

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4317571号
(P4317571)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int.Cl.		F I
HO 1 M 4/50	(2006.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2
HO 1 M 4/52	(2006.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2
HO 1 M 4/58	(2006.01)	HO 1 M 4/58 1 O 1
HO 1 M 4/36	(2006.01)	HO 1 M 4/36 E
		HO 1 M 4/36 C

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-119778 (P2007-119778)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成19年4月27日(2007.4.27)		T D K株式会社
(65) 公開番号	特開2008-277152 (P2008-277152A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43) 公開日	平成20年11月13日(2008.11.13)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成20年5月21日(2008.5.21)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100092657
			弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100129296
			弁理士 青木 博昭
		(72) 発明者	鈴木 忠
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K株式会社内
		審査官	後谷 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活物質、電極、電池、及び活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

LiCo_(1-x)M_xO₂を含有するコア粒子と、
前記コア粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆部と、を備え、
前記被覆部はLiVOPO₄を含む、活物質。

ここで、Mは、Al、Mg及び遷移元素からなる群から選択される一以上の元素であり、
0.95 ≤ x ≤ 1.0であり、LiVOPO₄においてV元素の一部がTi、Ni、Co、Mn、Fe、Zr、Cu、Zn及びYbからなる群から選択される一以上の元素で置換されていてもよい。

【請求項2】

前記被覆部の厚みは、50nm～1μmである請求項1記載の活物質。

【請求項3】

集電体と、請求項1又は2の活物質を含み前記集電体上に設けられた活物質含有層と、
を備える電極。

【請求項4】

請求項3の電極を備えるリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

LiCo_(1-x)M_xO₂を含むコア粒子の表面の少なくとも一部にLiVOPO₄を担持させる工程を備える活物質の製造方法。

ここで、Mは、Al、Mg及び遷移元素からなる群から選択される一以上の元素であり

、 $0.95 - x$ であり、 LiVOPO_4 においてV元素の一部がTi, Ni, Co, Mn, Fe, Zr, Cu, Zn及びYbからなる群から選択される一以上の元素で置換されていてもよい。

【請求項6】

前記工程では、前記コア粒子と LiVOPO_4 粒子とを流動層中で混合する請求項5に記載の活物質の製造方法。

【請求項7】

前記工程では、 LiVOPO_4 前駆体を含む溶液と前記コア粒子とを混合し、その後、前記溶液中で LiVOPO_4 を合成する請求項6に記載の活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、活物質、電極、電池、及び活物質の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池の正極活物質として、 LiNiMnCoO_2 や、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiVOPO_4 が知られている（例えば特許文献1～6及び非特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2002-198050号公報

【特許文献2】特開2001-307730号公報

20

【特許文献3】特開2002-75368号公報

【特許文献4】特開2004-87299号公報

【特許文献5】特開2004-303527号公報

【非特許文献1】J. Electrochem. Soc., Vol.151, Issue 6, p.A796 (2004)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

LiNiMnCoO_2 等の $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ は層状構造を有する酸化物であり、高容量が達成可能（例えば 150mAh/g 程度以上）であり、対リチウム放電電圧も 3.8V 程度と高いが、結晶構造中の酸素原子が電解液と反応して結晶から放出されやすいために、特に高充電状態での熱安定性が十分でない。

30

【0004】

また、 LiMn_2O_4 等の $\text{Li}(\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y)_2\text{O}_4$ はスピネル構造を有する酸化物であり、理論容量が例えば 148mAh/g 程度と高く、対リチウム放電電圧も 3.9V 程度と高いが、高温状態（例えば 45°C 以上）において Mn^{3+} イオンが電解液中に溶出する傾向があり、このイオンが析出する負極が劣化しやすく高温状態での安定性が十分でない。

【0005】

これに対して、 LiNiCoO_2 を LiFePO_4 で被覆した活物質や、 LiNiO_2 を LiMnPO_4 で被覆した活物質が知られているが、高温安定性に優れた LiFePO_4 は理論容量が有る程度高いものの対リチウム放電電圧が 3.4V 程度と低いこと、 LiMnPO_4 は後述する LiVOPO_4 に比べて導電性が低いことから、これらで被覆した場合は、活物質全体の放電エネルギーが低下する。

40

【0006】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、高温時の安定性に優れたかつ放電エネルギーに優れた活物質、電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、 LiVOPO_4 に着目した。この LiVOPO_4 は、高温時の構造安定性が高く、理論容量が 159mAh/g と高く、かつ、対リチウム放電電圧が $3.8\sim 3$

50

．9 Vと高い。また、導電性が十分に高く実効容量も十分に高くできる。さらに、合成時の雰囲気それをそれほど厳密に制御する必要も無い。

【0008】

本発明にかかる活物質は、 $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ を含有するコア粒子と、このコア粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆部と、を備え、この被覆部は LiVOPO_4 を含む。

【0009】

ここで、Mは、Al、Mg及び遷移元素からなる群から選択される一以上の元素であり、 $0.95 > x > 0$ であり、 $0.2 > y > 0$ であり、 LiVOPO_4 においてV元素の一部がTi、Ni、Co、Mn、Fe、Zr、Cu、Zn及びYbからなる群から選択される一以上の元素で置換されていてもよい。

10

【0010】

本発明によれば、高温時に電解液と接触して反応しやすい層状構造の $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ の表面が高温時の構造安定性に優れた LiVOPO_4 を含む被覆部に覆われており、コア粒子と電解液との直接接触を抑制できる。したがって、結晶構造からの酸素の放出を抑制でき、高温時における結晶構造が安定化する。

【0011】

また、 LiVOPO_4 は、Liイオンの挿入脱離が可能であり活物質として機能し、理論容量も十分に高いのみならず、対リチウム放電電圧が3.8～3.9 Vと十分に高く、また、高温においても結晶構造が安定であり電解液と接触しても結晶構造の劣化が少ない。

20

【0012】

ここで、被覆部の厚みは、50 nm～1 μmであることが好ましい。

【0013】

LiVOPO_4 は電子伝導性がコア粒子に比べてやや低い。したがって、1 μm以下とすることにより、電子伝導性の低さによる特性（例えばインピーダンス）の劣化を十分に抑制できる。また、50 nm以上とすることにより、電解液とコア粒子との直接接触を十分に抑制できる。

【0014】

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、上述の活物質を備えるリチウムイオン二次電池である。

30

【0015】

本発明に係る活物質の製造方法は、 $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ を含むコア粒子の表面の少なくとも一部に LiVOPO_4 を担持させる担持工程を備える。これにより、上述の活物質を容易に製造できる。

【0016】

ここで、担持工程では、コア粒子と LiVOPO_4 粒子とを流動層中で混合することがこのましい。

【0017】

これにより、コア粒子の表面の少なくとも一部を LiVOPO_4 により容易に覆うことができる。

40

【0018】

一方、担持工程では、 LiVOPO_4 前駆体を含む溶液とコア粒子とを混合し、その後、この溶液中で LiVOPO_4 を合成するものでもよい。

【0019】

これによっても、コア粒子の表面の少なくとも一部を LiVOPO_4 により容易に覆うことができる。

【発明の効果】

【0020】

高温時の安定性に優れかつ放電エネルギーに優れた活物質、電極、電池及びその製造方

50

法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明において、同一または相当要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。また、各図面の寸法比率は、必ずしも実際の寸法比率とは一致していない。

【0022】

(活物質5)

本発明にかかる活物質5について説明する。本発明にかかる活物質5は、図1及び図2に示すように、コア粒子1と、コア粒子1の表面の少なくとも一部を覆う被覆部2とを備えている。

10

【0023】

コア粒子1は、 $LiCo_{(1-x)}M_xO_2$ 及び/又は $Li(Mn_{(1-y)}M_y)_2O_4$ を含む。ここで、Mは、Al、Mg及び遷移元素から選択される1以上の元素であり、 $0.95 > x > 0$ 、 $0.2 > y > 0$ である。遷移元素の中でも特に、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znが好ましい。

【0024】

$LiCo_{(1-x)}M_xO_2$ の特に好適な例として、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{1-x}Ni_xMn_xO_2$ 、 $LiCo_{1-x}Ni_xAl_xO_2$ 等が挙げられる。ここで、 $x_1 + x_2 = x$ である。

20

【0025】

$Li(Mn_{(1-y)}M_y)_2O_4$ の特に好適な例として、例えば、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Mn_{(1-x)}Al_x)_2O_4$ 等が挙げられる。

【0026】

また、コア粒子1は、 $LiCo_{(1-x)}M_xO_2$ 及び/又は $Li(Mn_{(1-y)}M_y)_2O_4$ を主成分とする、すなわち、コア粒子の全成分のうちで $LiCo_{(1-x)}M_xO_2$ 及び/又は $Li(Mn_{(1-y)}M_y)_2O_4$ が最大の重量分率を占めることが好ましく、特に90wt%以上であることが好ましい。

【0027】

被覆部2は、 $LiVOPO_4$ を含む。 $LiVOPO_4$ においてV元素の一部がTi、Ni、Co、Mn、Fe、Zr、Cu、Zn及びYbからなる群から選択される一以上の元素で置換されていてもよい。置換割合は、5原子%以下であることが好ましい。

30

【0028】

また、被覆部2は、 $LiVOPO_4$ を主成分とする、すなわち、被覆部の全成分のうちで $LiVOPO_4$ が最大の重量分率を占めることが好ましく、特に90wt%以上であることが好ましい。また、 $LiVOPO_4$ が斜方晶であることが好ましい。

【0029】

被覆部2は、図1のようにコア粒子1の表面全てを覆ってもよいが、図2のように、コア粒子1の表面の一部のみを覆ってもよい。表面被覆率は、50%以上であることが好ましい。

40

【0030】

被覆部2の厚みTは特に限定されないが、 $LiVOPO_4$ は電子伝導性がコア粒子に比べて低いので、 $1\mu m$ 以下とすることが好ましい。一方、電解液とコア粒子1との直接接触を十分に抑制する観点からは厚みTを50nm以上とすることが好ましい。

【0031】

また、コア粒子1の粒径 R_c と、被覆部2の厚みTとの比である(T/R_c)は、 $1/100 \sim 1/10$ であることが好ましい。

【0032】

また、活物質5の粒径は特に限定されないが、 $0.5 \sim 15\mu m$ 程度が好ましい。被覆部2に含まれる $LiVOPO_4$ 粒子の粒子径は特に限定されないが、良好な導電性の観点

50

から、10 nm ~ 500 nm程度が好ましい。また、この被覆部2には十分な導電性を確保する観点から炭素質からなる粒子が含まれていてもよい。

【0033】

(作用効果)

このような活物質は、高充電状態での高温時に電解液と接触して反応しやすい層状構造の $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ の表面、及び/又は、高温時に Mn^{3+} イオンが電解液中へ溶出しやすい $\text{Li}(\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y)_2\text{O}_4$ の表面が高温時の構造安定性に優れた LiVOPO_4 を含む被覆部2に覆われており、コア粒子1と電解液との直接接触を抑制できる。したがって、コア粒子1の結晶構造からの酸素の放出や、 Mn^{3+} の溶出を抑制でき、高温時におけるコア粒子1の結晶構造が安定化する。

10

【0034】

また、 LiVOPO_4 は、 Li イオンの挿入脱離が可能であり活物質として機能し、理論容量も十分に高いのみならず、対リチウム放電電圧が3.8 ~ 3.9 Vと十分に高く、さらに、高温においても結晶構造が安定であり電解液と接触しても結晶構造の劣化が少ない。したがって、高温安定性が高く、かつ、十分な体積および重量あたりの放電エネルギーを有するリチウムイオン二次電池を提供できる。また、導電率も十分にあるため、実際の容量も十分に確保できる。

【0035】

(活物質5の製造方法)

続いて、活物質5の製造方法について説明する。

20

【0036】

(第1の製造方法)

まず、コア粒子1となる $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ 及び/又は $\text{Li}(\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y)_2\text{O}_4$ を含む粒子を用意する。これらの粒子は、公知の方法により製造可能である。好ましい粒径は、0.5 ~ 15 μm である。

【0037】

また、被覆部2となる LiVOPO_4 粒子を用意する。 LiVOPO_4 粒子は例えば以下のような方法により製造することができる。

【0038】

例えば、 Li 源、 V 源、及び P 源を、概ね $\text{Li}:\text{V}:\text{P}=1:1:1$ となるモル比で含有する前駆体水溶液を加熱下で攪拌し、乾燥、焼成すればよい。なお、 V の一部が Ti 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Fe 、 Zr 、 Cu 、 Zn 及び Yb からなる群から選択される一以上の元素で置換されていてもよいのは前述のとおりである。この場合は置換元素源を添加すればよい。

30

【0039】

Li 源としては、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム等が挙げられる。 V 源としては、二酸化バナジウム、三酸化バナジウム、五酸化バナジウム、バナジウム酸アンモニウム等が挙げられる。 P 源としては、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸、無水リン酸等が挙げられる。

【0040】

焼成条件としては、大気等の酸素含有雰囲気下で、400 以上、好ましくは500 以上、670 以下、好ましくは650 以下の焼成温度、10時間以上、100時間以下、好ましくは50時間以下の焼成時間とすることが好ましい。

40

【0041】

焼成後、必要に応じて、ボールミル、遊星型ボールミル、ローラミル、アトマイザ、ピンディスクミル、ジェットミル等の公知の装置により粒径を調整すればよい。

【0042】

続いて、 $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ 及び/又は $\text{Li}(\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y)_2\text{O}_4$ 粒子と、 LiVOPO_4 粒子とを衝突させることにより $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ 及び/又は $\text{Li}(\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y)_2\text{O}_4$ 粒子上に、 LiVOPO_4 を担持する。衝突方法

50

としては、例えば、 $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ 及び/又は $\text{Li}(\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y)_2\text{O}_4$ 粒子と、 LiVOPO_4 粒子とをボールミル中で混合することや、高速で流動する流動層中に、 $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ 及び/又は $\text{Li}(\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y)_2\text{O}_4$ 粒子と、 LiVOPO_4 粒子とを投入すること、があげられる。

【0043】

(第2の製造方法)

第2の製造方法では、 LiVOPO_4 の製造に用いる上述の前駆体水溶液中に、 $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ 及び/又は $\text{Li}(\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y)_2\text{O}_4$ 粒子を混合し、その後、溶液中で LiVOPO_4 を加熱により合成し、続いて、乾燥、焼成を行う。この場合、焼成雰囲気は、 $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ 及び/又は $\text{Li}(\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}_y)_2\text{O}_4$ 粒子の酸素欠陥を生じないように、空気等の酸素含有雰囲気下で行うことが好ましい。この製造方法の場合、還元雰囲気を好適な焼成雰囲気とする他の LiMPO_4 (MはFe、Co、Ni、Mnなど)、特に LiFePO_4 などを使用することは困難である。

10

【0044】

(リチウムイオン二次電池)

続いて、本発明にかかる電極、及びリチウムイオン二次電池について図3を参照して簡単に説明する。

【0045】

リチウムイオン二次電池100は、主として、積層体30、積層体30を密閉した状態で収容するケース50、及び積層体30に接続された一対のリード60、62を備えている。

20

【0046】

積層体30は、一対の電極10、20がセパレータ18を挟んで対向配置されたものである。正極10は、正極集電体12上に正極活物質層14が設けられた物である。負極20は、負極集電体22上に負極活物質層24が設けられた物である。正極活物質層14及び負極活物質層24がセパレータ18の両側にそれぞれ接触している。正極集電体12及び負極集電体22の端部には、それぞれリード60、62が接続されており、リード60、62の端部はケース50の外部にまで延びている。

【0047】

正極10の正極集電体12としては、例えば、アルミニウム箔等を使用できる。正極活物質層14は、前述した活物質5、バインダー、及び必要に応じて配合される導電助剤を含む層である。

30

【0048】

バインダーは、上記の活物質と導電助剤とを集電体に結着することができれば特に限定されず、公知の結着剤を使用できる。例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂が挙げられる。

【0049】

導電助剤としては、例えば、カーボンブラック類、炭素材料、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

40

【0050】

このような正極は、公知の方法、例えば、前述の活物質5、バインダー、及び、導電助剤を、バインダーに応じた溶媒、例えばPVDFの場合はN-メチル-2-ピロリドン、N-ジメチルホルムアミド等の溶媒に添加したスラリーを、正極集電体12の表面に塗布し、乾燥させることにより製造できる。

【0051】

負極集電体22としては、銅箔等を使用できる。また、負極活物質層24としては、負極活物質、導電助剤、及び、バインダーを含むものを使用できる。必要に応じて用いられる導電助剤としては特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、カーボンブラック類、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属粉、炭素材料及び金属粉の

50

混合物、ITOのような導電性酸化物が挙げられる。負極に用いられるバインダーとしては、公知の結着剤を特に制限なく使用することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、ポリフッ化ビニル（P V F）等のフッ素樹脂が挙げられる。この結着剤は、活物質粒子や必要に応じて添加される導電助剤等の構成材料同士を結着するのみならず、それらの構成材料と集電体との結着にも寄与している。更に、上記の他に、結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレングム等を用いてもよい。また、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレングム・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子を用いてもよい。更に、シンジオタクチック1、2 - ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ - オレフィン（炭素数2 ~ 12）共重合体等を用いてもよい。また、導電性高分子を用いてもよい。

10

【0052】

負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出（インターカレート・デインターカレート、或いはドーピング・脱ドーピング）可能な黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等の炭素材料、Al、Si、Sn等のリチウムと化合することのできる金属、SiO₂、SnO₂等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、チタン酸リチウム（Li₄Ti₅O₁₂）等を含む粒子が挙げられる。

20

【0053】

負極20の製造方法は、正極10の製造方法と同様にスラリーを調整して集電体に塗布すればよい。

【0054】

電解質溶液は、正極活物質層14、負極活物質層24、及び、セパレータ18の内部に含有させるものである。電解質溶液としては、特に限定されず、例えば、本実施形態では、リチウム塩を含む電解質溶液（電解質水溶液、有機溶媒を使用する電解質溶液）を使用することができる。ただし、電解質水溶液は電気化学的に分解電圧が低いことにより、充電時の耐用電圧が低く制限されるので、有機溶媒を使用する電解質溶液（非水電解質溶液）であることが好ましい。電解質溶液としては、リチウム塩を非水溶媒（有機溶媒）に溶解したものが好適に使用される。リチウム塩としては、例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CF₂SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiN(CF₃CF₂CO)₂、LiBOB等の塩が使用できる。なお、これらの塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0055】

また、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、及び、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が好ましく挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよい。

40

【0056】

なお、本実施形態において、電解質溶液は液状以外にゲル化剤を添加することにより得られるゲル状電解質であってもよい。また、電解質溶液に代えて、固体電解質（固体高分子電解質又はイオン伝導性無機材料からなる電解質）が含有されていてもよい。

【0057】

また、セパレータ18も、電気絶縁性の多孔体から形成されていればよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの単層体、積層体や上

50

記樹脂の混合物の延伸膜、或いは、セルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

【0058】

ケース50は、その内部に積層体30及び電解液を密封するものである。ケース50は、電解液の外部への漏出や、外部からのリチウムイオン二次電池100内部への水分等の侵入等を抑止できる物であれば特に限定されない。例えば、ケース50として、図1に示すように、金属箔52を高分子膜54で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムを利用できる。金属箔52としては例えばアルミ箔を、合成樹脂膜54としてはポリプロピレン等の膜を利用できる。例えば、外側の高分子膜54の材料としては融点の高い高分子例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド等が好ましく、内側の高分子膜54の材料としてはポリエチレン、ポリプロピレン等が好ましい。

10

【0059】

リード60, 62は、アルミ等の導電材料から形成されている。

【実施例】

【0060】

(実施例1)

先ず、平均粒径10 μ m程度のLiCoO₂粒子、及び、平均粒径0.5 μ m程度のLiVPO₄粒子を用意した。そして、これらの粒子を混合した粒子層に対して、高速で回転流動する気相流動層を形成して粒子の衝突を起こさせ、これにより、LiCoO₂からなるコア粒子上にLiVPO₄からなる被覆部を形成し、活物質を形成した。被覆部の厚みは200nm程度、被覆率は80%程度であった。

20

【0061】

そして、正極集電体としてのアルミ箔(厚さ:20 μ m)上に、上述の活物質(93重量%)と、バインダとしてのPVDF(3重量%)と、導電助剤としてのカーボンブラック(4重量%)とを、N,N-ジメチルホルムアミドに混合したスラリーを塗布し、乾燥後に、ロールでプレスすることにより正極を製造した。

【0062】

(参考例1)

活物質の原料として、平均粒径10 μ m程度のLiMn₂O₄粒子、及び、平均粒径0.5 μ m程度のLiVPO₄粒子を用いる以外は実施例1と同様にして活物質及び電極を製造した。

30

【0063】

(比較例1)

活物質の原料として、平均粒径10 μ m程度のLiCoO₂粒子のみを用い、被覆部の形成を行わない以外は実施例1と同様にして活物質及び電極を製造した。

【0064】

(比較例2)

活物質の原料として、平均粒径10 μ m程度のLiMn₂O₄粒子のみを用い、被覆部の形成を行わない以外は実施例1と同様にして活物質及び電極を製造した。

40

【0065】

(比較例3)

活物質の原料として、平均粒径10 μ m程度のLiCoO₂粒子、及び、平均粒径0.5 μ m程度のLiFePO₄粒子を用いる以外は実施例1と同様にして活物質及び電極を製造した。

【0066】

(比較例4)

活物質の原料として、平均粒径10 μ m程度のLiCoO₂粒子、及び、平均粒径0.5 μ m程度のLiMnPO₄粒子を用いる以外は実施例1と同様にして活物質及び電極を製造した。

【0067】

50

〔電池の特性の測定〕

負極（参照極）として金属リチウム、電解液として、 1 mol/L の LiPF_6 溶液（溶媒は、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを30：70の体積割合含む）を用い、上述の実施例及び比較例の正極を含むセルを構成し、対リチウムで4.5Vまで充電し4.5Vに達した後、セルを分解し、正極活物質層を適量採取し、金属容器に封入後、示差走査熱量分析により電解液共存下における発熱挙動を測定した。発熱量は、比較例1の発熱量を100として表示した。

【0068】

また、55において、1Cレートでの充放電によるサイクルを300サイクル行い、容量維持率（300サイクル後の放電容量/初回放電容量）を求めた。

10

【表1】

	活物質	発熱開始温度	発熱量	放電容量 (mAh/g)	放電電圧 (V)
実施例1	$\text{LiCoO}_2/\text{LiVOPO}_4$	243℃	58	150	3.9
比較例1	LiCoO_2	180℃	100	153	3.9
比較例3	$\text{LiCoO}_2/\text{LiFePO}_4$	258℃	59	150	3.75
比較例4	$\text{LiCoO}_2/\text{LiMnPO}_4$	250℃	55	125	3.9

20

【表2】

	活物質	発熱開始温度	発熱量	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (60℃、300サイクル時)
参考例1	$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiVOPO}_4$	233℃	100	109	49%
比較例2	LiMn_2O_4	231℃	100	108	60%

30

【0069】

実施例1では、比較例1、3、4に比べて熱安定性かつ放電エネルギーに優れる。参考例1では、熱安定性の高い LiMn_2O_4 の性質を損ねることなく、高温における容量維持率が改善された。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】図1は、本実施形態に係る活物質の概略断面図である。

40

【図2】図2は、本実施形態に係る他の活物質の概略断面図である。

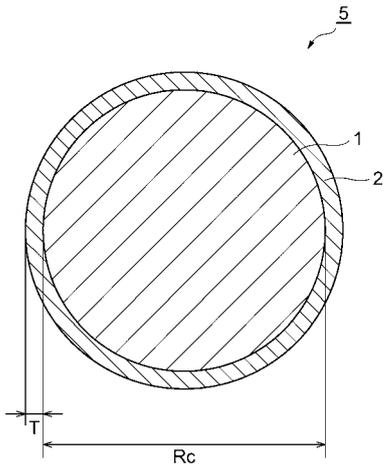
【図3】図3は、本実施形態に係るリチウムイオン2次電池の概略断面図である。

【符号の説明】

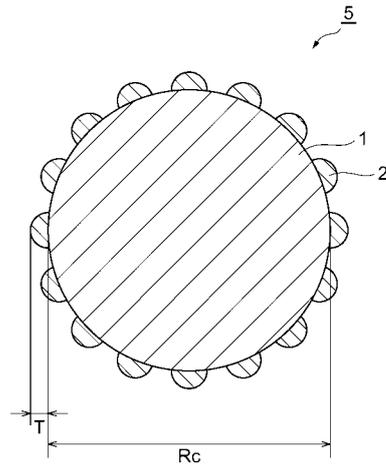
【0071】

1...コア粒子、2...被覆部、5...活物質、10...正極（電極）、12...正極集電体、14...正極活物質層（活物質層）、100...リチウムイオン2次電池。

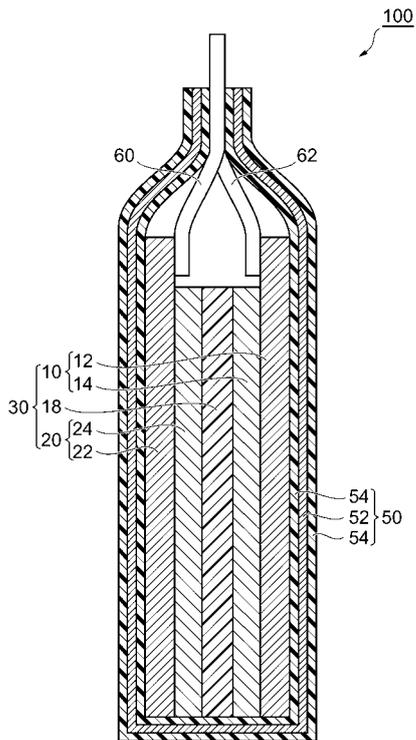
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-103339(JP,A)
特開2004-087299(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00~4/62