

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5077131号  
(P5077131)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.	F I		
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	
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02	1 O 2	
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16	P	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 2/16	L	
請求項の数 20 (全 45 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2008-201306 (P2008-201306)	(73) 特許権者	000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日	平成20年8月4日(2008.8.4)	(74) 代理人	100082762 弁理士 杉浦 正知
(65) 公開番号	特開2009-54583 (P2009-54583A)	(72) 発明者	森田 耕詩 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(43) 公開日	平成21年3月12日(2009.3.12)	(72) 発明者	藤木 聡 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
審査請求日	平成21年10月13日(2009.10.13)	(72) 発明者	中井 秀樹 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-202253 (P2007-202253)		
(32) 優先日	平成19年8月2日(2007.8.2)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 正極活物質、並びにそれを用いた正極、および非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムと、1または複数の遷移金属とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、  
上記複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられる被覆層と、を備え、  
上記被覆層は、上記複合酸化物粒子を構成する主要遷移金属とは異なり、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)およびアルミニウム(Al)から選ばれる少なくとも1種の元素Mと、

リン(P)、ケイ素(Si)、およびゲルマニウム(Ge)から選ばれる少なくとも1つの元素Xと

を含み、

上記元素Xが、リチウムと安定な化合物を形成する形態で存在し、

上記元素Mが、上記複合酸化物粒子表面において、上記元素Xに比してより均一に分布すると共に、上記元素Xが、上記複合酸化物粒子表面を完全に被覆してしまわないように分布する正極活物質。

【請求項2】

上記元素Mが、上記複合酸化物粒子表面において、ほぼ均一に分布する請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】

上記被覆層は、上記元素Mを第1の元素として含み、第2の元素として上記複合酸化物粒子を構成する主要遷移金属とは異なり、2族~13族から選ばれる少なくとも1種の元

素M 2をさらに含み、

上記元素Mと上記元素M 2とは異なり、

上記元素M 2が、上記複合酸化物粒子表面において、上記元素Mの分布の均一性および上記Xの分布の均一性と異なる均一性で分布する

請求項1記載の正極活物質。

【請求項4】

上記元素M 2は、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)および鉄(Fe)のうち少なくとも1種である

請求項3記載の正極活物質。

【請求項5】

上記元素Xの少なくとも一部は、 $M'_a X_b O_c$ で表される化合物の形態で存在する

請求項1記載の正極活物質。

【請求項6】

上記元素Mと、上記 $M'_a X_b O_c$ で表される化合物を構成する元素M'とは、異なる元素である

請求項5記載の正極活物質。

【請求項7】

上記 $M'_a X_b O_c$ で表される化合物が結晶性である

請求項5記載の正極活物質。

【請求項8】

上記 $M'_a X_b O_c$ で表される化合物が、少なくとも $Li_3PO_4$ を含む

請求項5記載の正極活物質。

【請求項9】

上記複合酸化物粒子が、層状岩塩構造を有する

請求項1記載の正極活物質。

【請求項10】

上記複合酸化物粒子を構成する上記主要遷移元素は、コバルト(Co)である

請求項1記載の正極活物質。

【請求項11】

上記複合酸化物粒子および上記被覆層を備える正極活物質において、該正極活物質全体に含まれる上記元素Mと上記元素Xとの元素組成は、 $0 < (M + X) / (Co + M + X) < 0.25$ の関係を満たす

請求項10記載の正極活物質。

【請求項12】

上記複合酸化物粒子は、少なくともコバルト(Co)を含み、

上記複合酸化物粒子および上記被覆層を備える正極活物質表面の元素組成が、 $Co / (Co + M + X) < 0.7$ である

請求項1記載の正極活物質。

【請求項13】

上記被覆層に含まれる上記元素Mとして、少なくともマンガン(Mn)を含み、

上記複合酸化物粒子および上記被覆層を備える正極活物質において、複合酸化物粒子に含まれるマンガン(Mn)と、上記被覆層に含まれる上記元素Mとの元素組成は、 $0 < (Mn + M) / (Co + Mn + M) < 0.1$ の関係を満たす

請求項10記載の正極活物質。

【請求項14】

導電性基材と、

上記導電性基材上に設けられ、少なくとも正極活物質を含む正極活物質層と、を備え、上記正極活物質は、

リチウムと、1または複数の遷移金属とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、

上記複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられる被覆層と、を備え、

10

20

30

40

50

上記被覆層は、上記複合酸化物粒子を構成する主要遷移金属とは異なり、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）およびアルミニウム（Al）から選ばれる少なくとも1種の元素Mと、

リン（P）、ケイ素（Si）、およびゲルマニウム（Ge）から選ばれる少なくとも1つの元素Xとを含み、

上記元素Xが、リチウムと安定な化合物を形成する形態で存在し、

上記元素Mが、上記複合酸化物粒子表面において、上記元素Xに比してより均一に分布すると共に、上記元素Xが、上記複合酸化物粒子表面を完全に被覆してしまわないように分布する正極。

【請求項15】

正極活物質を有する正極と、負極と、セパレータと、電解質と、を備え、

上記正極活物質は、

リチウムと、1または複数の遷移金属とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、

上記複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられる被覆層と、を備え、

上記被覆層は、上記複合酸化物粒子を構成する主要遷移金属とは異なり、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）およびアルミニウム（Al）から選ばれる少なくとも1種の元素Mと、

リン（P）、ケイ素（Si）、およびゲルマニウム（Ge）から選ばれる少なくとも1つの元素Xとを含み、

上記元素Xが、リチウムと安定な化合物を形成する形態で存在し、

上記元素Mが、上記複合酸化物粒子表面において、上記元素Xに比してより均一に分布すると共に、上記元素Xが、上記複合酸化物粒子表面を完全に被覆してしまわないように分布する非水電解質二次電池。

【請求項16】

上記正極活物質の表面および/または上記正極の表面に硫黄（S）が存在する請求項15記載の非水電解質二次電池。

【請求項17】

前記硫黄（S）の2pスペクトルが165 eV以上170 eVである請求項16記載の非水電解質二次電池。

【請求項18】

上記セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、それらの共重合体、あるいはこれらを組み合わせたポレオレフィンから選ばれる少なくとも1種を含む微多孔膜によって形成される基材層と、

上記基材層の少なくとも一方の主面上に設けられる樹脂層とを有する請求項15記載の非水電解質二次電池。

【請求項19】

上記樹脂層の少なくとも一部は、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）から選ばれる少なくとも1種を含む

請求項18記載の非水電解質二次電池。

【請求項20】

上限充電電圧が4.25 V以上4.80 V以下で、下限放電電圧が2.00 V以上3.30 V以下である

請求項15記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、正極活物質、並びにそれを用いた正極、および非水電解質二次電池に関し、例えば、リチウム（Li）と遷移金属とを含む複合酸化物を含有する非水電解質二次電池用正極活物質、並びにそれを用いた正極および非水電解質二次電池に関する。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、携帯電子機器の技術がめざましく発達し、携帯電話やノートブックコンピュータなどの電子機器は高度情報化社会を支える基盤技術と認知され始めた。また、これらの電子機器の高機能化に関する研究開発が精力的に進められており、これらの電子機器の消費電力も比例して増加の一途を辿っている。その反面、これらの電子機器は、長時間の駆動が求められており、駆動電源である二次電池の高エネルギー密度化が必然的に望まれてきた。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。

## 【0003】

電子機器に内蔵される電池の占有体積や質量などの観点より、電池のエネルギー密度は高いほど望ましい。現在では、リチウムイオン二次電池が、他の電池系に比較して高電圧で優れたエネルギー密度を有することから、殆どの機器に内蔵されるに至っている。

10

## 【0004】

通常、リチウムイオン二次電池では、正極にはコバルト酸リチウム、負極には炭素材料が使用されており、作動電圧が4.2Vから2.5Vの範囲で用いられている。単電池において、端子電圧を4.2Vまで上げられるのは、非水電解質材料やセパレータなどの優れた電気化学的安定性によるところが大きい。

## 【0005】

このようなりチウムイオン二次電池のさらなる高性能化、用途拡大を目的として多くの検討が進められている。その一つとして、例えば、充電電圧を高めるなどの方法で、コバルト酸リチウムをはじめとする正極活物質のエネルギー密度を高め、リチウムイオン二次電池の高容量化を図ることが検討されている。

20

## 【0006】

しかしながら、高容量で充放電を繰り返した場合、容量劣化を起し、電池寿命が短くなってしまふという問題がある。また、高温環境下で使用した場合、電池内部にてガスが発生し、漏液や電池変形などの問題が生じる。そこで、従来より、正極活物質に $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ などを少量混合して用いることや、他材料を表面被覆することにより、正極活物質の改質を行う方法が行われている。

## 【0007】

例えば下記特許文献1には、正極電極の表面に金属酸化物を被覆することにより、サイクル特性を改善する方法が記載されている。また、下記特許文献2には、正極活物質の表面に金属酸化物を被覆することにより、熱的安定性を高める方法が記載されている。

30

## 【0008】

【特許文献1】特許第3172388号公報

## 【0009】

【特許文献2】特許第3691279号公報

## 【0010】

また、正極活物質の表面被覆において、その被覆形態によるサイクル特性改善や熱的安定性向上の効果についても検討されている。例えば下記特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7、および特許文献8には、リチウム遷移金属複合酸化物を均一に被覆する方法が記載されている。また、下記特許文献9には、金属酸化物層の上に金属酸化物の塊が付着された正極活物質が記載されている。

40

## 【0011】

【特許文献3】特開平7-235292号公報

## 【0012】

【特許文献4】特開2000-149950号公報

## 【0013】

【特許文献5】特開2000-156227号公報

## 【0014】

【特許文献6】特開2000-164214号公報

50

【 0 0 1 5 】

【特許文献 7】特開 2 0 0 0 - 1 9 5 5 1 7 号公報

【 0 0 1 6 】

【特許文献 8】特開 2 0 0 2 - 2 3 1 2 2 7 号公報

【 0 0 1 7 】

【特許文献 9】特開 2 0 0 1 - 2 5 6 9 7 9 号公報

【 0 0 1 8 】

また、表面被覆に用いられる元素についても検討され、例えば下記特許文献 1 0 には、コアとなるリチウム化合物表面に 2 つ以上のコーティング元素を含む 1 つ以上の表面処理層を形成した正極活物質が記載されている。

10

【 0 0 1 9 】

【特許文献 1 0】特開 2 0 0 2 - 1 6 4 0 5 3 号公報

【 0 0 2 0 】

下記特許文献 1 1 には、 $MXO_k$  で表される化合物を含む表面処理層を粒子表面に配する事により、熱的安定性を改善する方法が開示されている。また、下記特許文献 1 2 には、 $M_1P_mO_n$  で表される表面層を形成する方法が開示されている。

【 0 0 2 1 】

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 3 - 7 2 9 9 号公報

【 0 0 2 2 】

【特許文献 1 2】特開 2 0 0 6 - 1 2 7 9 3 2 号公報

20

【 0 0 2 3 】

下記特許文献 1 3 には、リン ( P ) を添加した正極を用いる方法が開示されており、下記特許文献 1 4 には、粒子表面がリン ( P ) で被覆された材料が開示されている。また、下記特許文献 1 5 には、ホウ素 ( B )、リン ( P ) または窒素 ( N ) を含有する層を形成する方法が開示されている。

【 0 0 2 4 】

【特許文献 1 3】特開平 0 5 - 3 6 4 1 1 号公報

【 0 0 2 5 】

【特許文献 1 4】特許第 3 0 5 4 8 2 9 号公報

【 0 0 2 6 】

【特許文献 1 5】特許第 3 1 9 2 8 5 5 号公報

30

【 0 0 2 7 】

また、下記特許文献 1 6、下記特許文献 1 7 および下記特許文献 1 8 には、リン酸塩化合物などを正極中に含有させる方法が開示されている。

【 0 0 2 8 】

【特許文献 1 6】特開平 1 0 - 1 5 4 5 3 2 号公報

【 0 0 2 9 】

【特許文献 1 7】特開平 1 0 - 2 4 1 6 8 1 号公報

【 0 0 3 0 】

【特許文献 1 8】特開平 1 1 - 2 0 4 1 4 5 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 3 1 】

しかしながら、上述の特許文献 1 および特許文献 2 において開示されている被覆元素、被覆方法、被覆形態では、リチウムイオンの拡散を阻害するため、実用領域の充放電電流値では十分な容量が得られないという欠点がある。

【 0 0 3 2 】

上述の特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5、特許文献 6、特許文献 7、および特許文献 8 で開示された方法によると、高い容量を維持できるものの、高度にサイクル特性を向上させ、さらにガス発生を抑制させるには不十分である。また、特許文献 9 で開示された

50

方法により金属酸化物層の上に金属酸化物の塊が付着された構造の正極活物質を作製したところ、十分な充放電効率が得られず、容量が大きく低下する結果となった。

【0033】

上述の特許文献10では、コアとなるリチウム化合物の粒子表面における分布については規定されておらず、その効果は熱的安定性の向上に限られたものである。

【0034】

上述の特許文献11は、 $MXO_k$ で表される化合物を粒子表面に均一に被覆、拡散することにより熱的安定性を改善するものであるが、この手法では、均一に存在する $MXO_k$ 層がリチウムイオンの挿入脱離を阻害し、十分な充放電特性を得られない。同様に、上述の特許文献12においても、粒子表面に均一な表面層が形成されてしまい、十分な特性を得られない。

10

【0035】

上述の特許文献13、特許文献14、特許文献15は、正極活物質にリンを添加または被覆することによりサイクル特性を向上させるものであるが、リチウムに対して不活性な軽元素のみを用いるこれらの技術では、十分な可逆容量を得られない。

【0036】

上述の特許文献16は、過充電時の安全性に関する技術であり、また、実際に正極中にリン酸塩化合物などを単純に混合するだけでは十分な効果を得られない。同様に、上述の特許文献17および特許文献18でも、正極中にリン酸塩化合物などを単純に混合するゆえ、効果は不十分である。

20

【0037】

このように、正極活物質を改質することにより、サイクル特性あるいは熱的安定性をある程度改善することはできるが、その一方で電池容量が低下しやすくなる。また、上述の方法により得られる電池特性の改善の程度は十分なものではなく、また、高温環境下で生じる電池内部でのガス発生抑制について、さらなる改善が要望されている。

【0038】

したがって、この発明の目的は、高容量で充放電サイクル特性に優れ、さらにガス発生を抑制することができる正極活物質、並びにそれを用いた正極および非水電解質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】

30

【0039】

上述の課題を解決するために、第1の発明は、  
 リチウムと、1または複数の遷移金属とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、  
 複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられる被覆層と、を備え、  
 被覆層は、複合酸化物粒子を構成する主要遷移金属とは異なり、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)およびアルミニウム(Al)から選ばれる少なくとも1種の元素Mと、  
 リン(P)、ケイ素(Si)、およびゲルマニウム(Ge)から選ばれる少なくとも1つの元素Xとを含み、  
 元素Xが、リチウムと安定な化合物を形成する形態で存在し、  
 元素Mが、複合酸化物粒子表面において、元素Xに比してより均一に分布すると共に、  
 元素Xが、複合酸化物粒子表面を完全に被覆してしまわないように分布する正極活物質である。

40

【0040】

第2の発明は、  
 導電性基材と、  
 導電性基材上に設けられ、少なくとも正極活物質を含む正極活物質層と、を備え、  
 正極活物質は、  
 リチウムと、1または複数の遷移金属とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、  
 複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられる被覆層と、を備え、

50

被覆層は、複合酸化物粒子を構成する主要遷移金属とは異なり、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）およびアルミニウム（Al）から選ばれる少なくとも1種の元素Mと

リン（P）、ケイ素（Si）、およびゲルマニウム（Ge）から選ばれる少なくとも1つの元素Xとを含み、

元素Xが、リチウムと安定な化合物を形成する形態で存在し、

元素Mが、複合酸化物粒子表面において、元素Xに比してより均一に分布すると共に、元素Xが、複合酸化物粒子表面を完全に被覆してしまわないように分布する正極である。

#### 【0041】

第3の発明は、

正極活物質を有する正極と、負極と、セパレータと、電解質と、を備え、

正極活物質は、

リチウムと、1または複数の遷移金属とを少なくとも含む複合酸化物粒子と、

複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられる被覆層と、を備え、

被覆層は、複合酸化物粒子を構成する主要遷移金属とは異なり、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）およびアルミニウム（Al）から選ばれる少なくとも1種の元素Mと

リン（P）、ケイ素（Si）、およびゲルマニウム（Ge）から選ばれる少なくとも1つの元素Xとを含み、

元素Xが、リチウムと安定な化合物を形成する形態で存在し、

元素Mが、複合酸化物粒子表面において、元素Xに比してより均一に分布すると共に、元素Xが、複合酸化物粒子表面を完全に被覆してしまわないように分布する非水電解質二次電池である。

#### 【0042】

この発明では、複合酸化物粒子の少なくとも一部に、複合酸化物粒子を実質的に構成する主要遷移金属とは異なり、2族～13族から選ばれる少なくとも1種の元素Mと、リン（P）、ケイ素（Si）、およびゲルマニウム（Ge）から選ばれる少なくとも1つの元素Xとを含む被覆層を備え、被覆層における元素Mと元素Xとは異なる分布を呈するので、高充電電圧性とそれに伴う高エネルギー密度性を実現でき、高充電電圧下においても良好な充放電サイクル特性を有すると共に、高温環境下でも電池内部のガス発生を抑制することができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0043】

この発明によれば、高容量で充放電サイクル特性に優れ、さらに電池内部におけるガス発生が少ない二次電池を実現することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0044】

以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

#### 【0045】

(1) 第1の実施形態

(1-1) 正極活物質

この発明の第1の実施形態による正極活物質は、母材となる複合酸化物粒子の少なくとも一部に、2族～13族から選ばれ、複合酸化物粒子に含まれる主要遷移金属とは異なる少なくとも1種の元素Mと、リン（P）、ケイ素（Si）、およびゲルマニウム（Ge）から選ばれる少なくとも1つの元素Xとを含む被覆層が設けられ、この被覆層において元素Mと元素Xとは異なる分布を呈するものである。

#### 【0046】

[複合酸化物粒子]

母材となる複合酸化物粒子は、リチウムと、1または複数の遷移金属とを少なくとも含むリチウム含有遷移金属酸化物であり、リチウムを吸蔵および放出できるものであれば特

10

20

30

40

50

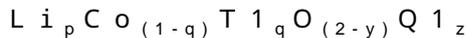
に限定されないが、高容量化の点からは、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン複合リチウム酸化物など、層状岩塩型の構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。なかでも、コバルト酸リチウムを主体としたリチウム含有遷移金属酸化物は、高充填性や高い放電電圧を有するため好ましい。コバルト酸リチウムを主体としたリチウム含有遷移金属酸化物は、2族～15族から選ばれる少なくとも1つ以上の元素で置換することや、フッ素化処理などが施されたものであってもよい。

## 【0047】

具体的には、(化1)で表された組成を有するリチウム含有遷移金属酸化物を用いることが好ましい。

## 【0048】

(化1)



(式中、T1はコバルト(Co)を除く2族～15族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を、Q1は酸素(O)以外の16族元素および17族元素のうち少なくとも一種を示す。p、q、y、zは、 $0 < p < 1.2$ 、 $0 < q < 0.3$ 、 $-0.1 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 0.1$ の範囲内の値である。)

## 【0049】

その他、以下の(化2)～(化3)で表された組成を有するリチウム含有遷移金属酸化物を用いることも可能である。

## 【0050】

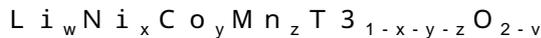
(化2)



(式中、T2は、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)を除く2族～15族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。Q2は、酸素(O)以外の16族元素および17族元素のうち少なくとも一種を示す。p、q、r、y、zは、 $0 < p < 1.5$ 、 $0 < q < 1.0$ 、 $0 < r < 1.0$ 、 $-0.1 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 0.2$ の範囲内の値である。)

## 【0051】

(化3)



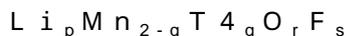
(式中、T3はバナジウム(V)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、イットリウム(Y)および鉄(Fe)からなる群のうち少なくとも一種を表す。v、w、x、yおよびzの値は、 $-0.1 < v < 0.1$ 、 $0.9 < w < 1.1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < 1 - x - y - z$ の範囲内である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、wの値は完全放電状態における値を表している。)

## 【0052】

さらに、化4で表されたスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物も用いることができる。

## 【0053】

(化4)



(式中、T4は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタングステン(W)からなる群のうち少なくとも一種を表す。p、q、rおよびsは、 $0.9 < p < 1.1$ 、 $0 < q < 0.6$ 、 $3.7 < r < 4.1$ 、 $0 < s < 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、pの値は完全放電状態における値を表している。)

## 【0054】

10

20

30

40

50

なお、複合酸化物粒子を構成する主要遷移金属とは、複合酸化物粒子を構成する遷移金属のうち最も比率の大きい遷移金属を意味する。例えば、平均組成が  $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  の複合酸化物粒子の場合、主要遷移金属はコバルト (Co) を示す。

【0055】

[被覆層]

被覆層は、複合酸化物粒子の少なくとも一部に設けられ、複合酸化物粒子に含まれる遷移金属を実質的に構成する主要遷移金属とは異なり、2族～13族から選ばれる少なくとも1種の元素Mと、リン(P)、ケイ素(Si)、およびゲルマニウム(Ge)から選ばれる少なくとも1つの元素Xとを含むものである。

【0056】

ここで、被覆層とは、複合酸化物粒子と異なる組成元素または組成比を有し、複合酸化物粒子表面の少なくとも一部を被覆する層である。この被覆層は、元素Mおよび/または元素Xが複合酸化物粒子表面に分布することにより形成される層で、被覆層における元素Mおよび/または元素Xの組成比が、複合酸化物粒子における元素Mおよび/または元素Xの組成比よりも高い領域である。

【0057】

この発明の第1の実施形態による被覆層は、従来のように被覆層に含まれる複数の元素の分布態様が同じである単純な構成の被覆層とは異なり、被覆層に含まれる元素Mと元素Xとが被覆層において異なる分布を呈するものである。具体的には、元素Mと元素Xとは分布の均一性に差異を有し、元素Mは元素Xに比して複合酸化物粒子表面により均一に分布することが好ましい。また、元素Xより元素Mが複合酸化物粒子表面により多く分布していることが好ましい。なお、このような元素Mおよび元素Xの分布形態は、例えばエネルギー分散型X線分析装置(EDX:Energy Dispersive X-ray)を備えた走査型電子顕微鏡(SEM:Scanning Electron microscope)(以下、SEM/EDXと称する)により、被覆層を有する複合酸化物粒子を観察することにより確認することができる。また、TOF-SIMS(Time of Flight secondary Ion Mass Spectrometry:飛行時間型2次イオン質量分析法)により複合酸化物粒子の表面や断面の分析を行い、元素MやXを含むイオンを測定することでも確認することができる。

【0058】

元素Mは、複合酸化物粒子表面にほぼ均一に分布して被覆層を形成することが好ましい。元素Mを含む被覆層が複合酸化物粒子の表面を被覆することにより、複合酸化物粒子に含まれる主要遷移金属元素の溶出を抑制したり、電解液との反応を抑制したりでき、電池特性の劣化を抑制することができるからである。

【0059】

このような元素Mとしては、正極活物質に用いられてきたコバルト酸リチウムに対して従来から置換、添加、被覆などが行われてきた2族～13族の元素を用いることができる。

【0060】

また、元素Mとしては、少なくともマンガン(Mn)を含むことが好ましく、複合酸化物粒子および被覆層を備える正極活物質において、複合酸化物粒子に含まれるマンガン(Mn)と、被覆層に含まれる上記元素Mとの元素組成は、 $0 < (\text{Mn} + \text{M}) / (\text{Co} + \text{Mn} + \text{M}) < 0.1$  の関係を満たすことが好ましい。Mnは活物質の安定化に寄与するが、その量が0.1以上となると、活物質そのものの容量低下が大きくなってしまふからである。尚、元素Mとしては、ニッケル(Ni)を含まないことで、良好な気体発生抑制効果を得て、電池の膨れを抑制することが可能である。

【0061】

一方、元素Xは、複合酸化物粒子表面に点在するように分布して被覆層を形成することが好ましい。元素Xを含む被覆層によるリチウムの吸蔵放出の阻害を抑制することができるからである。なお、元素Xは、例えば複合酸化物粒子表面に偏在してもいいし、表面全体に複数点で点在してもよい。また、元素Xは、元素Mを含む被覆層の上に点在して分布

10

20

30

40

50

してもよい。

【0062】

元素Xは、例えば $Li_3PO_4$ で代表されるような $M'_aX_bO_c$ で表される化合物の状態  
で表面に点在することが好ましい。これは、被覆材として用いたXが、複合酸化物粒子表面  
で $M'_aX_bO_c$ として存在することで、複合酸化物粒子に存在する余剰な元素M'を安  
定化し、電池特性の向上を図ることができるからである。例えば、水酸化リチウム(Li  
OH)や炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )といった余剰リチウム(Li)化合物は、ガス発  
生を引き起こして電池特性を悪化させる原因となるため、 $Li_3PO_4$ として安定化させる  
ことで電池特性の向上を図ることができると考えられる。 $Li_3PO_4$ で表されるような化  
合物はリチウムイオン伝導性が低く、複合酸化物粒子表面を完全に被覆してしまうとリチ  
ウムの吸蔵および放出の妨げとなるが、上述のように複合酸化物粒子表面に点在するよう  
な状態で存在することにより、高容量化とガス発生の抑制とを両立することができる。な  
お、 $M'_aX_bO_c$ で表される化合物は結晶性であることが好ましい。 $M'_aX_bO_c$ を結晶化  
することで粒子表面への点在が促進されるからである。

10

【0063】

また、元素M'は、元素Mとは異なる元素であることが好ましい。元素Mは酸化物粒子  
表面になるべく均一に分布した方が好ましい元素であるため、元素Xとともに点在してし  
まうと電池特性を向上させる効果が小さくなってしまいうからである。

【0064】

なお、元素Xは、リン(P)、ケイ素(Si)、およびゲルマニウム(Ge)から選ば  
れる少なくとも1つの元素であるが、これらの元素は複合酸化物粒子に固溶しにくく表面  
に点在可能で、かつリチウムと安定な化合物を形成することでガス発生を抑制可能な元素  
である。リン(P)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)は、元素Mと化合物を作り  
にくく、元素Mの機能を確保できる。

20

【0065】

複合酸化物粒子の全量に対して含まれる元素Mおよび元素Xの割合は、 $0 < (M + X) / (Co + M + X) < 0.25$ となるように存在することが好ましい。元素Mおよび元素  
Xが存在しないとサイクル維持率向上やガス発生抑制効果が得られないが、元素Mおよび  
元素Xの割合が0.25以上となると活物質の容量低下が大きくなり、サイクル特性の向  
上効果も得られなくなってしまうからである。

30

【0066】

上述のように構成された正極活物質表面の元素組成は、 $Co / (M + X + Co) < 0.7$   
の元素比率となるように存在することが好ましい。Coの存在割合が0.7以上になると、  
元素Mを含む被覆層によるサイクル特性の向上効果が小さくなってしまいうからである  
。

【0067】

ここで、正極活物質表面のCo、元素Xおよび元素Mの元素比率は、走査型X線光電子  
分光装置(ESCA:アルバック・ファイ社製、QuanteraSXM)を用いて測定  
することができる。具体的には、測定する粒子試料を金属インジウム片に埋め込み、その  
試料片を板バネで試料台に固定して測定を行う。X線源は単色化Al-K線(1486  
.6eV)を用い、アルゴンイオン銃および電子中和銃を用いて測定試料表面を自動モー  
ドで帯電補正しながら測定することができる。

40

【0068】

正極活物質の平均粒子径は、 $2.0\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下の範囲内であることが好まし  
い。 $2.0\mu m$ 未満では、正極を作製する際にプレス工程において正極活物質が正極集電  
体から剥離しやすくなり、また、正極活物質の表面積が大きくなるので、導電剤あるいは  
結着剤などの添加量を増加させなければならず、単位質量当たりのエネルギー密度が小さ  
くなってしまいうからである。逆に、 $50\mu m$ を超えると、正極活物質がセパレータを貫通  
し、短絡を引き起こしてしまう可能性が高くなるからである。

【0069】

50

第1の実施形態による正極活物質を用いることにより、二次電池の高容量化と充放電サイクル特性の向上を実現すると共に、電池内部におけるガス発生を抑制することができる。このような効果について、その改善挙動は明らかではないが、次のような機構によるものと推測される。

【0070】

正極活物質として、例えばコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) やニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) をはじめとする複合酸化物粒子を用い、適切に正極および負極比を設計した状態で、上限充電電圧が4.20V、好ましくは4.35V以上、より好ましくは4.40V以上になるように充電を行うことで、二次電池のエネルギー密度を向上させることが可能である。しかしながら、4.20V以上に充電した電池では、正極活物質は高い起電力を発生するため、正極活物質と接触する電解質が強い酸化環境にある。これにより、リチウム (Li) をより多く引き抜かれることによって不安定になった正極活物質から金属成分が溶出して正極活物質が劣化したり、正極活物質から溶出した金属成分が負極側に還元析出することにより負極表面が覆われ、リチウムの吸蔵放出が妨げられたりすると考えられる。また、正極活物質と電解液との界面での反応性が上がるため、界面での電解液の酸化分解が生じて電解質の劣化が加速したりすると考えられる。また、正極上で電解質が酸化分解してガスが発生したり、正極上に皮膜が生成することにより、電池が膨れたり、インピーダンスが上昇することが考えられる。このように、充電時に正極活物質や電解液の劣化が生じることにより、充放電サイクル特性の劣化や電池内部におけるガス発生が生じるものと推測される。

【0071】

これに対し、この発明の第1の実施形態による正極活物質では、複合酸化物粒子表面に元素Mを含む被覆層が設けられるため、複合酸化物粒子に含まれる主要遷移金属元素の溶出を抑制し、サイクル特性の劣化を抑制していると考えられる。また、被覆層には元素Xが含まれることから、元素Xが複合酸化物粒子表面の不純分 (例えば  $\text{LiOH}$  や  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  といった余剰リチウム (Li) 化合物) と反応して正極活物質を安定化させることなどによってガス発生を抑制すると共に、被覆層における元素Xの分布が元素Mに比べて小さく、リチウムの吸蔵放出の妨げにならないため、高容量化とサイクル特性の向上の両立に寄与していると考えられる。

【0072】

(第1の実施形態)

図1は、この発明の第1の実施形態による電池の断面構造を表すものである。この電池は、例えば、非水電解質二次電池であり、電極反応物質としてリチウム (Li) を用い、負極の容量が、リチウム (Li) の吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。

【0073】

この電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、一对の帯状の正極21と帯状の負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケル (Ni) のめっきがされた鉄 (Fe) により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

【0074】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient; PTC素子) 16とが、ガスカート17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。

【0075】

電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されており、内部短絡あるい

10

20

30

40

50

は外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 15 A が回転して電池蓋 14 と巻回電極体 20 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 16 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0076】

巻回電極体 20 の中心には、例えばセンターピン 24 が挿入されている。巻回電極体 20 の正極 21 には、アルミニウム (Al) などよりなる正極リード 25 が接続されており、負極 22 にはニッケル (Ni) などよりなる負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は安全弁機構 15 に溶接されることにより電池蓋 14 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は電池缶 11 に溶接され電氣的に接続されている。

10

【0077】

[正極]

図 2 は、図 1 に示した巻回電極体 20 の一部を拡大して表す断面図である。正極 21 は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体 21 A の両面に正極活物質層 21 B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 21 A の片面のみに正極活物質層 21 B が存在する領域を設けるようにしてもよい。正極集電体 21 A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 21 B は、例えば、上述の第 1 の実施形態による正極活物質を含んでおり、必要に応じてカーボンブラックやグラファイトなどの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んで構成されている。

20

【0078】

[負極]

図 2 に示すように、負極 22 は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体 22 A と、負極集電体 22 A の両面あるいは片面に設けられた負極活物質層 22 B とを有している。なお、負極集電体 22 A の片面のみに負極活物質層 22 B が設けられた領域を有するようにしてもよい。負極集電体 22 A は、例えば銅 (Cu) 箔などの金属箔により構成されている。

【0079】

負極活物質層 22 B は、例えば、負極活物質を含んでおり、必要に応じて導電剤、結着剤あるいは粘度調整剤などの充電に寄与しない他の材料を含んでいてもよい。導電剤としては、黒鉛繊維、金属繊維あるいは金属粉末などが挙げられる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系高分子化合物、またはスチレンブタジエンゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴムなどが挙げられる。粘度調整剤としては、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

30

【0080】

負極活物質としては、対リチウム金属 2.0 V 以下の電位で電気化学的にリチウム (Li) を吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んで構成されている。

【0081】

リチウム (Li) を吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、炭素材料、金属化合物、酸化物、硫化物、 $LiN_3$  などのリチウム窒化物、リチウム金属、リチウムと合金を形成する金属、あるいは高分子材料などが挙げられる。

40

【0082】

炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。また、高分子材料としてはポリアセチレ

50

ンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0083】

このようなリチウム(Li)を吸蔵および離脱可能な負極材料のなかでも、充放電電位が比較的リチウム金属に近いものが好ましい。負極22の充放電電位が低いほど電池の高エネルギー密度化が容易となるからである。なかでも炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。

【0084】

リチウム(Li)を吸蔵および離脱可能な負極材料としては、また、リチウム金属単体、リチウム(Li)と合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本明細書において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうち2種以上が共存するものがある。

【0085】

このような金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)またはハフニウム(Hf)が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式 $Ma_s Mb_t Li_u$ 、あるいは化学式 $Ma_p Mc_q Md_r$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を表し、MbはリチウムおよびMa以外の金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を表し、Mcは非金属元素の少なくとも1種を表し、MdはMa以外の金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ である。

【0086】

なかでも、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素(Si)あるいはスズ(Sn)、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでよい。

【0087】

リチウムを吸蔵・放出可能な負極材料としては、さらに、酸化物、硫化物、あるいは $LiN_3$ などのリチウム窒化物などの他の金属化合物が挙げられる。酸化物としては、 $MnO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $NiS$ 、 $MoS$ などが挙げられる。その他、比較的電位が卑でリチウムを吸蔵および放出することが可能な酸化物として、例えば酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化チタン、酸化スズなどが挙げられる。硫化物としては $NiS$ 、 $MoS$ などが挙げられる。

【0088】

[電解液]

電解液としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることができる。非水溶媒としては、各種の高誘電率溶媒や低粘度溶媒を挙げることができ、従来の非水電解質二次電池に使用されてきたものを利用することが可能である。

【0089】

高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートなど

10

20

30

40

50

を好適に用いることができるが、これに限定されるものではなく、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(フルオロエチレンカーボネート)、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(クロロエチレンカーボネート)、及びトリフルオロメチルエチレンカーボネートなどの環状カーボネートを用いることができる。

【0090】

また、高誘電率溶媒として、環状カーボネートの代わりに又はこれと併用して、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び $\delta$ -バレロラクトンなどのラクトン、N-メチルピロリドンなどのラクタム、N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カルバミン酸エステル、テトラメチレンスルホンなどのスルホン化合物なども使用可能である。

10

【0091】

一方、低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネートを好適に使用することができるが、これ以外にも、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びメチルプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル及びトリメチル酢酸エチルなどの鎖状カルボン酸エステル、N,N-ジメチルアセトアミドなどの鎖状アミド、N,N-ジエチルカルバミン酸メチル及びN,N-ジエチルカルバミン酸エチルなどの鎖状カルバミン酸エステル、並びに1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン及び1,3-ジオキソランなどのエーテルを用いることができる。

【0092】

20

なお、溶媒として、上述の高誘電率溶媒及び低粘度溶媒は、その1種を単独で又は2種以上を任意に混合して用いることができるが、20~50%の環状カーボネートと50~80%の低粘度溶媒(低粘度非水溶媒)を含むものが好ましく、特に低粘度溶媒として沸点が130℃以下の鎖状カーボネートであるものが望ましい。環状カーボネートと低粘度溶媒との比率が上述の範囲を逸脱すると、例えば低粘度溶媒が多すぎる場合には誘電率が低くなり、逆に低粘度溶媒が少なすぎる場合には粘度が低くなってしまうため、いずれの場合にも十分な伝導度が得られず、良好な電池特性が得られなくなるおそれがある。

【0093】

電解質塩としては、上述の非水溶媒に溶解ないしは分散してイオンを生ずるものとして、例えばリチウム塩が挙げられる。

30

【0094】

リチウム塩としては、例えば六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、六フッ化アンチモン酸リチウム(LiSbF<sub>6</sub>)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、四塩化アルミニウム酸リチウム(LiAlCl<sub>4</sub>)などの無機リチウム塩や、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、リチウムビス(ペンタフルオロメタンスルホン)メチド(LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、及びリチウムトリス(トリフルオロメタンスルホン)メチド(LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)などのパーフルオロアルカンスルホン酸誘導体などが挙げられ、これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することも可能である。中でも、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)は、高いイオン伝導性を得ることができると共に、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。

40

【0095】

なお、このような電解質塩の含有量は、溶媒1リットル(1)に対して0.1mol~3.0molの範囲内が好ましく、0.5mol~2.0molの範囲内であればより好ましい。この範囲内においてより高いイオン伝導性を得ることができるからである。

【0096】

[セパレータ]

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。

50

## 【0097】

セパレータ23としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリプロピレン（PP）、あるいはポリエチレン（PE）などの合成樹脂製の微多孔膜、またはセラミック製の微多孔膜により構成されるような従来の電池に使用されてきたものや、上述のような微多孔膜上にポリフッ化ビニリデン（PVdF）やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などを塗布し、表面に多孔性の樹脂層を形成した構造のものを用いることができる。なかでも、表面に多孔性の樹脂層を形成した構造のセパレータ23は、高充電圧下においても優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。

## 【0098】

以下、図3および図4を参照して、微多孔膜上に多孔性の樹脂層が形成されたセパレータ23の構造の一例および他の例について説明する。図3は、このようなセパレータ23の構造の一例を示す拡大断面図である。図3に示すように、セパレータ23は、基材層23bの一主面上に樹脂層23aが設けられた構造を有する。基材層23bの材料としては、従来の電池に使用されてきたもの、例えば上述したような微多孔膜を利用することが可能であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、それらの共重合体、あるいはこれらを組み合わせたポレオレフィンから選ばれる少なくとも1種を含む微多孔膜を利用することができる。そのなかでも、ショート防止効果に優れ、且つシャットダウン効果による電池の安全性向上が可能なポレオレフィン製の微多孔膜を使用することが特に好ましい。具体的には、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

## 【0099】

なお、図3中に示す基材層23bは、単層の構造を有するが、基材層23bを多層構造としてもよい。多層構造の基材層として、より具体的には、例えば、ポリプロピレン（PP）層と、ポリエチレン（PE）層と、ポリプロピレン（PP）層とを順次に積層した3層構造を有する微多孔膜などを用いることができる。基材層23bとして、ポリエチレンとポリプロピレンとの混合体からなる微多孔膜や、ポリプロピレン（PP）層と、ポリエチレン（PE）層と、PP層とを順次に積層した3層構造を有する微多孔膜を用いることで、後述するセパレータ23として適切な透気度と強度とを両立させることが容易となるため好ましい。

## 【0100】

樹脂層23aは、多孔性に富むマトリックス樹脂層である。マトリックス樹脂層を有することで、電極とセパレータ23の基材層23bが直接接触することを防ぐため、酸化還元反応による基材層23bの炭化や目詰まりといった劣化を抑制することができ、これにより電池特性の劣化を抑制することができる。

## 【0101】

マトリックス樹脂としては、具体的には、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ヘキサフルオロプロピレン（HFPP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などを用いることができ、また、これらの共重合体を用いることも可能である。

## 【0102】

樹脂層23aはマトリックス樹脂層に無機物が担持された物を用いてもよい。マトリックス樹脂に無機物が担持された樹脂層4aを有することで、さらに耐酸化性を向上させることができ、セパレータ4の劣化を抑制できる。

## 【0103】

無機物としては、金属、半導体、またはこれらの酸化物、窒化物を挙げることができる。具体的に金属としては、例えば、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）など、半導体としては、例えば、ケイ素（Si）、ホウ素（B）などを挙げることができる。また、酸化物もしくは窒化物としては、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）、窒化ホウ素（BN）、窒化アルミニウム（AlN）、二酸化チタン（ $TiO_2$ ）、二酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）などを挙げることができる。

## 【0104】

無機物の粒径としては、1nm～10μmの範囲内が好ましい。1nmより小さいと、

10

20

30

40

50

入手が困難であり、また入手できたとしてもコスト的に見合わない。10 μmより大きいと電極間距離が大きくなり、限られたスペースで活物質充填量が十分得られず電池容量が低くなるからである。

【0105】

樹脂層23aの形成方法としては、例えば、マトリックス樹脂、溶媒および無機物からなるスラリーを基材層23b上に塗布し、マトリックス樹脂の貧溶媒且つ上記溶媒の親溶媒浴中を通過させて相分離させ、その後、乾燥させることで形成できる。

【0106】

このようなセパレータ23の突き刺し強度としては、100 gf ~ 1000 gfの範囲内であることが好ましい。突き刺し強度が低いとショートが発生することがあり、高いとイオン伝導性が低下してしまうからである。なお、突き刺し強度は、ハンディー圧縮試験機(KES-G5)カトーテック株式会社製を用いて、先端の直径1.0mmのニードルを2mm/secで突き刺したときの最大荷重を測定することにより求められる。

10

【0107】

また、セパレータ23の透気度としては、30 sec / 100 cc ~ 1000 sec / 100 ccの範囲内であることが好ましく、より好ましくは50 sec / 100 cc ~ 600 sec / 100 ccの範囲であり、さらに好ましくは100 sec / 100 cc ~ 400 sec / 100 ccである。透気度が低いとショートが発生することがあり、高いとイオン伝導性が低下してしまうからである。基材層23bや樹脂層23aの厚みを薄くすることで透気度を低下させることが可能となり、電池の容量増加にも寄与することができるが、一般にセパレータ23の突き刺し強度低下がおきやすくなる。なお、透気度は、JIS P8117に準拠して測定され、1.22 kPa圧で100 ccの空気が膜を透過する秒数を示す。

20

【0108】

基材層23bの厚みは、例えば5 μm以上15 μm以下の範囲内であることが好ましい。厚みが薄いとショートが発生しやすくなり、厚みが厚いとイオン伝導性が低下してしまうと共に体積容量が低下してしまうからである。

【0109】

樹脂層23aの厚みは、0.2 μm以上10 μm以下の範囲内が好ましい。厚みが薄いとショートが発生しやすくなり、厚みが厚いとイオン伝導性が低下してしまうと共に体積容量が低下してしまうからである。

30

【0110】

また、樹脂層23aの単位面積当たりの重量(以下、単位面積当たりの重量を面密と適宜称する)が、片面あたり0.05 mg / cm<sup>2</sup> ~ 0.5 mg / cm<sup>2</sup>、より好ましくは0.1 mg / cm<sup>2</sup> ~ 0.3 mg / cm<sup>2</sup>で形成されていることが好ましい。樹脂層23aの面密が小さすぎると電極とセパレータとの間のゲル電解質層が不十分となり、セパレータの耐酸化性向上が不十分となる。また面密が大きくなると、イオン伝導性が低下してしまうからである。

【0111】

図4は、セパレータ23の構造の他の例を示す拡大断面図である。図4に示すように、セパレータ23は、基材層23dの両面に樹脂層23c、樹脂層23eが設けられた構造を有する。樹脂層23c、樹脂層23eは、それぞれ異なる材料で構成されてもよい。なお、セパレータ23の構造以外は、図3を用いて説明した一例と同様であるので、詳しい説明を省略する。

40

【0112】

セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。

【0113】

この二次電池の上限充電電圧は、例えば4.20 Vでもよいが、4.20 Vよりも高く4.25 V以上4.80 V以下の範囲内になるように設計されていることが好ましく、4.35 V以上4.65 V以下の範囲内になるように設計されていることがより好ましい。

50

また、下限放電電圧は2.00V以上3.30V以下とすることが好ましい。電池電圧を高くすることによりエネルギー密度を大きくすることができると共に、この発明の第1の実施形態によれば、元素Mと元素Xとの分布態様が異なる被覆層が形成されているため、電池電圧を高くしても優れたサイクル特性を得られ、また、電池内部でのガス発生を抑制することができる。

【0114】

(1-3) 二次電池の製造方法

次に、この発明の第1の実施形態による二次電池の製造方法の一例について説明する。

【0115】

正極活物質は、以下のようにして作製する。例えば、母材となる複合酸化物粒子として通常において正極活物質として入手できるリチウム含有遷移金属酸化物を出発原料として用い、この複合酸化物粒子と、これに被覆する元素M、元素Xを含む化合物とを、粉碎、混合し、複合酸化物粒子表面に元素MやXを被着させることにより作製することができる。被着手段としては、例えばボールミル、ジェットミル、擂潰機、微粉碎機などを用いて行なうことができる。この場合、水で例示できる、多少の液体分を添加して行なうことも有効である。また、メカノフュージョンなどのメカノケミカル処理や、スパッタリング法あるいは化学気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition)などの気相法によって、複合酸化物粒子表面に元素Mや元素Xを被着させることもできる。さらに、原料を水中やエタノールなどの溶媒中で混合する方法、中和滴定法、金属アルコキシドを原料とするゾル-ゲル法などの湿式法により、元素Mおよび元素Xを被着させることもできる。

【0116】

また、複合酸化物粒子表面に元素Mおよび元素Xを被着したものを、空気あるいは純酸素などの酸化雰囲気中において、例えば300以上1000以下の温度で焼成を行っても良い。また、焼成後、必要に応じて軽い粉碎や分級操作などによって粒度調整してもよい。さらに被覆処理を2回以上行って異なる被覆層を形成してもよい。被覆層における元素Mと元素Xの分布は、複合酸化物粒子と元素Mや元素Xの反応性、元素Mや元素Xの出発原料の状態、複合酸化物粒子表面への被着方法、被着後の熱処理条件等によって変わる。したがって、複合酸化物粒子と元素Mや元素Xの反応性、元素Mや元素Xの出発原料の状態、複合酸化物粒子表面への被着方法、被着後の熱処理条件等を変えることによって、元素Mと元素Xの分布を同じにしたり、異ならせたりすることが可能である。

【0117】

正極21は、以下のようにして作製する。まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を1-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて正極合剤スラリーとする。次いで、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し、溶剤を乾燥させた後、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し、正極21を得る。

【0118】

負極22は、以下のようにして作製する。まず、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を1-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて負極合剤スラリーとする。次いで、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層22Bを形成し、負極22を得る。

【0119】

次に、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付け。その後、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12, 13で挟み、電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。その後、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15

10

20

30

40

50

および熱感抵抗素子 16 を、ガスケット 17 を介してかしめることにより固定する。以上により、図 1 に示した二次電池が作製される。

【0120】

この二次電池では、充電を行うと、例えば正極活物質層 21B からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極活物質層 22B に吸蔵される。また、放電を行うと、例えば負極活物質層 22b からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極活物質層 21B に吸蔵される。

【0121】

以上説明したように、この発明の第 1 の実施形態では、複合酸化物粒子表面に元素 M と元素 X とを含む被覆層が設けられ、この被覆層における M と X とが異なる分布を呈するため、二次電池の高容量化と充放電サイクル特性の向上を実現すると共に、電池内部におけるガス発生を抑制することができる。この発明の第 1 の実施形態の二次電池は、軽量かつ高容量で高エネルギー密度の特性を有し、ビデオカメラ、ノート型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、ラジオカセットレコーダ、携帯電話などの携帯用小型電子機器に広く利用可能である。

10

【0122】

(2) 第 2 の実施形態

(2-1) 二次電池の構成

図 5 は、第 2 の実施形態による二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード 31 および負極リード 32 が取り付けられた巻回電極体 30 をフィルム状の外装部材 40 の内部に収容したものである。

20

【0123】

正極リード 31 および負極リード 32 は、それぞれ、外装部材 40 の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード 31 および負極リード 32 は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0124】

[外装部材]

外装部材 40 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材 40 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体 30 とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材 40 と正極リード 31 および負極リード 32 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 41 が挿入されている。密着フィルム 41 は、正極リード 31 および負極リード 32 に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

30

【0125】

なお、外装部材 40 は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

40

【0126】

[巻回電極体]

図 6 は、図 5 に示した巻回電極体 30 の I - I 線に沿った断面構造を表すものである。電極巻回体 30 は、正極 33 と負極 34 とをセパレータ 35 および電解質層 36 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 37 により保護されている。

【0127】

正極 33 は、正極集電体 33A の片面あるいは両面に正極活物質層 33B が設けられた構造を有している。負極 34 は、負極集電体 34A の片面あるいは両面に負極活物質層 34B が設けられた構造を有しており、負極活物質層 34B と正極活物質層 33B とが対向

50

するように配置されている。正極集電体 3 3 A、正極活物質層 3 3 B、負極集電体 3 4 A、負極活物質層 3 4 B およびセパレータ 3 5 の構成は、上述した第 1 の実施形態における正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 と同様である。

【 0 1 2 8 】

電解質層 3 6 は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。電解液（すなわち溶媒および電解質塩など）の構成は、第 1 の実施形態による二次電池と同様である。

【 0 1 2 9 】

高分子材料としては、上述した電解液を吸収してゲル化することが可能な種々の高分子が利用できる。具体的には、例えば、ポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド - c o - ヘキサフルオロプロピレン）などのフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体などのエーテル系高分子、あるいは、ポリ（アクリロニトリル）などを使用できる。特に酸化還元安定性から、フッ化ビニリデンの重合体などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【 0 1 3 0 】

( 2 - 2 ) 二次電池の製造方法

次に、この発明の第 2 の実施形態による二次電池の製造方法の一例について説明する。

【 0 1 3 1 】

まず、正極 3 3 および負極 3 4 のそれぞれに、電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層 3 6 を形成する。そののち、正極集電体 3 3 A の端部に正極リード 3 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 3 4 A の端部に負極リード 3 2 を溶接により取り付ける。次いで、電解質層 3 6 が形成された正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 3 7 を接着して巻回電極体 3 0 を形成する。最後に、例えば、外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込み、外装部材 4 0 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間には密着フィルム 4 1 を挿入する。これにより、図 3 および図 4 に示した二次電池が完成する。

【 0 1 3 2 】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極 3 3 および負極 3 4 を作製し、正極 3 3 および負極 3 4 に正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付けたのち、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 3 7 を接着して、巻回電極体 3 0 の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材 4 0 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 4 0 の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 4 0 の内部に注入する。

【 0 1 3 3 】

電解質用組成物を注入したのち、外装部材 4 0 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次いで、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層 3 6 を形成する。以上により、図 5 および図 6 に示した二次電池が得られる。

【 0 1 3 4 】

この二次電池の作用および効果は、上述した第 1 の実施の形態と同様である。また、第 2 の実施形態によれば、元素 X を含む被覆層により電池内部におけるガス発生が抑制されることから、二次電池の膨張および変形を抑制することができる。

【 0 1 3 5 】

( 3 ) 第 3 の実施の形態

( 3 - 1 ) 正極活物質

10

20

30

40

50

第3の実施の形態による正極活物質は、母材となる複合酸化物粒子の少なくとも一部に、第1の元素として上述した元素Mと、第2の元素としてM2と、第3の元素として上述した元素Xとを含む被覆層が設けられ、この被覆層において元素Mと、元素M2と、元素Xとが、それぞれ異なる分布を呈するものである。

【0136】

複合酸化物粒子は、第1の実施の形態と同様であるので詳細な説明を省略する。また、被覆層は、第2の元素としてM2が含まれる点以外は同様であるので、以下では、第2の元素M2について詳細に説明し、元素Mおよび元素Xについての説明は省略する。

【0137】

第2の元素としての元素M2は、正極活物質に用いられてきたコバルト酸リチウムに対して従来から置換、添加、被覆などが行われてきた2族～13族の元素を用いることができる。元素M2は、例えば、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)のうちの少なくとも1種が好ましい。また、元素Mと元素M2とは異なる。元素Mとしては、マンガン(Mn)が好ましい。

【0138】

第2の元素としての元素M2は、複合酸化物粒子表面に点在するように分布して被覆層を形成することが好ましい。なお、元素M2は、例えば複合酸化物粒子表面に偏在してもいいし、表面全体に複数点で点在してもよい。また、元素M2は、元素Mを含む被覆層の上に点在して分布してもよい。このように、元素Mに加えて、元素Mとは異なる元素M2を、元素Xや元素Mと異なる分布で被覆層に含めることによって、元素M2を含む化合物が正極表面の活性点を保護することで正極の劣化や電解液の分解が抑制されて、更に特性が向上されるものと推測される。

【0139】

(3-2) 電池

上述の正極活物質を用いて、第1の実施の形態と同様の電池を構成できる。正極活物質以外は、第1の実施の形態と同様であるので詳細な説明を省略する。

【0140】

(4) 第4の実施形態

第3の実施形態で説明した正極活物質を用いて、第2の実施の形態と同様の電池を構成できる。正極活物質以外は、第2の実施の形態と同様であるので詳細な説明を省略する。

【実施例】

【0141】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0142】

<サンプル1>

正極活物質の作製方法を以下に示す。まず、母材となる複合酸化物粒子として、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が $1.3\ \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )を用意した。次に、被覆材として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )と、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )と、リン酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ )とを、リチウム(Li):マンガン(Mn):リン(P)=3:3:2のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合した。得られた混合粉末を、 $\text{LiCoO}_2$  100wt%に対して2wt%になるよう秤量した。続いて、この混合粉末と $\text{LiCoO}_2$ とを、メカノケミカル装置を用いて1時間処理を行い、 $\text{LiCoO}_2$ 表面に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、および $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ を被着させて焼成前駆体を作製した。この焼成前駆体を毎分3の速度で昇温し、900で3時間保持した後に徐冷し、 $\text{LiCoO}_2$ 表面に被覆処理を施した正極活物質を得た。

【0143】

得られた正極活物質の粉末を、SEM/EDXにより観察した。図7(A)は、サンプル1の正極活物質の断面のSEM像である。図7(B)は、図7(A)に示す正極活物質の断面のToF-SIMS像であり、 $\text{PO}_2^+$ のマッピングを示している。また、図7(C)

) は、図 7 ( A ) に示す正極活物質の断面の T o F - S I M S 像であり、 $MnO_2^+$  のマッピングを示している。図 7 ( A ) および図 7 ( B ) の a に示す部分は、それぞれ対応する部分を示しており、図 7 ( A ) および図 7 ( C ) の b に示す部分は、それぞれ対応する部分を示している。図 7 に示すように、リン ( P ) は複合酸化物粒子の表面に点在しており、マンガン ( Mn ) は複合酸化物粒子の表面全体に分布していることが確認された。

【 0 1 4 4 】

また、この粉末について、長波長の C u K を用いた粉末 X 線回折 ( X R D : X-ray diffraction ) パターンを測定した。図 8 の c に示す実線は、サンプル 1 の正極活物質の X R D パターンを示す。サンプル 1 では、層状岩塩構造を有する  $LiCoO_2$  に相当する回折ピークに加えて  $Li_3PO_4$  の回折ピークが確認された。

10

【 0 1 4 5 】

さらに、E S C A により正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素 M は C o を除く 2 ~ 3 族の元素、元素 X は P を示すものとして、 $C o / ( C o + M + X )$  は 0 . 4 0 であった。

【 0 1 4 6 】

以上のようにして得られた正極活物質を用い、以下に説明するようにして、図 3 および図 4 に示した二次電池を作製した。まず、上述の正極活物質 9 8 w t % と、導電剤としてアモルファス性炭素粉 ( ケッチェンブラック ) 0 . 8 w t % と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) 1 . 2 w t % とを混合して正極合剤を調製した。この正極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) に分散させて正極合剤スラリーを作製した後、この正極合剤スラリーを厚み 2 0  $\mu m$  の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 3 3 A の両面に均一に塗布した。得られた塗布物を温風乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成型し、正極活物質層 3 3 B を形成した。その後、正極集電体 3 3 A の一端にアルミニウム製の正極リード 3 1 を取り付けした。

20

【 0 1 4 7 】

負極 3 4 は、次のようにして作製した。まず、負極活物質として黒鉛粉末 9 0 w t % と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) 1 0 w t % とを混合して負極合剤を調製した。この負極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) に分散させて負極合剤スラリーを作製した後、負極合剤スラリーを厚み 1 5  $\mu m$  の帯状銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布し、さらに、これを加熱プレス成型することにより、負極活物質層 3 4 B を形成した。その後、負極集電体 3 4 A の一端にニッケル製の負極リード 3 2 を取り付けした。

30

【 0 1 4 8 】

セパレータ 3 5 は、次のようにして作製した。まず、マトリックス樹脂として平均分子量 1 5 0 0 0 0 のポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) に、N - メチル - 2 ピロリドン ( N M P ) を、P V d F : N M P = 1 0 : 9 0 の質量比で加え、十分に溶解させ、ポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) の N - メチル - 2 ピロリドン ( N M P ) 1 0 w t % 溶液を作製した。

【 0 1 4 9 】

次に、作製したスラリーを、基材層として用いるポリエチレン ( P E ) とポリプロピレン ( P P ) との混合体であるポリオレフィン製の微多孔膜上に、卓上コーターにて 0 . 1 m / m i n の速度で塗布した。なお、基材層の厚さは 7  $\mu m$  であった。その後、この基材層を熱風にて乾燥し、樹脂層として、厚さ 4  $\mu m$  、面密 0 . 2 m g / c m <sup>2</sup> のポリフッ化ビニリデン微多孔層を有する微多孔膜よりなるセパレータ 3 5 を得た。

40

【 0 1 5 0 】

作製したセパレータ 3 5 について、J I S P 8 1 1 7 に準拠してガーレンデンソメータ ( 東洋精機所製 ) を用いて測定した透気度は、2 5 0 s e c / 1 0 0 c c であった。

【 0 1 5 1 】

次に、セパレータ 3 5 と正極 3 3 と負極 3 4 とを、負極 3 4 、セパレータ 3 5 、正極 3 3 、セパレータ 3 5 の順に積層し、多数回巻回し、巻回電極体 3 0 を作製した。この巻回電極体 3 0 を、防湿性アルミラミネートフィルムからなる外装部材 4 0 に挟み、一辺を除

50

く外周縁部を熱融着して袋状として外装部材40の内部に収納した後、外装部材40の内部に電解液を注入した。電解液には、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との体積混合比が1:1である混合溶液に、 $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/dm}^3$ の濃度になるように溶解した非水電解液を用いた。

【0152】

その後、外装部材40の開口部を減圧下で熱融着することによって真空封止、熱圧着を行い、寸法およそ $34\text{mm} \times 50\text{mm} \times 3.8\text{mm}$ の平板型の二次電池を作製した。

【0153】

得られた二次電池について、以下のようにして電池特性を評価した。

【0154】

(a) 高温時のサイクル特性

環境温度 $45^\circ\text{C}$ 、充電電圧 $4.40\text{V}$ 、充電電流 $800\text{mA}$ 、充電時間 $2.5$ 時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、放電電流 $400\text{mA}$ 、終止電圧 $3.0\text{V}$ で放電を行い、初期容量を測定した。さらに初期容量を求めた場合と同様にして充放電を繰り返し、 $200$ サイクル目の放電容量を測定して、初期容量に対する容量維持率を求めた。

【0155】

(b) セル厚みの増加率

初期容量を求めた二次電池を、充電電圧 $4.40\text{V}$ 、充電電流 $800\text{mA}$ 、充電時間 $2.5$ 時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、 $90^\circ\text{C}$ で $4$ 時間保存を行い、保存前後でのセル厚みの増加率を、 $\{(\text{保存後のセル厚み} - \text{保存前のセル厚み}) / \text{保存前のセル厚み}\} \times 100$ により求めた。

【0156】

<サンプル2>

母材として平均組成 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の複合酸化物粒子を用いた以外はサンプル1と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

【0157】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCoO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2~13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co} / (\text{Co} + \text{M} + \text{X})$ は $0.30$ であった。

【0158】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0159】

<サンプル3>

母材として平均組成 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_{2.02}$ の複合酸化物粒子を用いた以外はサンプル1と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

【0160】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCoO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2~13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co} / (\text{Co} + \text{M} + \text{X})$ は $0.33$ であった。

【0161】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池

10

20

30

40

50

を作製し、電池特性を評価した。

【0162】

<サンプル4>

電池特性の評価において、充電電圧を4.2Vとした以外はサンプル2と同様にして、(a)高温時のサイクル特性および(b)セル厚みの増加率を評価した。

【0163】

<サンプル5>

電池特性の評価において、充電電圧を4.35Vとした以外はサンプル2と同様にして、(a)高温時のサイクル特性および(b)セル厚みの増加率を評価した。

【0164】

<サンプル6>

電池特性の評価において、充電電圧を4.5Vとした以外はサンプル2と同様にして、(a)高温時のサイクル特性および(b)セル厚みの増加率を評価した。

【0165】

<サンプル7>

被覆材において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と、 $\text{MnCO}_3$ と、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ との混合粉末の添加量を、複合酸化物粒子100wt%に対して1wt%とした以外はサンプル2と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

【0166】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCoO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2~13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{X})$ は0.51であった。

【0167】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0168】

<サンプル8>

被覆材において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と、 $\text{MnCO}_3$ と、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ との混合粉末の添加量を、複合酸化物粒子100wt%に対して5wt%とした以外はサンプル2と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

【0169】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCoO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、MはCoを除く2~13族の元素、XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{X})$ は0.22であった。

【0170】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0171】

<サンプル9>

被覆材において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と、 $\text{MnCO}_3$ と、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ との混合粉末の添加量を、複合酸化物粒子100wt%に対して10wt%とした以外はサンプル2と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

10

20

30

40

50

## 【0172】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuKを用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、LiCoO<sub>2</sub>に相当する回折ピークに加えてLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、Co/(Co+M+X)は0.19であった。

## 【0173】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

10

## 【0174】

<サンプル10>

被覆材において、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と、MnCO<sub>3</sub>と、(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>との混合粉末の添加量を、複合酸化物粒子100wt%に対して45wt%とした以外はサンプル2と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

## 【0175】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuKを用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、LiCoO<sub>2</sub>に相当する回折ピークに加えてLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、Co/(Co+M+X)は0.10であった。

20

## 【0176】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

## 【0177】

<サンプル11>

被覆材として、MnCO<sub>3</sub>と、(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>とを、マンガン(Mn)：リン(P) = 3：2のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合して得られた混合粉末を用いた以外はサンプル2と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

30

## 【0178】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuKを用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、LiCoO<sub>2</sub>に相当する回折ピークに加えてLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、Co/(Co+M+X)は0.28であった。

40

## 【0179】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

## 【0180】

<サンプル12>

被覆材として、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と、炭酸マグネシウム(MgCO<sub>3</sub>)と、(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>とを、リチウム(Li)：マグネシウム(Mg)：リン(P) = 3：3：2のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合して得られた混合粉末を用いた以外はサンプル2と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

## 【0181】

50

得られた正極活物質の粉末を、サンプル 1 と同様に SEM / EDX により観察したところ、Mg は複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、P は複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末について CuK を用いた粉末 X 線回折パターンを測定したところ、LiCoO<sub>2</sub> に相当する回折ピークに加えて Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の回折ピークが確認された。さらに、ESCA により正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素 M は Co を除く 2 ~ 13 族の元素、元素 X は P を示すものとして、Co / (Co + M + X) は 0.39 であった。

【0182】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル 1 と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

10

【0183】

<サンプル 13>

被覆材として、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と、水酸化アルミニウム (Al(OH)<sub>3</sub>) と、(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> とを、リチウム (Li) : アルミニウム (Al) : リン (P) = 3 : 3 : 2 のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合して得られた混合粉末を用いた以外はサンプル 2 と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

【0184】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル 1 と同様に SEM / EDX により観察したところ、Al は複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、P は複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末について CuK を用いた粉末 X 線回折パターンを測定したところ、LiCoO<sub>2</sub> に相当する回折ピークに加えて Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の回折ピークが確認された。さらに、ESCA により正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素 M は Co を除く 2 ~ 13 族の元素、元素 X は P を示すものとして、Co / (Co + M + X) は 0.62 であった。

20

【0185】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル 1 と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0186】

<サンプル 14>

被覆材として、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と、MnCO<sub>3</sub> と、二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) とを、リチウム (Li) : マンガン (Mn) : ケイ素 (Si) = 3 : 3 : 2 のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合して得られた混合粉末を用いた以外はサンプル 2 と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

30

【0187】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル 1 と同様に SEM / EDX により観察したところ、Mn は複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Si は複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末について CuK を用いた粉末 X 線回折パターンを測定したところ、LiCoO<sub>2</sub> に相当する回折ピークに加えて Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の回折ピークが確認された。さらに、ESCA により正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素 M は Co を除く 2 ~ 13 族の元素、元素 X は Si を示すものとして、Co / (Co + M + X) は 0.55 であった。

40

【0188】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル 1 と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0189】

<サンプル 15>

正極活物質として被覆処理を施していない複合酸化物粒子を用いた以外はサンプル 1 と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0190】

<サンプル 16>

50

電池特性の評価において、充電電圧を4.2Vとした以外はサンプル15と同様にして、(a)高温時のサイクル特性および(b)セル厚みの増加率を評価した。

【0191】

<サンプル17>

電池特性の評価において、充電電圧を4.35Vとした以外はサンプル15と同様にして、(a)高温時のサイクル特性および(b)セル厚みの増加率を評価した。

【0192】

<サンプル18>

電池特性の評価において、充電電圧を4.5Vとした以外はサンプル15と同様にして、(a)高温時のサイクル特性および(b)セル厚みの増加率を評価した。

10

【0193】

<サンプル19>

被覆材として、リン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )を用いた以外はサンプル1と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

【0194】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCoO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2~13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{X})$ は0.83であった。なお、サンプル19では元素Mに該当する元素が存在しないため、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{X})$ は $\text{Co}/(\text{Co} + \text{X})$ の元素比率を示している。

20

【0195】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0196】

<サンプル20>

被覆材としてリン酸アルミニウム( $\text{Al}_3\text{PO}_4$ )を用い、焼成温度を300とした以外はサンプル1と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

30

【0197】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Al、Pはともに複合酸化物粒子表面全体に存在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCoO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Al}_3\text{PO}_4$ から由来すると推測される回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2~13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{X})$ は0.38であった。

【0198】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

40

【0199】

<サンプル21>

被覆材としてリン酸マグネシウム( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )を用い、焼成温度を300とした以外はサンプル1と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

【0200】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mg、Pはともに複合酸化物粒子表面に全体に存在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCoO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ から由来すると推測される回折ピーク

50

が確認された。さらに、E S C Aにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはC oを除く2 ~ 1 3族の元素、元素XはPを示すものとして、 $C o / (C o + M + X)$ は0 . 3 5であった。

【0201】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0202】

<サンプル22>

被覆材として、 $L i_2C O_3$ と、リン酸マンガン( $M n_3(P O_4)_2 \cdot 3H_2O$ )とを、リチウム(L i) : マンガン(M n) = 1 : 1のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合した混合粉末を用い、焼成処理を行わなかった以外はサンプル1と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

10

【0203】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にS E M / E D Xにより観察した。図9(A)は、サンプル22の正極活物質の断面のS E M像である。図9(B)は、図9(A)に示す正極活物質の断面のT o F - S I M S像であり、 $P O_2^+$ のマッピングを示している。また、図9(C)は、図9(A)に示す正極活物質の断面のT o F - S I M S像であり、 $M n O_2^+$ のマッピングを示している。図9に示すように、P、M nはともに複合酸化物粒子表面全体に存在していることが確認された。

【0204】

20

また、この粉末についてC u K を用いた粉末X線回折パターンを測定した。図8のdに示す点線は、サンプル22の正極活物質の粉末X線回折パターンを示す。サンプル22では、 $L i C o O_2$ に相当する回折ピークに加えて $M n_3(P O_4)_2$ から由来すると推測される回折ピークが確認された。

【0205】

さらに、E S C Aにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはC oを除く2 ~ 1 3族の元素、元素XはPを示すものとして、 $C o / (C o + M + X)$ は0 . 1 8であった。

【0206】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池電池を作製し、電池特性を評価した。

30

【0207】

<サンプル23>

被覆材として、 $L i_2C O_3$ と、 $M n C O_3$ とを、リチウム(L i) : マンガン(M n) = 1 : 1のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合した混合粉末を用いた以外はサンプル1と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

【0208】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にS E M / E D Xにより観察したところ、M nは複合酸化物粒子表面に全体に存在していることが確認された。また、この粉末についてC u K を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $L i C o O_2$ に相当する回折ピークに加えて $M n C O_3$ に由来すると推測される回折ピークが確認された。さらに、E S C Aにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはC oを除く2 ~ 1 3族の元素、元素XはPを示すものとして、 $C o / (C o + M + X)$ は0 . 7 1であった。なお、サンプル19では元素Xに該当する元素が存在しないため、 $C o / (C o + M + X)$ は $C o / (C o + M)$ の元素比率を示している。

40

【0209】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池電池を作製し、電池特性を評価した。

【0210】

<サンプル24>

50

被覆材として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と、 $\text{MnCO}_3$ と、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )とを、リチウム(Li)：マンガン(Mn)：亜鉛(Zn) = 3：3：2のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合した混合粉末を用いた以外はサンプル2と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

【0211】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Znは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCoO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{MnCO}_3$ に由来すると推測される回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoとZnを除く2～13族の元素、元素XはZnを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{X})$ は0.58であった。

10

【0212】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池電池を作製し、電池特性を評価した。

【0213】

<サンプルA>

被覆材として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と、 $\text{MgCO}_3$ と、 $\text{MnCO}_3$ と、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ とを、リチウム(Li)：マグネシウム(Mg)：マンガン(Mn)：リン(P) = 3：3：3：2のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合した混合粉末を用いた以外はサンプル2と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

20

【0214】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、Mgは、Pとは異なる分布で複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCoO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の回折ピークとMgOの回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素Mは、Coを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{M}_2 + \text{X})$ は0.22であった。

【0215】

30

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池電池を作製し、電池特性を評価した。

【0216】

<サンプルB>

被覆材として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{MnCO}_3$ と、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ とを、リチウム(Li)：亜鉛(Zn)：マンガン(Mn)：リン(P) = 3：3：3：2のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合して得られた混合粉末を用いた以外はサンプル2と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

【0217】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、ZnとPは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCoO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の回折ピークとZnOの回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{M}_2 + \text{X})$ は0.32であった。

40

【0218】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池電池を作製し、電池特性を評価した。

【0219】

50

## &lt; サンプル C &gt;

被覆材として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と、 $\text{MnCO}_3$ と、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ とを、リチウム(Li)：鉄(Fe)：マンガン(Mn)：リン(P) = 3 : 3 : 3 : 2のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合して得られた混合粉末を用いた以外はサンプル2と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

## 【0220】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、Feは、Pとは異なる分布で複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の回折ピークとLiとFeの複合酸化物の回折ピークが確認された。さらに、ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{M}^2 + \text{X})$ は0.24であった。

## 【0221】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

## 【0222】

## &lt; サンプル D &gt;

母材として平均組成 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{S}_{0.001}\text{O}_2$ の複合酸化物粒子を用いた以外はサンプル1と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

## 【0223】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、リン(P)は複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $\text{LiCO}_2$ に相当する回折ピークに加えて $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の回折ピークが確認された。波形解析には市販のソフトウェアを使用した。ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{M}^2 + \text{X})$ は0.30であった。

## 【0224】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

## 【0225】

また、容量測定を行った二次電池を解体して正極電極を取り出し、炭酸ジメチルで洗浄し、真空乾燥し、ESCAにより正極の表面分析を行ったところ、S2pスペクトルが165 eVから170 eV以下の領域に確認された。XPSによる分析ではスペクトルエネルギーの補正にはCを用いた。具体的にはサンプルのC1sスペクトルを測定し、波形解析を行い、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置を284.3 eVとした。波形解析には市販のソフトウェアを使用した。

## 【0226】

## &lt; サンプル E &gt;

正極活物質として被覆処理を施していない複合酸化物粒子を用いた以外はサンプルAと同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

## 【0227】

また、容量測定を行った二次電池を解体して正極電極を取り出し、炭酸ジメチルで洗浄し、真空乾燥し、ESCAにより正極の表面分析を行ったところ、S2pスペクトルが165 eVから170 eV以下の領域に確認された。XPSによる分析ではスペクトルエネルギーの補正にはCを用いた。具体的にはサンプルのC1sスペクトルを測定し、波形解析を行い、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置を284.3 eVとした。波形解析には市販のソフトウェアを使用した。

10

20

30

40

50

## 【0228】

## &lt;サンプルF&gt;

被覆材として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と、 $\text{MgCO}_3$ と、 $\text{MnCO}_3$ と、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ とを、リチウム(Li)：マグネシウム(Mg)：マンガン(Mn)：リン(P) = 3：3：3：2のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合して得られた混合粉末を用いた以外はサンプル22と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

## 【0229】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、リン(P)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、リチウム(Li)はともに複合酸化物粒子表面全体に均一に存在していることが確認された。ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{M}_2 + \text{X})$ は0.11であった。

10

## 【0230】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

## 【0231】

## &lt;サンプルG&gt;

被覆材として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{MnCO}_3$ と、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ とを、リチウム(Li)：マンガン(Mn)：リン(P) = 3：3：2のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合して得られた混合粉末を用いた以外はサンプル22と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

20

## 【0232】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、リン(P)、マンガン(Mn)、リチウム(Li)はともに複合酸化物粒子表面全体に均一に存在していることが確認された。ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{M}_2 + \text{X})$ は0.22であった。

## 【0233】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

30

## 【0234】

## &lt;サンプルH&gt;

被覆材として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{MnCO}_3$ と $\text{MgCO}_3$ とを、リチウム(Li)：マンガン(Mn)：マグネシウム(Mg) = 3：3：3のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合して得られた混合粉末を用いた以外はサンプル22と同様の処理を行い、正極活物質を得た。

## 【0235】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、リチウム(Li)はともに複合酸化物粒子表面全体に均一に存在していることが確認された。ESCAにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $\text{Co}/(\text{Co} + \text{M} + \text{M}_2 + \text{X})$ は0.14であった。

40

## 【0236】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

## 【0237】

## &lt;サンプルI&gt;

サンプル1と同様に焼成前駆体を作製し、この焼成前駆体を毎分3 の速度で昇温し、1000 で48時間保持した後に徐冷し正極活物質を得た。得られた正極活物質の粉末をサンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表

50

面全体に分布しており、Pは複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された1。E S C Aにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $Co / (Co + M + X)$ は0.75であった。

【0238】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0239】

<サンプルJ>

被覆材として、炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )と、炭酸マンガン( $MnCO_3$ )と、リン酸アンモニウム( $(NH_4)H_2PO_4$ )と硫黄(S)を、リチウム(Li):マンガン(Mn):リン(P):硫黄(S)=3:3:2:0.3のモル比となるようそれぞれ秤量し、混合したものをを用いる他はサンプル2と同様の処理を行って正極活物質を得た。

【0240】

得られた正極活物質の粉末を、サンプル1と同様にSEM/EDXにより観察したところ、Mnは複合酸化物粒子の表面全体に分布しており、リン(P)は複合酸化物粒子の表面に点在していることが確認された。また、この粉末についてCuK $\alpha$ を用いた粉末X線回折パターンを測定したところ、 $LiCoO_2$ に相当する回折ピークに加えて $Li_3PO_4$ の回折ピークが確認された。波形解析には市販のソフトウェアを使用した。E S C Aにより正極活物質粒子表面の元素比率を測定したところ、元素MはCoを除く2～13族の元素、元素XはPを示すものとして、 $Co / (Co + M + X)$ は0.30であった。

【0241】

以上のようにして得られた正極活物質を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0242】

また、容量測定を行った二次電池を解体して正極電極を取り出し、炭酸ジメチルで洗浄し、真空乾燥し、E S C Aにより正極の表面分析を行ったところ、S 2pスペクトルが165 eVから170 eV以下の領域に確認された。XPSによる分析ではスペクトルエネルギーの補正にはCを用いた。具体的にはサンプルのC 1sスペクトルを測定し、波形解析を行い、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置を284.3 eVとした。波形解析には市販のソフトウェアを使用した。

【0243】

以下の表1、表2および表3に、サンプル1～サンプル24でそれぞれ用いた正極活物質および電池特性の評価の結果をまとめて示す。なお、表1および表2において、被覆材添加量は、母材を100 wt%としたときの添加量を示している。また、表1および表2において、 $M / (Co + M)$ の粒子全体の組成には、粒子全体(正極活物質全体)に含まれる元素Mとコバルト(Co)に対する、元素Mの組成を示す。また、表1および表2において、 $(M + X) / (Co + M + X)$ の粒子全体の組成には、粒子全体に含まれる元素Mと元素Xとコバルト(Co)とに対する、元素Mおよび元素Xの組成を示す。

【0244】

10

20

30

40

【 表 1 】

サンプル	母材	被覆材	被覆材添加量 [wt%]	M、X 分布状態	Co/(Co+M+X) 表面組成	M/(Co+M) 粒子全体の組成	(M+X)/(Co+M+X) 粒子全体の組成
サンプル1	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	異なる	0.40	0.009	0.014
サンプル2	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	異なる	0.30	0.029	0.034
サンプル3	LiCo <sub>0.98</sub> Zr <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	異なる	0.33	0.029	0.034
サンプル4	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	異なる	0.30	0.029	0.034
サンプル5	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	異なる	0.30	0.029	0.034
サンプル6	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	異なる	0.30	0.029	0.034
サンプル7	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.0	異なる	0.51	0.024	0.027
サンプル8	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5.0	異なる	0.22	0.042	0.054
サンプル9	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10.0	異なる	0.19	0.062	0.086
サンプル10	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	45.0	異なる	0.10	0.184	0.256
サンプル11	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	異なる	0.28	0.030	0.036
サンプル12	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MgCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	異なる	0.39	0.030	0.036
サンプル13	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Al(OH) <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	異なる	0.62	0.030	0.036
サンプル14	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	2.0	異なる	0.55	0.030	0.037
サンプル15	LiCoO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
サンプル16	LiCoO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
サンプル17	LiCoO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
サンプル18	LiCoO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
サンプル19	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	—	0.83	0.000	0.017
サンプル20	LiCoO <sub>2</sub>	AlPO <sub>4</sub>	2.0	同じ	0.38	0.016	0.031
サンプル21	LiCoO <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.0	同じ	0.35	0.014	0.023
サンプル22	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2.0	同じ	0.18	0.011	0.018
サンプル23	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub>	2.0	—	0.71	0.013	0.013
サンプル24	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +ZnO	2.0	異なる	0.58	0.030	0.037

【 0 2 4 5 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

	母材	被覆材	被覆材添加量 [wt%]	M1	M2	M1, M2, X 分布状態	Co/(Co+M+M2+X) 表面組成	M/(Co+M+M2) 粒子全体の組成	(M+M2+X)/(Co+M+M2+X) 粒子全体の組成
サンプルA	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MgCO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3.0	Mn	Mg	異なる	0.22	0.039	0.045
サンプルB	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O+MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4.0	Mn	Zn	異なる	0.32	0.039	0.045
サンプルC	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3.0	Mn	Fe	異なる	0.24	0.039	0.045
サンプルD	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> S <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	Mn	-	異なる	0.30	0.029	0.034
サンプルE	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> S <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
サンプルF	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MgCO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3.0	Mn	Mg	同じ	0.11	0.039	0.045
サンプルG	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	Mn	-	同じ	0.22	0.029	0.034
サンプルH	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MgCO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub>	2.0	Mn	Mg	同じ(仮)	0.14	0.034	-
サンプルI	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	Mn	-	異なる	0.75	0.009	0.014
サンプルJ	LiCo <sub>0.98</sub> Al <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +S	2.0	Mn	-	異なる	0.30	0.029	0.034

【 0 2 4 6 】

10

20

30

40

【表3】

	初期容量 [mAh]	容量維持率 [%]	厚み増加率 [%]	電圧 [V]
サンプル1	800	75	10	4.4
サンプル2	800	81	9	4.4
サンプル3	800	83	11	4.4
サンプル4	720	85	3	4.2
サンプル5	770	85	5	4.35
サンプル6	840	73	27	4.5
サンプル7	800	80	11	4.4
サンプル8	780	78	8	4.4
サンプル9	750	75	8	4.4
サンプル10	560	48	8	4.4
サンプル11	790	75	13	4.4
サンプル12	790	71	20	4.4
サンプル13	780	71	24	4.4
サンプル14	780	69	28	4.4
サンプル15	800	54	38	4.4
サンプル16	720	82	10	4.2
サンプル17	770	66	24	4.35
サンプル18	840	38	80	4.5
サンプル19	780	57	36	4.4
サンプル20	780	44	30	4.4
サンプル21	780	41	40	4.4
サンプル22	750	35	85	4.4
サンプル23	730	27	42	4.4
サンプル24	750	44	40	4.4
サンプルA	790	85	7	4.4
サンプルB	790	79	7	4.4
サンプルC	790	84	9	4.4
サンプルD	800	85	10	4.4
サンプルE	800	50	38	4.4
サンプルF	720	32	100	4.4
サンプルG	750	34	79	4.4
サンプルH	750	45	88	4.4
サンプルI	750	51	44	4.4
サンプルJ	800	85	9	4.4

表 1 および表 3 より、例えばサンプル 1 とサンプル 1 5 とを比較して分かるように、複合酸化物粒子に被覆層を設けることにより、容量維持率の低下および厚み増加率の増加を抑制することができた。

【 0 2 4 8 】

また、例えばサンプル 1 と、サンプル 1 9 およびサンプル 2 3 とを比較して分かるように、被覆層に元素 M と元素 X とを含むことにより、容量維持率の低下および厚み増加率の増加を抑制することができた。また、例えばサンプル 1、サンプル 1 2 およびサンプル 1 3 と、サンプル 2 0 ~ サンプル 2 2 とを比較して分かるように、元素 M と元素 X との分布状態が異なる場合、容量維持率の低下および厚み増加率の増加を抑制することができた。

【 0 2 4 9 】

また、被覆層に元素 M と亜鉛とを有し、元素 M と亜鉛の分布状態が異なるサンプル 2 4 では、被覆層に元素 X を含まないサンプル 2 3 と同程度まで厚み増加率が増加した。これは、亜鉛が複合酸化物粒子表面のリチウムと反応して化合物を形成せず、複合酸化物表面に存在する  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  などの余剰リチウム酸化物によるガス発生を抑制できなかったためと考えられる。

【 0 2 5 0 】

また、サンプル A でみられるように元素 M 2 としてマグネシウム ( Mg ) を加えたり、サンプル D のように表面に S が存在することで被覆処理を行うことによりさらに特性を改善することができた。元素 M 2 を含む化合物や S によって正極表面の活性点が保護され、正極の劣化や電解液の分解を抑制することで更に特性が向上したものと推測される。

【 0 2 5 1 】

以上の結果から、リチウムとコバルトとを含む複合酸化物粒子に、この複合酸化物粒子を実質的に構成する主要遷移金属とは異なり、2 族 ~ 1 3 族から選ばれる少なくとも 1 種の元素 M と、リン ( P ) またはケイ素 ( Si ) である元素 X とを含む被覆層を設け、元素 M と元素 X との分布状態が異なる正極活物質を用いることにより、高い初期容量と容量維持率を両立でき、さらに高温での厚み増加率を抑制できることがわかった。また、サンプル 1 0 より、 $0 < ( M + X ) / ( C o + M + X ) < 0 . 2 5$  とすることで、初期容量および容量維持率をより向上できることがわかった。また、サンプル 1 ~ サンプル 1 4 より、 $C o / ( C o + M + X ) < 0 . 7 0$  とすることで、初期容量および容量維持率を向上でき、ガス発生を抑制することがわかった。

【 0 2 5 2 】

< サンプル 2 5 >

セパレータの基材層の厚さを  $5 \mu\text{m}$  とした以外はサンプル 1 と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は  $0 . 2 \text{ mg} / \text{cm}^2$  であった。また、J I S P 8 1 1 7 に準拠して測定した透気度は、 $2 1 0 \text{ sec} / 1 0 0 \text{ cc}$  であった。

【 0 2 5 3 】

< サンプル 2 6 >

セパレータの基材層の厚さを  $9 \mu\text{m}$  とした以外はサンプル 1 と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は  $0 . 2 \text{ mg} / \text{cm}^2$  であった。また、J I S P 8 1 1 7 に準拠して測定した透気度は、 $2 9 0 \text{ sec} / 1 0 0 \text{ cc}$  であった。

【 0 2 5 4 】

< サンプル 2 7 >

セパレータの基材層の厚さを  $1 2 \mu\text{m}$  とした以外はサンプル 1 と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は  $0 . 3 \text{ mg} / \text{cm}^2$  であった。また、J I S P 8 1 1 7 に準拠して測定した透気度は、 $3 9 0 \text{ sec} / 1 0 0 \text{ cc}$  であった。

【 0 2 5 5 】

< サンプル 2 8 >

10

20

30

40

50

セパレータの基材層の厚さを20  $\mu\text{m}$ とした以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は0.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。また、JIS P 8117に準拠して測定した透気度は、600  $\text{sec}/100\text{cc}$ であった。

【0256】

<サンプル29>

セパレータの作製において、基材層にマトリックス樹脂を含むスラリーを塗布するときの卓上コーターの操作速度を5  $\text{min}/\text{min}$ とした外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は0.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。また、JIS P 8117に準拠して測定した透気度は、600  $\text{sec}/100\text{cc}$ であった。

【0257】

<サンプル30>

セパレータの基材層として、ポリエチレン(PE)製の微多孔膜を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は0.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。また、JIS P 8117に準拠して測定した透気度は、320  $\text{sec}/100\text{cc}$ であった。

【0258】

<サンプル31>

セパレータの基材層として、ポリプロピレン(PP)と、ポリエチレン(PE)と、ポリプロピレン(PP)とを順次積層した3層(PP/PE/PP)構造の微多孔膜を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は0.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。また、JIS P 8117に準拠して測定した透気度は、250  $\text{sec}/100\text{cc}$ であった。

【0259】

<サンプル32>

セパレータの作製において、マトリックス樹脂としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は0.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。また、JIS P 8117に準拠して測定した透気度は、250  $\text{sec}/100\text{cc}$ であった。

【0260】

<サンプル33>

セパレータの作製において、マトリックス樹脂としてポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン(PVdF-HEP)共重合体を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は0.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。また、JIS P 8117に準拠して測定した透気度は、290  $\text{sec}/100\text{cc}$ であった。

【0261】

<サンプル34>

セパレータの樹脂層に、平均粒径250  $\text{nm}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ (アルミナ)微粉末を、PVdFの質量に対し2倍量となるように添加した以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は0.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。また、JIS P 8117に準拠して測定した透気度は、270  $\text{sec}/100\text{cc}$ であった。

【0262】

<サンプル35>

セパレータとして、マトリックス樹脂を含むスラリーを塗布せず、厚さ7  $\mu\text{m}$ のポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)との混合体であるポリオレフィン製の微多孔膜を用いた以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータのJIS P 8117に準拠して測定した透気度は、200  $\text{sec}/100\text{cc}$ であった。

10

20

30

40

50

0 c cであった。

【0263】

<サンプル36>

セパレータの樹脂層の面密を  $0.6 \text{ mg/cm}^2$ とした以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータのJIS P8117に準拠して測定した透気度は、 $560 \text{ sec/100 cc}$ であった。

【0264】

<サンプル37>

セパレータの作製において、基材層にマトリックス樹脂を含むスラリーを塗布するときの卓上コーターの操作速度を  $10 \text{ min/min}$ とした以外はサンプル1と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は  $0.2 \text{ mg/cm}^2$ であった。また、JIS P8117に準拠して測定した透気度は、 $1050 \text{ sec/100 cc}$ であった。

【0265】

<サンプル38>

セパレータの基材層として、ポリプロピレン (PP) と、ポリエチレン (PE) と、ポリプロピレン (PP) とを順次積層した3層 (PP/PE/PP) 構造の微多孔膜を用いた以外はサンプル15と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータの樹脂層の面密は  $0.2 \text{ mg/cm}^2$ であった。また、JIS P8117に準拠して測定した透気度は、 $250 \text{ sec/100 cc}$ であった。

【0266】

<サンプル39>

セパレータとして、マトリックス樹脂を含むスラリーを塗布せず、厚さ  $7 \mu\text{m}$ のポリエチレン (PE) とポリプロピレン (PP) との混合体であるポリオレフィン製の微多孔膜を用いた以外はサンプル15と同様にして二次電池を作製し、電池特性を評価した。なお、このセパレータのJIS P8117に準拠して測定した透気度は、 $200 \text{ sec/100 cc}$ であった。

【0267】

<サンプル40>

セパレータの作製において、ポリフッ化ピリデン (PVdF) のN-メチル-2ピロリドン (NMP)  $10 \text{ wt}\%$  溶液を卓上コーターにて  $0.1 \text{ m/min}$ の速度で、基材層上に塗布した後、水浴で相分離させずに、熱風にて乾燥し、樹脂層の面密  $0.2 \text{ mg/cm}^2$ のセパレータを作製した以外はサンプル15と同様にして二次電池を作製した。このセパレータは、樹脂層が多孔性を持たず、空気の透過性がないため、透気度を測定できなかった。すなわち、微多孔がなく、電解液の含浸性が乏しくイオン透過性のない膜となり、電池として機能しなかった。

【0268】

以下の表4および表5に、サンプル1、サンプル25～サンプル40でそれぞれ用いた正極活物質、セパレータおよび電池特性の評価の結果をまとめて示す。

【0269】

10

20

30

40

【 表 4 】

	正極活物質			セパレーター				
	母材	被覆材	被覆材添加量 [wt%]	基材	基材厚み [μm]	樹脂層	樹脂層面密 [mg/cm <sup>2</sup> ]	透気度 [sec/100cc]
サンプル1	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	7	PVdF	0.2	250
サンプル25	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	5	PVdF	0.2	210
サンプル26	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	9	PVdF	0.2	290
サンプル27	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	12	PVdF	0.3	390
サンプル28	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	20	PVdF	0.2	600
サンプル29	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	7	PVdF	0.2	600
サンプル30	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PE	7	PVdF	0.2	320
サンプル31	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE/PP	7	PVdF	0.2	250
サンプル32	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	7	PTFE	0.2	250
サンプル33	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	7	PVdF+HFP	0.2	280
サンプル34	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	7	PVdF+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	270
サンプル35	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	7	—	—	200
サンプル36	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	7	PVdF	0.6	560
サンプル37	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +MnCO <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	PP/PE混合	7	PVdF	0.2	1050
サンプル38	LiCoO <sub>2</sub>	—	—	PP/PE/PP	7	PVdF	0.2	250
サンプル39	LiCoO <sub>2</sub>	—	—	PP/PE混合	7	—	—	200
サンプル40	LiCoO <sub>2</sub>	—	—	PP/PE混合	7	PVdF	0.2	測定不可

【 0 2 7 0 】

10

20

30

40

50

【表 5】

	初期容量 [mAh]	容量維持率 [%]	厚み増加率 [%]
サンプル1	800	75	10
サンプル25	815	69	10
サンプル26	780	72	10
サンプル27	760	59	10
サンプル28	680	26	11
サンプル29	800	51	11
サンプル30	800	62	11
サンプル31	800	79	9
サンプル32	800	71	10
サンプル33	800	65	10
サンプル34	800	67	9
サンプル35	800	13	10
サンプル36	790	22	9
サンプル37	800	20	11
サンプル38	800	57	42
サンプル39	800	5	55
サンプル40	—	—	—

## 【0271】

表4および表5より、例えばサンプル1とサンプル35とを比較して分かるように、基材層上にと樹脂層を設けたセパレータを用いることにより、容量維持率の低下を抑制することができる。これは、樹脂層を設けた構造とすることによりセパレータの耐久性が向上したためであると考えられる。また、基材層の厚みが20 μmであるサンプル28では、基材層の厚みが15 μm以下であるサンプル25～サンプル27に比べて容量維持率が低下した。したがって、基材層の厚みは15 μm以下が好ましいことが分かった。また、透気度が1000 sec / 100 cc以上であるサンプル37でも比較例1に比べて容量維持率が低下したことから、透気度は1000 sec / 100 cc以下であることが好ましいことが分かった。

## 【0272】

また、例えばサンプル31とサンプル38より、被覆層を有しない正極活物質を用いた場合には、被覆層を有する正極活物質を用いた場合よりも容量維持率が低下し、厚み増加率も増加することが分かるが、サンプル40より、被覆層を有しない正極活物質を用い、さらに樹脂層を有しないセパレータを用いた場合には、容量維持率が著しく低下することが分かった。

## 【0273】

以上の結果から、4.20 V以上の高充電状態において、樹脂層の設けられたセパレータを用いることで、容量維持率の低下を抑制できることが分かった。特に、リチウムとコバルトとを含む複合酸化物粒子に、この複合酸化物粒子を実質的に構成する主要遷移金属とは異なり、2族～13族から選ばれる少なくとも1種の元素Mと、例えばリン(P)からなる元素Xとを含む被覆層を設け、元素Mと元素Xとの分布状態が異なる正極活物質を用い、かつ、樹脂層の設けられたセパレータを用いることで、高エネルギー密度を実現すると共に、充電圧を高くしても容量維持率の低下を抑制でき、さらにガス発生による厚み増加を抑制可能な二次電池を得られることができることがわかった。

## 【 0 2 7 4 】

以上、実施形態および実施例を挙げてこの発明を説明したが、この発明は上述した実施形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上述した実施形態および実施例においては、巻回構造を有する二次電池について説明したが、この発明は、正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型、角型あるいはラミネートフィルム型などの二次電池についても適用することができる。

## 【 0 2 7 5 】

また、上述した実施形態では電解質として非水電解液またはゲル状電解質を用いた二次電池について説明したが、この発明は、固体電解質を用いた二次電池についても同様に適用することができる。固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質いずれも用いることができる。無機固体電解質としては、例えば、窒化リチウム、よう化リチウムなどが挙げられる。高分子固体電解質は電解質塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、その高分子化合物としては、例えば、ポリ(エチレンオキサイド)や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)エステル系、アクリレート系などを単独あるいは分子中に共重合、または混合して用いることができる。

## 【 0 2 7 6 】

さらに、上述した実施形態および実施例では、負極の容量が、リチウムの吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池について説明したが、本発明は、負極活物質にリチウム金属を用い、負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池、または、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量を正極の充電容量よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるようにした二次電池についても同様に適用することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 2 7 7 】

【 図 1 】 この発明の第 1 の実施形態による電池の構成を表す断面図である。

【 図 2 】 図 1 に示した電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【 図 3 】 この発明の第 1 の実施形態によるセパレータの一例の拡大断面図である。

【 図 4 】 この発明の第 1 の実施形態によるセパレータの他の例の拡大断面図である。

【 図 5 】 この発明の第 2 の実施形態による電池の構成を表す断面図である。

【 図 6 】 図 5 で示した巻回電極体の I - I 線に沿った断面図である。

【 図 7 】 サンプル 1 の正極活物質の断面像である。

【 図 8 】 サンプル 1 およびサンプル 2 2 の正極活物質粉末の X 線回折パターンである。

【 図 9 】 サンプル 2 2 の正極活物質の断面像である。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 2 7 8 】

- 1 1 . . . 電池缶
- 1 2、1 3 . . . 絶縁板
- 1 4 . . . 電池蓋
- 1 5 . . . 安全弁機構
- 1 5 A . . . ディスク板
- 1 6 . . . 熱感抵抗素子
- 1 7 . . . ガスケット
- 2 0、3 0 . . . 巻回電極体
- 2 1、3 3 . . . 正極
- 2 1 A、3 3 A . . . 正極集電体
- 2 1 B、3 3 B . . . 正極活物質層

10

20

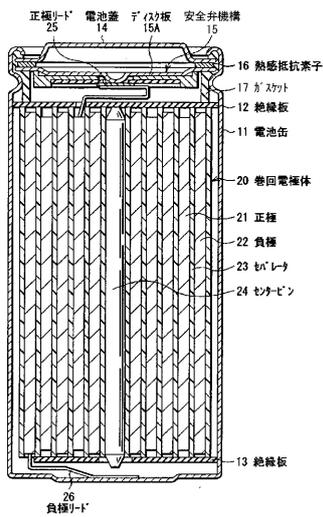
30

40

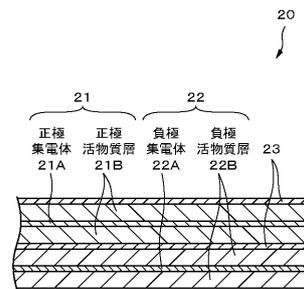
50

- 2 2、3 4・・・負極
- 2 2 A、3 4 A・・・負極集電体
- 2 2 B、3 4 B・・・負極活物質層
- 2 3、3 5・・・セパレータ
- 2 4・・・センターピン
- 2 5、3 1・・・正極リード
- 2 6、3 2・・・負極リード
- 3 6・・・電解質層
- 3 7・・・保護テープ
- 4 0・・・外装部材
- 4 1・・・密着フィルム

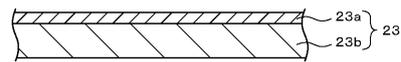
【図 1】



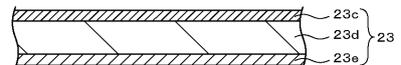
【図 2】



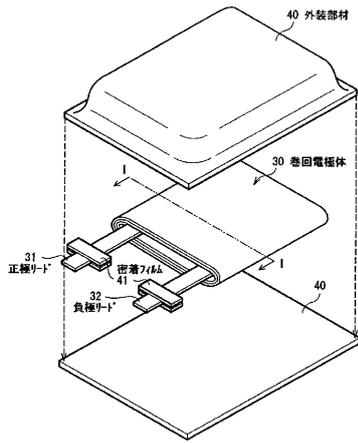
【図 3】



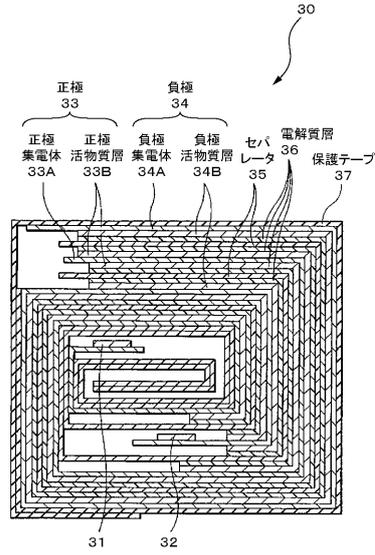
【図 4】



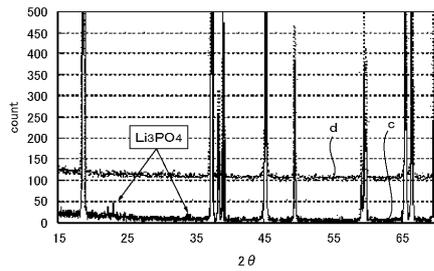
【図5】



【図6】

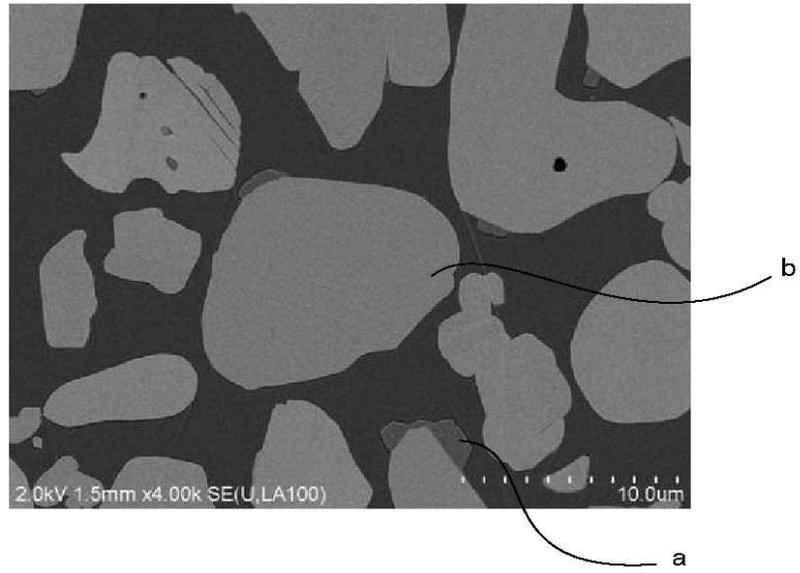


【図8】

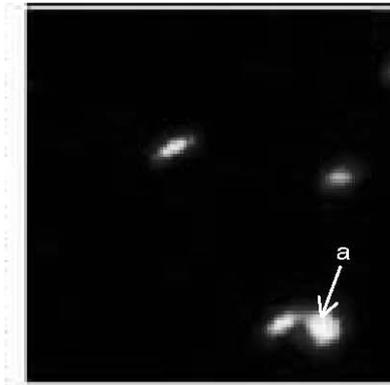


【図7】

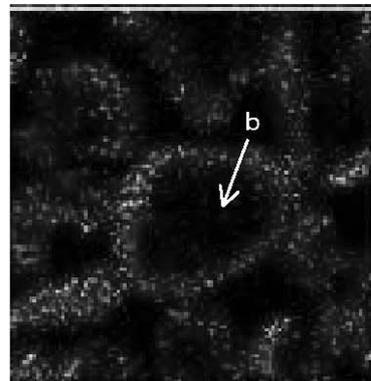
(A)



(B)

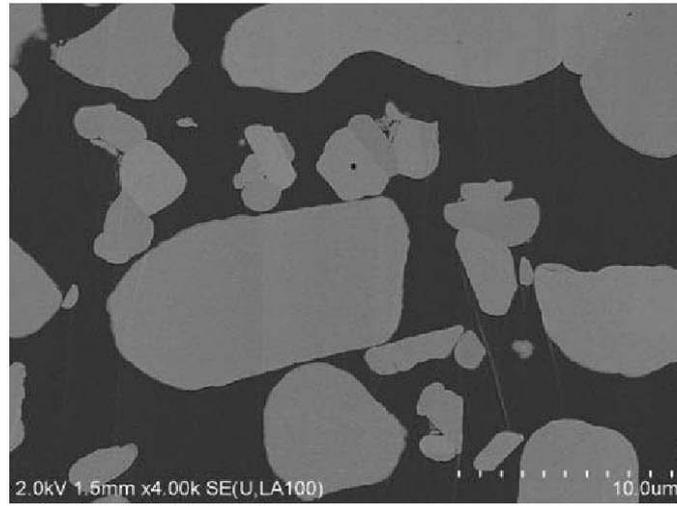


(C)

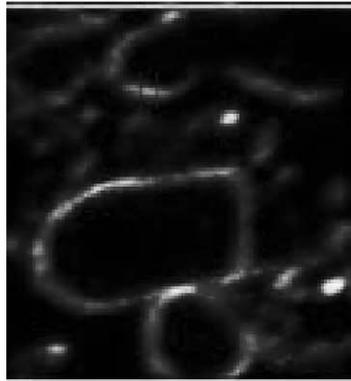


【 図 9 】

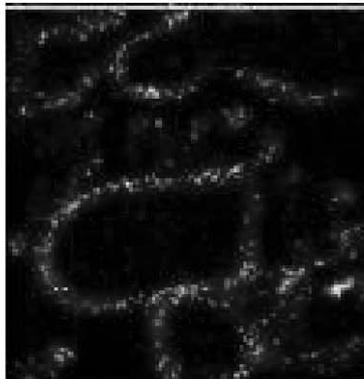
(A)



(B)



(C)



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 10/00 1 0 2

審査官 青鹿 喜芳

(56)参考文献 国際公開第2006/123572(WO, A1)  
特開2001-348224(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 2 - 4 / 6 2