

(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2012-181975

(P2012-181975A)

(43) 公開日 平成24年9月20日(2012.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	5 H O 5 O
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2011-43452 (P2011-43452)  
 (22) 出願日 平成23年3月1日 (2011.3.1)

(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 100078064  
 弁理士 三輪 鐵雄  
 (74) 代理人 100115901  
 弁理士 三輪 英樹  
 (72) 発明者 矢野 亮  
 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立  
 マクセル株式会社内  
 (72) 発明者 一條 稔  
 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立  
 マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高電圧に充電しても優れた充放電サイクル特性を発揮し得る非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および非水電解質を有する非水二次電池であって、前記正極は、正極活物質として、下記一般式(1)



[前記一般式(1)中、Mは、Ni、MnおよびLi以外の少なくとも1種の金属元素で、 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ である]で表される複合酸化物を含有しており、

前記複合酸化物の表面の一部または全部が、Fを含有する材料で被覆されており、Fを含有する材料で被覆された前記複合酸化物の表面におけるFとMnとの原子濃度比F/Mnが、 $0.20 \sim 1.0$ であることを特徴とする非水二次電池により、前記課題を解決する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極、負極および非水電解質を有する非水二次電池であって、  
前記正極は、正極活物質として、下記一般式(1)



[前記一般式(1)中、Mは、Ni、MnおよびLi以外の少なくとも1種の金属元素で、 $0.4 < x < 0.6$ 、 $0 < y < 0.1$ である]

で表される複合酸化物を含有しており、

前記複合酸化物の表面の一部または全部が、Fを含有する材料で被覆されており、

前記Fを含有する材料で被覆された前記複合酸化物の表面におけるFとMnとの原子濃度比F/Mnが、 $0.20 \sim 1.0$ であることを特徴とする非水二次電池。

10

## 【請求項 2】

前記一般式(1)で表され、Fを含有する材料で被覆された複合酸化物の表面において、F原子が、前記複合酸化物の金属原子と化学結合している請求項1に記載の非水二次電池。

## 【請求項 3】

前記一般式(1)で表される複合酸化物を、フッ素ガスを含む雰囲気中で加熱することにより、前記複合酸化物の表面を、Fを含有する材料で被覆した請求項1または2に記載の非水二次電池。

20

## 【請求項 4】

前記一般式(1)で表される複合酸化物を、フルオロアルキルラジカルを用いて表面処理することにより、前記複合酸化物の表面を、Fを含有する材料で被覆した請求項1または2に記載の非水二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高電圧に充電しても優れた充放電サイクル特性を発揮し得る非水二次電池に関するものである。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

近年、携帯電話、ノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型・軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応え得る高容量二次電池として、正極活物質にLiCoO<sub>2</sub>などの含リチウム複合酸化物を用い、負極活物質に炭素系材料などを用いた非水二次電池(リチウムイオン二次電池)が商品化されている。そして、非水二次電池の適用機器の更なる発達に伴って、例えば、非水二次電池の更なる高容量化・高エネルギー密度化が求められている。

## 【0003】

電池の高エネルギー密度化を図る手法の一つとして、高電位で作動できる正極活物質を用いることが考えられる。現在、終止電圧を高めたリチウムコバルト酸化物や、高電位作動タイプのスピネル型リチウムマンガン酸化物が検討されている。このうち、後者は、一般式LiNi<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Mn<sub>2-x-y</sub>O<sub>4</sub>(Mは、NiおよびMn以外の少なくとも1種の遷移金属元素で、 $0.4 < x < 0.6$ 、 $0 < y < 0.1$ )で表される含リチウム複合酸化物で、リチウム基準で4.5V以上の電位で作動し得ることが確認されている(特許文献1など)。

40

## 【0004】

しかし、一般式LiNi<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Mn<sub>2-x-y</sub>O<sub>4</sub>で表される前記の含リチウム複合酸化物を正極活物質に用いて電池を構成した場合、前記の通り、リチウム基準で4.5V以上の高電圧で充電して使用することになるため、正極活物質表面で非水電解液が酸化分解

50

反応を起こし、電池の充放電サイクル特性が劣化するという問題がある。

【0005】

また、このような問題を解決する技術として、例えば、 $LiNi_xM_yMn_{2-x-y}O_4$  の O の一部を F で置換する手法の提案もある（非特許文献 2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 9 - 147867 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 2】G. Du、Y. Nu Li、J. Yung、J. Wang、Mater. Res. Bull.、2008 年、第 43 巻、p. 3607

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、非特許文献 2 に記載の手法では、電池の充放電サイクル特性が改善されるものの、正極活物質内で F と結合した遷移金属が充放電に寄与し得なくなるため、電池の初期の充放電容量が低下するという問題がある。

【0009】

本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高電圧に充電しても優れた充放電サイクル特性を発揮し得る非水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】

【0010】

前記目的を達成し得た本発明の非水二次電池は、正極、負極および非水電解質を有する非水二次電池であって、前記正極は、正極活物質として、下記一般式（1）



[前記一般式（1）中、M は、Ni、Mn および Li 以外の少なくとも 1 種の金属元素で、 $0.4 < x < 0.6$ 、 $0 < y < 0.1$  である]

で表される複合酸化物を含有しており、前記複合酸化物の表面の一部または全部が、F を含有する材料で被覆されており、前記 F を含有する材料で被覆された前記複合酸化物の表面における F と Mn との原子濃度比 F / Mn が、 $0.20 \sim 1.0$  であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高電圧に充電しても優れた充放電サイクル特性を発揮し得る非水二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】実施例 3 の非水二次電池に使用した、F を含有する材料で被覆した  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、および比較例 1 の非水二次電池に使用した  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  の XPS スペクトル（F 1s）である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の非水二次電池に係る正極は、例えば、正極活物質、導電助剤および結着剤を含有する正極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものである。

【0014】

正極活物質には、前記一般式（1）で表される複合酸化物を使用する。かかる複合酸化物は、リチウム基準で 4.5 V 以上の電位で作動し得るため、この複合酸化物を使用することにより、リチウム基準で 4.5 V 以上の高電圧で充電可能な非水二次電池を構成することができる。そのため、非水二次電池の高エネルギー密度化を図ることが可能となる。

10

20

30

40

50

## 【0015】

前記一般式(1)で表される複合酸化物中では、Ni、Mn、およびM(Ni、MnおよびLi以外の少なくとも1種の金属元素)は正イオンとして、Oは負イオンとして存在し、それらがイオン結合によって結びついて、スピネル構造と呼ばれる酸化物結晶格子を形成している。このスピネル構造の骨格を維持するためには、Niの原子数、Mnの原子数およびMの原子数の合計と、Oの原子数との比が、2:4前後である必要がある。

## 【0016】

前記一般式(1)で表される複合酸化物において、Mnは、スピネル構造の骨格を維持するための、主な正イオンとして機能する。前記複合酸化物を表す前記一般式(1)において、Oの原子数4と釣り合うために、Mnの量は「 $2 - x - y$ 」である必要がある。

10

## 【0017】

前記複合酸化物において、Niは、スピネル構造の維持と共に、充放電の電圧の向上に寄与する成分である。前記複合酸化物を表す前記一般式(1)において、Niの量xを0.4以上とすることにより、リチウム基準で4.5V以上の高電圧でも機能できるようになる。ただし、前記複合酸化物におけるNiの量が多すぎると、充放電の容量が低下することから、前記複合酸化物を表す前記一般式(1)において、Niの量xは0.6以下とする。

## 【0018】

更に、前記一般式(1)で表される複合酸化物において、結晶格子中にNi、MnおよびLi以外の金属元素Mを少量含有させることで、結晶構造をより安定化させることが可能となる。この金属元素Mは、例えば、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Ti、Al、Mg、Ca、Baなどが好ましく、これらの中でも、Fe、Coが、複合酸化物の特性をより良好とすることができることから、より好ましい。

20

## 【0019】

前記一般式(1)で表される複合酸化物は、金属元素Mを含有していなくてもよいが、金属元素Mを含有させる場合には、前記複合酸化物を表す前記一般式(1)において、金属元素Mの量yは、0.6以下とする。

## 【0020】

本発明の非水二次電池に係る正極においては、前記一般式(1)で表される複合酸化物の表面の一部または全部を、Fを含有する材料で被覆して使用する。

30

## 【0021】

前記複合酸化物を含有する正極では、充電時には4.5V以上の高電圧になるため、複合酸化物表面において、非水電解液の酸化分解反応が起こる。その際に、複合酸化物の原子が触媒的な役割を果たし、非水電解液を構成する有機溶媒や電解質の酸化分解を促進していると考えられる。本発明の非水二次電池では、非水電解液と接触する前記複合酸化物の表面をFを含有する材料で被覆しているため、複合酸化物の原子と非水電解液との直接の接触が低減され、また、Fを含有する材料はそれ自身が酸化され難く堅牢な皮膜として存在するため、非水電解液の分解反応を効果的に抑制することができる。

## 【0022】

Fを含有する材料で表面を被覆した前記一般式(1)で表される複合酸化物では、その表面におけるFとMnとの原子濃度比F/Mnが、Fを含有する材料で被覆することによる前記の効果を良好にする観点から、0.20以上である。ただし、前記原子濃度比F/Mnが大きすぎると、前記複合酸化物中へのLiイオンの挿入や前記複合酸化物からのLiイオンの脱離に対する抵抗が大きくなって、電池特性が低下する虞がある。よって、前記原子濃度比F/Mnは、1.0以下である。

40

## 【0023】

なお、本明細書でいう、Fを含有する材料で表面を被覆した前記一般式(1)で表される複合酸化物の表面におけるFとMnとの原子濃度比F/Mnは、実施例に記載の方法により測定される値である。

## 【0024】

50

前記一般式(1)で表される複合酸化物は、Fを含有する材料によって、その表面の全部が被覆されていてもよく、その表面の一部のみが被覆されていてもよいが、前記原子濃度比  $F/Mn$  が前記の好適値を満足する範囲で、前記複合酸化物の表面のうち、Fを含有する材料で被覆されている領域を調整することが望ましい。

【0025】

前記一般式(1)で表され、Fを含有する材料で被覆された複合酸化物の表面において、F原子が、複合酸化物の金属原子と化学結合していることが好ましい。前記金属原子とF原子とが化学結合することで、Fが前記複合酸化物の表面に強固に固定されるため、電池の充放電を繰り返しても、複合酸化物と非水電解液との接触を妨げる効果がより良好に持続することから、非水電解液の分解を抑制して電池の充放電サイクル特性を高める効果がより向上する。

10

【0026】

また、本発明の非水二次電池では、Fは前記複合酸化物の表面近傍にのみ存在し、充放電反応を主に担う複合酸化物内部には殆ど存在しない。そのため、F原子と複合酸化物の金属原子とが金属結合することに伴う電池の充放電容量の低下は殆どない。

【0027】

前記複合酸化物の表面でF原子と金属原子とが結合していることは、後述する実施例に記載の方法により確認できる。

【0028】

前記一般式(1)で表される複合酸化物の表面の一部または全部を、Fを含有する材料で被覆する方法としては、例えば、下記(A)、(B)の方法が挙げられる。

20

【0029】

(A)前記一般式(1)で表される複合酸化物を、フッ素ガスを含む雰囲気中で加熱する。これによりフッ素ガス由来のFを含有する材料が、前記複合酸化物上に堆積して、その表面を被覆する。

【0030】

前記複合酸化物を加熱する雰囲気は、フッ素ガスのみを含んでいてもよく、フッ素ガスと他のガス(例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガスなど)とを含んでいてもよい。フッ素ガスと他のガスとを含む雰囲気中で前記複合酸化物を加熱する場合、フッ素ガスと他のガスとの合計100体積%中におけるフッ素ガスの比率を、5体積%以上とすることが好ましい。

30

【0031】

前記複合酸化物の加熱する際には、加熱温度を150~250とし、加熱時間を1~5時間とすることが好ましい。

【0032】

(A)の方法の具体的な実施手段については、特に制限はないが、例えば、真空排気可能な加熱反応炉に前記複合酸化物を入れ、真空排気した後の炉内にフッ素ガスまたはフッ素ガスと他のガスとの混合ガスを導入し、この状態で炉内の温度を上げて前記複合酸化物を加熱する手段が採用できる。

【0033】

(B)前記一般式(1)で表される複合酸化物と、Fを含む材料の元となるフッ化物とを混合攪拌しながら加熱する。すなわち、(B)の方法は、フッ化物を用いて前記複合酸化物を表面処理する方法であり、これにより、前記フッ化物または前記フッ化物由来のFを含有する材料を、前記複合酸化物の表面に付着させる。

40

【0034】

(B)の方法で使用するフッ化物としては、例えば、ヘキサフルオロプロペン三量体などが挙げられる。また、前記のフッ化物をフッ化するなどして生成したフルオロアルキルラジカル(例えば、ヘキサフルオロプロピレン三量体などをフッ素ガスでフッ化したパーフルオロアルキルラジカル)を用いてもよく、このようなフルオロアルキルラジカルを用いる場合には、前記ラジカルの反応性が高く、前記複合酸化物の内部の損傷が起き難いよ

50

うな比較的低い温度で処理できることから、より好ましい。

【0035】

(B)の方法を実施する際には、例えば、前記複合酸化物とフッ化物(フルオロアルキルラジカルを含む)とを、溶媒に溶解した状態で加熱することが好ましい。溶媒としては、例えば、フッ素系の有機溶媒[3M社製の「フロリナート(商品名)」など]などが挙げられる。また、この場合の加熱条件は、加熱温度を80~150とし、加熱時間を1~5時間とすることが好ましい。

【0036】

前記複合酸化物の表面において、F原子と前記複合酸化物中の金属原子とを結合させるには、例えば、この(B)の方法によって、前記複合酸化物の表面を、Fを含有する材料で被覆することが好ましい。

10

【0037】

本発明の非水二次電池に係る正極活物質には、前記一般式(1)で表される複合酸化物のみを使用してもよく、前記複合酸化物と、他の正極活物質とを併用してもよい。前記一般式(1)で表される複合酸化物と併用し得る他の正極活物質としては、例えば、 $LiCoO_2$ ;  $LiCoO_2$ のCoの一部を、Ti、Zr、Mg、Alなどの他の金属元素で置換した含リチウム複合酸化物;などが挙げられる。これらの他の正極活物質は、そのまま使用してもよく、前記一般式(1)で表される複合酸化物と同様に、その表面の一部または全部を、Fを含有する材料で被覆して使用してもよい。

【0038】

なお、正極活物質に、前記一般式(1)で表される複合酸化物と、他の正極活物質とを併用する場合には、前記一般式(1)で表される複合酸化物の、全正極活物質中における量を、例えば、50質量%以上とすることが好ましく、80質量%以上とすることがより好ましい。

20

【0039】

正極の導電助剤には、通常非水二次電池と同様に、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など)や、表面に非晶質炭素を生成させた炭素材料などの非晶質炭素材料;繊維状炭素(気相成長炭素繊維、ピッチを紡糸した後に炭化処理して得られる炭素繊維など);カーボンナノチューブ(各種の多層または単層のカーボンナノチューブ)などを用いることができる。正極の導電助剤には、前記例示のものを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0040】

正極の結着剤には、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂;ポリアクリル酸;スチレンブタジエンゴム;などを用いることができる。

【0041】

本発明の正極に係る正極合剤層においては、例えば、正極活物質が70~99質量%、導電助剤が1~20質量%、結着剤が1~30質量%であることが好ましい。また、正極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり、1~100 $\mu$ mであることが好ましい。

【0042】

正極の集電体には、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金からなる箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、網などを用い得るが、通常、厚みが10~30 $\mu$ mのアルミニウム箔が好適に用いられる。

40

【0043】

本発明の非水二次電池は、正極、負極および非水電解質を有しており、かつ正極が前記の正極であればよく、その他の構成および構造については、従来から知られている非水二次電池で採用されている構成および構造を適用することができる。

【0044】

負極には、負極活物質や結着剤などを含有する負極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものを使用することができる。

50

## 【0045】

負極活物質としては、Liイオンを挿入・脱離できるものであればよく、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素質材料が挙げられる。また、リチウムまたはリチウム含有化合物なども負極活物質として使用することができる。前記のリチウム含有化合物としては、例えば、錫酸化物、ケイ素酸化物、ニッケル-ケイ素系合金、マグネシウム-ケイ素系合金、タングステン酸化物、リチウム鉄複合酸化物などの他、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-インジウム、リチウム-ガリウム、リチウム-インジウム-ガリウムなどのリチウム合金が挙げられる。これら例示の負極活物質の中には、製造時にはリチウムを含んでいないものもあるが、充電時にはリチウムを含んだ状態になる。

10

## 【0046】

負極の製法については、特に制限はないが、例えば、前記負極活物質と、必要に応じて添加される導電助剤（正極の場合と同様のもの）や前記正極の場合と同様の結着剤とを混合して負極合剤とし、これを溶媒に分散させて負極合剤含有組成物（スラリー、ペーストなど）を調製し（結着剤はあらかじめ溶媒に溶解または分散させておいてから用いてもよい）、この負極合剤含有組成物を集電体の表面に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、必要に応じて圧縮成形する工程を経ることによって製造できる。また、負極活物質にリチウムやリチウム合金などを使用する場合には、これらの箔をそのまま負極に用いたり、これらの箔などを負極剤層として集電体の片面または両面に貼り付けたりして、負極を製造することができる。

20

## 【0047】

前記の負極合剤層を有する負極の場合、その負極合剤層においては、例えば、負極活物質が70～99質量%であり、高分子バインダーが1～30質量%であることが好ましい。また、導電助剤を使用する場合には、負極合剤層における導電助剤の量は、1～20質量%であることが好ましい。更に、負極剤層（負極合剤層を含む）の厚みは、集電体の片面あたり、1～100 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

## 【0048】

負極の集電体には、例えば、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはそれらの合金などからなる箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、網などを用い得るが、通常、厚みが5～30 $\mu\text{m}$ の銅箔が好適に用いられる。

30

## 【0049】

本発明の正極と前記の負極とは、例えば、セパレータを介在させつつ積層した積層電極体や、更にこれを渦巻状に巻回した巻回電極体の形で用いられる。

## 【0050】

セパレータとしては、強度が十分で且つ電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、厚さが10～50 $\mu\text{m}$ で開口率が30～70%の、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはエチレン-プロピレン共重合体を含む微多孔フィルムや不織布などが好ましい。

## 【0051】

本発明の非水二次電池において用いる非水電解質には、通常、非水系の液状電解質（以下、これを「電解液」という）が用いられる。そして、その電解液としては有機溶媒にリチウム塩などの電解質塩を溶解させたものが用いられる。その有機溶媒としては、特に限定されることはないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネートなどの鎖状エステル；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、ピニレンカーボネートなどの誘電率の高い環状エステル；鎖状エステルと環状エステルとの混合溶媒；などが挙げられ、特に鎖状エステルを主溶媒とした環状エステルとの混合溶媒が適している。

40

## 【0052】

電解液の調製にあたって上記有機溶媒に溶解させる電解質塩としては、例えば、LiP

50

$F_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $Li_2C_2F_4(SO_3)_2$ 、 $LiC_nF_{2n+1}SO_3$  ( $n \geq 2$ )、 $LiN(RfSO_2)(Rf'SO_2)$ 、 $LiC(RfSO_2)_3$ 、 $LiN(RfOSO_2)_2$  [ここで  $Rf$ 、 $Rf'$  はフルオロアルキル基]などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。電解液中における電解質塩の濃度は、特に限定されることはないが、 $0.3 \text{ mol/l}$ 以上であることが好ましく、 $0.4 \text{ mol/l}$ 以上であることがより好ましく、また、 $1.7 \text{ mol/l}$ 以下であることが好ましく、 $1.5 \text{ mol/l}$ 以下であることがより好ましい。

#### 【0053】

本発明の電池において、非水電解質としては、前記電解液以外にも、前記電解液をポリマーなどからなるゲル化剤でゲル化したゲル状の電解質や、固体状の電解質も用いることができる。そのような固体状電解質としては、無機系電解質のほか、有機系電解質なども用いることができる。

10

#### 【0054】

また、本発明の電池の形態としては、スチール缶やアルミニウム缶などを外装缶として使用した筒形(角筒形や円筒形など)などが挙げられる。また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池とすることもできる。

#### 【0055】

本発明の非水二次電池は、高電圧充電を行っても優れた充放電サイクル特性を発揮し得る。本発明の電池は、このような特性を生かして、電子機器(特に携帯電話やノートパソコンなどのポータブル電子機器)、電源システム、乗り物(電気自動車、電動自転車など)などの各種機器の電源用途などに、好ましく用いることができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0056】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

#### 【0057】

##### 実施例 1

##### <正極の作製>

正極活物質である  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (平均粒径  $5 \mu\text{m}$ ) を加熱反応炉に入れ、真空排気した後の炉内にアルゴンガスで希釈したフッ素ガス(全ガス中のフッ素ガス濃度が20体積%)を  $5 \text{ ml/min}$  の流量で導入し、常圧に保ったまま、炉内を  $200^\circ\text{C}$  として2時間加熱した。これにより、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  の表面を、フッ素ガス由来の材料(Fを含有する材料)で被覆した。

30

#### 【0058】

前記のFを含有する材料で被覆した  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  : 80質量部と、導電助剤(アセチレンブラック) : 15質量部と、PVDF(結着剤) : 5質量部とを混合して正極合剤とし、これをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて、正極合剤含有ペーストを調製した。この正極合剤含有ペーストを、厚みが  $15 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔からなる集電体の片面に塗布し、 $85^\circ\text{C}$  で乾燥して正極合剤層を形成した。正極合剤層形成後のシート状物を  $10 \text{ cm}$  幅の正方形に裁断し、ロールプレス機を用いて、 $100 \text{ kgf}$  の線圧で圧縮した。圧縮後のシート状物を  $120^\circ\text{C}$  で乾燥して正極合剤層中の残存溶媒を蒸発させて、シート状正極を得た。このシート状正極を、 $13 \text{ mm}$  の円形に打ち抜いて、試験電池用の正極とした。得られた正極は、正極合剤層の厚みが  $35 \mu\text{m}$  であった。

40

#### 【0059】

##### <電池の組み立て>

電池の組み立てはアルゴングローブボックス内で行った。負極には、Li箔を  $14 \text{ mm}$  の円形に打ち抜いたLi金属極を用いた。セパレータには、多孔性のポリエチレンフィルムを用いた。電池の外装体には、宝泉株式会社製「HSフラットセル」を用い、正極、

50

セパレータ、負極の順に積み重ねた積層体を外装体内に収容した後に、電解液を200 μl 注入した。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1 : 3の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1.5 mol/lの濃度で溶解させた溶液を用いた。電解液の注入後に外装体を封止して、非水二次電池を得た。

【0060】

実施例2

アルゴンガスで希釈したフッ素ガスを導入した加熱反応炉内でのLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>の加熱時間を20分に変更した以外は、実施例1と同様にしてLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>の表面を、フッ素ガス由来の材料(Fを含有する材料)で被覆した。

【0061】

そして、前記のFを含有する材料で被覆したLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>を正極活物質に使用した以外は、実施例1と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

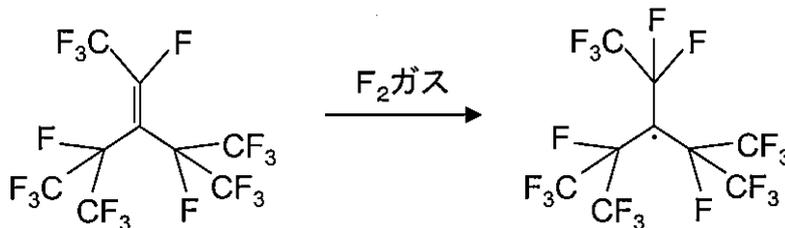
【0062】

実施例3

市販のヘキサフルオロプロペン三量体を、下記反応式に従って室温でフッ化して、パーフルオロアルキルラジカルを合成した。このパーフルオロアルキルラジカルは不対電子が分子中心に位置するため、化学的に安定であり、この時点では反応性に乏しい。

【0063】

【化1】



10

20

30

【0064】

次に、前記パーフルオロアルキルラジカルを、フッ素系有機溶媒[3社製「フロリナー ト FC-3283(商品名)」]に0.5 mol/lの濃度で溶解させた。この溶液50 mlと、実施例1で使用したものと同一LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>の粉体(平均粒径5 μm)2 gとをアンプルに入れ、熔封した後に、100 °Cで3時間、攪拌しながら加熱した。

40

【0065】

この処理によって、前記パーフルオロアルキルラジカルは開裂を起こしてトリフルオロメチルラジカルを放出する。このトリフルオロメチルラジカルは化学的に活性であり、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>と反応して、その表面にトリフルオロメチルラジカル由来のFを含有する材料が堆積するため、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>の表面がFを含有する材料で被覆される。その際、F原子が強い電子吸引力を有し負イオンになりやすい性質を持つことから、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>粉体表面の金属イオンと結合していたOと置換して、F-金属原子の結合を形成する。

【0066】

そして、前記のFを含有する材料で被覆したLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>を正極活物

50

質に使用した以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

【0067】

比較例 1

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  を、その表面を F を含有する材料で被覆せずに正極活物質に使用した以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

【0068】

比較例 2

アルゴンガスで希釈したフッ素ガスを導入した加熱反応炉内での  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の加熱時間を 10 分に変更した以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の表面を、フッ素ガス由来の材料 (F を含有する材料) で被覆した。

10

【0069】

そして、前記の F を含有する材料で被覆した  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  を正極活物質に使用した以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

【0070】

比較例 3

アルゴンガスで希釈したフッ素ガスを導入した加熱反応炉内での  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の加熱時間を 5 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の表面を、フッ素ガス由来の材料 (F を含有する材料) で被覆した。

20

【0071】

そして、前記の F を含有する材料で被覆した  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  を正極活物質に使用した以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水二次電池を作製した。

【0072】

実施例 1 ~ 3 および比較例 2、3 の非水二次電池に使用した、F を含有する材料で被覆した  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、および比較例 1 の電池に使用した  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の表面組成および化学結合状態を以下の方法によって分析し、また、実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 の非水二次電池の充放電特性を、以下の方法によって評価した。

30

【0073】

< 表面組成および化学結合状態の分析 >

実施例 1 ~ 3 および比較例 2、3 の非水二次電池に使用した、F を含有する材料で被覆した  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、および比較例 1 の非水二次電池に使用した  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の表面組成と化学結合状態とを、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて分析した。

【0074】

XPS 分析には、X 線光電子分光分析装置 (アルバック・ファイ社製「ESCA5500MC」) を用い、各試料粉体を真空用カーボン両面テープによって試料台に接着固定して分析した。分析アパーチャー径は  $800\ \mu\text{m}$ 、X 線源は AlK 400W (15kV)、光電子取出角は 45 度とした。この分析条件で検出された Mn および F のスペクトル強度から、原子濃度比 F/Mn を算出した。また、F 1s の XPS スペクトル形状から、F 原子の化学結合状態を解析した。

40

【0075】

< 充放電特性評価 >

実施例および比較例の非水二次電池の初期の充放電特性を評価した。23 環境下で、各電池の電池電圧が 4.9V になるまで 0.1C の定電流で充電し、その後、0.1C の定電流で電池電圧が 3.0V になるまで放電した。この一連の操作を 1 サイクルとして繰り返し、3 サイクルまでの充放電特性を測定し、3 サイクル目の充放電特性を初期充放電

50

特性とした。

【0076】

次に、実施例および比較例の非水二次電池の充放電サイクル特性を評価した。充放電サイクル特性は室温下よりも厳しい環境で加速して評価するために、60℃の高温下で評価を行った。60℃に保った恒温室内に設置した各電池について、電池電圧が4.9Vになるまで0.1Cの定電流で充電し、その後、0.1Cの定電流で電池電圧が3.0Vになるまで放電した。この一連の操作を1サイクルとして繰り返し、30サイクルまでの充放電特性を評価した。そして、30サイクル目の放電容量（正極活物質1gあたりの容量）と初期放電容量（正極活物質1gあたりの容量）とから、放電容量維持率 $[ = 100 \times ( 60 \text{℃} \cdot 30 \text{サイクル目の放電容量} ) / ( 23 \text{℃} \cdot 3 \text{サイクル目の放電容量} ) ]$ を算出した。

10

【0077】

前記の各結果を表1に示す。

【0078】

【表1】

	F/Mn比	初期放電容量		充放電サイクル特性 放電容量維持率 (%)
		測定値 (mAh/g)	理論比 (%)	
実施例1	0.90	135	91.2	92.0
実施例2	0.24	133	89.9	87.4
実施例3	0.80	134	90.5	91.3
比較例1	0	132	89.2	65.9
比較例2	0.17	130	87.8	74.8
比較例3	1.09	115	77.7	91.2

20

30

【0079】

なお、表1における「F/Mn比」は、実施例1～3および比較例2、3では、これらの非水二次電池に使用した、Fを含有する材料で被覆した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の表面における原子濃度比F/Mnであり、比較例1では、この非水二次電池に使用した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の表面における原子濃度比F/Mnである。

【0080】

表1に示す通り、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の表面をFを含有する材料で被覆し、かつ原子濃度比F/Mnを適正な値としたものを正極活物質とした実施例1～3の非水二次電池は、初期放電容量が133～135mAh/gである。この値は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の理論放電容量(148mAh/g)に対して、89.9～91.2%に相当する。よって、実施例1～3の電池は、理論限界に近い高い容量を有しているといえる。また、実施例1～3の電池は、60℃、30サイクル後の放電容量維持率が87.4～92.0%と高く、良好な充放電サイクル特性を有している。

40

【0081】

これに対し、表面を被覆していない $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を正極活物質とした比較例1の電池、および原子濃度比F/Mnが小さすぎるものを正極活物質とした比較例2の電池は、初期放電容量は132mAh/g、130mAh/gと比較的高いが、放電容量維持率は65.9%、74.8%と低く、充放電サイクル特性が劣っている。また、

50

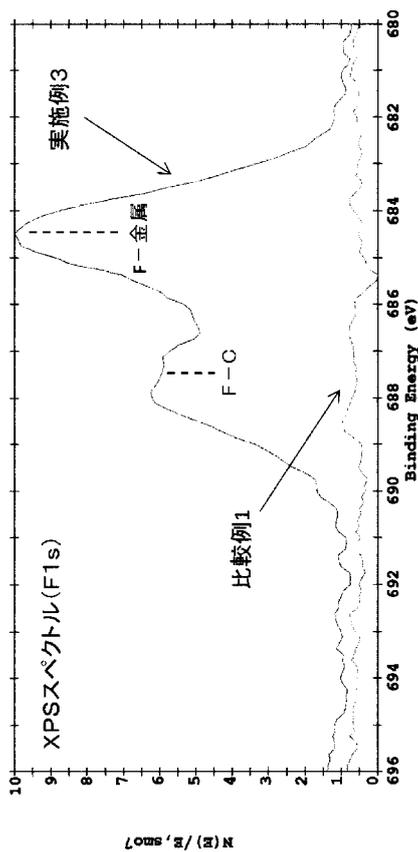
原子濃度比  $F / Mn$  が大きすぎるものを正極活物質とした比較例 3 の電池は、初期放電容量が  $115 \text{ mAh/g}$  と低い。

【 0082 】

図 1 に、実施例 3 の非水二次電池に使用した  $F$  を含有する材料で被覆した  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、および比較例 1 の非水二次電池に使用した  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  の XPS スペクトル ( $F 1s$ ) を示している。実施例 3 に係る XPS スペクトルからは、 $687.5 \text{ eV}$  付近の  $F-C$  結合由来のピーク以外に、 $684.5 \text{ eV}$  付近の  $F$ -金属結合に由来する強いピークが観察される。よって、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  表面に存在する  $F$  のうちのかなりの割合が、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  の金属原子と結合していることが分かる。

10

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 児島 克典

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 喜多 房次

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 BA16 BA17 CA09 CB02 CB07 CB08 CB09 CB11  
CB12 EA10 EA24 FA17 FA18 GA02 GA21 GA22 GA27 HA02