

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5153200号  
(P5153200)

(45) 発行日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)

(24) 登録日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)

(51) Int. Cl.	F 1		
<b>HO 1 M 4/131 (2010. 01)</b>	HO 1 M	4/02	1 0 2
<b>HO 1 M 4/505 (2010. 01)</b>	HO 1 M	4/50	1 0 2
<b>HO 1 M 4/525 (2010. 01)</b>	HO 1 M	4/52	1 0 2
<b>HO 1 M 10/0525 (2010. 01)</b>	HO 1 M	10/00	1 0 3
<b>HO 1 M 10/058 (2010. 01)</b>	HO 1 M	10/00	1 1 5

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-118377 (P2007-118377)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社
(22) 出願日	平成19年4月27日 (2007. 4. 27)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(65) 公開番号	特開2008-277087 (P2008-277087A)	(74) 代理人	100101823 弁理士 大前 要
(43) 公開日	平成20年11月13日 (2008. 11. 13)	(72) 発明者	桑原 達行 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
審査請求日	平成22年2月15日 (2010. 2. 15)	(72) 発明者	宮崎 晋也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		審査官	市川 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、を備える非水電解質二次電池において、

前記正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物 ( $Li_x Ni_{1-y} M_y O_z$ 、 $0.9 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 0.7$ 、 $1.9 < z < 2.1$ 、MはAl、Co、Mnの少なくとも一種を含む) からなり、

前記リチウムニッケル複合酸化物表面に存在する炭酸リチウム量が、前記リチウムニッケル複合酸化物に対して、0.20質量%以下であり、

前記正極表面に、無機酸化物と、炭酸リチウムと、を有する多孔質層が設けられ、  
前記多孔質層に含まれる前記炭酸リチウム量が、前記正極活物質に対して、0.5~10質量%である、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池において、  
前記無機酸化物が、 $Al_2O_3$ 、MgO、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$  からなる群より選択される1種以上の化合物である、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池において、

前記負極活物質が、炭素材料からなる、  
ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】

正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、を備える非水電解質二次電池の製造方法であって、

前記正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物 ( $Li_x Ni_{1-y} M_y O_z$ 、 $0.9 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 0.7$ 、 $1.9 < z < 2.1$ 、MはAl、Co、Mnの少なくとも一種を含む) からなり、

前記リチウムニッケル複合酸化物表面に存在する炭酸リチウム量が、前記リチウムニッケル複合酸化物に対して、0.20質量%以下であり、

前記正極表面に、無機酸化物と、炭酸リチウムと、を有する多孔質層が設けられ、

前記多孔質層に含まれる前記炭酸リチウム量が、前記正極活物質に対して、0.5~1.0質量%であり、

前記正極活物質としてのリチウムニッケル複合酸化物を水洗し、リチウムニッケル複合酸化物表面に存在する炭酸リチウム量を0.20質量%以下とする水洗工程を備える、

ことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、サイクル特性の向上を目的とする非水電解質二次電池の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるため、携帯機器の駆動電源として広く利用されているが、近年、携帯電話、ノートパソコン等の移動情報端末の高機能化が急速に進展しており、一層高容量の電池が求められるようになった。

【0003】

従来、非水電解質二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウムが用いられていたが、これに代えて、リチウムニッケル複合酸化物を用いると、前者を用いた場合よりも放電容量を高めることができる。このため、リチウムニッケル複合酸化物を非水電解質二次電池用正極活物質として利用する技術への期待が高まっている。

【0004】

リチウムニッケル複合酸化物の合成には、水酸化リチウム等のアルカリを用いるが、この合成の際にアルカリと炭酸ガスとが反応して、炭酸リチウム ( $Li_2CO_3$ ) が生じ、この炭酸リチウムがリチウムニッケル複合酸化物表面に残りやすい。このため、リチウムニッケル複合酸化物を用いた電池を高温条件で保存すると、この炭酸リチウムが分解して炭酸ガスを発生させて、電池を大きく膨らませてしまうという問題がある。

【0005】

非水電解質二次電池に関する技術としては、特許文献1~7が挙げられる。

【0006】

【特許文献1】特開2002-117843号公報

【特許文献2】特開2005-322616号公報

【特許文献3】特開2005-50707号公報

【特許文献4】特開平4-329268号公報

【特許文献5】特開平10-214640号公報

【特許文献6】特開平6-196199号公報

【特許文献7】特開平7-245105号公報

【0007】

特許文献1にかかる技術は、オリピン構造を有する化合物を正極活物質として用い、正極活物質層に炭酸リチウムを含有させる技術である。この技術によると、高温サイクル特性に優れた電池が得られるとされる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 8 】

しかし、この技術では、炭酸リチウムが分解して炭酸ガスを発生し、電池を大きく膨らませるといった問題がある。

## 【 0 0 0 9 】

特許文献2にかかる技術は、リチウムニッケル複合酸化物と、当該リチウムニッケル複合酸化物粒子表面に担持された炭酸リチウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウムを含む層とを含む正極活物質を用いる技術である。この技術によると、初期容量と寿命特性に優れた電池が得られるとされる。

## 【 0 0 1 0 】

しかし、この技術では、炭酸リチウムが分解して炭酸ガスを発生し、電池を大きく膨らませるといった問題がある。

10

## 【 0 0 1 1 】

特許文献3にかかる技術は、非水電解液に環状酸無水物と炭酸ガスを溶存させる技術である。この技術によると、サイクル特性及び急速充電特性に優れた電池が得られるとされる。

## 【 0 0 1 2 】

しかし、この技術によっても、未だサイクル特性が十分ではない。

## 【 0 0 1 3 】

特許文献4にかかる技術は、表面が炭酸リチウムで覆われた  $Li_xMO_2$  (Mは、Co, Niの少なくとも一種) を正極活物質として用いる技術である。この技術によると、急速な温度上昇や急速な破損を抑制できるとされる。

20

## 【 0 0 1 4 】

しかし、この技術では、炭酸リチウムが分解して炭酸ガスを発生し、電池を大きく膨らませるといった問題がある。

## 【 0 0 1 5 】

特許文献5にかかる技術は、正極活物質とセパレータとの間に、遊離酸吸着層を設ける技術である。この技術によると、サイクル特性に優れた電池が得られるとされる。

## 【 0 0 1 6 】

しかし、この技術によっても、未だサイクル特性が十分ではない。

## 【 0 0 1 7 】

特許文献6にかかる技術は、正極と負極との間に、二分子膜を鋳型に形成した多層金属酸化物フィルムを設ける技術である。この技術によると、サイクル特性に優れた電池が得られるとされる。

30

## 【 0 0 1 8 】

しかし、この技術によっても、未だサイクル特性が十分ではない。

## 【 0 0 1 9 】

特許文献7にかかる技術は、ニッケル酸リチウムの表面の全面もしくは一部が炭酸リチウムで被覆されている正極活物質を用いる技術である。この技術によると、高温保存特性に優れた電池が得られるとされる。

## 【 0 0 2 0 】

しかし、この技術では、炭酸リチウムが分解して炭酸ガスを発生し、電池を大きく膨らませるといった問題がある。

40

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 2 1 】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであって、サイクル特性に優れ、且つ電池の膨張の少ない非水電解質二次電池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 】

## 【 0 0 2 2 】

上記課題を解決するための非水電解質二次電池にかかる本発明は、正極活物質を有する

50

正極と、負極活物質を有する負極と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、を備える非水電解質二次電池において、前記正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物 ( $Li_x Ni_{1-y} M_y O_z$ 、 $0.9 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 0.7$ 、 $1.9 < z < 2.1$ 、MはAl、Co、Mnの少なくとも一種を含む) からなり、前記リチウムニッケル複合酸化物表面に存在する炭酸リチウム量が、前記リチウムニッケル複合酸化物に対して、 $0.20$  質量%以下であり、前記正極表面に、無機酸化物と、炭酸リチウムと、を有する多孔質層が設けられ、前記多孔質層に含まれる前記炭酸リチウム量が、前記正極活物質に対して、 $0.5 \sim 1.0$  質量%であることを特徴とする。

## 【0023】

この構成によると、リチウムニッケル複合酸化物表面に存在する炭酸リチウム量が  $0.20$  質量%以下に規制されているため、炭酸リチウムの分解によって発生する炭酸ガスの量が小さくなる。このため、電池の膨張を抑制できる。

## 【0024】

また、正極表面に設けられた多孔質層が良好に非水電解質を保液するため、リチウムニッケル複合酸化物周囲の非水電解質量が多くなり、サイクル特性が向上する。

## 【0025】

また、多孔質層に含まれる炭酸リチウムが分解して炭酸ガスが発生し、この炭酸ガスが負極に移動する。この炭酸ガスが負極と反応して安定な被膜を形成し、この被膜によって負極と非水電解質との反応が抑制されるので、サイクル特性が向上する。

この多孔質層に含まれる炭酸リチウムから炭酸ガスを発生する反応は、リチウムニッケル複合酸化物表面に存在する炭酸リチウムから炭酸ガスを発生する反応よりも緩やかであるため、急激なガス発生が起こりにくい。また、負極に移行して負極と反応しやすいため、この炭酸ガスによって電池が膨らみにくい。よって、電池厚みの増大を招くことなく、サイクル特性に優れた電池が得られる。

前記多孔質層に含まれる前記炭酸リチウム量は、前記正極活物質に対して、 $0.5 \sim 1.0$  質量%としている。多孔質層に含まれる炭酸リチウム量が過少であると、炭酸リチウムの分解によって生じる炭酸ガスと負極との反応による被膜が粗となり、十分にサイクル特性を高めることができない。他方、多孔質層に含まれる炭酸リチウム量が過大であると、炭酸リチウムの分解によって生じる炭酸ガスの一部が負極と反応できず、電池を膨らませてしまう。よって、炭酸リチウムの含有量は、上記範囲内に規制する。

## 【0026】

ここで、リチウムニッケル複合酸化物表面とは、リチウムニッケル複合酸化物粒子表面を意味し、粒子相互間の隙間に存在しているものも、リチウムニッケル複合酸化物表面に含まれる。具体的には、HCL水溶液にリチウムニッケル複合酸化物を浸漬し、発生する炭酸ガス量により炭酸リチウム量を定量する。

## 【0029】

また、無機酸化物としては、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$  からなる群より選択される1種以上の化合物が好適である。

## 【0030】

負極表面に、炭酸ガスと負極との反応による良好な被膜を形成するためには、負極活物質として、人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料を用いることが好ましい。

## 【0031】

正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、を備える非水電解質二次電池の製造方法であって、前記正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物 ( $Li_x Ni_{1-y} M_y O_z$ 、 $0.9 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 0.7$ 、 $1.9 < z < 2.1$ 、MはAl、Co、Mnの少なくとも一種を含む) からなり、前記リチウムニッケル複合酸化物表面に存在する炭酸リチウム量が、前記リチウムニッケル複合酸化物に対して、 $0.20$  質量%以下であり、前記正極表面に、無機酸化物と、炭酸リチウムと、を有する多孔質層が設けられ、前記多孔質層に含まれる前記炭酸リチ

10

20

30

40

50

ウム量が、前記正極活物質に対して、0.5～10質量%であり、前記正極活物質としてのリチウムニッケル複合酸化物を水洗し、リチウムニッケル複合酸化物表面に存在する炭酸リチウム量を0.20質量%以下とする水洗工程を備えることを特徴とする。

【0032】

この構成によると、水洗によってリチウムニッケル複合酸化物表面に存在する炭酸リチウム量を0.20質量%以下とすることができるので、上記構成の電池を容易に実現できる。

【発明の効果】

【0033】

上記に説明したように、本発明によると、炭酸ガスの発生による電池の膨張を抑制し得た、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供できるという顕著な効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

本発明を実施するための最良の形態を、実施例を用いて詳細に説明する。なお、本発明は下記の形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

【0035】

(実施例1)

正極の作製

ニッケルと、コバルトと、アルミニウムと、を共沈させて、ニッケルコバルトアルミニウム水酸化物を得た。これに水酸化リチウムを添加し、700℃で焼成して、コバルト、アルミニウム含有リチウムニッケル複合酸化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )を得た。

【0036】

なお、上記リチウムニッケル複合酸化物に含まれる元素量は、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分析)により分析した。

【0037】

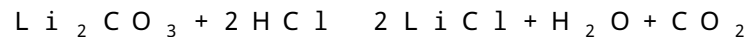
(水洗工程)

リチウムニッケル複合酸化物と、水と、を混合し、これらを水中で混練し、水を脱水除去して、リチウムニッケル複合酸化物を水洗し、その後乾燥させて、正極活物質となした。

【0038】

[炭酸リチウム量の測定]

この正極活物質を、バイアル瓶に採取し、0.05M(モル/リットル)のHCl水溶液を5ml注入し、混合した。しばらく静置した後、発生したガスを0.1ml採取し、ガスクロマトグラフにより測定した。この結果、炭酸リチウム量は、正極活物質に対して0.1質量%であった。なお、この反応は以下の式で表される。



【0039】

この正極活物質90質量部と、導電剤としての炭素粉末5質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)5質量部と、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)と、を混合して正極活物質スラリーとした。この正極活物質スラリーをアルミニウム製の正極集電体(厚み20μm)の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥して、正極集電体上に正極活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて圧延して、正極を作製した。

【0040】

多孔質層の形成

$\text{Al}_2\text{O}_3$ と、炭酸リチウムと、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と、を、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)を溶解した水に混合して、無機酸化物スラリーとなした。このとき、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と、炭酸リチウムと、CMC

10

20

30

40

50

と、PTFEと、の質量比を、85 : 10 : 3 : 2とした。このスラリーを、上記正極活物質層表面に塗布し、乾燥して、正極活物質層上に、厚み2.0 μmの多孔質層を形成した。

この多孔質層が設けられた正極を一定面積分割がし取り、上記と同様の方法で炭酸リチウム量を測定したところ、この多孔質層に含まれる炭酸リチウム量は、正極活物質に対して0.5質量%であった。

#### 【0041】

##### 負極の作製

負極活物質としての天然黒鉛95質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)5質量部と、N-メチルピロリドンとを混合して負極活物質スラリーとした。この負極活物質スラリーを銅製の負極集電体(厚み18 μm)の両面に塗布し、乾燥した。その後、圧縮ローラーを用いて圧延して、負極を作製した。

10

#### 【0042】

なお、黒鉛の電位はリチウム基準で0.1Vである。また、正極及び負極の活物質充填量は、設計基準となる正極活物質の電位(本実施例ではリチウム基準で4.3Vであり、電圧は4.2V)において、充電容量比(負極充電容量/正極充電容量)を1.1となるように調整した。

#### 【0043】

##### 電極体の作製

上記正極及び負極を、ポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータを介して巻回し、その後プレスすることにより、扁平電極体を作製した。

20

#### 【0044】

##### 非水電解質の調整

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3 : 7(25%)で混合し、電解質塩としてのLiPF<sub>6</sub>を1.0M(モル/リットル)となるように溶解して、非水電解質となした。

#### 【0045】

##### 電池の組み立て

樹脂層(ポリプロピレン)/接着剤層/アルミニウム合金層/接着剤層/樹脂層(ポリプロピレン)の5層構造から成るシート状のラミネート材を用意した。その後、このアルミラミネート材を折り返されてして底部を形成し、カップ状の電極体収納空間を形成した。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、上記扁平電極体と上記非水電解質とを、上記収納空間に挿入した。その後、外装体内部を減圧してセパレータ内部に非水電解質を含浸させ、外装体の開口部を封止して、高さ62mm、幅35mm、厚み3.6mmの実施例1に係る非水電解質二次電池を作製した。

30

#### 【0046】

##### (比較例1)

多孔質層を形成しなかったこと以外は、上記実施例1と同様にして、比較例1に係る非水電解質二次電池を作製した。

#### 【0047】

##### (比較例2)

水洗工程を制御し、正極活物質表面に存在する炭酸リチウム量を0.2質量%としたこと以外は、上記比較例1と同様にして、比較例2に係る非水電解質二次電池を作製した。

40

#### 【0048】

##### (比較例3)

水洗工程を行わず、正極活物質表面に存在する炭酸リチウム量を0.5質量%としたこと以外は、上記比較例1と同様にして、比較例3に係る非水電解質二次電池を作製した。

#### 【0049】

##### (比較例4)

リチウムニッケル複合酸化物の作製時のリチウム添加量を変更して、正極活物質表面に

50

存在する炭酸リチウム量を 0.6 質量%としたこと以外は、上記比較例 3 と同様にして、比較例 4 に係る非水電解質二次電池を作製した。

【0050】

(比較例 5)

リチウムニッケル複合酸化物の作製時のリチウム源の混合量を変更して、正極活物質表面に存在する炭酸リチウム量を 0.8 質量%としたこと以外は、上記比較例 3 と同様にして、比較例 5 に係る非水電解質二次電池を作製した。

【0051】

(比較例 6)

多孔質層に、炭酸リチウムを含ませなかったこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、比較例 6 に係る非水電解質二次電池を作製した。

【0052】

〔高温保存試験〕

上記各電池に対して、定電流 650 mA で電圧が 4.2 V となるまで充電し、その後定電圧 4.2 V で電流が 32 mA となるまで充電した(以上の作業は全て 25 条件で行った)。この充電状態の電池を 85 の恒温槽内で 3 時間保存し、保存前後の電池厚みを測定した。そして、電池の膨れ率を以下の式により算出した。

膨れ率(%) = 厚み増加量 ÷ 初期厚み × 100

【0053】

〔サイクル特性試験〕

上記各電池に対して、以下の条件で充放電を行い、以下の式によりサイクル特性を算出した。

充電条件：定電流 650 mA で電圧が 4.2 V まで、その後定電圧 4.2 V で電流が 32 mA まで、25

放電条件：定電流 650 mA で電圧が 2.75 V まで、25

サイクル特性(%) = 200 サイクル目放電容量 ÷ 1 サイクル目放電容量 × 100

【0054】

【表 1】

	洗浄工程	正極活物質表面 炭酸リチウム量 (質量%)	多孔質層 炭酸リチウム量 (質量%)	無機 酸化物	膨れ率 (%)	サイクル特性 (%)
比較例 1	有	0.1	-	-	11	50
比較例 2	有	0.2	-	-	24	55
比較例 3	無	0.5	-	-	123	79
比較例 4	無	0.6	-	-	216	90
比較例 5	無	0.8	-	-	220	88
比較例 6	有	0.1	0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	74
実施例 1	有	0.1	0.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	82

【0055】

上記表 1 から、正極活物質表面に存在する炭酸リチウムの量が多くなるに従い、膨れ率が増加し、且つサイクル特性が向上する傾向にあることがわかる(比較例 1 ~ 5 参照)。

【0056】

このことは、次のように考えられる。正極活物質表面に存在する炭酸リチウム量が多いほど、高温保存時に炭酸リチウムが分解して炭酸ガスを発生させ、電池を大きく膨らませる。この一方、充放電反応により徐々に炭酸リチウムが分解して炭酸ガスが発生し、この炭酸ガスが負極に移動して負極と反応し、負極表面に安定な被膜を形成する。これによりサイクル特性が向上する。

## 【 0 0 5 7 】

また、正極表面に炭酸リチウムを含まない多孔質層を形成した比較例 6 はサイクル特性が 7 4 % と、同質量の炭酸リチウムを含む比較例 1 の 5 0 % よりも優れていることがわかる。

## 【 0 0 5 8 】

このことは、次のように考えられる。多孔質層は、良好に非水電解質を保液し、正極活物質に非水電解質を供給するため、正極活物質周囲に存在する非水電界質量が増加する。このため、比較例 6 は、比較例 1 よりもサイクル特性が高くなる。

## 【 0 0 5 9 】

また、多孔質層に炭酸リチウムを含有させた実施例 1 は、サイクル特性が 8 2 % と、多孔質層に炭酸リチウムを含まない比較例 6 の 7 4 % よりも優れていることがわかる。

10

## 【 0 0 6 0 】

このことは、次のように考えられる。実施例 1 では、充放電反応に伴い、多孔質層に含まれる炭酸リチウムも分解して炭酸ガスが発生する。このため、発生する炭酸ガス量が比較例 6 よりも多くなる。このため、負極と炭酸ガスとの反応により形成される被膜も実施例 1 のほうが密となる。このため、実施例 1 のほうが比較例 6 よりもサイクル特性が向上する。

## 【 0 0 6 1 】

( 参考例 2 )

多孔質層に含まれる炭酸リチウム量を、正極活物質に対して 0 . 3 質量%としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、参考例 2 に係る非水電解質二次電池を作製した。

20

## 【 0 0 6 2 】

( 実施例 3 )

多孔質層に含まれる炭酸リチウム量を、正極活物質に対して 5 . 0 質量%としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 3 に係る非水電解質二次電池を作製した。

## 【 0 0 6 3 】

( 実施例 4 )

多孔質層に含まれる炭酸リチウム量を、正極活物質に対して 1 0 . 0 質量%としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 4 に係る非水電解質二次電池を作製した。

## 【 0 0 6 4 】

( 参考例 5 )

多孔質層に含まれる炭酸リチウム量を、正極活物質に対して 2 0 . 0 質量%としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、参考例 5 に係る非水電解質二次電池を作製した。

30

## 【 0 0 6 5 】

[ 電池特性試験 ]

上記実施例 1 , 3 , 4 , 参考例 2 , 5 , 比較例 6 にかかる電池に対して、上記高温保存特性試験、サイクル特性試験を行った。この結果を下記表 2 に示す。

## 【 0 0 6 6 】



【表 2】

	正極活物質表面 炭酸リチウム量 (質量%)	多孔質層 炭酸リチウム量 (質量%)	無機 酸化物	膨れ率 (%)	サイクル特性 (%)
比較例 6	0.1	0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	74
参考例 2	0.1	0.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	62
実施例 1	0.1	0.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	82
実施例 3	0.1	5.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	84
実施例 4	0.1	10.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57	72
参考例 5	0.1	20.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108	70

10

## 【0067】

上記表 2 から、多孔質層に存在する炭酸リチウムの量が多くなるに従い、膨れ率が増加する傾向にあることがわかる（比較例 6、実施例 1、3、4、参考例 2、5 参照）。

## 【0068】

このことは、多孔質層に存在する炭酸リチウム量が多いほど、高温保存時に炭酸リチウムが分解して炭酸ガスを発生させ、電池を大きく膨らませるためと考えられる。

20

## 【0069】

また、多孔質層に含まれる炭酸リチウム量が正極活物質に対して 5.0 質量% 以下の範囲では、多孔質層に存在する炭酸リチウム量が多いほど、サイクル特性が向上する傾向にあることがわかる（比較例 6、実施例 1、3、参考例 2 参照）。また、多孔質層に含まれる炭酸リチウム量が正極活物質に対して 5.0 質量% を超えると、サイクル特性が低下する傾向にあることがわかる（実施例 4、参考例 5 参照）。

## 【0070】

このことは、次のように考えられる。炭酸リチウムは、充放電反応によって分解して炭酸ガスが発生し、これが負極に移動して負極と反応し、負極表面に安定な被膜を形成する。これによりサイクル特性が向上する。しかしながら、炭酸リチウムの含有量が過大であると、多量の炭酸ガスが生じ、この炭酸ガスが正負極間にとどまり、正負極の対向状態を悪くさせて、サイクル特性を低下させる。よって、多孔質層に含有させる炭酸リチウム量は、正極活物質に対して 0.5 ~ 10 質量% とし、0.5 ~ 5.0 質量% であることがより好ましい。

30

## 【0071】

（実施例 6）

多孔質層に用いる無機酸化物を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に代えて MgO としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 6 に係る非水電解質二次電池を作製した。

## 【0072】

（実施例 7）

多孔質層に用いる無機酸化物を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に代えて ZrO<sub>2</sub> としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 7 に係る非水電解質二次電池を作製した。

40

## 【0073】

（実施例 8）

多孔質層に用いる無機酸化物を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に代えて TiO<sub>2</sub> としたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、実施例 8 に係る非水電解質二次電池を作製した。

## 【0074】

〔電池特性試験〕

上記実施例 1、6 ~ 8 にかかる電池に対して、上記高温保存特性試験、サイクル特性試

50

験を行った。この結果を下記表 3 に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 3】

	無機酸化物	膨れ率 (%)	サイクル特性 (%)
実施例 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	82
実施例 6	MgO	25	80
実施例 7	ZrO <sub>2</sub>	29	79
実施例 8	TiO <sub>2</sub>	20	78

10

【 0 0 7 6 】

上記表 3 から、無機酸化物として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> いずれを用いても良好な性能が得られることがわかる。

【 0 0 7 7 】

(追加事項)

上記実施例では、洗浄工程を、水を脱水することにより行ったが、これに代えて、リチウムニッケル複合酸化物を、流水洗浄してもよい。

20

【 0 0 7 8 】

また、多孔質層の厚みは、1.0 ~ 5.0 μm 程度であることが好ましい。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 9 】

以上に説明したように、本発明によると、高容量で高温保存特性に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。よって、産業上の利用可能性は大きい。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-298914(JP,A)  
特開平09-180703(JP,A)  
特開2005-093248(JP,A)  
特開2000-327339(JP,A)  
特開平08-236114(JP,A)  
特開2005-183179(JP,A)  
特開2006-196435(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62