(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5455975号
(P5455975)

(45)発行日　平成26年3月26日(2014.3.26)　(24)登録日　平成26年1月17日(2014.1.17)

(51)Int.Cl.　F I

H01M 4/525	(2010.01)	H01M	4/525		
H01M 4/36	(2006.01)	H01M	4/36	C	
H01M 4/13	(2010.01)	H01M	4/13		
H01M 4/131	(2010.01)	H01M	4/131		
H01M 2/02	(2006.01)	H01M	2/02	A	

請求項の数 9　(全 17 頁)

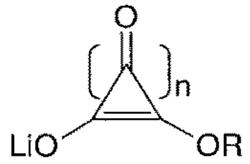
(21)出願番号　特願2011-119842 (P2011-119842)
(22)出願日　平成23年5月30日 (2011.5.30)
(65)公開番号　特開2012-248441 (P2012-248441A)
(43)公開日　平成24年12月13日 (2012.12.13)
審査請求日　平成25年2月25日 (2013.2.25)

(73)特許権者　000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号
(74)代理人　100100310
弁理士　井上　学
(74)代理人　100098660
弁理士　戸田　裕二
(74)代理人　100091720
弁理士　岩崎　重美
(72)発明者　奥田　雄希
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号
株式会社　日立製作所　日立研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】正極活物質、並びにこれを用いたリチウムイオン二次電池用正極及びリチウムイオン二次電池

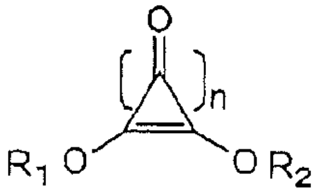
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極材料を含む粒子と、
前記粒子の表面に形成された被膜と、を有する正極活物質であって、
前記被膜は（化１）で示される化合物を含み、
前記（化１）で示される化合物は前記正極材料１００重量部に対して０．００１重量部より大きく１０重量部より小さく含まれているリチウムイオン二次電池用正極活物質。
【化１】



…（化1）

［前記（化１）中、１≦ｎ≦５、Ｒはリチウム（Ｌｉ）または水素（Ｈ）である。］
【請求項２】
請求項１において、
前記被膜は、前記（化１）で示される化合物に加えて（化２）で示される化合物を含む正極活物質。

【化２】



…（化２）

［前記（化２）中、１≦ｎ≦５、$Ｒ_1$はリチウム以外のアルカリ金属，アルカリ土類金属、$Ｒ_2$はアルカリ金属，アルカリ土類金属またはＨである。］

【請求項３】

請求項１において、

前記被膜は、（化１）で示される化合物に加えて、オキソカーボン酸、またはオキソカーボン酸のアルカリ金属塩、オキソカーボン酸のアルカリ土類金属塩のうち少なくとも一つを含む正極活物質。

【請求項４】

請求項１において、

前記被膜は、（化１）で示される化合物に加えて、デルタ酸二ナトリウム，スクアリン酸二ナトリウム，クロコン酸二ナトリウム，ロジゾン酸二ナトリウム，ヘプタゴン酸二ナトリウム，デルタ酸二カリウム，スクアリン酸二カリウム，クロコン酸二カリウム，ロジゾン酸二カリウム，ヘプタゴン酸二カリウム、及びデルタ酸マグネシウム，スクアリン酸マグネシウム，クロコン酸マグネシウム，ロジゾン酸マグネシウム，ヘプタゴン酸マグネシウム，デルタ酸マグネシウム，スクアリン酸カルシウム，クロコン酸カルシウム，ロジゾン酸カルシウム，ヘプタゴン酸カルシウムから成る群のうち少なくとも一つを含む正極活物質。

【請求項５】

請求項１において、

前記粒子の表面に$Ａ_2ＣＯ_3$またはＡＯＨ（Ａはアルカリ金属）が形成される正極活物質。

【請求項６】

請求項１において、

前記正極材料にはＮｉが含まれる正極活物質。

【請求項７】

請求項１乃至６のいずれかにおいて、

前記（化１）で示される化合物は前記正極材料１００重量部に対して０.０１重量部以上５重量部以下含まれているリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項８】

請求項１乃至７のいずれかのリチウムイオン二次電池用正極活物質を含むリチウムイオン二次電池用正極と，負極および電解質を含むリチウムイオン二次電池。

【請求項９】

請求項８において、

前記リチウムイオン二次電池の形状は角型であるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は正極活物質、並びにこれを用いたリチウムイオン二次電池用正極及びリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、エネルギー備蓄素子に関心が高まる一方である。

【０００３】

リチウムイオン二次電池，ニッケルカドミウム電池，ニッケル水素二次電池は、例えば、携帯電話，ノート型パーソナルコンピュータをはじめとする可搬式情報通信端末，ビデオカメラ，携帯音楽再生機などの動力源として広く用いられている。特にリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度特性や高出力密度特性といった諸特性に優位性があり、その登場以来急速に研究開発が行われ、これら民生機器の標準電池としての地位を確立してきた。

【０００４】

これら可搬式情報通信端末の高機能化に伴い、電源であるリチウムイオン二次電池（以下、適宜単に「電池」と言う）の高エネルギー密度特性の更なる向上、即ち電池の高容量化が求められている。また、環境面の配慮からサイクル寿命の延命についても望まれてきた。

【０００５】

通常、リチウムイオン二次電池は、正極，負極，セパレータ及び非水電解液から構成される。例えば、正極及び負極は、活物質，導電性を付与する導電材、及びこれらを結着するための結着剤を溶媒中で混合し、集電体上に塗布することにより得られる。得られた正極及び負極はセパレータを介して重ね合わせ、ロール状に捲回して電池缶に挿入し、そこへ電解質塩を溶解させた非水性溶媒（有機溶媒）を電解液として注入した後、絶縁性のガスケットを介して電池缶のふたを取り付け、密閉するなどの工程を経て電池として使用することができる。

【０００６】

こうして得られた電池は、作動電圧が４．２Ｖから２．５Ｖの範囲で用いられることが多い。通常、電解質に水を用いるニッケル水素二次電池や鉛蓄電池などは、水の理論電解電圧が１．２２９Ｖであるために、単電池の定格電圧が１．２Ｖ～２．０Ｖの範囲に限られる。単電池においてこのような水の理論電解電圧を超える電圧を達成することが可能であることは、非水電解液やセパレータ等の優れた電気化学特性によるところが大きい。

【０００７】

このようなリチウムイオン二次電池の高容量化は、例えば正極及び負極の単位面積あたりの塗布量を多くすることや充電電圧を高めることにより達成することが可能であるが、様々な手法により高容量化を図ることが検討されている。

【０００８】

しかしながら、作動電圧いっぱいに高容量で電池を繰り返し充放電した際には、容量劣化を起こし電池寿命が短くなる問題を生ずることがある。また、高温環境下で電池を保存したり使用したりした際には、電池内部にてガスが発生し、電池内部の圧力が上昇する。この作用によって電池が変形したり、内部の電解質が漏えいしたりする。また、電池内の圧力により動作する安全機構が誤作動するなどの問題を生ずることがある。

【０００９】

そこで、例えば下記特許文献１には、正極活物質の表面に金属酸化物の層を設けて充放電サイクル特性の向上を図る方法が示されている。また、下記特許文献２には、非水電解液の分解を抑制するために化合物の層を設ける技術が示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開平８－２３６１１４号公報

【特許文献２】特開２００７－１７３０６４号公報

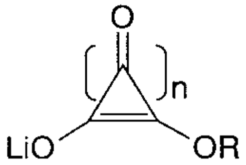
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

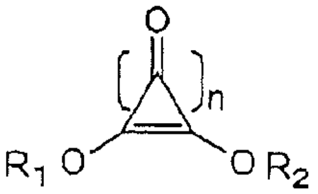
しかしながら、特許文献１に開示された発明のように、活物質表面に金属酸化物層を設ける場合、この層の存在によってリチウムイオンの拡散が阻害され実質的に電流を流すことができなくなり電池容量が低下する欠点がある。

【００１２】
特許文献２に開示された発明のように、リチウムイオンを透過できる層を形成する場合であっても、電池内部のガス発生を抑制する効果を持ち合わせるものではなかった。
【００１３】
本発明の目的は、ガス発生を抑制することで電池の膨化を抑制できる正極活物質並びにリチウムイオン二次電池用正極及びこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１４】
上記課題を解決するための本発明の特徴は以下の通りである。
（１）リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極材料を含む粒子と、粒子の表面に形成された被膜と、を有する正極活物質であって、被膜は（化１）で示される化合物を含む正極活物質。
【００１５】
【化１】



…（化1）

【００１６】
［（化１）中、１≦ｎ≦５、Ｒはリチウム（Ｌｉ）または水素（Ｈ）である。］
（２）上記（１）において、被膜は（化２）で示される化合物を含む正極活物質。
【００１７】
【化２】



…（化２）

【００１８】
［（化２）中、１≦ｎ≦５、R_1はリチウム以外のアルカリ金属，アルカリ土類金属、R_2はアルカリ金属，アルカリ土類金属またはＨである。］
（３）上記（１）において、粒子の表面にA_2CO_3またはＡＯＨ（Ａはアルカリ金属）が形成される正極活物質。
（４）上記（１）において、正極材料にはＮｉが含まれる正極活物質。
（５）上記（１）乃至（４）のいずれかの正極活物質を含むリチウムイオン二次電池用正極であって、化合物は正極材料１００重量部に対して０．００１重量部より大きく１０重量部より小さく含まれているリチウムイオン二次電池用正極。
（６）上記（１）乃至（４）のいずれかの正極活物質を含むリチウムイオン二次電池用正極であって、化合物は正極材料１００重量部に対して０．０１重量部以上５重量部以下含まれているリチウムイオン二次電池用正極。
（７）上記（１）乃至（６）のいずれかのリチウムイオン二次電池用正極，負極および電解質を含むリチウムイオン二次電池。
（８）上記（７）において、前記リチウムイオン二次電池の形状は角型であるリチウムイオン二次電池。
【発明の効果】
【００１９】

本発明によれば、電解液の分解やアルカリ金属付着物と電解液の反応が抑制され高温環境下に保存した際に電池内部のガス発生を抑制することができるリチウムイオン二次電池を提供することができる。上記した以外の課題，構成及び効果は以下の実施形態の説明により明らかにされる。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

以下、本発明について詳細に説明する。

【００２１】

１．リチウムイオン二次電池用正極

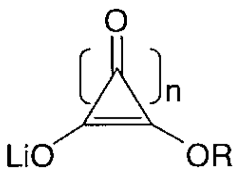
【００２２】

（ｉ）正極活物質

本発明に係る正極活物質は、電極反応物質を吸蔵放出可能な正極材料を含む粒子とその粒子の少なくとも一部に（化１）で示される化合物を含む層が形成されることを特徴とするものである。

【００２３】

【化３】



…（化1）

【００２４】

ここで言う電極反応物質とはリチウム、またはリチウムイオンであり、正極材料とは、リチウム及びリチウムイオンを吸蔵及び放出可能な化合物である。このような化合物としては、少なくともリチウム元素を含む金属酸化物が挙げられる。例えば、$LiCoO_2$のようにＬｉとＣｏを含むリチウムコバルト複合酸化物、$Li_xCo_{(1-y)}M_yO_2$のようなＬｉとＣｏに加えてＭで示される少なくとも１種類の遷移金属を含むリチウムコバルト含有遷移金属複合酸化物を挙げることができる（ｘは$0 \leqq x \leqq 1.2$であり；ｙは$0 \leqq y < 1$であり；ＭはＡｌ，Ｍｇ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｚｎ，Ｔｉ，Ｇｅ，Ｗ、及びＺｒからなる群から選択される少なくとも１種の金属元素であり、好ましくはＭｎ，Ｎｉ、及びＡｌからなる群から選択される少なくとも１種の金属元素である）。上述の化合物のＣｏをＮｉに置き換えたリチウムニッケル含有遷移金属複合酸化物であってもよい。

【００２５】

また、正極材料を含む粒子の表層にA_2CO_3またはＡＯＨ（Ａはアルカリ金属である）からなる群から選択される少なくとも１種の炭酸塩及び／又は水酸化物（以後、適宜「アルカリ金属付着物」と言う）、例えばLi_2CO_3やＬｉＯＨを含んでいてもよい。Ａとして、将来的にガス化する可能性があるＬｉＯＨやLi_2CO_3を無害化できるという点から、リチウムが望ましい。正極材料を含む粒子の表面にアルカリ金属付着物が存在する場合には、アルカリ金属付着物に（化１）で示される層が形成される、または（化１）に示される化合物がこれらと反応することで、アルカリ金属付着物の化学的安定性が向上する。粒子に正極材料以外の材料が含まれていても良いし、粒子に正極材料のみが含まれていても良い。

【００２６】

この他、電極反応物質を吸蔵放出可能な正極材料として、Li_xMO_2又は$Li_yM_2O_4$（ｘは$0 \leqq x \leqq 1$であり；ｙは$0 \leqq y \leqq 2$であり；ＭはＡｌ，Ｍｇ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｃｕ，Ｚｎ，Ｔｉ，Ｇｅ，Ｗ、及びＺｒからなる群から選択される少なくとも１種の金属元素である）で表されるリチウム含有複合酸化物，スピネル状の酸化物，層状構造の金属カルコゲン化物，オリビン構造の化合物などが挙げられる。Ｍ＝Ｎｉとして用いる活物質においては、Ｍ＝Ｃｏなどと比較し、例えば電池を４．２Ｖまで充電する際にはより多くのリチウムを構造から引き抜くことになり電池の高容量化が期待できる。その反面、リチ

ウムを多く引き抜くことによって化学的な安定性が低下する。また、Ｎｉは活性が高くより多くの電解液を分解しガス発生がより顕著に起こるため、Ｍ＝Ｎｉを用いる電池において本発明による活物質を用いることでガス発生をより低減でき高い効果を期待できる。これらの具体例としては、$LiCoO_2$などのリチウムコバルト酸化物，$LiMn_2O_4$などのリチウムマンガン酸化物，$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$などのリチウムチタン酸化物，二酸化マンガン，五酸化バナジウム，クロム酸化物などの金属酸化物；$LiMPO_4$（Ｍ＝Ｆｅ，Ｍｎ，Ｎｉ）などのオリビン型の結晶構造を有する材料；二硫化チタン，二硫化モリブデンなどの金属硫化物などが挙げられる。なお、これら正極材料は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を混合して用いてもよい。活物資の製造過程の一つには、リチウムを所望する科学量的論比に対して過剰に加えて製造するものがある。この様な手法により得られた活物質には、未反応に終わったリチウムがその後に水酸化リチウムや炭酸リチウムとして多量に存在することになる。また、金属酸化物は表面が高活性であるため、活物質と溶媒による副反応が起こりガスが発生することがある。このような活物質には、アルカリ金属付着物が、活物質表面に０．０１％以上、好ましくは０．１％以上１％以下存在し、活物質の遷移金属化合物としてニッケルを５０％以上含む活物質、即ち$Li_xNi_{\alpha}M_{(1-\alpha)}O_2$と示される活物質を挙げることができる（ｘは$0 \leqq x \leqq 1.2$であり；αは$0.5 \leqq y < 1$であり；ＭはＡｌ，Ｍｇ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｃｕ，Ｚｎ，Ｔｉ，Ｇｅ，Ｗ、及びＺｒからなる群から選択される少なくとも１種の金属元素であり、好ましくはＭｎ，Ｃｏ、及びＡｌからなる群から選択される少なくとも１種の金属元素である）。加えて充電電位が３．８Ｖ～４．９Ｖ（対金属リチウム）と高電位なため、選択する溶媒によっては分解反応が進行することがある。本発明は上述したような活物質や溶媒を用いる際に特に大きな効果を期待できる

以上の様な正極材料は、従来公知の方法で調製し用いることができる。例えば、構成元素を適宜混合し、適当な手段を用いて焼成することで該化合物を得ることが可能である。また、得られた化合物に対して適用な手段を講じることで粉砕，造粒することや、所望する粒子径を持った粒子や粒径分布を有する二次粒子を得ることも可能である。以上正極活物質について述べたが、正極活物質の調製方法は本発明において特に限定されるものではない。

【００２７】

（ii）被膜

本発明に関わる被膜を形成する化合物は（化１）で示される。式中のｎは１～５までの整数であり、Ｒは水素（Ｈ）またはリチウム（Ｌｉ）である。Ｒによって（化１）の化合物は複数の形態をとり得るが、活物質の表面に設けられた層には、（化１）の化合物の特定の形態のもののみが単独で存在していてもよく、複数の形態が混在していてもよい。加えて、（化１）の化合物とそれの分解物を含んでいてもよい。式中のリチウム及びＲの配置は便宜上のものであり、互いの関係が逆になっていても問題は無い。（化１）で示される化合物で高活性な活物質の表面を保護することでガス発生を抑制する。（化１）で示される化合物は、デルタ酸リチウム，スクアリン酸リチウム，クロコン酸リチウム，ロジゾン酸リチウム，ヘプタゴン酸リチウム，デルタ酸二リチウム，スクアリン酸二リチウム，クロコン酸二リチウム，ロジゾン酸二リチウム，ヘプタゴン酸二リチウムから成る群から選択される少なくとも一つであることが望ましい。

【００２８】

これら化合物は出発物質となるオキソカーボン酸をリチウムで中和する中和滴定法などにより得ることが可能であるほか、オキソカーボン酸のリチウム以外のアルカリ金属塩やオキソカーボン酸のアルカリ土類金属塩等を出発物質とし、アルカリ金属やアルカリ土類金属をリチウムにイオン交換するなどの方法により得ることができる。また、このようなアルカリ金属としては、ナトリウム，カリウムから成る群より選択されるアルカリ金属、マグネシウム，カルシウムから成る群より選択されるアルカリ土類金属が挙げられる。これらを用いてイオン交換によりリチウム塩を得る場合には、製造の過程でイオン交換の行われなかったこれらアルカリ金属が存在していてもよい。即ち（化１）で示される化合物

に加えて、デルタ酸二ナトリウム，スクアリン酸二ナトリウム，クロコン酸二ナトリウム，ロジゾン酸二ナトリウム，ヘプタゴン酸二ナトリウム，デルタ酸二カリウム，スクアリン酸二カリウム，クロコン酸二カリウム，ロジゾン酸二カリウム，ヘプタゴン酸二カリウム、及びデルタ酸マグネシウム，スクアリン酸マグネシウム，クロコン酸マグネシウム，ロジゾン酸マグネシウム，ヘプタゴン酸マグネシウム，デルタ酸マグネシウム，スクアリン酸カルシウム，クロコン酸カルシウム，ロジゾン酸カルシウム，ヘプタゴン酸カルシウムから成る群のうち少なくとも一つを含んでいてもよい。なお、これら化合物も（化１）で示される化合物と同様に正極活物質の化学的な安定性を高める効果を期待できると考えられるが、リチウムの塩がより高い効果を期待でき優れているため、これら化合物をイオン交換してリチウムの塩を得る方がよりよい効果を期待できる。

【００２９】

例えば、ロジゾン酸二リチウムは、ロジゾン酸二水和物をイソプロパノール中で水酸化リチウム一水和物により処理することで得られる懸濁液を濾過した後、沈殿物を乾燥させることにより得られるほか、例えば、水酸化リチウムの水溶液をスクアリン酸により中和することによってスクアリン酸二リチウムを得ることができる。

【００３０】

（化１）で示される化合物が用いられることにより、正極活物質が水及び酸素または二酸化炭素と反応することにより生成されるリチウム化合物を電池になる前にガス化し、電池内にリチウム化合物が運び込まれることを防止することでガス発生を抑制する。また、（化１）で示される化合物の塩が電池内に残っても、リチウムイオンの伝導性を高める働きをするので、充放電効率の高い電池を提供できる。

【００３１】

（ｉｉｉ）被膜の付与

本発明に関わる被膜には（化１）で示される材料を含む層を示すが、正極活物質に被膜を設ける方法に制限は無く、公知の方法を用いて被膜を設けることが可能である。例えば、（ｉ）に示した正極活物質と、（化１）で示される化合物とを混合することにより正極活物質の少なくとも一部に（化１）で示される被膜を形成することができる。このような手段としては、例えばボールミル，ジェットミル，らいかい機，プラネタリーミキサー等が挙げられる。この場合は例えば水やエタノール等の液体成分を添加して行うことも可能であるほか、水やエタノール等の適当な溶媒を用いて原料物質を分散させ、溶媒中で混合することや中和滴定法等の方法を用いることもできる。

【００３２】

例えば、（ｉ）に示した正極活物質のうち、アルカリ金属付着物として$LiOH$やLi_2CO_3を含む材料を用い、これを水中でスクアリン酸と共に処理することで、被膜として少なくとも、スクアリン酸リチウム、及び（または）スクアリン酸二リチウムが存在する正極活物質を得ることが可能となる。

【００３３】

そのほか、化合物を溶媒に分散させ、正極活物質をその溶媒に漬した後に引き上げるディップコート法などによっても被膜を設けることが可能である。また、公知の方法で得られた電極に対して塗布法やディップコート法などを用いて被膜を設けてもよく、正極活物質に（化１）の被膜を設ける工程が電極化工程の後に行われることにより被膜を得る製造方法であってもよい。

【００３４】

被膜を設ける方法においては、上述の方法に限定されることは無く、単独の方法によってのみならず複数の方法を組み合わせて用いてもよい。正極活物質を含む粒子の少なくとも一部に、（化１）で示される化合物を含む被膜が形成されているので、リチウムイオンが効率よく透過でき、また、正極活物質の化学的な安定性が向上する。

【００３５】

（化１）で示される化合物は、正極活物質の少なくとも一部に形成される被膜に含まれており、正極材料１００重量部に対して０．００１～５重量部含まれていることが好まし

く、０．０１～２重量部含まれていることがより好ましい。
【００３６】
製造した正極における（化１）で示される化合物の存在は、例えば、飛行時間型２次イオン質量分析計（ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）によって確認することができる。また、これら発明に関わる電極を用いたリチウムイオン二次電池を解体し、その正極に対してこれら測定を実施することでも確認することができる。
【００３７】
（iv）正極の製造方法
本発明における正極は、正極活物質と後述する導電材、及び結着剤とを溶媒中に分散させ正極塗工インクを調製し、これを集電体上に塗布した後に溶媒を除去することにより得られる。
【００３８】
分散溶媒は特に限定されず、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）や水，エタノール，メタノール等のアルコール類，ケトン類等が挙げられるがＮＭＰが好適に用いられる。
【００３９】
正極塗工インクを集電体上に塗布する方法は、従来公知の方法を用いて行うことが可能である。例えば、グラビアコーター，コンマコーター，スリットコーター，ダイコーター，ドクターブレード，キャスト装置，スプレー装置等の適当な塗布装置を使用することで、電極塗工インクを好適に塗布することが可能である。
【００４０】
塗布により得られた正極活物質の塗工面は、適宜プレス等の平滑化処理によって塗工面を圧縮，研削することができる。このような方法もまた従来公知の方法を用いることが可能であり、ロールプレス法や平板プレス法などを用いることが可能である。塗工面の平滑処理や塗工層の圧縮処理は、表面平滑度や塗工層の厚みが所望する状態となるように複数回実施しても構わない。以上、正極の製造方法について述べたが、正極を得る方法についてもこの限りではなく、本発明を特徴づけるものではない。
【００４１】
（ｖ）導電材
正極合材層の導電性を向上させる目的で、導電材を正極合材中に含有させてもよい。導電材としては炭素の微細粒子や炭素繊維などを挙げることができる。具体的には、カーボンブラック，アセチレンブラック，チャンネルブラック，サーマルブラック，カーボンナノチューブ，カーボンナノホーンなどの炭素微細粒子を挙げることができる。なお、導電性を付与する目的が達成されればこれらの材料に限定されず、金属材料や導電性高分子を用いることも可能である。
【００４２】
また、これらの材料は単独を用いることも複数を混合して用いることも可能である。これら導電材の使用量は特に限定されないが、正極材料１００重量部に対して０．１～１０重量部含まれていることが好ましく、１～５重量部含まれていることが特に好ましい。
【００４３】
（vi）結着剤
結着剤についても特に限定されず、リチウムイオン二次電池で一般的に使用されるものを使用することができる。例えば、ポリエチレン，ポリプロピレン，ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ），ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ），ポリヘキサフルオロプロピレン（ＰＨＦＰ），スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ），テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロエチレン共重合体，テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ），テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ），フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体，フッ化ビニリデン－クロロトリフルオロエチレン共重合体，エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ樹脂），ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ），フッ化ビニリデン－ペンタフルオロプロピレン共重合体，プロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体，

エチレン－クロロトリフルオロエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ），フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体，フッ化ビニリデン－パーフルオロメチルビニルエーテル－テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体，エチレン－メタクリル酸共重合体，エチレン－アクリル酸メチル共重合体，エチレン－メタクリル酸メチル共重合体，カルメロース（ＣＭＣ）等のセルロース誘導体や寒天アガー類などが挙げられるが、ポリフッ化ビニリデンを好適に用いることができる。。

【００４４】

結着剤の量は特に限定されないが、正極材料１００重量部に対して０．５～５重量部含まれていることが好ましく、１～５重量部含まれていることが特に好ましい。また、これら結着剤は一種類を単独で用いてもよく、複数種類を組み合わせて用いてもよい。

【００４５】

２．リチウムイオン二次電池

本発明に係るリチウムイオン二次電池は上記のリチウムイオン二次電池用正極，リチウム、及びリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を含む負極、及び電解液を含む。

【００４６】

リチウムイオン二次電池の形状として、角型や円筒型などが挙げられる。本発明を適用する上でリチウムイオン二次電池の形状は角型の方が望ましい。角型電池は、円筒電池と比較して内部で発生したガスによる変形が一様ではない。例えば投影面積が最大となるような面に垂直な方向への変形量が大きい。変形の生じた電池は本来設計された寸法を超えた大きさになっていることが考えられる。例えば携帯電話等の場合には、電池の厚みが増加することで電池を搭載する部分のカバーすることができなくなり、外観上の美観を損ねるばかりか、電池の露出による短絡や感電等の問題が発生する虞がある。

【００４７】

（ａ）リチウムイオン二次電池用負極

本発明に係るリチウムイオン二次電池の負極には、リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を用いることが可能であり、天然黒鉛，鱗片状や塊状などの人造黒鉛，石油コークスや石炭ピッチコークスなどから得られる易黒鉛化材料を２５００℃以上の温度で熱処理したもの、メソフェーズピッチ系黒鉛、あるいはフルフリルアルコールなどのフラン樹脂などを焼成した非晶質炭素，炭素繊維，リチウムと合金化する金属、あるいは炭素粒子表面に金属を担持した材料などが用いられる。例えば、リチウム，銀，アルミニウム，スズ，ケイ素，インジウム，ガリウム、及びマグネシウムからなる群から選択される金属あるいは合金が用いられる。また、該金属又は該金属の酸化物を負極活物質として用いることもできる。更に、チタン酸リチウムを用いることもできる。これら負極材料は一種類を単独で用いることも、複数を組み合わせて用いることも可能である。

【００４８】

（ｂ）電解液

本発明の非水電解液に用いる非水性溶媒（有機溶媒）としては、高誘電率のものが好ましく、カーボネート類を含むエステル類がより好ましい。中でも、誘電率が３０以上のエステルを使用することが推奨される。このような高誘電率のエステルとしては、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，γ－ブチロラクトン，イオウ系エステル（エチレングリコールサルファイトなど）などが挙げられる。これらの中でも環状エステルが好ましく、エチレンカーボネート，ビニレンカーボネート，プロピレンカーボネート，ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートが特に好ましい。前記の各種溶媒以外にも、ジメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルエチルカーボネートなどに代表される低粘度の極性の鎖状カーボネート，脂肪族の分岐型のカーボネート系化合物を用いることができる。環状カーボネート（特にエチレンカーボネート）と鎖状カーボネートとの混合溶媒が特に好ましい。

【００４９】

更に前記の非水性溶媒以外にも、プロピオン酸メチルなどの鎖状のアルキルエステル類

；リン酸トリメチルなどの鎖状リン酸トリエステル；３－メトキシプロピオニトリルなどのニトリル系溶媒；デンドリマーとデンドロンに代表されるエーテル結合を有する分岐型化合物；などの非水性溶媒（有機溶媒）を用いることができる。

【００５０】

また、フッ素系の溶媒も用いることができる。フッ素系の溶媒としては、例えば、$H(CF_2)_2OCH_3$，$C_4F_9OCH_3$，$H(CF_2)_2OCH_2CH_3$，$H(CF_2)_2OCH_2CF_3$，$H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_2H$など、または、$CF_3CHFCF_2OCH_3$，$CF_3CHFCF_2OCH_2CH_3$などの直鎖構造の（パーフロロアルキル）アルキルエーテル、もしくは、イソ（パーフロロアルキル）アルキルエーテル、すなわち、２－トリフロロメチルヘキサフロロプロピルメチルエーテル、２－トリフロロメチルヘキサフロロプロピルエチルエーテル、２－トリフロロメチルヘキサフロロプロピルプロピルエーテル、３－トリフロロオクタフロロブチルメチルエーテル、３－トリフロロオクタフロロブチルエチルエーテル、３－トリフロロオクタフロロブチルプロピルエーテル、４－トリフロロデカフロロペンチルメチルエーテル、４－トリフロロデカフロロペンチルエチルエーテル、４－トリフロロデカフロロペンチルプロピルエーテル、５－トリフロロドデカフロロヘキシルメチルエーテル、５－トリフロロドデカフロロヘキシルエチルエーテル、５－トリフロロドデカフロロヘキシルプロピルエーテル、６－トリフロロテトラデカフロロヘプチルメチルエーテル、６－トリフロロテトラデカフロロヘプチルエチルエーテル、６－トリフロロテトラデカフロロヘプチルプロピルエーテル、７－トリフロロヘキサデカフロロオクチルメチルエーテル、７－トリフロロヘキサデカフロロオクチルエチルエーテル、７－トリフロロヘキサデカフロロヘキシルオクチルエーテルなどが挙げられる。更に、前記のイソ（パーフロロアルキル）アルキルエーテルと、前記の直鎖構造の（パーフロロアルキル）アルキルエーテルを併用することもできる。

【００５１】

非水電解液に用いる電解質塩としては、リチウムの過塩素酸塩，有機ホウ素リチウム塩，含フッ素化合物のリチウム塩，リチウムイミド塩などのリチウム塩を好適に用いることができる。このような電解質塩の具体例としては、例えば、$LiClO_4$，$LiPF_6$，$LiBF_4$，$LiAsF_6$，$LiSbF_6$，$LiCF_3SO_3$，$LiCF_3CO_2$，$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$，$LiN(CF_3SO_2)_2$，$LiN(C_2F_5SO_2)_2$，$LiC(CF_3SO_2)_3$，$LiCNF_{2N+1}SO_3$（$N\geqq2$），$LiN(RfOSO_2)_2$〔ここで、Ｒｆはフルオロアルキル基である〕などが挙げられ、これらのリチウム塩の中では、含フッ素有機リチウム塩を好適に用いることができる。

【００５２】

非水電解液中における電解質塩の濃度は、例えば、好ましくは０．３mol／Ｌ以上、より好ましくは０．７mol／Ｌ以上であって、好ましくは１．７mol／Ｌ以下、より好ましくは１．２mol／Ｌ以下である。電解質塩濃度が低すぎるとイオン伝導度が小さくなることがあり、高すぎると溶解しきれない電解質塩が析出する虞がある。

【００５３】

また、本発明における非水電解液には、電池の性能を向上させる各種の添加剤を添加してもよい。例えば、Ｃ＝Ｃ不飽和結合を分子内に有する化合物を添加した非水電解液では、電池の充放電サイクル特性の低下をさらに抑制できる場合がある。このようなＣ＝Ｃ不飽和結合を分子内に有する化合物としては、例えば、$C_6H_5C_6H_{11}$（フェニルシクロヘキサン）などの芳香族化合物、$H(CF_2)_4CH_2OOCCH=CH_2$，$F(CF_2)_8CH_2CH_2OOCCH=CH_2$などのフッ素化された脂肪族化合物、フッ素含有芳香族化合物などが挙げられる。また、１，３－プロパンスルトン、１，２－プロパジオール硫酸エステルをはじめとするイオウ元素を有する化合物（例えば、鎖状または環状スルホン酸エステルや、鎖状または環状の硫酸エステルなど）やビニレンカーボネート，ビニルエチレンカーボネート，フッ化エチレンカーボネートなども使用できる。これらの各種添加剤の添加量は、非水電解液全量中、例えば、０．０５～５重量部とすることが好ましい。

【００５４】

以上電解液について述べたが、電解液の調製方法，電解液の構成は本発明を特徴づけるものではない。

【００５５】

（ｃ）セパレータ

リチウムイオン二次電池のセパレータは、電池に悪影響を及ぼさない補強材であれば材質を問わず使用できる。正負極間を隔てて短絡を防止するものを適宜使用できる。例えばポリオレフィン，ポリアミド，ポリエステルなどのポリマーからなるものや、繊維状のガラス繊維を用いたガラスクロス等が挙げられる。特にポリオレフィンが好適に用いられる。ポリオレフィンとしては、ポリエチレン，ポリプロピレンなどが挙げられ、それらのフィルムを重ね合わせて使用することもできる。また、セパレータの通気度（sec／１００ｍＬ）は、１０以上１０００以下であり、好ましくは５０以上８００以下であり、特に好ましくは９０以上７００以下である。

【００５６】

以上セパレータについて述べたが、セパレータの材料，製造方法等の構成は本発明を特徴づけるものではない。

【００５７】

〔実施例〕

以下に本発明の実施形態を実施例と共に更に詳細に説明するが、本発明は以下の内容に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。

【００５８】

＜化合物の調製方法＞

正極活物質に（化１）で示した化合物のうちスクアリン酸二リチウムを用いた実施例について示す。

【００５９】

水酸化リチウム一水和物０．２３ｇを水に溶かし、水溶液を調製した。この水溶液のｐＨを測定しながらスクアリン酸を少しずつ添加した。はじめにｐＨは１２を示したがスクアリン酸をおおよそ０．３ｇ添加したあたりでｐＨは7を示し、ここでスクアリン酸の添加を中止した。

【００６０】

この水溶液を蒸発皿に移し、水分を加熱乾燥した。この操作によって、式１及び式２に示した反応からスクアリン酸二リチウムまたはスクアリン酸リチウムが得られる。

【００６１】

$2LiOH + C_4H_2O_4 \rightarrow C_4Li_2O_2 + 2H_2O$ …式１

$LiOH + C_4H_2O_4 \rightarrow C_4LiHO_2 + H_2O$ …式２

実施例にはこの操作によって得られたスクアリン酸二リチウムを調製し用いた。

【００６２】

＜正極活物質への被膜の付与＞

正極活物質としてリチウム，ニッケル，コバルト，アルミの遷移金属複合酸化物を用いた。この正極活物質を原子吸光分析に元素分析したところ、$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$の組成が確認された（以降適宜「ＮＣＡ正極材」と言う）。

【００６３】

この正極活物質と上記で得られたスクアリン酸二リチウムを１００：１の重量比となるように秤量した。これらを卓上ボールミル機に投入し、１００rpmで２４時間乾式粉砕してメカノケミカル処理によりＮＣＡ正極材にスクアリン酸二リチウムの層を形成した。

【００６４】

＜正極の調製＞

上記の操作で得られた被膜のあるＮＣＡ正極材と導電材としてのアセチレンブラック、及び結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを９７：３：３の重量比となるように秤量し、これを溶媒であるＮ－メチル－２－ピロリドンに分散させて正極塗工インクを調製した

。
【００６５】
得られた電極塗工インクをアルミ箔から構成される集電体に、バーコーターを用いて塗布し、乾燥させることにより溶媒を除去した後にロールプレス装置を使ってプレスした。プレス後４．９cm^2の大きさに電極を切り出し正極を得た。塗工した正極活物質の塗布密度は２００ｇ・m^{-2}であった。
【００６６】
＜負極の調製＞
グラファイトと炭素繊維とＰＶＤＦを８６：１０：４の重量比で秤量し、これを溶媒であるＮ－メチル－２－ピロリドンに分散させて負極塗工インクを調製した。
【００６７】
この負極塗工インクを銅箔から構成される集電体に、バーコーターを用いて塗布し、乾燥させることにより溶媒を除去した後にロールプレス装置を使って嵩密度が１．０ｇ・cm^{-3}になるようにプレスした。プレス後４．９cm^2の大きさに電極を切り出し負極を得た。
【００６８】
＜電解液＞
電解液には、エチレンカーボネート，ジメチルカーボネート，エチルメチルカーボネートを体積比で１：１：１に混合し、そこへ１mol・dm^{-3}となるようにＬｉＰF_6を溶解させた電解液を購入し。これを使用した。
【００６９】
＜ラミネート電池評価＞
上記の正極、及び負極との間にポリオレフィン系のセパレータを挿入し、アルミラミネートを使用して作製したラミネートセルにこれら電極群を入れそこへ電解液を注入してラミネートセルを閉じ、ラミネート電池を得た。作製したラミネート電池は４．２Ｖに充電後、２．５Ｖまで放電するサイクル１００回を行い、特性を確認した。
【００７０】
＜角型電池評価＞
上記の正極及び負極を用いて角型電池を作製した。なお、電極の切り出しサイズは上記の物とは異なる。矩形に切り出した正極、及び負極とその間にポリオレフィン系のセパレータを挿入し、これを長手方向に巻き取るように扁平円形状に捲回して電池群を得た。この電池群と電解液を角型の缶に入れて蓋をし、角型電池を得た。作製した角型電池は４．２Ｖに充電後、２．５Ｖまで放電するサイクルを３回行い、初期特性を確認した。
【００７１】
その後４．２Ｖに充電後、８５℃の恒温槽にいれて２４時間保存した。その後、室温まで冷却した後、電池の厚さを測定した。電池の厚さは、電池の中心点で測定し、加熱前後の電池の厚さを求めることで、電池の膨れを規定した。
【００７２】
＜ガス発生量評価＞
ラミネート電池評価に用いた電池について、３サイクルの充放電を行った後に４．２Ｖに充電後ラミネート電池を解体し、ラミネート電池２個分の正極を取り出し、新しい電解液と共に小さなラミネート袋に入れて、ラミネート袋を脱気封入し、その後体積を測定した。このラミネート袋を８５℃の恒温槽にいれて２４時間保存した。その後、室温まで冷却した後再び体積を測定し、加熱前後の体積変化から正極に依存するガス発生量を評価した。
【実施例１】
【００７３】
上記の実施例はこの実施例１を実施するに当たり実施した手順を示したのでここでは、各評価の結果を示す。
【００７４】
ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は８５％を

示した。角型電池の初期容量は７６０ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは１．２mm増加した。ガス発生量の評価の結果、０．１６ｍＬのガスが発生していることが分かった。

【実施例２】

【００７５】

本実施形態では、（化１）に示す化合物としてスクアリン酸二リチウムを用い、ＮＣＡ正極材とスクアリン酸二リチウムを１００：０．０１の重量比でメカノケミカル処理により処理した。この操作によって、正極活物質には正極活物質の０．０１重量部の被膜が形成されていることになる。その他の構成は実施例１と同様の構成とした。

【００７６】

ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は８２％を示した。角型電池の初期容量は７６０ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは１．４mm増加した。ガス発生量の評価の結果、０．２３ｍＬのガスが発生していることが分かった。

【実施例３】

【００７７】

本実施形態では、（化１）に示す化合物としてスクアリン酸二リチウムを用い、ＮＣＡ正極材とスクアリン酸二リチウムを１００：１０の重量比でメカノケミカル処理により処理した。この操作によって、正極活物質には正極活物質の１０重量部の被膜が形成されていることになる。その他の構成は実施例１と同様の構成とした。

【００７８】

ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は６８％を示した。角型電池の初期容量は７３０ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは１．０mm増加した。ガス発生量の評価の結果、０．０９ｍＬのガスが発生していることが分かった。

【実施例４】

【００７９】

本実施形態では、（化１）に示す化合物としてスクアリン酸二リチウムを用い、ＮＣＡ正極材とスクアリン酸二リチウムを１００：５の重量比でメカノケミカル処理により処理した。この操作によって、正極活物質には正極活物質の５重量部の被膜が形成されていることになる。その他の構成は実施例１と同様の構成とした。

【００８０】

ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は８４％を示した。角型電池の初期容量は７５０ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは１．１mm増加した。ガス発生量の評価の結果、０．１０ｍＬのガスが発生していることが分かった。

【実施例５】

【００８１】

本実施形態では、（化１）に示す化合物としてロジゾン酸二リチウムを用いたこと以外は実施例１と同様の構成とした。

【００８２】

ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は８５％を示した。角型電池の初期容量は７７０ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは１．２mm増加した。ガス発生量の評価の結果、０．１３ｍＬのガスが発生していることが分かった。

【実施例６】

【００８３】

本実施形態では、（化１）に示す化合物としてスクアリン酸二リチウムを用いた。正極活物質に$LiCoO_2$を用いたこと以外は実施例１と同様の構成とした。

【００８４】

ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は８４％を示した。角型電池の初期容量は６８０ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは０．４mm増加した。ガス発生量の評価の結果、０．０５ｍＬのガスが発生していることが分かった。

【実施例７】

【００８５】

本実施形態では、（化１）に示す化合物としてスクアリン酸二リチウムを用いた。正極活物質にＬｉＣｏO_2を用いたことは実施例６と同じであるが、充電電圧を４．４Ｖまで上昇させた。その他の構成は実施例１と同様の構成とした。

【００８６】

ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は８４％を示した。角型電池の初期容量は７４０ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは０．８mm増加した。ガス発生量の評価の結果、０．０８ｍＬのガスが発生していることが分かった。

【００８７】

〔比較例１〕

本実施形態では、（化１）で示した化合物を使用せず、ＮＣＡ正極材を未処理のまま使用したこと以外は、実施例１と同様の構成とした。

【００８８】

ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は８３％を示した。角型電池の初期容量は７６０ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは１．８mm増加した。ガス発生量の評価の結果、０．３３ｍＬのガスが発生していることが分かった。

【００８９】

〔比較例２〕

本実施形態では、（化１）で示した化合物を使用せず、代わりに炭酸リチウムの層をメカノケミカル法によって設けたこと以外は、実施例１と同様の構成とした。

【００９０】

ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は７３％を示した。角型電池の初期容量は７００ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは３mm増加した。ガス発生量の評価においては、測定に用いたセルが壊裂し、ガス発生量の評価を継続できなかった。

【００９１】

〔比較例３〕

本実施形態では、正極活物質にＬｉＣｏO_2を用い、被膜を付与しなかったこと以外は実施例６と同じである。

【００９２】

ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は８３％を示した。角型電池の初期容量は６８０ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは０．５mm増加した。ガス発生量の評価の結果、０．０６ｍＬのガスが発生していることが分かった。

【００９３】

〔比較例４〕

本実施形態では、正極活物質にＬｉＣｏO_2を用い、被膜を付与しなかったことは比較例３と同じであるが、充電電圧を４．４Ｖまで上昇させた。

【００９４】

ラミネート電池を用いたサイクル評価の結果、ラミネート電池の容量維持率は８２％を示した。角型電池の初期容量は７４０ｍＡｈであった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは１．５mm増加した。ガス発生量の評価の結果、０．２２ｍＬのガスが発生していることが分かった。

【００９５】
以上検討の結果をまとめると表１のようになる。
【００９６】
【表１】

表　1

	正極材料	被膜構成物質	被膜存在量	サイクル効率	初回容量[mAh]	厚み増加量[mm]	ガス発生量[mL]	充電電圧
実施例1	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$	スクアリン酸二リチウム	1.0重量部	85%	760	1.2	0.16	4.2
実施例2	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$	スクアリン酸二リチウム	0.01重量部	82%	760	1.4	0.23	4.2
実施例3	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$	スクアリン酸二リチウム	10重量部	68%	730	1.0	0.09	4.2
実施例4	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$	スクアリン酸二リチウム	5重量部	84%	750	1.1	0.10	4.2
実施例5	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$	ロジゾン酸二リチウム	1.0重量部	85%	770	1.2	0.13	4.2
実施例6	$LiCoO_2$	スクアリン酸二リチウム	1.0重量部	84%	680	0.4	0.05	4.2
実施例7	$LiCoO_2$	スクアリン酸二リチウム	1.0重量部	84%	740	0.8	0.08	4.4
比較例1	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$		—	83%	760	1.8	0.33	4.2
比較例2	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$	炭酸リチウム	1.0重量部	73%	700	3.0	—	4.2
比較例3	$LiCoO_2$		—	83%	680	0.5	0.06	4.2
比較例4	$LiCoO_2$		—	82%	740	1.5	0.22	4.4

【００９７】
比較例１と比較例２との比較においては、比較例２について大幅に電池の膨れが増加し

ており、被膜に用いる化合物はリチウムを含む化合物であっても膨れを抑制するどころか、逆に増加させるもの存在することが分かる。すなわち、正極活物質に何かしらの被膜が設けられることが電池の膨れ抑制に効果を示すのではなく、好ましくはオキソカーボン酸の層が形成されることであり、より好ましくは（化１）に示すように、オキソカーボン酸のリチウム中和物であることがより好ましい。

【００９８】

実施例１～５と比較例１，実施例６，７と比較例３，４を比較すると、正極材料の構成に関わらず、正極材料の粒子表面に適当な被膜を設けることで、電池の膨れが抑制されることが分かる。実施例６，７と比較例３，４を比較した場合、正極材料の粒子表面に適当な被膜を設けることで、電池を高電圧に充電した際の正極活物質の化学的安定性が向上し、電池の膨れ抑制やサイクル特性が向上している。

【００９９】

実施例１～４を参照すると、正極材料１００重量部に対する被膜の存在量を０．００１重量部より大きくとすることにより、より電池の膨れを抑制できる。また、正極材料１００重量部に対する被膜の存在量を１０重量部より小さくすることにより、サイクル効率，初回容量を改善できる。よって、正極材料１００重量部に対する被膜の存在量を０．００１重量部より大きく１０重量部より小さくすることが望ましい。更には、正極材料１００重量部に対する被膜の存在量を０．０１重量部以上５重量部以下とすることが望ましい。更には、正極材料１００重量部に対する被膜の存在量を１．０重量部以上２重量部以下とすることが望ましい。

【０１００】

以上本発明の実施形態について詳述したが、上記に示した実施形態は本発明を特徴づけるものではなく、上記の実施形態に限定されるものではない。

フロントページの続き

(72)発明者　岩安　紀雄
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社　日立製作所　日立研究所内
(72)発明者　本棒　英利
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社　日立製作所　日立研究所内

審査官　井上　能宏

(56)参考文献　特開平１１－２６５７１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－０２１２２９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１７３０６４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０１５８８５（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－３１８８１５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１９５７９１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　４／００～　４／６２
Ｈ０１Ｍ　１０／０５～１０／０５８７