

(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2012-248441

(P2012-248441A)

(43) 公開日 平成24年12月13日(2012.12.13)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 4/525 (2010.01)		HO 1 M 4/52	1 O 2		5 H O 1 1
HO 1 M 4/36 (2006.01)		HO 1 M 4/36	C		5 H O 5 O
HO 1 M 4/13 (2010.01)		HO 1 M 4/02	1 O 1		
HO 1 M 4/131 (2010.01)		HO 1 M 4/02	1 O 2		
HO 1 M 2/02 (2006.01)		HO 1 M 2/02	A		
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 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)

(71) 出願人 511084555
 日立マクセルエナジー株式会社
 京都府乙訓郡大山崎町小泉1番地
 (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) 【要約】

【課題】 高温保存においても膨れの少ないリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 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、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であって、被膜は(化1)で示される化合物を含む。(化1)として、例えば、スクアリン酸リチウム、スクアリン酸二リチウム等が挙げられる。リチウムイオン二次電池の形状として角型が挙げられる。

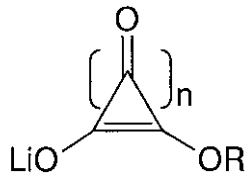
【選択図】 なし

【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む正極活物質。

【化 1】



…（化1）

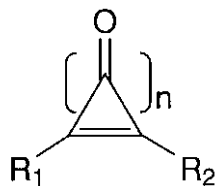
10

〔前記（化 1）中、 $1 \leq n \leq 5$ 、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（化 2）で示される化合物を含む正極活物質。

【化 2】



…（化2）

20

〔前記（化 2）中、 $1 \leq n \leq 5$ 、 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 4】

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。

30

【請求項 5】

請求項 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、
前記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。

【請求項 6】

請求項 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、
前記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。

40

【請求項 7】

請求項 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。

【請求項 8】

請求項 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

50

イオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー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。

10

【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asket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。

20

【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。

30

【0007】

このようなり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、作動電圧いっば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。

40

【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】

50

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

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。

【 0 0 1 2 】

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。

【 0 0 1 3 】

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】

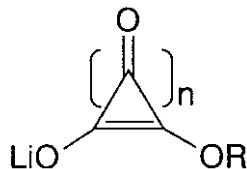
【 0 0 1 4 】

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。

【 0 0 1 5 】

【 化 1 】



… (化1)

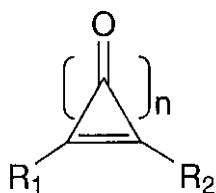
【 0 0 1 6 】

[(化 1) 中、 $1 \leq n \leq 5$ 、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。

【 0 0 1 7 】

【 化 2 】



… (化2)

【 0 0 1 8 】

[(化 2) 中、 $1 \leq n \leq 5$ 、 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。

10

20

30

40

50

(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】

10

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】

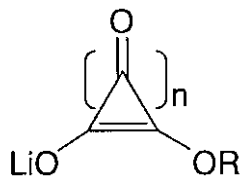
(i) 正極活物質

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】

20



… (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、 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_2$ 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 < x < 1.2であり; yは0 < 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。

30

【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。

40

【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 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (xは0 < x < 1であり; yは0 < y < 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

50

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。活物質の製造過程の一つには、リチウムを所望する科学的論比に対して過剰に加えて製造するものがある。このよう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 $Li_xNi_\alpha M_{(1-y-\alpha)}O_2$ と示される活物質を挙げることができる(x は0 $< x < 1.2$ であり； α は0.5 $< \alpha < 1$ 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碎、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、デルタ酸ニリチウム、スクアリン酸ニリチウム、クロコン酸ニリチウム、ロジゾン酸ニリチウム、ヘプタゴン酸ニ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シ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、オキシカーボン酸のリチウム以外のアルカリ金属塩やオキシ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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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る用いてもよい。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

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

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。

10

【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。

20

【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、複数を組み合わせ用いることも可能である。

30

【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

40

50

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、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ など、または、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{FCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{FCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 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 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCNF}_{2N+1}\text{SO}_3$ （ $N \geq 2$ ）、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [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 0.3 mol/L 以上、より好ましくは 0.7 mol/L 以上であって、好ましくは 1.7 mol/L 以下、より好ましくは 1.2 mol/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、 $\text{C}=\text{C}$ 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 $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合を分子内に有する化合物としては、例えば、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{11}$ （フェニルシクロヘキサン）などの芳香族化合物、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ 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-プロパンスルホン、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。

10

【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】

20

〔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ニリチウムを用いた実施例について示す。

【0059】

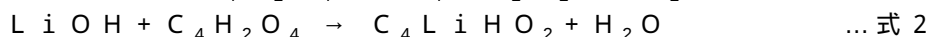
水酸化リチウム一水和物0.23gを水に溶かし、水溶液を調製した。この水溶液のpHを測定しながらスクアリン酸を少しずつ添加した。はじめにpHは12を示したがスクアリン酸をおおよそ0.3g添加したあたりでpHは7を示し、ここでスクアリン酸の添加を中止した。

30

【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ニリチウムまたはスクアリン酸リチウムが得られる。

【0061】



実施例にはこの操作によって得られたスクアリン酸ニリチウムを調製し用いた。

40

【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、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ 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ニリチウムを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時間乾式粉碎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ニリチウムの層を形成した。

【0064】

50

< 正極の調製 >

上記の操作で得られた被膜のある N C A 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 9 7 : 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。

【 0 0 6 5 】

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 4.9 cm^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 $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。

10

【 0 0 6 6 】

< 負極の調製 >

グラファイトと炭素繊維と P V D F を 8 6 : 1 0 : 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。

【 0 0 6 7 】

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 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ になるようにプレスした。プレス後 4.9 cm^2 の大きさに電極を切り出し負極を得た。

【 0 0 6 8 】

< 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 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるように L i P F₆ を溶解させた電解液を購入し。これを使用した。

20

【 0 0 6 9 】

< 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 4.2 V に充電後、2.5 V まで放電するサイクル 100 回を行い、特性を確認した。

30

【 0 0 7 0 】

< 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 4.2 V に充電後、2.5 V まで放電するサイクルを 3 回を行い、初期特性を確認した。

【 0 0 7 1 】

その後 4.2 V に充電後、8 5 の恒温槽に置いて 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。

40

【 0 0 7 2 】

< 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 4.2 V 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 8 5 の恒温槽に置いて 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 】

【 0 0 7 3 】

50

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。

【 0 0 7 4 】

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 8 5 % を示した。角型電池の初期容量は 7 6 0 m A h であった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは 1 . 2 mm 増加した。ガス発生量の評価の結果、 0 . 1 6 m L のガスが発生していることが分かった。

【実施例 2】

【 0 0 7 5 】

本実施形態では、(化 1) に示す化合物としてスクアリン酸ニリチウムを用い、N C A 正極材とスクアリン酸ニリチウムを 1 0 0 : 0 . 0 1 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 . 0 1 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。

10

【 0 0 7 6 】

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 8 2 % を示した。角型電池の初期容量は 7 6 0 m A h であった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは 1 . 4 mm 増加した。ガス発生量の評価の結果、 0 . 2 3 m L のガスが発生していることが分かった。

【実施例 3】

【 0 0 7 7 】

本実施形態では、(化 1) に示す化合物としてスクアリン酸ニリチウムを用い、N C A 正極材とスクアリン酸ニリチウムを 1 0 0 : 1 0 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 1 0 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。

20

【 0 0 7 8 】

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 6 8 % を示した。角型電池の初期容量は 7 3 0 m A h であった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは 1 . 0 mm 増加した。ガス発生量の評価の結果、 0 . 0 9 m L のガスが発生していることが分かった。

【実施例 4】

【 0 0 7 9 】

本実施形態では、(化 1) に示す化合物としてスクアリン酸ニリチウムを用い、N C A 正極材とスクアリン酸ニリチウムを 1 0 0 : 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。

30

【 0 0 8 0 】

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 8 4 % を示した。角型電池の初期容量は 7 5 0 m A h であった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは 1 . 1 mm 増加した。ガス発生量の評価の結果、 0 . 1 0 m L のガスが発生していることが分かった。

40

【実施例 5】

【 0 0 8 1 】

本実施形態では、(化 1) に示す化合物としてロジゾン酸ニ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。

【 0 0 8 2 】

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 8 5 % を示した。角型電池の初期容量は 7 7 0 m A h であった。また、高温保存の結果角型電池の厚みは 1 . 2 mm 増加した。ガス発生量の評価の結果、 0 . 1 3 m L のガスが発生していることが分かった。

【実施例 6】

50

【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ニリチウムを用いた。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ニリチウムを用いた。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】

10

20

30

40

50

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	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$	スクアリン酸ニリチウム	1.0重量部	85%	760	1.2	0.16	4.2
実施例2	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$	スクアリン酸ニリチウム	0.01重量部	82%	760	1.4	0.23	4.2
実施例3	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$	スクアリン酸ニリチウム	10重量部	68%	730	1.0	0.09	4.2
実施例4	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$	スクアリン酸ニリチウム	5重量部	84%	750	1.1	0.10	4.2
実施例5	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$	ロジゾン酸ニリチウム	1.0重量部	85%	770	1.2	0.13	4.2
実施例6	LiCoO_2	スクアリン酸ニリチウム	1.0重量部	84%	680	0.4	0.05	4.2
実施例7	LiCoO_2	スクアリン酸ニリチウム	1.0重量部	84%	740	0.8	0.08	4.4
比較例1	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$		—	83%	760	1.8	0.33	4.2
比較例2	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$	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、好ましくはオキシカーボン酸

10

20

30

40

50

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、オキシ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。

10

【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。

20

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

F ターム(参考) 5H011 AA01 CC06

5H050 AA10 AA13 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CA11 CB03

CB07 CB08 CB11 CB12 EA01 EA10 EA12 EA23 EA24 FA17

FA18 HA01 HA02