わせ、コインセルを使用して試験用電池を組み立て、その電池性能を評価した。即ち、コインセルの正極缶の上に、作製した上述の正極を置き、その上にセパレータとして厚さ $25 \mu\text{m}$ の多孔性ポリエチレンフィルムを置き、ポリプロピレン製ガasketで押さえた後、非水電解液として、EC (エチレンカーボネート) : DMC (ジメチルカーボネート) : EMC (エチルメチルカーボネート) = $3 : 3 : 4$ (容量比) の溶媒に LiPF_6 を 1mol/L で溶解した電解液を用い、これを缶内に加えてセパレータに十分染み込ませた後、上述の負極を置き、負極缶を載せて封口し、コイン型のリチウム二次電池を作製した。なお、この時、正極活物質の重量と負極活物質重量のバランスは、ほぼ以下の式を満たすように設定した。

$$(\text{負極活物質重量} [\text{g}] \times Q_f [\text{mAh/g}]) / (\text{正極活物質重量} [\text{g}] \times Q_s (\text{C}) [\text{mAh/g}]) = 1.2$$

【 0 1 1 0 】

[電池特性試験]

こうして得られた電池の低温負荷特性を測定するため、電池の 1 時間率電流値、即ち 1C を下式の様に設定し、以下の試験を行った。

$$1 \text{C} [\text{mA}] = Q_s (\text{D}) \times \text{正極活物質重量} [\text{g}] / h$$

【 0 1 1 1 】

まず、室温で定電流 0.2C 充放電 2 サイクル及び定電流 1C 充放電 1 サイクルを行った。なお、充電上限は 4.1V 、下限電圧は 3.0V とした。次に、 $1/3 \text{C}$ 定電流充放電により、充電深度 40% に調整したコインセルを -30 の低温雰囲気中に 1 時間以上保持した後、定電流 $0.5 \text{C} [\text{mA}]$ で 10 秒間放電させた時の 10 秒後の電圧を $V [\text{mV}]$ 、放電前の電圧を $V_0 [\text{mV}]$ とした時、 $V = V - V_0$ として下式より抵抗値 $R []$ を算出した。

$$R [] = V [\text{mV}] / 0.5 \text{C} [\text{mA}]$$

【 0 1 1 2 】

次に、 60 において、初回に 0.2C の定電流充放電を行った後、 1C で定電流充放電を 100 サイクル行い、サイクル特性を評価した。なお、充電上限は 4.1V 、下限電圧は 3.0V とした。

【 0 1 1 3 】

[XAFS 及び XPS 測定用試料の作製]

正極の作製工程において、 12mm のポンチで打ち抜いたのち、アルミニウムメッシュへの圧着を行わないものを正極としたこと以外は上記性能試験用電池作製工程と同様にして電池を作製した。

【 0 1 1 4 】

作製した電池を 0.2mA/cm^2 の電流密度で 4.1V まで定電流 - 定電圧充電を行

10

20

30

40

50

い、その後 3.0 V までの定電流放電を行った。その後、充放電後の電池をアルゴン雰囲気中のグローブボックス中で解体し、充放電後の正極を取り出した。

【0115】

電池から取り出した正極を、アルゴン雰囲気中のグローブボックス中で適当な大きさに切り分け、ジメチルカーボネート溶媒 3 mL で 30 秒間の洗浄を 2 回行った後に乾燥し、XAFS 測定及び XPS 測定に供した。

【0116】

実施例 2

正極の作製において、正極活物質を 74.5 質量%、アセチレンブラック 20 質量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダー 5 質量%、ジフルオロリン酸リチウム 0.5 質量%の割合で混合した以外は実施例 1 と同様に測定を行った。

10

【0117】

比較例 1

正極の作製において、正極活物質を 74 質量%、アセチレンブラック 20 質量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダー 5 質量%、リン酸リチウム 1 質量%の割合で混合した以外は実施例 1 と同様に測定を行った。

【0118】

比較例 2

正極の作製において、正極活物質を 74.5 質量%、アセチレンブラック 20 質量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダー 5 質量%、リン酸リチウム 0.5 質量%の割合で混合した以外は実施例 1 と同様に測定を行った。

20

【0119】

比較例 3

正極の作製において、正極活物質を 75 質量%、アセチレンブラック 20 質量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダー 5 質量%の割合で混合した以外は実施例 1 と同様に測定を行った。

【0120】

実施例 3

比較例 3 で作製した正極を、EC (エチレンカーボネート) : DMC (ジメチルカーボネート) : EMC (エチルメチルカーボネート) = 3 : 3 : 4 (容量比) の溶媒に 1.0 質量%のジフルオロリン酸リチウムを添加したものに浸漬後、不活性雰囲気中で乾燥した。その後、実施例 1 と同様に電池を作製し、測定を行った。

30

【0121】

表 1 に、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 のリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれ正極活物質として使用した電池で測定した抵抗値を示す。抵抗値が小さいほど、低温負荷特性が良好であることを表す。

【0122】

【表 1】

No.	低温抵抗[Ω]	低温出力 [mW]
実施例 1	350	9.0
実施例 2	380	8.2
実施例 3	407	7.5
比較例 1	470	6.2
比較例 2	447	6.5
比較例 3	426	7.0

40

【0123】

表 1 より明らかなように、実施例 1、2 のジフルオロリン酸リチウムを添加、及び実施

50

例 3 のジフルオロリン酸リチウム含有溶液に浸漬した正極では、無添加の比較例 3 と比較して低温抵抗特性及び低温出力特性に優れていることが分かった。一方、比較例 1 及び 2 のリン酸リチウムを添加した正極では、低温抵抗特性及び低温出力特性の向上がみられなかった。

【 0 1 2 4 】

表 2 に、実施例 1、2 及び比較例 1～3 のサイクル特性評価結果を示す。なお、表 2 中では 1 サイクル目の放電容量を 100 % としたときの、100 サイクル後容量維持率で示してある。

【 0 1 2 5 】

【表 2】

No.	サイクル維持率
実施例 1	84.8%
実施例 2	82.4%
実施例 3	88.3%
比較例 1	81.4%
比較例 2	82.0%
比較例 3	80.5%

10

【 0 1 2 6 】

表 2 より明らかなように、実施例 1、実施例 2 のジフルオロリン酸リチウムを添加、及び実施例 3 のジフルオロリン酸リチウム含有溶液に浸漬した正極では、無添加の比較例 3 と比べてサイクル維持率に優れていることが分かった。一方、比較例 1 及び比較例 2 のリン酸リチウムを添加した正極では、若干のサイクル維持率向上効果がみられたものの、実施例 1～実施例 3 と同程度の効果には至っていなかった。

20

【 0 1 2 7 】

以下に、X P S の測定結果を示す。

実施例 4

実施例 1 で作製した正極を電池として組み立てる前に、そのまま X P S 測定に供した。

実施例 5

実施例 2 で作製した正極を電池として組み立てる前に、そのまま X P S 測定に供した。

30

比較例 4

比較例 1 で作製した正極を電池として組み立てる前に、そのまま X P S 測定に供した。

比較例 5

比較例 2 で作製した正極を電池として組み立てる前に、そのまま X P S 測定に供した。

比較例 6

比較例 3 で作製した正極を電池として組み立てる前に、そのまま X P S 測定に供した。

【 0 1 2 8 】

表 3 に実施例 1、2、4、5、比較例 1～6 の X P S 測定による表面原子濃度比、図 6～17 に実施例 1、4 及び比較例 1、3、4、6 の X P S 測定スペクトルを示す。これより、実施例 1 及び 2 の正極では、比較例 1～3 の正極に比べて最表面におけるリン (P) の原子濃度が高いことが分かった。また、電池に供する以前の実施例 4、5 及び比較例 4～6 の正極でも同様の傾向が見られた。

40

【 0 1 2 9 】

つまり、表 1、表 2 及び表 3 の結果をあわせれば、最表面のリン (P) 原子濃度を高めることによって、低温抵抗特性、低温出力特性、サイクル特性の向上が実現できることが分かった。

【 0 1 3 0 】

【表 3】

No.	表面原子濃度比 p/q
実施例1	0.96
実施例2	0.51
実施例4	1.50
実施例5	0.99
比較例1	0.16
比較例2	0.13
比較例3	0.09
比較例4	0.09
比較例5	0.12
比較例6	0.01

10

【0131】

以下に、XAFSの測定結果を示す。実施例1、2、比較例1、3は、それぞれ、XPS測定と同じ正極をXAFS測定に供した。

【0132】

20

図2、3に実施例1、図4、5に比較例3のリンK吸収端XAFS微分スペクトルに3点隣接スムージング処理を施したものを示した。表4にこれらの微分スペクトルから得たピーク強度比（表面付近） a/b 、ピーク強度比（内部） a'/b' の値及び前者2つの値の比、すなわち〔ピーク強度比（表面付近）/ピーク強度比（内部）〕である $(a/b)/(a'/b')$ を示した。

【0133】

比較例3では、図4及び図5で明らかなように、フッ化リン酸に由来するピークがほとんど観測されなかった。一方、実施例1～3の正極では表面付近のフッ化リン酸イオンの濃度が内部に比べて相対的に高いことが分かった。

【0134】

30

表1、表2及び表4の結果をあわせれば、リチウム二次電池用正極のリンK吸収端XAFS微分スペクトル測定において、高い $(a/b)/(a'/b')$ の値を示し、表面付近のフッ化リン酸イオン由来のピークが高くなるように材料を調製することで、低温抵抗特性、低温出力特性、サイクル特性に優れた電池を提供できることが分かった。

【0135】

【表 4】

No.	ピーク強度比 (表面) a/b	ピーク強度比 (内部) a'/b'	表面/内部 $(a/b)/(a'/b')$
実施例1	0.92	0.66	1.4
実施例2	0.53	0.31	1.7
実施例3	1.8	0.41	4.5
比較例1	1.1	2.6	0.40
比較例3	0.0	0.0	—

40

【0136】

次に、リンK吸収端XAFSスペクトルによるピーク半値幅比の測定結果を示す。実施例1、2、比較例1は、それぞれ、XPS測定と同じ正極をXAFS測定に供した。なお、基準となる Na_3PO_4 は試薬を粉末のまま測定に供した。

【0137】

50

図 1 に実施例 1 のリン K 吸収端 X A F S スペクトルを示し、図 1 9 に Na_3PO_4 のリン K 吸収端 X A F S スペクトルを示した。また、図 1 8 にピーク半値幅の算出法と定義を示した。表 5 に実施例、比較例のスペクトルから得たピーク半値幅及びピーク半値幅比、すなわち、[ピーク半値幅 (Na_3PO_4) / ピーク半値幅 (正極表面付近)] である m/n を示した。

【 0 1 3 8 】

【表 5】

No.	ピーク半値幅 /eV	m/n
実施例1	2. 6	0. 75
実施例2	2. 4	0. 80
実施例3	2. 8	0. 68
比較例1	1. 8	1. 09
Na_3PO_4	1. 9	—

10

【 0 1 3 9 】

比較例 1 と比較すると、実施例 1 ~ 3 では基準となる Na_3PO_4 に対するピーク半値幅が大きく、正極表面付近におけるフッ化リン酸イオンの割合が高いことが分かった。

【 0 1 4 0 】

20

表 1、表 2 及び表 5 の結果をあわせれば、リチウム二次電池用正極のリン K 吸収端 X A F S スペクトル測定において、低い m/n の値を示し、表面付近のフッ化リン酸イオン由来のピークが高くなるように材料を調製することで、低温抵抗特性、低温出力特性、サイクル特性等に優れた電池を提供できることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 4 1 】

本発明のリチウム二次電池の用途は特に限定されず、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブル C D、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テーブルコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、自動車用動力源等を挙げることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 1 4 2 】

【図 1】実施例 1 のリン K 吸収端 X A F S スペクトルである。

【図 2】実施例 1 の試料表面のリン K 吸収端 X A F S 微分スペクトルである。

【図 3】実施例 1 の試料内部のリン K 吸収端 X A F S 微分スペクトルである。

【図 4】比較例 3 の試料表面のリン K 吸収端 X A F S 微分スペクトルである。

【図 5】比較例 3 の試料内部のリン K 吸収端 X A F S 微分スペクトルである。

40

【図 6】実施例 1 の X P S 測定における P 2 p のスペクトルデータである。

【図 7】実施例 1 の X P S 測定における M n 3 p、N i 3 p、C o 3 p のスペクトルである。

【図 8】比較例 1 の X P S 測定における P 2 p のスペクトルである。

【図 9】比較例 1 の X P S 測定における M n 3 p、N i 3 p、C o 3 p のスペクトルである。

【図 1 0】比較例 3 の X P S 測定における P 2 p のスペクトルである。

【図 1 1】比較例 3 の X P S 測定における M n 3 p、N i 3 p、C o 3 p のスペクトルである。

【図 1 2】実施例 4 の X P S 測定における P 2 p のスペクトルである。

50

【図 1 3】実施例 4 の X P S 測定における M n 3 p、N i 3 p、C o 3 p のスペクトルである。

【図 1 4】比較例 4 の X P S 測定における P 2 p のスペクトルである。

【図 1 5】比較例 4 の X P S 測定における M n 3 p、N i 3 p、C o 3 p のスペクトルである。

【図 1 6】比較例 6 の X P S 測定における P 2 p のスペクトルである。

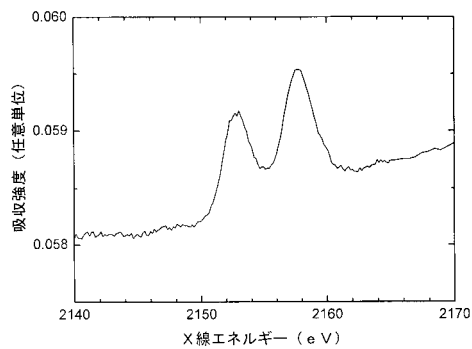
【図 1 7】比較例 6 の X P S 測定における M n 3 p、N i 3 p、C o 3 p のスペクトルである。

【図 1 8】実施例 1 のリン K 吸収端 X A F S スペクトルにおいて、ピーク半値幅の算出法と定義を表した図である。

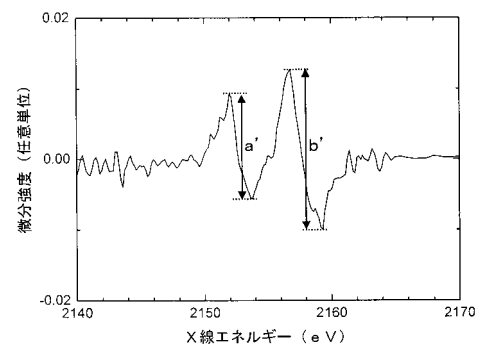
10

【図 1 9】N a ₃ P O ₄ のリン K 吸収端 X A F S スペクトルである。

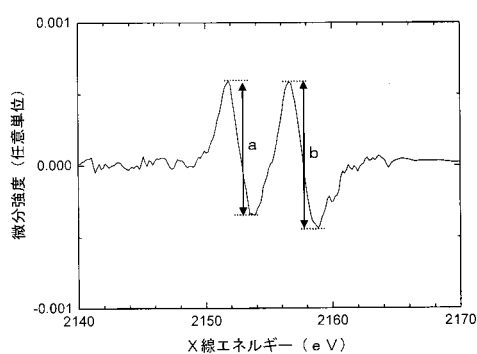
【図 1】



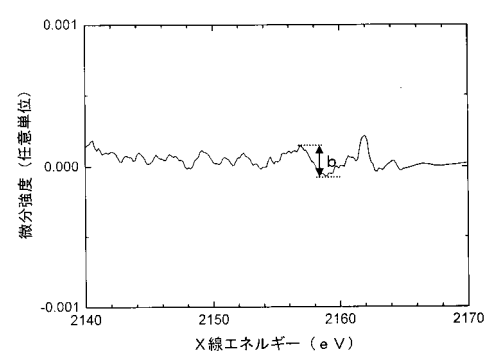
【図 3】



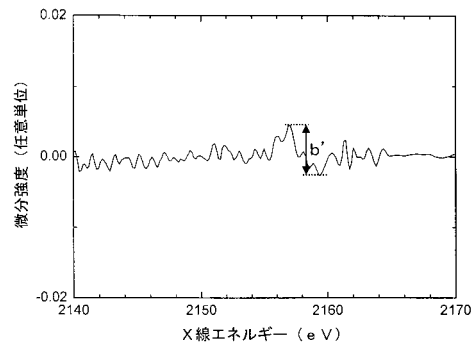
【図 2】



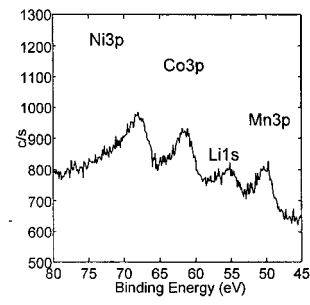
【図 4】



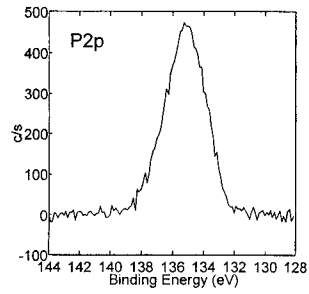
【図 5】



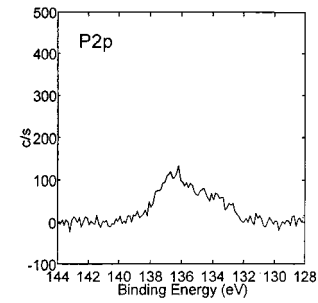
【図 7】



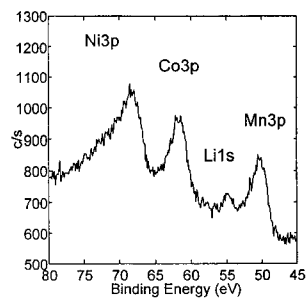
【図 6】



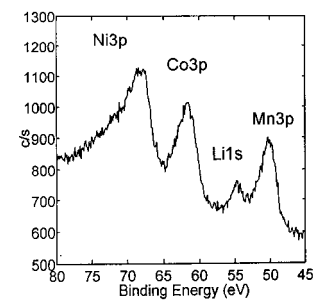
【図 8】



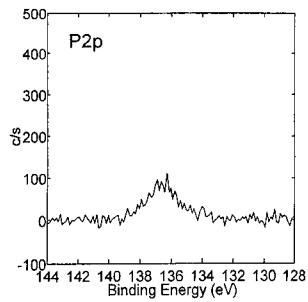
【図 9】



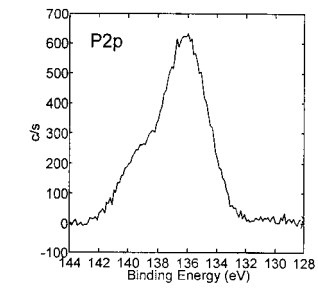
【図 11】



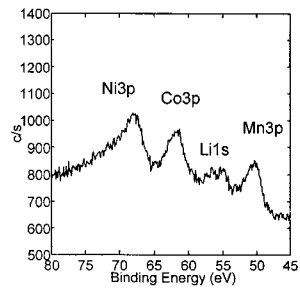
【図 10】



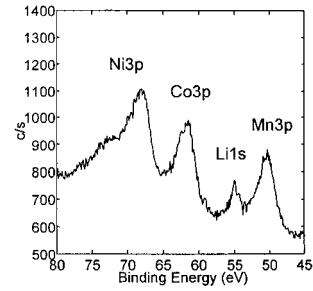
【図 12】



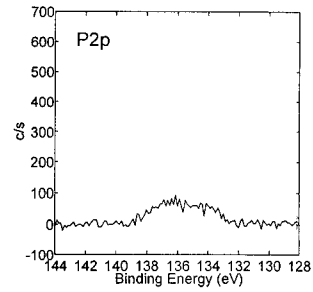
【図 13】



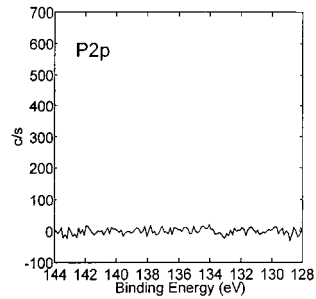
【図 15】



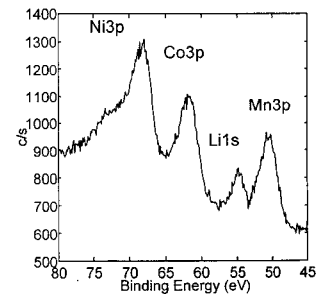
【図 14】



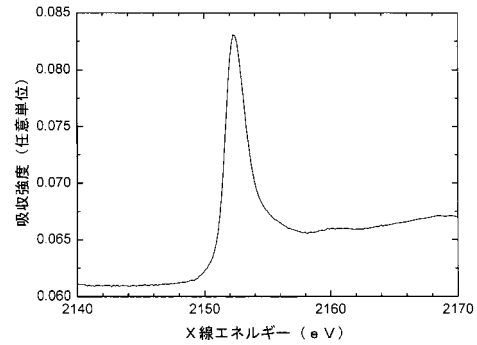
【図 16】



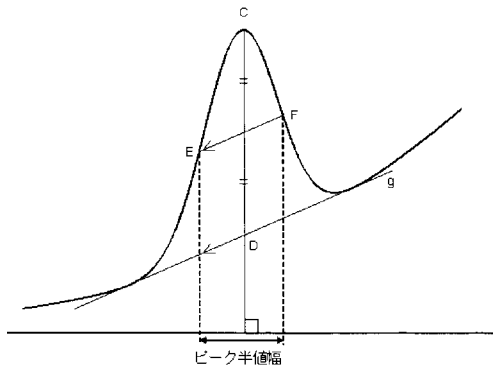
【図 17】



【図 19】



【図 18】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<i>H 0 1 M 10/052 (2010.01)</i>		H 0 1 M 10/052
<i>H 0 1 M 10/0568 (2010.01)</i>		H 0 1 M 10/0568

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開平 1 0 - 1 5 4 5 3 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 0 2 7 7 7 8 (J P , A)
 特開平 1 1 - 0 6 7 2 7 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 3 2 7 2 1 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	4 / 1 3 1
H 0 1 M	4 / 1 3 9 1
H 0 1 M	4 / 5 0 5
H 0 1 M	4 / 5 2 5
H 0 1 M	4 / 6 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 8