

(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2017-33839  
(P2017-33839A)

(43) 公開日 平成29年2月9日(2017.2.9)

(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	5 H O 2 9
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 H O 5 0
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 4/36 A	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-154415 (P2015-154415)	(71) 出願人	000004455
(22) 出願日	平成27年8月4日 (2015.8.4)		日立化成株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
		(74) 代理人	110001807
			特許業務法人磯野国際特許商標事務所
		(72) 発明者	春名 博史
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	高松 大郊
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	平野 辰己
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		最終頁に続く	

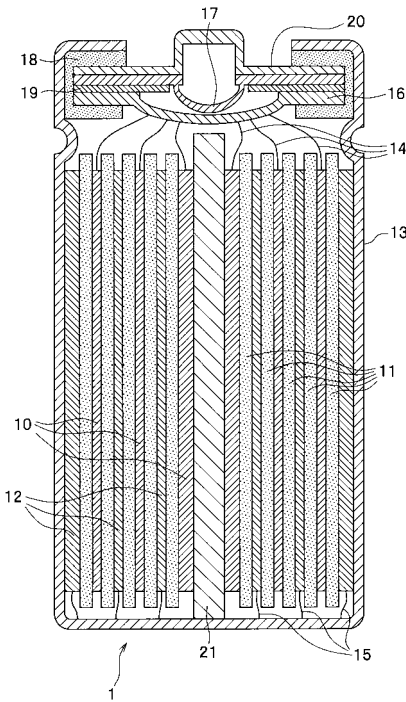
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極、リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池用正極の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】内部抵抗を抑えつつも、保存に伴う放電容量の経時的な低下を低減することが可能なリチウム二次電池用正極、リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池用正極の製造方法の提供。

【解決手段】式(Ⅰ)  $Li_{1+x}Mn_aCo_bNi_cM_{1-y}O_2$  [M1はFe、Cu、Al、Mg、Moから選択される少なくとも一種の元素；  $0 < x < 0.33$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $a + b + c + y = 1$ を満たす。]で表される複合酸化物を含んでなり、前記複合酸化物の表層に存在する遷移金属は、非充電状態における平均酸化数が、Mnについては4価、Coについては3価、Niについては2価よりもそれぞれ高く、前記複合酸化物の表面には、含ホウ素化合物が存在している、リチウム二次電池用正極10。

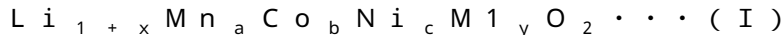
【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

次の一般式 ( I )



[ 但し、式中、M1 は、Fe、Cu、Al、Mg、Mo、Zr からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < x < 0.33$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $a + b + c + y = 1$  を満たす。 ] で表される複合酸化物を含んでなり、

前記複合酸化物の表層に存在する遷移金属は、非充電状態における平均酸化数が、Mn については 4 価、Co については 3 価、Ni については 2 価よりもそれぞれ高く、

前記複合酸化物の表面には、含ホウ素化合物が存在していることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

## 【請求項 2】

Li と、Mn、Co 及び Ni からなる群より選択される少なくとも一種の遷移金属とを含有する複合酸化物を含んでなり、

前記複合酸化物の表層に存在する前記遷移金属は、フッ素原子を結合しており、

前記複合酸化物の表面には、含ホウ素化合物が存在していることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

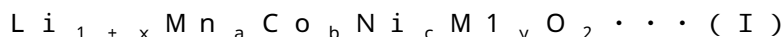
## 【請求項 3】

前記複合酸化物が、Mn を含んでなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のリチウム二次電池用正極。

## 【請求項 4】

正極と、負極と、非水電解液とを備え、

前記正極は、次の一般式 ( I )



[ 但し、式中、M1 は、Fe、Cu、Al、Mg、Mo、Zr からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < x < 0.33$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $a + b + c + y = 1$  を満たす。 ] で表される複合酸化物を含んでなり、

前記複合酸化物の表層に存在する遷移金属は、非充電状態における平均酸化数が、Mn については 4 価、Co については 3 価、Ni については 2 価よりもそれぞれ高く、

前記複合酸化物の表面には、含ホウ素化合物が存在していることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【請求項 5】

正極と、負極と、非水電解液とを備え、

前記正極は、Li と、Mn、Co 及び Ni からなる群より選択される少なくとも一種の遷移金属とを含有する複合酸化物を含んでなり、

前記複合酸化物の表層に存在する前記遷移金属は、フッ素原子を結合しており、

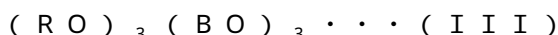
前記複合酸化物の表面には、含ホウ素化合物が存在していることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【請求項 6】

前記複合酸化物が、Mn を含んでなることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 7】

前記非水電解液に、次の一般式 ( III ) :



[ 式中、R は、それぞれ独立して、炭素数が 1 ~ 6 の有機基である。 ]

で表されるボロキシ化合物が添加されていることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 8】

前記非水電解液に、ホウ酸エステルが添加されていることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】

前記非水電解液に、ビニレンカーボネートが添加されていることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】

Li と、Mn、Co 及び Ni からなる群より選択される少なくとも一種の遷移金属とを含有する複合酸化物の粒子と、オキソフルオロリン化合物と、溶媒とを混合して、前記複合酸化物の表層に存在する前記遷移金属を高酸化状態にする工程と、

前記複合酸化物の粒子を洗浄すると共に乾燥させる工程と、

前記複合酸化物の粒子を含有する正極合材を正極集電体に塗工した後、成形する工程とを含んでなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

【請求項 11】

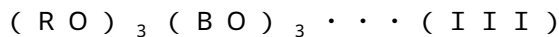
前記オキソフルオロリン化合物が、 $\text{POF}_2^-$  又はその塩、及び、 $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  若しくはその塩又は  $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$  若しくはその塩であることを特徴とする請求項 10 に記載のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

【請求項 12】

前記オキソフルオロリン化合物が、モノフルオロリン酸リチウム又はジフルオロリン酸リチウムであることを特徴とする請求項 11 に記載のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

【請求項 13】

前記オキソフルオロリン化合物が、次の一般式 (III) :



[ 式中、R は、それぞれ独立して、炭素数が 1 ~ 6 の有機基である。 ]

で表されるボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとの反応生成物であることを特徴とする請求項 10 又は請求項 11 に記載のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

【請求項 14】

前記オキソフルオロリン化合物が、トリイソプロポキシボロキシンであることを特徴とする請求項 13 に記載のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極、リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池用正極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、携帯電話、携帯用パソコン等の携帯電子機器用電源、家庭用電気機器用電源、電力貯蔵装置、無停電電源装置等の定置用電源、船舶、鉄道、自動車等の駆動電源等の分野において広く実用化が進められている。リチウム二次電池に関しては、従来から電池の小型化、高出力化、長寿命化等の要求が高い。そのため、エネルギー密度が高く、耐用時間も長いリチウム二次電池を開発する目的で、電極や電解液をはじめとする電池材料の改良が進められている。

【0003】

リチウム二次電池に封入される非水電解液については、電極との酸化還元反応による非水溶媒等の分解が特に問題となっている。非水電解液の成分である非水溶媒が分解して電解液組成に変化が生じたり、非水溶媒の分解物が電極表面に堆積したりすると、内部抵抗が上昇する等して電池性能は低下し、電池の寿命も短くなってしまうためである。そこで、非水電解液の分解を抑制する技術として、活物質の表面を改質する技術や、非水電解液に各種の添加剤を添加する技術等が多数提案されている。活物質の表面を改質する方法と

10

20

30

40

50

しては、活物質に異種元素置換を施す方法や、活物質の表面に被膜を形成する方法等がある。

#### 【0004】

例えば、特許文献1には、一般式  $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$  (ただし、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.10 \leq x \leq 0.21$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ 、 $0.97 \leq z \leq 1.10$ ) で表されるリチウム金属複合酸化物からなる一次粒子の表面に、コバルト化合物からなる微粒子を付着させる工程と、 $300 \sim 700$  で熱処理をすることにより、前記コバルト化合物からなる微粒子を、前記一次粒子の表面に、均一に分布した状態、かつ、密集した状態で付着するリチウムコバルト系複合酸化物からなる直径  $100 \text{ nm}$  以下の微粒子とする工程とを有する非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法について開示されている。また、非特許文献1には、 $LiCoO_2$  の表面に  $ZrO_2$  の被膜を形成することによって、放電容量の低下を防止する技術について開示されている。

10

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【特許文献1】特許第5181455号公報

#### 【非特許文献】

#### 【0006】

【非特許文献1】Yong Jeong Kima et al., Journal of The Electrochemical Society, 150(12), A1723 (2003)

20

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

特許文献1や非特許文献1に開示されるように、活物質の表面に被膜を形成することによって活物質の溶出を抑制することが可能である。また、被膜が形成されると、酸素や水分等による活物質の酸化劣化や、非水溶媒の分解も抑制されるようになる。したがって、このような技術によると、高温の保存条件において促進される非水電解液の組成変化や、非水溶媒分解物の活物質への堆積を抑制することができるため、充放電サイクルや、高温条件下の保存に伴う放電容量の低下を小さくすることが可能である。

30

#### 【0008】

しかしながら、特許文献1や非特許文献1においては、活物質の表面の被膜が、金属酸化物によって形成されている。金属酸化物は、一般に、電子伝導性が低い傾向がある。また、リチウムイオンの伝導に対して大きな抵抗となり得る。そして、金属酸化物による被膜が過剰な厚さで形成されると、リチウム二次電池の内部抵抗が増大し、放電容量が低下してしまう。そのため、内部抵抗を大きく増大させることなく非水電解液の分解の抑制を実現することが可能であり、高温の保存条件において促進される非水電解液の組成変化や非水溶媒分解物の堆積や活物質の溶出に起因する放電容量の低下を、より適切に防止し得る技術が求められている。

40

#### 【0009】

そこで、本発明は、内部抵抗を抑えつつも、保存に伴う放電容量の経時的な低下を低減することが可能なリチウム二次電池用正極、リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池用正極の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

前記課題を解決するために本発明に係るリチウム二次電池用正極は、次の一般式(I)  $Li_{1+x} Mn_a Co_b Ni_c M1_y O_2$  [但し、式中、M1は、Fe、Cu、Al、Mg、Mo、Zrからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.33$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $a + b + c + y = 1$ を満たす。]で表される複合酸化物を含んでなり、前記複合酸化物の表層に存在す

50

る遷移金属は、非充電状態における平均酸化数が、Mnについては4価、Coについては3価、Niについては2価よりもそれぞれ高く、前記複合酸化物の表層には、含ホウ素化合物が存在していることを特徴とする。

【0011】

また、本発明に係るリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解液とを備え、前記正極は、次の一般式(I)  $Li_{1+x}Mn_aCo_bNi_cM1_yO_2$  [但し、式中、M1は、Fe、Cu、Al、Mg、Mo、Zrからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < x < 0.33$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $a + b + c + y = 1$ を満たす。]で表される複合酸化物を含んでなり、前記複合酸化物の表層に存在する遷移金属は、非充電状態における平均酸化数が、Mnについ

10

【0012】

また、本発明に係るリチウム二次電池用正極の製造方法は、Liと、Mn、Co及びNiからなる群より選択される少なくとも一種の遷移金属とを含有する複合酸化物の粒子と、オキソフルオロリン化合物と、溶媒とを混合して、前記複合酸化物の表層に存在する前記遷移金属を高酸化状態にする工程と、前記複合酸化物の粒子を洗浄すると共に乾燥させる工程と、前記複合酸化物の粒子を含有する正極合材を正極集電体に塗工した後、成形する工程とを含んでなることを特徴とする。

【発明の効果】

20

【0013】

本発明によれば、内部抵抗を抑えつつも、保存に伴う放電容量の経時的な低下を低減することが可能なリチウム二次電池用正極、リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池用正極の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の構造を模式的に示す断面図である。

【図2A】リチウム金属複合酸化物の表層のマンガンの酸化状態を示す図である。

【図2B】リチウム金属複合酸化物の表層のコバルトの酸化状態を示す図である。

30

【図2C】リチウム金属複合酸化物の表層のニッケルの酸化状態を示す図である。

【図3】リチウム金属複合酸化物の表面近傍の質量分析結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ポロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとの反応によって生成する反応生成物がリチウム二次電池の高温保存特性を改善し得ることを見出した。具体的には、ポロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとの反応によって生成するフッ化ポロキシン化合物は、正極活物質の表面に被膜状の介在物(含ホウ素化合物)を形成する一方で、副生成する一般式： $PO_xF_y$ で表されるオキソフルオロリン化合物は、正極活物質の表層を改質する作用を示すことを見出した。そして、含ホウ素化合物と正極活物質の表層の改質とによって、内部抵抗を大きく増大させることなく非水溶媒の分解や正極活物質の溶出の抑制を図ることにより、高温保存後の容量維持率が向上しており、放電容量の保存安定性が高い長寿命なリチウムイオン二次電池を実現するに至った。

40

【0016】

以下、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用正極、リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池用正極の製造方法について詳細に説明する。なお、以下の説明は、本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明はこれらの説明に限定されるものではない。本発明は、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更及び修正が可能である。

50

## 【 0 0 1 7 】

図 1 は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の構造を模式的に示す断面図である。

図 1 に示すように、本実施形態に係るリチウム二次電池 1 は、正極 1 0、セパレータ 1 1、負極 1 2、電池缶 1 3、正極集電タブ 1 4、負極集電タブ 1 5、内蓋 1 6、内圧開放弁 1 7、ガスケット 1 8、正温度係数 (Positive Temperature Coefficient ; P T C ) 抵抗素子 1 9、電池蓋 2 0、軸心 2 1 とを備えている。電池蓋 2 0 は、内蓋 1 6、内圧開放弁 1 7、ガスケット 1 8 及び抵抗素子 1 9 からなる一体化部品である。

## 【 0 0 1 8 】

正極 1 0 及び負極 1 2 は、シート状に設けられており、セパレータ 1 1 を挟んで互いに重ねられている。そして、正極 1 0、セパレータ 1 1 及び負極 1 2 が軸心 2 1 の周りに捲回されることによって、円筒形状の電極群が形成されている。なお、電極群の形態は、図 1 に示される円筒形状の形態に代えて、扁平円形状に捲回した形態、短冊状の電極を積層した形態、電極が収納された袋状のセパレータを積層して多層構造とした形態等に例示される種々の形態とすることも可能である。

## 【 0 0 1 9 】

軸心 2 1 は、正極 1 0、セパレータ 1 1 及び負極 1 2 の支持に適した任意の断面形状に設けることができる。断面形状としては、例えば、円筒形状、円柱形状、角筒形状、角形状等が挙げられる。また、軸心 2 1 は、絶縁性が良好な任意の材質で設けることができる。材質としては、例えば、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド等が挙げられる。

## 【 0 0 2 0 】

電池缶 1 3 は、非水電解液に対して耐食性が良好な材料によって形成されることが好ましい。また、電池缶 1 3 は、非水電解液と接触する領域がリチウムとの間で合金化し難い材料によって形成されることが好ましい。電池缶 1 3 の材料としては、具体的には、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が好適である。ステンレス鋼は、表面に不動態皮膜が形成されるため耐食性が良好である点、及び、内圧の上昇に耐え得る強度を持つ点で有利である。また、アルミニウムやアルミニウム合金は、軽量であるため重量あたりのエネルギー密度を向上し得る点で有利である。

## 【 0 0 2 1 】

電池缶 1 3 は、電極群の形態に応じて、円筒形状、偏平長円形状、扁平楕円形状、角形状、コイン形状等の適宜の形状とすることができる。電池缶 1 3 の内面には、耐食性や密着性を向上させるための表面加工処理が施されていてもよい。

## 【 0 0 2 2 】

正極 1 0 及び負極 1 2 には、電流引き出し用の正極集電タブ 1 4、負極集電タブ 1 5 のそれぞれが、スポット溶接、超音波溶接等によって接続される。そして、正極集電タブ 1 4 と負極集電タブ 1 5 とが設けられた電極群は、電池缶 1 3 に収納される。このとき、正極集電タブ 1 4 は電池蓋 2 0 の底面、負極集電タブ 1 5 は電池缶 1 3 の内壁にそれぞれ電氣的に接続される。正極集電タブ 1 4 や負極集電タブ 1 5 は、図 1 に示すように電極群に複数設けてもよい。複数設けることによって、例えば、リチウム二次電池 1 を自動車等の駆動電源等として適用する場合等到大電流への対応が可能となる。

## 【 0 0 2 3 】

電池缶 1 3 の内部には、非水溶媒及び支持塩を含んでなる非水電解液が注入されている。非水電解液の注入方法は、電池蓋 2 0 を開放した状態で直接注入する方法であってもよいし、電池蓋 2 0 を閉鎖した状態で電池蓋 2 0 に設けた注入口から注入する方法等であってもよい。電池缶 1 3 の開口は、電池蓋 2 0 を溶接、かしめ等により接合することによって密閉される。なお、電池蓋 2 0 には、逃がし弁が設けられており、電池缶 1 3 の内圧が過度に上昇した場合に開放されるようになっている。

## 【 0 0 2 4 】

非水溶媒としては、例えば、鎖状カーボネート、環状カーボネート、鎖状カルボン酸工

10

20

30

40

50

ステル、環状カルボン酸エステル、鎖状エーテル、環状エーテル、有機リン化合物、有機硫黄化合物等を用いることができる。これらの化合物は、非水溶媒として一種を単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0025】

鎖状カーボネートとしては、炭素数が1以上5以下の鎖状のアルキル基を有する化合物が好ましい。このような鎖状カーボネートの具体例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等が挙げられる。また、環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート等が挙げられる。

10

#### 【0026】

鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル等が挙げられる。また、環状カルボン酸エステルとしては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等が挙げられる。

#### 【0027】

鎖状エーテルとしては、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン等が挙げられる。また、環状エーテルとしては、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、3-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。

20

#### 【0028】

有機リン化合物としては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステルや、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸エステルや、トリメチルホスフィンオキシド等が挙げられる。また、有機硫黄化合物としては、例えば、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、メチルフェニルスルホン、エチルフェニルスルホン等が挙げられる。

#### 【0029】

非水溶媒として用い得るこれらの化合物は、置換基を有していてもよいし、酸素原子が硫黄原子で置換された化合物であってもよい。置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子が挙げられる。非水溶媒として二種以上の化合物を併用する場合は、特に、環状カーボネートや環状ラクトン等のように比誘電率が高く粘度が相対的に高い化合物と、鎖状カーボネート等の粘度が相対的に低い化合物とを組み合わせることが好ましい。例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用する場合、環状カーボネートの割合は、40体積%以下とすることが好ましく、30体積%以下とすることがより好ましく、20体積%以下とすることがさらに好ましい。

30

#### 【0030】

支持塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビスオキサレートポレート、リチウムジフルオロオキサレートポレート等のリチウム塩を用いることができる。支持塩としては、これらのうちの一種を単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

40

#### 【0031】

電解液としては、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートと、ジメチルカーボネート又はエチルメチルカーボネートとを非水溶媒として含み、ヘキサフルオロリン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を支持塩として含む電解液や、 $\text{LiPF}_6$ と、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、及び、 $\text{Li}(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$ からなる群より選択される少なくとも一

50

種とを支持塩として含む電解液が特に好適である。エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートは誘電率が高く、エチレンカーボネートは、プロピレンカーボネート等と比較して黒鉛電極の剥離等が生じ難いという利点がある。また、ジメチルカーボネートやエチルメチルカーボネートは低粘度である。一方、ヘキサフルオロリン酸リチウムは、溶解性やイオン伝導性が特に良好であるため支持塩として特に好適である。このようなヘキサフルオロリン酸リチウムに加水分解され難い  $\text{LiBF}_4$  等を併用すると、電池の高温保存特性等を改善できる場合がある。

#### 【0032】

支持塩の濃度は、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウムについては、電解液あたり  $0.6 \text{ mol/L}$  以上  $1.8 \text{ mol/L}$  以下の範囲とすることが好ましい。支持塩の濃度が  $0.6 \text{ mol/L}$  以上であると、良好なイオン伝導度が実現され易くなるためである。また、支持塩の濃度が  $1.8 \text{ mol/L}$  以下であると、非水溶媒の割合が一定程度以上確保されることになるため、イオン伝導の抵抗が過大になることが少ない。

10

#### 【0033】

非水電解液は、負極活物質表面に被膜を形成する被膜形成剤、電池の過充電を抑制する過充電抑制剤、非水電解液の難燃性（自己消火性）を向上させる難燃化剤、電極やセパレータの濡れ性を改善する濡れ性改善剤等をはじめとする各種の添加剤を含有していてもよい。なお、これらの添加剤は、非水溶媒や支持塩として使用可能な化合物についても、添加剤としての添加量で、他の非水溶媒や支持塩と共に用いることが可能である。

20

#### 【0034】

被膜形成剤としては、例えば、溶媒としても用いられるビニレンカーボネート等のカルボン酸無水物、1,3-プロパンスルホン等の硫黄化合物、リチウムビスオキサレートボレート ( $\text{LiBOB}$ )、ホウ酸トリメチル ( $\text{TMB}$ ) 等のホウ素化合物等が挙げられる。負極活物質の表面には非水電解液の分解物等によって  $\text{SEI}$  (Solid Electrolyte Interphase) 膜が形成されることが知られている。 $\text{SEI}$  膜は、非水電解液の分解を抑制する作用を示すものの、過剰に形成されると内部抵抗の増大を招いたり、形成される際に多量の電荷を消費したりすることがある。非水電解液にビニレンカーボネート等の被膜形成剤を添加すると、このような  $\text{SEI}$  膜を安定的に充放電可能な膜に改質することができるため、電池の長寿命化を図ることが可能である。

30

#### 【0035】

過充電抑制剤としては、例えば、ビフェニル、ビフェニルエーテル、ターフェニル、メチルターフェニル、ジメチルターフェニル、シクロヘキシルベンゼン、ジシクロヘキシルベンゼン、トリフェニルベンゼン、ヘキサフェニルベンゼン等が挙げられる。また、難燃化剤としては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の有機リン化合物、ホウ酸エステル等をはじめとする前記の非水溶媒のフッ化物等を用いることができる。また、濡れ性改善剤としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン等をはじめとする鎖状エーテル等を用いることができる。

40

#### 【0036】

正極 10 (リチウム二次電池用正極) は、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な正極活物質を含んでなる。詳細には、正極 10 は、例えば、正極活物質と、結着剤と、導電剤とが混合された正極合材によって形成される正極合材層と、正極合材層が片面又は両面に塗工された正極集電体とを備える構成とされる。

#### 【0037】

正極活物質としては、リチウム ( $\text{Li}$ ) と、マンガン ( $\text{Mn}$ )、コバルト ( $\text{Co}$ ) 及びニッケル ( $\text{Ni}$ ) からなる群より選択される少なくとも一種の遷移金属と、酸素 ( $\text{O}$ ) とを含有するリチウム金属複合酸化物 (複合酸化物) が含まれる。正極活物質は、リチウム金属複合酸化物の一次粒子や二次粒子のみからなる集合であってもよいし、リチウム金属複合酸化物の一次粒子や二次粒子と、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な他の化合物の粒子とからなる集合であってもよい。

50

#### 【0038】



正極 10 は、リチウム金属複合酸化物の表層に存在する遷移金属が、高酸化状態とされているという特徴を有する。詳細には、リチウム金属複合酸化物の各粒子の表層に存在する遷移金属は、リチウムイオンの吸蔵及び放出のいずれが行われる間にも、粒子内部に存在する遷移金属と比較して、平均酸化数がやや高価数側にシフトした状態で存在する。この高酸化状態は、例えば、後記するように、リチウム金属複合酸化物を、一般式： $\text{PO}_x\text{F}_y$  で表される化合物（オキソフルオロリン化合物）によって処理することで形成される。なお、本明細書において、化合物という用語には、イオンとして存在する原子団、例えば、フルオロリン酸アニオン等や、化合物一分子の一部を構成する原子団等が含まれるものとする。また、表層は、結晶粒子の表面から深さ 30 nm までの領域として定義される。本実施形態においては、オキソフルオロリン化合物を用いて正極活物質であるリチウム金属複合酸化物を高酸化状態にしているが、リチウム金属複合酸化物を高酸化状態にする方法は、オキソフルオロリン化合物による処理に限定されず、他の方法により高酸化状態にされたリチウム金属複合酸化物を用いてもよい。

10

20

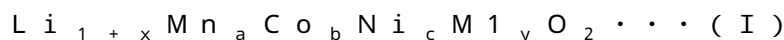
30

40

50

#### 【0039】

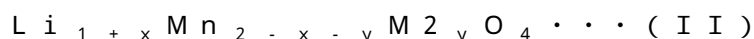
リチウム金属複合酸化物としては、具体的には、次の一般式（I）



[但し、式中、M1 は、Fe、Cu、Al、Mg、Mo、Zr からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < x < 0.33$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $a + b + c + y = 1$  を満たす。] で表され、層状岩塩型の結晶構造を有する層状酸化物を用いることができる。層状酸化物としては、特に、Mn を含み、 $a > 0$  であるマンガン系層状酸化物が好ましい。マンガン系層状酸化物によると、材料費が安価でありながら理論容量や安全性を高くすることが可能であり、Mn と共に Co や Ni を含む多元系の組成とすることにより、安定した結晶構造を得ることも可能となる。

#### 【0040】

また、リチウム金属複合酸化物としては、具体的には、次の一般式（II）



[但し、式中、M2 は、Ni、Co、Fe、Cu、Al、Mg、Mo、Zr からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < x < 0.33$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $2 - x - y > 0$  を満たす。] で表され、スピネル型の結晶構造を有するスピネル型酸化物を用いることができる。スピネル型酸化物によると、材料費が安価でありながら安全性が高く、高電圧域においても安定した結晶構造が実現される。

#### 【0041】

リチウム金属複合酸化物に含まれる遷移金属の平均酸化数は、通常、リチウム二次電池の充放電に伴って変動する。例えば、層状酸化物の全体では、Mn については約 4 価付近の微小な範囲、Co については約 3 価から約 4 価までの範囲、Ni については約 2 価から約 4 価までの範囲で形式電荷が変化し得る。また、スピネル型酸化物の全体では、Mn については約 3 価から約 4 価までの範囲で形式電荷が変化し得る。

#### 【0042】

これに対して、層状酸化物の表層に存在する遷移金属では、オキソフルオロリン化合物による処理によって、非充電状態における平均酸化数が、Mn については 4 価、Co については 3 価、Ni については 2 価よりも高くなる。また、スピネル型酸化物の表層に存在する遷移金属では、非充電状態における平均酸化数が、Mn については 3 価よりも高くなる。あるいは、このオキソフルオロリン化合物による処理によって、リチウム金属複合酸化物を構成する遷移金属と電気陰性度の高いフッ素（F）とが結合し、遷移金属上の電荷密度が低下することによって生じる効果でも説明することができる。なお、非充電状態には、リチウム金属複合酸化物を合成した後、リチウム二次電池の初期充電を行っていない未充電の状態や、完全放電させた状態に加えて、SOC 1% 未満程度に充放電した状態が含まれる。このような非充電状態における平均酸化数のシフトは、リチウム二次電池を解体して回収した正極について、X 線光電子分光測定（X-ray Photoelectron Spectroscopy

; X P S ) を行うことにより確認することが可能である。

#### 【 0 0 4 3 】

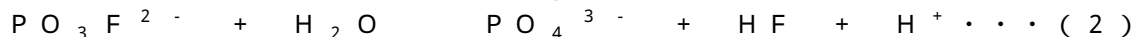
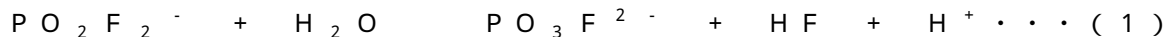
平均酸化数のシフトは、具体的には、リチウム金属複合酸化物の表層に存在する遷移金属に対して、オキソフルオロリン化合物による処理に由来する他原子が結合していることを意味する。リチウム金属複合酸化物は、このように表層が改質されることによって、表面側の電気化学的活性が抑制されることになる。そして、リチウム金属複合酸化物に含まれる遷移金属が非水電解液に溶出したり、遷移金属に接触した非水溶媒が酸化分解されたりする事態が防止されるようになる。そのため、高充電状態等のリチウム二次電池においても、保存に伴う放電容量の経時的な低下の低減が図られる。

#### 【 0 0 4 4 】

リチウム金属複合酸化物の表層に存在する遷移金属は、詳細には、オキソフルオロリン化合物による処理によって、フッ素原子等が結合している状態に改質される。フッ素原子等が結合している状態では、正極活物質の表面に金属酸化物等の被膜を形成する場合と比較して、リチウムイオンの伝導が大きく妨げられることは少ない。そのため、表層がこのように改質されていることによって、遷移金属の溶出や、非水溶媒の分解が、リチウム二次電池の内部抵抗を大きく増大させることなく抑制されることになる。

#### 【 0 0 4 5 】

オキソフルオロリン化合物としては、具体的には、 $\text{POF}_2^-$ 、 $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ 、 $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ 等のフルオロリン酸アニオンや、これらの塩や、 $\text{POF}_2$ 、 $\text{PO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{PO}_3\text{F}$ 等で表される原子団を有する有機リン化合物が用いられる。これらのオキソフルオロリン化合物は、比較的高い電子吸引力を持ったリン原子を有している。例えば、 $\text{POF}_2^-$ 、 $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ 、 $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ 等のアニオンが求核的に反応することによって生成する中間生成物や、 $\text{POF}_2$ 、 $\text{PO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{PO}_3\text{F}$ 等で表される原子団を有する有機リン化合物は、このようなリン原子の存在によって酸性的な作用を示す。また、オキソフルオロリン化合物は、微量に存在することがある水分によって次の各反応式で表されるように加水分解されてフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) を生成する。



そのため、これらの成分によって、リチウム金属複合酸化物の表層を改質することができる。

#### 【 0 0 4 6 】

正極 10 は、リチウム二次電池に備えられた状態において、リチウム金属複合酸化物の表面に B - O 結合を有する含ホウ素化合物が存在しているという特徴も有する。リチウム金属複合酸化物は、表層がオキソフルオロリン化合物の作用によって改質されることによって、非水電解液との界面に含ホウ素化合物による S E I (Solid Electrolyte Interphase) 膜様の被膜状の介在物が良好に形成されるようになっている。この含ホウ素化合物による介在物は、金属酸化物等の被膜と比較してリチウムイオンの伝導に対する抵抗になり難いため、リチウム二次電池の内部抵抗を大きく増大させることなく、非水溶媒の分解の抑制が図られている。

#### 【 0 0 4 7 】

含ホウ素化合物は、リチウム二次電池の非水電解液にホウ素化合物を添加しておくことで、リチウム金属複合酸化物の表面に生じさせることができる。ホウ素化合物としては、例えば、リチウムビスオキサレートボレート、リチウムジフルオロオキサレートボレート等のホウ酸リチウム塩や、ホウ酸トリメチル等のホウ酸エステルや、ボロキシン化合物等が挙げられる。

#### 【 0 0 4 8 】

表層がオキソフルオロリン化合物によって改質されると共に、表面に含ホウ素化合物が介在しているリチウム金属複合酸化物を含む正極 10 (リチウム二次電池用正極) は、例えば、リチウム二次電池の非水電解液にボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとを添加する方法、リチウム二次電池の非水電解液にオキソフルオロリン化合物とホウ

10

20

30

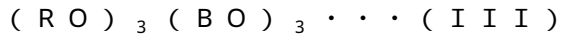
40

50

素化合物とを添加する方法、及び、リチウム金属複合酸化物を正極の製造時にあらかじめオキソフルオロリン化合物によって処理しておく方法のいずれによっても得ることが可能である。

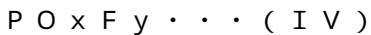
#### 【0049】

リチウム二次電池の非水電解液にボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとを添加する方法では、具体的には、次の一般式（ⅠⅠⅠ）：



[式中、Rは、それぞれ独立して、炭素数が1～6の有機基である。]

で表されるボロキシン化合物を用いることができる。このようなボロキシン化合物と支持塩としても添加されるヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）とを非水電解液中で反応させることによって、3価よりも高い価数のホウ素原子を有するボロキシン化合物と、次の一般式（ⅠⅤ）：



[式中、xは、1以上3以下の数、yは、1以上5以下の数である。]で表される原子団又は当該原子団を有する化合物（オキソフルオロリン化合物）とを生成させることが可能である。なお、生成するオキソフルオロリン化合物におけるリン原子の酸化数は、3又は5である。

#### 【0050】

ボロキシン化合物の有機基（R）としては、炭素数が1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基、シクロアルキル基等が挙げられる。このような有機基（R）の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。有機基（R）は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子に例示されるハロゲン原子、窒素原子、硫黄原子等を含有一つ以上いてもよい。

#### 【0051】

ボロキシン化合物の有機基（R）としては、炭素数が1～6の二価の有機基が好ましい。有機基（R）が一価である、ボロキシン化合物の構造が安定しないためリチウム金属複合酸化物との反応が難しい傾向がある。また、有機基（R）が三価である、ボロキシン化合物の不溶性が高くなり過ぎるためリチウム金属複合酸化物との反応が困難となる。これに対して、有機基（R）が二価である、ボロキシン化合物が非水電解液中においてボロン酸に解離し難く、適度な溶解性も得られる点で有利である。ボロキシン化合物としては、これらの中でも安定性と溶解性とが比較的良好なトリイソプロポキシボロキシン（Tri-iso-Propoxy Boroxine；TiPBx）（(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO）<sub>3</sub>（BO）<sub>3</sub>）が好ましい。

#### 【0052】

一般式（ⅠⅠⅠ）で表されるボロキシン化合物は、例えば、B（OR）<sub>3</sub>と無水ホウ酸（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）との縮合反応等によって合成することができる。また、B（OR）<sub>3</sub>を構成するRをB（OR<sub>1</sub>）（OR<sub>2</sub>）（OR<sub>3</sub>）といった3つ全てが異なるアルキル基を有する化合物を使用したり、2つのみ異なる化合物を使用したり、あるいは、それらのモル数を変えて反応させたりすることによって、一分子中に異なる有機基を有するボロキシン化合物を合成することが可能である。

#### 【0053】

ボロキシン化合物の添加量は、非水溶媒と支持塩の総量に対して0.1質量%以上とすることが好ましく、0.3質量%以上とすることがより好ましい。また、非水溶媒と支持塩の総量に対して2.0質量%以下とすることが好ましく、1.5質量%以下とすることがより好ましい。ボロキシン化合物が添加されると、支持塩として添加したヘキサフルオロリン酸リチウムがボロキシン化合物との反応によって失われてリチウムイオンの伝導性が損なわれる恐れがある。そのため、ヘキサフルオロリン酸リチウムの通常の添加量の範囲では、添加量の上限をこのように制限することが好ましい。

#### 【0054】

10

20

30

40

50

一般式 ( I I I ) で表されるボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとの反応は、溶媒中においてボロキシン化合物と、ヘキサフルオロリン酸リチウムとを混合すると常温常圧下において速やかに進行する。この反応によって、具体的には、 $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ 、 $\text{PO}_3\text{F}_2^-$  等のアニオン ( 原子団に相当する。 ) や、 $(\text{R}_n\text{O})\text{POF}_2$  ( 式中、 $\text{R}_n$  は、有機基を示す。 ) 等の有機リン化合物が生成される。そのため、リチウム二次電池の非水電解液にボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとを添加することによって、リチウム金属複合酸化物の表層をオキソフルオロリン化合物により改質させることができる。

#### 【 0 0 5 5 】

また、一般式 ( I I I ) で表されるボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとの反応では、オキソフルオロリン化合物と共に、3 価よりも高い価数のホウ素原子を有するボロキシン化合物が生成する。このボロキシン化合物は、具体的には、一般式 ( I I I ) で表されるボロキシン化合物のフッ化物 ( フッ化ボロキシン化合物 ) を形成している。このフッ化ボロキシン化合物は、負電荷に荷電したホウ素原子を有するため、このホウ素原子とリチウムイオンとが相互作用することによって、支持塩の解離が安定化されることになる。また、フッ化ボロキシン化合物は、リチウム金属複合酸化物の表面に含ホウ素化合物による介在物を生じ得る。

#### 【 0 0 5 6 】

図 2 A は、リチウム金属複合酸化物の表層のマンガンの酸化状態を示す図である。また、図 2 B は、リチウム金属複合酸化物の表層のコバルトの酸化状態を示す図である。また、図 2 C は、リチウム金属複合酸化物の表層のニッケルの酸化状態を示す図である。

図 2 A、図 2 B 及び図 2 C においては、リチウム二次電池に含まれるリチウム金属複合酸化物について X 線光電子分光測定を行い、表層の各遷移金属の 2 p 軌道の電子状態を解析した結果を示している。

#### 【 0 0 5 7 】

具体的には、リチウム二次電池は、リチウム金属複合酸化物 ( 正極活物質 ) として、 $\text{LiMnCoNiO}_2$  で表される三元系層状酸化物、負極活物質として、天然黒鉛の表面に非晶質炭素を被覆した炭素材料、非水溶媒として、エチレンカーボネート ( EC ) とエチルメチルカーボネート ( EMC ) とを 1 : 2 の体積比で混合した混合液、支持塩として、ヘキサフルオロリン酸リチウム (  $\text{LiPF}_6$  ) を 1 . 0 mol / L の量で含むものである。このリチウム二次電池の定格容量は、約 1 6 0 0 mAh である。

#### 【 0 0 5 8 】

図 2 A、図 2 B 及び図 2 C における太実線は、非水電解液に添加剤を添加することなく作製した後、未充電の状態のリチウム二次電池における結果 ( No . 1 ) である。また、細破線は、非水電解液に負極側の被膜形成剤であるビニレンカーボネートを 1 質量部となるように添加して作製した後、僅かに充電したリチウム二次電池における結果 ( No . 2 ) である。また、細実線は、非水電解液にビニレンカーボネートを 1 質量部、トリイソプロポキシボロキシンを 1 質量部となるようにそれぞれ添加して作製した後、僅かに充電したリチウム二次電池における結果 ( No . 3 ) である。また、太破線は、非水電解液にビニレンカーボネートを 1 質量部、トリイソプロポキシボロキシンを 5 質量部となるようにそれぞれ添加して作製した後、僅かに充電したリチウム二次電池における結果 ( No . 4 ) である。

#### 【 0 0 5 9 】

いずれの試験についても、X 線光電子分光測定におけるビーム幅は 1 mm 角以下、入射 X 線は 1 2 0 0 eV の軟 X 線として測定を行い、リチウム金属複合酸化物の表層 ( 深さ 3 0 nm までの領域 ) で散乱した X 線の選択的な検出を行っている。各測定結果のバックグラウンドについては、Shirley 法によって差し引き、結合エネルギーの測定値については、炭素 ( C 1 s ) の 2 8 5 eV を参照として補正している。なお、リチウム二次電池 ( No . 2 ~ No . 4 ) の充電は、充電電圧 4 . 2 V で 6 mAh までの定電圧充電とし、測定は、充電後にリチウム二次電池を解体し、回収した正極について行っている。

## 【0060】

図2Aに示すように、リチウム金属複合酸化物の表層のマンガンについては、未充電の状態のリチウム二次電池（No. 1）において、結合エネルギーが642 eV付近の領域及び654 eV付近の領域のそれぞれに、平均酸化数が4価のマンガンを示す強いシグナルが検出されている。また、ビニレンカーボネートを添加して作製したリチウム二次電池（No. 2）において、同様のシグナルが検出されている。これに対して、トリイソプロポキシボロキシンを添加して作製したリチウム二次電池（No. 3、No. 4）においては、これらのシグナルが、結合エネルギーが644 eV付近の領域及び656 eV付近の領域を超えてシフトしている。これは、マンガンが4価よりも高い平均酸化数に酸化、あるいはマンガンと電気陰性度の高いフッ素とが結合し、マンガン上の電荷密度が低下し、高いエネルギー側にシフトしたことを示している。

10

## 【0061】

一方、図2Bに示すように、リチウム金属複合酸化物の表層のコバルトについては、未充電の状態のリチウム二次電池（No. 1）において、結合エネルギーが780 eV付近の領域及び796 eV付近の領域のそれぞれに、平均酸化数が3価のコバルトを示す強いシグナルが検出されている。また、ビニレンカーボネートを添加して作製したリチウム二次電池（No. 2）において、同様のシグナルが検出されている。これに対して、トリイソプロポキシボロキシンを添加して作製したリチウム二次電池（No. 3、No. 4）においては、これらのシグナルが、結合エネルギーが784 eV付近の領域及び797 eV付近の領域を超えてシフトしている。マンガンの場合と同様に、コバルトが3価よりも高い平均酸化数に酸化、あるいはコバルトと電気陰性度の高いフッ素とが結合し、コバルト上の電荷密度が低下し、高いエネルギー側にシフトしたことを示している。

20

## 【0062】

他方、図2Cに示すように、リチウム金属複合酸化物の表層のニッケルについては、未充電の状態のリチウム二次電池（No. 1）において、結合エネルギーが856 eV付近の領域及び873 eV付近の領域のそれぞれに、平均酸化数が2価のニッケルを示す強いシグナルが検出されている。また、ビニレンカーボネートを添加して作製したリチウム二次電池（No. 2）において、同様のシグナルが検出されている。これに対して、トリイソプロポキシボロキシンを添加して作製したリチウム二次電池（No. 3、No. 4）においては、これらのシグナルが、結合エネルギーが859 eV付近の領域及び878 eV付近の領域を超えてシフトしている。マンガンやコバルトの場合と同様に、ニッケルが2価よりも高い平均酸化数に酸化、あるいはニッケルと電気陰性度の高いフッ素とが結合し、ニッケル上の電荷密度が低下し、高いエネルギー側にシフトしたことを示している。

30

## 【0063】

これらの結果が示すように、リチウム二次電池の非水電解液に、ボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとを添加すると、リチウム金属複合酸化物の表層に存在する遷移金属の平均酸化数を高価数側にシフトさせることができることが分かる。この作用は、ボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとの反応により生成するオキソフルオロリン化合物によるものであり、ビニレンカーボネート等の被膜形成剤では得られない作用となっている。また、シグナル強度からは、トリイソプロポキシボロキシンを添加して作製したリチウム二次電池（No. 3、No. 4）においては、リチウム金属複合酸化物の表面に堆積している非水溶媒分解物の厚さが、ビニレンカーボネートを添加して作製したリチウム二次電池（No. 2）よりも小さくなっていることが認められる。

40

## 【0064】

図3は、リチウム金属複合酸化物の表面近傍の質量分析結果を示す図である。図3（a）は、非水電解液に添加剤を添加することなく作製したリチウム二次電池における結果、図3（b）は、非水電解液にビニレンカーボネートを添加して作製したリチウム二次電池における結果、図3（c）は、非水電解液にトリイソプロポキシボロキシンを添加して作製したリチウム二次電池における結果、図3（d）は、非水電解液にビニレンカーボネートとトリイソプロポキシボロキシンの両方を添加して作製したリチウム二次電池にお

50

る結果を示す。

図3(a)～(d)においては、リチウム二次電池に含まれるリチウム金属複合酸化物について、ネガティブモードで飛行時間型二次イオン質量分析(Time of Flight Secondary Mass Spectrometry; TOF-SIMS)を行い、リチウム金属複合酸化物(正極活物質)の表面近傍に介在する原子団の組成を解析した結果を示している。図3(a)～(d)における縦軸は、0.0009 amuあたりのカウントである。また、リチウム二次電池は、前記のリチウム二次電池と同様に、支持塩として、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を含むものである。

【0065】

図3(a)に示すように、非水電解液に添加剤を添加することなく作製したリチウム二次電池の正極表面では、質量数約43付近の領域に、非水溶媒に由来するC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Oイオンの強いシグナルが検出されている。また、図3(b)に示すように、非水電解液にビニレンカーボネートを添加して作製したリチウム二次電池の正極表面では、同様に、質量数約43付近の領域に、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Oイオンの強いシグナルが検出されている。

【0066】

これに対して、図3(c)に示すように、非水電解液にトリイソプロポキシボロキシンを添加して作製したリチウム二次電池の正極表面では、質量数約43付近の領域に、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Oイオンよりも強い強度でメタホウ酸(BO<sub>2</sub>)イオンのシグナルが検出されている。また、図3(d)に示すように、非水電解液にビニレンカーボネートとトリイソプロポキシボロキシンの両方を添加して作製したリチウム二次電池の正極表面では、同様に、質量数約43付近の領域に、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Oイオンよりも強い強度でメタホウ酸(BO<sub>2</sub>)イオンのシグナルが検出されている。

【0067】

これらの結果が示すように、リチウム二次電池の非水電解液に、ボロキシ化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとを添加すると、ボロキシ化合物に由来する含ホウ素化合物による介在物が形成されることが分かる。このとき、リチウム金属複合酸化物の表面に堆積している非水溶媒分解物は、相対的に減少しており、電解液の分解が抑制されていることが認められる。

【0068】

一方、リチウム二次電池の非水電解液にオキソフルオロリン化合物とホウ素化合物とを添加する方法では、オキソフルオロリン化合物として、POF<sub>2</sub><sup>-</sup>、PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup>、PO<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup>等のフルオロリン酸アニオンや、これらの塩や、POF<sub>2</sub>、PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、PO<sub>3</sub>F等で表される原子団を有する有機リン化合物を各別に添加する。添加するオキソフルオロリン化合物としては、フルオロリン酸アニオンや、その塩が特に好適である。オキソフルオロリン化合物は、単一種を用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

【0069】

フルオロリン酸アニオンを用いる場合は、フルオロリン酸アニオンを非プロトン性の非水溶媒にあらかじめ溶解させておいて用いればよい。非水溶媒は、非水電解液について用いられる前記の非水溶媒の群から選択して用いることができる。フルオロリン酸アニオンは、特に、非水電解液について用いる種類と同種の非水溶媒に溶解させておくことが好ましい。

【0070】

また、フルオロリン酸アニオンの塩を用いる場合は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、土類金属等の塩を用いることが好ましい。アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等が挙げられる。また、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。また、土類金属としては、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム等が挙げられる。なお、フルオロリン酸アニオンの塩としては、電荷の消費、活物質への挿入等を伴う不要な電気化学的反応を避ける観点からは、鉄、コバルト、ニッケル等の遷移金属塩類は用いないことが好ましく、価数が高い金属塩を用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0071】

ホウ素化合物としては、リチウムビスオキサレートボレート、リチウムジフルオロオキサレートボレート等のホウ酸リチウム塩や、ホウ酸トリメチル等のホウ酸エステルや、一般式(III)で表されるボロキシン化合物等を添加すればよい。ホウ素化合物は、単一種を用いてもよいし、複数種を組み合わせて用いてもよい。

## 【0072】

他方、リチウム金属複合酸化物を正極の製造時にあらかじめオキソフルオロリン化合物によって処理しておく方法では、調製したリチウム金属複合酸化物の粒子をオキソフルオロリン化合物で処理し、その粒子を含む正極合材を使用してリチウム二次電池用正極の製造を行う。このリチウム二次電池用正極の製造方法は、表層処理工程と、洗浄工程と、電極形成工程とを含む方法である。

10

## 【0073】

表層処理工程では、Liと、Mn、Co及びNiからなる群より選択される少なくとも一種の遷移金属とを含有するリチウム金属複合酸化物(複合酸化物)の粒子と、オキソフルオロリン化合物と、溶媒とを混合して、リチウム金属複合酸化物(複合酸化物)の表層に存在する遷移金属を高酸化状態にする。

## 【0074】

リチウム金属複合酸化物の粒子は、一般的な正極活物質の合成方法にしたがって調製することが可能である。例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酢酸リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウム等のLiを含む化合物と、遷移金属を含む炭酸塩、水酸化物、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物等とを所定の組成比となるように混合し、固相法、共沈法、ゾルゲル法、水熱法等を利用してリチウム金属複合酸化物を合成する。そして、合成生成物を適宜解砕してリチウム金属複合酸化物の粒子とする。

20

## 【0075】

リチウム金属複合酸化物の粒子の処理に用いるオキソフルオロリン化合物としては、前記の $\text{POF}_2^-$ 、 $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ 、 $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ 等のフルオロリン酸アニオンや、これらの塩や、 $\text{POF}_2$ 、 $\text{PO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{PO}_3\text{F}$ 等で表される原子団を有する有機リン化合物を用いてもよい。フルオロリン酸アニオンや、その塩等を用いる場合は、ボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとの反応によってヘキサフルオロリン酸リチウムが消費されることが無いため、支持塩の濃度を別途調整する必要は無くなるという利点がある。フルオロリン酸アニオンや、その塩等としては、電池反応に影響を与えない観点から、モノフルオロリン酸リチウム又はジフルオロリン酸リチウムが好ましい。

30

## 【0076】

リチウム金属複合酸化物の粒子の処理に用いるオキソフルオロリン化合物としては、或いは、前記の一般式(III)で表されるボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとの反応生成物を用いてもよい。ボロキシン化合物とヘキサフルオロリン酸リチウムとの反応生成物を用いる場合は、リチウム金属複合酸化物の表面に、フッ化ボロキシン化合物に由来する含ホウ素化合物を生じさせることができるため、リチウム二次電池の製造後に行うホウ素化合物の添加を省略することが可能である。ボロキシン化合物としては、安定性と溶解性とが比較的良好なトリイソプロポキシボロキシンが好ましい。

40

## 【0077】

オキソフルオロリン化合物のリチウム金属複合酸化物に対する混合量は、4質量部以下とすることが好ましく、3質量部以下とすることがより好ましい。オキソフルオロリン化合物の混合量が4質量部以下であれば、リチウム二次電池において、保存に伴う放電容量の経時的な低下を良好に低減させることができる。一方、オキソフルオロリン化合物の混合量は、0.1質量部以上とすることが好ましく、0.25質量部以上とすることがより好ましく、1質量部以上とすることがさらに好ましい。リチウム金属複合酸化物の表層を改質するためのオキソフルオロリン化合物の混合量は、リチウム金属複合酸化物の量や比表面積を勘案して粒子表面に対する過剰量にすればよいが、通常、0.1質量部以上であれば有意な改質効果が得られる。

50

## 【 0 0 7 8 】

リチウム金属複合酸化物の粒子とオキソフルオロリン化合物との混合を行う溶媒は、プロトン性の非水溶媒及び非プロトン性の非水溶媒のいずれであってもよい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド等の適宜の非水溶媒を用いることができる。また、混合手段としては、例えば、プラネタリーミキサ、ディスパーミキサ、自転・公転ミキサ等の適宜の混合機を用いることができる。

## 【 0 0 7 9 】

洗浄工程は、オキソフルオロリン化合物と反応させたリチウム金属複合酸化物（複合酸化物）の粒子を洗浄すると共に乾燥させる工程である。例えば、リチウム金属複合酸化物とオキソフルオロリン化合物との混合に使用した溶媒と同種の溶媒によってリチウム金属複合酸化物の粒子を洗浄し、未反応物等を除去する。その後、乾燥させて溶媒を除去して、表層が改質されたリチウム金属複合酸化物を得る。

## 【 0 0 8 0 】

電極形成工程は、オキソフルオロリン化合物と反応させたリチウム金属複合酸化物（複合酸化物）の粒子を含有する正極合材を正極集電体に塗工した後、成形する工程である。正極合材は、例えば、リチウム金属複合酸化物の粒子と、結着剤と、導電剤と、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）等の適宜の溶媒とを混合することによって調製することができる。また、正極合材を塗布する方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等を用いることができる。正極合材を正極集電体の片面又は両面に塗布し、乾燥させた後に、所定の電極密度に圧縮成形する等して正極が製造される。

## 【 0 0 8 1 】

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、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル系ポリマ等やこれらの共重合体等の適宜の材料を用いることができる。また、導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック等の炭素粒子や、炭素繊維等を用いることができる。導電剤の混合比は、正極活物質に対して5質量%以上20質量%以下とすることが好ましい。

## 【 0 0 8 2 】

正極集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼等を材質とする金属箔、金属板、エキスパンドメタル、パンチングメタル等を用いることができる。正極集電体の厚さは、15  $\mu\text{m}$ 以上25  $\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。金属箔は、圧延法及び電解法のいずれで作製されたものであってもよい。また、正極集電体の表面は、耐酸化性を向上させるための表面処理がなされていてもよい。

## 【 0 0 8 3 】

圧縮成形によって形成する正極合材層の厚さは、リチウム金属複合酸化物の種類や粒径、電池に要求される性能等にもよるが、50  $\mu\text{m}$ 以上250  $\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。また、正極合材層の密度は、使用する材料の種類や電池に要求される性能に応じて調整すればよい。一般的に、リチウム金属複合酸化物は、一次粒子同士が凝集した二次粒子を形成した状態で正極合材層に存在しているが、二次粒子の粒径は、一次粒子の粒径に依存する傾向がある。そのため、一次粒子の粒径や粒子形状を適化することによって、電極密度を向上させることが可能である。

## 【 0 0 8 4 】

セパレータ11は、正極10と負極12とが直接接触して短絡が生じるのを防止するために設けられる。セパレータ11としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂等の微多孔質フィルムや、このような微多孔質フィルムの表面にアルミナ粒子等の耐熱性物質を被覆したフィルム等を用いることができる。

## 【 0 0 8 5 】

負極12は、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な一般的なりチウムイオン二次電池

10

20

30

40

50



用負極によって形成することができる。負極 1 2 は、例えば、負極活物質と、結着剤と、負極集電体とを備える構成とされる。負極を構成する負極活物質は、例えば、炭素材料、金属材料、複合化合物材料等のいずれであってもよい。負極活物質は、これらの材料のうちの一種によって形成してもよいし、二種以上を併用して形成してもよい。

#### 【0086】

負極を構成する炭素材料としては、例えば、天然黒鉛や、石油、石炭若しくは木炭に由来するコークス又はピッチを 2500 以上程度で高温処理することによって得られる人造結晶質炭素材料や、このようなコークス又はピッチを低温処理することによって得られるメソフェーズカーボンや、ハードカーボン、活性炭等の非晶質炭素材料等が挙げられる。また、炭素材料は、結晶質炭素の表面に非晶質炭素を被覆した材料や、結晶質炭素の表面の結晶性を機械的処理によって低下させた材料や、結晶質炭素の表面に有機高分子、ホウ素、ケイ素等を担持させた材料や、炭素繊維等であってもよい。

10

#### 【0087】

負極を構成する金属材料としては、例えば、金属リチウムや、リチウムとアルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウム等との合金等が挙げられる。金属材料は、炭素材料の表面にリチウム、アルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウム等の金属やこれらの合金を担持させた材料であってもよい。また、負極を構成する複合化合物材料としては、例えば、リチウムと鉄、亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、マンガン、チタン、ケイ素等との複合酸化物や、これらとの窒化物等が挙げられる。

20

#### 【0088】

負極 1 2 は、例えば、負極活物質を適宜の溶媒と共に結着剤と混合して負極合材とし、この負極合材を負極集電体に塗布した後、乾燥、圧縮成形することによって得ることができる。負極合材を塗布する方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等を用いることができる。

#### 【0089】

圧縮成形によって形成する負極合材層の厚さは、負極活物質の種類や粒径、電池に要求される性能等にもよるが、 $50\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。また、負極合材層の密度は、使用する材料の種類や電池に要求される性能に応じて調整すればよい。例えば、一般的な黒鉛電極を形成する場合には、 $1.3\text{g/cc}$ 以上 $1.8\text{g/cc}$ 以下とすることが好ましい。一方、結晶性が低い炭素材料によって電極を形成する場合には、 $1.0\text{g/cc}$ 以上 $1.3\text{g/cc}$ 以下とすることが好ましい。

30

#### 【0090】

結着剤としては、カルボキシメチルセルロース、スチレン-ブタジエン共重合体等の水系の結着剤や、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の有機系の結着剤等の適宜の材料を用いることができる。水系の結着剤の量は、負極合材の固形分あたり 0.8 質量%以上 1.5 質量%以下とすることが好ましい。一方、有機系の結着剤の量は、負極合材の固形分あたり 3 質量%以上 6 質量%以下とすることが好ましい。

#### 【0091】

負極集電体としては、銅、銅を主成分とする銅合金等を材質とする金属箔、金属板、エキスパンドメタル、パンチングメタル等を用いることができる。負極集電体の厚さは、 $7\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。金属箔は、圧延法及び電解法のいずれで作製されたものであってもよい。また、負極集電体の表面は、耐酸化性を向上させるための表面処理がなされていてもよい。

40

#### 【0092】

以上のリチウム二次電池 1 によると、リチウム金属複合酸化物の表層に存在する遷移金属が高酸化状態とされるため、正極活物質(リチウム金属複合酸化物)の溶出や、正極と非水電解液との界面において生じる非水溶媒の酸化分解の発生が低減される。また、正極活物質(リチウム金属複合酸化物)の表面に含ホウ素化合物が介在するようになるため、正極と非水電解液との接触が防止され、非水溶媒の酸化分解の発生が一層良好に低減され

50

るようになる。加えて、介在する含ホウ素化合物は、金属酸化物等と比較してリチウムイオンの伝導を大きく阻害することが無く、非水溶媒の分解物等のように充放電に伴って過剰に堆積し続けることも少ない。したがって、リチウム二次電池について内部抵抗を抑えつつも、高充電深度の状態や高温化した状態や高温環境において保存に伴う放電容量の経時的な低下を低減することが可能となる。

【実施例】

【0093】

以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。

【0094】

本発明の実施例として、オキソフルオロリン化合物により処理したリチウム金属複合酸化物を正極活物質として含むリチウム二次電池を作製し、リチウム二次電池の高温保存特性について評価を行った。

【0095】

リチウム二次電池の正極は、正極活物質として、 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$  で表されるリチウム金属複合酸化物（層状酸化物）を使用して作製した。使用した正極活物質の平均粒径は  $10\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積は  $0.8\text{ m}^2/\text{g}$  である。導電剤としては、塊状黒鉛とアセチレンブラックとを 9 : 2 の質量比で混合した混合物を使用した。また、結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を使用した。PVDF は、5 質量 % の濃度となるように N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）にあらかじめ溶解させて用いた。正極集電体としては、厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔を使用した。

【0096】

正極は、次の手順にしたがって作製した。はじめに、合成したリチウム金属複合酸化物の粒子と、オキソフルオロリン化合物と、溶媒とを混合して、リチウム金属複合酸化物の表層を高酸化状態にした。溶媒としては、メタノールを使用した。また、オキソフルオロリン化合物としては、ジフルオロリン酸リチウム（ $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ）を使用した。リチウム金属複合酸化物とオキソフルオロリン化合物とは、一昼夜攪拌し続けることによって反応させた。そして、反応後の溶液を濾過し、回収したリチウム金属複合酸化物をメタノールを用いて洗浄した後、乾燥させて正極活物質とした。

【0097】

続いて、正極活物質と導電剤と PVDF とを 85 : 10 : 5 の質量比で混合して、スラリー状の正極合材を得た。次いで、得られた正極合材を正極集電体に均一に塗布して 80 で乾燥した。なお、正極集電体には、同様の手順で両面に正極合材を塗工した。そして、正極集電体の両面に塗工された正極合材をロールプレス機によって圧縮成形し、正極合材の塗布幅が  $5.4\text{ cm}$ 、塗布長さが  $50\text{ cm}$  となるように断裁した。その後、断裁された正極集電体にアルミニウム箔の正極集電タブを溶接してリチウム二次電池用正極とした。

【0098】

リチウム二次電池の負極は、負極活物質として、天然黒鉛を使用して作製した。使用した天然黒鉛の平均粒径は  $20\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積は  $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、面間隔は  $0.368\text{ nm}$  である。結着剤としては、カルボキシメチルセルロースと、スチレン - ブタジエン共重合体とを使用した。カルボキシメチルセルロースとスチレン - ブタジエン共重合体は、あらかじめ水に分散させて用いた。負極集電体としては、厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  の圧延銅箔を使用した。

【0099】

負極は、次の手順にしたがって作製した。はじめに、負極活物質とカルボキシメチルセルロースとスチレン - ブタジエン共重合体とを 98 : 1 : 1 の質量比で混合して、スラリー状の負極合材を得た。次いで、得られた負極合材を負極集電体に均一に塗布して乾燥した。なお、負極集電体には、同様の手順で両面に負極合材を塗工した。そして、負極集電体の両面に塗工された負極合材をロールプレス機によって圧縮成形し、負極合材の塗布幅

が 5 . 6 c m、塗布長さが 5 4 c m となるように断裁した。その後、断裁された負極集電体に銅箔の負極集電タブを溶接してリチウム二次電池用負極とした。

【 0 1 0 0 】

リチウム二次電池は、図 1 に示す円筒型の形態とした。具体的には、作製した正極と負極とをポリエチレン製のセパレータを挟んで重ねて螺旋状に捲回し、径 1 8 m m、長さ 6 5 0 m m の円筒型の電池缶に収納した後、電池缶の内部に非水電解液を注入し、電池蓋をかしめることによって作製した。なお、リチウム二次電池としては、オキソフルオロリン化合物の混合量と、非水電解液の組成とが異なる複数の供試電池（供試電池 1 ～ 1 4 ）をそれぞれ作製した。

【 0 1 0 1 】

非水電解液は、非水溶媒及び支持塩に対して、複数の供試電池（供試電池 1 ～ 1 4 ）毎に、異なる量のオキソフルオロリン化合物を添加して作製した。非水溶媒としては、エチレンカーボネート（E C）とエチルメチルカーボネート（E M C）とを 1 : 2 の体積比で混合した混合液を使用した。また、支持塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム（L i P F<sub>6</sub>）を 1 . 0 m o l / L の量で使用した。各非水電解液には、添加剤として、ホウ酸トリメチル、或いはビニレンカーボネートを次に示す組み合わせで添加した。

【 0 1 0 2 】

[ 供試電池 1 ]

供試電池 1 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 1 質量部とし、非水電解液に添加剤を添加していないリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 0 3 】

[ 供試電池 2 ]

供試電池 2 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 3 質量部とし、非水電解液に添加剤を添加していないリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 0 4 】

[ 供試電池 3 ]

供試電池 3 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 0 . 5 質量部とし、非水電解液に添加剤を添加していないリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 0 5 】

[ 供試電池 4 ]

供試電池 4 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 0 . 2 5 質量部とし、非水電解液に添加剤を添加していないリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 0 6 】

[ 供試電池 5 ]

供試電池 5 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 1 質量部とし、非水電解液にビニレンカーボネートを 1 質量部の量で添加したりリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 0 7 】

[ 供試電池 6 ]

供試電池 6 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 1 質量部とし、非水電解液にビニレンカーボネートを 2 質量部の量で添加したりリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 0 8 】

[ 供試電池 7 ]

供試電池 7 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 1 質量部とし、非水電解液にホウ酸エステルを 1 質量部の量で添加したりリチウム二

10

20

30

40

50

次電池を作製した。

【0109】

[ 供試電池 8 ]

供試電池 8 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 1 質量部とし、非水電解液にホウ酸エステルを 2 質量部の量で添加したりチウム二次電池を作製した。

【0110】

[ 供試電池 9 ]

供試電池 9 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 1 質量部とし、非水電解液にホウ酸エステルを 1 質量部の量、ビニレンカーボネートを 1 質量部の量でそれぞれ添加したりチウム二次電池を作製した。

10

【0111】

[ 供試電池 10 ]

供試電池 10 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 1 質量部とし、非水電解液にホウ酸エステルを 1 質量部の量、ビニレンカーボネートを 2 質量部の量でそれぞれ添加したりチウム二次電池を作製した。

【0112】

[ 供試電池 11 ]

供試電池 11 としては、オキソフルオロリン化合物によって処理されていないリチウム金属複合酸化物を用いて、非水電解液に添加剤を添加していないリチウム二次電池を作製した。

20

【0113】

[ 供試電池 12 ]

供試電池 12 としては、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して 5 質量部とし、非水電解液に添加剤を添加していないリチウム二次電池を作製した。

【0114】

[ 供試電池 13 ]

供試電池 13 としては、オキソフルオロリン化合物によって処理されていないリチウム金属複合酸化物を用いて、非水電解液にビニレンカーボネートを 1 質量部の量で添加したりチウム二次電池を作製した。

30

【0115】

[ 供試電池 14 ]

供試電池 14 としては、オキソフルオロリン化合物によって処理されていないリチウム金属複合酸化物を用いて、非水電解液にホウ酸エステルを 1 質量部の量で添加したりチウム二次電池を作製した。

【0116】

次に、作製した各リチウム二次電池について、高温保存特性の評価を行った。高温保存特性は、次の手順にしたがって高温保存前の初期放電容量と高温保存後の放電容量とをそれぞれ計測し、初期放電容量に対する保存後の放電容量の分率（容量維持率）を算出することにより評価した。

40

【0117】

詳細には、はじめに、リチウム二次電池を、25 に保温した恒温槽内で、充電電流 1500 mA、充電電圧 4.2 V で、5 時間にわたって定電流低電圧充電した。次いで、放電電流 1500 mA で、終止電圧 3.0 V まで定電流放電した。そして、この充放電条件と同様の条件で、合計 3 サイクルの充放電を繰り返した。このとき、3 回目のサイクルにおいて計測された放電電流 1500 mA における放電容量を初期放電容量とした。

【0118】

続いて、初期放電容量を計測したリチウム二次電池を高温保存した。保存条件は、いずれも電池電圧 4.2 V、環境温度 50、保存時間 60 日とした。そして、60 日間経過

50

時に、リチウム二次電池を 25 に保温した恒温槽内に移し、10 時間以上静置することによって除熱した後、同様の充放電条件で高温保存後の放電容量の計測を行った。

【0119】

高温保存後の放電容量の初期放電容量に対する容量維持率(%)を算出した結果を表1に示す。なお、表1における  $PO_xF_y$  は、リチウム金属複合酸化物に混合したオキソフルオロリン化合物( $PO_xF_y$ )の混合量(wt%)、「-」は、各成分が添加されていないことをそれぞれ示している。

【0120】

【表1】

	$PO_xF_y$ (wt%)	電解液添加剤(wt%)		容量維持率 (%)
		ホウ酸トリメチル	ビニレンカーボネート	
供試電池1	1	—	—	84.4
供試電池2	3	—	—	87.1
供試電池3	0.5	—	—	82.2
供試電池4	0.25	—	—	81.6
供試電池5	1	—	1	89.6
供試電池6	1	—	2	90.6
供試電池7	1	1	—	88.6
供試電池8	1	2	—	84.9
供試電池9	1	1	1	82.9
供試電池10	1	1	2	84.3
供試電池11	—	—	—	76.1
供試電池12	5	—	—	70.6
供試電池13	—	—	1	81.1
供試電池14	—	1	—	80.5

10

20

30

40

50

【0121】

オキソフルオロリン化合物によって処理したリチウム金属複合酸化物を含む供試電池1～10では、リチウム金属複合酸化物に含まれる遷移金属の非充電状態における平均酸化数が、Mnについて4価よりも高く、Coについては3価よりも高く、Niについては2価よりも高かった。一方、オキソフルオロリン化合物によって処理されていないリチウム金属複合酸化物を含む供試電池11では、リチウム金属複合酸化物に含まれる遷移金属の非充電状態における平均酸化数が、Mn、Co、Niのいずれについても供試電池1～10と比較して低かった。表1に示すように供試電池11と比較して、供試電池1～10では、高温保存後の容量維持率が向上することが確認できる。この結果は、高酸化状態のリチウム金属複合酸化物を正極活物質として用いることにより、遷移金属の溶出や非水溶媒の分解が抑制されることを示しているといえる。

【0122】

また、オキソフルオロリン化合物によって処理したリチウム金属複合酸化物を含む供試電池1～供試電池10のそれぞれにおいては、高温保存後に計測された交流内部抵抗が1Hz近傍の周波数領域で特に低減されていることが認められた。この結果は、オキソフルオロリン化合物が、正極側の界面における電荷移動抵抗の低減に寄与している可能性を示すものといえる。よって、リチウム金属複合酸化物を正極の製造時にあらかじめオキソフルオロリン化合物によって処理しておくことによって、オキソフルオロリン化合物を非水電解液に添加した場合のように、リチウム金属複合酸化物の表層が改質されていると判断できる。

【0123】

また、供試電池1～供試電池4及び供試電池11が示すように、オキソフルオロリン化合物のリチウム金属複合酸化物に対する混合量が増加するにしたがって、容量維持率が高くなる傾向が認められる。これに対して、供試電池12が示すように、オキソフルオロリン化合物の混合量をリチウム金属複合酸化物に対して5質量部とすると、オキソフルオロ

リン化合物を混合していない供試電池 1 1 と比較して容量維持率は低くなっている。この結果は、オキソフルオロリン化合物の混合量には適切な範囲が存在し、オキソフルオロリン化合物が過剰となると、電極反応におけるリチウムイオンの反応性等が損なわれ、高酸化状態を有するリチウム金属複合酸化物が得られない可能性があることを示している。したがって、オキソフルオロリン化合物のリチウム金属複合酸化物に対する混合量は、4 質量部程度以下とすることが好ましく、3 質量部以下とすることがより好ましいといえる。

【0124】

また、供試電池 5 ~ 供試電池 6 及び供試電池 1 3 が示すように、非水電解液にビニレンカーボネートを添加したリチウム二次電池では、容量維持率が高くなる傾向が認められる。この結果は、負極側で生じる非水溶媒の還元分解がビニレンカーボネートによって抑制されたことを示しており、オキソフルオロリン化合物による処理によってもたらされる正極側における作用と、ビニレンカーボネートによる負極側における作用とによって、電解液の分解が良好に抑制されることを示している。供試電池 5 や供試電池 6 における抑制の度合いは、供試電池 1 や供試電池 1 3 と比較すると大きく、相乗効果が奏されていると分かる。

10

【0125】

また、供試電池 7 ~ 供試電池 8 及び供試電池 1 4 が示すように、非水電解液にホウ酸トリメチルを添加したリチウム二次電池では、容量維持率が高くなる傾向が認められる。この結果は、オキソフルオロリン化合物によって処理したリチウム金属複合酸化物が、ホウ酸トリメチルと反応し、非水溶媒の分解を抑制する介在物をリチウム金属複合酸化物の表層に生成した可能性を示している。したがって、オキソフルオロリン化合物と、ホウ素化合物や各種の被膜形成剤等とを併用することによって、放電容量の経時的な低下をより低減することが可能になるといえる。

20

【符号の説明】

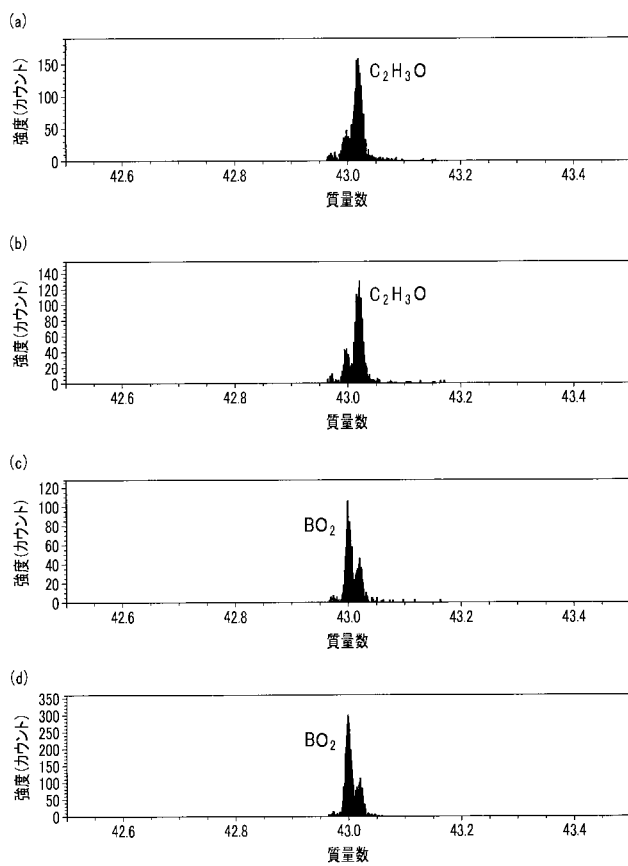
【0126】

- 1 リチウム二次電池
- 1 0 正極
- 1 1 セパレータ
- 1 2 負極
- 1 3 電池缶
- 1 4 正極集電タブ
- 1 5 負極集電タブ
- 1 6 内蓋
- 1 7 内圧開放弁
- 1 8 ガスケット
- 1 9 正温度係数抵抗素子
- 2 0 電池蓋
- 2 1 軸心

30



【 図 3 】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>H 0 1 M 4/1391 (2010.01)</b>	H 0 1 M 10/052	
	H 0 1 M 4/1391	

(72)発明者 高橋 心

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ06 AK03 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11  
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ06 CJ08 CJ14 CJ22  
5H050 AA09 AA12 BA16 BA17 CA08 CA09 CB01 CB02 CB03 CB07  
CB08 CB09 CB11 CB12 EA01 FA18 GA02 GA08 GA10 GA15  
GA22 HA02