

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5515211号  
(P5515211)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/525
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36
CO 1 G	53/00	(2006.01)	CO 1 G	53/00
CO 1 G	51/00	(2006.01)	CO 1 G	51/00

C  
A  
A

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-322986 (P2007-322986)
(22) 出願日	平成19年12月14日 (2007.12.14)
(65) 公開番号	特開2009-146739 (P2009-146739A)
(43) 公開日	平成21年7月2日 (2009.7.2)
審査請求日	平成22年11月30日 (2010.11.30)

(73) 特許権者	000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(74) 代理人	100082762 弁理士 杉浦 正知
(72) 発明者	渡辺 春夫 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72) 発明者	大山 有代 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72) 発明者	東 秀人 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】正極活物質の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも一方とを含む複合酸化物粒子に、硫酸アンモニウムおよびホウ酸アンモニウムのうちの少なくとも一方を被着する工程と、

上記硫酸アンモニウムおよびホウ酸アンモニウムのうちの少なくとも一方の被着した上記複合酸化物粒子を酸化性雰囲気下で加熱処理する工程と、  
を有し、

上記加熱処理の温度は、500 以上 1200 以下であり、

上記複合酸化物粒子は、化1で平均組成が表されるものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

## (化1)

$$Li_a Ni_x Co_y Al_z O_2$$

(但し、Niは、Ni全体の量を1としたときに、Niの0.1以下の範囲内で、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、タンゲステン(W)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、インジウム(Ind)、スズ(Sn)、ランタン(La)、セリウム(Ce)からなる群から選択される1種または2種以上の金属元素と置換可能である。また、式中 a、x、y、zは、0.3 a 1.05、0.60 < x < 0.90、0.10 < y < 0.40、0.01 < z < 0.20 の範

10

20

囲内の値であり、 $x$ 、 $y$  および  $z$  の間には  $x + y + z = 1$  の関係がある。)

【請求項 2】

上記被着の工程では、硫酸リチウムをさらに被着させることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3】

上記被着の工程では、ホウ酸リチウムをさらに被着させることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

上記複合酸化物粒子に対して上記硫酸アンモニウムのみ被着させる場合、該硫酸アンモニウムの添加量は、上記複合酸化物粒子に対して、0.01重量% ~ 20重量% の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。 10

【請求項 5】

上記複合酸化物粒子に対して上記ホウ酸アンモニウムのみ被着させる場合、該ホウ酸アンモニウムの添加量は、上記複合酸化物粒子に対して、0.01重量% ~ 5.0重量% の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】

上記正極活物質は、平均粒径が  $2.0 \mu m$  ~  $50 \mu m$  の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、正極活物質の製造方法に関し、詳しくは、リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) およびコバルト (Co) のうちの少なくとも一方とを含む複合酸化物を含有する正極活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ビデオカメラやノート型パーソナルコンピュータ等のポータブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在使用されている二次電池にはアルカリ電解液を用いたニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池があるが、電池電圧が約  $1.2 V$  と低く、エネルギー密度の向上は困難である。このため、比重が  $0.534$  と固体の単体中最も軽いうえ、電位が極めて卑であり、単位重量当たりの電流容量も金属負極材料中最大であるリチウム金属を使用するリチウム金属二次電池が検討された。 30

【0003】

しかしながら、リチウム金属を負極に使用する二次電池では、充電時に負極の表面に樹枝状のリチウム (デンドライト) が析出し、充放電サイクルによってこれが成長する。このデンドライトの成長は、二次電池の充放電サイクル特性を劣化させるばかりではなく、最悪の場合には、正極と負極とが接触しないように配置された隔膜 (セパレータ) を突き破って内部短絡を生じてしまい、その結果、発火して電池を破壊してしまうという問題がある。 40

【0004】

そこで、例えば、下記特許文献 1 に記載されているように、コークス等の炭素質材料を負極とし、アルカリ金属イオンをドーピング、脱ドーピングすることにより充放電を繰り返す二次電池が提案された。これによって、上述したような充放電の繰り返しにおける負極の劣化問題を回避できることがわかった。

【0005】

一方、正極活物質としては高電位を示す活物質の探索、開発によって、電池電圧が  $4 V$  前後を示すものが現れ、注目を浴びている。それらの活物質としては、アルカリ金属を含 50

む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物が知られている。なかでも、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0 < x < 1.0$ )、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1.0$ )などのニッケルまたはコバルトを主体とするリチウム遷移金属複合酸化物が、高電位、安定性、長寿命という点から最も有望である。このなかでも、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) を主体とする正極活物質は、比較的高い電位を示す正極活物質であり、充電電流容量が高く、エネルギー密度を高めることが期待される。

#### 【0006】

このような正極活物質について、電池特性の向上を目的として多くの検討が進められている。例えば、下記特許文献2には、正極活物質として使用されるリチウム遷移金属複合酸化物に、100～1500 ppmの第一族及び/又は第二族元素と、150～1000 10 0 ppmの硫酸イオンとを含有させることによって、高温容量維持率および高電圧充電を行った場合のサイクル特性に優れた二次電池を得ることが開示されている。

#### 【0007】

また、下記特許文献3には、正極活物質として0.4質量%～2.5質量%の硫酸イオンを有するニッケルおよびコバルトを主体とするリチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、初期放電容量が高く、高温および低温での出力特性の高い二次電池が得られることが記載されている。なお、特許文献2および特許文献3では、リチウム遷移金属複合酸化物の調整過程、または調整後に硫酸イオン成分を添加して、リチウム遷移金属複合酸化物に硫酸イオンを共存含有させている。

#### 【0008】

【特許文献1】特開昭62-90863号公報

【特許文献2】特開2002-15739号公報

【特許文献3】特開2004-273451号公報

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

現在、充電電流容量が高く、エネルギー密度を高めることが期待されるニッケルまたはコバルトを主体とするリチウム遷移金属複合酸化物を改良して、このリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池の容量をさらに高めることが要望されている。

#### 【0010】

また、このリチウム遷移金属複合酸化物の改良により、二次電池の充放電効率を向上させることが要望されている。

#### 【0011】

したがって、この発明の目的は、二次電池の高容量化と、充放電効率の向上とを実現することができる正極活物質の製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

上述した課題を解決するためにこの発明は、

リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) およびコバルト (Co) のうちの少なくとも一方とを含む複合酸化物粒子に、硫酸塩およびホウ酸化合物のうちの少なくとも一方を被着する工程と、

上記硫酸塩およびホウ酸化合物のうちの少なくとも一方の被着した上記複合酸化物粒子を酸化性雰囲気下で加熱処理する工程と、

を有することを特徴とする正極活物質の製造方法である。

#### 【0013】

上述した課題を解決するためにこの発明は、

リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) およびコバルト (Co) のうちの少なくとも一方とを含む複合酸化物粒子に、硫酸アンモニウムおよびホウ酸アンモニウムのうちの少なくとも一方を被着する工程と、

10

20

30

40

50

硫酸アンモニウムおよびホウ酸アンモニウムのうちの少なくとも一方の被着した複合酸化物粒子を酸化性雰囲気下で加熱処理する工程と、  
を有し、

加熱処理の温度は、500 以上 1200 以下であり、

複合酸化物粒子は、化1で平均組成が表されるものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法である。

(化1)



(但し、Niは、Ni全体の量を1としたときに、Niの0.1以下の範囲内で、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、タンゲステン(W)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、インジウム(Ind)、スズ(Sn)、ランタン(La)、セリウム(Ce)からなる群から選択される1種または2種以上の金属元素と置換可能である。また、式中a、x、y、zは、0.3 a 1.05、0.60 < x < 0.90、0.10 < y < 0.40、0.01 < z < 0.20の範囲内の値であり、x、yおよびzの間にはx + y + z = 1の関係がある。)

10

【0014】

この発明では、硫酸塩は、硫酸アンモニウムであることが好ましい。

【0015】

この発明では、硫酸塩は、硫酸リチウムであることが好ましい。

20

【0016】

この発明では、硫酸塩は、硫酸アンモニウムおよび硫酸リチウムの混合塩であることが好ましい。

【0017】

この発明では、ホウ酸化合物は、ホウ酸アンモニウムであることことが好ましい。

【0018】

この発明では、ホウ酸化合物は、ホウ酸リチウムであることが好ましい。

【0019】

この発明では、ホウ酸化合物は、ホウ酸アンモニウムおよびホウ酸リチウムの混合塩であることが好ましい。

30

【0020】

この発明では、加熱処理の温度は、500 以上 1200 以下であることが好ましい。

【0021】

この発明では、複合酸化物粒子に対して硫酸塩のみ被着させる場合、硫酸塩の添加量は、複合酸化物粒子に対して、0.01重量% ~ 20重量%の範囲内であることが好ましい。

【0022】

この発明では、複合酸化物粒子に対してホウ酸化合物のみ被着させる場合、ホウ酸化合物の添加量は、複合酸化物粒子に対して、0.01重量% ~ 5.0重量%の範囲内であることが好ましい。

40

【0023】

この発明では、正極活物質は、平均粒径が2.0 μm ~ 50 μmの範囲内であることが好ましい。

【0024】

この発明では、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも一方とを含む複合酸化物粒子に、硫酸塩およびホウ酸化合物のうちの少なくとも一方を被着させて加熱処理を行うことにより、この複合酸化物粒子を正極活物質として用いる二次電池の容量を増大させると共に、充放電効率を向上させることができる。

【発明の効果】

50

## 【0025】

この発明によれば、二次電池の高容量化と、充放電効率の向上とを実現することが可能な正極活物質を製造することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0026】

以下、この発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

## 【0027】

## (1) 第1の実施形態

## [正極活物質]

この発明の第1の実施形態による正極活物質は、複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に、硫酸が被着されたものである。硫酸は、例えば、複合酸化物粒子の表面の物質と化学結合した状態、あるいは硫酸イオンの状態で被着されている。

10

## 【0028】

複合酸化物粒子は、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも一方とを含むものであり、例えば、化1で平均組成が表されるものであることが好ましい。このような複合酸化物粒子を用いることにより、高放電容量を実現することができる。

## 【0029】

## (化1)



20

(但し、Niは、Ni全体の量を1としたときに、Niの0.1以下の範囲内で、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、インジウム(Ind)、スズ(Sn)、ランタン(La)、セリウム(Ce)からなる群から選択される1種または2種以上の金属元素と置換可能である。また、式中a、x、y、zは、0.3 a 1.05、0.60 < x < 0.90、0.10 < y < 0.40、0.01 < z < 0.20で、x、yおよびzの間にはx + y + z = 1の関係がある。)

## 【0030】

ここで、化1において、aの範囲は、例えば、0.3 a 1.05である。この範囲外に値が小さくなると、正極活物質の機能の根源である結晶構造の層状岩塙構造が崩れ、再充電が困難となり、容量が大幅に低下してしまう。この範囲外に値が大きくなると、該粒子外に拡散し、次の処理工程の塩基性度の制御の障害となると共に、最終的には、正極ペーストの混練中のゲル化促進の弊害の原因となる。

30

## 【0031】

xの範囲は、例えば、0.60 < x < 0.90であり、0.65 < x < 0.85がより好ましく、さらに好ましくは0.70 < x < 0.80である。この範囲外に値が小さくなると、放電容量が減少してしまう。この範囲外に値が大きくなると、該粒子の結晶構造の安定性が低下し、充放電の繰返しの容量低下と、安全性の低下の原因となる。

## 【0032】

40

yの範囲は、例えば、0.10 < y < 0.40であり、好ましくは0.15 < y < 0.35であり、さらに好ましくは0.20 < y < 0.30である。この範囲外に値が小さくなると、該粒子の結晶構造の安定性が低下し、充放電の繰返しの容量低下と、安全性の低下の原因となる。この範囲外に値が大きくなると、放電容量が減少してしまう。

## 【0033】

zの範囲は、例えば、0.01 < z < 0.20であり、0.02 < z < 0.15がより好ましく、さらに好ましくは0.03 < z < 0.10である。前記範囲外に値が小さくなる場合と、該粒子の結晶構造の安定性が低下し、充放電の繰返しの容量低下と、安全性の低下の原因となり、前記範囲外に値が大きくなる場合は、放電容量が減少する。

## 【0034】

50

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

【0035】

【正極活物質の製造方法】

次に、この発明の第1の実施形態による正極活物質の製造方法について説明する。複合酸化物粒子は、通常において正極活物質として入手できるものを出発原料として用いることができるが、場合によっては、ボールミルや擂潰機などを用いて二次粒子を解碎した後に用いることができる。

10

【0036】

化1に示すような化学組成のニッケル酸リチウムは、通常の公知手法により作製することができる。具体的には、例えば、ニッケル化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、リチウム化合物などを水中に溶解し、十分に攪拌させながら水酸化ナトリウム溶液を加えてニッケル-コバルト-アルミニウム複合共沈水酸化物を作製した後、このニッケル-コバルト-アルミニウム複合共沈水酸化物を水洗、乾燥して得られた前駆物を焼成する方法により、ニッケル酸リチウムを作製することができる。必要に応じて、焼成後のニッケル酸リチウムを粉碎しても良い。

【0037】

20

ニッケル化合物の原料としては、例えば、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、弗化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、沃化ニッケル、過塩素酸ニッケル、臭素酸ニッケル、沃素酸ニッケル、酸化ニッケル、過酸化ニッケル、硫化ニッケル、硫酸ニッケル、硫酸水素ニッケル、窒化ニッケル、亜硝酸ニッケル、磷酸ニッケル、チオシアン酸ニッケルなどの無機系化合物、あるいは、シュウ酸ニッケル、酢酸ニッケルなどの有機系化合物を用いることができ、これらの1種または2種以上を用いても良い。

【0038】

コバルト化合物の原料としては、例えば、水酸化コバルト、炭酸コバルト、硝酸コバルト、弗化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、沃化コバルト、塩素酸コバルト、過塩素酸コバルト、臭素酸コバルト、沃素酸コバルト、酸化コバルト、オスフリン酸コバルト、硫化コバルト、硫化水素コバルト、硫酸コバルト、硫酸水素コバルト、チオシアン酸コバルト、亜硝酸コバルト、磷酸コバルト、磷酸二水素コバルト、炭酸水素コバルトなどの無機系化合物、あるいは、シュウ酸コバルト、酢酸コバルトなどの有機系化合物を用いることができ、これらの1種または2種以上を用いても良い。

30

【0039】

アルミニウム化合物の原料としては、例えば、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、弗化アルミニウム、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、沃化アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、酸化アルミニウム、硫化アルミニウム、硫酸アルミニウム、磷酸アルミニウムなどの無機系化合物、あるいは、シュウ酸アルミニウムなどの有機系化合物を用いることができ、これらの1種または2種以上を用いても良い。

40

【0040】

リチウム化合物の原料としては、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、臭素酸リチウム、沃素酸リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、硫化リチウム、硫化水素リチウム、硫酸リチウム、硫酸水素リチウム、窒化リチウム、アジ化リチウム、亜硝酸リチウム、磷酸リチウム、磷酸二水素リチウム、炭酸水素リチウムなどの無機系化合物、あるいは、メチルリチウム、ビニルリチウム、イソブロピルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、シュウ酸リチウム、酢酸リチウムなどの有機系化合物を用いることができ、これらの1種または2種以上を用いても良い。

【0041】

50

以上のようにして作製されるニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウムとほぼ同等の高電圧ならびに高エネルギー密度を実現できる、リチウムイオン二次電池用のリチウム複合酸化物である。この複合酸化物は、資源的に不安定で、高価な材料であるコバルトの含有量が少ないため、経済性が高いという利点を有する。

#### 【0042】

また、この複合酸化物は、コバルト酸リチウムに比較して、電流容量が大きい利点があり、その利点をより増大させることができると見込まれている。さらに、この複合酸化物は、コバルト酸リチウムに比較して、充電電流容量が放電電流容量より少なく、所謂、不可逆容量が大きいため、その帰結として、充放電効率が低いという欠点があり、その改善が望まれている。

10

#### 【0043】

そこで、この発明の第1の実施形態では、通常の公知手法にて作製されたニッケル酸リチウムをはじめとする複合酸化物粒子をもう一段追加処理することにより、このような複合酸化物粒子を正極材料として用いたときの放電電流容量を高めると共に、充放電効率を向上させる。具体的には、正極活物質として、例えば、リチウム、ニッケル、コバルト、アルミニウム、ならびに、必要に応じてニッケルの一部を少量のマンガン、クロム、鉄、バナジウム、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン、銅、亜鉛、ガリウム、インジウム、スズ、ランタン、セリウムからなる群から選択される1種または2種以上の元素により置換して構成される層状結晶を有する一次粒子の集合した二次粒子（複合酸化物粒子）に対し、硫酸塩を被着して熱処理を行う。これにより、電池特性を向上させることができると見込まれる。これにより、20

20

#### 【0044】

以下、複合酸化物粒子に施す処理について説明する。まず、複合酸化物粒子と硫酸塩とを混在させて、複合酸化物粒子に硫酸塩を被着するプロセスを行う。複合酸化物粒子に対する硫酸塩の被着は、例えば、湿式ならびに乾式による手法にて行うことができる。湿式の手法は、通常の公知の手法を用いることができるが、湿式の手法の適用では、例えばニッケル酸リチウムなどの複合酸化物粒子を水などの高誘電率媒体に浸漬させると、リチウムイオンの溶出が著しく、作製される正極活物質の容量が低下してしまうことが知られている。そこで、この浸漬状態を短時間にて行うことが望ましい。

30

#### 【0045】

乾式の手法は、通常の公知の手法を用いることができる。公知の手法として、具体的には、乾燥複合酸化物粒子と、乾燥硫酸塩の粒子とを、乾式で混合することで達成できる。この混合としては、乳鉢を用いた人力によるもの、擂潰機を用いたものから、機械的な凝着が生じる高せん断力による高速機械系のものまで使用することができる。

#### 【0046】

被着処理に用いられる硫酸塩の原料としては、例えば、硫酸アンモニウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、硫酸イットリウム、硫酸チタン、硫酸ジルコニウム、硫酸バナジウム、硫酸クロム、硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸銅、硫酸銀、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、硫酸ガリウム、硫酸インジウム、硫酸錫、硫酸アンチモン、硫酸ビスマスなどが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いても良い。なお、2種以上の硫酸塩を用いるときは、2種以上の硫酸塩を混合した混合塩を用いて被着処理を行っても良いし、例えば1種類ごとに被着処理を行っても良い。

40

#### 【0047】

硫酸塩の添加量は、複合酸化物粒子の重量に対して、好ましくは0.01重量%～20重量%であり、より好ましくは0.02重量%～15重量%であり、さらに好ましくは0.05重量%～10重量%である。この範囲外に添加量が小さくなると、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)とを主体として含む正極活物質の放電容量、ならびに充放電効率の向上効果を得ることが困難になる。一方、この範囲外に添加量が大きくなると、放電容

50

量が減少してしまい、この発明の本来の目的を達することが困難になる。

【0048】

次に、硫酸塩の被着処理を行った複合酸化物粒子を加熱処理により焼成する。この加熱処理において、被着された硫酸塩は、分解することが好ましい。これにより、硫酸イオンの表面での拡散が促進され、固相／固相の粒子混合に伴う硫酸塩の不均一性が改善され、より均一化させることができる。また、硫酸塩として硫酸アンモニウムを用いる場合は、硫酸アンモニウムが加熱分解され、アンモニアが揮散することにより、複合酸化物粒子表面における硫酸イオンの拡散が促進されるので、硫酸イオンをより均一化させることができる。

【0049】

また、その加熱処理は、好ましくは、硫酸塩の分解温度以上であることが望まれる。さらに、加熱処理を低温度にて行った場合は、硫酸塩ならびに硫酸塩の分解物により、複合酸化物粒子の表面層部分が化学的に反応浸蝕され、比表面積の増大や、この複合酸化物粒子を用いた二次電池の放電容量低下、および充放電効率の低下が見出される。しかしながら、このような状態の発現後においても、加熱処理の温度を高めることで、比表面積の低下と、二次電池の放電容量回復、および充放電効率との回復が見出される。

【0050】

このような放電容量および充放電効率の回復効果について、本発明者が、詳細に検討したところ、条件を選ぶことにより、処理前の放電容量ならびに充放電効率に比較して、回復効果以上の向上効果を得ることができることが分かった。すなわち、この発明の第1の実施形態による複合酸化物粒子の加熱処理温度は、500以上1200以下が好ましく、550以上1100以下がより好ましく、さらに好ましくは、600以上1000以下である。この範囲外に温度が低くなると、上述のように、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)とを主体として含む正極活物質の放電容量ならびに充放電効率の向上効果が得られなくなる。一方、この範囲外に温度が高くなると、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)とを主体として含む正極活物質の結晶構造の不安定化が生じ、それに伴い放電容量の低下が生じる傾向が顕著となる。なお、この発明の第1の実施形態における加熱処理の雰囲気条件は、通常、ニッケル酸リチウムなどの調製に用いられる酸化性雰囲気が好ましく、酸素雰囲気下にて行うことが望ましい。

【0051】

加熱処理後の複合酸化物粒子を、必要に応じて軽い粉碎や分級操作などによって粒度調整しても良い。以上により、第1の実施形態による正極活物質を得る。このような正極活物質は、上述の通り電極活物質として好ましく用いられ、中でも、二次電池用電極に好ましく用いられる。

【0052】

次に、上述したこの発明の第1の実施形態による正極活物質を用いた非水電解質二次電池について説明する。

【0053】

(1-1) 非水電解質二次電池の第1の例

[非水電解質二次電池の構成]

図1は、この発明の第1の実施形態による方法で製造された正極活物質を用いた非水電解質二次電池の断面構造を表すものである。

【0054】

この非水電解質二次電池はいわゆるコイン型といわれるものであり、外装缶6内に収容された円板状の正極2と、外装カップ5内に収容された円板状の負極4とが、セパレータ3を介して積層されたものである。セパレータ3には液状の電解質である電解液が含浸されており、外装缶6および外装カップ5の周縁部はガスケット7を介してかしめられることにより密閉されている。外装缶6および外装カップ5は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウム(Al)などの金属によりそれぞれ構成されている。

【0055】

10

20

30

40

50

正極 2 は、例えば、正極集電体 2 A と、正極集電体 2 A に設けられた正極合剤層 2 B とを有している。正極集電体 2 A 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。正極合剤層 2 B は、例えば、正極活物質を含有しており、必要に応じて、カーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダとを含んでいても良い。正極活物質としては、上述した第 1 の実施形態による正極活物質を用いることができる。また、他の正極活物質をさらに含んでいてもよい。

## 【 0 0 5 6 】

負極 4 は、例えば、負極集電体 4 A と、負極集電体 4 A に設けられた負極合剤層 4 B とを有している。負極集電体 4 A 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。

10

## 【 0 0 5 7 】

負極合剤層 4 B は、例えば、負極活物質として、リチウムを吸蔵および離脱可能な負極材料、リチウム金属、あるいはリチウム合金のうちのいずれか 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じて、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダと共に構成されている。

## 【 0 0 5 8 】

リチウムを吸蔵および離脱可能な負極材料としては、例えば、炭素質材料、金属化合物、スズ、スズ合金、ケイ素、ケイ素合金あるいは導電性ポリマが挙げられ、これらのいずれか 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。この発明の第 1 の実施形態による正極活物質を用いる場合、負極材料としては、炭素質材料が好ましく用いられる。炭素質材料としては特に限定されるものではなく、一般に、有機物を焼成したものが用いられる。また、天然あるいは人造の黒鉛も用いることができる。炭素質材料の電子伝導性が集電の目的に対して充分でない場合、導電剤を添加することも好ましい。

20

## 【 0 0 5 9 】

金属化合物としてはスピネル構造を有するリチムチタン複合酸化物 ( $Li_4Ti_5O_{12}$ )、酸化タンゲステン ( $WO_2$ )、酸化ニオブ ( $Nb_2O_5$ ) あるいは酸化スズ ( $SnO$ ) などの酸化物が挙げられ、導電性ポリマとしてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

## 【 0 0 6 0 】

セパレータ 3 は、正極 2 と負極 4 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 3 の材料としては、従来の電池に使用してきたものを利用することが可能であり、そのなかでも、ショート防止効果に優れ、且つシャットダウン効果による電池の安全性向上が可能なポリオレフィン製微孔性フィルムを使用することが特に好ましい。例えば、ポリエチレンやポリプロピレン樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

30

## 【 0 0 6 1 】

さらに、セパレータ 3 の材料としては、シャットダウン温度がより低いポリエチレンと耐酸化性に優れるポリプロピレンを積層または混合したものを用いることが、シャットダウン性能とフロート特性の両立が図れる点から、より好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

電解液は、非水溶媒に電解質塩を溶解させたものであり、電解質塩が電離することによりイオン伝導性を示すようになっている。電解液としては、特に限定されることなく従来の非水溶媒系電解液などが用いられる。電解質塩としては、アルカリ金属、特にカルシウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。具体的には、例えば、六フッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ )、過塩素酸リチウム ( $LiClO_4$ )、六フッ化ヒ酸リチウム ( $LiAsF_6$ )、四フッ化ホウ素リチウム ( $LiBF_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $LiCF_3SO_3$ ) あるいはビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム ( $LiN(CF_3SO_2)_2$ ) などのリチウム塩が挙げられる。電解質塩はいずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いて

40

50

もよい。

【0063】

上述のアルカリ金属塩を溶解する溶媒としては、プロピレンカーボネート( P C )、エチレンカーボネート( E C )、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレンカーボネートや、これらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。溶媒にはいずれか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。

【0064】

この非水電解質二次電池では、放電を行うと、例えば、負極4からリチウムイオンが離脱するかまたはリチウム金属がリチウムイオンとなって溶出し、電解液を介して正極合剤層2Bと反応する。充電を行うと、例えば、正極合剤層2Bからリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極4に吸収されるかまたはリチウム金属となって析出する。

【0065】

このような非水電解質二次電池は、例えば、一対の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が2.5V以上4.20V以下の範囲の4.20V仕様でも、4.25V以上4.55V以下、好ましくは4.25V以上4.50V以下の範囲の高電圧仕様でも用いることができる。高電圧仕様の電池では、これまで活用されなかった正極活物質の容量を活用することができるため、正極活物質の単位質量あたりのリチウム放出量が増大し、さらに高容量、高エネルギー密度の非水電解質二次電池を実現することができる。

【0066】

[非水電解質二次電池の製造方法]

次に、第1の例による非水電解質二次電池の製造方法について説明する。

【0067】

正極2は、以下に述べるようにして作製する。まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドン( N M P )などの溶剤に分散させて正極合剤スラリーとする。

【0068】

次に、この正極合剤スラリーを正極集電体2Aに塗布し溶剤を乾燥させた後、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極合剤層2Bを形成し、正極2を作製する。

【0069】

負極4は、以下に述べるようにして作製する。まず、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて負極合剤スラリーとする。

【0070】

次に、この負極合剤スラリーを負極集電体4Aに塗布し溶剤を乾燥させた後、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極合剤層4Bを形成し、負極4を作製する。

【0071】

また、負極合剤層4Bは、例えば、気相法、液相法、焼成法により形成してもよく、それらの2以上を組み合わせてもよい。なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱CVD( Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長 )法あるいはプラズマCVD法等が利用可能である。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼成法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法あるいはホットプレス焼成法が利用可能である。

【0072】

続いて、外装カップ5の中央部に負極4およびセパレータ3をこの順に置き、セパレー

10

20

30

40

50

タ3の上から電解液を注ぎ、正極2を入れた外装缶6を被せてガスケット7を介してかしめる。以上により、図1に示すような非水電解質二次電池が形成される。

【0073】

(1-2) 非水電解質二次電池の第2の例

[非水電解質二次電池の構成]

図2は、この発明の第1の実施形態による正極活物質を用いた非水電解質二次電池の構造を示す。図2に示すように、この非水電解質二次電池は、電池素子10を防湿性ラミネートフィルムからなる外装材19に収容し、電池素子10の周囲を溶着することにより封止してなる。電池素子10には、正極リード15および負極リード16が備えられ、これらのリードは、外装材19に挟まれて外部へと引き出される。正極リード15および負極リード16のそれぞれの両面には、外装材19との接着性を向上させるために樹脂片17が被覆されている。

【0074】

外装材19は、例えば、接着層、金属層、表面保護層を順次積層した積層構造を有する。接着層は高分子フィルムからなり、この高分子フィルムを構成する材料としては、例えばポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、無延伸ポリプロピレン(CPP)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)が挙げられる。金属層は金属箔からなり、この金属箔を構成する材料としては、例えばアルミニウム(A1)が挙げられる。また、金属箔を構成する材料としては、例えばアルミニウム(A1)以外の金属を用いることも可能である。表面保護層を構成する材料としては、例えばナイロン(Ny)、ポリエチレンテレフタレート(PET)が挙げられる。なお、接着層側の面が、電池素子10を収納する側の収納面となる。

【0075】

電池素子10は、例えば、図3に示すように、両面にゲル電解質層13が設けられた帯状の負極12と、セパレータ14と、両面にゲル電解質層13が設けられた帯状の正極11と、セパレータ14とを積層し、長手方向に巻回されてなる巻回型の電池素子10である。

【0076】

正極11は、帯状の正極集電体11Aと、この正極集電体11Aの両面に形成された正極合剤層11Bとからなる。

【0077】

正極11の長手方向の一端部には、例えばスポット溶接または超音波溶接で接続された正極リード15が設けられている。この正極リード15の材料としては、例えばアルミニウム等の金属を用いることができる。

【0078】

負極12は、帯状の負極集電体12Aと、この負極集電体12Aの両面に形成された負極合剤層12Bとからなる。

【0079】

また、負極12の長手方向の一端部にも正極11と同様に、例えばスポット溶接または超音波溶接で接続された負極リード16が設けられている。この負極リード16の材料としては、例えば銅(Cu)、ニッケル(Ni)等を用いることができる。

【0080】

正極集電体11A、正極合剤層11B、負極集電体12A、負極合剤層12Bは、上述の第1の例と同様である。

【0081】

ゲル電解質層13は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル電解質層13は高いイオン伝導率を得ることができるとともに、電池の漏液を防止できるので好ましい。電解液の構成(すなわち液状の溶媒、電解質塩)は、第1の例と同様である。

【0082】

10

20

30

40

50

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、ステレン-ブタジエンゴム、二トリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートを挙げることができる。特に電気化学的な安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。

## 【0083】

## [非水電解質二次電池の製造方法]

10

次に、第2の例による非水電解質二次電池の製造方法について説明する。まず、正極11および負極12のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させてゲル電解質層13を形成する。なお、予め正極集電体11Aの端部に正極リード15を溶接により取り付けるとともに、負極集電体12Aの端部に負極リード16を溶接により取り付けるようにする。

## 【0084】

次に、ゲル電解質層13が形成された正極11と負極12とを、セパレータ14を介して積層し積層体とした後、この積層体をその長手方向に巻回して、巻回型の電池素子10を形成する。

## 【0085】

20

次に、ラミネートフィルムからなる外装材19を深絞り加工することで凹部18を形成し、電池素子10をこの凹部18に挿入し、外装材19の未加工部分を凹部18上部に折り返し、凹部18の外周部分を熱溶着し密封する。以上により、第2の例による非水電解質二次電池が作製される。

## 【0086】

第1の実施形態では、複合酸化物粒子と硫酸塩とを混在させて加熱処理を行うことにより、二次電池の高容量化と充放電効率の向上を実現することができる。したがって、この発明の第1の実施形態の二次電池は、軽量かつ高容量で高エネルギー密度の特徴を利用して、ビデオカメラ、ノート型パソコンコンピュータ、ワードプロセッサ、ラジオカセットトレコーダ、携帯電話などの携帯用小型電子機器に広く利用可能である。

30

## 【0087】

## (2) 第2の実施形態

## [正極活物質]

この発明の第2の実施形態による正極活物質は、複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に、ホウ酸が被着されたものである。ホウ酸は、例えば、複合酸化物粒子の表面の物質と化学結合した状態、あるいはホウ酸イオンの状態で被着されている。なお、この発明において、ホウ酸とは、オルトホウ酸、過ホウ酸などの单量酸、およびこれらの縮合酸をホウ酸の概念に含むものとする。

## 【0088】

複合酸化物粒子としては、第1の実施形態と同様のものを用いることができる。

40

## 【0089】

## [正極活物質の製造方法]

第2の実施形態による正極活物質は、複合酸化物粒子とホウ酸化合物とを混在させ、酸化性雰囲気下で熱処理を行うものである。これにより、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも一方とを含む複合酸化物粒子を正極材料として用いたときの二次電池の放電電流容量を高めると共に、充放電効率を向上させることができる。

## 【0090】

以下、複合酸化物粒子に施す処理について説明する。まず、複合酸化物粒子とホウ酸化合物とを混在させて、複合酸化物粒子にホウ酸化合物を被着するプロセスを行う。複合酸

50

化物粒子に対するホウ酸化合物の被着は、第1の実施形態と同様に、例えば湿式ならびに乾式による手法にて行うことができる。

【0091】

被着処理に用いられるホウ酸化合物の原料としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、次ホウ酸、オルトホウ酸アンモニウム、二ホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、オルトホウ酸リチウム、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、オルトホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、オルトホウ酸カリウム、メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、四ホウ酸二カリウム、五ホウ酸カリウム、ホウ酸マグネシウム、オルトホウ酸カルシウム、メタホウ酸カルシウム、ホウ酸バリウム、ホウ酸クロム、四ホウ酸マンガン(II)、ホウ酸コバルト、ホウ酸ニッケル、ホウ酸銅、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウムなどが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いても良い。なお、2種以上のホウ酸化合物を用いるときは、2種以上のホウ酸化合物を混合した混合塩などを用いて被着処理を行っても良いし、例えば1種類ごとに被着処理を行っても良い。

【0092】

ホウ酸化合物の添加量は、複合酸化物粒子の重量に対して、0.01重量%～5.0重量%であり、好ましくは0.02重量%～3.0重量%であり、さらに好ましくは0.03重量%～1.0重量%である。この範囲外に添加量が小さくなると、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)とを主体として含む正極活物質の放電容量ならびに充放電効率の向上効果を得ることが困難になる。一方、この範囲外に添加量が大きくなると、放電容量が減少してしまい、この発明の本来の目的を達することが困難になる。

【0093】

次に、ホウ酸化合物の被着処理を行った複合酸化物粒子を加熱処理により焼成する。この加熱処理において、被着されたホウ酸化合物は、分解することが好ましい。これにより、ホウ酸イオンの表面での拡散が促進され、固相/固相の粒子混合に伴うホウ酸化合物の不均一性が改善され、より均一化させることができる。また、ホウ酸化合物としてホウ酸アンモニウムを用いる場合は、ホウ酸アンモニウムが加熱分解され、アンモニアが揮散することにより、複合酸化物粒子表面におけるホウ酸イオンの拡散が促進されるので、ホウ酸イオンをより均一化させることができる。

【0094】

また、その加熱処理は、好ましくは、ホウ酸化合物の分解温度以上であることが望まれる。さらに、複合酸化物粒子の加熱処理温度は、500以上1200以下が好ましく、550以上1100以下がより好ましく、600以上1000以下がさらに好ましい。この範囲より温度が外に温度が低くなると、ホウ酸化合物ならびにホウ酸化合物の分解物によって複合酸化物粒子の表面層部分が化学的に反応浸蝕され、比表面積の増大や、この複合酸化物粒子を用いた二次電池の放電容量低下、充放電効率の低下が見出される。一方、この範囲外に温度が高くなると、正極活物質の結晶構造の不安定化が生じ、それに伴い放電容量の低下が生じる傾向が顕著となる。

【0095】

加熱処理後の複合酸化物粒子を、必要に応じて軽い粉碎や分級操作などによって粒度調整しても良い。以上により、第2の実施形態による正極活物質を得る。

【0096】

第2の実施形態による正極活物質も、第1の実施形態と同様に電極活物質として好ましく用いられ、中でも、二次電池用電極に好ましく用いられる。第2の実施形態による正極活物質を用いた非水電解質二次電池の構成およびその製造方法については、第1の実施形態と同様であるので説明を省略する。また、第2の実施形態による二次電池の効果、およびその用途は、上述した第1の実施の形態と同様である。

【実施例】

【0097】

この発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、この発明はこれに限定さ

10

20

30

40

50

れるものではない。

【0098】

<実施例1-1>

まず、硫酸ニッケルと硫酸コバルトとアルミニン酸ナトリウムとを水中に溶解し、さらに十分に攪拌させながら水酸化ナトリウム溶液を加えて、ニッケル(Ni)と、コバルト(Co)と、アルミニウム(Al)とのモル比がNi:Co:Al=77:20:3となるニッケル-コバルト-アルミニウム複合共沈水酸化物を得た。生成した共沈物を水洗し、乾燥させた後、水酸化リチウム-水和塩を加え、Li:(Ni+Co+Al)=105:100のモル比となるように調整して前駆体を作製した。これらの前駆体を、酸素気流中、700で10時間焼成し、室温まで冷却した後に、取り出して粉碎し、組成式Li<sub>1.03</sub>Ni<sub>0.77</sub>Co<sub>0.20</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>で表されるニッケル酸リチウムを主体とした複合酸化物粒子を得た。なお、得られた複合酸化物粒子をレーザー散乱法により測定した平均粒子径は、13μmであった。

【0099】

このニッケル酸リチウムを主体とした複合酸化物粒子100重量部に対し、1.65重量部の硫酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を加え、これらを乳鉢で十分混合した。この混合物を、酸素気流中、700で4時間焼成し、室温まで冷却した後に、取り出して粉碎し、正極活物質を得た。

【0100】

<参考例1-2>

実施例1-1の1.65重量部の硫酸アンモニウムを、3.20重量部の硫酸リチウム(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)とした以外は実施例1-1と同様にして、正極活物質を得た。

【0101】

<参考例1-3>

実施例1-1の1.65重量部の硫酸アンモニウムを、0.35重量部の硫酸コバルト(CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)とした以外は実施例1-1と同様にして、正極活物質を得た。

【0102】

<参考例1-4>

実施例1-1の1.65重量部の硫酸アンモニウムを、0.30重量部の硫酸マンガン(MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)とした以外は、実施例1-1と同様にして、正極活物質を得た。

【0103】

<実施例1-5>

実施例1-1の1.65重量部の硫酸アンモニウムを、1.65重量部の硫酸アンモニウムと1.60重量部の硫酸リチウム(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)とした以外は、実施例1-1と同様にして、正極活物質を得た。

【0104】

<実施例1-6>

実施例1-1の1.65重量部の硫酸アンモニウムを、0.83重量部の硫酸アンモニウムとした以外は実施例1-1と同様にして、正極活物質を得た。

【0105】

<比較例1-1>

実施例1-1において、硫酸アンモニウムを混合して加熱処理を施す前の複合酸化物粒子を比較例1-1の正極活物質とした。

【0106】

評価

作製した実施例1-1、1-5、1-6、参考例1-2～1-4、比較例1-1の正極活物質を用いて、図1に示した二次電池を作製した。まず、作製した正極活物質粉末86重量%と、導電剤としてグラファイト10重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4重量%とを混合し、溶剤であるN-メチル-2ピロリドン(NMP)に分散させた後、厚み20μmの帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体2Aの両面に塗布して乾燥させ、

10

20

30

40

50

ローラプレス機により圧縮した後、所定の寸法の円板状に打ち抜いてペレットを得た。

【0107】

負極4には所定の寸法の円板状に打ち抜いたリチウム箔を用い、電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを1:1の体積比で混合した溶媒に、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>の濃度になるように溶解して調製した非水電解液を用いた。

【0108】

続いて、作製されたペレット状の正極と負極とを多孔性ポリオレフィンフィルムを介して積層して、外装カップ5および外装缶6の内部に収容させてガスケット7を介してかじめることにより、直径20mm、高さ1.6mmのコイン型の非水電解質二次電池を作製した。

10

【0109】

以上のように作製した二次電池について、1サイクル目の放電容量を初期容量として求めると共に、1サイクル目の充放電効率(放電容量/充電容量)を求めた。

【0110】

充電は、充電電流1.0mA、充電電圧4.25V、充電時間の合計が15時間の条件下定電流定電圧充電を行った。放電は、放電電流1.0mAで、終始電圧が2.5Vに達するまで定電流放電を行った。測定結果を表1に示す。

【0111】

【表1】

	複合酸化物粒子 平均組成	硫酸塩 [mAH/g]	初期容量 [mAH/g]	充放電効率 [%]
実施例1-1	Li <sub>1.03</sub> Ni <sub>0.77</sub> Co <sub>0.20</sub> Al <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	187.9	93.1
参考例1-2	Li <sub>1.03</sub> Ni <sub>0.77</sub> Co <sub>0.20</sub> Al <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	188.7	93.6
参考例1-3	Li <sub>1.03</sub> Ni <sub>0.77</sub> Co <sub>0.20</sub> Al <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	186.1	90.8
参考例1-4	Li <sub>1.03</sub> Ni <sub>0.77</sub> Co <sub>0.20</sub> Al <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	185.7	90.1
実施例1-5	Li <sub>1.03</sub> Ni <sub>0.77</sub> Co <sub>0.20</sub> Al <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	187.2	92.2
実施例1-6	Li <sub>1.03</sub> Ni <sub>0.77</sub> Co <sub>0.20</sub> Al <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	190.3	93.1
比較例1-1	Li <sub>1.03</sub> Ni <sub>0.77</sub> Co <sub>0.20</sub> Al <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	—	184.9	89.2

## 【0112】

表1に示すように、複合酸化物粒子に硫酸塩を被着させて熱処理を行った実施例1-1、1-5、1-6、参考例1-2～1-4は、硫酸塩の被着および加熱処理を行わなかつた比較例1-1に比べて高容量であることが分かる。また、実施例1-1、1-5、1-6、参考例1-2～1-4は、比較例1-1に比べて、充放電効率を向上させることができた。

## 【0113】

<実施例2-1>

実施例1-1と同様にして作製した組成式 Li<sub>1.03</sub>Ni<sub>0.77</sub>Co<sub>0.20</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、平

10

20

30

40

50

均粒径 13 μm の複合酸化物粒子 100 重量部に対し、0.34 重量部の五ホウ酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) を加え、これらを乳鉢で十分混合した。この混合物を酸素気流中、700 で 4 時間焼成し、室温まで冷却した後に、取り出して粉碎し、正極活物質を得た。

【0114】

<参考例 2-2>

実施例 2-1 の 0.34 重量部の五ホウ酸アンモニウムを、0.05 重量部の四ホウ酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) とした以外は実施例 2-1 と同様にして、正極活物質を得た。

【0115】

<参考例 2-3>

実施例 2-1 の 0.34 重量部の五ホウ酸アンモニウムを、0.06 重量部のメタホウ酸リチウム ( $\text{LiBO}_2$ ) とした以外は実施例 2-1 と同様にして、正極活物質を得た。

【0116】

<実施例 2-4>

実施例 2-1 の 0.34 重量部の五ホウ酸アンモニウムを、0.17 重量部の五ホウ酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) と、0.03 重量部のメタホウ酸リチウム ( $\text{LiBO}_2$ ) とした以外は実施例 2-1 と同様にして、正極活物質を得た。

【0117】

<実施例 2-5>

実施例 2-1 の 0.34 重量部の五ホウ酸アンモニウムを、0.17 重量部の五ホウ酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) と、0.03 重量部の四ホウ酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) とした以外は実施例 2-1 と同様にして、正極活物質を得た。

【0118】

評価  
作製した実施例 2-1、2-4、2-5、参考例 2-2、2-3、比較例 1-1 の正極活物質を用いて、実施例 1-1、1-5、1-6、参考例 1-2～1-4 と同様にして図 1 に示した二次電池を作製した。

【0119】

作製した二次電池について、実施例 1-1、1-5、1-6、参考例 1-2～1-4 と同様にして、1 サイクル目の放電容量を初期容量として求めるとともに、1 サイクル目の充放電効率 (放電容量 / 充電容量) を求めた。これらの測定結果を、比較例 1-1 の測定結果と共に表 2 に示す。

【0120】

10

20

30

【表2】

	複合酸化物粒子 平均組成	ホウ酸化合物	初期容量 [mAh/g]	充放電効率 [%]
実施例2-1	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	$(\text{NH}_4)_2\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	189.3	92.1
参考例2-2	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	187.5	92.6
参考例2-3	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	$\text{LiBO}_2$	186.6	92.8
実施例2-4	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	$(\text{NH}_4)_2\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{LiBO}_2$	188.3	92.2
実施例2-5	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	$(\text{NH}_4)_2\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	189.5	92.3
比較例1-1	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	—	184.9	89.2

## 【0121】

表2に示すように、複合酸化物粒子にホウ酸化合物を被着させて熱処理を行った実施例2-1、2-4、2-5、参考例2-2、2-3は、ホウ酸化合物の被着および加熱処理を行わなかった比較例1-1に比べて高容量であることが分かる。また、実施例2-1、2-4、2-5、参考例2-2、2-3は、比較例1-1に比べて、充放電効率を向上させることができることが分かる。

## 【0122】

この発明は、上述したこの発明の実施形態に限定されるものではなく、この発明の要旨

を逸脱しない範囲内で様々な変形や応用が可能である。例えば、その形状においては、特に限定されない。円筒型、角型等を呈するものであってもよい。

【0123】

また、複合酸化物粒子に対して、第1の実施形態では硫酸塩を被着させ、第2の実施形態ではホウ酸化合物を被着させる例について説明したが、複合酸化物粒子に対して硫酸塩およびホウ酸化合物を被着させてもよい。

【0124】

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

10

【0125】

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

【図面の簡単な説明】

【0126】

20

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

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

【図3】図2に示した電池素子の一部の拡大断面である。

【符号の説明】

【0127】

2 . . . . 正極

2 A . . . 正極集電体

2 B . . . 正極合剤層

30

3 . . . . セパレータ

4 . . . . 負極

4 A . . . 負極集電体

4 B . . . 負極合剤層

5 . . . . 外装カップ

6 . . . . 外装缶

7 . . . . ガスケット

10 . . . 電池素子

11 . . . . 正極

11 A . . 正極集電体

40

11 B . . 正極合剤層

12 . . . . 負極

12 A . . 負極集電体

12 B . . 負極合剤層

13 . . . . ゲル電解質層

14 . . . . セパレータ

15 . . . . 正極リード

16 . . . . 負極リード

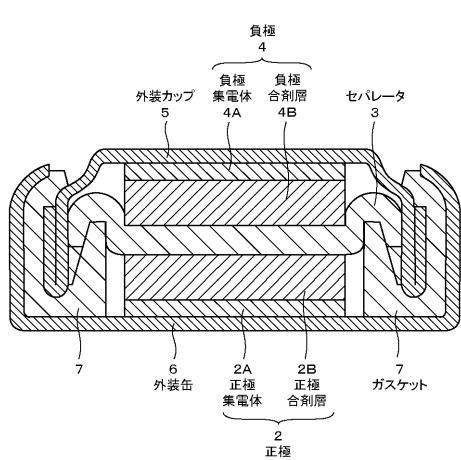
17 . . . . 樹脂片

18 . . . . 凹部

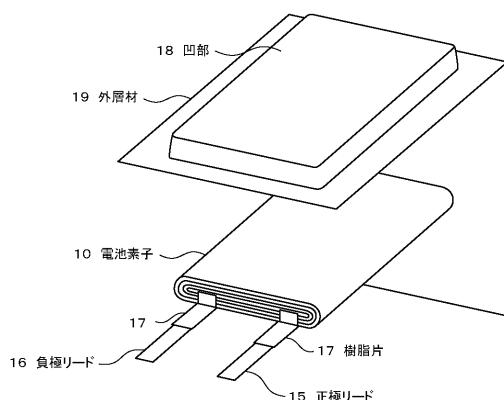
50

## 19 . . . 外装材

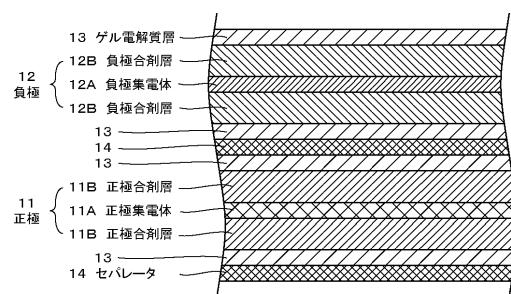
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 茂  
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開平08-138670 (JP, A)  
特開2004-288501 (JP, A)  
特開2007-165297 (JP, A)  
特開2006-073482 (JP, A)  
特開2003-123755 (JP, A)  
特開2006-012433 (JP, A)  
特開2008-016236 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/525  
C01G 51/00  
C01G 53/00  
H01M 4/36