Bibliographic Data

Application No: 16/923,494

Foreign Priority claimed: (•) Yes ( ) No

35 USC 119 (a-d) conditions met: [✓] Yes [ ] No [ ] Met After Allowance

Verified and Acknowledged: /Sean P Cullen, Ph.D./ [ ]

Examiner's Signature | Initials

Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND SECONDARY BATTERY

FILING or 371(c) DATE	CLASS	GROUP ART UNIT	ATTORNEY DOCKET NO.
07/08/2020	429	1725	12732-2003004
RULE			

APPLICANTS

SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD., ATSUGI-SHI, JAPAN

INVENTORS

Teruaki OCHIAI, Atsugi, JAPAN

Takahiro KAWAKAMI, Atsugi, JAPAN

Mayumi MIKAMI, Atsugi, JAPAN

Yohei MOMMA, Isehara, JAPAN

Masahiro TAKAHASHI, Atsugi, JAPAN

Ayae TSURUTA, Atsugi, JAPAN

CONTINUING DATA

This application is a CON of 15638449 06/30/2017 PAT 10741828

FOREIGN APPLICATIONS

JAPAN JP2016-133143 07/05/2016

JAPAN JP2016-133997 07/06/2016

JAPAN JP2017-002831 01/11/2017

JAPAN JP2017-030693 02/22/2017

JAPAN JP2017-084321 04/21/2017

JAPAN JP2017-119272 06/19/2017

IF REQUIRED, FOREIGN LICENSE GRANTED**

07/17/2020

STATE OR COUNTRY

JAPAN

ADDRESS

FISH & RICHARDSON P.C. (DC)
P.O. BOX 1022
MINNEAPOLIS, MN 55440-1022
UNITED STATES

FILING FEE RECEIVED

$7,120

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102610806 B
(45)授权公告日 2014.11.12

(21)申请号 201210044023.3
(22)申请日 2012.02.27
审查员 刘永欣

(73)专利权人 宁德新能源科技有限公司
地址 352100 福建省宁德市东侨经济开发区郑港路1号
专利权人 东莞新能源科技有限公司
(72)发明人 徐磊敏 吴梦尧 柳娜
(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201
代理人 曹玉平

(51)Int.Cl.
H01M 4/485(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件
CN 1848492 A,2006.10.18, 全文.
WO 2005/124898 A1,2005.12.29, 全文.

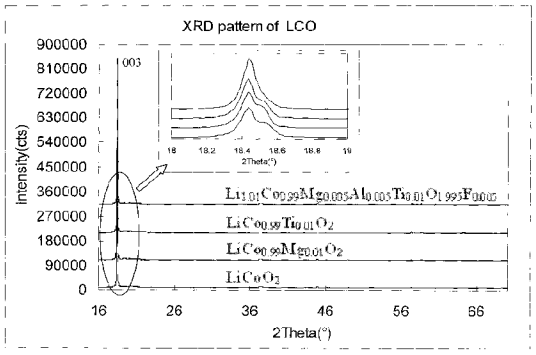
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种锂离子电池及其正极活性材料

(57)摘要

一种锂离子电池用正极活性材料，其结构式为 $Li_aCo_{1-b-c}A_bB_cO_{2-d}C_d$，其中A至少为Mg，Al，Ga，B中的一种元素，B至少为Ti，Zr，Hf中的一种元素，C为F或者P，$0.95 \leq a \leq 1.05$，$0.001 \leq b \leq 0.02$，$0.001 \leq c \leq 0.02$，$0.003 \leq b+c \leq 0.03$，$0 < d \leq 0.01$，元素A均匀地分布在所述正极活性材料的体相，元素B大部分分布在所述正极活性材料的表面，元素C分布在所述正极活性材料的表面，所述正极活性材料在充电至4.4V以上时，在Cu-Kα的X射线衍射谱图上的003峰保持完整，未分裂。



CN 102610806 B

1. 一种锂离子电池用正极活性材料，其特征在于：所述的正极材料为 $Li_{1.01}Co_{0.99}Mg_{0.005}Al_{0.005}Ti_{0.01}O_{1.995}F_{0.005}$、$LiCo_{0.99}Al_{0.01}Zr_{0.01}O_{1.99}F_{0.01}$、$LiCo_{0.99}Al_{0.02}Zr_{0.01}O_{1.99}F_{0.01}$、$LiCo_{0.99}Al_{0.02}Zr_{0.02}O_{1.99}F_{0.01}$、$LiCo_{0.99}Al_{0.02}Zr_{0.02}O_{1.99}F_{0.02}$ 或 $LiCo_{0.99}B_{0.01}Hf_{0.01}O_{1.995}P_{0.005}$，其中，元素 Mg、Al 及 B 均匀地分布在所述正极活性材料的体相，在 Cu-Kα 的 X 射线衍射谱图上未发现 Mg、Al 及 B 元素的氧化物的峰；元素 Ti、Zr 以及 Hf 至少有 80% 分布在距离表面 0 ～ 100nm 范围之内，在 Cu-Kα 的 X 射线衍射谱图上未发现 Ti、Zr 以及 Hf 元素的氧化物的峰；所述 F 或 P 元素分布在正极活性材料的表面并取代 O 的位置，在 Cu-Kα 的 X 射线衍射谱图上未发现 F 或 P 元素的化合物的峰；所述正极活性材料的 Li_2CO_3 含量低于 0.1%，LiOH 含量低于 0.1%，所述正极活性材料的 BET 在 0.1 ～ 0.4 m^2/g 之间，所述正极活性材料在充电至 4.4V 以上时，在 Cu-Kα 的 X 射线衍射谱图上的 003 峰保持完整，未分裂。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池用正极活性材料，其特征在于：所述的正极材料在充电至 4.4V ～ 4.6V 时，Cu-Kα 的 X 射线衍射谱图上的 003 峰保持完整，未分裂。

3. 一种锂离子电池，其包括正极片、负极片、间隔于正负极片之间的隔离膜，以及电解液，其特征在于：所述正极片由权利要求 1 或 2 所述的锂离子电池用正极活性材料与导电碳粉、粘结剂均匀混合制成。

4. 根据权利要求 3 所述的一种锂离子电池，其特征在于：其应用的充电截止电压高于 4.2V。

AMPEREX Ex. 1002
Page 318

一种锂离子电池及其正极活性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池用正极活性材料及使用该材料的锂离子电池

背景技术

[0002] 随着手机、数码相机、笔记本电脑和便携式 DVD 等移动设备的日益小型化和轻薄化，市场对于移动能源的需求越来越高，锂离子作为目前商业化能源中能量密度最高的一类电池备受关注。

[0003] 锂离子电池一般包括：正极片、负极片、间隔于正负极片之间的隔离膜，以及电解液，其中，正极片包括正极集流体和分布在正极集流体上的正极活性材料，负极片包括负极集流体和分布在负极集流体上的负极活性材料。目前，常用的锂离子电池的正极活性材料有层状结构 $LiCoO_2$ 和 $LiNiO_2$、尖晶石结构 $LiMn_2O_4$，以及 $LiNiCoMnO_2$ 等多元材料。上述正极活性材料都有各自的缺点：$LiCoO_2$ 充电电压不能超过 4.2V，$LiNiO_2$ 的结构不稳定，存储性能差，$LiMn_2O_4$ 的高温性能不好，能量密度地，$LiNiCoMnO_2$ 的能量密度低，都无法满足高端产品对能量密度和安全性能的要求，因此，迫切需要新的能量密度增长方式。

[0004] 对于能量密度的提升，从材料角度出发，主要有两种方式：一为新的高容量材料的开发，如美国 Argon 实验室开发的富锂锰基材料，在 2 ～ 4.8V 的充放电范围内可以达到 300mAh/g，为目前能量密度最高的材料，但是其具有天然的缺陷，循环性能以及倍率性能都较差，实际应用过程中存在很多目前无法解决的问题，距离商业化还有很长一段时间；另一种方式为提升正极材料的充电截止电压，如 $LiCoO_2$，从目前的常用电压 4.2V 往上提升，每升高 0.1V，能量密度增长约 10％，是一种非常有效的能量密度提升方式，但是随着充电截止电压的提升，材料的脱锂量增加，其本身结构变得极其不稳定，大量文献报道，当 $LiCoO_2$ 在 4.2V 以上循环时，其六方晶相会向单斜晶相发生不可逆的转变，与电解液之间的副反应增多，循环性能会变得很差。

[0005] 为了解决提升充电截至电压所带来的一系列问题，科学界和工业界做了大量的工作。美国专利 7135251 公开了采用 $AlPO_4$ 包覆的 $LiCoO_2$ 在 4.3V 下相对于未包覆的 $LiCoO_2$ 具有非常明显的循环性能的提升，相关文献证明 $AlPO_4$ 包覆的 $LiCoO_2$ 经过高温处理后，在 $LiCoO_2$ 的表面形成了 $LiAlO_2$ 和 Li_3PO_4 的相，同时在循环过程中与电解液反应形成 AlF_3 相附在 $LiCoO_2$ 的表面，从而提升其循环性能。包覆虽然能够提升循环性能，但是表面包覆层为电子绝缘体，在实际应用中，阴极导电碳的含量不足以弥补充放电过程中包覆层对阴极极化的增加，势必会带来电压平台的降低以及倍率性能的变差，如此会降低能量密度。美国专利 7018741 公开了一种掺杂的 $LiCoO_2$，将掺杂元素分布于材料的表面，与 Co 形成固溶体，从而解决了美国专利 7135251 中的电压平台低，倍率性能差等问题，但是存在高温存储的问题，包覆元素与 $LiCoO_2$ 结合后，就不能完全阻止 Co 与电解液的接触，在存储过程必然会有较多的副反应放生，因此，高温存储性能会稍差。

[0006] 这些公开的文献或者专利都能或多或少的解决高电压（＞ 4.2V）下的一些问题，但是它们都只关注了 $LiCoO_2$ 的表面问题，而对体相变化关注不足，因此只能在 4.3V，

AMPEREX Ex. 1002
Page 319

4.4V 等电压下进行应用。众所周知，$LiCoO_2$ 在脱离过程中，其晶格是先膨胀后减小，电压 4.45 ～ 4.5V 时为转折点，大量文献报道包覆可以在一定程度上抑制晶格膨胀，因此包覆后的 $LiCoO_2$ 在 4.45 以下具有较好的循环性能，一旦电压超过 4.45V，循环性能急剧降低，这是因为包覆无法阻止经过内部的收缩，内部结构不稳定所导致，因此需要一种有效手段稳定其内部晶格结构，改善在＞ 4.45V 的循环性能。

[0007] 基于上述原因，本专利公开了一种在高电压下具有很好循环性能和存储性能正极材料 $LiCoO_2$。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种正极材料 $LiCoO_2$，以解决高电压应用下的高温存储性能和循环性能，尤其是在充电截止电压高于 4.4V 时。

[0009] 本发明公开了一种锂离子电池用正极活性材料，其结构式表达为 $Li_aCo_{1-b-c}A_bB_cO_{2-d}C_d$，其具有层状结构，其中 A 至少为 Mg，Al，Ga，B 中的一种元素，因为 Mg 元素的加入可以提升 $LiCoO_2$ 的电导率，从而提高其倍率性能，同时可以稳定其体相结构，Al 元素能与 $LiCoO_2$ 形成完美的固溶体，同时 Al-O 健的键能大于 Co-O 键，对于提高其体相结构稳定性有帮助，而 Ga 的离子半径与 Co^{3+} 相同，可以完美的取代 Co^{3+} 的位置，提升体相结构稳定性；B-O 键具有最高的键能，同 B 元素可以有效抑制 $LiCoO_2$ 与电解液之间的副反应，B 至少为，Ti，Zr，Hf 中的一种元素，这些元素能够很好的稳定 $LiCoO_2$ 与电解液的接触界面，有效减少循环过程的内阻增加，从而提高循环性能。C 为 F 或者 P，因为 F 或者 P 在 $LiCoO_2$ 的表面取代 O 的位置，使其在高电压下具有更稳定的表面，从而降低释氧风险，$0.95 \leqslant a \leqslant 1.05$，$0.001 \leqslant b \leqslant 0.02$，$0.001 \leqslant c \leqslant 0.02$，$0.003 \leqslant b+c \leqslant 0.03$，$0 < d \leqslant 0.01$，这些元素的取值都有一定范围，超过这个范围都会影响其结构稳定性，降低循环性能；元素 A 均匀地分布在所述正极活性材料的体相，因为元素 A 需要与 $LiCoO_2$ 形成完美的固溶体，A 取代 Co 的位置，才能提高结构稳定性，如果分散不均匀，造成体相电荷分布不均匀，容易造成局部破坏，影响循环性能；元素 B 大部分分布在所述正极活性材料的表面，元素 B 在于改善 $LiCoO_2$ 与电解液的接触界面，抑制充放电过程中晶格的不可逆膨胀，因此需要集中在 $LiCoO_2$ 的表面；元素 C 分布在所述正极活性材料的表面，元素 C 取代 $LiCoO_2$ 表面 O 的位置，降低过度脱锂状态下的释氧量，提升安全性能；所述正极活性材料在充电至 4.4V 以上时，在 Cu-Kα 的 X 射线衍射谱图上的 003 峰保持完整，不分裂，在 $LiCoO_2$ 充电过程中，在 4.3V 左右开始，X 射线衍射谱图上的各个晶面的峰会出现一定程度的位移和宽化，其中 003 峰是峰强度最强的峰，在 003 峰的位置会出现一个肩峰，代表生成了 CoO_2 的相，然后肩峰慢慢变高，而主峰会逐渐减弱，两峰会分离，这种现象称做为分峰，到完全脱锂时，此时的 003 峰完全显示为 CoO_2 的峰，因此在 003 峰的分峰是因为 $LiCoO_2$ 晶格中产生了 CoO_2 的相，这是脱锂不均匀以及内部结构结构发生变化造成的，在 4.4V 以下，这个相变在表面包覆之后是可逆的，在 4.4V 以上时，由于晶格有膨胀转变为收缩，如果体相结构不够稳定，相变就变成不可逆的，这样就造成循环衰减很快，因此，需要抑制或者延缓这个相变的发生，才能使＞ 4.4V 时循环稳定，同时这个相变从 $LiCoO_2$ 的表面先发生，然后再内部扩散，表面的 CoO_2 对电解液的氧化性能很强，因此会使得高温存储性能变得很差，从这两点出发，要使 003 峰在＞ 4.4V 不出现分裂才能从根本上解决高电压下的循环和存储性能。

AMPEREX Ex. 1002
Page 320

[0010] 所述的锂离子电池用正极活性材料中，A 元素均匀地分布在正极活性材料的体相，在 Cu-Kα 的 X 射线衍射谱图上未发现 A 元素的氧化物的峰，如果 A 元素分布不均匀，则在体相中必然出现 A 元素的富集，在 X 射线衍射谱中必然有相对应的峰存在，同时富集的 A 必然造成局部结构不稳定的现象，影响整体性能。

[0011] 所述的锂离子电池用正极活性材料，B 元素至少有 80％分布在距离表面 0 ～ 100nm 范围之内，B 元素的主要功能是改善界面，分布在体相也能稳定结构，但不如分布在表面效果明显，因此需要集中分布在表面 100nm 的范围内，同时在 Cu-Kα 的 X 射线衍射谱图上未发现 B 元素的氧化物的峰，表示需要均匀分布，如果局部团聚会造成 Li^+ 迁移不均匀，影响倍率性能，同时造成局部结构被破坏。

[0012] 所述的锂离子电池用正极活性材料，C 元素分布在正极活性材料的表面并取代 O 的位置，在 Cu-Kα 的 X 射线衍射谱图上未发现 C 元素的化合物的峰，表明需要均匀分布才能取得最好的效果。

[0013] 所述的锂离子电池用正极活性材料，其 Li_2CO_3 含量低于 0.1％，LiOH 含量低于 0.1％。因为 Li_2CO_3 会与电解液中的 HF 反应生成 CO_2 造成胀气，因此 Li_2CO_3 含量需要低于 0.1％，而 LiOH 会与 HF 反应生成水，加速电解液的分解，造成胀气，因此 LiOH 含量需要低于 0.1％。

[0014] 所述正极活性材料的 BET 在 0.1 ～ 0.4m^2/g 之间，BET 太大或者太小都会影响 $LiCoO_2$ 的性能，BET 太小时，其倍率性能很差，无法满足正常应用要求，BET 太大时，与电解液之间的反应很剧烈，高温存储性能较差。

[0015] 所述的正极材料在充电至 4.4V ～ 4.6V 时，Cu-Kα 的 X 射线衍射谱图上的 003 峰无分峰，4.4V ～ 4.6V 是 $LiCoO_2$ 晶格有膨胀转为收缩的关键电势，可以清楚地表征其结构是否稳定，高于 4.6V 以后，因为脱锂程度太高，那面会出现 CoO_2 的相。

[0016] 所述的正极材料为 $Li_{1.01}Co_{0.99}Mg_{0.005}Al_{0.005}Ti_{0.01}O_{1.995}F_{0.005}$，这种结构式是经过优化后，各种电化学性能、存储性能、循环性能综合性能最有的结果。

[0017] 一种锂离子电池，其包括正极片、负极片、间隔于正负极片之间的隔离膜，以及电解液，其特征在于：所述正极片上述的锂离子电池用正极活性材料与导电碳粉、粘结剂均匀混合制成。

[0018] 所述的一种锂离子电池，其应用的充电截止电压高于 4.2V，

[0019] 锂离子电池在更高电压下应用，能够大幅度提升能量密度，但是会带来存储、循环、安全等性能的衰减，被发明公开的材料不仅在高电压下具有很好的循环性能，而且还解决了困扰高电压应用的存储、安全问题，这是简单的包覆或者掺杂改性的材料所无法兼顾的，本发明还公开了这种材料所具有的特征，即在高电压下结构稳定性的特征，并且提供了产生这些特征的的材料的制备工艺和方法，这些工艺和方法容易实现量产，具有很高的经济效益。

附图说明

[0020] 图 1 是使用 Cu-Kα 的 X 射线衍射仪测试 $LiCoO_2$ 从 4.2V-4.6V 的 XRD 谱图。

[0021] 图 2 是使用 Cu-Kα 的 X 射线衍射仪测试 $Li_{1.01}Co_{0.99}Mg_{0.005}Al_{0.005}Ti_{0.01}O_{1.995}F_{0.005}$ 和 $LiCoO_2$ 的 XRD 谱图对比。

AMPEREX Ex. 1002
Page 321

[0022] 图 3 是 $Li_{1.01}Co_{0.99}Mg_{0.005}Al_{0.005}Ti_{0.01}O_{1.995}F_{0.005}$ 在扣式电池中的倍率性能。

[0023] 图 4 是 $Li_{1.01}Co_{0.99}Mg_{0.005}Al_{0.005}Ti_{0.01}O_{1.995}F_{0.005}$ 在扣式电池中 4.6V 的循环性能。

[0024] 图 5 是 $Li_{1.01}Co_{0.99}Mg_{0.005}Al_{0.005}Ti_{0.01}O_{1.995}F_{0.005}$ 在 4.5V 时使用 Cu-Kα 的 X 射线衍射仪测试正极材料的 XRD 谱图。

[0025] 图 6 是 $Li_{1.01}Co_{0.99}Mg_{0.005}Al_{0.005}Ti_{0.01}O_{1.995}F_{0.005}$ 在全电池 4.4V 时的循环性能。

[0026] 下面结合附图和具体实施方式，对本发明锂离子电池表面包覆正极材料及其制备方法进行详细说明。

具体实施方式

[0027] 下面结合各个实施例，详细说明本发明锂离子电池正极材料的性能及其制备方法。

[0028] 实施例 1

[0029] 称取一定量的 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$，$Al(OH)_3$，Co_3O_4 以及 LiOH 粉末在玛瑙研钵中进行充分混合研磨后，研磨后颗粒的平均粒度小于 2μm，然后在 900℃下煅烧 10h；将煅烧后的混合物中加入纳米级 LiF 和 TiO_2，并以乙醇作为溶剂，球磨 10h 后，在 800℃下煅烧 6h 得到了正极材料 $Li_{1.01}Co_{0.99}Mg_{0.005}Al_{0.005}Ti_{0.01}O_{1.995}F_{0.005}$，BET 为 0.22$m^2/g$，$Li_2CO_3$ 含量为 0.05%，LiOH 含量为 0.01%。

[0030] 图 2 是使用 Cu-Kα 的 X 射线衍射仪测试该正极材料的 XRD 谱图，与 $LiCoO_2$ 相比，所有特征峰一致，没有发现 MgO，Al_2O_3，MgF_2，AlF_3，TiO_2，TiF_4 等化合物的特征衍射峰，说明各种元素分散均匀，形成了完美的固溶体。

[0031] 图 3 是该材料在扣式电池中的倍率性能，与 $LiCoO_2$，$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$，$LiCo_{0.99}Ti_{0.01}O_2$ 相比，倍率性能具有优势。

[0032] 图 4 是该材料在扣式电池中 4.6V 的循环性能，与 $LiCoO_2$，$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$，$LiCo_{0.99}Ti_{0.01}O_2$ 相比，循环性能具有非常明显的优势。

[0033] 图 5 是该材料在 4.5V 时使用 Cu-Kα 的 X 射线衍射仪测试该正极材料的 XRD 谱图，与 $LiCoO_2$，$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$，$LiCo_{0.99}Ti_{0.01}O_2$ 相比，003 峰并没有出现分峰，说明其在 4.5V 时的结构非常稳定。

[0034] 表 1 是该材料在全电池中 4.4V 时的高温存储膨胀数据，与 $LiCoO_2$，$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$，$LiCo_{0.99}Ti_{0.01}O_2$ 相比，高温存储性能有明显优势。

[0035] 实施例 2

[0036] 按照实施例 1 的方法制备了 $LiCo_{0.99}Al_{0.01}Zr_{0.01}O_{1.99}F_{0.01}$，BET 为 0.42$m^2/g$，$Li_2CO_3$ 含量为 0.15%，LiOH 含量为 0.01%其容量、倍率性能、循环性能以及存储性能列于表 2 中。

[0037] 实施例 3

[0038] 按照实施例 1 的方法制备了 $LiCo_{0.99}Al_{0.02}Zr_{0.01}O_{1.99}F_{0.01}$，BET 为 0.25$m^2/g$，$Li_2CO_3$ 含量为 0.05%，LiOH 含量为 0.1%其容量、倍率性能、循环性能以及存储性能列于表 2 中。

[0039] 实施例 4

[0040] 按照实施例 1 的方法制备了 $LiCoLi_{0.99}Al_{0.02}Zr_{0.02}O_{1.99}F_{0.01}$，BET 为 0.39$m^2/g$，$Li_2CO_3$ 含量为 0.05%，LiOH 含量为 0.01%其容量、倍率性能、循环性能以及存储性能列于表 2 中。

[0041] 实施例 5

AMPEREX Ex. 1002
Page 322

[0042] 按照实施例 1 的方法制备了 $LiCo_{0.99}Al_{0.02}Zr_{0.02}O_{1.99}F_{0.02}$，BET 为 0.12m²/g，$Li_2CO_3$ 含量为 0.1%，LiOH 含量为 0.1%其容量、倍率性能、循环性能以及存储性能列于表 2 中。

[0043] 表 2 中的数据说明 A、B 以及 C 元素的增加会显著降低容量及倍率性能，但是高温存储性能并没有明显改善。

[0044] 实施例 6

[0045] 按照实施例 1 的方法制备了 $LiCo_{0.99}B_{0.01}Hf_{0.01}O_{1.995}P_{0.005}$，BET 为 0.32m²/g，$Li_2CO_3$ 含量为 0.1%，LiOH 含量为 0.05%其容量、倍率性能、循环性能以及存储性能列于表 2 中。

[0046] 实施例 7

[0047] 采用实施例 1 中的正极活性材料与导电碳粉、粘结剂均匀混合制成制成正极极片，将正极极片与隔离膜以及负极卷绕成电芯，然后对电芯进行封装、注液、化成、容量测试等制成锂离子电池，图 6 是全电池在 3.0 ～ 4.4V 下的循环性能。

[0048] 对比实施例 1

[0049] 按照实施例 1 的方法制备了 $LiCoO_2$ 与实施例 1 进行比较。

[0050] 图 1 是 LiCoO2 从 4.2V-4.6V 充电时的 XRD 谱图，从图中可以看出，各种峰都在位移、分峰，直至消失，其中 003 峰的变化最为直观。

[0051] 对比实施例 2

[0052] 按照实施例 1 的方法制备了 $LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ 与实施例 1 进行比较。

[0053] 对比实施例 3

[0054] 按照实施例 1 的方法制备了 $LiCo_{0.99}Ti_{0.01}O_2$ 与实施例 1 进行比较。

[0055] 表 1

[0056]

材料	85℃/8h 厚度变化率
$Li_{1.01}Co_{0.99}Mg_{0.005}Al_{0.005}Ti_{0.01}O_{1.995}F_{0.005}$	12%
$LiCoO_2$	230%
$LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$	180%
$LiCo_{0.99}Ti_{0.01}O_2$	130%

[0057] 表 2

[0058]

材料	容量 (mAh/g)	倍率				40 循环后容量保持率	85℃/8h 厚度变化率
		0.2C	0.5C	1C	2C		
$LiCo_{0.99}Al_{0.01}Zr_{0.01}O_{1.995}F_{0.01}$	181.4	99.1%	97.7%	95.5%	79.5%	95.2%	16%
$LiCo_{0.99}Al_{0.02}Zr_{0.01}O_{1.99}F_{0.01}$	178.6	99%	97.3%	93.8%	77.1%	95.3%	16%
$LiCo_{0.99}Al_{0.02}Zr_{0.02}O_{1.99}F_{0.01}$	177.9	98.9%	97.2%	93.4%	77%	95.3%	14%
$LiCo_{0.99}Al_{0.02}Zr_{0.02}O_{1.99}F_{0.02}$	176.3	98.9%	97.1%	93.3%	76.8%	95.2%	13%
$LiCo_{0.99}B_{0.01}Hf_{0.01}O_{1.995}P_{0.005}$	181.6	99%	97.8%	95.6%	80%	94.7%	17%

AMPEREX Ex. 1002
Page 323

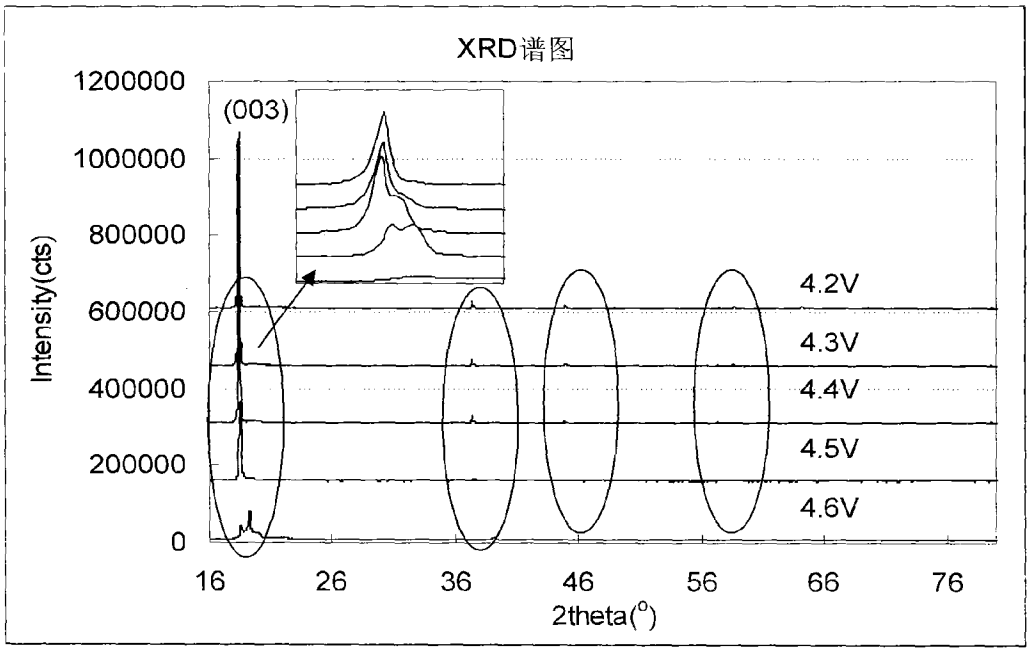


图 1

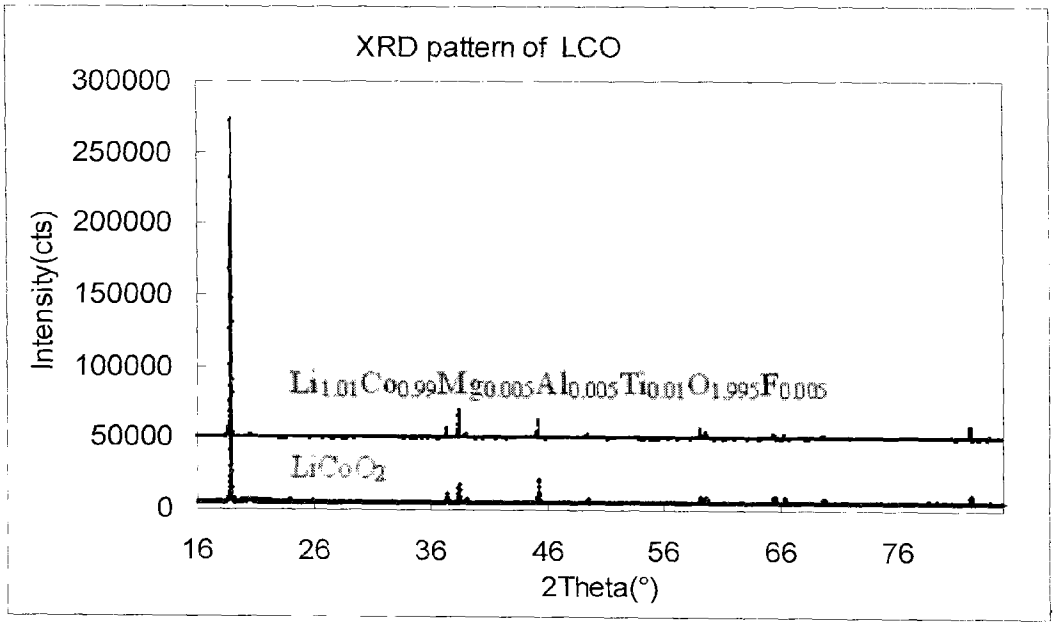


图 2

AMPEREX Ex. 1002
Page 324

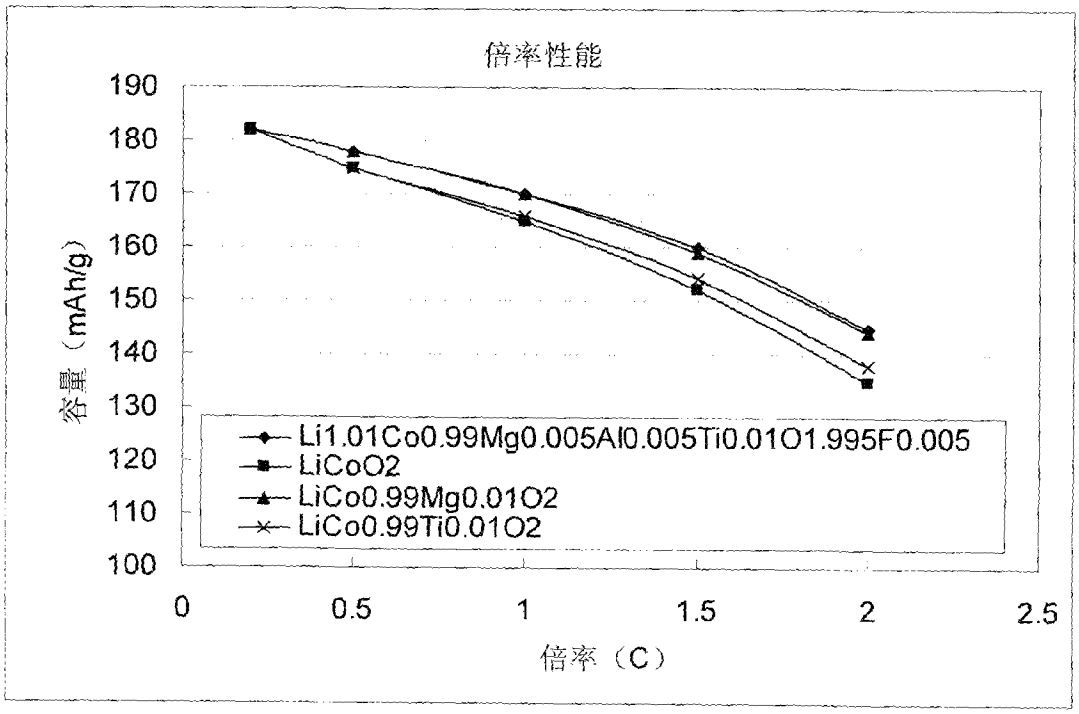


图 3

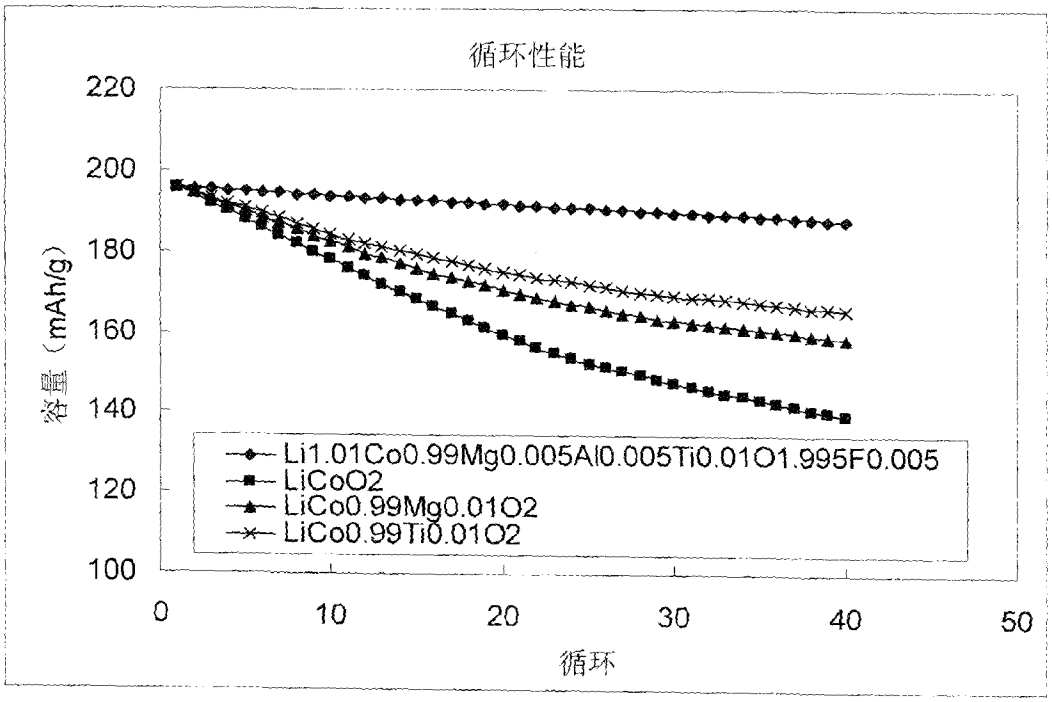


图 4

AMPEREX Ex. 1002
Page 325

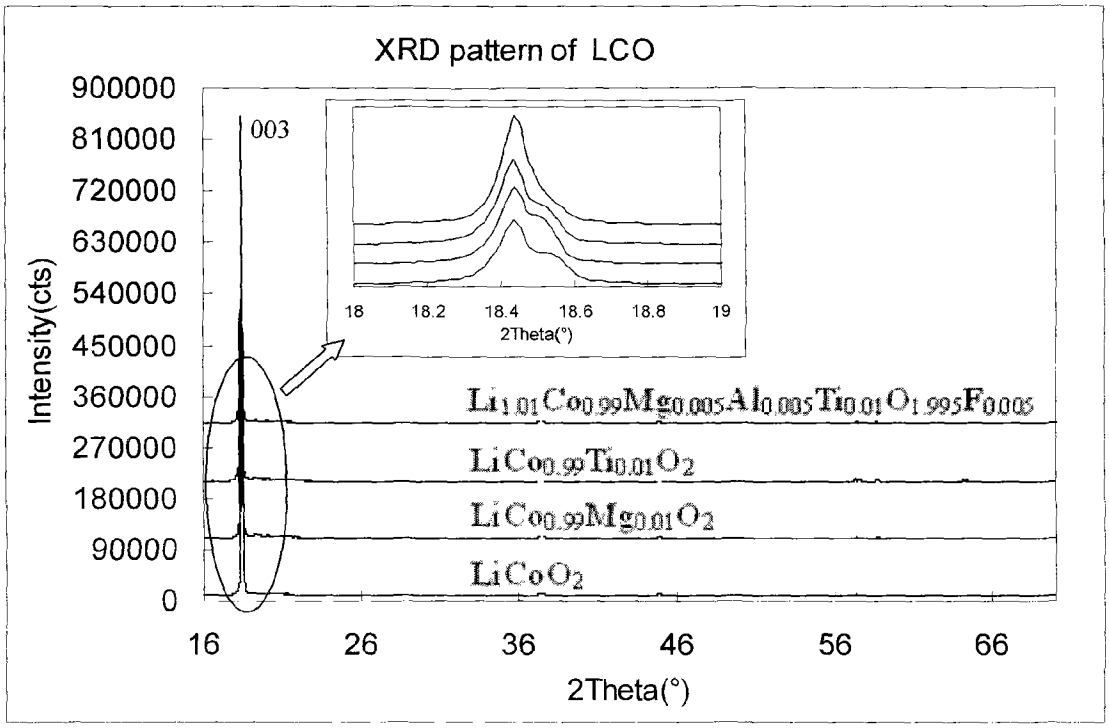


图 5

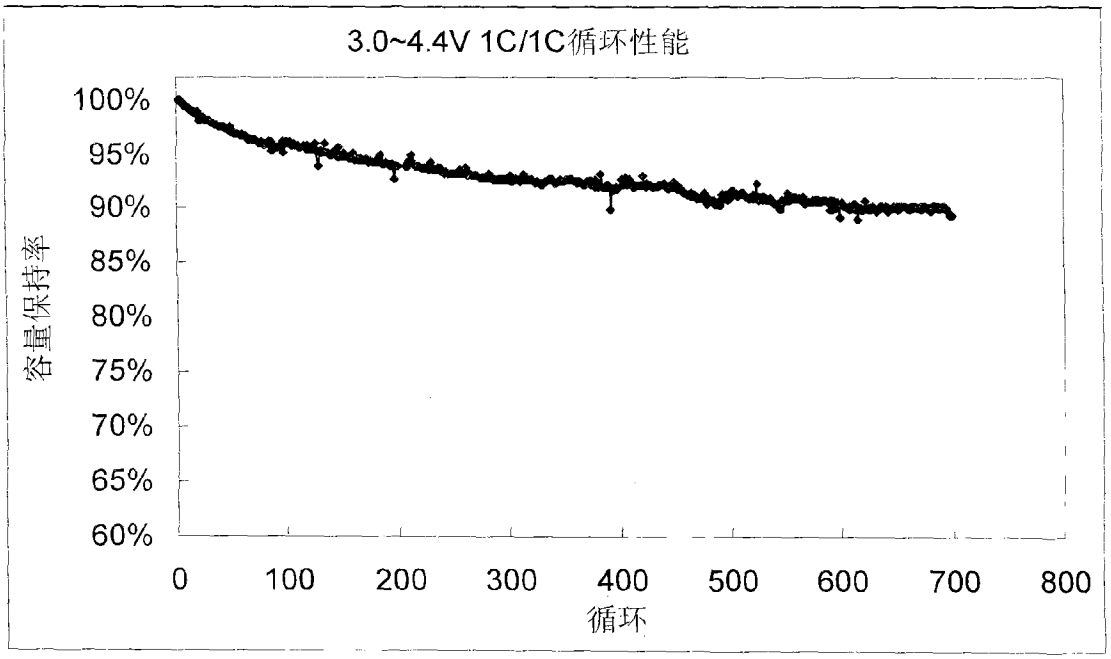


图 6

AMPEREX Ex. 1002
Page 326

CN102610806B Lithium ion battery and anode active material thereof

The EPO does not accept responsibility for the accuracy of data originating from authorities other than the EPO, nor does it guarantee that such data is complete, up-to-date or fit for specific purposes.

[0001] Technical field

[0002] The present invention relates to a positive active material for a lithium ion battery and a lithium ion battery using the same

[0003] Background technique

[0004] With the increasing miniaturization and thinning of mobile devices such as mobile phones, digital cameras, notebook computers and portable DVDs, the market is increasingly demanding mobile energy. Lithium ion is the most energy-intensive battery in the current commercial energy source. Get attention.

[0005] The lithium ion battery generally includes: a positive electrode sheet, a negative electrode sheet, a separator interposed between the positive and negative electrode sheets, and an electrolyte, wherein the positive electrode sheet includes a cathode current collector and a cathode active material distributed on the cathode current collector, and the anode sheet A negative electrode current collector and a negative electrode active material distributed on the negative electrode current collector are included. At present, the positive electrode active materials of commonly used lithium ion batteries include layered structures LiCoO2 and

LiNiO2, tipped stone structure LiMn2O4, and LiNiCoMnO2 and the like. The above positive electrode active materials have their own disadvantages: LiCoO2 charging voltage can not exceed 4.2V, LiNiO2 structure is unstable, storage performance is poor, LiMn2O4 high temperature performance is not good, energy density, LiNiCoMnO2 energy density is low, can not meet high-end products The requirements for energy density and safety performance are therefore urgently needed for new energy density growth methods.

[0006] For the improvement of energy density, there are two main methods from the material point of view: one is the development of new high-capacity materials, such as lithium-rich manganese-based materials developed by Argon Laboratories, USA, in the range of 2 to 4.8V charge and discharge. It can reach 300mAh/g, which is the material with the highest energy density at present, but it has natural defects, cycle performance and rate performance are poor. There are many problems that cannot be solved in the actual application process, and there is still a long way to go from commercialization. Time; another way is to increase the charge cut-off voltage of the positive electrode material, such as LiCoO2, from the current common voltage of 4.2V upwards, the energy density increases by about 10% for every 0.1V increase, which is a very effective energy density. Lifting mode, but as the charge cut-off voltage increases, the amount of delithiation of the material increases, and its structure becomes extremely unstable. A large number of reports have reported that when LiCoO2 circulates above 4.2V, its hexagonal phase will be monoclinic. An irreversible transformation occurs in the phase, and side reactions with the electrolyte increase, and the cycle performance becomes poor.

[0007] In order to solve a series of problems caused by the improvement of the charging cut-off voltage, the scientific community and the industry have done a lot of work. U.S. Patent

7,315,251 discloses that LiCoO2 coated with AlPO4 has a very significant improvement in cycle performance at 4.3 V relative to uncoated LiCoO2. The related literature proves that AlCo4-coated LiCoO2 is formed on the surface of LiCoO2 after high temperature treatment. The phases of LiAlO2 and Li3PO4 react with the electrolyte during the cycle to form AlF3 phase attached to the surface of LiCoO2, thereby improving the cycle performance. Although the coating can improve the cycle performance, the surface coating is an electronic insulator. In practical applications, the content of the cathode conductive carbon is insufficient to supplement the increase of the cathode polarization of the coating during the discharge process, which will inevitably bring the voltage platform. The reduction and the deterioration of the rate performance, which will reduce the energy density. U.S. Patent No. 7,017,741 discloses a doped LiCoO2 which distributes doping elements on the surface of a material to form a solid solution with Co, thereby solving the problems of low voltage platform and poor rate performance in U.S. Patent 7,315,251, but high temperature storage. The problem is that after the coating element is combined with LiCoO2, the contact between Co and the electrolyte cannot be completely prevented, and there will be more side reactions in the storage process, so the high-temperature storage performance will be slightly worse.

[0008] These published documents or patents can solve some problems under high voltage (>4.2V) more or less, but they only focus on the surface problem of LiCoO2, but pay attention to the change of body phase, so it can only be in 4.3. Apply at V, 4.4V and other voltages. It is well known that LiCoO2 is in the process of detachment, its lattice is first expanded and then reduced, and the voltage is 4.45～4.5V, which is a turning point. A large number of reports have reported that the coating can inhibit the lattice expansion to a certain extent, so the coated LiCoO2 is at 4.45. The following has good cycle performance. Once the voltage exceeds 4.45V, the cycle performance is drastically reduced. This is because the

coating cannot prevent internal shrinkage and internal structural instability, so an effective means is needed to stabilize the internal lattice structure. Improve cycle performance at >4.45V.

[0009] For the above reasons, this patent discloses a positive electrode material LiCoO2 which has good cycle performance and storage performance at high voltage.

[0010] Summary of the invention

[0011] It is an object of the present invention to provide a positive electrode material LiCoO2 to address high temperature storage performance and cycle performance in high voltage applications, especially when the charge cutoff voltage is higher than 4.4V.

[0012] The invention discloses a positive electrode active material for a lithium ion battery, which has the structural formula expressed as LiaCo1-b-cAbBcO2-dCd, which has a layered structure, wherein A is at least one element of Mg, Al, Ga, B, because The addition of Mg can improve the electrical conductivity of LiCoO2, thereby improving its rate performance, and at the same time stabilizing its bulk structure. Al can form a perfect solid solution with LiCoO2, and the bond energy of Al-O bond is larger than that of Co-O bond. It is helpful to improve the stability of the bulk structure, and the ionic radius of Ga is the same as that of Co3+, which can perfectly replace the position of Co3+ and improve the structural stability of the bulk phase; the BO bond has the highest bond energy, and the same B element can effectively inhibit LiCoO2 and The side reaction between the electrolytes, B is at least one element of Ti, Zr, Hf. These elements can well stabilize the contact interface of LiCoO2 with the electrolyte, effectively reduce the internal resistance increase of the cycle, thereby

increasing the cycle. performance. C is F or P, because F or P replaces the position of O on the surface of LiCoO2, so that it has a more stable surface at high voltage, thereby reducing the risk of oxygen release, $0.95 \leq a \leq 1.05$, $0.001 \leq b \leq 0.02$, $0.001 \leq c \leq 0.02$, $0.003 \leq b + c \leq 0.03$, $0 < d \leq 0.01$, the values of these elements have a certain range, beyond this range will affect its structural stability, reduce cycle performance; element A is evenly distributed in the The bulk phase of the positive active material, because element A needs to form a perfect solid solution with LiCoO2, and the position of A replaces Co, the structural stability can be improved. If the dispersion is uneven, the distribution of bulk charge is not uniform, and local damage is easily caused. Cyclic performance; element B is mostly distributed on the surface of the positive active material, and element B is to improve the contact interface between LiCoO2 and the electrolyte, and to inhibit irreversible expansion of the crystal lattice during charge and discharge, so it is necessary to concentrate on the surface of LiCoO2; Distributed on the surface of the positive active material, element C replaces the position of surface O of LiCoO2, reduces the amount of oxygen released under excessive delithiation state, and improves safety performance; When charging to above 4.4V, the 003 peak on the X-ray diffraction spectrum of Cu-Kα remains intact and does not split. During the charging process of LiCoO2, the crystal on the X-ray diffraction spectrum starts at around 4.3V. There is a certain degree of displacement and broadening of the peak of the surface, where the 003 peak is the peak with the strongest peak intensity, and a shoulder peak appears at the position of the 003 peak, which represents the phase in which CoO2 is formed, and then the shoulder peak slowly becomes higher, and The main peak will gradually weaken and the two peaks will separate. This phenomenon is called a peak. When it is completely delithiated, the 003 peak at this time is completely shown as the peak of CoO2, so the peak at 003 is due to the LiCoO2 lattice. The phase of CoO2 is caused by the depolarization of lithium and the change of internal structure. Below 4.4V, this phase change is reversible after surface coating. At

4.4V or higher, the lattice changes to Shrinkage, if the bulk structure is not stable enough, the phase change becomes irreversible, which causes the cycle to decay very quickly. Therefore, it is necessary to suppress or delay the occurrence of this phase change, so that the cycle is stable at >4.4V, and this phase change From the surface of LiCoO2 Occurs and then internally diffuses, the surface of CoO2 is very strong in the oxidation of the electrolyte, so it will make the high-temperature storage performance become very poor. From these two points, it is necessary to make the 003 peak at >4.4V without splitting. Solve loop and storage performance at high voltages.

[0013] In the positive electrode active material for a lithium ion battery, the A element is uniformly distributed in the bulk phase of the positive electrode active material, and the peak of the oxide of the A element is not found on the X-ray diffraction spectrum of Cu-Kα, if the distribution of the A element Inhomogeneity, enrichment of A element will inevitably occur in the bulk phase, and there must be a corresponding peak in the X-ray diffraction spectrum. At the same time, the enriched A will inevitably cause local structural instability and affect the overall performance.

[0014] In the positive electrode active material for a lithium ion battery, at least 80% of the B element is distributed within a range of 0 to 100 nm from the surface. The main function of the B element is to improve the interface, and the distribution in the bulk phase can also stabilize the structure, but it is not as distributed. The surface effect is obvious, so it needs to be concentrated in the range of 100 nm on the surface. At the same time, the peak of the oxide of B element is not found on the X-ray diffraction spectrum of Cu-Kα, indicating that uniform distribution is required, and if the partial clusters cause Li+ migration, Uniform, affecting rate performance, while causing local structure to be destroyed.

[0015] In the positive electrode active material for a lithium ion battery, the C element is distributed on the surface of the positive electrode active material and is substituted for the position of O. The peak of the compound of the C element is not found on the X-ray diffraction spectrum of Cu-Kα, indicating that uniform distribution is required. In order to get the best results.

[0016] The positive electrode active material for a lithium ion battery has a Li2CO3 content of less than 0.1% and a LiOH content of less than 0.1%. Because Li2CO3 reacts with HF in the electrolyte to form CO2 to cause flatulence, the Li2CO3 content needs to be less than 0.1%, and LiOH reacts with HF to form water, accelerates the decomposition of the electrolyte, and causes flatulence, so the LiOH content needs to be less than 0.1%. .

[0017] The BET of the positive active material is between 0.1 and 0.4 m 2 /g, and the BET is too large or too small to affect the performance of LiCoO 2 . When the BET is too small, the rate performance is poor and cannot meet the requirements of normal application. When the BET is too large, The reaction with the electrolyte is severe and the storage performance at high temperatures is poor.

[0018] When the cathode material is charged to 4.4V to 4.6V, the peak of 003 on the X-ray diffraction spectrum of Cu-Kα has no peak, and 4.4V to 4.6V is the key potential of LiCoO2 lattice to expand and contract to shrink. It can be clearly characterized whether the structure is stable. After 4.6V, since the degree of delithiation is too high, the phase of CoO2 will appear on the surface.

[0019] The positive electrode material is Li1.01Co0.99Mg0.005Al0.005Ti0.01O1.995F0.005. This structural formula is the most comprehensive result of various electrochemical performance, storage performance and cycle performance after optimization.

[0020] A lithium ion battery comprising a positive electrode sheet, a negative electrode sheet, a separator interposed between the positive and negative electrode sheets, and an electrolyte, wherein the positive electrode sheet has a positive active material and a conductive carbon for a lithium ion battery Powder and binder are uniformly mixed.

[0021] The lithium ion battery described has a charge cutoff voltage higher than 4.2V.

[0022] Lithium-ion batteries can be used at higher voltages, which can greatly increase the energy density, but will bring about the degradation of storage, circulation, safety, etc. The materials disclosed by the invention not only have good cycle performance at high voltage, but also Solving the storage and safety problems that plague high voltage applications, which is not compatible with simple cladding or doped modified materials, the present invention also discloses the characteristics of such materials, that is, structural stability under high voltage. The characteristics of the properties, and the preparation processes and methods for the materials that produce these features, which are easy to mass-produce and have high economic benefits.

[0023] DRAWINGS

[0024] Figure 1 is an XRD spectrum of LiCoO2 from 4.2V to 4.6V using an X-ray diffractometer of Cu-Kα.

[0025] 2 is a comparison of XRD patterns of Li1.01Co0.99Mg0.005Al0.005Ti0.01O1.995F0.005 and LiCoO2 by an X-ray diffractometer using Cu-Kα.

[0026] Figure 3 is the rate performance of Li1.01Co0.99Mg0.005Al0.005Ti0.01O1.995F0.005 in a button cell.

[0027] Figure 4 is a cycle performance of Li1.01Co0.99Mg0.005Al0.005Ti0.01O1.995F0.005 in a button cell at 4.6V.

[0028] Fig. 5 is an XRD spectrum of a positive electrode material measured by an X-ray diffractometer using Cu-Kα at 4.5 V for Li1.01 Co0.99Mg0.005Al0.005Ti0.01O1.995F0.005.

[0029] Figure 6 is a cycle performance of Li1.01 Co0.99Mg0.005Al0.005Ti0.01O1.995F0.005 at 4.4V full battery.

[0030] The surface coated positive electrode material of the lithium ion battery of the present invention and a preparation method thereof will be described in detail below with reference to the accompanying drawings and specific embodiments.

[0031] Detailed ways

[0032] The properties of the positive electrode material of the lithium ion battery of the present invention and a preparation method thereof will be described in detail below with reference to various embodiments.

[0033] Example 1

[0034] After weigh a certain amount of MgC2O4·2H2O, Al(OH)3, Co3O4 and LiOH powders are thoroughly mixed and ground in an agate mortar, the average particle size of the particles after grinding is less than 2 μm, and then calcined at 900 ° C for 10 h; after calcination The nano-scale LiF and TiO2 were added into the mixture, and ethanol was used as the solvent. After ball milling for 10 h, the cathode material Li1.01Co0.99Mg0.005Al0.005Ti0.01O1.995F0.005 was obtained by calcination at 800 °C for 6 h, and the BET was 0.22 m2. /g, Li2CO3 content is 0.05%, and LiOH content is 0.01%.

[0035] 2 is an XRD spectrum of the cathode material measured by an X-ray diffractometer using Cu-Kα. Compared with LiCoO2, all characteristic peaks are identical, and no characteristic diffraction peaks of MgO, Al2O3, MgF2, AlF3, TiO2, TiF4 and the like are found. It shows that the various elements are evenly dispersed and form a perfect solid solution.

[0036] Figure 3 shows the rate performance of the material in a button cell. Compared with LiCoO2, LiCo0.99Mg0.01O2, LiCo0.99Ti0.01O2, the rate performance is advantageous.

[0037] Figure 4 shows the cycle performance of the material in a button cell of 4.6V. Compared with LiCoO2, LiCo0.99Mg0.01O2, LiCo0.99Ti0.01O2, the cycle performance has a very obvious advantage.

[0038] Figure 5 is an XRD spectrum of the cathode material tested by a X-ray diffractometer using Cu-Kα at 4.5 V. Compared with LiCoO2, LiCo0.99Mg0.01O2, LiCo0.99Ti0.01O2, the 003 peak did not appear. The peak indicates that its structure at 4.5V is very stable.

[0039] Table 1 shows the high-temperature storage expansion data of the material at 4.4V in the whole battery. Compared with LiCoO2, LiCo0.99Mg0.01O2, LiCo0.99Ti0.01O2, the high-temperature storage performance has obvious advantages.

[0040] Example 2

[0041] LiCo0.99Al0.01Zr0.01O1.99F0.01, BET 0.42 m2/g, Li2CO3 content 0.15%, LiOH content 0.01%, capacity, rate performance, cycle performance and storage performance were prepared according to the method of Example 1. In Table 2.

[0042] Example 3

[0043] LiCo0.99Al0.02Zr0.01O1.99F0.01, BET of 0.25 m2/g, Li2CO3 content of 0.05%, LiOH content of 0.1%, capacity, rate performance, cycle performance and storage performance were prepared according to the method of Example 1. In Table 2.

[0044] Example 4

[0045] LiCoLi0.99Al0.02Zr0.02O1.99F0.01, BET of 0.39m2/g, Li2CO3 content of 0.05%, LiOH content of 0.01%, capacity, rate performance, cycle performance and storage performance were prepared according to the method of Example 1. In Table 2.

[0046] Example 5

[0047] LiCo0.99Al0.02Zr0.02O1.99F0.02, BET 0.12 m2/g, Li2CO3 content 0.1%, LiOH content 0.1%, capacity, rate performance, cycle performance and storage performance were prepared according to the method of Example 1. In Table 2.

[0048] The data in Table 2 shows that the increase in A, B, and C elements can significantly reduce capacity and rate performance, but the high temperature storage performance is not significantly improved.

[0049] Example 6

[0050] LiCo0.99B0.01Hf0.01O1.995P0.005, BET 0.32 m2/g, Li2CO3 content 0.1%, LiOH content 0.05%, capacity, rate performance, cycle performance and storage performance were prepared according to the method of Example 1. In Table 2.

[0051] Example 7

[0052] The positive electrode active material in the first embodiment is uniformly mixed with the conductive carbon powder and the binder to form a positive electrode pole piece, and the

positive electrode pole piece and the separator film and the negative electrode are wound into a battery core, and then the battery core is packaged and injected. Lithium-ion batteries are made into liquid, chemical, and capacity tests. Figure 6 shows the cycle performance of the full battery at 3.0 to 4.4V.

[0053] Comparative Example 1

[0054] LiCoO2 was prepared in accordance with the method of Example 1 and compared with Example 1.

[0055] Figure 1 shows the XRD spectrum of LiCoO2 when it is charged from 4.2V to 4.6V. It can be seen from the figure that various peaks are shifted, peaked, and disappeared, and the change of 003 peak is the most intuitive.

[0056] Comparative Example 2

[0057] LiCo0.99Mg0.01O2 was prepared in accordance with the method of Example 1 and compared with Example 1.

[0058] Comparative Example 3

[0059] A comparison was made between LiCo0.99Ti0.01O2 and Example 1 according to the method of Example 1.

[0060] Table 1

[0062] Table 2

PE2E SEARCH - Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	British Equivalents	Time Stamp
L1	1	15/638449.app.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2018/12/20 12:25 PM
L2	166	(US-3172388-$ | US-3959333-$ | US-4302518-$ | US-4668595-$ | US-5240794-$ | US-5443929-$ | US-5783333-$ | US-5824278-$ | US-5834139-$ | US-5871866-$ | US-5910382-$ | US-6085015-$ | US-6346348-$ | US-6458487-$ | US-6514640-$ | US-6582814-$ | US-6680143-$ | US-6846592-$ | US-7138209-$ | US-7303840-$ | US-7368071-$ | US-7393476-$ | US-7635536-$ | US-7709148-$ | US-7736807-$ | US-7790308-$ | US-7892679-$ | US-7927506-$ | US-7935270-$ | US-8003256-$ | US-8080340-$ | US-8470477-$ | US-8476510-$ | US-8557440-$ | US-8685569-$ | US-8685570-$ | US-8709654-$ | US-8877381-$ | US-8883351-$ | US-8927148-$ | US-8945772-$ | US-9225003-$ | US-9227850-$ | US-9391322-$ | US-20010010807-$ | US-20020102459-$ | US-20020164156-$ | US-20020195591-$ | US-20030134186-$ | US-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/06 10:02 AM

AMPEREX Ex. 1002
Page 341

		20040234857-$ | US- 20060051671-$ | US- 20060051673-$ | US- 20060121352-$ | US- 20060188780-$ | US- 20060275664-$ | US- 20060286459-$ | US- 20070026315-$ | US- 20070099086-$ | US- 20070122712-$ | US- 20070148546-$ | US- 20070160906-$ | US- 20070212609-$ | US- 20090011335-$ | US- 20090087731-$ | US- 20090123813-$ | US- 20090123842-$ | US- 20090220862-$ | US- 20100035147-$ | US- 20100129714-$ | US- 20100129715-$ | US- 20100143784-$ | US- 20100143799-$ | US- 20100159330-$ | US- 20100178464-$ | US- 20100216024-$ | US- 20100233542-$ | US- 20100248033-$ | US- 20110076564-$ | US- 20110200879-$ | US- 20110229757-$ | US- 20120064409-$ | US- 20120088151-$ | US- 20120088156-$ | US- 20120118149-$ | US- 20120256337-$ | US- 20120258358-$ | US- 20120258365-$ | US- 20120258369-$ | US- 20120308891-$).DID.					
L3	55	(CN-101148263-$ | JP- 08037007-$ | JP- 11025983-$ | JP- 2003331824-$ | JP- 2004196604-$ | JP- 2005225734-$ | JP- 2005332629-$ | JP- 2006318928-$ | JP- 2006318929-$ | JP- 2008166156-$ | JP- 2009179501-$ | JP- 2012066944-$ | JP- 2012074366-$ | JP- 2012084257-$ | JP- 2012169217-$ | JP- 2013012410-$ | JP- 2013062082-$ | JP- 2013091581-$ | JP- 2013100197-$ | JP- 2013246936-$ | JP-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/06 10:03 AM

		2015082374-$ | JP-2015201432-$ | JP-3172388-$ | JP-3959333-$ | VA-223131450-$ | WO-2011141486-$ | WO-2012124242-$ | WO-2012132387-$).DID.					
L4	35	(US-0033749-$ | US-0034516-$ | US-0131780-$ | US-0944137-$ | US-20080131780-$ | US-20110033749-$ | US-20120034516-$).DID. (CN-101208269-$ | CN-101675547-$ | CN-102210045-$ | EP-2352190-$ | IB-2017053896-$ | JP-2011181527-$ | JP-2012508444-$ | KR-100944137-$ | KR-20080024105-$ | KR-20090086440-$ | KR-20100052419-$ | VA-223131450-$ | WO-2007052712-$ | WO-2009057722-$ | WO-2010053328-$).DID.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/06 10:25 AM
L5	6	(JP-2004103566-$ | JP-2004342554-$ | VA-223131450-$ | WO-2012005180-$).DID.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/06 10:28 AM
L6	261	L2 L3 L4 L5	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/06 10:28 AM
L7	166	(US-3172388-$ | US-3959333-$ | US-4302518-$ | US-4668595-$ | US-5240794-$ | US-5443929-$ | US-5783333-$ | US-5824278-$ | US-5834139-$ | US-5871866-$ | US-5910382-$ | US-6085015-$ | US-6346348-$ | US-6458487-$ | US-6514640-$ | US-6582814-$ | US-6680143-$ | US-6846592-$ | US-7138209-$ | US-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:44 AM

		7303840-$ | US- 7368071-$ | US- 7393476-$ | US- 7635536-$ | US- 7709148-$ | US- 7736807-$ | US- 7790308-$ | US- 7892679-$ | US- 7927506-$ | US- 7935270-$ | US- 8003256-$ | US- 8080340-$ | US- 8470477-$ | US- 8476510-$ | US- 8557440-$ | US- 8685569-$ | US- 8685570-$ | US- 8709654-$ | US- 8877381-$ | US- 8883351-$ | US- 8927148-$ | US- 8945772-$ | US- 9225003-$ | US- 9227850-$ | US- 9391322-$ | US- 20010010807-$ | US- 20020102459-$ | US- 20020164156-$ | US- 20020195591-$ | US- 20030134186-$ | US- 20040234857-$ | US- 20060051671-$ | US- 20060051673-$ | US- 20060121352-$ | US- 20060188780-$ | US- 20060275664-$ | US- 20060286459-$ | US- 20070026315-$ | US- 20070099086-$ | US- 20070122712-$ | US- 20070148546-$ | US- 20070160906-$ | US- 20070212609-$ | US- 20090011335-$ | US- 20090087731-$ | US- 20090123813-$ | US- 20090123842-$ | US- 20090220862-$ | US- 20100035147-$ | US- 20100129714-$ | US- 20100129715-$ | US- 20100143784-$ | US- 20100143799-$ | US- 20100159330-$ | US- 20100178464-$ | US- 20100216024-$ | US- 20100233542-$ | US- 20100248033-$ | US- 20110076564-$ | US- 20110200879-$ | US- 20110229757-$ | US-					

		20120064409-$ | US-20120088151-$ | US-20120088156-$ | US-20120118149-$ | US-20120256337-$ | US-20120258358-$ | US-20120258365-$ | US-20120258369-$ | US-20120308891-$).DID.					
L8	55	(CN-101148263-$ | JP-08037007-$ | JP-11025983-$ | JP-2003331824-$ | JP-2004196604-$ | JP-2005225734-$ | JP-2005332629-$ | JP-2006318928-$ | JP-2006318929-$ | JP-2008166156-$ | JP-2009179501-$ | JP-2012066944-$ | JP-2012074366-$ | JP-2012084257-$ | JP-2012169217-$ | JP-2013012410-$ | JP-2013062082-$ | JP-2013091581-$ | JP-2013100197-$ | JP-2013246936-$ | JP-2015082374-$ | JP-2015201432-$ | JP-3172388-$ | JP-3959333-$ | VA-223131450-$ | WO-2011141486-$ | WO-2012124242-$ | WO-2012132387-$).DID.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:44 AM
L9	35	(US-0033749-$ | US-0034516-$ | US-0131780-$ | US-0944137-$ | US-20080131780-$ | US-20110033749-$ | US-20120034516-$).DID. (CN-101208269-$ | CN-101675547-$ | CN-102210045-$ | EP-2352190-$ | IB-2017053896-$ | JP-2011181527-$ | JP-2012508444-$ | KR-100944137-$ | KR-20080024105-$ | KR-20090086440-$ | KR-20100052419-$ | VA-223131450-$ | WO-2007052712-$ | WO-2009057722-$ | WO-2010053328-$).DID.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:44 AM

L10	6	(JP-2004103566-$ | JP-2004342554-$ | VA-223131450-$ | WO-2012005180-$).DID.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:44 AM
L11	261	L7 L8 L9 L10	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:44 AM
L12	3	L11 and mismatch	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:44 AM
L13	0	L11 and mis-match	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:45 AM
L14	1	L11 and crystal$4 near2 align$4	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:45 AM
L15	4	L12 L14	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:45 AM
L16	2	US-20110300441-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:49 AM
L17	1	L16 and mismatch	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 09:49 AM
L18	9	H01M.cpcl. and (lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) with (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") with (magnesium adj oxide MgO)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:03 AM
L19	1	H01M.cpcl. and (lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) with (TTIP (Ti titanium) adj (tetraisopropoxide tetra adj isopropoxide tetra adj (isoprop isopropyl) adj oxide))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:06 AM
L20	3	H01M.cpcl. and (lithium adj cobaltate "LiCo.2"	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO;	OR	ON	ON	2019/03/07 10:07 AM

		lithium adj cobalt adj oxide) same (TTIP (Ti titanium) adj (tetraisopropoxide tetra adj isopropoxide tetra adj (isoprop isopropyl) adj oxide))	JPO; DERWENT; IBM_TDB				
L21	4	(JP-2004103566-$\|WO-2012005180-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:11 AM
L22	6	(JP-2004103566-$\|WO-2012005180-$|JP-2004342554-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:12 AM
L23	18	H01M.cpcl. and (lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) with (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") near2 (coating layer film)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:21 AM
L24	35	H01M.cpcl. and (lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide LiCoO2) with (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2" LiTiO2) near2 (coating coat coated layer film)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:22 AM
L25	6	(WO-20014032405-$\|JP-2004103566-$|JP-2003007299-$\|JP-2003331846-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:26 AM
L26	8	(WO-2014032405-$\|JP-2004103566-$|JP-2003007299-$\|JP-2003331846-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:26 AM
L27	4	(US-20030211391-$\|US-20030082448-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:29 AM
L28	35	H01M.cpcl. and ((Li lithium) adj cobaltate "LiCo.2" (Li lithium) adj (Co cobalt) adj oxide LiCoO2) with ((Li lithium) adj titanate "LiTiO.sub.2" LiTiO2) near2 (coating coat coated layer film)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:31 AM
L29	35	H01M.cpcl. and ((Li lithium) adj cobaltate	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO;	OR	ON	ON	2019/03/07 10:33 AM

		"LiCo.2" (Li lithium) adj (Co cobalt) adj oxide LiCoO2) with ((Li lithium) adj titanate "LiTiO.sub.2" LiTiO2) near2 (shell coating coat coated layer film)	JPO; DERWENT; IBM_TDB				
L30	0	H01M.cpcl. and ((Li lithium) adj cobaltate "LiCo.2" (Li lithium) adj (Co cobalt) adj oxide LiCoO2) same ((Li lithium) adj titanate "LiTiO.sub.2" LiTiO2) near2 (shell coating coat coated layer film) same ((Mg magnesium) adj oxide MgO) near2 (shell coating coat coated layer film)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:33 AM
L31	122	H01M.cpcl. and ((Li lithium) adj cobaltate "LiCo.2" (Li lithium) adj (Co cobalt) adj oxide LiCoO2) with ((Li lithium) adj titanate "LiTiO.sub.2" LiTiO2) with (shell coating coat coated layer film)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:33 AM
L32	87	L31 not L29	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:34 AM
L33	1	H01M.cpcl. and ((Li lithium) adj cobaltate "LiCo.2" (Li lithium) adj (Co cobalt) adj oxide LiCoO2) same ((Li lithium) adj titanate "LiTiO.sub.2" LiTiO2) with (shell coating coat coated layer film) same ((Mg magnesium) adj oxide MgO) with (shell coating coat coated layer film)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:34 AM
L34	2	H01M.cpcl. and (LCO (Li lithium) adj cobaltate "LiCo.2" (Li lithium) adj (Co cobalt) adj oxide LiCoO2) same (LTO (Li lithium) adj titanate "LiTiO.sub.2" LiTiO2) with (shell coating coat coated layer film) same ((Mg magnesium) adj	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:35 AM

		oxide MgO) with (shell coating coat coated layer film)					
L35	152	H01M.cpcl. and (LCO (Li lithium) adj cobaltate "LiCo.2" (Li lithium) adj (Co cobalt) adj oxide LiCoO2) with (LTO (Li lithium) adj titanate "LiTiO.sub.2" LiTiO2) with (shell coating coat coated layer film)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:37 AM
L36	117	L35 not L29	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:37 AM
L37	6	(JP-10333573-$\|JP-10372470-$|JP-2987358-$\|JP-2004227869-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:46 AM
L38	2	(JP-10236826-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:47 AM
L39	4	(JP-2002151078-$|JP-2005123111-$$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:50 AM
L40	2	(US-20040229123-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:52 AM
L41	77	(US-20040229123-$ | US-20060105240-$ | US-20060105241-$ | US-20070298324-$ | US-20080182170-$ | US-20090081554-$ | US-20100173197-$ | US-20110033749-$ | US-20110037037-$ | US-20110287321-$ | US-20120273737-$ | US-20130244113-$ | US-20150194655-$).DID. (JP-08053776-$ | JP-08183605-$ | JP-2000164214-$ | JP-2000200605-$ | JP-2004002066-$ | JP-2007080680-$ | JP-2007103306-$ | JP-2008103244-$ | JP-2008159543-$ | JP-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 10:59 AM

		2011028999-$ | JP-2011181527-$ | JP-2012030988-$ | JP-2012113823-$ | JP-2013073707-$ | JP-2013114786-$ | JP-2014096281-$ | JP-2014170656-$ | JP-2018206747-$ | JP-2018508116-$ | KR-20060085085-$ | KR-20090086440-$ | WO-2004070863-$ | WO-2006114047-$ | WO-2007004590-$ | WO-2009057722-$ | WO-2010090185-$ | WO-2013034821-$).DID.					
L42	1	15/638449.app.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 11:00 AM
L43	64	L41 not (L35 L25 L37 L39 L40 L16 L11 L42)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 11:00 AM
L44	7	(KR-20060085085-$\|JP-2014096281-$|JP-2012113823-$\|JP-2000200605-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 11:54 AM
L45	1	(KR-2006085085-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 11:55 AM
L46	10	(US-20070202411-$ | US-20120021284-$ | US-20120156565-$ | US-20160149215-$).DID. (KR-20070082892-$ | KR-20120069398-$).DID.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 12:11 PM
L47	10	L46 not (L41 L35 L25 L37 L39 L40 L16 L11 L42)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 12:11 PM
L48	4	(US-20140057173-$\|US-20150017550-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 12:20 PM
L49	17	(US-20030087155-$ | US-20160149215-$ | US-9343745-$).DID. (EP-3086389-$ | JP-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 12:24 PM

		2017216243-$ | KR-20080045855-$ | KR-20180064196-$ | WO-2015093725-$ | WO-2018038501-$).DID.					
L50	15	L49 not (L46 l36l30 L25 L37 L39 L40 L16 L11 L42)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 12:24 PM
L51	2	US-20160372739-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 12:30 PM
L52	153	(US-20010053480-$ | US-20020071990-$ | US-20030082448-$ | US-20040005265-$ | US-20060154146-$ | US-20060166096-$ | US-20060239883-$ | US-20070048615-$ | US-20080131778-$ | US-20080160414-$ | US-20080318131-$ | US-20090068561-$ | US-20090087746-$ | US-20090220862-$ | US-20090263707-$ | US-20100086853-$ | US-20100086854-$ | US-20100151332-$ | US-20100255384-$ | US-20110017528-$ | US-20110052981-$ | US-20110052989-$ | US-20110076556-$ | US-20110111298-$ | US-20110136019-$ | US-20110236751-$ | US-20110244331-$ | US-20120028105-$ | US-20120056590-$ | US-20120070725-$ | US-20120105007-$ | US-20120107680-$ | US-20120156565-$ | US-20120263987-$ | US-20130043843-$ | US-20130202953-$ | US-20130216701-$ | US-20130216900-$ | US-20140027670-$ | US-20140050972-$ | US-20140050993-$ | US-20140065464-$ | US-20140131616-$ | US-20140178760-$ | US-20140308572-$ | US-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 12:44 PM

		20150030927-$ | US-20150030928-$ | US-20150037678-$ | US-20150132651-$ | US-20150364748-$ | US-5292601-$ | US-5705291-$).DID. (CN-101894938-$ | CN-103354958-$ | CN-103975466-$ | CN-104521040-$ | CN-105378985-$ | EP-2814093-$ | EP-2869369-$ | EP-3007253-$ | JP-2008311132-$ | JP-2009016302-$ | JP-2009206047-$ | JP-2011082150-$ | JP-2014238957-$ | JP-2015529958-$ | JP-2016041659-$ | JP-2016131156-$ | KR-20070018293-$ | KR-20070097923-$ | KR-20100059023-$ | KR-20120069398-$ | KR-20120079801-$ | KR-20130080565-$ | WO-2005048380-$ | WO-2007114557-$ | WO-2010147179-$ | WO-2012093797-$ | WO-2012093798-$ | WO-2013132663-$ | WO-2014073833-$ | WO-2017047021-$).DID.					
L53	146	L52 not (L49 L46 L41 L35 L25 L37 L39 L40 L16 L11 L42)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 12:44 PM
L54	169	(US-20020071991-$ | US-20020076613-$ | US-20030082448-$ | US-20050196674-$ | US-20070224506-$ | US-20090200509-$ | US-20100015516-$ | US-20110042609-$ | US-20110042610-$ | US-20110059367-$ | US-20110200880-$ | US-20110274965-$ | US-20120003538-$ | US-20120027929-$ | US-20120028118-$ | US-20120034503-$ | US-20120156565-$ | US-20120258373-$ | US-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 01:12 PM

		20130323596-$ | US-20140127582-$ | US-20140154552-$ | US-20140154581-$ | US-20140170494-$ | US-20140212745-$ | US-20150171424-$ | US-20150228974-$ | US-20150349339-$ | US-20160020487-$ | US-20160056457-$ | US-20160172663-$ | US-20160308202-$ | US-20170179481-$ | US-20170263929-$ | US-20180062156-$ | US-20180083278-$).DID. (CN-107251306-$ | EP-2940762-$ | EP-3419086-$ | FR-2937185-$ | JP-08138670-$ | JP-09265984-$ | JP-1116566-$ | JP-1167209-$ | JP-2000231919-$ | JP-2001313034-$ | JP-2002075367-$ | JP-2002124262-$ | JP-2002164053-$ | JP-2002279991-$ | JP-2003007299-$ | JP-2003017053-$ | JP-2003217572-$ | JP-2003221234-$ | JP-2004002066-$ | JP-2004014405-$ | JP-2004175609-$ | JP-2005243301-$ | JP-2005276454-$ | JP-2006073482-$ | JP-2006173099-$ | JP-2006503789-$ | JP-2007066839-$ | JP-2007258095-$ | JP-2009146739-$ | JP-2009218198-$ | JP-2010092706-$ | JP-2010118312-$ | JP-2011003354-$ | JP-2011124118-$ | JP-2011204661-$ | JP-2012018796-$ | JP-2012028231-$ | JP-2012142154-$ | JP-2013125732-$ | JP-2014082219-$ | JP-2014120202-$ | JP-2017033641-$ | JP-2018511911-$ | KR-100914406-$ | KR-					

		20160127887-$ | TW-201208183-$ | TW-201208184-$ | WO-2006018921-$ | WO-2006054604-$ | WO-2009120008-$ | WO-2010040950-$ | WO-2014104466-$ | WO-2014104467-$ | WO-2014128903-$ | WO-2015102091-$ | WO-2016136211-$ | WO-2016175426-$ | WO-2017138309-$).DID.					
L55	160	L54 not (L52 L49 L46 L41 L35 L25 L37 L39 L40 L16 L11 L42)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 01:13 PM
L56	4	(JP-2017033641-$\|JP-2007258095-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 01:39 PM
L57	108	(US-20020071991-$ | US-20030087155-$ | US-20080131778-$ | US-20090200509-$ | US-20090239146-$ | US-20100028768-$ | US-20100181540-$ | US-20100301284-$ | US-20110200883-$ | US-20120225357-$ | US-20130029217-$ | US-20130059200-$ | US-20130078504-$ | US-20140065483-$ | US-20140087257-$ | US-20140170492-$ | US-20140212745-$ | US-20140295274-$ | US-20150194672-$ | US-20150214539-$ | US-20150243983-$ | US-20160006032-$ | US-20160079597-$ | US-20170190595-$ | US-5677083-$).DID. (CN-102092798-$ | CN-103715421-$ | CN-104078666-$ | CN-104704654-$ | CN-105185962-$ | CN-106299347-$ | EP-2157639-$ | EP-2784846-$ | GB-2506859-$ | JP-0935715-$ | JP-2000164214-$ | JP-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 01:40 PM

		2002231227-$ | JP-2002279991-$ | JP-2003221234-$ | JP-2004014405-$ | JP-2005340056-$ | JP-2006012426-$ | JP-2006036545-$ | JP-2008016232-$ | JP-2008016243-$ | JP-2008041570-$ | JP-2009123465-$ | JP-2010073354-$ | JP-2010073366-$ | JP-2010277929-$ | JP-2011028976-$ | JP-2014523840-$ | JP-2016062683-$ | KR-20110010568-$ | KR-20140118264-$ | WO-2011016553-$ | WO-2011059766-$ | WO-2012170693-$).DID.					
L58	88	L57 not (L54 L52 L49 L46 L41 L35 L25 L37 L39 L40 L16 L11 L42)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 01:40 PM
L59	6	(WO-2011016553-$\|JP-2011028976-$|JP-2008016243-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:01 PM
L60	4	(US-20120135315-$\|US-20110020708-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:02 PM
L61	42	(US-20180013130-$ or US-20120258358-$ or US-20100233542-$ or US-20110300441-$ or US-20140227606-$ or US-20100173197-$ or US-20030211391-$ or US-20030082448-$ or US-20160104880-$ or US-20040229123-$ or US-20110287321-$ or US-20160149215-$ or US-20030087155-$ or US-20160372739-$ or US-20080131778-$ or US-20160308202-$ or US-20160056457-$ or US-20110042610-$ or US-20070224506-$ or US-20020076613-$ or US-20020071991-$ or US-20160079597-$ or US-20160006032-$ or	US-PGPUB; USPAT; FPRS; JPO	OR	ON	ON	2019/03/07 02:02 PM

		US-20120225357-$ or US-20100301284-$ or US-20100181540-$).did. or (US-20120135315-$ or US-20110020708-$).did. or (US-8927148-$).did. or (WO-2012005180-$ or WO-2014032405-$ or KR-20060085085-$ or WO-2011016553-$).did. or (JP-2004342554-$ or JP-2004103566-$ or JP-2003331846-$ or JP-2002151078-$ or JP-2012113823-$ or JP-2010118312-$ or JP-2009218198-$ or JP-2017033641-$ or JP-2008016243-$).did.					
L62	6	L61 and rock adj salt	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:03 PM
L63	1	L61 and Fm3m	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:06 PM
L64	1	L62 and L63	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:06 PM
L65	0	L61 and (NaCl sodium adj chloride) near2 (crystal structure)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:10 PM
L66	2	L61 and (lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) and (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") and (magnesium adj oxide MgO)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:27 PM
L67	10	L61 and (lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) and ((lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") (magnesium adj oxide MgO))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:32 PM
L68	3	L61 and (lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide LCO) and (LTO lithium adj	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:33 PM

		titanate "LiTiO.sub.2") and (magnesium adj oxide MgO)					
L69	11	L61 and (LCO lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) and ((LTO lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") (magnesium adj oxide MgO))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:34 PM
L70	8	L69 not L68	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 02:34 PM
L71	5	L61 and (mismatch mis-match crystal$4 near2 align$4)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 03:15 PM
L72	2	L61 and (crystallite crystal) with (nm nanometer nanometre nano-meter nano-metre nano adj (meter metre))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 03:29 PM
L73	14	L61 and (size diameter) with (nm nanometer nanometre nano-meter nano-metre nano adj (meter metre))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/07 03:30 PM
L74	42	(US-20180013130-$ or US-20120258358-$ or US-20100233542-$ or US-20110300441-$ or US-20140227606-$ or US-20100173197-$ or US-20030211391-$ or US-20030082448-$ or US-20160104880-$ or US-20040229123-$ or US-20110287321-$ or US-20160149215-$ or US-20030087155-$ or US-20160372739-$ or US-20080131778-$ or US-20160308202-$ or US-20160056457-$ or US-20110042610-$ or US-20070224506-$ or US-20020076613-$ or US-20020071991-$ or US-20160079597-$ or US-20160006032-$ or US-20120225357-$ or US-20100301284-$ or US-20100181540-$).did. or (US-20120135315-$	US-PGPUB; USPAT; FPRS; JPO	OR	ON	ON	2019/03/08 12:02 PM

AMPEREX Ex. 1002
Page 357

		or US-20110020708-$).did. or (US-8927148-$).did. or (WO-2012005180-$ or WO-2014032405-$ or KR-20060085085-$ or WO-2011016553-$).did. or (JP-2004342554-$ or JP-2004103566-$ or JP-2003331846-$ or JP-2002151078-$ or JP-2012113823-$ or JP-2010118312-$ or JP-2009218198-$ or JP-2017033641-$ or JP-2008016243-$).did.					
L75	38	L74 and (F fluoride fluorine)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/03/08 12:02 PM
L76	17	(US-6984469-$\|US-5604396-$|US-9478796-$\|JP-2002164053-$|JP-08100107-$\|JP-07316551-$|JP-2015527707-$\|EP-0638625-$|WO-2014015139-$\|WO-2012132387-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/06/27 12:18 PM
L77	2	US-20070224506-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/06/27 01:25 PM
L78	16	H01M.cpcl. and (lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) same (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") same (magnesium adj oxide MgO)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:09 AM
L79	14	H01M.cpcl. and (LCO lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) with (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") with (magnesium adj oxide MgO)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:09 AM
L80	16	H01M.cpcl. and (LCO lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) same (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") same (magnesium adj oxide	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:09 AM

		MgO)					
L81	14	H01M.cpcl. and (lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) with (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") with (magnesium adj oxide MgO)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:10 AM
L82	2	L80 not L81	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:10 AM
L83	21	H01M.cpcl. and (lithium adj cobaltate "LiCo.2" lithium adj cobalt adj oxide) and (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") with (shell coating coat coated layer film) and (magnesium adj oxide MgO) with (shell coating coat coated layer film)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:11 AM
L84	15	L83 not L80	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:11 AM
L85	16	H01M.cpcl. and (LCO lithium adj cobaltate "LiCo.sub.2" LiCo2 lithium adj cobalt adj oxide) same (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") same (magnesium adj oxide MgO)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:12 AM
L86	16	H01M.cpcl. and (LCO lithium adj cobaltate "LiCo.sub.2" LiCoO2 lithium adj cobalt adj oxide) same (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") same (magnesium adj oxide MgO)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:13 AM
L87	31	H01M.cpcl. and (lithium adj cobaltate "LiCoO.sub.2" LiCoO2 lithium adj cobalt adj oxide) and (lithium adj titanate "LiTiO.sub.2") with (shell coating coat coated layer film) and (magnesium adj oxide MgO) with (shell coating coat coated layer film)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:13 AM

L88	25	L87 not L80	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/07/08 10:13 AM
L89	8	(JP-2002164053-$\|JP-08100107-$|JP-07316551-$\|JP-2015527707-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/03 12:37 PM
L90	2	(WO-2014015139-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/03 12:38 PM
L91	2	US-20070224506-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/03 02:29 PM
L92	44	(US-20180013130-$ or US-20120258358-$ or US-20100233542-$ or US-20110300441-$ or US-20140227606-$ or US-20100173197-$ or US-20030211391-$ or US-20030082448-$ or US-20160104880-$ or US-20040229123-$ or US-20110287321-$ or US-20160149215-$ or US-20030087155-$ or US-20160372739-$ or US-20080131778-$ or US-20160308202-$ or US-20160056457-$ or US-20110042610-$ or US-20070224506-$ or US-20020076613-$ or US-20020071991-$ or US-20160079597-$ or US-20160006032-$ or US-20120225357-$ or US-20100301284-$ or US-20100181540-$).did. or (US-20120135315-$ or US-20110020708-$ or US-20170162917-$).did. or (US-8927148-$).did. or (WO-2012005180-$ or WO-2014032405-$ or KR-20060085085-$ or WO-2011016553-$).did. or (JP-2004342554-$ or JP-2004103566-$ or JP-2003331846-$ or JP-2002151078-$ or JP-2012113823-$ or JP-2010118312-$ or JP-2009218198-$ or JP-	US-PGPUB; USPAT; FPRS; JPO	OR	ON	ON	2019/12/03 02:30 PM

		2017033641-$ or JP-2008016243-$ or JP-2002164053-$).did.					
L93	1	L92 and (rock adj salt NaCl) adj crystal	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/03 02:30 PM
L94	2	(US-20120258358-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/03 02:32 PM
L95	153	H01M.cpcl. and (LCO lithium adj cobaltate "LiCo.sub.2" LiCo2 lithium adj cobalt adj oxide) same (lithium adj (vanadate titanate manganate iron ferrate chromate niobate zincate zirconate nickelate) "LiTiO.sub.2" "TiO.sub.2" TiO2 LiTiO2 "V.sub.2O.sub.5" "LiV.sub.2O.sub.5" LiV2O5 "LiMnO.sub.2" "LiMn.sub.2O.sub.4" LiMnO2 LiMn2O4 "LiFeO.sub.4" LiFeO4 "LiCr.sub.2O.sub.3" LiCrO "LiCrO.sub.2" LiCrO2 LiCr2O3 "LiNbO.sub.3" "LiNbO.sub.2" "LiNbO.sub.3" "LiZnO.sub.2" LiZnO2 LiZnO "LiZrO.sub.2" LiZrO2 "LiNi.sub.2O.sub.4" LiNi2O4 NiO LiNiO "LiNiO.sub.2" LiNiO2 "MnO.sub.2" "Mn.sub.2O.sub.4" MnO2 Mn2O4 "FeO.sub.4" FeO4 "Cr.sub.2O.sub.3" CrO "CrO.sub.2" CrO2 Cr2O3 "NbO.sub.3" "NbO.sub.2" "NbO.sub.3" "ZnO.sub.2" ZnO2 ZnO "ZrO.sub.2" ZrO2 "Ni.sub.2O.sub.4" Ni2O4 NiO NiO "NiO.sub.2" NiO2) same ((beryllium magnesium) adj oxide MgO BeO (sodium lithium) adj fluoride NaF LiF)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/03 02:47 PM
L96	613	H01M.cpcl. and (lithium	US-PGPUB; USPAT;	OR	ON	ON	2019/12/03

		adj cobaltate "LiCoO.sub.2" LiCoO2 lithium adj cobalt adj oxide) and (lithium adj (vanadate titanate manganate iron ferrate chromate niobate zincate zirconate nickelate) "LiTiO.sub.2" "TiO.sub.2" TiO2 LiTiO2 "V.sub.2O.sub.5" "LiV.sub.2O.sub.5" LiV2O5 "LiMnO.sub.2" "LiMn.sub.2O.sub.4" LiMnO2 LiMn2O4 "LiFeO.sub.4" LiFeO4 "LiCr.sub.2O.sub.3" LiCrO "LiCrO.sub.2" LiCrO2 LiCr2O3 "LiNbO.sub.3" "LiNbO.sub.2" "LiNbO.sub.3" "LiZnO.sub.2" LiZnO2 LiZnO "LiZrO.sub.2" LiZrO2 "LiNi.sub.2O.sub.4" LiNi2O4 NiO LiNiO "LiNiO.sub.2" LiNiO2 "MnO.sub.2" "Mn.sub.2O.sub.4" MnO2 Mn2O4 "FeO.sub.4" FeO4 "Cr.sub.2O.sub.3" CrO "CrO.sub.2" CrO2 Cr2O3 "NbO.sub.3" "NbO.sub.2" "NbO.sub.3" "ZnO.sub.2" ZnO2 ZnO "ZrO.sub.2" ZrO2 "Ni.sub.2O.sub.4" Ni2O4 NiO NiO "NiO.sub.2" NiO2) with (shell coating coat coated layer film) and ((beryllium magnesium) adj oxide MgO BeO (sodium lithium) adj fluoride NaF LiF) with (shell coating coat coated layer film)	USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB				02:49 PM
L97	579	L96 not L95	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/03 03:18 PM
L98	137	(US-20150340689-$ | US-20170294651-$).DID. (CN-101944599-$ | CN-102324504-$ | CN-102332577-$ | CN-102354750-$ | CN-103746114-$ | CN-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 09:38 AM

		104201374-$ | CN-104362295-$ | CN-104766959-$ | CN-105161679-$ | CN-105226271-$ | CN-105244490-$ | CN-105449196-$ | CN-105655566-$ | CN-106395920-$ | CN-107240690-$ | CN-109659518-$ | CN-1416189-$ | CN-1627550-$ | EP-3248233-$ | EP-3316357-$ | EP-3367484-$ | JP-2018511911-$ | JP-2018525314-$).DID. (US-20150104708-$).DID. (CN-101678775-$ | CN-101997113-$ | CN-102088084-$ | CN-102479951-$ | CN-102612775-$ | CN-103178249-$ | CN-103296249-$ | CN-103779554-$ | CN-103943822-$ | CN-107978744-$ | CN-108011126-$ | JP-05021066-$ | JP-10144291-$ | JP-2001256979-$ | JP-2005336000-$ | JP-2005524204-$ | JP-2008041570-$ | JP-2008251532-$ | JP-2009081103-$ | JP-2010092848-$ | JP-2010135207-$ | JP-2010177042-$ | JP-2010251194-$ | JP-2013026038-$ | JP-2013218787-$ | KR-20120100022-$ | KR-20130014245-$ | KR-20130084616-$ | KR-20140067508-$ | KR-20150021809-$ | KR-20180003983-$ | WO-2018026650-$ | WO-2018225450-$ | WO-2019159563-$ | WO-2019189679-$).DID. (US-20130183579-$).DID.					
L99	4	(US-20180053940-$\|US-20170207444-$|US-20170187035-$\|US-20150104708-$).DID.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 09:44 AM

		and ((beryllium magnesium) adj oxide MgO BeO (sodium lithium) adj fluoride NaF LiF) with (shell coating coat coated layer film)					
L100	613	H01M.cpcl. and (lithium adj cobaltate "LiCoO.sub.2" LiCoO2 lithium adj cobalt adj oxide) and (lithium adj (vanadate titanate manganate iron ferrate chromate niobate zincate zirconate nickelate) "LiTiO.sub.2" "TiO.sub.2" TiO2 LiTiO2 "V.sub.2O.sub.5" "LiV.sub.2O.sub.5" LiV2O5 "LiMnO.sub.2" "LiMn.sub.2O.sub.4" LiMnO2 LiMn2O4 "LiFeO.sub.4" LiFeO4 "LiCr.sub.2O.sub.3" LiCrO "LiCrO.sub.2" LiCrO2 LiCr2O3 "LiNbO.sub.3" "LiNbO.sub.2" "LiNbO.sub.3" "LiZnO.sub.2" LiZnO2 LiZnO "LiZrO.sub.2" LiZrO2 "LiNi.sub.2O.sub.4" LiNi2O4 NiO LiNiO "LiNiO.sub.2" LiNiO2 "MnO.sub.2" "Mn.sub.2O.sub.4" MnO2 Mn2O4 "FeO.sub.4" FeO4 "Cr.sub.2O.sub.3" CrO "CrO.sub.2" CrO2 Cr2O3 "NbO.sub.3" "NbO.sub.2" "NbO.sub.3" "ZnO.sub.2" ZnO2 ZnO "ZrO.sub.2" ZrO2 "Ni.sub.2O.sub.4" Ni2O4 NiO NiO "NiO.sub.2" NiO2) with (shell coating coat coated layer film) and ((beryllium magnesium) adj oxide MgO BeO (sodium lithium) adj fluoride NaF LiF) with (shell coating coat coated layer film)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 09:44 AM
L101	1	L98 and L100	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 09:44 AM

L102	2	L99 and (rock NaCl)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 09:47 AM
L103	4	(US-20170207444-$\|US-20170187035-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 12:24 PM
L104	61	(US-20180013130-$ or US-20120258358-$ or US-20100233542-$ or US-20110300441-$ or US-20140227606-$ or US-20100173197-$ or US-20030211391-$ or US-20030082448-$ or US-20160104880-$ or US-20040229123-$ or US-20110287321-$ or US-20160149215-$ or US-20030087155-$ or US-20160372739-$ or US-20080131778-$ or US-20160308202-$ or US-20160056457-$ or US-20110042610-$ or US-20070224506-$ or US-20020076613-$ or US-20020071991-$ or US-20160079597-$ or US-20160006032-$ or US-20120225357-$ or US-20100301284-$ or US-20100181540-$).did. or (US-20120135315-$ or US-20110020708-$ or US-20170162917-$ or US-20190221845-$ or US-20190221837-$ or US-20180079655-$ or US-20180006302-$ or US-20180366723-$ or US-20170207442-$ or US-20180248179-$ or US-20180212237-$ or US-20180053940-$ or US-20140099549-$ or US-20150255789-$ or US-20090202892-$ or US-20090081549-$ or US-20080138710-$ or US-20150340689-$ or US-20150104708-$ or US-20130183579-$).did. or (US-8927148-$).did. or (WO-2012005180-$ or WO-2014032405-$ or KR-20060085085-$ or WO-2011016553-$).did.	US-PGPUB; USPAT; FPRS; JPO	OR	ON	ON	2019/12/04 01:49 PM

		or (JP-2004342554-$ or JP-2004103566-$ or JP-2003331846-$ or JP-2002151078-$ or JP-2012113823-$ or JP-2010118312-$ or JP-2009218198-$ or JP-2017033641-$ or JP-2008016243-$ or JP-2002164053-$).did.					
L105	4	L104 and (mismatch mis-match mis adj match)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 01:49 PM
L106	365	H01M.cpcl. and (mismatch mis-match mis adj match align$4) with (lattice crystal) with (shell coating coat coated layer film region)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 01:51 PM
L107	280	H01M.cpcl. and (mismatch mis-match mis adj match align$4) near4 (lattice crystal) with (shell coating coat coated layer film region)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 01:52 PM
L108	21	H01M.cpcl. and (mismatch mis-match mis adj match align$4) near4 (lattice crystal) with core	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 02:13 PM
L109	0	L108 not L107	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 02:14 PM
L110	92	H01M.cpcl. and distort$4 near4 (lattice crystal) with (shell coating coat coated layer film region)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 02:15 PM
L111	84	L110 not L107	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 02:16 PM
L112	5	H01M.cpcl. and distort$4 near4 (lattice crystal) with core	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 02:24 PM
L113	71	(US-20180013130-$ or US-20120258358-$ or US-20100233542-$ or US-20110300441-$ or	US-PGPUB; USPAT; FPRS; JPO	OR	ON	ON	2019/12/04 03:02 PM

		US-20140227606-$ or US-20100173197-$ or US-20030211391-$ or US-20030082448-$ or US-20160104880-$ or US-20040229123-$ or US-20110287321-$ or US-20160149215-$ or US-20030087155-$ or US-20160372739-$ or US-20080131778-$ or US-20160308202-$ or US-20160056457-$ or US-20110042610-$ or US-20070224506-$ or US-20020076613-$ or US-20020071991-$ or US-20160079597-$ or US-20160006032-$ or US-20120225357-$ or US-20100301284-$ or US-20100181540-$).did. or (US-20120135315-$ or US-20110020708-$ or US-20170162917-$ or US-20190221845-$ or US-20190221837-$ or US-20180079655-$ or US-20180006302-$ or US-20180366723-$ or US-20170207442-$ or US-20180248179-$ or US-20180212237-$ or US-20180053940-$ or US-20140099549-$ or US-20150255789-$ or US-20090202892-$ or US-20090081549-$ or US-20080138710-$ or US-20150340689-$ or US-20150104708-$ or US-20130183579-$ or US-20170040607-$ or US-20180366726-$ or US-20180145368-$ or US-20180102536-$ or US-20170358797-$ or US-20140315090-$ or US-20130029842-$).did. or (US-20110269023-$ or US-20170207444-$ or US-20170187035-$).did. or (US-8927148-$).did. or (WO-2012005180-$ or WO-2014032405-$ or KR-20060085085-$ or WO-2011016553-$).did. or (JP-2004342554-$ or JP-2004103566-$ or JP-2003331846-$ or JP-2002151078-$ or JP-					

		2012113823-$ or JP-2010118312-$ or JP-2009218198-$ or JP-2017033641-$ or JP-2008016243-$ or JP-2002164053-$).did.					
L114	14	L113 and (mismatch mis-match mis adj match align$4 distort$4) near4 (lattice crystal) with (core shell coating coat coated layer film region)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 03:03 PM
L115	4	(WO-2016017077-$\|WO-2016017079-$).did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2019/12/04 03:43 PM
L116	3	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (bright adj line with (TEM transmission electron))	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/21 10:59 AM
L117	365	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crystal adj defect)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/21 11:05 AM
L118	57	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crack adj portion)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/21 11:06 AM
L119	78	LiCoTiMgAlOF$ LiCoTiAlMgOF$ LiCoMgTiAlOF$ LiCoMgAlTiOF$ LiCoAlTiMgOF$ LiCoAlMgTiOF$ LiCoTiMgAlO LiCoTiAlMgO LiCoMgTiAlO LiCoMgAlTiO LiCoAlTiMgO LiCoAlMgTiO	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/24 04:02 PM
L120	6	LiCoTiMgAlOF$ LiCoTiAlMgOF$ LiCoMgTiAlOF$ LiCoMgAlTiOF$ LiCoAlTiMgOF$ LiCoAlMgTiOF$	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/24 04:09 PM
L121	11	L119 and xps	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/24 04:10 PM
L122	78	LiCoTiMgAlOF$	US-PGPUB; USPAT;	OR	ON	ON	2020/02/25

		LiCoTiAlMgOF$ LiCoMgTiAlOF$ LiCoMgAlTiOF$ LiCoAlTiMgOF$ LiCoAlMgTiOF$ LiCoTiMgAlO LiCoTiAlMgO LiCoMgTiAlO LiCoMgAlTiO LiCoAlTiMgO LiCoAlMgTiO	USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB				08:54 AM
L123	0	L122 and xds	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 08:54 AM
L124	0	L122 and TEM	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 09:11 AM
L125	0	L122 and transmission adj electron	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 09:11 AM
L126	0	L122 and crystal adj defect	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 09:12 AM
L127	0	L122 and crack	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 09:12 AM
L128	0	L122 and energy adj dispersive	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 09:13 AM
L129	17923	LiCoOF LiCoAlO	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 09:14 AM
L130	1809	L129 and (xds TEM transmission adj electron crystal adj defect crack energy adj dispersive)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 09:14 AM
L131	1649	L130 and (H01M.cpcl. H01M.cicl.)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 09:21 AM
L133	65	(LiCoOF LiCoAlO) same (xds TEM transmission adj	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT;	OR	ON	ON	2020/02/25 09:23 AM

		electron crystal adj defect crack energy adj dispersive)	IBM_TDB				
L134	219	(LiCoOF LiCoAlO) same (edx eds TEM transmission adj electron crystal adj defect crack energy adj dispersive)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 10:05 AM
L135	17	L122 and (eds edx)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 10:06 AM
L136	72	(LiCoOF LiCoAlO) same (edx eds! TEM transmission adj electron crystal adj defect crack energy adj dispersive)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 10:06 AM
L137	18	L122 and (photoelectron esca xps)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 10:24 AM
L138	2	(LiCoOF LiCoAlO) same (crystal adj defect)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 11:15 AM
L139	2	(LiCoOF LiCoAlO) same (crystal near4 defect)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 11:16 AM
L140	0	L122 and (crystal near4 defect)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 11:17 AM
L141	0	(LiCoOF) same crystal near2 defect	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 01:15 PM
L142	109	(US-20180013130-$ or US-20120258358-$ or US-20100233542-$ or US-20110300441-$ or US-20140227606-$ or US-20100173197-$ or US-20030211391-$ or US-20030082448-$ or US-20160104880-$ or US-20040229123-$ or US-20110287321-$ or US-20160149215-$ or	US-PGPUB; USPAT; FPRS; JPO; DERWENT	OR	ON	ON	2020/02/25 01:16 PM

		US-20030087155-$ or US-20160372739-$ or US-20080131778-$ or US-20160308202-$ or US-20160056457-$ or US-20110042610-$ or US-20070224506-$ or US-20020076613-$ or US-20020071991-$ or US-20160079597-$ or US-20160006032-$ or US-20120225357-$ or US-20100301284-$ or US-20100181540-$).did. or (US-20120135315-$ or US-20110020708-$ or US-20170162917-$ or US-20190221845-$ or US-20190221837-$ or US-20180079655-$ or US-20180006302-$ or US-20180366723-$ or US-20170207442-$ or US-20180248179-$ or US-20180212237-$ or US-20180053940-$ or US-20140099549-$ or US-20150255789-$ or US-20090202892-$ or US-20090081549-$ or US-20080138710-$ or US-20150340689-$ or US-20150104708-$ or US-20130183579-$ or US-20170040607-$ or US-20180366726-$ or US-20180145368-$ or US-20180102536-$ or US-20170358797-$ or US-20140315090-$ or US-20130029842-$).did. or (US-20110269023-$ or US-20170207444-$ or US-20170187035-$ or US-20180145317-$ or US-20170005334-$ or US-20160072124-$ or US-20130230770-$ or US-20120321948-$ or US-20120308896-$ or US-20110262796-$ or US-20170301908-$ or US-20160351898-$ or US-20160240842-$ or US-20160006026-$ or US-20150311522-$ or US-20080102369-$ or US-20080193846-$ or US-20110052980-$ or US-20080131780-$ or US-20080118847-$ or					

		US-20080118839-$ or US-20070264573-$ or US-20070254214-$ or US-20070224505-$ or US-20070224504-$ or US-20070117014-$ or US-20170200951-$).did. or (US-20180366728-$ or US-20150357641-$ or US-20170309891-$ or US-20160056469-$ or US-20140087262-$ or US-20120104311-$ or US-20080118829-$).did. or (US-8927148-$ or US-8163198-$).did. or (WO-2012005180-$ or WO-2014032405-$ or KR-20060085085-$ or WO-2011016553-$ or CN-103280576-$).did. or (JP-2004342554-$ or JP-2004103566-$ or JP-2003331846-$ or JP-2002151078-$ or JP-2012113823-$ or JP-2010118312-$ or JP-2009218198-$ or JP-2017033641-$ or JP-2008016243-$ or JP-2002164053-$).did. or (WO-2018207049-$ or CN-102610806-$ or JP-2008016267-$ or JP-2007145695-$).did.					
L143	24	(LiCoOF) and crystal near2 defect	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 01:16 PM
L144	13	L142 and crystal near2 defect	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 01:17 PM
L145	2	JP-2004087487-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 01:19 PM
L146	2	US-20080032199-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 01:20 PM
L147	260	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crack crystal near2 defect) with (Mg magnesium fluorine F)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 01:25 PM

L148	2	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crack crystal near2 defect) with (Mg magnesium) with (fluorine F)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 01:54 PM
L149	49	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crack crystal near2 defect) same (Mg magnesium) same (fluorine F)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 01:55 PM
L150	158	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crack crystal near2 defect) with (fluorine F)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 02:10 PM
L151	42	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crack crystal near2 defect) with (fluorine)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 02:11 PM
L152	25	L142 and (crack crystal near2 defect)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 02:14 PM
L153	2	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (breakage defect) with (Mg magnesium) with (fluorine F)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 02:24 PM
L154	48	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (breakage defect) same (Mg magnesium) same (fluorine F)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 02:25 PM
L155	41	L154 not L149	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/02/25 02:25 PM
L156	103	((H01M4/131,1315,1391, 13915,625,8657).cpc. (429/231.3,231.5,231.6,231.95).ccls.) and (crack breakage defect) with (Mg magnesium fluorine F)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/05/13 09:16 AM
L157	53	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crack crystal near2 defect) same (Mg magnesium) same (fluorine F)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/05/13 09:16 AM
L158	51	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (breakage defect) same (Mg magnesium) same (fluorine F)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/05/13 09:16 AM

L159	95	L158 L157	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/05/13 09:16 AM
L160	44	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crack crystal near2 defect) with (fluorine)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/05/13 09:17 AM
L161	44	L160	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/05/13 09:17 AM
L162	88	L156 not (L157 L158 L160)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/05/13 09:17 AM
L168	13	(JP-2004103566-$\|JP-2015201432-$|JP-2012508444-$\|JP-2011181527-$|WO-2009057722-$\|JP-2016054151-$|JP-2004342554-$).DID.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/05/13 11:18 AM
L169	345	(IN-726813-$ | CN-102569775-$ | CN-102610806-$ | CN-102694201-$ | JP-05314965-$ | JP-05314995-$ | JP-08236114-$ | JP-11096993-$ | JP-2000203842-$ | JP-2001319692-$ | JP-2002216760-$ | JP-2002352802-$ | JP-2003221235-$ | JP-2004014381-$ | JP-2004342554-$ | JP-2005158612-$ | JP-2005302510-$ | JP-2006164758-$ | JP-2006261132-$ | JP-2007128714-$ | JP-2007213866-$ | JP-2010080407-$ | JP-2010102895-$ | JP-2010244847-$ | JP-2010272239-$ | JP-2011138718-$ | JP-2012209077-$ | JP-2014049239-$ | JP-2014063707-$ | JP-2014063708-$ | JP-2015069958-$ | JP-2015099722-$ | JP-2015156363-$ | JP-	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FIT (CN, FR, WO); FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/06/22 11:02 AM

AMPEREX Ex. 1002
Page 374

		2016076454-$ | JP-2017021942-$ | JP-2017091777-$ | JP-2018092934-$ | JP-3031546-$ | JP-4739780-$ | VA-223131450-$ | WO-2012029729-$ | WO-2014098238-$ | WO-2018211375-$).DID. (US-0005364-$ | US-0019194-$ | US-0019462-$ | US-0019662-$ | US-0028080-$ | US-0040193-$ | US-0040594-$ | US-0045692-$ | US-0059367-$ | US-0064406-$ | US-0069907-$ | US-0076489-$ | US-0078516-$ | US-0079995-$ | US-0099554-$ | US-0102536-$ | US-0104279-$ | US-0104532-$ | US-0108944-$ | US-0110736-$ | US-0117014-$ | US-0117589-$ | US-0123050-$ | US-0127567-$ | US-0144601-$ | US-0145317-$ | US-0145368-$ | US-0152961-$ | US-0176770-$ | US-0229124-$ | US-0241693-$ | US-0244430-$ | US-0247986-$ | US-0256437-$ | US-0256817-$ | US-0261622-$ | US-0262762-$ | US-0266858-$ | US-0276658-$ | US-0285102-$ | US-0295163-$ | US-0297876-$ | US-0309910-$ | US-0313471-$ | US-0329533-$ | US-0330044-$ | US-0333324-$ | US-0349905-$ | US-0366729-$ | US-0380271-$ | US-0380737-$ | US-					

		10128495-$ | US- 10243215-$ | US- 10361432-$ | US- 1000258-$ | US- 1400195-$ | US- 2003001-$ | US- 3031546-$ | US- 4739780-$ | US- 5705291-$ | US- 6218050-$ | US- 6737195-$ | US- 6919144-$ | US- 6974601-$ | US- 7018741-$ | US- 7294435-$ | US- 7309546-$ | US- 8007941-$ | US- 8034486-$ | US- 8236449-$ | US- 8808918-$ | US- 8877377-$ | US- 8906547-$ | US- 9293236-$ | US- 9362557-$ | US- 9505631-$ | US- 9515313-$ | US- 9666326-$ | US- 9786903-$ | US- 9899664-$ | US- 9923244-$ | US- 20020110736-$ | US- 20030104279-$ | US- 20040229124-$ | US- 20050019662-$ | US- 20070117014-$ | US- 20080241693-$ | US- 20090104532-$ | US- 20100019194-$ | US- 20100247986-$ | US- 20110059367-$ | US- 20110256437-$ | US- 20110297876-$ | US- 20120045692-$ | US- 20120064406-$ | US- 20120244430-$ | US- 20120261622-$ | US- 20120295163-$ | US- 20120330044-$ | US- 20130040193-$ | US- 20130078516-$ | US- 20130266858-$ | US- 20130313471-$ | US- 20140079995-$ | US- 20140099554-$ | US- 20140127567-$ | US- 20150123050-$ | US- 20150262762-$ | US- 20150333324-$ | US- 20150380737-$ | US- 20160028080-$ | US- 20160276658-$ | US-					

		20160285102-$ | US-20160329533-$ | US-20160349905-$ | US-20160380271-$ | US-20170005364-$ | US-20170040594-$ | US-20170069907-$ | US-20170117589-$ | US-20170256817-$ | US-20170309910-$ | US-20180019462-$ | US-20180076489-$ | US-20180102536-$ | US-20180108944-$ | US-20180145317-$ | US-20180145368-$ | US-20180366729-$ | US-20200144601-$ | US-20200152961-$ | US-20200176770-$).DID.					
L170	2	L169 AND (crack crystal near2 defect) WITH (fluorine fluoride F!)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/06/22 11:03 AM
L171	23	L169 AND (crack crystal near2 defect)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/06/22 11:05 AM
L172	3	L169 AND (crack breakag defect) WITH (fluorine fluoride F!)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/06/22 11:52 AM
L173	128	((H01M4/131,1315,1391,13915,625,8657).cpc. (429/231.3,231.5,231.6,231.95).ccls.) AND (crack breakage defect) WITH (Mg magnesium fluorine F MgF.sub.2 MgF2)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/06/22 11:53 AM
L174	0	L173 NOT L156	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/06/22 11:54 AM
L175	2	JP-2004103566-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FIT (CN, FR, WO); FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/06/23 09:58 AM
L176	1	KR-696619-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FIT (CN, FR, WO); FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/06/23 10:01 AM
L177	2	JP-2002158011-$.did.	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FIT (CN, FR,	OR	ON	ON	2020/06/23 10:02 AM

			WO); FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB				
L178	112	((US-20180013130-A1 OR US-20120258358-A1 OR US-20100233542-A1 OR US-20110300441-A1 OR US-20140227606-A1 OR US-20100173197-A1 OR US-20030211391-A1 OR US-20030082448-A1 OR US-20160104880-A1 OR US-20040229123-A1 OR US-20110287321-A1 OR US-20160149215-A1 OR US-20030087155-A1 OR US-20160372739-A1 OR US-20080131778-A1 OR US-20160308202-A1 OR US-20160056457-A1 OR US-20110042610-A1 OR US-20070224506-A1 OR US-20020076613-A1 OR US-20020071991-A1 OR US-20160079597-A1 OR US-20160006032-A1 OR US-20120225357-A1 OR US-20100301284-A1 OR US-20100181540-A1 OR US-20120135315-A1 OR US-20110020708-A1 OR US-20170162917-A1 OR US-20190221845-A1 OR US-20190221837-A1 OR US-20180079655-A1 OR US-20180006302-A1 OR US-20180366723-A1 OR US-20170207442-A1 OR US-20180248179-A1 OR US-20180212237-A1 OR US-20180053940-A1 OR US-20140099549-A1 OR US-20150255789-A1 OR US-20090202892-A1 OR US-20090081549-A1 OR US-20080138710-A1 OR US-20150340689-A1 OR US-20150104708-A1 OR US-20130183579-A1 OR US-20170040607-A1 OR US-20180366726-A1 OR US-20180145368-A1 OR US-20180102536-A1 OR US-20170358797-A1 OR US-20140315090-A1 OR US-20130029842-A1 OR US-20110269023-A1 OR US-20170207444-A1 OR US-20170187035-A1 OR US-20180145317-A1 OR US-20170005334-A1	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FIT (CN, FR, WO, JP, EP, KR); FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/09/14 01:36 PM

		OR US-20160072124-A1 OR US-20130230770-A1 OR US-20120321948-A1 OR US-20120308896-A1 OR US-20110262796-A1 OR US-20170301908-A1 OR US-20160351898-A1 OR US-20160240842-A1 OR US-20160006026-A1 OR US-20150311522-A1 OR US-20080102369-A1 OR US-20080193846-A1 OR US-20110052980-A1 OR US-20080131780-A1 OR US-20080118847-A1 OR US-20080118839-A1 OR US-20070264573-A1 OR US-20070254214-A1 OR US-20070224505-A1 OR US-20070224504-A1 OR US-20070117014-A1 OR US-20170200951-A1 OR US-20180366728-A1 OR US-20150357641-A1 OR US-20170309891-A1 OR US-20160056469-A1 OR US-20140087262-A1 OR US-20120104311-A1 OR US-20080118829-A1 OR US-20080032199-A1 OR US-20090081547-A1).did. AND PGPB.dbnm.) OR ((US-8927148-B2 OR US-8163198-B2 OR US-6087042-A).did. AND USPT.dbnm.) OR ((WO-2012005180-A1 OR WO-2014032405-A1 OR KR-20060085085-A OR WO-2011016553-A1 OR CN-103280576-B).did. AND FPRS.dbnm.) OR ((JP-2004342554-A OR JP-2004103566-A OR JP-2003331846-A OR JP-2002151078-A OR JP-2012113823-A OR JP-2010118312-A OR JP-2009218198-A OR JP-2017033641-A OR JP-2008016243-A OR JP-2002164053-A OR JP-2002158011-A).did. AND JPAB.dbnm.) OR ((WO-2018207049-A1 OR CN-102610806-A OR JP-2008016267-A OR JP-2007145695-A).did. AND DWPI.dbnm.)					

L179	57	L178 AND (graphene carbon ADJ fiber)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FIT (CN, FR, WO, JP, EP, KR); FPRS; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	OR	ON	ON	2020/09/14 01:36 PM

PE2E SEARCH - Search History (Interference)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	British Equivalents	Time Stamp
N163	35	((H01M4/131,1315,1391, 13915,625,8657).cpc. (429/231.3,231.5,231.6,231.95).ccls.) and (crack breakage defect) with (Mg magnesium fluorine F)	USPAT	OR	ON	ON	2020/05/13 09:16 AM
N164	14	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crack crystal near2 defect) with (fluorine)	USPAT	OR	ON	ON	2020/05/13 09:17 AM
N165	6	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (crack crystal near2 defect) same (Mg magnesium) same (fluorine F)	USPAT	OR	ON	ON	2020/05/13 09:17 AM
N166	7	(H01M.cpcl. H01M.cicl.) and (breakage defect) same (Mg magnesium) same (fluorine F)	USPAT	OR	ON	ON	2020/05/13 09:17 AM
N167	27	N163 not (N164 N165 N166)	USPAT	OR	ON	ON	2020/05/13 09:18 AM
N168	107	((H01M4/131,1315,1391, 13915,625,8657).cpc. (429/231.3,231.5,231.6,231.95).ccls.) AND (crack breakage defect) WITH (Mg magnesium fluorine F MgF.sub.2 MgF2)	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	ON	2020/06/22 11:54 AM
N169	0	N168 NOT N163	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	ON	2020/06/22 11:54 AM

PTO/SB/08A (07-06)
Approved for use through 03/31/2007. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Substitute for form 1449/PTO

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Use as many sheets as necessary)

Sheet 1 of 3

Complete if Known	
Application Number	16/923,494
Filing Date	July 8, 2020
First Named Inventor	Teruaki OCHIAI
Art Unit	1725
Examiner Name	S.CULLEN
Attorney Docket Number	12732-2003004

U. S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No.[1]	Document Number Number-Kind Code[2] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
		US-2014/0162132	06-12-2014	Ishii.Y et al.	
		US-2018/0254477	09-06-2018	Horikawa.D et al.	
		US-2016/0156030	06-02-2016	Sun.Y et al.	
		US-8,753,532	06-17-2014	Levasseur.S et al.	
		US-9,698,420	07-04-2017	Ishizaki.K et al.	
		US-7,709,151	05-04-2010	Inoue.T et al.	
		US-2018/0040888	02-08-2018	Park.Y et al.	
		US-2018/0040897	02-08-2018	Park.Y et al.	

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No.[1]	Foreign Patent Document Country Code[3] -Number[4] -Kind Code[5] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[6]
		JP-2011-082133A	04-21-2011			Abst.
		JP-2011-210694A	10-20-2011			Full
		JP-2014-116111A	06-26-2014			Abst.
		JP-2018-147726A	09-20-2018			Abst.
		JP-2012-043794A	03-01-2012			Abst.
		WO-2014/061653	04-24-2014			Abst.

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. 1 Applicant's unique citation designation number (optional). 2 See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. 3 Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). 4 For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. 5 Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. 6 Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

PTO/SB/08A (07-06)
Approved for use through 03/31/2007. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Substitute for form 1449/PTO

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Use as many sheets as necessary)

Sheet 2 of 3

Complete if Known	
Application Number	16/923,494
Filing Date	July 8, 2020
First Named Inventor	Teruaki OCHIAI
Art Unit	1725
Examiner Name	S.CULLEN
Attorney Docket Number	12732-2003004

U. S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No.[1]	Document Number Number-Kind Code[2] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No.[1]	Foreign Patent Document Country Code[3] -Number[4] -Kind Code[5] (if known)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[6]
		WO-2015/163356	10-29-2015			Full
		WO-2015/136881	09-17-2015			Abst.
		JP-2004-288579A	10-14-2004			Abst.

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. 1 Applicant's unique citation designation number (optional). 2 See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. 3 Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). 4 For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. 5 Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. 6 Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

PTO/SB/08A (07-06)
Approved for use through 03/31/2007. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Substitute for form 1449/PTO

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Use as many sheets as necessary)

Sheet 3 of 3

Complete if Known	
Application Number	16/923,494
Filing Date	July 8, 2020
First Named Inventor	Teruaki OCHIAI
Art Unit	1725
Examiner Name	S.CULLEN
Attorney Docket Number	12732-2003004

NON PATENT LITERATURE DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No.[1]	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc.), date, page(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[2]
		Xia.H et al., "Phase Transitions and High-Voltage Electrochemical Behavior of LiCoO2 Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition", J. ELECTROCHEM. SOC. (JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY), 2007, Vol. 154, No. 4, pp. A337-A342.	Eng.
		Sun.Y et al., "Role of AlF3 Coating on LiCoO2 Particles during Cycling to Cutoff Voltage above 4.5 V", J. ELECTROCHEM. SOC. (JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY), 2009, Vol. 156, No. 12, pp. A1005-A1010.	Eng.
		Araki.K et al., "Electrochemical properties of LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 cathode material modified by coating with Al2O3 nanoparticles", JOURNAL OF POWER SOURCES, 2014, Vol. 269, pp. 236-243.	Eng.
		Kim.H et al., "Capacity fading behavior of Ni-rich layered cathode materials in Li-ion full cells", Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, Vol. 782, pp. 168-173.	Eng.
		Lin.F et al., "Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries", NATURE COMMUNICATIONS, March 27, 2014, Vol. 5, pp. 3529-1-3529-9.	Eng.
		Yano.A et al., "Surface Structure and High-Voltage Charge/Discharge Characteristics of Al-Oxide Coated LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 Cathodes", J. ELECTROCHEM. SOC. (JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY), 2015, Vol. 162, No. 2, pp. A3137-A3144.	Eng.
		Yano.A et al., "Surface Structure and High-Voltage Charging/Discharging Performance of Low-Content Zr-Oxide-Coated LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2", J. ELECTROCHEM. SOC. (JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY), 2016, Vol. 163, No. 2, pp. A75-A82.	Eng.

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.
1 Applicant's unique citation designation number (optional). 2 Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.
This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786-9199) and select option 2.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

First Named Inventor	:	Teruaki OCHIAI	Art Unit	:	1725
Application No.	:	16/923,494	Examiner	:	Sean P. Cullen
Filed	:	July 8, 2020	Conf. No.	:	3273
Title	:	POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND SECONDARY BATTERY			

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

Please consider the references listed on the enclosed disclosure form. Copies of the documents required under 37 C.F.R. § 1.98(a)(2) are being submitted with this statement.

This statement is being filed within three months of the filing date of the application and before the receipt of a first action on the merits. Please apply any charges or credits to Deposit Account No. 06-1050, referencing the above attorney docket number.

Respectfully submitted,

Date: September 18, 2020

/John F. Hayden/
John F. Hayden
Reg. No. 37640

Customer Number 26171
Fish & Richardson P.C.
Telephone: (202) 783-5070
Facsimile: (877) 769-7945

100253286.doc

Espacenet

RSS family dossiers

Family list: JP2011082133 (A) — 2011-04-21

9 application(s) for: JP2011082133 (A)

Inventor:	Applicant:	CPC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
1. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL, AND METHOD OF PREPARING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL					
MOTOHASHI KAZUNARI HOSOYA YOSUKE (+3)	SONY CORP		C01G51/00 C01G53/00 H01M4/36 (+3)	JP2011082133 (A) 2011-04-21 JP5589536 (B2) 2014-09-17 Global Dossier	2009-09-09
2. Positive electrode active material, positive electrode, nonaqueous electrolyte cell, and method of preparing positive electrode active material					
KOJI MORITA YOSUKE HOSOYA (+4)	SONY CORP	C01G51/006 C01G51/42 C01P2002/50 (+18)	H01M10/05 H01M4/1397 H01M4/58	CN102024950 (A) 2011-04-20 CN102024950 (B) 2018-05-25 Global Dossier	2009-09-09
3. Positive active material					
KOSHI MORITA YOSUKE HOSOYA (+4)	SONY CORP	C01G51/006 C01G51/42 C01P2002/50 (+15)	H01M10/05 H01M4/1391 H01M4/485	CN103779552 (A) 2014-05-07 CN103779552 (B) 2018-11-30 Global Dossier	2009-09-09
4. Positive electrode active material					
MORITA KOJI HOSOYA YOSUKE (+4)	SONY CORP	C01G51/006 C01G51/42 C01P2002/50 (+15)	C01G51/00 H01M10/052 H01M4/131 (+5)	CN106129328 (A) 2016-11-16 CN106129328 (B) 2019-05-10 Global Dossier	2009-09-09
5. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY					
MOTOHASHI KAZUNARI HOSOYA YOSUKE (+3)	SONY CORP	Y02E60/10	C01B25/37 C01G51/00 H01M10/052 (+4)	JP2011129498 (A) 2011-06-30 JP5644176 (B2) 2014-12-24 Global Dossier	2009-11-18
6. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY					
MOTOHASHI KAZUNARI HOSOYA YOSUKE (+3)	SONY CORP	Y02E60/10	H01M10/052 H01M10/0566 H01M4/36 (+3)	JP2014209496 (A) 2014-11-06 JP6090247 (B2) 2017-03-08 Global Dossier	2009-11-18
7. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL, AND METHOD OF PREPARING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL					

Inventor:	Applicant:	CPC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
MORITA KOJI [JP] HOSOYA YOSUKE [JP] (+4)	SONY CORP [JP]	C01G51/006 C01G51/42 C01P2002/50 (+18)	H01M10/0525 H01M4/48 H01M4/58	KR20110027617 (A) 2011-03-16 KR101653334 (B1) 2016-09-01 Global Dossier	2009-09-09

8. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL, AND METHOD OF PREPARING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

Inventor:	Applicant:	CPC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
MORITA KOJI [JP] HOSOYA YOSUKE [JP] (+4)	SONY CORP [JP]	C01G51/006 C01G51/42 C01P2002/50 (+18)	H01M4/48 H01M4/505	US2011059367 (A1) 2011-03-10 US8609283 (B2) 2013-12-17 Global Dossier	2009-09-09

9. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL, AND METHOD OF PREPARING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

Inventor:	Applicant:	CPC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
MORITA KOJI [JP] HOSOYA YOSUKE [JP] (+4)	SONY CORP [JP]	C01G51/006 C01G51/42 C01P2002/50 (+18)	H01M4/04 H01M4/36 H01M4/48	US2013323596 (A1) 2013-12-05 US8808920 (B2) 2014-08-19 Global Dossier	2009-09-09

Espacenet

Bibliographic data: JP2011082133 (A) — 2011-04-21

POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL, AND METHOD OF PREPARING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

Inventor(s): MOTOHASHI KAZUNARI; HOSOYA YOSUKE; MORITA KOSHI; FUJIKI SATOSHI; RI KOKUKA ± (MOTOHASHI KAZUNARI, ; HOSOYA YOSUKE, ; MORITA KOSHI, ; FUJIKI SATOSHI, ; RI KOKUKA)

Applicant(s): SONY CORP ± (SONY CORP)

Classification: - international: ***C01G51/00; C01G53/00; H01M4/36; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525***

- cooperative:

Application number: JP20100105024 20100430 Global Dossier

Priority number (s): JP20090208505 20090909 ; JP20100105024 20100430

Also published as: JP5589536 (B2)

Abstract of JP2011082133 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive-electrode active material having high capacity, superior capacity for charging/discharging cycle, and at the same time, with less degradation, when under high-temperature atmosphere. SOLUTION: The positive-electrode active material is used with a composition such that at least one of sulfur (S), phosphorus (P), and fluorine (F) exists in the aggregate on the surface of a complex-oxide particle containing transition metal and metallic element M; and that the metallic element M has concentration gradient getting concentrated toward the surface from the center of the complex-oxide particle. The positive-electrode active material having such a composition can be constituted, by preliminarily mixing and burning the compound containing lithium, the compound containing the transition metal, and the compound containing the metallic element M; by depositing the compound containing at least one of sulfur (S), phosphorus (P) and fluorine (F) on the surface of the complex-oxide particle; and by burning it again. It is preferable that the compound or its thermolysis product have a melting point of ≥70°C and ≤600°C. ;COPYRIGHT: (C) 2011,JPO&INPIT

(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2011-82133
(P2011-82133A)
(43)公開日　平成23年4月21日(2011.4.21)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 4/485	(2010.01)	H01M	4/48	102	4G048
H01M 4/36	(2006.01)	H01M	4/36	A	5H050
H01M 4/525	(2010.01)	H01M	4/52	102	
H01M 4/505	(2010.01)	H01M	4/50	102	
C01G 51/00	(2006.01)	H01M	4/36	C	

審査請求 未請求　請求項の数 18　ＯＬ　（全 31 頁）　最終頁に続く

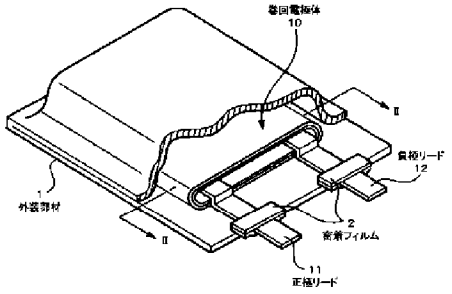
(21)出願番号　特願2010-105024 (P2010-105024)
(22)出願日　平成22年4月30日 (2010.4.30)
(31)優先権主張番号　特願2009-208505 (P2009-208505)
(32)優先日　平成21年9月9日 (2009.9.9)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　000002185
ソニー株式会社
東京都港区港南１丁目７番１号
(74)代理人　100082762
弁理士　杉浦　正知
(74)代理人　100123973
弁理士　杉浦　拓真
(72)発明者　本橋　一成
東京都港区港南１丁目７番１号　ソニー株式会社内
(72)発明者　細谷　洋介
東京都港区港南１丁目７番１号　ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】正極活物質、正極、非水電解質電池および正極活物質の製造方法

(57)【要約】
【課題】高容量で充放電サイクルに優れ、同時に高温環境での使用時に劣化の少ない正極活物質を提供する。
【解決手段】遷移金属と金属元素Mとを含む複合酸化物粒子の表面に硫黄（S）、リン（P）およびフッ素（F）のうちの少なくとも一種が、複合酸化物粒子表面に凝集した形態で存在し、金属元素Mが、複合酸化物粒子の中心から表面に向けて濃くなる濃度勾配を有している正極活物質を用いる。このような正極活物質は、リチウムを含む化合物と、遷移金属を含む化合物と、金属元素Mを含む化合物とを予め混合して焼成し、硫黄（S）、リン（P）およびフッ素（F）の少なくとも一つを含む化合物を複合酸化物粒子の表面に被着させ、再度焼成することにより得られる。この化合物もしくは化合物の熱分解物は、融点が７０℃以上６００℃以下であることが好ましい。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
リチウムを含む化合物と、固溶される遷移金属を含む化合物と、該遷移金属とは異なる金属元素Ｍを含む化合物とを混合して焼成して複合酸化物粒子を形成し、
上記複合酸化物粒子の表面に、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させ、
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させた上記複合酸化物粒子を焼成することにより、
上記複合酸化物粒子の中心から表面に向かって上記金属元素Ｍの濃度が濃くなる濃度勾配を有し、
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種が、上記複合酸化物粒子表面に凝集した形態で存在する
正極活物質。
【請求項２】
上記遷移金属が、少なくともニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）および鉄（Ｆｅ）から選択される
請求項１に記載の正極活物質。
【請求項３】
上記金属元素Ｍが、マンガン（Ｍｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）、アルミニウム（Ａｌ）、ニッケル（Ｎｉ）、ホウ素（Ｂ）、チタン（Ｔｉ）、コバルト（Ｃｏ）および鉄（Ｆｅ）のうちの少なくとも一種である
請求項１に記載の正極活物質。
【請求項４】
リチウムを含む化合物を共存させて上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させた上記複合酸化物粒子の焼成を行った
請求項１に記載の正極活物質。
【請求項５】
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物もしくは該化合物の熱分解物の融点が、７０℃以上６００℃以下である
請求項１～請求項４のいずれかに記載の正極活物質。
【請求項６】
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物もしくは該化合物の平均粒径が、３０μｍ以下である
請求項１～請求項４のいずれかに記載の正極活物質。
【請求項７】
リチウムを含む化合物と、固溶される遷移金属を含む化合物と、該遷移金属とは異なる金属元素Ｍを含む化合物とを混合して焼成して複合酸化物粒子を形成し、
上記複合酸化物粒子の表面に、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させ、
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させた上記複合酸化物粒子を焼成することにより、
上記複合酸化物粒子の中心から表面に向かって上記金属元素Ｍの濃度が濃くなる濃度勾配を有し、
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種が、上記複合酸化物粒子表面に凝集した形態で存在する正極活物質を含む正極。
【請求項８】
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物もしくは該化合物の熱分解物の融点が、７０℃以上６００℃以下である
請求項７に記載の正極。
【請求項９】

上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物もしくは該化合物の平均粒径が、３０μｍ以下である
請求項７に記載の正極活物質。
【請求項１０】
正極と、負極と、電解質とを備え、
上記正極が、
リチウムを含む化合物と、固溶される遷移金属を含む化合物と、該遷移金属とは異なる金属元素Ｍを含む化合物とを混合して焼成して複合酸化物粒子を形成し、
上記複合酸化物粒子の表面に、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させ、
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させた上記複合酸化物粒子を焼成することにより、
上記複合酸化物粒子の中心から表面に向かって上記金属元素Ｍの濃度が濃くなる濃度勾配を有し、
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種が、上記複合酸化物粒子表面に凝集した形態で存在する正極活物質を含む
非水電解質電池。
【請求項１１】
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物もしくは該化合物の熱分解物の融点が、７０℃以上６００℃以下である
請求項１０に記載の非水電解質電池。
【請求項１２】
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物もしくは該化合物の平均粒径が、３０μｍ以下である
請求項１０に記載の正極活物質。
【請求項１３】
リチウムを含む化合物と、固溶される遷移金属を含む化合物と、該遷移金属とは異なる金属元素Ｍを含む化合物とを混合して焼成し、複合酸化物粒子を形成する複合酸化物粒子形成工程と、
上記複合酸化物粒子の表面に、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させる被着工程と、
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させた上記複合酸化物粒子を焼成する焼成工程と
からなり、
上記複合酸化物粒子の中心から表面に向かって上記金属元素Ｍの濃度が濃くなる濃度勾配を有し、
上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種が、上記複合酸化物粒子表面に凝集した形態で存在するようにした
正極活物質の製造方法。
【請求項１４】
上記焼成工程において、
上記複合酸化物粒子の表面に被着された上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物もしくは該化合物の熱分解物を溶融させ、
溶融した上記化合物もしくは該化合物の熱分解物により、上記複合酸化物粒子の表面を均一に被覆させる
請求項１３に記載の正極活物質の製造方法。
【請求項１５】
上記焼成工程において、
上記複合酸化物粒子の表面に被着された上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物のカチオンを消失させるとともに、

上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物のアニオンと、上記複合酸化物粒子に含まれる元素とを反応させる
請求項１４に記載の正極活物質の製造方法。
【請求項１６】
融点が７０℃以上６００℃以下である上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を用いる
請求項１３～請求項１５のいずれかに記載の正極活物質の製造方法。
【請求項１７】
平均粒径が３０μｍ以下である上記硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を用いる
請求項１３～請求項１５のいずれかに記載の正極活物質の製造方法。
【請求項１８】
上記焼成工程における焼成温度が、７００℃以上９００℃以下である
請求項１３～請求項１５のいずれかに記載の正極活物質の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は、正極活物質、正極、非水電解質電池および正極活物質の製造方法に関し、特に、高性能で、高温環境下で充放電を行った場合における容量劣化の少ない非水電解質電池を実現するための正極活物質、正極、非水電解質電池および正極活物質の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、ビデオカメラやノート型パーソナルコンピュータなどのポータブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在使用されている二次電池にはアルカリ電解液を用いたニッケル－カドミウム電池、ニッケル－水素電池があるが、電池電圧が約１．２Ｖと低く、エネルギー密度の向上は困難である。このため、現在では、他の電池系に比して高電圧で、エネルギー密度が高いリチウムイオン二次電池が広く用いられている。
【０００３】
ところが、リチウムイオン二次電池は、他の電池系に対するその充電電圧の高さゆえに、充電状態にて長時間放置されるような使用形態では容量劣化を起こし、電池寿命が短くなってしまう。また、高温環境下で使用した場合に内部抵抗の上昇が進行し、十分な容量が取り出せない等の課題があり、これらを解決することが要望されている。
【０００４】
例えば、下記の特許文献１では、金属の塩または水酸化物を正極に添加する方法が示されている。また、特許文献２では、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）の表面をリン（Ｐ）で被覆する技術が示されている。特許文献３では、正極活物質や正極電極の表面に金属酸化物を被覆する方法が示されている
【０００５】
特許文献４等には、リチウム遷移金属複合酸化物を粒子表面に均一に被覆する方法や表面から拡散させる方法が示されている。また、特許文献５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示されている。特許文献６には、リチウム化合物を含むコアの表面に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示されている。
【０００６】
特許文献７には、金属フッ化物からなる被膜を粒子表面に有する正極活物質が開示されており、また、特許文献８には、結晶性の金属フッ化物による被覆が示されている。また、特開２００３－２２１２３５には粒子表面のフッ素のＸＰＳエネルギー値を規定する旨が示されている。本発明者が開示されたように金属フッ化物を混合・熱処理する方法によ

って正極活物質を作製したところ、実際に高温保存性能に対する効果はみられたが、粒子表面における効果に限定されており、実使用性能に対しては不十分なものであった。さらに、特許文献９には、リチウムと親和性が高く、カチオンを供給する化合物とリチウム遷移金属複合酸化物を反応させた材料が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特許第３１９７７６３号公報

【特許文献２】特開平５－４７３８３号公報

【特許文献３】特許第３１７２３８８号

【特許文献４】特開平７－２３５２９２号公報

【特許文献５】特開２００１－２５６９７９号公報

【特許文献６】特開２００２－１６４０５３号公報

【特許文献７】特許第３１５７４１３号公報

【特許文献８】特許第３１４１８５８号公報

【特許文献９】米国特許第７３６４７９３号公報

【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、特許文献１の方法のように通常の均一な形態を有するリチウム遷移金属酸化物に対して添加する形態では、電極の抵抗が上昇し、十分な容量が得られなかった。また、特許文献２の方法では、被覆による容量低下が大きく実際の使用には不十分であった。特許文献３の方法では、開示されている被覆元素、被覆方法、被覆形態のみでは高温環境下での性能向上手法としては不十分であり、効果を得るために被覆量を多くすると、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結果となるため不十分であった。

【０００９】

特許文献４で開示された方法は、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、更に高温使用時の抵抗上昇を抑制するには不十分であった。特許文献５では、開示された製法、構造にて作製したところ、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。特許文献６の方法では、表面処理のみでは効果が限定され、実際に開示された製法にて正極活物質を作製したところ、均一な多重層が形成され、特に高温使用時の抵抗上昇に対しては効果が認められなかった。

【００１０】

特許文献８では、電子伝導性やリチウムイオン伝導性の低い金属フッ化物によって単純に被覆するのみでは充放電性能の低下が著しく、高温環境での充放電特性に対する効果も不十分であった。また、特許文献９は、本発明者らが開示された方法で正極活物質を作製したところ、被覆材として添加した材料のムラや脱落が生じ、酸化物やフッ化リチウム等の不活性な化合物が形成されるため、被覆機能を十分発揮できなかった。また、充放電時のリチウムイオンの移動を固液界面で阻害したりするために実用レベルでの充放電性能は得られなかった。また、リチウム遷移金属複合酸化物からリチウムが奪われるために容量が低下する傾向もみられ、不十分なものであった。

【００１１】

したがって、この発明は、上述の問題点を解消しようとするものであり、高容量で充放電サイクルに優れ、同時に高温環境での使用時に劣化の少ない正極活物質、正極、非水電解質電池および正極活物質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】

【００１２】

上述した課題を解決するために、第１の発明は、リチウムを含む化合物と、固溶される遷移金属を含む化合物と、遷移金属とは異なる金属元素Ｍを含む化合物とを混合して焼成

して複合酸化物粒子を形成し、
複合酸化物粒子酸化物粒子の表面に、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させ、
硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させた複合酸化物粒子を焼成することにより、
複合酸化物粒子の中心から表面に向かって金属元素Ｍの濃度が濃くなる濃度勾配を有し、
硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種が、複合酸化物粒子表面に凝集した形態で存在する正極活物質である。

【００１３】

また、第２の発明は、リチウムを含む化合物と、固溶される遷移金属を含む化合物と、遷移金属とは異なる金属元素Ｍを含む化合物とを混合して焼成して複合酸化物粒子を形成し、
複合酸化物粒子酸化物粒子の表面に、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させ、
硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させた複合酸化物粒子を焼成することにより、
複合酸化物粒子の中心から表面に向かって金属元素Ｍの濃度が濃くなる濃度勾配を有し、
硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種が、複合酸化物粒子表面に凝集した形態で存在する正極活物質を含む正極である。

【００１４】

第３の発明は、正極と、負極と、電解質とを備え、
正極が、
リチウムを含む化合物と、固溶される遷移金属を含む化合物と、遷移金属とは異なる金属元素Ｍを含む化合物とを混合して焼成して複合酸化物粒子を形成し、
複合酸化物粒子酸化物粒子の表面に、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させ、
硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させた複合酸化物粒子を焼成することにより、
複合酸化物粒子の中心から表面に向かって金属元素Ｍの濃度が濃くなる濃度勾配を有し、
硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種が、複合酸化物粒子表面に凝集した形態で存在する正極活物質を含む非水電解質電池である。

【００１５】

第１ないし第３の発明では、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物の融点を７０℃以上６００℃以下とし、平均粒径を３０μｍ以下とすることが好ましい。

【００１６】

第４の発明は、リチウムを含む化合物と、固溶される遷移金属を含む化合物と、遷移金属とは異なる金属元素Ｍを含む化合物とを混合して焼成し、複合酸化物粒子を形成する複合酸化物粒子形成工程と、
複合酸化物粒子酸化物粒子の表面に、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させる被着工程と、
硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を被着させた複合酸化物粒子を焼成する焼成工程と
からなり、
複合酸化物粒子の中心から表面に向かって金属元素Ｍの濃度が濃くなる濃度勾配を有し、
硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種が、複合酸化物粒

子表面に凝集した形態で存在するようにした
正極活物質の製造方法である。
【００１７】
第４の発明では、複合酸化物粒子の表面に被着された硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物もしくは化合物の熱分解物を溶融させて、複合酸化物粒子の表面を均一に被覆させることが好ましい。また、複合酸化物粒子の表面において、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物のカチオンを消失させるとともに、この化合物のアニオンと複合酸化物粒子に含まれる元素とを反応させることが好ましい。
【００１８】
また、第４の発明では、融点が７０℃以上６００℃以下、平均粒径が３０μｍ以下の硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種を含む化合物を用いることが好ましい。
【００１９】
この発明では、金属元素Ｍが、複合酸化物粒子の中心から表面に向けて濃くなる濃度勾配を有し、かつ複合酸化物粒子の表面に硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）のうちの少なくとも一種が、複合酸化物粒子表面に凝集した形態で存在するため、正極活物質とその界面での安定化を図ることができる。
【発明の効果】
【００２０】
この発明によれば、高容量で充放電サイクルに優れ、同時に高温環境での使用時に劣化の少ない電池を実現することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２１】
【図１】この発明の実施の形態による非水電解質電池の一構成例を示す斜視図である。
【図２】図１に示した巻回電極体１０のII－II線に沿った断面図である。
【図３】この発明の実施の形態による非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。
【図４】図３に示した巻回電極体３０の一部を拡大して表す断面図である。
【図５】この発明の実施の形態による非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。
【発明を実施するための形態】
【００２２】
以下、この発明の実施の形態について図面を参照して説明する。以下に説明する実施の形態は、この発明の具体的な例であり、技術的に好ましい種々の限定が付されているが、この発明の範囲は、以下の説明において、特にこの発明を限定する旨の記載がない限り、実施の形態に限定されないものとする。なお、説明は、以下の順序で行う。
１．第１の実施の形態（非水電解質電池の第１の例）
２．第２の実施の形態（非水電解質電池の第２の例）
３．第３の実施の形態（非水電解質電池の第３の例）
４．第４の実施の形態（非水電解質電池の第４の例）
５．他の実施の形態（変形例）
【００２３】
［この発明の概要］
コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）やニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）をはじめとするリチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として広く用いられている。しかしながら、充電状態における安定性に課題があり、特に正極活物質と電解液との界面での反応性が上がることにより、正極から遷移金属成分が溶出し、活物質の劣化や、溶出した金属が負極側で析出するという問題が生じる。これにより、リチウム（Ｌｉ）吸蔵放出の阻害を引き起こしてしまう。
【００２４】
また、界面での電解液の分解反応を加速させ、表面に皮膜を生成させたり、ガス発生を

引き起こすなど電池特性の劣化を引き起こしていると考えられる。また、適切に正極負極比を設計した状態で最高充電電圧が４．２０Ｖ以上、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、充電時の電池のエネルギー密度を向上させることが可能である。しかしながら充電電圧を上昇させるにつれて、４．２５Ｖ以上の高充電電圧状態で充放電を繰り返した場合には前述の活物質や電解液の劣化が加速され、充放電サイクル寿命の低下や高温保存後の性能劣化を引き起こす事が判明した。

【００２５】

そこで本発明者らはこの点について鋭意検討を行い、粒子表面を改質されたリチウム遷移金属複合酸化物において、粒子表面に金属化合物を存在させる事により、電池特性の向上に対して大きな相乗効果や新規の効果が生じることを見出した。この発明は、この事実に基づくものであり、高度に電池特性、信頼性を向上せしめるリチウムイオン二次電池用の正極活物質を提供するものである。

【００２６】

１．第１の実施の形態（非水電解質電池の第１の例）

図１は、この発明の第１の実施形態による非水電解質電池の一構成例を示す斜視図である。この非水電解質電池は、例えば、非水電解質二次電池である。この非水電解質電池は、正極リード１１および負極リード１２が取り付けられた巻回電極体１０をフィルム状の外装部材１の内部に収納した構成とされており、扁平型の形状を有するものである。

【００２７】

正極リード１１および負極リード１２は、それぞれ例えば短冊状であり、外装部材１の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極リード１１は、例えばアルミニウム（Ａｌ）などの金属材料により構成されており、負極リード１２は、例えばニッケル（Ｎｉ）などの金属材料により構成されている。

【００２８】

外装部材１は、例えば、絶縁層、金属層および最外層をこの順に積層しラミネート加工などにより貼り合わせた構造を有するラミネートフィルムである。外装部材１は、例えば、絶縁層の側を内側として、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。

【００２９】

絶縁層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンあるいはこれらの共重合体などのポリオレフィン樹脂により構成されている。水分透過性を低くすることができ、気密性に優れているからである。金属層は、箔状あるいは板状のアルミニウム、ステンレス、ニッケルあるいは鉄などにより構成されている。最外層は、例えば絶縁層と同様の樹脂により構成されていてもよいし、ナイロンなどにより構成されていてもよい。破れや突き刺しなどに対する強度を高くすることができるからである。外装部材１は、絶縁層、金属層および最外層以外の他の層を備えていてもよい。

【００３０】

外装部材１と正極リード１１および負極リード１２との間には、正極リード１１および負極リード１２と、外装部材１の内側との密着性を向上させ、外気の侵入を防止するための密着フィルム２が挿入されている。密着フィルム２は、正極リード１１および負極リード１２に対して密着性を有する材料により構成されている。正極リード１１および負極リード１２が上述した金属材料により構成される場合には、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ることが好ましい。

【００３１】

図２は、図１に示した巻回電極体１０のＩＩ－ＩＩ線に沿った断面図である。巻回電極体１０は、正極１３と負極１４とをセパレータ１５および電解質１６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１７により保護されている。

【００３２】

［正極］

正極１３は、例えば、正極集電体１３Ａと、この正極集電体１３Ａの両面に設けられた正極活物質層１３Ｂとを有している。正極集電体１３Ａは、例えば、アルミニウム箔などの金属箔を用いることができる。

【００３３】

正極活物質層１３Ｂは、さらに炭素材料などの導電助剤およびポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤を含む。

【００３４】

［正極活物質］

正極活物質は、例えば複合酸化物粒子内部に主要遷移金属とは異なる金属元素Ｍを含み、金属元素Ｍが粒子の中心から粒子表面に向かって濃度勾配を有している。濃度勾配は、粒子表面に近づくにしたがって、金属元素Ｍの濃度が濃くなるものである。そして、複合酸化物粒子の表面には硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）から選ばれる少なくとも１種の元素を凝集した形態で含むリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いている。なお、リチウム遷移金属複合酸化物表面の状態は、得られた粉末をＳＥＭ／ＥＤＸ（Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray spectrometer）によって観察することにより確認できる。

【００３５】

金属元素Ｍは特に限定されるものではないが、複合酸化物粒子内部に金属元素Ｍをあらかじめ存在させ、これと硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）から選ばれる少なくとも１種の元素を含む化合物と反応させる事により金属元素Ｍの表面濃度を上昇させたリチウム含有遷移金属複合酸化物である事が好ましい。

【００３６】

金属元素Ｍをあらかじめ複合酸化物粒子中に均一に分布させてから表面濃度を上げるようにすることで、金属元素Ｍを表面にムラなく存在させることができる。これにより、金属元素Ｍによる粒子表面の改質効果を最大限発揮させることができる。

【００３７】

金属元素Ｍとしては複合酸化物粒子内部の主要遷移金属元素Ａに対して固溶置換可能な少なくとも１種の元素であることが好ましく、なかでもマンガン（Ｍｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）、アルミニウム（Ａｌ）、ニッケル（Ｎｉ）、ホウ素（Ｂ）、チタン（Ｔｉ）、コバルト（Ｃｏ）および鉄（Ｆｅ）から選ばれる少なくとも１種の元素である事が好ましい。金属元素Ｍは粒子表面において、主要遷移金属元素Ａを置換した状態あるいは粒子表面近傍の内部に拡散し、粒子の中心方向に連続的な濃度分布を有する状態が有効である。

【００３８】

なお、マグネシウム濃度は、リチウム遷移金属複合酸化物の断面を切削して、半径方向の元素分布をオージェ電子分光法により測定することにより確認できる。

【００３９】

更に硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）から選ばれる少なくとも１種の元素を含む化合物と反応させて金属元素Ｍの表面濃度を上昇させる際にリチウム（Ｌｉ）化合物を共存させることが好ましい。Ｌｉ化合物を共存させることでリチウム含有複合酸化物中のＬｉ量を調整し、表面改質による容量低下を抑制することができるからである。

【００４０】

粒子内部のリチウム遷移金属複合酸化物としては、公知の物質が使用可能であるが、層状岩塩構造を有し、構成する主要遷移金属元素Ａが少なくともニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）および鉄（Ｆｅ）から選ばれることが好ましい。高い容量を得ることができるためである。また、少量の添加元素を固溶置換した公知の物質を用いる事も可能である。

【００４１】

なお、正極の母材となる複合酸化物粒子は、例えば、（化１）で平均組成が表される層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物粒子である。このリチウム複合酸化物粒子は、一次粒子であってもよく、二次粒子であってもよい。

【００４２】
（化１）
$Li_aA_bM_{1-b}O_c$
（式中、Ｍは、マンガン（Ｍｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）、アルミニウム（Ａｌ）、ニッケル（Ｎｉ）、ホウ素（Ｂ）、チタン（Ｔｉ）、コバルト（Ｃｏ）および鉄（Ｆｅ）から選ばれる少なくとも１種以上の元素であることが好ましい。ａ、ｂおよびｃはそれぞれ０．２≦ａ≦１．４、０≦ｂ≦１．０、１．８≦ｃ≦２．２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、ａの値は完全放電状態における値を表している。）
【００４３】
ここで、（化１）において、ａの範囲は、例えば、０．２≦ａ≦１．４である。この値が小さくなると、リチウム複合酸化物の基本的な結晶構造の層状岩塩構造が崩れ、再充電が困難となり、容量が大幅に低下してしまう。この値が大きくなると、リチウムが上述の複合酸化物粒子外に拡散し、次の処理工程の塩基性度の制御の障害となると共に、最終的には、正極ペーストの混練中のゲル化促進の弊害の原因となる。
【００４４】
なお、（化１）のリチウム複合酸化物は、従来よりリチウムを過剰に含むようにしてもよいものとなっている。すなわち、（化１）のリチウム複合酸化物のリチウム組成を示すａは、１．２より大きくてもよい。ここで、１．２という値は従来のこの種のリチウム複合酸化物のリチウム組成として開示されているものであり、a＝１の場合と同様の結晶構造により、本願における同様の作用・効果を得られる（例えば本出願人の先願である特開２００８－２５１４３４号公報参照）。
【００４５】
（化１）のリチウム複合酸化物のリチウム組成を示すａが、１．２より大きくても、リチウム複合酸化物の結晶構造は、ａが１．２以下の場合と同様である。また、化１におけるリチウム組成を示すａが、１．２より大きくても、１．４以下であれば、充放電に伴う酸化還元反応におけるリチウム複合酸化物を構成する遷移金属の化学状態は、ａが１．２以下の場合と比して、大幅には変わらない。
【００４６】
ｂの範囲は、例えば、０≦ｂ≦１．０である。この範囲外に値が小さくなると、正極活物質の放電容量が減少してしまう。この範囲外に値が大きくなると、複合酸化物粒子の結晶構造の安定性が低下し、正極活物質の充放電の繰返しの容量低下と、安全性の低下の原因となる。
【００４７】
ｃの範囲は、例えば、１．８≦ｃ≦２．２である。この範囲外に値が小さくなる場合ならびにこの範囲外に値が大きくなる場合には、複合酸化物粒子の結晶構造の安定性が低下し、正極活物質の充放電の繰返しの容量低下と、安全性の低下の原因となって、正極活物質の放電容量が減少する。
【００４８】
［粒径］
正極活物質の平均粒径は、２．０μｍ以上５０μｍ以下であることが好ましい。平均粒径が２．０μｍ未満であると、正極作製時に正極活物質層をプレスする際に正極活物質層が剥離してしまう。また、正極活物質の表面積が増えるために、導電剤や結着剤の添加量を増やす必要があり、単位重量あたりのエネルギー密度が小さくなってしまう傾向がある。一方、この平均粒径が５０μｍを超えると、粒子がセパレータを貫通し、短絡を引き起こす傾向がある。
【００４９】
このような正極１３は、厚みが２５０μｍ以下であることが好ましい。
【００５０】
［負極］

負極１４は、例えば、負極集電体１４Ａと、この負極集電体１４Ａの両面に設けられた負極活物質層１４Ｂとを有している。負極集電体１４Ａは、例えば、銅箔などの金属箔により構成されている。

【００５１】

負極活物質層１４Ｂは、例えば、負極活物質として、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いずれか１種または２種以上を含んで構成されており、必要に応じて導電助剤および結着剤を含んでいてもよい。

【００５２】

リチウム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、黒鉛（グラファイト）、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化炭素などの炭素材料が挙げられる。炭素材料には、いずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよく、また、平均粒子径の異なる２種以上を混合して用いてもよい。

【００５３】

また、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素を構成元素として含む材料が挙げられる。具体的には、リチウムと合金を形成可能な金属元素の単体、合金、あるいは化合物、またはリチウムと合金を形成可能な半金属元素の単体、合金、あるいは化合物、またはこれらの１種あるいは２種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

【００５４】

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、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。中でも、長周期型周期表における１４族の金属元素あるいは半金属元素が好ましく、特に好ましいのはケイ素（Ｓｉ）あるいはスズ（Ｓｎ）である。ケイ素（Ｓｉ）およびスズ（Ｓｎ）はリチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

【００５５】

ケイ素（Ｓｉ）の合金としては、例えば、ケイ素（Ｓｉ）以外の第２の構成元素として、スズ（Ｓｎ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、亜鉛（Ｚｎ）、インジウム（Ｉｎ）、銀（Ａｇ）、チタン（Ｔｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ビスマス（Ｂｉ）、アンチモン（Ｓｂ）およびクロム（Ｃｒ）からなる群のうちの少なくとも１種を含むものが挙げられる。スズ（Ｓｎ）の合金としては、例えば、スズ（Ｓｎ）以外の第２の構成元素として、ケイ素（Ｓｉ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、亜鉛（Ｚｎ）、インジウム（Ｉｎ）、銀（Ａｇ）、チタン（Ｔｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ビスマス（Ｂｉ）、アンチモン（Ｓｂ）およびクロム（Ｃｒ）からなる群のうちの少なくとも１種を含むものが挙げられる。

【００５６】

ケイ素（Ｓｉ）の化合物あるいはスズ（Ｓｎ）の化合物としては、例えば、酸素（Ｏ）あるいは炭素（Ｃ）を含むものが挙げられ、ケイ素（Ｓｉ）またはスズ（Ｓｎ）に加えて、上述した第２の構成元素を含んでいてもよい。

【００５７】

［セパレータ］

セパレータ１５は、電気的に安定であると共に、正極活物質、負極活物質あるいは溶媒に対して化学的に安定であり、かつ電気伝導性を有していなければどのようなものを用いてもよい。例えば、高分子の不織布、多孔質フィルム、ガラスあるいはセラミックスの繊維を紙状にしたものを用いることができ、これらを複数積層して用いてもよい。特に、多孔質ポリオレフィンフィルムを用いることが好ましく、これをポリイミド、ガラスあるい

はセラミックスの繊維などよりなる耐熱性の材料と複合させたものを用いてもよい。

【００５８】

［電解質］

電解質１６は、電解液と、この電解液を保持する高分子化合物を含む保持体とを含有しており、いわゆるゲル状となっている。電解液は、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含んでいる。電解質塩としては、例えば、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、あるいは$LiAsF_6$などのリチウム塩が挙げられる。電解質塩にはいずれか１種を用いてもよいが、２種以上を混合して用いてもよい。

【００５９】

溶媒としては、例えば、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトンあるいはε－カプロラクトンなどのラクトン系溶媒、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの炭酸エステル系溶媒、１，２－ジメトキシエタン、１－エトキシ－２－メトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、テトラヒドロフランあるいは２－メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、スルフォラン系溶媒、リン酸類、リン酸エステル溶媒、またはピロリドン類などの非水溶媒が挙げられる。溶媒は、いずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

【００６０】

また、溶媒として、環状エステルまたは鎖状エステルの水素の一部または全部がフッ素化された化合物を含むことが好ましい。このフッ素化された化合物としては、ジフルオロエチレンカーボネート（４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン）を用いることが好ましい。負極活物質としてケイ素（Ｓｉ）、スズ（Ｓｎ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）などの化合物を含む負極１４を用いた場合であっても、充放電サイクル特性を向上させることができ、特にジフルオロエチレンカーボネートがサイクル特性改善効果に優れるからである。

【００６１】

高分子化合物は、溶媒を吸収してゲル化するものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデンあるいはビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキサイドあるいはポリメチルメタクリレートを繰返し単位として含むものなどが挙げられる。高分子化合物には、いずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

【００６２】

特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましく、中でも、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとを成分として含む共重合体が好ましい。さらに、この共重合体は、モノメチルマレイン酸エステルなどの不飽和二塩基酸のモノエステル、三フッ化塩化エチレンなどのハロゲン化エチレン、炭酸ビニレンなどの不飽和化合物の環状炭酸エステル、またはエポキシ基含有アクリルビニルモノマーなどを成分として含んでいてもよい。より高い特性を得ることができるからである。

【００６３】

さらに、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、窒化リチウム、よう化リチウム等が挙げられる。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、その高分子化合物はポリ（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。

【００６４】

［正極の製造方法］

まず、この発明における金属元素Ｍを含む複合酸化物粒子を合成する。複合酸化物粒子を合成する手段は特に限定されない。更に硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）から選ばれる少なくとも１種の元素を含む化合物と反応させて金属元素Ｍの表面濃度を上昇させる方法に関しても公知の各種の方法が適用可能である。

【００６５】

また、複合酸化物粒子の表面を被覆する方法の一例として、金属元素Ｍを含むリチウム遷移金属複合酸化物と硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）を含む化合物とをボールミル、擂潰機、微粉砕機などを用いて粉砕混合被着する方法を用いる事が可能である。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、メカノケミカル処理による被着や、スパッタやＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition ;化学気相成長）法のような気相法によって金属化合物を被着させることもできる。

【００６６】

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ことや、液相における中和による晶析等によりリチウム遷移金属複合酸化物粒子上に元素硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）を含む表面を形成することもできる。このようにして金属元素Ｍを含むリチウム遷移金属複合坂物に硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）を存在させた後、熱処理を行うことで金属元素Ｍの表面濃度を上昇させることが好ましい。熱処理は、例えば３５０～９００℃程度、で行われる。得られたリチウム遷移金属複合酸化物は粉体物性の調整など、公知の技術が施されたものであっても良い。

【００６７】

続いて、正極活物質と、結着剤と、炭素材料などの導電助剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をＮ－メチル－２－ピロリドンなどの溶剤に分散して正極合剤スラリーを調製する。結着剤は、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンなどを用いる。

【００６８】

次に、この正極合剤スラリーを正極集電体１３Ａに塗布し乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層１３Ｂを形成し、正極１３を得る。なお、炭素材料などの導電助剤は、正極合剤を調製する際に必要に応じて混合する。

【００６９】

［負極の製造方法］

次に、負極１４は、以下のようにして作製する。まず、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Ｎ－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。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体１４Ａ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１４Ｂを形成し、負極１４を得る。

【００７０】

［非水電解質電池の製造方法］

この非水電解質電池は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、正極１３および負極１４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１６を形成する。そののち、正極集電体１３Ａの端部に正極リード１１を溶接により取り付けると共に、負極集電体１４Ａの端部に負極リード１２を溶接により取り付ける。

【００７１】

次に、電解質１６が形成された正極１３と負極１４とをセパレータ１５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１７を接着して巻回電極体１０を形成する。最後に、例えば、外装部材１の間に巻回電極体１０を挟み込み、外装部材１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１１および負極リード１２と外装部材１との間には密着フィルム２を挿入する。これにより、図１および図２に示した非水電解質電池が完成する。

【００７２】

また、この非水電解質電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述のようにして正極１３および負極１４を作製し、正極１３および負極１４に正極リード１１および負極リード１２を取り付ける。そして、正極１３と負極１４とをセパレータ１５を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ１７を接着して、巻回電極体１０の前駆体である巻回体を形成する。次に、この巻回体を外装部材１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１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１の内部に注液する。

【００７３】

電解質用組成物を注入したのち、外装部材１の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、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１６を形成し、図１および図２に示した非水電解質電池を組み立てる。

【００７４】

サイクル特性等の改善の詳細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。充電状態にあるリチウムイオン二次電池内部では、正極は強い酸化性を有する状態にあり、正極に接する電解液は、特に高温環境下では酸化分解が進みやすい環境にある。電解液の分解が進行すると、不活性な被膜が正極活物質粒子上に形成されて電子移動やリチウムイオンの移動を阻害する。

【００７５】

更に、分解された成分は非常に活性な分子を電極細孔内の電解液中に生成し、電解液の劣化を加速させたり、正極活物質を攻撃して構成元素を溶解させ、容量を減少させたりする。すなわち、このような現象を抑制するためには、正極活物質粒子と電解液の界面の安定化のみでは不十分で、更に正極活物質粒子外の粒子近傍で活性分子を安定化の両方の作用を協奏させる事が必要である。

【００７６】

この発明におけるリチウム含有遷移金属酸化物では、粒子内部の主要遷移金属とは異なる金属元素Ｍを粒子表面に配する事により、正極活物質と電解液界面の安定化を図り、更に粒子近傍に硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）から選ばれる少なくとも１種の元素を凝集した形態で含むリチウム遷移金属複合酸化物を配する事により活性分子の安定化を図ることができる。これにより、両者の相乗効果を誘起させる事で非常に高いレベルの電池性能の向上を実現していると考えられる。

【００７７】

さらにあらかじめ粒子内部に金属元素Ｍを均一に存在させてから表面の金属元素Ｍの濃度上げることにより金属元素Ｍの表面の存在状態を均一にし、金属元素Ｍによる安定化効果を最大限発揮させることが出来、性能向上が図られているものと考えられる。

【００７８】

〔効果〕

この発明の第１の実施の形態の非水電解質電池によれば、サイクル特性の劣化や高温環境での充放電による内部抵抗の上昇を抑制し、高容量化と電池特性の両立を図ることができる。

【００７９】

２．第２の実施の形態（非水電解質電池の第２の例）

この発明の第２に実施の形態について説明する。この発明の第２の実施の形態による非水電解質電池は、第１の実施の形態の非水電解質電池において、より均一に被覆材を被覆させた正極活物質材料を用いた正極を備えるものである。

【００８０】

なお、第２の実施の形態の非水電解質電池は、正極活物質以外は第１の実施の形態の非水電解質電池と同じ材料および構成であるため、説明を省略する。

【００８１】

［正極活物質］

正極活物質は、第１の実施の形態と同様に、例えば複合酸化物粒子内部に主要遷移金属とは異なる金属元素Ｍを含み、金属元素Ｍが粒子の中心から粒子表面に向かって濃度勾配を有している。濃度勾配は、粒子表面に近づくにしたがって、金属元素Ｍの濃度が濃くなるものである。そして、複合酸化物粒子の表面には硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）から選ばれる少なくとも１種の元素を凝集した形態で含むリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いている。

【００８２】

第２の実施の形態では、被覆材として用いられる硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）から選ばれる少なくとも１種の元素を含む化合物の融点、もしくはこの化合物の熱分解物の融点が、７０℃以上６００℃以下であることを特徴としている。複合酸化物粒子の表面にボールミル等によって被着された化合物もしくは化合物の熱分解物は、加熱によって溶融して液状となり、複合酸化物粒子表面を均一に覆うことができる。この後、加熱により溶融した化合物もしくは化合物の熱分解物と、複合酸化物粒子との間に反応が生じる。これにより、第１の実施の形態の正極活物質よりも、被覆材をより効率よく均一に被覆させることができる。

【００８３】

また、６００℃を超える温度で熱処理された場合、複合酸化物粒子自体に構造変化等の反応が生じてしまう。しかしながら、第２の実施の形態の正極活物質では、複合酸化物粒子自体に構造変化等の反応が生じてしまう前に、被覆材が溶融して表面を覆うため、上述のような構造変化の前に安定な構造を形成できる。

【００８４】

ここで、化合物もしくは化合物の熱分解物の融点が６００℃を超える場合には、融点に達する前に被覆処理が開始される。すなわち複合酸化物粒子と化合物または化合物の熱分解物が溶融して複合酸化物粒子表面を均一に覆う前に化合物または化合物の熱分解物と複合酸化物粒子との反応が開始される。この場合、被覆材が複合酸化物粒子と接している部分のみ反応が生じるため、被覆処理が不均一になってしまい好ましくない。また、６００℃を超える温度で熱処理された場合、複合酸化物粒子自体に構造変化等の反応が生じてしまう。一方、化合物もしくは化合物の熱分解物の融点が７０℃未満である場合には、ボールミル等による複合酸化物粒子表面への被覆材の被覆処理の際に被覆材が溶解または分解してしまい、均一な被覆がなされないため好ましくない。

【００８５】

被覆材の平均粒径は、３０μｍ以下であることが好ましい。被覆材を均一に被覆させることができるからである。被覆材の平均粒径が大きすぎる場合、被覆材と複合酸化物粒子の混合時において充分に混合されない。このため、ボールミル等による被覆材の被着時に、均一に被着することができなくなってしまう。なお、被覆材の平均粒径については、下限はなく、平均粒径が小さいほど被覆材が均一に被着する。しかしながら、被覆材は粉砕によって粒径が調整され、粉砕により形成できる粒子の粒径の下限は１μｍ程度となる。

【００８６】

このような被覆材としては、リン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）、リン酸二水素アンモニウム（$NH_4H_2PO_4$）、硫酸アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）、リン酸（H_3PO_4）等が挙げられる。これら材料は、熱処理の際にカチオンが蒸発等により除去される。これにより、正極活物質に不純物が残らないため、容量の低下を防止するとともに、不純物による弊害を防止する。

【００８７】

第２の実施の形態では、金属元素Ｍの表面濃度が上昇し、複合酸化物粒子の中心から表面に向かって金属元素Ｍの濃度が濃くなる濃度勾配を有する。そして、熱処理後の正極活物質は、表面に被覆材のカチオンが消失し、被覆材のアニオンに起因する硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）等が均一に点在する。また、被覆材のアニオンと、複合酸化物粒子表面とが反応し、被覆材のアニオンに起因する硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）と、例えば複合酸化物粒子のリチウムとからなる化合物が複合酸化物粒子表面に

存在する。

【００８８】

なお、複合酸化物粒子および複合酸化物粒子に含まれる主要遷移金属とは異なる金属元素Ｍは、第１の実施の形態と同様の材料を用いることができる。

【００８９】

［正極活物質の製造方法］

第２の実施の形態における正極は、例えば次のようにして作製することができる。

【００９０】

まず、複合酸化物粒子の表面を被覆材被覆する。複合酸化物粒子の表面を被覆する方法の一例としては、第１の実施の形態と同様に、金属元素Ｍを含むリチウム遷移金属複合酸化物と硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）を含む化合物とをボールミル、擂潰機、微粉砕機などを用いて粉砕混合被着する方法を用いる事が可能である。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、メカノケミカル処理による被着や、スパッタやＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition ;化学気相成長）法のような気相法によって金属化合物を被着させることもできる。

【００９１】

このようにして金属元素Ｍを含むリチウム遷移金属複合坂物に硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）を存在させた後、熱処理を行うことで金属元素Ｍの表面濃度を上昇させることが好ましい。熱処理は、例えば７００～９００℃程度で行われることが好ましい。得られたリチウム遷移金属複合酸化物は粉体物性の調整など、公知の技術が施されたものであっても良い。

【００９２】

熱処理時には、硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）およびフッ素（Ｆ）を含む化合物が溶融し、液状となって、複合酸化物粒子の表面が均一に覆われる。そして、さらに熱処理を続けることにより、被覆材が熱分解した後にカチオンが消失し、アニオンと複合酸化物粒子に含まれる金属元素Ｍとが反応する。なお、複合酸化物粒子表面において被覆材が溶融した後、熱処理の処理温度を上げて被覆材と複合酸化物粒子とを反応させるようにしても良い。

【００９３】

〔効果〕

この発明の第２の実施の形態では、複合酸化物粒子の構造変化等が生じる前に、被覆材により複合酸化物粒子の表面をより均一に覆うことができる。このため、正極活物質としての機能を向上させ、非水電解質電池の電池特性をより向上させることができる。

【００９４】

３．第３の実施の形態（非水電解質電池の第３の例）

この発明の第３の実施の形態について説明する。この発明の第３の実施の形態による非水電解質電池は、第１の実施の形態の非水電解質電池において、ゲル状の電解質１６に代えて電解液を用いるものである。この場合、電解液はセパレータ１５に含浸される。電解液としては、上述の第１の実施形態と同様のものを用いることができる。

【００９５】

このような構成を有する非水電解質電池は、例えば以下のようにして作製することができる。まず、正極１３および負極１４を作製する。正極１３および負極１４の作製は、第１の実施の形態の説明と同様であるので、ここでは詳細な説明を省略する。

【００９６】

次に、正極１３および負極１４に、正極リード１１および負極リード１２を取り付けたのち、正極１３と負極１４とをセパレータ１５を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ１７を接着する。

【００９７】

これにより、巻回電極体１０の構成において、電解質１６を省略した構成の巻回電極体を得る。この巻回電極体を外装部材１の間に挟み込んだのち、電解液を注入して外装部材１を密閉する。以上により、この発明の第３の実施の形態による非水電解質電池が得られ

る。

【００９８】

〔効果〕

この発明の第３の実施形態では、上述の第１の実施形態と同様の効果を得ることができる。すなわち、サイクル特性の劣化や高温環境での充放電による内部抵抗の上昇を抑制し、高容量化と電池特性の両立を図ることができる。

【００９９】

４．第４の実施の形態（非水電解質電池の第４の例）

次に、図３～図４を参照しながら、この発明の第４の実施の形態による非水電解質電池の構成について説明する。図３は、この発明の第４の実施の形態による非水電解質電池の構成を示す。

【０１００】

この非水電解質電池は、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２１の内部に、帯状の正極３１と帯状の負極３２とがセパレータ３３を介して巻回された巻回電極体３０を有している。

【０１０１】

セパレータ３３には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電池缶２１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２１の内部には、巻回電極体３０を挟むように巻回周面に対して垂直に一対の絶縁板２２、２３がそれぞれ配置されている。

【０１０２】

電池缶２１の開放端部には、電池蓋２４と、この電池蓋２４の内側に設けられた安全弁機構２５および熱感抵抗（ＰＴＣ：Positive Temperature Coefficient）素子２６とが、ガスケット２７を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶２１の内部は密閉されている。

【０１０３】

電池蓋２４は、例えば、電池缶２１と同様の材料により構成されている。安全弁機構２５は、熱感抵抗素子２６を介して電池蓋２４と電気的に接続されている。安全弁機構２５は、内部短絡あるい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２５Ａが反転して電池蓋２４と巻回電極体３０との電気的接続を切断するようになっている。

【０１０４】

熱感抵抗素子２６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２７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。

【０１０５】

巻回電極体３０は、例えば、センターピン３４を中心に巻回されている。巻回電極体３０の正極３１にはアルミニウム（Ａｌ）などよりなる正極リード３５が接続されており、負極３２にはニッケル（Ｎｉ）などよりなる負極リード３６が接続されている。正極リード３５は安全弁機構２５に溶接されることにより電池蓋２４と電気的に接続されており、負極リード３６は電池缶２１に溶接され電気的に接続されている。

【０１０６】

図４は、図３に示した巻回電極体３０の一部を拡大して表す断面図ある。巻回電極体３０は、正極３１と負極３２とをセパレータ３３を介して積層し、巻回したものである。

【０１０７】

正極３１は、例えば、正極集電体３１Ａと、この正極集電体３１Ａの両面に設けられた正極活物質層３１Ｂとを有している。負極３２は、例えば、負極集電体３２Ａと、この負極集電体３２Ａの両面に設けられた負極活物質層３２Ｂとを有している。正極集電体３１Ａ、正極活物質層３１Ｂ、負極集電体３２Ａ、負極活物質層３２Ｂ、セパレータ３３および電解液の構成はそれぞれ、上述の第１の実施形態における正極集電体１３Ａ、正極活物

質層１３Ｂ、負極集電体１４Ａ、負極活物質層１４Ｂ、セパレータ１５および電解液と同様である。

【０１０８】

［非水電解質電池の製造方法］

次に、この発明の第４の実施の形態による非水電解質電池の製造方法について説明する。正極３１は、以下のようにして作製する。まず、正極活物質と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をＮ－メチル－２－ピロリドンなどの溶剤に分散して正極合剤スラリーを調製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体３１Ａに塗布し乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層３１Ｂを形成し、正極３１を得る。

【０１０９】

負極３２は、以下のようにして作製する。まず、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Ｎ－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。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体３２Ａ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３２Ｂを形成し、負極３２を得る。

【０１１０】

次に、正極集電体３１Ａに正極リード３５を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体３２Ａに負極リード３６を溶接などにより取り付ける。その後、正極３１と負極３２とをセパレータ３３を介して巻回し、正極リード３５の先端部を安全弁機構２５に溶接すると共に、負極リード３６の先端部を電池缶２１に溶接する。

【０１１１】

そして、巻回した正極３１および負極３２を一対の絶縁板２２、２３で挟み、電池缶２１の内部に収納する。正極３１および負極３２を電池缶２１の内部に収納したのち、電解質を電池缶２１の内部に注入し、セパレータ３３に含浸させる。

【０１１２】

その後、電池缶２１の開口端部に電池蓋２４、安全弁機構２５および熱感抵抗素子２６を、ガスケット２７を介してかしめることにより固定する。以上により、図３に示した非水電解質電池が作製される。

【０１１３】

〔効果〕

この発明の第４の実施の形態による非水電解質電池では、ガス発生を抑制し、内圧の上昇による破損を防止できる。

【０１１４】

５．他の実施の形態（変形例）

この発明は、上述したこの発明の実施形態に限定されるものでは無く、この発明の要旨を逸脱しない範囲内で様々な変形や応用が可能である。例えば、非水電解質電池の形状は、上述のものに限定されるものではない。例えば、コイン型などであってもよい。

【０１１５】

また、例えば、イオン伝導性高分子材料から構成される高分子固体電解質、またはイオン伝導性を有する無機材料から構成される無機固体電解質などを、電解質として用いてもよい。イオン伝導性高分子材料としては、例えば、ポリエーテル、ポリエステル、ポリフォスファゼン、あるいはポリシロキサンなどを挙げることができる。また、無機固体電解質としては、例えばイオン伝導性セラミックス、イオン伝導性結晶あるいはイオン伝導性ガラスなどを挙げることができる。

【実施例】

【０１１６】

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

【０１１７】

＜実施例１＞

実施例１では、複合酸化物粒子に対する被覆材の添加量を変化させて、複合酸化物粒子表面における被覆材の分布状態が異なる用にした正極活物質を用いた場合の電池特性を確認する。

＜実施例１－１＞

［正極の作製］

炭酸リチウム（Li_2CO_3）と酸化コバルト（Co_3O_4）、水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$）、炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）とをLi：Co：Al：Mg＝1.00：0.98：0.01：0.01のモル比で混合した後、空気中において９００℃で５時間焼成した。これにより、リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）を得た。このリチウム・コバルト複合酸化物の平均粒子径をレーザ散乱法により測定したところ、平均粒子径が１３μｍであった。

【０１１８】

続いて、このリチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して炭酸リチウム（$Li_2CO_3$）とリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）が原子比でCo：Li：P=９８：１：１となるように秤量・混合した。そして、リチウム・コバルト複合酸化物含む混合材料をメカノケミカルミカル装置によって１時間処理した。これにより、リチウム・コバルト複合酸化物粒子を中心材として、その表面に炭酸リチウムとリン酸水素二アンモニウムとが被着された焼成前駆体を作製した。

【０１１９】

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、徐冷してこの発明のリチウム遷移金属複合酸化物を得た。リチウム遷移金属複合酸化物は、マグネシウム（Ｍｇ）がリチウム・コバルト複合酸化物粒子表面に均一に分布していた。また、マグネシウム（Ｍｇ）の表面濃度が粒子内部に比べて高く、さらにリン酸リチウム（Li_3PO_4）が粒子表面に点在して存在していた。

【０１２０】

なお、リチウム遷移金属複合酸化物表面の状態は、得られた粉末をＳＥＭ／ＥＤＸによって観察することにより確認した。上述のリチウム遷移金属複合酸化物の表面には、マグネシウム（Ｍｇ）が粒子表面に均一に分布し、さらにリン（Ｐ）が粒子表面に点在して存在することが確認された。また、マグネシウム濃度は、リチウム遷移金属複合酸化物の断面を切削して、半径方向の元素分布をオージェ電子分光法により測定することにより確認した。上述のリチウム遷移金属複合酸化物を確認したところ、マグネシウム濃度が表面から連続的に変化している様が観察された。

【０１２１】

また、この粉末についてＣｕＫαを用いた粉末Ｘ線回折パターンを測定したところ、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。

【０１２２】

以上のようにして得られたリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、以下に記すように非水電解質二次電池を作製し、高温時のサイクル特性および内部抵抗の変化を評価した。

【０１２３】

上述の正極活物質を９８重量％、アモルファス性炭素粉（ケッチェンブラック）１．５重量％と、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）３重量％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（ＮＭＰ）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帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布した。続いて、正極集電体表面の正極合剤スラリーを温風乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成型し、正極合剤層を形成した。

【０１２４】

［負極の作製］

黒鉛粉末９５重量％と、ＰＶｄＦ５重量％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、負極合剤層を形成した。

【０１２５】

［電解液の作製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）とメチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）とを体積比で１：１となるように混合した混合溶媒に、濃度が１ｍｏｌ／ｄｍ^{3}となるように六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を溶解して非水電解液を調製した。

【０１２６】

［電池の組み立て］

以上のように作製された帯状の正極および負極を、多孔性ポリオレフィンフィルムからなるセパレータを介して多数回巻回し、渦巻き型の巻回電極体を作製した。この巻回電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶に収納し、巻回電極体の上下両巻回面に絶縁板を配置した。次に、負極集電体と接続されたニッケル製の負極端子を電池缶の底部に溶接した。また、正極集電体と接続されたアルミニウム製の正極端子を、電池蓋と電気的な導通が確保された安全弁の突起部に溶接した。

【０１２７】

最後に、上述の巻回電極体が組み込まれた電池缶内に非水電解液を注入した後、絶縁封口ガスケットを介して電池缶をかしめることにより、安全弁、ＰＴＣ素子ならびに電池蓋を固定する。これにより、外径が１８ｍｍ、高さが６５ｍｍの円筒型電池を作製した。

【０１２８】

［電池の評価］

（ａ）初回容量

以上のようにして作製した円筒型電池について、環境温度４５℃の環境下において、充電電流１．５Ａで充電電圧が４．３５Ｖとなるまで定電流充電を行った後、定電圧充電に切り替えて、総充電時間が２．５時間となった時点で充電を終了した。その後、直ちに放電電流２．０Ａでの放電を行い、電池電圧が３．０Ｖとなった時点で放電を終了した。このときの放電容量を測定して初期容量としたところ、初期容量は９．１Ｗｈであった。

【０１２９】

（ｂ）容量維持率

初回容量測定時の充放電条件と同様の条件で充放電を繰り返し３００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ところ、容量維持率は８２％であった。

【０１３０】

＜実施例１－２＞

充電時の電池電圧を４．２０Ｖとした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が８．０Ｗｈ、容量維持率は８５％となった。なお、実施例１－２以降において、正極活物質における濃度分布、表面の状態は、下記の表１に記載した。

【０１３１】

＜実施例１－３＞

充電時の電池電圧を４．４Ｖとした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．４Ｗｈ、容量維持率は８０％となった。

【０１３２】

＜実施例１－４＞

充電時の電池電圧を４．５Ｖとした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が１０．０Ｗｈ、容量維持率は６１％となった。

【０１３３】
＜実施例１－５＞
リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着させる被着材料をリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）のみとした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は８０％となった。
【０１３４】
＜実施例１－６＞
リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着させる被着材料を六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）とし、焼成温度を７００℃とした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は８１％となった。
【０１３５】
＜実施例１－７＞
リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着させる被着材料を四フッ化ホウ酸リチウム（$LiBF_4$）とし、焼成温度を７００℃とした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は７６％となった。
【０１３６】
＜実施例１－８＞
リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着させる被着材料を硫黄（Ｓ）とし、焼成温度を７００℃とした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は６４％となった。
【０１３７】
＜実施例１－９＞
リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）、炭酸リチウム（$Li_2CO_3$）およびリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）の混合比を原子比でＣｏ：Ｌｉ：Ｐ＝９８：０．５：０．５とした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は８０％となった。
【０１３８】
＜実施例１－１０＞
リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）、炭酸リチウム（$Li_2CO_3$）およびリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）の混合比を原子比でＣｏ：Ｌｉ：Ｐ＝９８：２．５：２．５とした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が８．９Ｗｈ、容量維持率は７５％となった。
【０１３９】
＜実施例１－１１＞
リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）、炭酸リチウム（$Li_2CO_3$）およびリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）の混合比を原子比でＣｏ：Ｌｉ：Ｐ＝９８：５：５とした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が８．２Ｗｈ、容量維持率は６９％となった。
【０１４０】
＜実施例１－１２＞
リチウム・コバルト複合酸化物の組成比を（$LiCo_{0.97}Al_{0.01}Mg_{0.02}O_2$）とした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．０Ｗｈ、容量維持率は８４％となった。

【０１４１】
＜実施例１－１３＞
リチウム・コバルト複合酸化物の組成比を（$LiCo_{0.95}Al_{0.01}Mg_{0.04}O_2$）とした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が８．８Ｗｈ、容量維持率は８２％となった。
【０１４２】
＜比較例１－１＞
リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）の被覆処理を行わない以外は実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．２Ｗｈ、容量維持率は３１％となった。
【０１４３】
＜比較例１－２＞
リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）の被覆処理を行わず、充電時の電池電圧を４．２Ｖとした以外は実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が８．１Ｗｈ、容量維持率は７１％となった。
【０１４４】
＜比較例１－３＞
リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）の被覆処理を行わず、充電時の電池電圧を４．４Ｖとした以外は実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．５Ｗｈ、容量維持率は２５％となった。
【０１４５】
＜比較例１－４＞
リチウム・コバルト複合酸化物の組成比を（$LiCoO_2$）とし、リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）に対して被着させる被着材料を炭酸リチウム（Li_2CO_3）、炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）およびリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）とした。リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）、炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）およびリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）の混合比を原子比でＣｏ：Ｌｉ：Ｍｇ：Ｐ＝１００：１：１：１となるように秤量・混合した。これ以外は実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は３２％となった。
【０１４６】
＜比較例１－５＞
リチウム・コバルト複合酸化物の組成比を（$LiCoO_2$）とし、リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）に対して被着させる被着材料をフッ化アルミニウム（AlF_3）とした。リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）と、フッ化アルミニウム（AlF_3）の混合比を原子比でＣｏ：Ａｌ＝１００：１となるように秤量・混合した。これ以外は実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は３０％となった。
【０１４７】
＜比較例１－６＞
リチウム・コバルト複合酸化物の組成比を（$LiCoO_2$）とし、リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）に対して被着させる被着材料をリン酸アルミニウム（$AlPO_4$）とした。リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）と、リン酸アルミニウム（$AlPO_4$）の混合比を原子比でＣｏ：Ａｌ＝１００：１となるように秤量・混合した。これ以外は実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は２５％となった。
【０１４８】
＜比較例１－７＞

リチウム・コバルト複合酸化物の組成比を（$LiCoO_2$）とした以外は実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は２０％となった。

【０１４９】

＜比較例１－８＞

リチウム・コバルト複合酸化物の組成比を（$LiCoO_2$）とし、リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）に対して被着させる被着材料をリン酸リチウム（Li_3PO_4）とした。リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）と、リン酸リチウム（Li_3PO_4）の混合比を原子比でＣｏ：Ｐ＝１００：１となるように秤量・混合した。これ以外は実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は１５％となった。

【０１５０】

＜比較例１－９＞

リン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）被覆処理後の焼成温度を３００℃とした以外は実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が８．６Ｗｈ、容量維持率は３５％となった。

【０１５１】

以下の表１に、評価の結果を示す。

【０１５２】

【0153】

【表1】

	複合酸化物粒子	被覆材	添加量	分布状態			焼成温度[℃]	電圧[V]	初回容量[Wh]	容量維持率[%]
				Mg	Mg濃度分布	表面				
実施例1－1	$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	Li_2CO_3 $(NH_4)_2HPO_4$	Co:Li:P=98:1:1	均一	有り	P点在	900	4.35	9.1	82
実施例1－2			Co:Li:P=98:1:1	均一	有り	P点在	900	4.2	8.0	85
実施例1－3			Co:Li:P=98:1:1	均一	有り	P点在	900	4.4	9.4	80
実施例1－4			Co:Li:P=98:1:1	均一	有り	P点在	900	4.5	10.0	61
実施例1－5		$(NH_4)_2HPO_4$	Co:P=98:1	均一	有り	P点在	900	4.35	9.1	80
実施例1－6		$LiPF_6$	Co:Li:P=98:1:1	均一	有り	P, F点在	700	4.35	9.1	81
実施例1－7		$LiBF_4$	Co:Li:P=98:1:1	均一	有り	F点在	700	4.35	9.1	76
実施例1－8		S	Co:S=98:1	均一	有り	S点在	700	4.35	9.1	64
実施例1－9		Li_2CO_3 $(NH_4)_2HPO_4$	Co:Li:P=98:0.5:0.5	均一	有り	P点在	900	4.35	9.1	80
実施例1－10			Co:Li:P=98:0.5:0.5	均一	有り	P点在	900	4.35	8.9	75
実施例1－11			Co:Li:P=98:5:5	均一	有り	P点在	900	4.35	8.2	69
実施例1－12	$LiCo_{0.96}Al_{0.01}Mg_{0.02}O_2$		Co:Li:P=97:1:1	均一	有り	P点在	900	4.35	9.0	84
実施例1－13	$LiCo_{0.94}Al_{0.01}Mg_{0.04}O_2$		Co:Li:P=95:1:1	均一	有り	P点在	900	4.35	8.8	82
比較例1－1	$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	－	－	均一	無し	－	900	4.35	9.2	31
比較例1－2	$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	－	－	均一	無し	－	900	4.2	8.1	71
比較例1－3	$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	－	－	均一	無し	－	900	4.4	9.5	25
比較例1－4	$LiCoO_2$	Li_2CO_3 $MgCO_3$ $(NH_4)_2HPO_4$	Co:Li:Mg:P=100:1:1:1	不均一	有り	P点在	900	4.35	9.1	32
比較例1－5	$LiCoO_2$	AlF_3	Co:Al=100:1	不均一	有り	F点在	900	4.35	9.1	30
比較例1－6	$LiCoO_2$	$AlPO_4$	Co:Al=100:1	不均一	有り	P点在	900	4.35	9.1	25
比較例1－7	$LiCoO_2$	Li_2CO_3 $(NH_4)_2HPO_4$	Co:Li:P=100:1:1	－	－	P点在	900	4.35	9.1	20
比較例1－8	$LiCoO_2$	Li_3PO_4	Co:Li:P=100:3:1	－	－	P点在	900	4.35	9.1	15
比較例1－9	$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	Li_2CO_3 $(NH_4)_2HPO_4$	Co:Li:P=98:1:1	均一	有り	P均一	300	4.35	8.6	35

評価結果から分かるように、マグネシウム（Ｍｇ）が均一で粒子内部から表面に向かって濃度分布があり、かつ表面を硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）等が点在するように被覆した正極活物質を用いた実施例では、初期容量とともに高い容量維持率を実現することができた。

【０１５４】

これに対して、被覆材の無い比較例１－１～比較例１－３では、電池の充電電圧が高くなるほど、顕著に容量維持率が低下してしまった。また、粒子内部のマグネシウム（Ｍｇ）が不均一である比較例１－４～比較例１－６の場合には、濃度分布があったとしても、高い容量維持率を維持することができなかった。さらに、上述したような金属元素Ｍが無い場合には、表面に硫黄（Ｓ）、リン（Ｐ）等が点在していても、容量維持率が非常に低くなってしまった。

【０１５５】

＜実施例２＞

実施例２では、融点の異なる被覆材を用いた場合の電池特性を確認する。

【０１５６】

＜実施例２－１＞

リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着させる被着材料を、レーザ散乱法により測定した平均粒子径が１０μｍであり、融点が１９０℃のリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）のみとした以外は、実施例１－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例１－１と同様に満充電圧を４．３５Ｖとして電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は８５％となった。

【０１５７】

＜実施例２－２＞

リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着させる被着材料を、レーザ散乱法により測定した平均粒子径が１０μｍであり、融点が５１３℃の硫酸アンモニウム（$(NH_4)_2HSO_4$）とした以外は、実施例２－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は８７％となった。

【０１５８】

＜実施例２－３＞

リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着させる被着材料を、レーザ散乱法により測定した平均粒子径が３０μｍであり、融点が１９０℃のリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）とした以外は、実施例２－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は８０％となった。

【０１５９】

＜実施例２－４＞

被覆材の被覆処理を行うリチウム・コバルト複合酸化物の構成を$LiNi_{0.79}Co_{0.19}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$とした以外は、実施例２－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が１０．９Ｗｈ、容量維持率は８１％となった。

【０１６０】

＜実施例２－５＞

被覆材の被覆処理を行うリチウム・コバルト複合酸化物の構成を$LiNi_{0.49}Co_{0.19}Mn_{0.29}Al_{0.02}Mg_{0.01}O_2$とした以外は、実施例２－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．５Ｗｈ、容量維持率は８０％となった。

【０１６１】

＜実施例２－６＞

リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着さ

せる被着材料を、レーザ散乱法により測定した平均粒子径が１０μｍであり、融点が４３℃のリン酸（H_3PO_4）とした以外は、実施例２－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は５３％となった。

【０１６２】

＜実施例２－７＞

リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着させる被着材料を、レーザ散乱法により測定した平均粒子径が１０μｍであり、融点が４８０℃の硫酸第二鉄（$Fe_2(SO_4)_3$）とした以外は、実施例２－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が８．９Ｗｈ、容量維持率は８０％となった。

【０１６３】

＜実施例２－８＞

リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着させる被着材料を、レーザ散乱法により測定した平均粒子径が１００μｍであり、融点が１９０℃のリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）とした以外は、実施例２－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．１Ｗｈ、容量維持率は５８％となった。

【０１６４】

＜実施例２－９＞

リチウム・コバルト複合酸化物（$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$）に対して被着させる被着材料を、レーザ散乱法により測定した平均粒子径が１０μｍであり、融点が８３７℃のリン酸リチウム（Li_3PO_4）とした以外は、実施例２－１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。電池の評価を行ったところ、初回容量が９．０Ｗｈ、容量維持率は６０％となった。

【０１６５】

以下の表２に、評価の結果を示す。なお、表２では、比較のために比較例１－１の結果を併せて示す。

【０１６６】

【0167】

【表2】

	複合酸化物粒子	被覆材			添加量	焼成温度[℃]	電圧[V]	初回容量[Wh]	容量維持率[%]
		材料	平均粒子径[μm]	融点[℃]					
実施例2－1	$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	$(NH_4)_2HPO_4$	10	190	Co:P＝99:1	900	4.35	9.1	85
実施例2－2		$(NH_4)_2HSO_4$	10	513	Co:S＝99:1			9.1	87
実施例2－3		$(NH_4)_2HPO_4$	30	190	Co:P＝99:1			9.1	80
実施例2－4	$LiNi_{0.79}Co_{0.19}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	$(NH_4)_2HPO_4$	10	190	Ni＋Co:P＝99:1			10.9	81
実施例2－5	$LiNi_{0.49}Co_{0.19}Mn_{0.29}Al_{0.02}Mg_{0.01}O_2$	$(NH_4)_2HPO_4$	10	190	Ni＋Co＋Mn:P＝99:1			9.5	80
実施例2－6	$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	H_3PO_4	10	43	Co:P＝99:1			9.1	53
実施例2－7		$Fe_2(SO_4)_3$	10	480	Co:S＝99:1			8.9	80
実施例2－8		$(NH_4)_2HPO_4$	100	190	Co:P＝99:1			9.1	58
実施例2－9		$(NH_4)_2HPO_4$	10	837	Co:P＝99:1			9.0	60
比較例1－1	$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$	－	－	－	－	900	4.35	9.2	31

評価結果から分かるように、実施例２－１～実施例２－５では、リン、およびフッ素を含む化合物または化合物の熱分解物の融点が８０℃から６００℃の範囲にある。このため、９００℃で焼成した際に、リン、およびフッ素を含む化合物または化合物の熱分解物が液状となることで、複合酸化物粒子の表面を硫黄、リン、およびフッ素の化合物が均一に覆うことが可能となり、容量維持率の高い正極活物質を得たと考えられる。また、分解物のアンモニウムが気化することで活物質内に残らず、初期容量も高いままを維持した。

【０１６８】

また、実施例２－４、実施例２－５では、正極活物質の中心材である複合酸化物粒子としてリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物、または、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物を用いた場合においても、金属元素Ｍの濃度が高くなる濃度勾配を有する活物質を得ることができ、容量維持率の高い正極活物質を得た。

【０１６９】

また、実施例２－６では、被覆のメカノケミカル処理中にリン酸が溶解したため、容量維持率は向上したものの実施例２－１～実施例２－５程良好な被覆を達成することができず、被覆材を用いることによる容量維持率の向上が小さくなった。これは、メカノケミカル処理によって生じる処理温度よりもリン酸の融点が低いためである。実施例２－７では、融点は７０℃から６００℃の範囲にあり良好な被覆を得られたものの、分解物として鉄化合物が正極表面に残ってしまった。このため、充放電に寄与しない不純物の存在により、初期放電容量がやや減少した。

【０１７０】

実施例２－８では、被覆材の平均粒子径が大きすぎるために複合酸化物粒子と充分に混合されなかった。このため、容量維持率は向上したものの実施例２－１～実施例２－５程良好な被覆を達成することができず、被覆材を用いることによる容量維持率の向上が小さくなった。これは、混合状態が不十分であるために被覆が良好な部分と不良な部分に分かれたためである。実施例２－９では、容量維持率は向上したものの実施例２－１～実施例２－５程大きい向上とはならなかった。これは、被覆材の融点が６００℃より高い８３７℃と焼成温度に近く、被覆材が溶解して良好な被覆を形成する前に、局所的に被覆材との反応が進行し始め良好な被覆を得ることができなかったためである。

【０１７１】

この発明の正極活物質を用いることにより、高容量で充放電サイクルに優れた非水電解質電池を得ることができる。

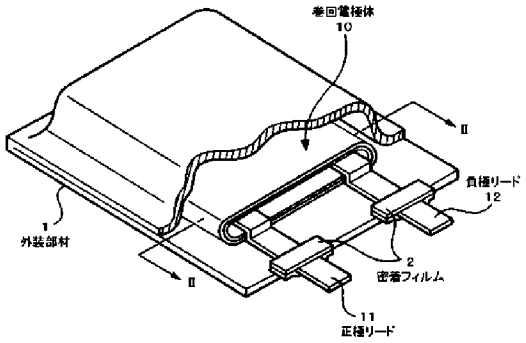
【符号の説明】

【０１７２】

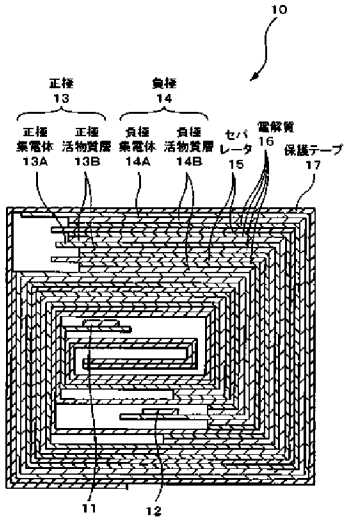
１・・・外装部材
２・・・密着フィルム
１０、３０、５３・・・巻回電極体
１１、３５・・・正極リード
１２、３６・・・負極リード
１３、３１・・・正極
１３Ａ、３１Ａ・・・正極集電体
１３Ｂ、３１Ｂ・・・正極活物質層
１４、３２・・・負極
１４Ａ、３２Ａ・・・負極集電体
１４Ｂ、３２Ｂ・・・負極活物質層
１５、３３・・・セパレータ
１６・・・電解質
１７・・・保護テープ
２１・・・電池缶
２２、２３・・・絶縁板
２４・・・電池蓋

２５・・・安全弁機構
２５Ａ・・・ディスク板
２６・・・熱感抵抗素子
２７・・・ガスケット
３４・・・センターピン

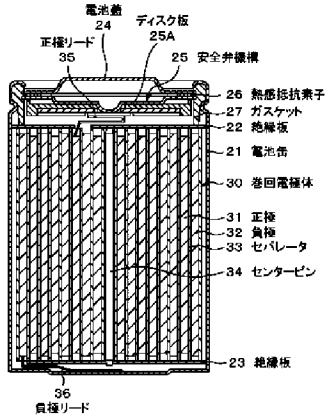
【図１】



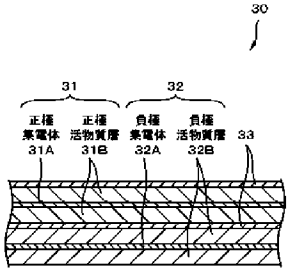
【図２】



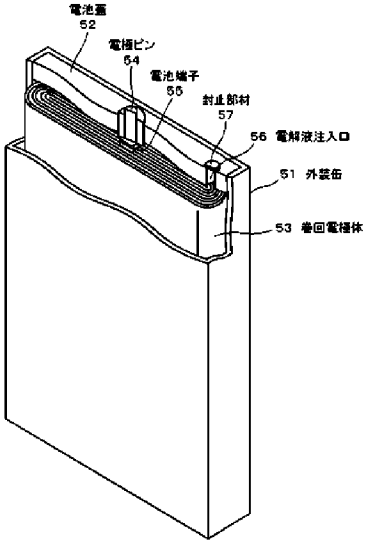
【図３】


電池蓋
24
ディスク板
25A
正極リード
35
25 安全弁機構
26 熱感抵抗素子
27 ガスケット
22 絶縁板
21 電池缶
30 巻回電極体
31 正極
32 負極
33 セパレータ
34 センターピン
23 絶縁板
36
負極リード

【図４】


30
31
32
正極
集電体
31A
正極
活物質層
31B
負極
集電体
32A
負極
活物質層
32B
33

【図５】


電池蓋
52
電極ピン
54
電池端子
55
封止部材
57
56 電解液注入口
51 外装缶
53 巻回電極体

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C01G 53/00	***(2006.01)***	C01G 51/00	A	
		C01G 53/00	A	

(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
(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
(72)発明者 李 国華
東京都港区港南１丁目７番１号 ソニー株式会社内

Ｆターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AA07 AB01 AB04 AB06 AC06 AD04 AE05
5H050 AA07 AA08 AA10 AA19 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CB02
CB07 CB08 CB11 EA10 EA24 FA17 FA18 GA02 GA10 GA22
HA05 HA14

Espacenet

Family list: JP2011210694 (A) — 2011-10-20

1 application(s) for: JP2011210694 (A)

1. NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY					
Inventor: TAKIJIRI MANABU TAKEUCHI MASANOBU	**Applicant:** SANYO ELECTRIC CO	**CPC:** Y02E60/10	**IPC:** C01G53/00 H01M10/052 H01M4/36 (+2)	**Publication info:** JP2011210694 (A) 2011-10-20 Global Dossier	**Priority date:** 2010-03-12

Espacenet

Bibliographic data: JP2011210694 (A) — 2011-10-20

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Inventor(s): TAKIJIRI MANABU; TAKEUCHI MASANOBU ± (TAKIJIRI MANABU, ; TAKEUCHI MASANOBU)

Applicant(s): SANYO ELECTRIC CO ± (SANYO ELECTRIC CO LTD)

Classification: - international: ***C01G53/00; H01M10/052; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525***
- cooperative: Y02E60/10 (EP)

Application number: JP20100175854 20100805 Global Dossier

Priority number (s): JP20100055975 20100312 ; JP20100175854 20100805

Abstract of JP2011210694 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve lithium containing transition metal complex oxide used for a positive electrode active material of a nonaqueous electrolyte secondary battery, and improve output characteristics in a low temperature region.SOLUTION: The nonaqueous electrolyte secondary battery includes: a positive electrode 11 to contain the positive electrode active material; a negative electrode 12 to contain a negative electrode active material; and a nonaqueous electrolytic solution 14 in which a solute is dissolved into a nonaqueous solvent. This uses an object in which on a surface of the positive electrode active material composed of the lithium containing transition metal complex oxide expressed by a general formula LiMeO(in formula, Me is transition metal to contain element of one kind or more selected among Co, Ni, Mn, and a, and b satisfies condition of 0.9≤a/b≤1.2), a strong dielectric is used of which the relative permittivity is 500 or more is sintered.

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Published Patent Application (A)

(11) Patent Application Publication No. 2011-210694 (P2011-210694A)

(43) Date of Publication: October 20, 2011

(51) Int. Cl.		FI			Theme Code (reference)
H01M 4/525	***(2010.01)***	H01M	4/52	102	4G048
H01M 4/505	***(2010.01)***	H01M	4/50	102	5H029
H01M 4/36	***(2006.01)***	H01M	4/36	A	5H050
H01M 10/052	***(2010.01)***	H01M	10/00	102	
C01G 53/00	***(2006.01)***	C01G	53/00	A	

Request for Examination: Not made

Number of Claims: 6 OL (12 pages in total)

Continued on the last page

(21) Application Number: 2010-175854 (P2010-175854)

(22) Date of Filing: August 5, 2010

(31) Priority Number: 2010-55975 (P2010-55975)

(32) Priority Date: March 12, 2010

(33) Priority Country: Japan (JP)

(71) Applicant: 000001889
SANYO Electric Co., Ltd.
2-5-5 Keihan Hondori, Moriguchi-shi, Osaka

(74) Representative: 100087572
Patent attorney, Katsuaki MATSUKAWA

(72) Inventor: Manabu TAKIJIRI
c/o SANYO Electric Co., Ltd.
2-5-5 Keihan Hondori, Moriguchi-shi, Osaka

(72) Inventor: Masanobu TAKEUCHI
c/o SANYO Electric Co., Ltd.
2-5-5 Keihan Hondori, Moriguchi-shi, Osaka

AMPEREX Ex. 1002
Page 421

F Term (reference) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD01

Continued on the last page

(54) [Title of the Invention] NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57) [Abstract]

[Object] To improve a lithium-containing transition metal composite oxide used as a positive electrode active material of a nonaqueous electrolyte secondary battery, and improve output characteristics in a low-temperature region.

[Solving Means] A ferroelectric having a relative permittivity of 500 or more which is sintered on a surface of a positive electrode active material composed of a lithium-containing transition metal composite oxide represented by a general formula $Li_aMe_bO_2$ (in the formula, Me is a transition metal containing one or more kinds of elements selected from Co, Ni, and Mn, and a and b satisfy a condition of $0.9 \leq a/b \leq 1.2$) is used in a nonaqueous electrolyte secondary battery which includes a positive electrode 11 containing the positive electrode active material, a negative electrode 12 containing a negative electrode active material, and a nonaqueous electrolyte solution 14 having a solute dissolved in a nonaqueous solvent.

[Selected Drawing] FIG. 1

AMPEREX Ex. 1002
Page 422

[Scope of Claims]

[Claim 1]

A nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material, and a nonaqueous electrolyte solution having a solute dissolved in a nonaqueous solvent, the nonaqueous electrolyte secondary battery being characterized by using a ferroelectric having a relative permittivity of 500 or more which is sintered on a surface of the positive electrode active material composed of a lithium-containing transition metal composite oxide represented by a general formula $Li_aMe_bO_2$ (in the formula, Me is a transition metal containing one or more kinds of elements selected from Co, Ni, and Mn, and a and b satisfy a condition of $0.9 \leq a/b \leq 1.2$).

[Claim 2]

The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1, characterized in that the ferroelectric is $BaTiO_3$.

[Claim 3]

The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1 or 2, characterized in that the ferroelectric has a particle size of 100 nm or more and 5 μm or less.

[Claim 4]

The nonaqueous electrolyte secondary battery according to any one of claims 1 to 3, characterized in that an addition amount of the ferroelectric is 0.1 mol% or more and 5 mol% or less with respect to 1 mol of the positive electrode active material.

[Claim 5]

The nonaqueous electrolyte secondary battery according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the lithium-containing transition metal composite oxide is represented by a general formula $Li_a(Ni_cCo_dMn_e)O_2$ (in the formula, a, c, d, and e satisfy conditions of $0.9 \leq a/(c+d+e) \leq 1.2$, $0.8 \leq c/e \leq 3.0$, $0.2 \leq d \leq 0.4$, and $0.15 \leq e \leq 0.5$) and that $BaTiO_3$ that is the ferroelectric is sintered in a range of 400 °C to 750 °C on a surface of the lithium-containing transition metal composite oxide.

[Claim 6]

AMPEREX Ex. 1002
Page 423

The nonaqueous electrolyte secondary battery according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the ferroelectric is $BaTiO_3$ and that a peak intensity ratio I_A/I_B of a maximum peak intensity I_A appearing at 2θ being in a range of 28.5° to 29.0° to a maximum peak intensity I_B appearing at 2θ being in a range of 31.3° to 32.8° as a result of measuring the positive electrode active material having the ferroelectric sintered thereon by an X-ray diffraction 2θ method using a Cu-Kα line as an X-ray source satisfies $0.7 \leq I_A/I_B \leq 2.8$.

[Detailed Description of the Invention]

[Technical Field]

[0001]

The present invention relates to a nonaqueous electrolyte secondary battery which includes a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material, and a nonaqueous electrolyte solution having a solute dissolved in a nonaqueous solvent. In particular, in a nonaqueous electrolyte secondary battery using a lithium-containing transition metal composite oxide as a positive electrode active material, the present invention is characterized by improving the lithium-containing transition metal composite oxide and improving output characteristics in a low-temperature region.

[Background Art]

[0002]

In recent years, reductions in size and weight of mobile devices such as a cellular phone, a notebook-size personal computer, and a PDA have been significantly advanced, and power consumption has been increased with increases in functionality. Nonaqueous electrolyte secondary batteries used as power supplies of the devices have also been increasingly required to have lighter weight and higher capacity.

[0003]

In addition, mobile devices have recently been used in various fields and also in various environments, which require stable battery characteristics in a wide temperature range.

[0004]

AMPEREX Ex. 1002
Page 424

In the above-described nonaqueous electrolyte secondary battery, a lithium-containing transition metal composite oxide is commonly used as a positive electrode active material of its positive electrode.

[0005]

However, in the nonaqueous electrolyte secondary battery using the lithium-containing transition metal composite oxide as the positive electrode active material, lithium ion intercalation performance of the positive electrode active material composed of the lithium-containing transition metal composite oxide is not necessarily sufficient, and there has been a problem of lowered output characteristics particularly at low temperatures.

[0006]

As described in Patent Document 1, it is conventionally proposed to make an electrode mixture layer in a positive electrode or a negative electrode contain a ferroelectric inorganic compound having a relative permittivity of 12 or more so that the inorganic compound increases the dissociation degree of a lithium salt that is a solute in the electrode mixture layer or in the nonaqueous electrolyte solution near the electrode and improves ion conductivity in the electrode mixture layer.

[0007]

However, even in the case where the electrode mixture layer is thus made to contain a ferroelectric inorganic compound having a relative permittivity of 12 or more, it has not yet become possible to sufficiently improve output characteristics of the nonaqueous electrolyte secondary battery at low temperatures.

[0008]

In Patent Document 2, a positive electrode active material having TiO_2, a titanium-containing oxide, sintered on a surface of a positive electrode active material composed of a lithium-containing cobalt-nickel-manganese composite oxide is proposed to improve charge-discharge characteristics over a wide range of state of charge, particularly charge characteristics at a high state of charge.

[0009]

However, even in the case where TiO_2, a titanium-containing oxide, is thus sintered on the surface of the positive electrode active material composed of the lithium-containing cobalt-nickel-manganese composite oxide, it has not become

AMPEREX Ex. 1002
Page 425

possible to sufficiently improve output characteristics of the nonaqueous electrolyte secondary battery at low temperatures.

[Prior Art Documents]

[Patent Documents]

[0010]

[Patent Document 1] Japanese Published Patent Application No. 2001-283861

[Patent Document 2] Japanese Published Patent Application No. 2009-224307

[Disclosure of the Invention]

[Problems to be Solved by the Invention]

[0011]

An object of the present invention is to improve a lithium-containing transition metal composite oxide used as a positive electrode active material in a nonaqueous electrolyte secondary battery which includes a positive electrode containing the positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material, and a nonaqueous electrolyte solution having a solute dissolved in a nonaqueous solvent, and to improve output characteristics in a low-temperature region.

[Means for Solving the Problems]

[0012]

To solve the above-described problems, the present invention uses a ferroelectric having a relative permittivity of 500 or more which is sintered on a surface of a positive electrode active material composed of a lithium-containing transition metal composite oxide represented by a general formula $Li_aMe_bO_2$ (in the formula, Me is a transition metal containing one or more kinds of elements selected from Co, Ni, and Mn, and a and b satisfy a condition of $0.9 \leq a/b \leq 1.2$) in a nonaqueous electrolyte secondary battery which includes a positive electrode containing the positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material, and a nonaqueous electrolyte solution having a solute dissolved in a nonaqueous solvent.

[0013]

When the ferroelectric having a relative permittivity of 500 or more is sintered on the surface of the positive electrode active material composed of the above-described lithium-containing transition metal composite oxide as in the present invention, a surface which is of the ferroelectric sintered on the surface of the positive electrode

active material and which is in contact with the nonaqueous electrolyte solution is positively charged and an interface thereof with the positive electrode active material is negatively charged owing to a potential difference between the positive electrode and the negative electrode. Accordingly, lithium ions receive a repulsive force in the nonaqueous electrolyte solution in contact with the ferroelectric and an attractive force in the positive electrode active material. Thus, an interface reaction is smoothly advanced even in a low-temperature environment. Note that in order that the surface which is of the ferroelectric sintered on the surface of the positive electrode active material and which is in contact with the nonaqueous electrolyte solution can be positively charged and the interface thereof with the positive electrode active material can be negatively charged properly as described above and thus the interface reaction can be more smoothly advanced, it is desirable that there be a large difference in relative permittivity between the above-described positive electrode active material and the ferroelectric, and it is thus more preferable to use a ferroelectric having a relative permittivity of 1000 or more as the above-described ferroelectric.

[0014]

Examples of the above-described ferroelectric having a relative permittivity of 500 or more include $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $Cd_2Nb_2O_7$, $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$, $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$, and the like. Among these ferroelectrics, it is particularly desirable to use $BaTiO_3$ in terms of oxidation resistance in the nonaqueous electrolyte solution and high relative permittivity.

[0015]

In the case where $BaTiO_3$ is used as the ferroelectric, one or a plurality of kinds of alkaline earth metal elements such as Ca and Sr and rare earth metal elements such as Y, Nd, Sm, and Dy may be added to $BaTiO_3$. In obtaining high relative permittivity, it is preferable that the molar ratio of Ba to Ti in $BaTiO_3$ be approximately 1.

[0016]

When the particle size of the above-described ferroelectric becomes larger than 1/5 of the particle size of the positive electrode active material composed of the above-described lithium-containing transition metal oxide, the existing state of the ferroelectric sintered on the surface of the positive electrode active material composed of the lithium-containing transition metal oxide becomes a sparse state, and the

AMPEREX Ex. 1002
Page 427

above-described operation and effect cannot be sufficiently obtained. On the other hand, when the particle size of the ferroelectric becomes small, the relative permittivity thereof is lowered. Therefore, it is preferable to use a ferroelectric having a particle size of 100 nm or more and 5 μm or less, more preferably 110 nm or more and 1 μm or less.

[0017]

If the amount of the ferroelectric sintered on the above-described lithium-containing transition metal composite oxide is small in the above-described positive electrode active material, the above-described operation and effect of the ferroelectric cannot be sufficiently obtained. On the other hand, if the amount of the ferroelectric is too large, the electron conductivity of the positive electrode is lowered because the ferroelectric is a non-conductive substance. Therefore, it is preferable that the amount of the ferroelectric be 0.1 mol% or more and 5 mol% or less with respect to 1 mol of the positive electrode active material composed of the lithium-containing transition metal oxide.

[0018]

The positive electrode active material composed of the lithium-containing transition metal composite oxide represented by the above-described general formula may contain at least one kind selected from the group consisting of aluminum (Al), titanium (Ti), chromium (Cr), vanadium (V), iron (Fe), copper (Cr), zinc (Zn), niobium (Nb), molybdenum (Mo), zirconium (Zr), tin (Sn), tungsten (W), sodium (Na), potassium (K), and magnesium (Mg).

[0019]

In sintering the ferroelectric composed of $BaTiO_3$ on the surface of the positive electrode active material composed of the above-described lithium-containing transition metal composite oxide, if the sintering temperature is too high, a by-product is produced by a reaction between $BaTiO_3$ and Li or the transition metal in the positive electrode active material. As a result, the dielectric property of $BaTiO_3$ is lowered, and the by-product inhibits Li insertion/extraction reactions. Thus, the above-described operation and effect cannot be obtained. On the other hand, if the sintering temperature is low, $BaTiO_3$ is not sufficiently sintered on the surface of the positive

AMPEREX Ex. 1002
Page 428

electrode active material and is easily separated from the surface of the positive electrode active material. Thus, the above-described operation and effect cannot be obtained.

[0020]

It is therefore necessary to properly set the temperature for sintering $BaTiO_3$ on the surface of the positive electrode active material, and it is preferable to perform sintering in a temperature range where a peak intensity ratio I_A/I_B of a maximum peak intensity I_A appearing at 2θ being in a range of 28.5° to 29.0° to a maximum peak intensity I_B appearing at 2θ being in a range of 31.3° to 32.8° as a result of measuring the positive electrode active material having $BaTiO_3$ thus sintered thereon by an X-ray diffraction 2θ method using a Cu-Kα line as an X-ray source satisfies $0.7 \leq I_A/I_B \leq 2.8$. The maximum peak appearing at 2θ being in the range of 28.5° to 29.0° when measured by the above-described X-ray diffraction 2θ method is attributable to the by-product produced by the reaction between $BaTiO_3$ and the positive electrode active material, while the maximum peak appearing at 2θ being in the range of 31.3° to 32.8° is attributable to $BaTiO_3$. Note that the composition and structure of the above-described by-product are not clear but can be considered to be a composite oxide of Li or the transition metal contained in the positive electrode active material and Ba and Ti contained in $BaTiO_3$.

[0021]

In the case where the above-described peak intensity ratio I_A/I_B is less than 0.7, $BaTiO_3$ is not sufficiently sintered on the surface of the positive electrode active material and is easily separated from the surface of the positive electrode active material. Thus, the above-described operation and effect cannot be obtained. On the other hand, in the case where the above-described peak intensity ratio I_A/I_B exceeds 2.8, the above-described by-product having no dielectric property is increased on the surface of the lithium-containing transition metal composite oxide that is the positive electrode active material. Thus, the dielectric property of $BaTiO_3$ is lowered, and a unique effect obtained by sintering $BaTiO_3$ on the surface of the positive electrode active material is inhibited. It is therefore preferable to perform sintering in the temperature range where the peak intensity ratio I_A/I_B satisfies $0.7 \leq I_A/I_B \leq 2.8$ as described above.

AMPEREX Ex. 1002
Page 429

[0022]

In the case where the ferroelectric composed of $BaTiO_3$ is thus sintered on the surface of the positive electrode active material composed of the lithium-containing transition metal composite oxide, it is preferable to use a substance represented by a general formula $Li_a(Ni_cCo_dMn_e)O_2$ (in the formula, a, c, d, and e satisfy conditions of $0.9 \leq a/(c+d+e) \leq 1.2$, $0.8 \leq c/e \leq 3.0$, $0.2 \leq d \leq 0.4$, and $0.15 \leq e \leq 0.5$) as the above-described lithium-containing transition metal composite oxide. In particular, in the case of $0.15 \leq e$, diffusion of Ba and Ti into the lithium-containing transition metal oxide is suppressed, and $BaTiO_3$ is firmly sintered on the surface of the positive electrode active material. As a result, it can be considered that the above-described effect is further enhanced. Note that in the case of $e > 0.5$, it is difficult to obtain a substance having a uniform composition.

[0023]

The negative electrode active material used in the negative electrode of the nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention is not particularly limited as long as it can absorb and release lithium reversibly, and for example, a carbon material, a metal or alloy material capable of alloying with lithium, a metal oxide, or the like can be used. Note that from the viewpoint of material cost, a carbon material is preferably used as the negative electrode active material. For example, natural graphite, artificial graphite, mesophase pitch-based carbon fibers (MCF), meso-carbon microbeads (MCMB), cokes, hard carbon, fullerene, carbon nanotubes, or the like can be used. In particular, a carbon material composed of a graphite material coated with low-crystallinity carbon is preferably used as the negative electrode active material from the viewpoint of improving high-rate charge-discharge characteristics.

[0024]

A known nonaqueous solvent which is commonly used in conventional nonaqueous electrolyte secondary batteries can be used as the nonaqueous solvent used in the nonaqueous electrolyte solution of the nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention. For example, a cyclic carbonate such as ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, or vinylene carbonate or a linear carbonate such as dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, or diethyl carbonate can be used.

AMPEREX Ex. 1002
Page 430

In particular, a mixed solvent of a cyclic carbonate and a linear carbonate is preferably used as a nonaqueous solvent having low viscosity, low melting point, and high lithium ion conductivity, and the volume ratio of the cyclic carbonate to the linear carbonate in the mixed solvent is preferably in a range of 2:8 to 5:5.

[0025]

An ionic liquid can also be used as the nonaqueous solvent of the nonaqueous electrolyte solution. In this case, a cationic species and an anionic species are not particularly limited, but a combination of pyridinium cation, imidazolium cation, or quaternary ammonium cation as a cation and fluorine-containing imide-based anion as an anion is particularly preferable from the viewpoint of low viscosity, electrochemical stability, and hydrophobicity.

[0026]

A known lithium salt which is commonly used in conventional nonaqueous electrolyte secondary batteries can be used as the solute used in the above-described nonaqueous electrolyte solution. As such a lithium salt, a lithium salt containing one or more kinds of elements of P, B, F, O, S, N, and Cl can be used. Specifically, a lithium salt such as $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiAsF_6$, or $LiClO_4$ and a mixture thereof can be used. In particular, $LiPF_6$ is preferably used to enhance the high-rate charge-discharge characteristics and durability of the nonaqueous electrolyte secondary battery.

[0027]

A separator interposed between the above-described positive electrode and negative electrode of the nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention is not particularly limited as long as it can prevent a short-circuit resulting from contact between the positive electrode and the negative electrode and it can obtain lithium ion conductivity when being impregnated with the nonaqueous electrolyte solution. For example, a separator made of polypropylene or polyethylene, a polypropylene-polyethylene multi-layered separator, or the like can be used.

[Effect of the Invention]

[0028]

The nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention uses the

AMPEREX Ex. 1002
Page 431

ferroelectric having a relative permittivity of 500 or more which is sintered on the surface of the positive electrode active material composed of the lithium-containing transition metal composite oxide represented by the general formula $Li_aMe_bO_2$ (in the formula, Me is a transition metal containing one or more kinds of elements selected from Co, Ni, and Mn, and a and b satisfy a condition of $0.9 \leq a/b \leq 1.2$). Therefore, the surface which is of the ferroelectric sintered on the surface of the positive electrode active material and which is in contact with the nonaqueous electrolyte solution is positively charged and the interface thereof with the positive electrode active material is negatively charged, and lithium ions are smoothly taken into and out of the positive electrode active material even in a low-temperature environment.

[0029]

As a result, the nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention can obtain sufficient output characteristics even in a low-temperature region.

[Brief Description of the Drawings]

[0030]

[FIG. 1] A diagram showing a state of a positive electrode active material prepared in Example 1 of the present invention, which was observed with a SEM.

[FIG. 2] A schematic illustrative drawing of a three-electrode test cell which uses, as a working electrode, a positive electrode fabricated in examples of the present invention and comparative examples.

[FIG. 3] A graph showing a relationship between a peak intensity ratio I_A/I_B of a maximum peak intensity I_A appearing at 2θ being in a range of 28.5° to 29.0° to a maximum peak intensity I_B appearing at 2θ being in a range of 31.3° to 32.8° in a positive electrode active material used in three-electrode test cells of Examples 1 to 4 of the present invention and low-temperature (–30 °C) output characteristics of each three-electrode test cell.

[Examples]

[0031]

Examples of the nonaqueous electrolyte secondary battery according to the present invention will be given and specifically described below, and comparative examples will also be given to demonstrate that the examples of the nonaqueous

AMPEREX Ex. 1002
Page 432

electrolyte secondary battery exhibit improved output characteristics under a low-temperature condition. Note that the nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention is not limited to the following examples and can be implemented with appropriate modifications unless they alter the spirit thereof.

[0032]

(Example 1)

In Example 1, in preparing the positive electrode active material, Li_2CO_3 was mixed with $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$ obtained by a coprecipitation method at a predetermined ratio, and these were sintered at approximately 900 °C in the air to obtain positive electrode active material particles containing three elements of nickel, cobalt, and manganese as main components as shown in the following compositional formula and composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ having a layered structure. Note that primary particles of the thus obtained positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ had a volume average particle size of approximately 1 μm, and secondary particles thereof had a volume average particle size of approximately 6 μm. The volume average particle sizes (D_{50}) were measured by a wet laser method using a laser diffraction particle size distribution analyzer (SALD-2000 produced by Shimadzu Corporation).

[0033]

Then, 0.01 mol of ferroelectric $BaTiO_3$ particles having an average particle size of 150 nm and a relative permittivity of 1500 were added to 1 mol of the above-described positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, and these were mixed using Mechanofusion (product name) produced by Hosokawa Micron to uniformly disperse the above-described $BaTiO_3$ particles over surfaces of the positive electrode active material particles. After that, this was sintered at 700 °C in the air to obtain a positive electrode active material having the $BaTiO_3$ particles sintered on the surfaces of the positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$.

[0034]

An X-ray diffraction pattern of the lithium-containing transition metal composite oxide having $BaTiO_3$ sintered as described above was measured by an X-ray

AMPEREX Ex. 1002
Page 433

diffraction 2θ method using an X-ray diffractometer using a Cu-Kα line as an X-ray source (RINT2000 produced by Rigaku Corporation). As a result, a peak attributable to a by-product of $BaTiO_3$ and the above-described lithium-containing transition metal composite oxide was observed at 2θ of 28.8°, and a peak attributable to $BaTiO_3$ was observed at 2θ of 31.5°. Then, a peak intensity ratio I_A/I_B of a maximum peak intensity I_A at 2θ of 28.8° to a maximum peak intensity I_B at 2θ of 31.5° was obtained. As a result, the peak intensity ratio I_A/I_B was 0.73.

[0035]

The positive electrode active material having $BaTiO_3$ particles sintered as described above was observed with a scanning electron microscope (SEM). The result is shown in FIG. 1. Note that bright parts in the diagram are $BaTiO_3$ particles, which were observed to be sintered on the surfaces of the above-described positive electrode active material particles.

[0036]

Next, the above-described positive electrode active material, vapor-grown carbon fibers (VGCF) that are a conductive agent, and an *N*-methyl-2-pyrrolidone solution in which polyvinylidene fluoride that is a binder agent was dissolved were prepared such that the mass ratio of the positive electrode active material to the conductive agent and the binder agent became 92:5:3, and these were kneaded to prepare a positive electrode mixture slurry. This slurry was applied onto a positive electrode current collector composed of an aluminum foil and then dried, which was then pressure-rolled with a pressure roller. An aluminum current collector tab was attached thereto. Thus, a positive electrode was prepared.

[0037]

Then, as illustrated in FIG. 2, a three-electrode test cell was prepared using the positive electrode prepared as described above as a working electrode 11, using metallic lithium for both a counter electrode 12, serving as the negative electrode, and a reference electrode 13, and using, as a nonaqueous electrolyte solution 14, a solution prepared by dissolving $LiPF_6$ at a concentration of 1 mol/l into a mixed solvent of ethylene carbonate, methyl ethyl carbonate, and dimethyl carbonate mixed in a volume ratio of 3:3:4 and further dissolving 1 mass% of vinylene carbonate therein.

AMPEREX Ex. 1002
Page 434

[0038]

(Example 2)

In Example 2, in preparing the positive electrode active material, positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ were mixed with ferroelectric $BaTiO_3$ particles in a similar manner to Example 1 to uniformly disperse the $BaTiO_3$ particles over surfaces of the positive electrode active material particles. After that, the sintering temperature was changed to 400 °C, and a positive electrode active material having the $BaTiO_3$ particles sintered on the surfaces of the positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ was obtained.

[0039]

An X-ray diffraction pattern of the thus obtained positive electrode active material was also measured in a similar manner to Example 1. As a result, a peak intensity ratio I_A/I_B of a maximum peak intensity I_A at 2θ of 28.8° to a maximum peak intensity I_B at 2θ of 31.5° was 0.11.

[0040]

Then, a three-electrode test cell of Example 2 was prepared in a similar manner to Example 1 except for using the above-described positive electrode active material.

[0041]

(Example 3)

In Example 3, in preparing the positive electrode active material, positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ were mixed with ferroelectric $BaTiO_3$ particles in a similar manner to Example 1 to uniformly disperse the $BaTiO_3$ particles over surfaces of the positive electrode active material particles. After that, in the sintering temperature was changed to 600 °C, and a positive electrode active material having the $BaTiO_3$ particles sintered on the surfaces of the positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ was obtained.

[0042]

An X-ray diffraction pattern of the thus obtained positive electrode active material was also measured in a similar manner to Example 1. As a result, a peak intensity ratio I_A/I_B of a maximum peak intensity I_A at 2θ of 28.8° to a maximum peak intensity I_B at 2θ of 31.5° was 0.60.

AMPEREX Ex. 1002
Page 435

[0043]

Then, a three-electrode test cell of Example 3 was prepared in a similar manner to Example 1 except for using the above-described positive electrode active material.

[0044]

(Example 4)

In Example 4, positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ were mixed with ferroelectric $BaTiO_3$ particles in a similar manner to Example 1 to uniformly disperse the $BaTiO_3$ particles over surfaces of the positive electrode active material particles. After that, the sintering temperature was changed to 750 °C, and a positive electrode active material having the $BaTiO_3$ particles sintered on the surfaces of the positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ was obtained.

[0045]

An X-ray diffraction pattern of the thus obtained positive electrode active material was also measured in a similar manner to Example 1. As a result, a peak intensity ratio I_A/I_B of a maximum peak intensity I_A at 2θ of 28.8° to a maximum peak intensity I_B at 2θ of 31.5° was 1.60.

[0046]

Then, a three-electrode test cell of Example 4 was prepared in a similar manner to Example 1 except for using the above-described positive electrode active material.

[0047]

(Comparative Example 1)

In Comparative Example 1, unlike in Example 1, the above-described $BaTiO_3$ particles were not added to the above-described positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ in preparation of the positive electrode active material, and the positive electrode active material particles were used as the positive electrode active material as they were. Then, a three-electrode test cell of Comparative Example 1 was prepared in a similar manner to Example 1 except for using this positive electrode active material.

[0048]

(Comparative Example 2)

AMPEREX Ex. 1002
Page 436

In Comparative Example 2, 0.01 mol of the above-described $BaTiO_3$ particles were added to 1 mol of the above-described positive electrode active material particles composed of $Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, and these were mixed using Mechanofusion (product name) described above to uniformly disperse the above-described $BaTiO_3$ particles over surfaces of the positive electrode active material particles, but unlike in preparation of the positive electrode active material in Example 1, this was not sintered. Then, a three-electrode test cell of Comparative Example 2 was prepared in a similar manner to Example 1 except for using the thus prepared positive electrode active material.

[0049]

Next, under a temperature condition of 25 °C, each of the three-electrode test cells of Examples to 4 and Comparative Examples 1 and 2 which were prepared as described above was subjected to constant current charging to 4.3V (vs. Li/Li^+) at a current density of 0.2 mA/cm^2 and then constant voltage charging at a constant voltage of 4.3 V (vs. Li/ Li^+) to a current density of 0.04 mA/cm^2. After that, each cell was subjected to constant current discharging to 2.5 V (vs. Li/Li^+) at a current density of 0.2 mA/cm^2. A discharge capacity at that time was defined as the rated capacity of each of the above-described three-electrode test cells.

[0050]

Next, each of the above-described three-electrode test cells was charged to 50 % of the rated capacity as described above, i.e., charged to 50 % state of charge (SOC), and then discharged from an open-circuit voltage for 10 seconds at current values of 0.08 mA/cm^2, 0.4 mA/cm^2, 0.8 mA/cm^2, and 1.6 mA/cm^2 under a condition of –30 °C. A voltage after 10 seconds was plotted against each current value to obtain a current-voltage line of each three-electrode test cell. From each current-voltage line obtained as described above, a current value Ip at a discharge cut-off voltage of 2.5 V was obtained to calculate an output value at –30 °C using the following formula.

Output value = $Ip \times 2.5$

[0051]

Assuming that the output value of the three-electrode test cell of Comparative Example 1 was 100 %, low-temperature (–30 °C) output characteristics of each of the

AMPEREX Ex. 1002
Page 437

three-electrode test cells of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 and 2 were obtained, and the result is shown in Table 1.

[0052]

[Table 1]

	Positive electrode active material				Low-temperature (–30 °C) output characteristics
	Composition	Addition amount of $BaTiO_3$	Sintering temperature	Peak intensity ratio (I_A/I_B)	
Example 1	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1 mol%	700 °C	0.73	139.5 %
Example 2	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1 mol%	400 °C	0.11	104.6 %
Example 3	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1 mol%	600 °C	0.60	106.7 %
Example 4	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1 mol%	750 °C	1.60	133.9 %
Comparative Example 1	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	—	No sintering	—	100.0 %
Comparative Example 2	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1 mol%	No sintering	—	98.1 %

[0053]

According to the result, each of the three-electrode test cells of Examples 1 to 4, which used the positive electrode active material having the ferroelectric $BaTiO_3$ particles sintered on the surfaces of the positive electrode active material particles composed of the above-described lithium-containing transition metal composite oxide, exhibited excellent output characteristics at the low temperature of –30 °C, as compared with the three-electrode test cell of Comparative Example 1, which used the positive electrode active material in which ferroelectric $BaTiO_3$ particles were not added to the positive electrode active material particles of the lithium-containing transition metal composite oxide, and the three-electrode test cell of Comparative Example 2, which used the positive electrode active material in which ferroelectric $BaTiO_3$ particles were mixed with the positive electrode active material particles of the lithium-containing transition metal composite oxide but were not sintered.

[0054]

AMPEREX Ex. 1002
Page 438

A relationship between the peak intensity ratio I_A/I_B of the maximum peak intensity I_A appearing at 2θ being in the range of 28.5° to 29.0° to the maximum peak intensity I_B appearing at 2θ being in the range of 31.3° to 32.8° in each positive electrode active material used in the three-electrode test cells of Examples 1 to 4 and low-temperature (–30 °C) output characteristics of each three-electrode test cell was obtained, and the result is shown in FIG. 3.

[0055]

According to the result, the test cells of Examples 1 and 4, which used the positive electrode active material with a value of the above-described peak intensity ratio I_A/I_B being in a range of 0.7 to 2.8, exhibited further excellent low-temperature output characteristics owing to Li insertion/extraction reactions promoted by the $BaTiO_3$ particles sintered on the surface of the above-described lithium-containing transition metal composite oxide.

[Reference Numerals]

[0056]

10 Three-electrode test cell
11 Working electrode (positive electrode)
12 Counter electrode (negative electrode)
13 Reference electrode
14 Nonaqueous electrolyte solution

AMPEREX Ex. 1002
Page 439

Continued from the front page

(51) Int. Cl.	FI		Theme Code (reference)
	H01M	4/36	D

F Term (reference)

5H029 AJ02 AK03 AL06 AL07 AL08 AM03 AM05 AM07 AM09 CJ02
DJ16 EJ05 HJ02 HJ05 HJ13 HJ14 HJ20
5H050 AA02 AA06 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 CB09 DA02 EA08
EA24 FA17 FA18 GA02 HA02 HA05 HA13 HA14 HA17

(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2011-210694
(P2011-210694A)
(43)公開日　平成23年10月20日(2011.10.20)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 4/525	(2010.01)	H01M	4/52	102	4G048
H01M 4/505	(2010.01)	H01M	4/50	102	5H029
H01M 4/36	(2006.01)	H01M	4/36	A	5H050
H01M 10/052	(2010.01)	H01M	10/00	102	
C01G 53/00	(2006.01)	C01G	53/00	A	

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 12 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-175854 (P2010-175854)
(22)出願日　平成22年8月5日 (2010.8.5)
(31)優先権主張番号　特願2010-55975 (P2010-55975)
(32)優先日　平成22年3月12日 (2010.3.12)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

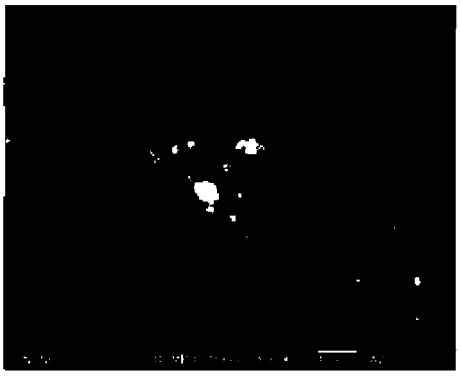
(71)出願人　000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(74)代理人　100087572
弁理士　松川　克明
(72)発明者　滝尻　学
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内
(72)発明者　竹内　正信
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内

Ｆターム(参考)　4G048 AA04　AB02　AC06　AD01

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池

(57)【要約】
【課題】　非水電解質二次電池の正極活物質に用いるリチウム含有遷移金属複合酸化物を改良し、低い温度領域での出力特性を向上させる。
【解決手段】　正極活物質を含む正極11と、負極活物質を含む負極12と、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液14とを備えた非水電解質二次電池において、一般式$Li_aMe_bO_2$（式中Meは、Co，Ni，Mnから選択される１種類以上の元素を含む遷移金属であり、a，bは、０．９≦a／b≦１．２の条件を満たす。）で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質の表面に、比誘電率が５００以上の強誘電体が焼結されたものを用いた。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、一般式$Li_aMe_bO_2$（式中Meは、Co，Ni，Mnから選択される１種類以上の元素を含む遷移金属であり、a，bは、０．９≦a／b≦１．２の条件を満たす。）で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質の表面に、比誘電率が５００以上の強誘電体が焼結されたものを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項２】
請求項１に記載の非水電解質二次電池において、前記の強誘電体が$BaTiO_3$であることを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項３】
請求項１又は請求項２に記載の非水電解質二次電池において、前記の強誘電体の粒子径が１００ｎｍ以上、５μｍ以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項４】
請求項１～請求項３の何れか１項に記載の非水電解質二次電池において、前記の正極活物質１ｍｏｌに対して、前記の強誘電体の添加量が０．１ｍｏｌ％以上、５ｍｏｌ％以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項５】
請求項１～請求項４の何れか１項に記載の非水電解質二次電池において、前記のリチウム含有遷移金属複合酸化物が一般式$Li_a(Ni_cCo_dMn_e)O_2$（式中、a，c，d，eは、０．９≦a／（c＋d＋e）≦１．２、０．８≦c／e≦３．０、０．２≦d≦０．４、０．１５≦e≦０．５の条件を満たす。）で表され、このリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に、強誘電体の$BaTiO_3$が４００℃～７５０℃の範囲で焼結されていることを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項６】
請求項１～請求項５の何れか１項に記載の非水電解質二次電池において、前記の強誘電体が$BaTiO_3$であり、この強誘電体が焼結された正極活物質に対してCu－Kα線をX線源として用いたX線回折２θ法において測定した結果、２θが２８．５°～２９．０°の範囲に現れる最強ピーク強度I_Aと、２θが３１．３°～３２．８°の範囲に現れる最強ピーク強度I_Bとのピーク強度比I_A/I_Bが、０．７≦I_A/I_B≦２．８を満たしていることを特徴とする非水電解質二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えた非水電解質二次電池に関するものである。特に、正極活物質にリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いた非水電解質二次電池において、このリチウム含有遷移金属複合酸化物を改良し、低い温度領域での出力特性を向上させた点に特徴を有するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、携帯電話、ノートパソコン、ＰＤＡ等のモバイル機器の小型化・軽量化が著しく進行しており、また多機能化に伴って消費電力も増加しており、これらの電源として使用される非水電解質二次電池においても、軽量化及び高容量化の要望が高まっている。
【０００３】
また、近年においては、モバイル機器が様々な分野で使用されるようになり、その使用環境も様々であり、幅広い温度範囲で安定した電池特性が求められている。
【０００４】
ここで、上記の非水電解質二次電池においては、その正極における正極活物質として、

一般にリチウム含有遷移金属複合酸化物が使用されている。

【０００５】

しかし、正極活物質にリチウム含有遷移金属複合酸化物を使用した非水電解質二次電池においては、リチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質におけるリチウムイオンのインターカレーション性能が必ずしも十分であるとはいえず、特に、低温での出力特性が低下するという問題があった。

【０００６】

そして、従来においては、特許文献１に示されるように、正極や負極における電極合剤層中に、比誘電率が１２以上で強誘電性を有する無機化合物を含有させ、この無機化合物により電極合剤層中や電極近傍の非水電解液中における溶質のリチウム塩の解離度を高め、電極合剤層中におけるイオン伝導性を向上させるようにしたものが提案されている。

【０００７】

しかし、このように電極合剤層中に、比誘電率が１２以上で強誘電性を有する無機化合物を含有させた場合においても、依然として、非水電解質二次電池における低温での出力特性を十分に向上させることはできなかった。

【０００８】

また、特許文献２においては、広い充電深度の範囲での充放電特性、特に、充電深度が高い状態での充電特性を改善させるものとして、リチウム含有コバルトニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質の表面に、チタン含有酸化物であるTiO_2を焼結させた正極活物質が提案されている。

【０００９】

しかし、このようにリチウム含有コバルトニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質の表面に、チタン含有酸化物であるTiO_2を焼結させた場合においても、非水電解質二次電池における低温での出力特性を十分に向上させることはできなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開２００１－２８３８６１号公報

【特許文献２】特開２００９－２２４３０７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、正極活物質に用いるリチウム含有遷移金属複合酸化物を改良し、低い温度領域での出力特性を向上させることを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明においては、上記のような課題を解決するため、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、一般式$Li_aMe_bO_2$（式中Meは、Co，Ni，Mnから選択される１種類以上の元素を含む遷移金属であり、a，bは、０．９≦a／b≦１．２の条件を満たす。）で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質の表面に、比誘電率が５００以上の強誘電体が焼結されたものを用いるようにした。

【００１３】

そして、本発明のように、上記のリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質の表面に、比誘電率が５００以上の強誘電体を焼結させると、正極と負極との電位差により、正極活物質の表面に焼結された強誘電体において、非水電解液と接触する面は正に、正極活物質との界面は負に誘電される。このため、リチウムイオンは、強誘電体と接触する非水電解液中では斥力を、正極活物質中では引力を受けるようになり、低温環境下にお

いても、界面反応が円滑に進むようになる。なお、上記のように正極活物質の表面に焼結された強誘電体において、非水電解液と接触する面が正に、正極活物質との界面が負に適切に誘電されて、上記の界面反応がより円滑に進むようにするためには、上記の正極活物質と強誘電体との比誘電率の差が大きいことが望ましく、このため、上記の強誘電体としては、その比誘電率が１０００以上のものを用いることがより好ましい。

【００１４】

ここで、上記の比誘電率が５００以上の強誘電体としては、例えば、$BaTiO_3$、$KNbO_3$、$Cd_2Nb_2O_7$、$(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$、$Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$などが挙げられる。特に、これらの強誘電体の中でも、非電解液中における耐酸化性や高い比誘電率の点から、$BaTiO_3$を用いることが望ましい。

【００１５】

また、強誘電体として$BaTiO_3$を用いる場合、この$BaTiO_3$に対して、Ｃａ、Ｓｒ等のアルカリ土類金属元素や、Ｙ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｄｙ等の希土類金属元素などが１種又は複数種添加されていてもよい。また、この高い比誘電率を得る上では、この$BaTiO_3$におけるＢａとＴｉとのモル比が約１であることが好ましい。

【００１６】

また、上記の強誘電体の粒子径が大きくなって、上記のリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質の粒子径の１／５より大きくなると、リチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質の表面に焼結される強誘電体の存在状態が粗な状態となり、上記のような作用効果が十分に得られなくなる。一方、この強誘電体の粒子径が小さくなると、その比誘電率が低下するため、強誘電体としては、その粒子径が１００ｎｍ以上、５μｍ以下であるものを用いることが好ましく、より好ましくは、１１０ｎｍ以上、１μｍ以下のものを用いるようにする。

【００１７】

また、上記の正極活物質において、上記のリチウム含有遷移金属複合酸化物に焼結させる強誘電体の量が少ないと、強誘電体による上記のような作用効果が十分に得られなくなる。一方、強誘電体の量が多くなりすぎると、強誘電体が非導電性物質であるため、正極における電子伝導性が低下する。このため、リチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質１ｍｏｌに対する強誘電体の量を０．１ｍｏｌ％以上、５ｍｏｌ％以下にすることが好ましい。

【００１８】

また、上記の一般式に示されるリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質においては、アルミニウム（Ａｌ）、チタン（Ｔｉ）、クロム（Ｃｒ）、バナジウム（Ｖ）、鉄（Ｆｅ）、銅（Ｃｒ）、亜鉛（Ｚｎ）、ニオブ（Ｎｂ）、モリブデン（Ｍｏ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、錫（Ｓｎ）、タングステン（Ｗ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、マグネシウム（Ｍｇ）からなる群から選択される少なくとも一種が含まれていてもよい。

【００１９】

また、$BaTiO_3$からなる強誘電体を、上記のリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質の表面に焼結させるにあたり、焼結させる温度が高くなりすぎると、$BaTiO_3$と正極活物質中のＬｉや遷移金属とが反応して副生成が生成する。この結果、$BaTiO_3$の誘電性が低下するとともに、この副生成物がＬｉの挿入脱離反応を阻害して、上記のような作用効果が得られなくなる。一方、焼結させる温度が低いと、$BaTiO_3$が正極活物質の表面に十分に焼結されず、正極活物質の表面から離脱されやすくなって、上記のような作用効果が得られなくなる。

【００２０】

このため、$BaTiO_3$を正極活物質の表面に焼結させる温度を適切に設定することが必要になり、このように$BaTiO_3$を焼結させた正極活物質について、Ｃｕ－Ｋα線をＸ線源として用いたＸ線回折２θ法において測定した結果、２θが２８．５°～２９．０°の範囲に現れる最強ピーク強度I_Aと、２θが３１．３°～３２．８°の範囲に現れる

最強ピーク強度I_Bとのピーク強度比I_A/I_Bが、$0.7 \leqq I_A/I_B \leqq 2.8$を満たす温度範囲で焼結させることが好ましい。ここで、上記のX線回折2θ法において測定される2θが$28.5° \sim 29.0°$の範囲に現れる最強ピークは、$BaTiO_3$と正極活物質とが反応して生成された副生成物によるものと考えられ、一方、2θが$31.3° \sim 32.8°$の範囲に現れる最強ピークは$BaTiO_3$によるものと考えられる。なお、上記の副生成物の組成・構造は定かではないが、正極活物質に含まれるＬｉや遷移金属と、$BaTiO_3$に含まれるＢａ、Ｔｉとの複合酸化物と考えられる。

【００２１】

そして、上記のピーク強度比I_A/I_Bが０．７未満になった場合には、$BaTiO_3$が正極活物質の表面に十分に焼結されずに、正極活物質の表面から離脱されやすくなるため、上記のような作用効果が得られなくなる。一方、上記のピーク強度比I_A/I_Bが２．８を超える場合には、正極活物質であるリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に誘電性を有していない上記の副生成物が増え、$BaTiO_3$の誘電性が低下するとともに、$BaTiO_3$が正極活物質の表面に焼成されることで得られる特有の効果が阻害されてしまう。このため、上記のようにピーク強度比I_A/I_Bが$0.7 \leqq I_A/I_B \leqq 2.8$を満たすような温度範囲で焼結させることが好ましい。

【００２２】

また、このように$BaTiO_3$からなる強誘電体を、リチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質の表面に焼結させる場合、上記のリチウム含有遷移金属複合酸化物としては、一般式$Li_a(Ni_cCo_dMn_e)O_2$（式中、ａ，ｃ，ｄ，ｅは、$0.9 \leqq a/(c+d+e) \leqq 1.2$、$0.8 \leqq c/e \leqq 3.0$、$0.2 \leqq d \leqq 0.4$、$0.15 \leqq e \leqq 0.5$の条件を満たす。）で表されるものを用いることが好ましい。特に$0.15 \leqq e$の場合は、ＢａおよびＴｉが、リチウム含有遷移金属酸化物中に拡散するのが抑制され、$BaTiO_3$がこの正極活物質表面に強固に焼結される結果、上記の効果がよりいっそう大きくなると考えられる。なお、$e > 0.5$の場合は、均一組成の物質を得ることが困難となる。

【００２３】

また、本発明の非水電解質二次電池において、その負極に用いる負極活物質は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できるものであれば特に限定されず、例えば、炭素材料や、リチウムと合金化する金属或いは合金材料や、金属酸化物等を用いることができる。なお、材料コストの観点からは、負極活物質に炭素材料を用いることが好ましく、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維（ＭＣＦ）、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、コークス、ハードカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブ等を用いることができる。特に、高率充放電特性を向上させる観点からは、負極活物質に黒鉛材料を低結晶性炭素で被覆した炭素材料を用いることが好ましい。

【００２４】

また、本発明の非水電解質二次電池において、非水電解液に用いる非水系溶媒としては、従来から非水電解質二次電池において一般に使用されている公知の非水系溶媒を用いることができ、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートを用いることができる。特に、低粘度、低融点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を用いることが好ましく、この混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比を２：８～５：５の範囲にすることが好ましい。

【００２５】

また、非水電解液の非水系溶媒としてイオン性液体を用いることもでき、この場合、カチオン種、アニオン種については特に限定されるものではないが、低粘度、電気化学的安定性、疎水性の観点から、カチオンとしては、ピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、４級アンモニウムカチオンを、アニオンとしては、フッ素含有イミド系アニオン

を用いた組合せが特に好ましい。

【００２６】

また、上記の非水電解液に用いる溶質としても、従来から非水電解質二次電池において一般に使用されている公知のリチウム塩を用いることができる。そして、このようなリチウム塩としては、Ｐ、Ｂ、Ｆ、Ｏ、Ｓ、Ｎ、Ｃｌの中の一種類以上の元素を含むリチウム塩を用いることができ、具体的には、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$等のリチウム塩及びこれらの混合物を用いることができる。特に、非水電解質二次電池における高率充放電特性や耐久性を高めるためには、$LiPF_6$を用いることが好ましい。

【００２７】

また、本発明の非水電解質二次電池において、上記の正極と負極との間に介在させるセパレータとしては、正極と負極との接触による短絡を防ぎ、かつ非水電解液を含浸して、リチウムイオン伝導性が得られる材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータ、ポリプロピレン－ポリエチレンの多層セパレータ等を用いることができる。

【発明の効果】

【００２８】

本発明の非水電解質二次電池においては、一般式$Li_aMe_bO_2$（式中Ｍｅは、Ｃｏ，Ｎｉ，Ｍｎから選択される１種類以上の元素を含む遷移金属であり、ａ，ｂは、０．９≦ａ／ｂ≦１．２の条件を満たす。）で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質の表面に、比誘電率が５００以上の強誘電体が焼結されたものを用いたため、正極活物質の表面に焼結された強誘電体において、非水電解液と接触する面は正に、正極活物質との界面は負に誘電されて、正極活物質におけるリチウムイオンの出し入れが、低温環境下においてもスムーズに行われるようになる。

【００２９】

この結果、本発明の非水電解質二次電池においては、低い温度領域においても十分な出力特性が得られるようになる。

【図面の簡単な説明】

【００３０】

【図１】本発明の実施例１において作製した正極活物質をＳＥＭにより観察した状態を示した図である。

【図２】本発明の実施例及び比較例において作製した正極を作用極に用いた三電極式試験セルの概略説明図である。

【図３】本発明の実施例１～４の三電極式試験セルに用いた正極活物質における２θが２８．５°～２９．０°の範囲に現れる最強ピーク強度I_Aと３１．３°～３２．８°の範囲に現れる最強ピーク強度I_Bとのピーク強度比I_A/I_Bと、各三電極式試験セルにおける低温（－３０℃）出力特性との関係を示したグラフである。

【実施例】

【００３１】

以下、本発明に係る非水電解質二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質二次電池においては、低い温度条件下における出力特性が改善されることを、比較例を挙げて明らかにする。なお、本発明の非水電解質二次電池は下記の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【００３２】

（実施例１）

実施例１においては、正極活物質を作製するにあたり、Li_2CO_3と、共沈法によって得た$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$とを所定の割合で混合し、これらを空気中において約９００℃で焼成させ、下記の組成式に示すようにニッケルとコバルト及びマ

ンガンの３元素を主成分とし、層状構造を有する$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子を得た。なお、このようにして得た$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子の一次粒子の体積平均粒径は約１μｍであり、また二次粒子の体積平均粒径は約６μｍであった。体積平均粒径（D_{50}）はレーザー回折式粒度分布測定装置（(株)島津製作所製SALD-2000）を用いて湿式レーザー法で測定した。

【００３３】

そして、上記の$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子１ｍｏｌに対して、平均粒径が１５０ｎｍ、比誘電率１５００である強誘電体の$BaTiO_3$粒子を０．０１ｍｏｌ加え、これらをホソカワミクロン社製のメカノフュージョン（商品名）を用いて混合させ、上記の$BaTiO_3$粒子を正極活物質粒子の表面に均一に分散させた後、これを空気中において７００℃で焼成し、$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子の表面に$BaTiO_3$粒子が焼結された正極活物質を得た。

【００３４】

ここで、上記のように$BaTiO_3$が焼結されたリチウム含有遷移金属複合酸化物に対して、Ｃｕ－Ｋα線をＸ線源としたＸ線回折装置（株式会社リガク社製：ＲＩＮＴ２０００）を用いて、Ｘ線回折２θ法によりＸ線回折パターンを測定した結果、２θが２８．８°の位置に$BaTiO_3$と上記のリチウム含有遷移金属複合酸化物との副生成物に基づくと思われるピークが、また２θが３１．５°の位置に$BaTiO_3$に基づくピークが観察された。そして、２θが２８．８°の位置における最強ピーク強度I_Aと、２θが３１．５°の位置における最強ピーク強度I_Bとのピーク強度比I_A/I_Bを求めた結果、ピーク強度比I_A/I_Bは０．７３になっていた。

【００３５】

また、上記のように$BaTiO_3$粒子が焼結された正極活物質について、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察し、その結果を図１に示した。なお、この図中において、明るく見えている部分が$BaTiO_3$粒子であり、上記の正極活物質粒子の表面に焼結されている様子が観察された。

【００３６】

次に、上記の正極活物質と、導電剤の気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）と、結着剤のポリフッ化ビニリデンを溶解させたＮ－メチル－２－ピロリドン溶液とを、正極活物質と導電剤と結着剤の質量比が９２：５：３となるように調整し、これらを混練させて正極合剤のスラリーを作製した。そして、このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の上に塗布し、これを乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、これにアルミニウムの集電タブを取りつけて正極を作製した。

【００３７】

そして、図２に示すように、上記のようにして作製した正極を作用極１１として用いる一方、負極となる対極１２及び参照極１３にそれぞれ金属リチウムを用い、また非水電解液１４として、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジメチルカーボネートとを３：３：４の体積比で混合させた混合溶媒に$LiPF_6$を１ｍｏｌ／ｌの濃度になるように溶解させ、さらにビニレンカーボネートを１質量％溶解させたものを用いて、三電極式試験セルを作製した。

【００３８】

（実施例２）

実施例２においては、正極活物質を得るにあたり、上記の実施例１と同様にして、$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子と、強誘電体の$BaTiO_3$粒子とを混合させて、$BaTiO_3$粒子を正極活物質粒子の表面に均一に分散させた後、これを焼成する温度を４００℃に変更させて、$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子の表面に$BaTiO_3$粒子が焼結された正極活物質を得た。

【００３９】
ここで、このようにして得た正極活物質についても、実施例１の場合と同様にして、Ｘ線回折パターンを測定した。この結果、２θが２８．８°の位置における最強ピーク強度I_Aと、２θが３１．５°の位置における最強ピーク強度I_Bとのピーク強度比I_A/I_Bは０．１１になっていた。
【００４０】
そして、上記の正極活物質を用いる以外は、実施例１と同様にして、実施例２の三電極式試験セルを作製した。
【００４１】
（実施例３）
実施例３においては、正極活物質を得るにあたり、上記の実施例１と同様にして、$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子と、強誘電体の$BaTiO_3$粒子とを混合させて、$BaTiO_3$粒子を正極活物質粒子の表面に均一に分散させた後、これを焼成する温度を６００℃に変更させて、$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子の表面に$BaTiO_3$粒子が焼結された正極活物質を得た。
【００４２】
ここで、このようにして得た正極活物質についても、実施例１の場合と同様にして、Ｘ線回折パターンを測定した。この結果、２θが２８．８°の位置における最強ピーク強度I_Aと、２θが３１．５°の位置における最強ピーク強度I_Bとのピーク強度比I_A/I_Bは０．６０になっていた。
【００４３】
そして、上記の正極活物質を用いる以外は、実施例１と同様にして、実施例３の三電極式試験セルを作製した。
【００４４】
（実施例４）
実施例４においては、上記の実施例１と同様にして、$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子と、強誘電体の$BaTiO_3$粒子とを混合させて、$BaTiO_3$粒子を正極活物質粒子の表面に均一に分散させた後、これを焼成する温度を７５０℃に変更させて、$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子の表面に$BaTiO_3$粒子が焼結された正極活物質を得た。
【００４５】
ここで、このようにして得た正極活物質についても、実施例１の場合と同様にして、Ｘ線回折パターンを測定した。この結果、２θが２８．８°の位置における最強ピーク強度I_Aと、２θが３１．５°の位置における最強ピーク強度I_Bとのピーク強度比I_A/I_Bは１．６０になっていた。
【００４６】
そして、上記の正極活物質を用いる以外は、実施例１と同様にして、実施例４の三電極式試験セルを作製した。
【００４７】
（比較例１）
比較例１においては、実施例１における正極活物質の作製において、上記の$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子に対して上記の$BaTiO_3$粒子を加えないようにし、この正極活物質粒子をそのまま正極活物質として使用した。そして、この正極活物質を用いる以外は、上記の実施例１の場合と同様にして、比較例１の三電極式試験セルを作製した。
【００４８】
（比較例２）
比較例２においては、実施例１における正極活物質の作製において、上記の$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$からなる正極活物質粒子１ｍｏｌに対して、上記のＢ

ａＴｉＯ$_3$粒子を０．０１ｍｏｌ加え、これらを上記のメカノフュージョン（商品名）を用いて混合させ、上記のＢａＴｉＯ$_3$粒子を正極活物質粒子の表面に均一に分散させるだけで、これを焼結させないようにした。そして、このようにして作製した正極活物質を用いる以外は、上記の実施例１の場合と同様にして、比較例２の三電極式試験セルを作製した。

【００４９】

次に、上記のように作製した実施例～４及び比較例１，２の各三電極式試験セルを、それぞれ２５℃の温度条件下において、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）まで定電流充電を行い、４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）の定電圧で電流密度が０．０４ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った後、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で２．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）まで定電流放電を行った。そして、この時における放電容量を上記の各三電極式試験セルの定格容量とした。

【００５０】

次に、上記の各三電極式試験セルを、上記のようにして定格容量の５０％まで充電させ、すなわち充電深度（ＳＯＣ）５０％まで充電させ、それぞれ－３０℃との条件の下で、開回路電圧から０．０８ｍＡ／ｃｍ^2、０．４ｍＡ／ｃｍ^2、０．８ｍＡ／ｃｍ^2、１．６ｍＡ／ｃｍ^{2}の各電流値でそれぞれ１０秒間放電を行い、１０秒後の電圧を各電流値に対してプロットして、各三電極式試験セルにおける電流－電圧直線を求めた。そして、上記のように求めた各電流－電圧直線により、放電終止電圧が２．５Ｖでの電流値Ｉｐを求め、下記の式により－３０℃での出力値を算出した。

出力値＝Ｉｐ×２．５

【００５１】

そして、上記の比較例１の三電極式試験セルにおける出力値を１００％として、実施例１～４及び比較例１，２の各三電極式試験セルにおける低温（－３０℃）出力特性を求め、その結果を表１に示した。

【００５２】

【表１】

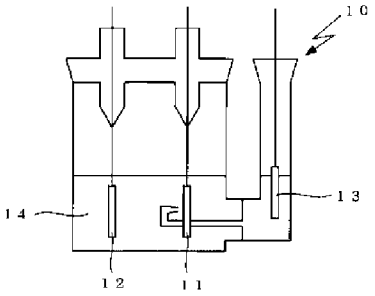
	正極活物質				低温(-30℃)出力特性
	組成	$BaTiO_3$の添加量	焼成温度	ピーク強度比(I_A／I_B)	
実施例1	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1mol%	700℃	0.73	139.5%
実施例2	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1mol%	400℃	0.11	104.6%
実施例3	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1mol%	600℃	0.60	106.7%
実施例4	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1mol%	750℃	1.60	133.9%
比較例1	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	－	焼成無	－	100.0%
比較例2	$Li_{1.1}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1mol%	焼成無	－	98.1%

【００５３】

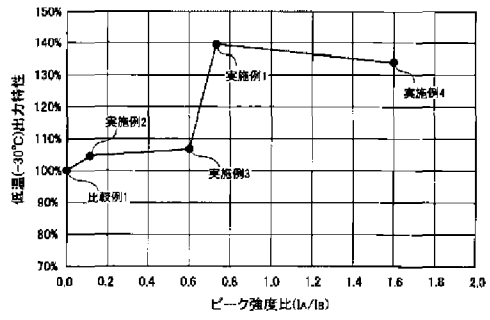
この結果、上記のリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極活物質粒子の表面に強誘電体のＢａＴｉＯ$_3$粒子を焼結された正極活物質を用いた実施例１～４の各三電極式試験セルにおいては、前記のリチウム含有遷移金属複合酸化物の正極活物質粒子に強誘電体のＢａＴｉＯ$_3$粒子を加えていない正極活物質を用いた比較例１の三電極式試験セルや、前記のリチウム含有遷移金属複合酸化物の正極活物質粒子に強誘電体のＢａＴｉＯ$_3$粒子を混合させただけで焼結させていない正極活物質を用いた比較例２の三電極式試験セル比べて、－３０℃の低温で優れた出力特性を示した。

【００５４】
また、実施例１～４の三電極式試験セルに用いた各正極活物質における２θが２８．５°～２９．０°の範囲に現れる最強ピーク強度I_Aと３１．３°～３２．８°の範囲に現れる最強ピーク強度I_Bとのピーク強度比I_A/I_Bと、各三電極式試験セルにおける低温（－３０℃）出力特性との関係を求め、その結果を図３に示した。
【００５５】
この結果、上記のピーク強度比I_A/I_Bの値が０．７～２．８の範囲になった正極活物質を用いた実施例１，４のものにおいては、上記のリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に焼結された$BaTiO_3$粒子によってＬｉの挿入脱離反応が促進され、さらに優れた低温出力特性を示した。
【符号の説明】
【００５６】
１０　三電極式試験セル
１１　作用極（正極）
１２　対極（負極）
１３　参照極
１４　非水電解液

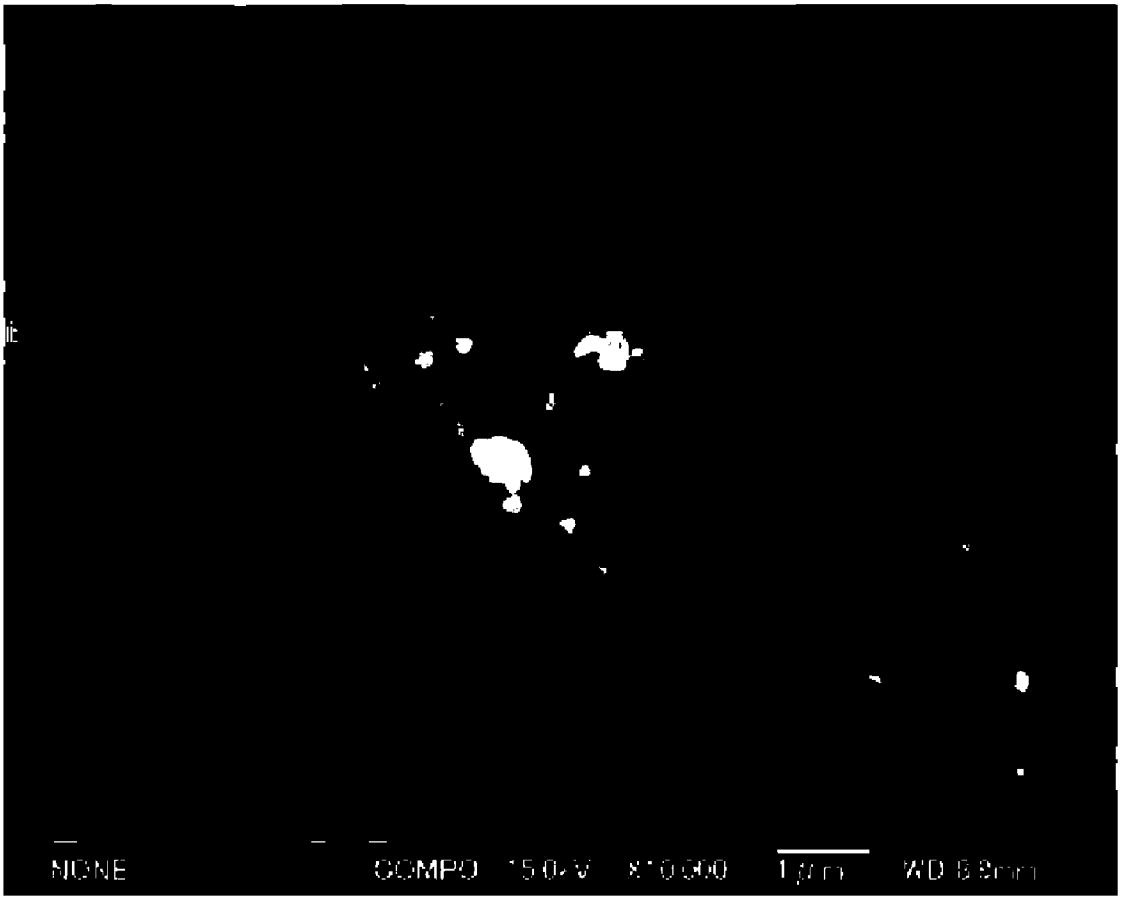
【図２】



【図３】



【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI								テーマコード（参考）
		H01M 4/36 D								
Fターム(参考)	5H029	AJ02	AK03	AL06	AL07	AL08	AM03	AM05	AM07	AM09	CJ02
		DJ16	EJ05	HJ02	HJ05	HJ13	HJ14	HJ20			
	5H050	AA02	AA06	BA17	CA08	CA09	CB07	CB08	CB09	DA02	EA08
		EA24	FA17	FA18	GA02	HA02	HA05	HA13	HA14	HA17	

Espacenet

RSS family dossiers

Family list: JP2014116111 (A) — 2014-06-26

5 application(s) for: JP2014116111 (A)

1. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, POSITIVE ELECTRODE, BATTERY, BATTERY PACK, ELECTRONIC APPARATUS, ELECTRIC VEHICLE, ELECTRICITY STORAGE DEVICE AND POWER SYSTEM					
Inventor: ISHII YOSHIYUKI SEKINE MASAAKI (+2)	**Applicant:** SONY CORP	**CPC:** C23C16/403 C23C16/4417 C23C16/45555 (+12)	**IPC:** H01M4/36 H01M4/525 H01M4/58	**Publication info:** JP2014116111 (A) 2014-06-26 JP6303260 (B2) 2018-04-04 Global Dossier	**Priority date:** 2012-12-06
2. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, POSITIVE ELECTRODE, BATTERY, BATTERY PACK, ELECTRONIC DEVICE, ELECTRIC VEHICLE, POWER STORAGE DEVICE, AND POWER SYSTEM					
Inventor: TAKASHI MURAKAMI MASAAKI SEKINE (+2)	**Applicant:** SONY CORP	**CPC:** C23C16/403 C23C16/4417 C23C16/45555 (+12)	**IPC:** H01M10/0525 H01M4/505 H01M4/525 (+1)	**Publication info:** CN103855379 (A) 2014-06-11 Global Dossier	**Priority date:** 2012-12-06
3. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, POSITIVE ELECTRODE, BATTERY, BATTERY PACK, ELECTRONIC DEVICE, ELECTRIC VEHICLE, POWER STORAGE DEVICE, AND POWER SYSTEM					
Inventor: ISHII YOSHIYUKI [JP] SEKINE MASAAKI [JP] (+2)	**Applicant:** SONY CORP [JP]	**CPC:** C23C16/403 C23C16/4417 C23C16/45555 (+12)	**IPC:** H01M10/04 H01M4/48	**Publication info:** KR20140073423 (A) 2014-06-16 Global Dossier	**Priority date:** 2012-12-06
4. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF POSITIVE ELECTRODE BATTERY BATTERY PACK ELECTRONIC DEVICE ELECTRIC VEHICLE POWER STORAGE DEVICE AND POWER SYSTEM					
Inventor: ISHII YOSHIYUKI [JP] SEKINE MASAAKI [JP] (+2)	**Applicant:** SONY CORP [JP]	**CPC:** C23C16/403 C23C16/4417 C23C16/45555 (+12)	**IPC:** C23C16/40 C23C16/44 C23C16/455 (+5)	**Publication info:** KR20170096614 (A) 2017-08-24 Global Dossier	**Priority date:** 2012-12-06
5. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, POSITIVE ELECTRODE, BATTERY, BATTERY PACK, ELECTRONIC DEVICE, ELECTRIC VEHICLE, POWER STORAGE DEVICE, AND POWER SYSTEM					
Inventor: ISHII YOSHIYUKI [JP] SEKINE MASAAKI [JP] (+2)	**Applicant:** SONY CORP [JP]	**CPC:** C23C16/403 C23C16/4417 C23C16/45555 (+12)	**IPC:** B60R16/033 C23C16/40 H01M4/131 (+3)	**Publication info:** US2014162132 (A1) 2014-06-12 Global Dossier	**Priority date:** 2012-12-06

Espacenet

Bibliographic data: JP2014116111 (A) — 2014-06-26

POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, POSITIVE ELECTRODE, BATTERY, BATTERY PACK, ELECTRONIC APPARATUS, ELECTRIC VEHICLE, ELECTRICITY STORAGE DEVICE AND POWER SYSTEM

Inventor(s): ISHII YOSHIYUKI; SEKINE MASAAKI; HONDA HIDETOSHI; MURAKAMI TAKASHI + (ISHII YOSHIYUKI, ; SEKINE MASAAKI, ; HONDA HIDETOSHI, ; MURAKAMI TAKASHI, ; 石井 義之, ; 関根 昌章, ; 本多 秀利, ; 村上 隆)

Applicant(s): SONY CORP + (SONY CORP, ; 株式会社村田製作所)

Classification: - international: ***H01M4/36; H01M4/525; H01M4/58***
- cooperative: **C23C16/403 (EP, KR, US)**; **C23C16/4417 (EP, KR)**; **C23C16/45555 (EP, KR)**; **H01M4/366 (KR)**; **H01M4/505 (KR)**; **H01M4/525 (EP, CN, KR)**; **H01M4/5825 (KR)**; **H01M4/62 (EP, CN, KR, US)**; **H02J7/007 (US)**; H01M2220/20 (EP, CN, KR); H01M4/366 (EP, CN, US); H01M4/505 (EP, CN); H01M4/5825 (EP, CN); Y02E60/10 (EP, KR); Y02P70/50 (EP, KR)

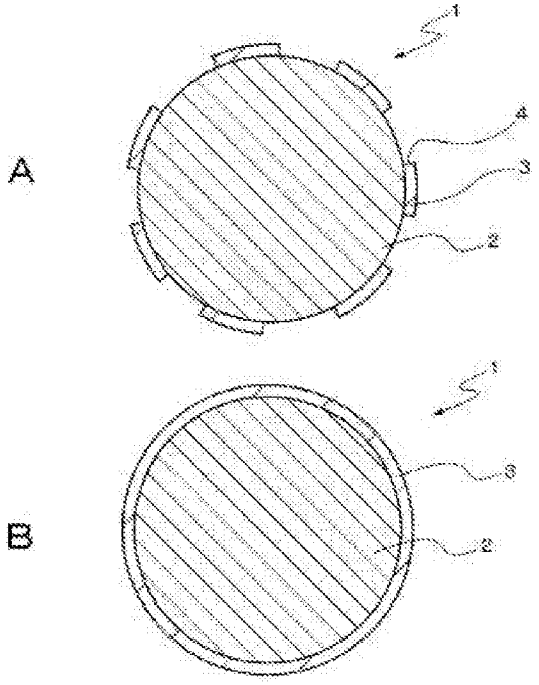
Application number: JP20120267544 20121206 Global Dossier

Priority number(s): JP20120267544 20121206

Also published as: CN103855379 (A) JP6303260 (B2) KR20140073423 (A) KR20170096614 (A) US2014162132 (A1)

Abstract of JP2014116111 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material capable of modifying the state of the surface of a particle and suppressing deterioration in battery capacity.SOLUTION: A positive electrode active material comprises: a particle 2 of a lithium-containing compound; and an inorganic oxide layer 3 provided on at least a part of the surface of the particle. The average thickness of the inorganic oxide layer is within the range of 0.2 nm or more and 5 nm or less. A part of the surface of the positive electrode active material particle 2 may be exposed form the inorganic oxide layer. The inorganic oxide layer may have an island-like shape to be sprinkled on the surface of the positive electrode active material particle.


A
1
4
3
2
B
1
3
2

(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2014-116111
(P2014-116111A)
(43)公開日　平成26年6月26日(2014.6.26)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***4/525***	***(2010.01)***	H01M	4/525		5H050
H01M	***4/36***	***(2006.01)***	H01M	4/36	C	
H01M	***4/58***	***(2010.01)***	H01M	4/58		

審査請求 未請求　請求項の数 17　ＯＬ　（全 36 頁）

(21)出願番号　特願2012-267544 (P2012-267544)
(22)出願日　平成24年12月6日 (2012.12.6)

（特許庁注：以下のものは登録商標）
１．ＺＩＧＢＥＥ

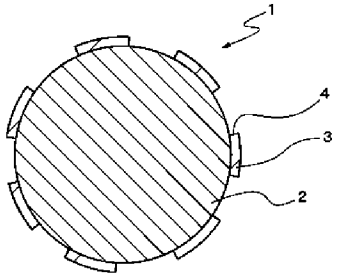
(71)出願人　000002185
ソニー株式会社
東京都港区港南１丁目７番１号
(74)代理人　100082762
弁理士　杉浦　正知
(74)代理人　100123973
弁理士　杉浦　拓真
(72)発明者　石井　義之
東京都港区港南１丁目７番１号　ソニー株式会社内
(72)発明者　関根　昌章
東京都港区港南１丁目７番１号　ソニー株式会社内

最終頁に続く

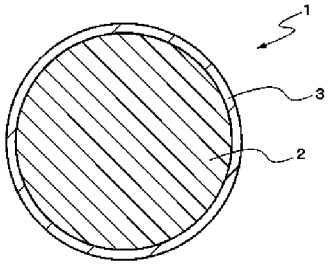
(54)【発明の名称】正極活物質およびその製造方法、正極、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置ならびに電力システム

(57)【要約】　（修正有）
【課題】粒子表面の状態を改質し、かつ、電池容量の低下を抑制することができる正極活物質を提供する。
【解決手段】正極活物質は、リチウム含有化合物の粒子２と、粒子の表面の少なくとも一部に設けられた無機酸化物層３とを含んでおり、無機酸化物層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である。正極活物質粒子２の表面の一部が、無機酸化物層から露出していてもよいし、無機酸化物層が島状などの形状を有し、正極活物質粒子の表面に点在していてもよい。
【選択図】図１

A



B



【特許請求の範囲】
【請求項１】
リチウム含有化合物を含む粒子と、
上記粒子の表面の少なくとも一部に設けられた無機酸化物層と
を含み、
上記無機酸化物層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である正極活物質。
【請求項２】
上記無機酸化物層は、堆積されたモノレイヤにより構成されている請求項１に記載の正極活物質。
【請求項３】
上記モノレイヤの平均堆積数は、２層以上５０層以下の範囲内である請求項２に記載の正極活物質。
【請求項４】
上記粒子の表面の一部が、上記無機酸化物層から露出している請求項１に記載の正極活物質。
【請求項５】
上記無機酸化物層の平均被覆率は、３０％以上９６％以下の範囲内である請求項４に記載の正極活物質。
【請求項６】
上記無機酸化物層は、開口部を有し、
上記開口部を介して上記粒子の表面の一部が露出している請求項４に記載の正極活物質。
【請求項７】
上記無機酸化物層は、金属酸化物層である請求項１に記載の正極活物質。
【請求項８】
リチウム含有化合物を含む粒子と、
上記粒子の表面の少なくとも一部に設けられた無機酸化物層と
を含み、
上記無機酸化物層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である正極。
【請求項９】
正極と、負極と、電解質とを備え、
上記正極は、
リチウム含有化合物を含む粒子と、
上記粒子の表面の少なくとも一部に設けられた無機酸化物層と
を含み、
上記無機酸化物層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である電池。
【請求項１０】
請求項９に記載の電池を備える電池パック。
【請求項１１】
請求項９に記載の電池を備え、
上記電池から電力の供給を受ける電子機器。
【請求項１２】
請求項９に記載の電池と、
上記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、
上記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と
を備える電動車両。
【請求項１３】
請求項９に記載の電池を備え、
上記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。

【請求項１４】
他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報制御装置を備え、
上記電力情報制御装置が受信した情報に基づき、上記電池の充放電制御を行う請求項１３に記載の蓄電装置。
【請求項１５】
請求項９に記載の電池から電力の供給を受け、または、発電装置もしくは電力網から上記電池に電力が供給される電力システム。
【請求項１６】
リチウム含有化合物を含む粒子の表面にモノレイヤを堆積することにより、平均厚さが０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である無機酸化物層を形成する
ことを含む正極活物質の製造方法。
【請求項１７】
上記モノレイヤの堆積の方法は、原子層堆積法である請求項１６に記載の正極活物質の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本技術は、正極活物質およびその製造方法、正極、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置ならびに電力システムに関する。詳しくは、粒子表面の状態を改質した正極活物質に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年の携帯電子技術のめざましい発達により、携帯電話やノートブックコンピューターなどの電子機器は広く普及している。その電子機器に電力を供給する電池としては、優れたエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が一般的に用いられている。
【０００３】
リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、$LiCoO_2$や$LiNiO_2$をはじめとするリチウム遷移金属複合酸化物の粒子が広く用いられている。近年、このリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の状態を改質する技術が種々提案されている。
【０００４】
以下に、従来提案されている表面改質技術を示す。
特許文献１には、ゾル－ゲル法により、リチウム化合物を含むコアの表面に、表面処理層を形成する技術が記載されている。
特許文献２には、メカノケミカル法を用いて、リチウム金属含有酸化物からなる母粒子の表面に、リチウム金属含有酸化物からなる小粒子を付着して一体化させることにより、複合粒子を作製する技術が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２００２－１６４０５３号公報
【０００６】
【特許文献２】特開平１０―１６２８２５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
しかしながら、従来の表面改質技術では、電池容量が低下することがある。このため、粒子表面の状態を改質し、かつ、電池容量の低下を抑制することができる技術が望まれている。
【０００８】
したがって、本技術の目的は、粒子表面の状態を改質し、かつ、電池容量の低下を抑制

することができる正極活物質およびその製造方法、その正極活物質を用いた正極、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置ならびに電力システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

上述の課題を解決するために、第１の技術は、

リチウム含有化合物を含む粒子と、

粒子の表面の少なくとも一部に設けられた無機酸化物層と

を含み、

無機酸化物層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である正極活物質である。

【００１０】

第２の技術は、

リチウム含有化合物を含む粒子と、

粒子の表面の少なくとも一部に設けられた無機酸化物層と

を含み、

無機酸化物層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である正極である。

【００１１】

第３の技術は、

正極と、負極と、電解質とを備え、

正極は、

リチウム含有化合物を含む粒子と、

粒子の表面の少なくとも一部に設けられた無機酸化物層と

を含み、

無機酸化物層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である電池である。

【００１２】

第４の技術は、

リチウム含有化合物を含む粒子の表面にモノレイヤを堆積することにより、平均厚さが０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である無機酸化物層を形成する

ことを含む正極活物質の製造方法である。

【００１３】

本技術の電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムは、第１の技術の正極活物質、第２の技術の正極、または第３の技術の電池を備えることを特徴とする。

【００１４】

本技術では、粒子表面の少なくとも一部に無機酸化物層を設け、その平均厚さを０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内にしている。平均厚さが０．２ｎｍ未満であると、表面改質の効果が低下する傾向にある。一方、平均厚さが５ｎｍを超えると、電池容量が低下する傾向にある。

【発明の効果】

【００１５】

以上説明したように、本技術によれば、粒子表面の状態を改質し、かつ、電池容量の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】図１Ａは、本技術の第１の実施形態に係る正極活物質の一構成例を示す断面図である。図１Ｂは、本技術の第１の実施形態に係る正極活物質の他の構成例を示す断面図である。

【図２】図２は、無機酸化物層の一構成を示す模式図である。

【図３】図３Ａは、第１の変形例に係る正極活物質の一構成例を示す断面図である。図３

Ｂは、第１の変形例に係る正極活物質の他の構成例を示す断面図である。
【図４】図４は、本技術の第２の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。
【図５】図５は、図４に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。
【図６】図６は、本技術の第３の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。
【図７】図７は、図６に示した巻回電極体のＶＩＩ－ＶＩＩ線に沿った断面図である。
【図８】図８は、本技術の第４の実施形態に係る電池パックの一構成例を示すブロック図である。
【図９】図９は、本技術の非水電解質二次電池を住宅用の蓄電システムに適用した例を示す概略図である。
【図１０】図１０は、本技術が適用されるシリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両の一構成を示す概略図である。
【図１１】図１１Ａは、実施例１－１～１－５、比較例１－１～１－３のコインセルにおける無機酸化物層の厚さと初期容量との関係を示す図である。図１１Ｂは、実施例２－１～２－３、比較例２－１のコインセルにおける平均被覆率と容量維持率との関係を示す図である。
【図１２】図１２は、実施例３－１～３－５、比較例３－１のコインセルにおける平均被覆率と初期容量との関係を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
本技術の実施形態について図面を参照しながら以下の順序で説明する。
１．第１の実施形態（正極活物質の例）
２．第２の実施形態（円筒型電池の例）
３．第３の実施形態（扁平型電池の例）
４．第４の実施形態（電池パックの例）
５．第５の実施形態（蓄電システムの例）
【００１８】
＜１．第１の実施形態＞
［正極活物質の構成］
図１Ａは、本技術の第１の実施形態に係る正極活物質の一構成例を示す断面図である。正極活物質は、表面被覆型複合粒子１を含む粉末である。表面被覆型複合粒子１は、コア粒子としての正極活物質粒子２と、その表面に設けられた、被覆層としての無機酸化物層３とを備える。
【００１９】
正極活物質粒子２の表面の一部が、無機酸化物層３から露出していてもよい。より具体的には例えば、無機酸化物層３が１個または２個以上の開口部４を有し、この開口部４から正極活物質粒子２の表面が露出していてもよい。また、無機酸化物層３が島状などの形状を有し、正極活物質粒子２の表面に点在していてもよい。正極活物質粒子２の表面から露出した露出部には、無機酸化物層３の被覆処理工程で形成される露出部と、この被覆処理工程後の電池作製工程にて表面被覆型複合粒子１の割れなどにより形成される露出部とが含まれる。このように正極活物質粒子２の表面が露出することで、この露出部分を介してリチウムイオンが無機酸化物層３により阻害されることなく、正極活物質粒子２と電解質との間を移動することができる。したがって、表面被覆型複合粒子１であっても、表面を無機酸化物層３により被覆していない正極活物質粒子（以下、「非被覆型粒子」という。）と同等の電荷移動抵抗を維持することができ、抵抗上昇に起因する初期電池容量の低下が抑制される。無機酸化物層３に設けられる開口部４の形状としては、ほぼ円形状、ほぼ楕円形状、不定形状などが挙げられるが、これらの形状に特に限定されるものではない。
【００２０】

図１Ａでは、正極活物質粒子２の表面の一部が、無機酸化物層３から露出している例が示されているが、表面被覆型複合粒子１の構成はこの例に限定されるものではない。図１Ｂに示すように、正極活物質粒子２の表面全体が、無機酸化物層３により完全に覆われる構成を採用するようにしてもよい。以下では、正極活物質粒子２の表面全体が無機酸化物層３により完全に覆われた状態を「完全被覆状態」といい、正極活物質粒子２の表面全体が無機酸化物層３により部分的に覆われた状態を「不完全被覆状態」という。

【００２１】

正極活物質は、必要に応じて、表面被覆型複合粒子（第１の粒子）１に加えて、無機酸化物層３が表面に設けられておらず、表面全体が露出した正極活物質粒子（第２の粒子）２をさらに含んでいてもよい。また、正極活物質は、必要に応じて、２種以上の表面被覆型複合粒子１を含んでいてもよい。この２種以上の表面被覆型複合粒子１としては、例えば、無機酸化物層３の平均厚さが異なる表面被覆型複合粒子１、無機酸化物層３の被覆状態が異なる表面被覆型複合粒子１、コア粒子としての正極活物質粒子２の構成材料が異なる表面被覆型複合粒子１、粒度分布が異なる表面被覆型複合粒子１が挙げられる。ここで、無機酸化物層３の被覆状態が異なる表面被覆型複合粒子１としては、例えば、無機酸化物層３の被覆状態が完全被覆状態および不完全被覆状態の表面被覆型複合粒子１、平均被覆率が異なる表面被覆型複合粒子１が挙げられる。

【００２２】

（正極活物質粒子）

正極活物質粒子２は、例えば、一次粒子、または一次粒子が凝集した二次粒子である。正極活物質粒子２の形状としては、例えば、球状、楕円体状、針状、板状、鱗片状、チューブ状、ワイヤー状、棒状（ロッド状）、不定形状などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、上記形状の粒子を２種以上組み合わせて用いてもよい。ここで、球状には、真球状のみならず、真球状がやや扁平または歪んだ形状、真球状の表面に凹凸が形成された形状、またはこれらの形状が組み合わされた形状なども含まれる。楕円体状には、厳密な楕円体状のみならず、厳密な楕円体状がやや扁平または歪んだ形状、厳密な楕円体状の表面に凹凸が形成された形状、またはこれらの形状が組み合わされた形状なども含まれる。

【００２３】

正極活物質粒子２は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料の１種または２種以上を含んでいる。このような正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウムリン酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの２種以上を混合して用いてもよい。エネルギー密度を高くするには、リチウムと遷移金属元素と酸素（Ｏ）とを含むリチウム含有化合物が好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式（Ａ）に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式（Ｂ）に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられる。リチウム含有化合物としては、遷移金属元素として、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、マンガン（Ｍｎ）および鉄（Ｆｅ）からなる群のうちの少なくとも１種を含むものであればより好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式（Ｃ）、式（Ｄ）もしくは式（Ｅ）に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式（Ｆ）に示したスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物、または式（Ｇ）に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられ、具体的には、$LiNi_{0.50}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$、$Li_aCoO_2$（ａ≒１）、$Li_bNiO_2$（ｂ≒１）、$Li_{c1}Ni_{c2}Co_{1-c2}O_2$（ｃ１≒１，０＜ｃ２＜１）、$Li_dMn_2O_4$（ｄ≒１）あるいは$Li_eFePO_4$（ｅ≒１）などがある。

【００２４】

$$Li_pNi_{(1-q-r)}Mn_qM1_rO_{(2-y)}X_z \quad \cdots \quad (A)$$

（但し、式（Ａ）中、Ｍ１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。Ｘ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１種を示す。ｐ、ｑ、ｙ、ｚは、０≦ｐ≦１．５、０≦ｑ

≦１．０、０≦ｒ≦１．０、－０．１０≦ｙ≦０．２０、０≦ｚ≦０．２の範囲内の値である。）

【００２５】

$Li_aM2_bPO_4$ ・・・（Ｂ）

（但し、式（Ｂ）中、Ｍ２は、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。ａ、ｂは、０≦ａ≦２．０、０．５≦ｂ≦２．０の範囲内の値である。）

【００２６】

$Li_fMn_{(1-g-h)}Ni_gM3_hO_{(2-j)}F_k$ ・・・（Ｃ）

（但し、式（Ｃ）中、Ｍ３は、コバルト（Ｃｏ）、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）、ジルコニウム（Ｚｒ）、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）からなる群のうちの少なくとも１種を表す。ｆ、ｇ、ｈ、ｊおよびｋは、０．８≦ｆ≦１．２、０＜ｇ＜０．５、０≦ｈ≦０．５、ｇ＋ｈ＜１、－０．１≦ｊ≦０．２、０≦ｋ≦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、ｆの値は完全放電状態における値を表している。）

【００２７】

$Li_mNi_{(1-n)}M4_nO_{(2-p)}F_q$ ・・・（Ｄ）

（但し、式（Ｄ）中、Ｍ４は、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、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）からなる群のうちの少なくとも１種を表す。ｍ、ｎ、ｐおよびｑは、０．８≦ｍ≦１．２、０．００５≦ｎ≦０．５、－０．１≦ｐ≦０．２、０≦ｑ≦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、ｍの値は完全放電状態における値を表している。）

【００２８】

$Li_rCo_{(1-s)}M5_sO_{(2-t)}F_u$ ・・・（Ｅ）

（但し、式（Ｅ）中、Ｍ５は、ニッケル（Ｎｉ）、マンガン（Ｍｎ）、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）からなる群のうちの少なくとも１種を表す。ｒ、ｓ、ｔおよびｕは、０．８≦ｒ≦１．２、０≦ｓ＜０．５、－０．１≦ｔ≦０．２、０≦ｕ≦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、ｒの値は完全放電状態における値を表している。）

【００２９】

$Li_vMn_{2-w}M6_wO_xF_y$ ・・・（Ｆ）

（但し、式（Ｆ）中、Ｍ６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）からなる群のうちの少なくとも１種を表す。ｖ、ｗ、ｘおよびｙは、０．９≦ｖ≦１．１、０≦ｗ≦０．６、３．７≦ｘ≦４．１、０≦ｙ≦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、ｖの値は完全放電状態における値を表している。）

【００３０】

Li_zM7PO_4 ・・・（Ｇ）

（但し、式（Ｇ）中、Ｍ７は、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、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）、ニオブ（Ｎｂ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、モリブデン（Ｍｏ）、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、タングステン（Ｗ）およびジル

コニウム（Ｚｒ）からなる群のうちの少なくとも１種を表す。ｚは、０．９≦ｚ≦１．１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、ｚの値は完全放電状態における値を表している。）

【００３１】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、これらの他にも、MnO_2、V_2O_5、V_6O_{13}、ＮｉＳ、ＭｏＳなどのリチウムを含まない無機化合物も挙げられる。

【００３２】

（無機酸化物層３）

（組成）

無機酸化物層３は、例えば、正極活物質粒子２の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層である。無機酸化物層３は、例えば結晶構造を有している。無機酸化物層３は、例えば、金属酸化物を含む金属酸化物層である。金属酸化物は、例えば、アルミニウム（Ａｌ）、チタン（Ｔｉ）、ケイ素（Ｓｉ）、バナジウム（Ｖ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ニオブ（Ｎｂ）、タンタル（Ｔａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、ホウ素（Ｂ）、亜鉛（Ｚｎ）、タングステン（Ｗ）およびスズ（Ｓｎ）、リチウム（Ｌｉ）、バリウム（Ｂａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）などからなる群から選ばれた少なくとも１種の金属を含んでいる。ここで、金属には半金属も含むものとする。

【００３３】

より具体的には、金属酸化物は、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン（チタニア）、酸化ケイ素（シリカ）、酸化バナジウム、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マグネシウム、酸化ホウ素、酸化亜鉛、酸化タングステンおよび酸化スズ、酸化ハフニウム、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化スカンジウム、酸化エルビウム、酸化インジウム、チタン酸リチウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどからなる群から選ばれた少なくとも１種の金属酸化物を含んでいる。

【００３４】

無機酸化物層３の組成分析の方法としては、例えば、ＩＣＰ発光分光分析法（Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy：ＩＣＰ－ＡＥＳ）、飛行時間二次イオン質量分析計（Time-of-flight secondary ion mass spectrometer：ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）などを用いることができる。

【００３５】

（平均厚さ）

無機酸化物層３の平均厚さＤは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である。平均厚さが０．２ｎｍ未満であると、無機酸化物層３による表面改質の効果（より具体的には容量維持率の改善効果）が発現されない。一方、平均厚さが５ｎｍを超えると、初期電池容量が低下する傾向にある。

【００３６】

無機酸化物層３の平均厚さＤは、以下のようにして求めることができる。

正極活物質の粉末から無作為に１０個の表面被覆型複合粒子１を選び出し、それらの表面被覆型複合粒子１それぞれの断面ＴＥＭ（Transmission Electron Microscope）像を取得し、厚さd_1、d_2、・・・、d_{10}を得る。次に、得られた厚さd_1、d_2、・・・、d_{10}を単純に平均（算術平均）して、無機酸化物層３の平均厚さＤを得る。

【００３７】

（層構成）

図２は、無機酸化物層３の一構成を示す模式図である。無機酸化物層３は、堆積されたモノレイヤＭＬにより構成されていることが好ましい。膜厚均一性の高い無機酸化物層３により正極活物質粒子２の表面を覆うことができるからである。図２では、無機酸化物層３が酸化アルミニウムからなる金属酸化物層である例が示されている。無機酸化物層３が、堆積されたモノレイヤＭＬにより構成されているか否かは、表面被覆型複合粒子１の断

面ＴＥＭ像を取得することにより確認することができる。

【００３８】

（堆積数）

モノレイヤＭＬの平均堆積数は、好ましくは２層以上５０層以下の範囲内である。平均堆積数が２層未満であると、無機酸化物層３による表面改質の効果が低下する傾向にある。一方、平均堆積数が５０層を超えると、初期電池容量が低下する傾向にある。ここで、モノレイヤＭＬは、無機物（例えば金属）または酸素の単分子層ではなく、無機酸化物（例えばMO_X、但し、Ｍ：金属）の単分子層を意味する。無機酸化物層３が酸化アルミニウムにより構成されている場合には、モノレイヤＭＬは、図２に示すように、アルミニウムまたは酸素の単分子層ではなく、酸化アルミニウム（AlO_X）の単分子層を意味する。

【００３９】

モノレイヤＭＬの平均堆積数は、以下のようにして求められる。

まず、無機酸化物層３の組成を分析する。次に、分析結果の組成から１モノレイヤＭＬの厚さを特定する。例えば、分析の結果、無機酸化物層３がアルミニウム酸化物（アルミナ）から構成されていることが特定された場合には、１モノレイヤＭＬの厚さは約０．１ｎｍであると特定できる。無機酸化物層３の組成分析の方法としては、例えば、ＩＣＰ－ＡＥＳ、ＴＯＦ－ＳＩＭＳなどを用いることができる。次に、上述のようにして無機酸化物層３の平均厚さを求める。次に、無機酸化物層３の平均厚さを１モノレイヤＭＬの厚さで除して、モノレイヤＭＬの平均堆積数を求める。

【００４０】

（平均被覆率）

表面被覆型複合粒子１の平均被覆率は、好ましくは３０％以上１００％以下、より好ましくは３０％以上９６％以下の範囲内である。平均被覆率が３０％未満であると、容量維持率が低下する傾向にある。一方、平均被覆率が９６％を超えると、容量維持率は高いものの初期容量が低下する傾向にある。

【００４１】

表面被覆型複合粒子１の平均被覆率は、以下の式により求められる。

平均被覆率［％］＝（（無機酸化物層３の実質量）／（被覆率１００％時の無機酸化物層３の質量））×１００

$= (x / (A(M-x) \cdot n \cdot \rho)) \times 10^5$

Ｍ［ｇ］：ＩＣＰ－ＡＥＳ分析に用いた正極活物質の粉末の質量

ｘ［ｇ］：ＩＣＰ－ＡＥＳ分析に用いた正極活物質の粉末のうち、無機酸化物層３の実質量

Ａ［m^2／ｇ］：正極活物質粒子２の比表面積

ｎ［ｎｍ］：断面ＴＥＭ観察により求めた無機酸化物層３の平均厚さ

ρ［ｇ／cm^3］：Ｘ線反射率測定法（ＸＲＲ：X-ray Reflection）を用いて評価した無機酸化物層３の密度

【００４２】

（無機酸化物層の実重量ｘ）

無機酸化物層３の実重量ｘは、具体的には以下のようにして求められる。

まず、正極活物質の粉末の質量Ｍを秤量する。次に、正極活物質の粉末を酸溶液に溶解し、この溶液をＩＣＰ－ＡＥＳにより分析し、コア粒子であり正極活物質粒子２と無機酸化物層３との質量比Ａ：Ｂ［質量％］を定量する。

【００４３】

次に、以下の式から無機酸化物層３の実質量を求める。

無機酸化物層３の実質量［ｇ］＝（正極活物質の粉末の質量Ｍ）×（無機酸化物層３の質量比Ｂ）

【００４４】

（正極活物質粒子の比表面積Ａ）

ＢＥＴ法（Brunauer-Emmett-Teller法）により正極活物質粒子２の比表面積を求めた。

なお、無機酸化物層３の平均厚さが非常に薄く、例えば０．２ｎｍ～５ｎｍ程度である場合には、ＢＥＴ法により求めた正極活物質粒子２と表面被覆型複合粒子１との比表面積はほぼ等しいと考えられる。

【００４５】

（無機酸化物層の平均厚さｎ）

無機酸化物層３の平均厚さｎは、上述の無機酸化物層３の平均厚さＤと同様にして求められる。

【００４６】

（無機酸化物層の密度ρ）

Al_2O_3層の密度ρは、ＸＲＲを用いて以下のようにして求められる。

まず、Ｘ線を無機酸化物層３の表面に極浅い角度で入射させ、その入射角対鏡面方向に反射したＸ線強度プロファイルを測定する。次に、この測定で得られたプロファイルをシミュレーション結果と比較し、シミュレーションパラメータを最適化することによって、無機酸化物層３の密度を決定する。

【００４７】

［正極活物質の製造方法］

次に、上述の構成を有する正極活物質の製造方法の一例について説明する。この製造方法では、正極活物質粒子２の表面に、無機酸化物のモノレイヤＭＬを繰り返し堆積することにより、無機酸化物層３が形成される。モノレイヤＭＬを繰り返し堆積する方法としては、原子層堆積（ＡＬＤ：Atomic Layer Deposition）法が用いられる。ここでは、２種類の反応物質を原料として無機酸化物層３を形成する場合を例として説明するが、原料は２種類の反応物質に限定されるものではなく、３種類以上の反応物質を用いるようにしてもよい。

【００４８】

（第１の工程）

まず、第１反応物質の蒸気をＡＬＤ成膜装置の成膜室に供給し、正極活物質粒子２の表面に化学吸着させる。第１反応物質（第１前駆体）は、無機酸化物層３の構成元素である酸素（Ｏ）を含有する。第１反応物質としては、例えば、水（H_2O）を用いることができる。

【００４９】

（第２の工程）

次に、不活性ガス（パージガス）をＡＬＤ成膜装置の成膜室に供給し、過剰な第１反応物質および副生成物質を排気する。不活性ガスとしては、例えば、N_2ガス、Ａｒガスなどを用いることができる。

【００５０】

（第３の工程）

次に、第２反応物質（第２前駆体）の蒸気をＡＬＤ成膜装置の成膜室に供給し、正極活物質粒子２の表面に吸着した第１反応物質と反応させる。第２反応物質は、無機酸化物層３の構成元素である金属などの無機材料を含んでいる。第２反応物質としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、四塩化チタン、テトラキス(エチルメチルアミノ)チタン(IV)、テトラキス(ジメチルアミド)チタン(IV)、四塩化ケイ素、メチルシラン、ヘキサメチルジシラン、ドデカメチルシクロヘキサシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウム(II)、テトラキス(エチルメチルアミド)ジルコニウム(IV)、テトラキス(ジメチルアミド)ジルコニウム(IV)、ビス（シクロペンタジエニル）ニオビウム(IV)ジクロライド、ペンタキス(ジメチルアミノ)タンタル(V)、ビス（シクロペンタジエニル）マグネシウム(II)、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリフェニルボラン、ジエチル亜鉛、タングステンヘキサカルボニル、ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)タングステン(IV)二水素化物、ビス(シクロペンタジエニル)タングステン(IV)二水素化物、テトラビニルスズ、テトラメチル

スズ、トリメチル(フェニル)スズなどを単独で、または２種以上組み合わせて用いることができる。

【００５１】

（第４の工程）

次に、不活性ガス（パージガス）をＡＬＤ成膜装置の成膜室に供給し、過剰な第２反応物質および副生成物質を排気する。不活性ガスとしては、例えば、N_2ガス、Ａｒガスなどを用いることができる。

【００５２】

上述の第１～第４の工程を１サイクル（以下、このサイクルを「ＡＬＤサイクル」という。）として、このサイクルを繰り返すことで、モノレイヤＭＬを繰り返し堆積されることができる。したがって、ＡＬＤサイクルのサイクル数を調整することで、所望の厚さの無機酸化物層３を形成することができる。サイクル数は、２以上５０以下の範囲内であることが好ましい。なお、１ＡＬＤサイクルで形成される単分子層が、上述の１モノレイヤＭＬに相当する。

以上により、目的とする正極活物質が得られる。

【００５３】

なお、表面被覆型複合粒子１の平均被覆率は、粉体中の正極活物質粒子２の配位数を調整することにより所望の範囲に設定することができる。ここで、配位数とは、接触および／または結合した正極活物質粒子２の表面に存在する接触点数および／または結合部数のことである。正極活物質粒子２の接点部分および／または結合部分は、第１反応物質および第２反応物質の蒸気に曝されることがないため、この接点部分および／または結合部分ではモノレイヤＭＬが堆積されない状態となる。このため、無機酸化物層３の形成後に、接触または結合する正極活物質粒子同士を離間させると、それらの粒子の接点部分および／または結合部分が無機酸化物層３の開口部４などとなり、この開口部４などを介して正極活物質粒子２の表面が露出される。

【００５４】

正極活物質粒子の配位数を調整する方法としては、例えば、ＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容する正極活物質粒子２の収容量を調整する方法、または正極活物質粒子同士の付着状態または凝集状態を調整する方法が挙げられる。なお、ＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容する正極活物質粒子２の収容量を増加させるに従って、粉体中の正極活物質粒子２の配位数は増加する傾向にある。

【００５５】

［効果］

第１の実施形態によれば、正極活物質粒子２の表面に無機酸化物層３を設け、その平均厚さを０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内にしている。平均厚さが０．２ｎｍ未満であると、無機酸化物層３による表面改質の効果が低下する傾向にある。一方、平均厚さが５ｎｍを超えると、初期電池容量が低下する傾向にある。

【００５６】

ＡＬＤ法は高い膜厚制御性を有しているので、正極活物質粒子２の表面に必要な分だけ均一な無機酸化物層３を形成することができる。このため、次のような効果が得られる。

正極活物質粒子２の表面に無機酸化物層３を設けたことによる電池のエネルギー密度の低下を抑制することができる。

無機酸化物層３によるＬｉイオン反応抵抗の増大を抑制することができる。

正極活物質粒子２の表面に無機酸化物層３を設けたことによる粒度分布変化を抑制することができる。

被覆層としての無機酸化物層３の絶対量を低減することができる。したがって、表面被覆型複合粒子１を低廉化することができる。

表面被覆型複合粒子１の被覆状態を不完全被覆状態とした場合には、サイクル特性と初期電池容量とを両立することができる。

【００５７】

ＡＬＤ法では、真空容器内に収容した粉体に、前駆体ガスを供給する工程と、パージによる余剰分子を取り除く工程とを交互に繰返すことにより、原子層を一層ずつ積み上げることができる。成膜過程において、表面化学反応の自己停止機構が作用するため、一原子層レベルの均一なレイヤーコントロールが可能になり、優れた膜質の無機酸化物層３を形成することができる。

【００５８】

表面被覆型複合粒子１が不完全被覆状態である場合には、正極活物質粒子２の表面が露出した部分を介してリチウムイオンが無機酸化物層３により阻害されることなく、正極活物質粒子２と電解質との間を移動することができる。したがって、表面被覆型複合粒子１であっても、非被覆型粒子と同等の電荷移動抵抗を維持し、抵抗上昇に起因する初期電池容量の低下を抑制できる。一方、表面被覆型複合粒子１が完全被覆状態である場合には、サイクル特性を向上することはできるが、リチウムイオンが被覆層を通過して正極活物質に吸蔵および脱離するため、抵抗が上昇し、初期電池容量が低下する傾向がある。

【００５９】

［変形例］

以下、本技術の第１の実施形態の変形例について説明する。

【００６０】

（第１の変形例）

図３Ａは、第１の変形例に係る正極活物質の一構成例を示す断面図である。第１の変形例に係る正極活物質は、正極活物質粒子２の表面に第１の無機酸化物層３ａおよび第２の無機酸化物層３ｂが積層されている点において、第１の実施形態とは異なっている。なお、無機酸化物層の積層数はこの例に限定されるものではなく、３層以上の無機酸化物層を正極活物質粒子２の表面に積層するようにしてもよい。

【００６１】

第１の無機酸化物層３ａおよび第２の無機酸化物層３ｂは、例えば、互いに異なる無機酸化物により構成されている。例えば、第１の無機酸化物層３ａは酸化アルミニウムなどの第１の金属酸化物から構成され、第２の無機酸化物層３ｂは酸化ケイ素などの第２の金属酸化物から構成される。

【００６２】

無機酸化物層３ａおよび第２の無機酸化物層３ｂが、互いに異なる形成方法により形成された層であってもよい。より具体的には、無機酸化物層３ａおよび第２の無機酸化物層３ｂのうちの一方がＡＬＤ法により形成された層であり、他方がゾルゲル法またはメカノケミカル法により形成された層であってもよい。このような構成を採用する場合、無機酸化物層３ａおよび第２の無機酸化物層３ｂは同一の材料で構成されていてもよい。

【００６３】

図３Ａでは、正極活物質粒子２の表面の一部が、積層された第１の無機酸化物層３ａおよび第２の無機酸化物層３ｂのから露出している例が示されているが、被覆型正極活物質粒子１の構成はこの例に限定されるものではない。図３Ｂに示すように、正極活物質粒子表面の全体が、積層された第１の無機酸化物層３ａおよび第２の無機酸化物層３ｂにより完全に覆われる構成を採用するようにしてもよい。積層された第１の無機酸化物層３ａおよび第２の無機酸化物層３ｂのうちの一方を完全被覆状態とし、他方を不完全被覆状態とするようにしてもよい。

【００６４】

（第２の変形例）

上述の第１の実施形態では、正極活物質粒子２の表面に、被覆層として金属酸化物層３を設ける例について説明したが、被覆層はこの例に限定されるものではない。被覆層として、例えば、金属窒化物層、金属硫化物層、金属炭化物層、金属フッ化物層などを用いるようにしてもよい。

【００６５】

＜２．第２の実施形態＞

[電池の構成]

図４は、本技術の第２の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。この非水電解質二次電池は、例えば５Ｖ級の高出力電位を有し、負極の容量が、電極反応物質であるリチウム（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。この非水電解質二次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、一対の帯状の正極２１と帯状の負極２２とがセパレータ２３を介して積層し巻回された巻回電極体２０を有している。電池缶１１は、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、電解液が注入され、セパレータ２３に含浸されている。また、巻回電極体２０を挟むように巻回周面に対して垂直に一対の絶縁板１２、１３がそれぞれ配置されている。

【００６６】

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、封口ガスケット１７を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶１１の内部は密閉されている。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、電池蓋１４と電気的に接続されており、内部短絡あるい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１５Ａが反転して電池蓋１４と巻回電極体２０との電気的接続を切断するようになっている。封口ガスケット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。

【００６７】

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と電気的に接続されており、負極リード２６は電池缶１１に溶接され電気的に接続されている。

【００６８】

図５は、図４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。以下、図４を参照しながら、二次電池を構成する正極２１、負極２２、セパレータ２３、および電解液について順次説明する。

【００６９】

（正極）

正極２１は、例えば、正極集電体２１Ａの両面に正極活物質層２１Ｂ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２１Ａの片面のみに正極活物質層２１Ｂを設けるようにしてもよい。正極集電体２１Ａ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２１Ｂは、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な１種または２種以上の正極活物質を含んでおり、必要に応じて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。

【００７０】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極活物質としては、上述の第１の実施形態およびその変形例で説明したものが用いられる。

【００７１】

（負極）

負極２２は、例えば、負極集電体２２Ａの両面に負極活物質層２２Ｂが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体２２Ａの片面のみに負極活物質層２２Ｂを設けるようにしてもよい。負極集電体２２Ａは、例えば、銅箔などの金属箔により構成されている。

【００７２】

負極活物質層２２Ｂは、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能

な負極材料のいずれか１種または２種以上を含んで構成されており、必要に応じて正極活物質層２１Ｂと同様の結着剤を含んで構成されている。

【００７３】

なお、この二次電池では、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電気化学当量が、正極２１の電気化学当量よりも大きくなっており、充電の途中において負極２２にリチウム金属が析出しないようになっている。

【００７４】

リチウム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、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などの炭素材料が挙げられる。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ンあるいはポリピロールなどがある。これら炭素材料は、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ともに、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好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れた特性が得られるので好ましい。さらにまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

【００７５】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも１種を構成元素として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。特に、炭素材料ととも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ともに、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。この負極材料は金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの１種または２種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本技術において、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を含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。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の２種以上が共存するものがある。

【００７６】

この負極材料を構成する金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、マグネシウム（Ｍｇ）、ホウ素（Ｂ）、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）、ケイ素（Ｓｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、スズ（Ｓｎ）、鉛（Ｐｂ）、ビスマス（Ｂｉ）、カドミウム（Ｃｄ）、銀（Ａｇ）、亜鉛（Ｚｎ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、イットリウム（Ｙ）、パラジウム（Ｐｄ）あるいは白金（Ｐｔ）が挙げられる。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【００７７】

中でも、この負極材料としては、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を構成元素として含むものが好ましく、特に好ましいのはケイ素（Ｓｉ）およびスズ（Ｓｎ）の少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素（Ｓｉ）およびスズ（Ｓｎ）は、リチウム（Ｌｉ）を吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

【００７８】

スズ（Ｓｎ）の合金としては、例えば、スズ（Ｓｎ）以外の第２の構成元素として、ケイ素（Ｓｉ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、亜鉛（Ｚｎ）、インジウム（Ｉｎ）、銀（Ａｇ）、チタン（Ｔｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ビスマス（Ｂｉ）、アンチモン（Ｓｂ）、およびクロム（Ｃｒ）からな

る群のうちの少なくとも１種を含むものが挙げられる。ケイ素（Ｓｉ）の合金としては、例えば、ケイ素（Ｓｉ）以外の第２の構成元素として、スズ（Ｓｎ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、亜鉛（Ｚｎ）、インジウム（Ｉｎ）、銀（Ａｇ）、チタン（Ｔｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ビスマス（Ｂｉ）、アンチモン（Ｓｂ）およびクロム（Ｃｒ）からなる群のうちの少なくとも１種を含むものが挙げられる。

【００７９】

スズ（Ｓｎ）の化合物あるいはケイ素（Ｓｉ）の化合物としては、例えば、酸素（Ｏ）あるいは炭素（Ｃ）を含むものが挙げられ、スズ（Ｓｎ）またはケイ素（Ｓｉ）に加えて、上述した第２の構成元素を含んでいてもよい。

【００８０】

中でも、この負極材料としては、コバルト（Ｃｏ）と、スズ（Ｓｎ）と、炭素（Ｃ）とを構成元素として含み、炭素の含有量が９．９質量％以上２９．７質量％以下であり、かつスズ（Ｓｎ）とコバルト（Ｃｏ）との合計に対するコバルト（Ｃｏ）の割合が３０質量％以上７０質量％以下であるＳｎＣｏＣ含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができるとともに、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

【００８１】

このＳｎＣｏＣ含有材料は、必要に応じてさらに他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素（Ｓｉ）、鉄（Ｆｅ）、ニッケル（Ｎｉ）、クロム（Ｃｒ）、インジウム（Ｉｎ）、ニオブ（Ｎｂ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、チタン（Ｔｉ）、モリブデン（Ｍｏ）、アルミニウム（Ａｌ）、リン（Ｐ）、ガリウム（Ｇａ）またはビスマス（Ｂｉ）が好ましく、２種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性をさらに向上させることができるからである。

【００８２】

なお、このＳｎＣｏＣ含有材料は、スズ（Ｓｎ）と、コバルト（Ｃｏ）と、炭素（Ｃ）とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このＳｎＣｏＣ含有材料では、構成元素である炭素（Ｃ）の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズ（Ｓｎ）等が凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素（Ｃ）が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

【００８３】

さらに、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、他の金属化合物または高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、チタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）、二酸化マンガン（MnO_2）、酸化バナジウム（V_2O_5、V_6O_{13}）などの酸化物、硫化ニッケル（ＮｉＳ）、硫化モリブデン（MoS_2）などの硫化物、または窒化リチウム（Li_3N）などのリチウム窒化物が挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンまたはポリピロールなどが挙げられる。

【００８４】

（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。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、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜を単層で、またはそれらを複数積層したもの用いることができる。特に、セパレータ２３としては、ポリオレフィン製の多孔質膜が好ましい。ショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるからである。また、セパレータ２３としては、ポリオレフィンなどの微多孔膜上に、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、またはポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）などの多孔性の樹脂層を形成したものを用いてもよい。

【００８５】
（電解液）
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。この電解液は、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。
【００８６】
溶媒としては、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうちの一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。
【００８７】
溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。
【００８８】
溶媒としては、さらにまた、２，４－ジフルオロアニソールあるいは炭酸ビニレンを含むこと好ましい。２，４－ジフルオロアニソールは放電容量を向上させることができ、また、炭酸ビニレンはサイクル特性を向上させることができるからである。よって、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性を向上させることができるので好ましい。
【００８９】
これらの他にも、溶媒としては、炭酸ブチレン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、３－メトキシプロピロニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルフォルムアミド、Ｎ－メチルピロリジノン、Ｎ－メチルオキサゾリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチルなどが挙げられる。
【００９０】
なお、これらの非水溶媒の少なくとも一部の水素をフッ素で置換した化合物は、組み合わせる電極の種類によっては、電極反応の可逆性を向上させることができる場合があるので、好ましい場合もある。
【００９１】
電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiB(C_6H_5)_4$、$LiCH_3SO_3$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiAlCl_4$、$LiSiF_6$、ＬｉＣｌ、ジフルオロ［オキソラト－Ｏ，Ｏ′］ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、あるいはＬｉＢｒなどが挙げられる。中でも、$LiPF_6$は高いイオン伝導性を得ることができるとともに、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。
【００９２】
［電池の製造方法］
次に、本技術の第２の実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の一例について説明する。
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Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）などの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、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、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより正極活物質層２１Ｂを形成し、正極２１を形成する。
【００９３】
また、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

Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、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、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層２２Ｂを形成し、負極２２を作製する。

【００９４】

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ともに、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る。次に、正極２１と負極２２とをセパレータ２３を介して巻回する。次に、正極リード２５の先端部を安全弁機構１５に溶接するとともに、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を一対の絶縁板１２、１３で挟み電池缶１１の内部に収納する。次に、正極２１および負極２２を電池缶１１の内部に収納したのち、電解液を電池缶１１の内部に注入し、セパレータ２３に含浸させる。次に、電池缶１１の開口端部に電池蓋１４、安全弁機構１５および熱感抵抗素子１６を封口ガスケット１７を介してかしめることにより固定する。これにより、図４に示した二次電池が得られる。

【００９５】

この第２の実施形態に係る非水電解質二次電池では、正極２１が上述の第１の実施形態に係る正極活物質を含んでいるので、サイクル特性を向上することができる。

【００９６】

＜３．第３の実施形態＞

［電池の構成］

図６は、本技術の第３の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。この二次電池は、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り、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

【００９７】

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。

【００９８】

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、変性ポリエチレンまた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。

【００９９】

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または金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【０１００】

図７は、図６に示した巻回電極体３０のＶＩＩ－ＶＩＩ線に沿った断面図である。巻回電極体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。

【０１０１】

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

するように配置されている。正極集電体３３Ａ、正極活物質層３３Ｂ、負極集電体３４Ａ、負極活物質層３４Ｂおよびセパレータ３５の構成は、それぞれ第２の実施形態における正極集電体２１Ａ、正極活物質層２１Ｂ、負極集電体２２Ａ、負極活物質層２２Ｂおよびセパレータ２３と同様である。

【０１０２】

電解質層３６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。ゲル状の電解質層３６は高いイオン伝導率を得ることができるとともに、電池の漏液を防止することができるので好ましい。電解液の組成は、第２の実施形態に係る二次電池と同様である。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン－ブタジエンゴム、ニトリル－ブタジエンゴム、ポリスチレンまたはポリカーボネートが挙げられる。特に電気化学的な安定性の点からはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。

【０１０３】

［電池の製造方法］

次に、本技術の第３の実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の一例について説明する。

【０１０４】

まず、正極３３および負極３４のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、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３６を形成する。次に、正極集電体３３Ａの端部に正極リード３１を溶接により取り付けるとともに、負極集電体３４Ａの端部に負極リード３２を溶接により取り付ける。次に、電解質層３６が形成された正極３３と負極３４とをセパレータ３５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３７を接着して巻回電極体３０を形成する。最後に、例えば、外装部材４０の間に巻回電極体３０を挟み込み、外装部材４０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３１および負極リード３２と外装部材４０との間には密着フィルム４１を挿入する。これにより、図６および図７に示した二次電池が得られる。

【０１０５】

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、上述のようにして正極３３および負極３４を作製し、正極３３および負極３４に正極リード３１および負極リード３２を取り付ける。次に、正極３３と負極３４とをセパレータ３５を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ３７を接着して、巻回電極体３０の前駆体である巻回体を形成する。次に、この巻回体を外装部材４０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４０の内部に収納する。次に、溶媒と、電解質塩と、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４０の内部に注入する。

【０１０６】

次に、電解質用組成物を外装部材４０内に注入したのち、外装部材４０の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、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３６を形成する。以上により、図６に示した二次電池が得られる。

【０１０７】

この第３の実施形態に係る非水電解質二次電池の作用および効果は、第２の実施形態に係る非水電解質二次電池と同様である。

【０１０８】

＜４．第４の実施形態＞
（電池パックの例）
図８は、本技術の非水電解質二次電池（以下、二次電池と適宜称する）を電池パックに適用した場合の回路構成例を示すブロック図である。電池パックは、組電池３０１、外装、充電制御スイッチ３０２ａと、放電制御スイッチ３０３ａ、を備えるスイッチ部３０４、電流検出抵抗３０７、温度検出素子３０８、制御部３１０を備えている。
【０１０９】
また、電池パックは、正極端子３２１および負極端子３２２を備え、充電時には正極端子３２１および負極端子３２２がそれぞれ充電器の正極端子、負極端子に接続され、充電が行われる。また、電子機器使用時には、正極端子３２１および負極端子３２２がそれぞれ電子機器の正極端子、負極端子に接続され、放電が行われる。
【０１１０】
組電池３０１は、複数の二次電池３０１ａを直列および／または並列に接続してなる。この二次電池３０１ａは本技術の二次電池である。なお、図８では、６つの二次電池３０１ａが、２並列３直列（２Ｐ３Ｓ）に接続された場合が例として示されているが、その他、ｎ並列ｍ直列（ｎ、ｍは整数）のように、どのような接続方法でもよい。
【０１１１】
スイッチ部３０４は、充電制御スイッチ３０２ａおよびダイオード３０２ｂ、ならびに放電制御スイッチ３０３ａおよびダイオード３０３ｂを備え、制御部３１０によって制御される。ダイオード３０２ｂは、正極端子３２１から組電池３０１の方向に流れる充電電流に対して逆方向で、負極端子３２２から組電池３０１の方向に流れる放電電流に対して順方向の極性を有する。ダイオード３０３ｂは、充電電流に対して順方向で、放電電流に対して逆方向の極性を有する。なお、例では＋側にスイッチ部を設けているが、－側に設けてもよい。
【０１１２】
充電制御スイッチ３０２ａは、電池電圧が過充電検出電圧となった場合にＯＦＦされて、組電池３０１の電流経路に充電電流が流れないように充放電制御部によって制御される。充電制御スイッチのＯＦＦ後は、ダイオード３０２ｂを介することによって放電のみが可能となる。また、充電時に大電流が流れた場合にＯＦＦされて、組電池３０１の電流経路に流れる充電電流を遮断するように、制御部３１０によって制御される。
【０１１３】
放電制御スイッチ３０３ａは、電池電圧が過放電検出電圧となった場合にＯＦＦされて、組電池３０１の電流経路に放電電流が流れないように制御部３１０によって制御される。放電制御スイッチ３０３ａのＯＦＦ後は、ダイオード３０３ｂを介することによって充電のみが可能となる。また、放電時に大電流が流れた場合にＯＦＦされて、組電池３０１の電流経路に流れる放電電流を遮断するように、制御部３１０によって制御される。
【０１１４】
温度検出素子３０８は例えばサーミスタであり、組電池３０１の近傍に設けられ、組電池３０１の温度を測定して測定温度を制御部３１０に供給する。電圧検出部３１１は、組電池３０１およびそれを構成する各二次電池３０１ａの電圧を測定し、この測定電圧をＡ／Ｄ変換して、制御部３１０に供給する。電流測定部３１３は、電流検出抵抗３０７を用いて電流を測定し、この測定電流を制御部３１０に供給する。
【０１１５】
スイッチ制御部３１４は、電圧検出部３１１および電流測定部３１３から入力された電圧および電流を基に、スイッチ部３０４の充電制御スイッチ３０２ａおよび放電制御スイッチ３０３ａを制御する。スイッチ制御部３１４は、二次電池３０１ａのいずれかの電圧が過充電検出電圧もしくは過放電検出電圧以下になったとき、また、大電流が急激に流れたときに、スイッチ部３０４に制御信号を送ることにより、過充電および過放電、過電流充放電を防止する。
【０１１６】

ここで、例えば、二次電池３０１ａがリチウムイオン二次電池の場合、過充電検出電圧が例えば４．２０Ｖ±０．０５Ｖと定められ、過放電検出電圧が例えば２．４Ｖ±０．１Ｖと定められる。

【０１１７】

充放電スイッチは、例えばＭＯＳＦＥＴなどの半導体スイッチを使用できる。この場合ＭＯＳＦＥＴの寄生ダイオードがダイオード３０２ｂおよび３０３ｂとして機能する。充放電スイッチとして、Ｐチャンネル型ＦＥＴを使用した場合は、スイッチ制御部３１４は、充電制御スイッチ３０２ａおよび放電制御スイッチ３０３ａのそれぞれのゲートに対して、制御信号ＤＯおよびＣＯをそれぞれ供給する。充電制御スイッチ３０２ａおよび放電制御スイッチ３０３ａはＰチャンネル型である場合、ソース電位より所定値以上低いゲート電位によってＯＮする。すなわち、通常の充電および放電動作では、制御信号ＣＯおよびＤＯをローレベルとし、充電制御スイッチ３０２ａおよび放電制御スイッチ３０３ａをＯＮ状態とする。

【０１１８】

そして、例えば過充電もしくは過放電の際には、制御信号ＣＯおよびＤＯをハイレベルとし、充電制御スイッチ３０２ａおよび放電制御スイッチ３０３ａをＯＦＦ状態とする。

【０１１９】

メモリ３１７は、ＲＡＭやＲＯＭからなり例えば不揮発性メモリであるＥＰＲＯＭ（Erasable Programmable Read Only Memory）などからなる。メモリ３１７では、制御部３１０で演算された数値や、製造工程の段階で測定された各二次電池３０１ａの初期状態における電池の内部抵抗値などが予め記憶され、また適宜、書き換えも可能である。（また、二次電池３０１ａの満充電容量を記憶させておくことで、制御部３１０とともに例えば残容量を算出することができる。

【０１２０】

温度検出部３１８では、温度検出素子３０８を用いて温度を測定し、異常発熱時に充放電制御を行ったり、残容量の算出における補正を行う。

【０１２１】

＜５．第５の実施形態＞

上述した非水電解質二次電池およびこれを用いた電池パックは、例えば電子機器や電動車両、蓄電装置などの機器に搭載または電力を供給するために使用することができる。

【０１２２】

電子機器として、例えばノート型パソコン、ＰＤＡ（携帯情報端末）、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、デジタルスチルカメラ、電子書籍、電子辞書、音楽プレイヤー、ラジオ、ヘッドホン、ゲーム機、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機などが挙げられる。

【０１２３】

また、電動車両としては、例えば鉄道車両、ゴルフカート、電動カート、電気自動車（ハイブリッド自動車を含む）などが挙げられ、これらの駆動用電源または補助用電源として用いられる。

【０１２４】

蓄電装置としては、例えば住宅をはじめとする建築物用または発電設備用の電力貯蔵用電源などが挙げられる。

【０１２５】

以下では、上述した適用例のうち、上述した本技術の非水電解質二次電池を適用した蓄電装置を用いた蓄電システムの具体例を説明する。

【０１２６】

この蓄電システムは、例えば下記の様な構成が挙げられる。第１の蓄電システムは、再生可能エネルギーから発電を行う発電装置によって蓄電装置が充電される蓄電システムで

ある。第２の蓄電システムは、蓄電装置を有し、蓄電装置に接続される電子機器に電力を供給する蓄電システムである。第３の蓄電システムは、蓄電装置から、電力の供給を受ける電子機器である。これらの蓄電システムは、外部の電力供給網と協働して電力の効率的な供給を図るシステムとして実施される。

【０１２７】

さらに、第４の蓄電システムは、蓄電装置から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、蓄電装置に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行なう制御装置とを有する電動車両である。第５の蓄電システムは、他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報送受信部とを備え、送受信部が受信した情報に基づき、上述した蓄電装置の充放電制御を行う電力システムである。第６の蓄電システムは、上述した蓄電装置から、電力の供給を受け、または発電装置または電力網から蓄電装置に電力を供給する電力システムである。以下、蓄電システムについて説明する。

【０１２８】

（応用例としての住宅における蓄電システム）

本技術の非水電解質二次電池を用いた蓄電装置を住宅用の蓄電システムに適用した例について、図９を参照して説明する。例えば住宅１０１用の蓄電システム１００においては、火力発電１０２ａ、原子力発電１０２ｂ、水力発電１０２ｃなどの集中型電力系統１０２から電力網１０９、情報網１１２、スマートメータ１０７、パワーハブ１０８などを介し、電力が蓄電装置１０３に供給される。これとともに、家庭内発電装置１０４などの独立電源から電力が蓄電装置１０３に供給される。蓄電装置１０３に供給された電力が蓄電される。蓄電装置１０３を使用して、住宅１０１で使用する電力が給電される。住宅１０１に限らずビルに関しても同様の蓄電システムを使用できる。

【０１２９】

住宅１０１には、家庭内発電装置１０４、電力消費装置１０５、蓄電装置１０３、各装置を制御する制御装置１１０、スマートメータ１０７、各種情報を取得するセンサ１１１が設けられている。各装置は、電力網１０９および情報網１１２によって接続されている。発電装置１０４として、太陽電池、燃料電池などが利用され、発電した電力が電力消費装置１０５および／または蓄電装置１０３に供給される。電力消費装置１０５は、冷蔵庫１０５ａ、空調装置１０５ｂ、テレビジョン受信機１０５ｃ、風呂１０５ｄなどである。さらに、電力消費装置１０５には、電動車両１０６が含まれる。電動車両１０６は、電気自動車１０６ａ、ハイブリッドカー１０６ｂ、電気バイク１０６ｃである。

【０１３０】

蓄電装置１０３に対して、本技術の非水電解質二次電池が適用される。本技術の非水電解質二次電池は、例えば上述したリチウムイオン二次電池によって構成されていてもよい。スマートメータ１０７は、商用電力の使用量を測定し、測定された使用量を、電力会社に送信する機能を備えている。電力網１０９は、直流給電、交流給電、非接触給電の何れか一つまたは複数を組み合わせてもよい。

【０１３１】

各種のセンサ１１１は、例えば人感センサ、照度センサ、物体検知センサ、消費電力センサ、振動センサ、接触センサ、温度センサ、赤外線センサなどである。各種のセンサ１１１により取得された情報は、制御装置１１０に送信される。センサ１１１からの情報によって、気象の状態、人の状態などが把握されて電力消費装置１０５を自動的に制御してエネルギー消費を最小とすることができる。さらに、制御装置１１０は、住宅１０１に関する情報をインターネットを介して外部の電力会社などに送信することができる。

【０１３２】

パワーハブ１０８によって、電力線の分岐、直流交流変換などの処理がなされる。制御装置１１０と接続される情報網１１２の通信方式としては、ＵＡＲＴ(Universal Asynchronous Receiver-Transceiver:非同期シリアル通信用送受信回路）などの通信インターフェースを使う方法、Ｂｌｕｅｔｏｏｔｈ（登録商標）、ＺｉｇＢｅｅ、Ｗｉ－Ｆｉなどの無線通信規格によるセンサーネットワークを利用する方法がある。Ｂｌｕｅｔｏｏｔｈ（

登録商標）方式は、マルチメディア通信に適用され、一対多接続の通信を行うことができる。ＺｉｇＢｅｅは、ＩＥＥＥ(Institute of Electrical and Electronics Engineers)８０２．１５．４の物理層を使用するものである。ＩＥＥＥ８０２．１５．４は、ＰＡＮ(Personal Area Network)またはＷ(Wireless)ＰＡＮと呼ばれる短距離無線ネットワーク規格の名称である。

【０１３３】

制御装置１１０は、外部のサーバ１１３と接続されている。このサーバ１１３は、住宅１０１、電力会社、サービスプロバイダーの何れかによって管理されていてもよい。サーバ１１３が送受信する情報は、たとえば、消費電力情報、生活パターン情報、電力料金、天気情報、天災情報、電力取引に関する情報である。これらの情報は、家庭内の電力消費装置（たとえばテレビジョン受信機）から送受信してもよいが、家庭外の装置（たとえば、携帯電話機など）から送受信してもよい。これらの情報は、表示機能を持つ機器、たとえば、テレビジョン受信機、携帯電話機、ＰＤＡ(Personal Digital Assistants)などに、表示されてもよい。

【０１３４】

各部を制御する制御装置１１０は、ＣＰＵ（Central Processing Unit）、ＲＡＭ（Random Access Memory）、ＲＯＭ（Read Only Memory）などで構成され、この例では、蓄電装置１０３に格納されている。制御装置１１０は、蓄電装置１０３、家庭内発電装置１０４、電力消費装置１０５、各種のセンサ１１１、サーバ１１３と情報網１１２により接続され、例えば、商用電力の使用量と、発電量とを調整する機能を有している。なお、その他にも、電力市場で電力取引を行う機能などを備えていてもよい。

【０１３５】

以上のように、電力が火力発電１０２ａ、原子力発電１０２ｂ、水力発電１０２ｃなどの集中型電力系統１０２のみならず、家庭内発電装置１０４（太陽光発電、風力発電）の発電電力を蓄電装置１０３に蓄えることができる。したがって、家庭内発電装置１０４の発電電力が変動しても、外部に送出する電力量を一定にしたり、または、必要なだけ放電するといった制御を行うことができる。例えば、太陽光発電で得られた電力を蓄電装置１０３に蓄えるとともに、夜間は料金が安い深夜電力を蓄電装置１０３に蓄え、昼間の料金が高い時間帯に蓄電装置１０３によって蓄電した電力を放電して利用するといった使い方もできる。

【０１３６】

なお、この例では、制御装置１１０が蓄電装置１０３内に格納される例を説明したが、スマートメータ１０７内に格納されてもよいし、単独で構成されていてもよい。さらに、蓄電システム１００は、集合住宅における複数の家庭を対象として用いられてもよいし、複数の戸建て住宅を対象として用いられてもよい。

【０１３７】

（応用例としての車両における蓄電システム）

本技術を車両用の蓄電システムに適用した例について、図１０を参照して説明する。図１０に、本技術が適用されるシリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両の構成の一例を概略的に示す。シリーズハイブリッドシステムはエンジンで動かす発電機で発電された電力、あるいはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、電力駆動力変換装置で走行する車である。

【０１３８】

このハイブリッド車両２００には、エンジン２０１、発電機２０２、電力駆動力変換装置２０３、駆動輪２０４ａ、駆動輪２０４ｂ、車輪２０５ａ、車輪２０５ｂ、バッテリー２０８、車両制御装置２０９、各種センサ２１０、充電口２１１が搭載されている。バッテリー２０８に対して、上述した本技術の非水電解質二次電池が適用される。

【０１３９】

ハイブリッド車両２００は、電力駆動力変換装置２０３を動力源として走行する。電力駆動力変換装置２０３の一例は、モータである。バッテリー２０８の電力によって電力駆

動力変換装置２０３が作動し、この電力駆動力変換装置２０３の回転力が駆動輪２０４ａ、２０４ｂに伝達される。なお、必要な個所に直流－交流（ＤＣ－ＡＣ）あるいは逆変換（ＡＣ－ＤＣ変換）を用いることによって、電力駆動力変換装置２０３が交流モータでも直流モータでも適用可能である。各種センサ２１０は、車両制御装置２０９を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御したりする。各種センサ２１０には、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどが含まれる。

【０１４０】

エンジン２０１の回転力は発電機２０２に伝えられ、その回転力によって発電機２０２により生成された電力をバッテリー２０８に蓄積することが可能である。

【０１４１】

図示しない制動機構によりハイブリッド車両２００が減速すると、その減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置２０３に回転力として加わり、この回転力によって電力駆動力変換装置２０３により生成された回生電力がバッテリー２０８に蓄積される。

【０１４２】

バッテリー２０８は、ハイブリッド車両２００の外部の電源に接続されることで、その外部電源から充電口２１１を入力口として電力供給を受け、受けた電力を蓄積することも可能である。

【０１４３】

図示しないが、二次電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行なう情報処理装置を備えていてもよい。このような情報処理装置としては、例えば、電池の残量に関する情報に基づき、電池残量表示を行う情報処理装置などがある。

【０１４４】

なお、以上は、エンジンで動かす発電機で発電された電力、またはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、モータで走行するシリーズハイブリッド車を例として説明した。しかしながら、エンジンとモータの出力がいずれも駆動源とし、エンジンのみで走行、モータのみで走行、エンジンとモータ走行という３つの方式を適宜切り替えて使用するパラレルハイブリッド車に対しても本技術は有効に適用可能である。さらに、エンジンを用いず駆動モータのみによる駆動で走行する所謂、電動車両に対しても本技術は有効に適用可能である。

【実施例】

【０１４５】

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

【０１４６】

本実施例における被覆$LiCoO_2$粒子（表面被覆型複合粒子）のAl_2O_3層（被覆層：無機酸化物層）の平均厚さ、および被覆$LiCoO_2$粒子の平均被覆率は以下のようにして求めたものである。

【０１４７】

（平均厚さ）

ｎモノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さＤｎは、以下の式により求めた。

Ｄｎ＝Ｄ１×ｎ

Ｄ１：１モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さ

ｎ：ＡＬＤプロセスのサイクル数

【０１４８】

なお、１モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さＤ１は以下のようにして求めた。まず、ＡＬＤプロセスを１００サイクル繰り返して、１００モノレイヤからなるAl_2O_3層を$LiCoO_2$粒子（正極活物質粒子）の表面に形成することにより、被覆$LiCoO_2$粒子からなる正極活物質の粉末を得た。次に、この正極活物質の粉末に含まれる被覆$LiCoO_2$粒子の断面ＴＥＭ像を取得し、そのＴＥＭ像からAl_2O_3層の厚さを測定した。上

記断面ＳＥＭ像の取得およびそのＴＥＭ像からの厚さの測定を、正極活物質の粉末から無作為に選び出された１０個の被覆$LiCoO_2$粒子について行い、Al_2O_3層の厚さd_1、d_2、・・・、d_{10}を得た。次に、得られた厚さd_1、d_2、・・・、d_{10}を単純に平均（算術平均）して、１００モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さＤを求めた。次に、Al_2O_3層の平均厚さＤをモノレイヤの堆積数「１００」で除して、１モノレイヤからなるAl_2O_3層の厚さＤ１を求めた。

【０１４９】

（平均被覆率）

【０１５０】

被覆$LiCoO_2$粒子の平均被覆率を以下の式により求めた。

平均被覆率［％］＝（Al_2O_3層の実質量／（被覆率１００％時のAl_2O_3層の質量））×１００

$$=(x/(A(M-x)\cdot n\cdot \rho))\times 10^5$$

Ｍ［ｇ］：ＩＣＰ－ＡＥＳ分析に用いた被覆$LiCoO_2$粒子粉末の質量

ｘ［ｇ］：ＩＣＰ－ＡＥＳ分析に用いた被覆$LiCoO_2$粒子粉末のうち、Al_2O_3層の実質量

Ａ［m^2／ｇ］：$LiCoO_2$粒子の比表面積

ｎ［ｎｍ］：断面ＴＥＭ観察により求めたAl_2O_3層の平均厚さ

ρ［ｇ／cm^3］：ＸＲＲを用いて評価したAl_2O_3層の密度

【０１５１】

（Al_2O_3層の実重量ｘ）

Al_2O_3層の実重量ｘは、具体的には以下のようにして求めた。

まず、被覆$LiCoO_2$粒子粉末の質量Ｍを秤量した。

次に、被覆$LiCoO_2$粒子粉末を酸溶液に溶解し、この溶液をＩＣＰ－ＡＥＳにより分析し、コア粒子である$LiCoO_2$粒子とAl_2O_3層との質量比Ａ：Ｂ［質量％］を定量した。

【０１５２】

次に、以下の式からAl_2O_3層の実質量を求めた。

Al_2O_3層の実質量［ｇ］＝（被覆$LiCoO_2$粉末の質量Ｍ）×（Al_2O_3層の質量比Ｂ）

【０１５３】

（$LiCoO_2$粒子の比表面積Ａ）

ＢＥＴ法（Brunauer-Emmett-Teller法）により$LiCoO_2$粒子の比表面積を求めた。

なお、Al_2O_3層の平均厚さが非常に薄く、例えば０．２ｎｍ～５ｎｍ程度である場合には、ＢＥＴ法により求めた$LiCoO_2$粒子と被覆$LiCoO_2$粒子との比表面積はほぼ等しいと考えられる。

【０１５４】

（Al_2O_3層の平均厚さｎ）

Al_2O_3層の平均厚さは、具体的には以下のようにして求めた。

まず、ＡＬＤプロセスを１００サイクル繰り返して、１００モノレイヤからなるAl_2O_3層を$LiCoO_2$粒子（正極活物質粒子）の表面に形成することにより、被覆$LiCoO_2$粒子からなる正極活物質の粉末を得た。次に、この正極活物質の粉末に含まれる被覆$LiCoO_2$粒子の断面ＴＥＭ像を取得し、そのＴＥＭ像からAl_2O_3層の厚さを測定した。上記断面ＳＥＭ像の取得およびそのＴＥＭ像からの厚さの測定を、正極活物質の粉末から無作為に選び出された１０個の被覆$LiCoO_2$粒子について行い、Al_2O_3層の厚さd_1、d_2、・・・、d_{10}を得た。次に、得られた厚さd_1、d_2、・・・、d_{10}を単純に平均（算術平均）して、１００モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さＤを求めた。

【０１５５】

（Al_2O_3層の密度ρ）

Al_2O_3層の密度ρは、具体的には以下のようにして求めた。

まず、ＡＬＤプロセスを１００サイクル繰り返して、１００モノレイヤからなるAl_2O_3層をシリコンウエハ表面に形成した。次に、ＸＲＲによりAl_2O_3層の密度を求めた。なお、シリコンウエハ表面およびＬｉＣｏO_2粒子表面に形成したAl_2O_3層の成膜条件（成膜温度、成膜圧力、成膜対象の比表面積に対する反応ガス量など）が同一であれば、両表面に形成したAl_2O_3層の密度も同一であると考えられる。

【０１５６】

以下にＸＲＲの測定条件を示す。

装置：Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＸＳ製　Ｄ８　ＤＩＳＣＯＶＥＲ　μＨＲ／ＴＸＳ

Ｘ線源：Ｃｕ－Ｋα、４５ｋＶ－２０ｍＡ

光源サイズ：０．１×１ｍｍ^2（ポイントフォーカス）

入射スリット：０．０５ｍｍ縦スリット＋１×１ｍｍ^{2}クロススリット

検出器側スリット：０．１ｍｍ＋０．１ｍｍ縦ダブルスリット

検出器：シンチレーションカウンター

走査：$\theta-2\theta$連動モード、０．２°～２．０°、ステップ０．００２°、積算時間１ｓｅｃ

【０１５７】

本技術の実施例について以下の順序で説明する。

１．無機酸化物層の平均厚さと初期容量との関係

２．平均被覆率と容量維持率との関係

３．平均被覆率と初期容量との関係

【０１５８】

＜１．無機酸化物層の平均厚さと初期容量との関係＞

【０１５９】

（実施例１－１）

正極活物質としてＬｉＣｏO_2粒子の粉末（日本化学工業株式会社製、商品名：セルシードＣ－１０Ｎ）を準備した。次に、準備した粉末をＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容した。次に、ＡＬＤプロセスを２回繰り返して、２モノレイヤからなるAl_2O_3層をＬｉＣｏO_2粒子の表面に形成することにより、被覆ＬｉＣｏO_2粒子からなる正極活物質の粉末を得た。このＡＬＤプロセスにおける酸素源（第１前駆体）のガスとしては水蒸気を用い、金属源（第２前駆体）のガスとしては、トリメチルアルミニウム（ＴＭＡ）のガスを用いた。２モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さは、０．２ｎｍである。成膜時におけるＬｉＣｏO_2粒子粉末の凝集の程度（粉体の配位数）を変化させることにより、被覆ＬｉＣｏO_2粒子粉末の平均被覆率を９２％とした。

【０１６０】

上述のようにして得られた正極活物質の粉末を用いて、コイン型の非水電解質二次電池（以下「コインセル」と称する。）を作製し、その電池のサイクル特性（放電容量維持率）を評価した。

【０１６１】

まず、上記正極活物質９０質量％と、カーボンブラック（導電剤）５質量％と、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）５質量％とを、適当量のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）と混錬し、１００℃で乾燥することで正極合剤粉を得た。次に、この合剤粉をΦ１５ｍｍのアルミニウムメッシュにプレスで定着させることにより、正極を得た。

【０１６２】

次に、負極としては所定の寸法の円板状に打ち抜いたＬｉ金属箔を準備した。次に、セパレータとして厚み２５μｍのポリエチレン製の微多孔フィルムを準備した。次に、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とを１：１の質量比で混合した溶媒に、電解質塩としてＬｉＰF_6を１ｍｏｌ／ｋｇの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した。

【０１６３】

次に、作製した正極と負極とを微多孔フィルムを介して積層して積層体とし、この積層

体とともに非水電解液を外装カップおよび外装缶の内部に収容させてガスケットを介してかしめた。これにより、２０１６サイズ（直径２０ｍｍ、高さ１．６ｍｍのサイズ）のコインセルを得た。

【０１６４】

（実施例１－２）

ＡＬＤプロセスを６回繰り返して、６モノレイヤからなるAl_2O_3層を$LiCoO_2$粒子の表面に形成したこと以外は実施例１－１と同様にして、コインセルを得た。なお、６モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さは、０．６ｎｍである。

【０１６５】

（実施例１－３）

ＡＬＤプロセスを１０回繰り返して、１０モノレイヤからなるAl_2O_3層を$LiCoO_2$粒子の表面に形成したこと以外は実施例１－１と同様にして、コインセルを得た。なお、１０モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さは、１ｎｍである。

【０１６６】

（実施例１－４）

ＡＬＤプロセスを２０回繰り返して、２０モノレイヤからなるAl_2O_3層を$LiCoO_2$粒子の表面に形成したこと以外は実施例１－１と同様にして、コインセルを得た。なお、２０モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さは、２ｎｍである。

【０１６７】

（実施例１－５）

ＡＬＤプロセスを５０回繰り返して、５０モノレイヤからなるAl_2O_3層を$LiCoO_2$粒子の表面に形成したこと以外は実施例１－１と同様にして、コインセルを得た。なお、５０モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さは、５ｎｍである。

【０１６８】

（比較例１－１）

ＡＬＤプロセスを省略し、Al_2O_3層により被覆されていない$LiCoO_2$粒子を正極活物質粒子として用いたこと以外は実施例１－１と同様にして、コインセルを得た。

【０１６９】

（比較例１－２）

ＡＬＤプロセスを７０回繰り返して、７０モノレイヤからなるAl_2O_3層を$LiCoO_2$粒子の表面に形成したこと以外は実施例１－１と同様にして、コインセルを得た。なお、７０モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さは、７ｎｍである。

【０１７０】

（比較例１－３）

ＡＬＤプロセスを１００回繰り返して、１００モノレイヤからなるAl_2O_3層を$LiCoO_2$粒子の表面に形成したこと以外は実施例１－１と同様にして、コインセルを得た。なお、１００モノレイヤからなるAl_2O_3層の平均厚さは、１０ｎｍである。

【０１７１】

（初期容量）

上述のようにして得られたコインセルの初期容量を以下のようにして求めた。まず０．１Ｃに相当する定電流で電池電圧が４．５Ｖに到達するまで定電流充電した。なお、４．５Ｖで充電した際の$LiCoO_2$の理論比容量を１９２ｍＡｈ／ｇとして０．１Ｃに相当する電流値を算出している。次に、０．１Ｃに相当する定電流で電圧が３．３Ｖに達するまで定電流放電して、初期容量（初期放電容量）［ｍＡｈ］を求めた。次に、この初期容量［ｍＡｈ］を用いて、正極の質量からアルミニウムメッシュ、導電剤および結着剤の質量を除いた単位質量あたりの初期容量［ｍＡｈ／ｇ］を求めた。ここでいう放電とは、正極活物質へのリチウムの挿入反応を意味する。

なお、「１Ｃ」とは、電池の定格容量を１時間で定電流放電させる電流値のことである。また、「０．１Ｃ」とは、電池の定格容量を１０時間で放電させる電流値である。

【０１７２】

上述のようにして求めた初期容量を以下の基準で評価した。
◎：比較例１－１のコインセルとほぼ同等の初期容量が得られた。
○：比較例１－１のコインセルに比して初期容量が低下するが、その低下率は２５％以内である。
×：比較例１－１のコインセルに比して初期容量が低下し、その低下率が２５％を超える。
ここで、初期容量の低下率は、比較例１－１の初期容量を基準とする低下率であり、具体的には以下の式により求められる。
初期容量の低下率［％］＝（（各実施例のコインセルの初期容量）／（比較例１－１のコインセルの初期容量））×１００

【０１７３】
（結果）
図１１Ａは、実施例１－１～１－５、比較例１－１～１－３のコインセルにおける無機酸化物層の厚さと初期容量との関係を示す。なお、図１１Ａには、実施例１－１～１－５および比較例１－１～１－３のコインセルをそれぞれ２個準備し、それらの初期容量を求めた結果を示した。
表１は、実施例１－１～１－５、比較例１－１～１－３のコインセルの評価結果を示す。

【表１】

	ALDプロセスサイクル数［回］	平均厚さ［nm］	平均被覆率［%］	初期容量の評価
実施例1－1	2	0.2	92	—
実施例1－2	6	0.6		◎
実施例1－3	10	1.0		◎
実施例1－4	20	2.0		◎
実施例1－5	50	5.0		○
比較例1－1	0	0.0		—
比較例1－2	70	7.0		×
比較例1－3	100	10.0		×

【０１７４】
表１および図１１Ａから以下のことがわかる。
ＡＬＤプロセスのサイクル数が２回以上２０回以下の範囲内では、ＡＤＬプロセスのサイクル数が０回の場合と比べて初期容量はほとんど変化せず、良好な初期容量が維持される。
ＡＬＤプロセスのサイクル数が２０回を超え５０回以下の範囲内では、ＡＤＬプロセスのサイクル数が０回の場合と比べて初期容量がわずかながら低下する傾向にあるが、その低下率は２５％以内である。
ＡＬＤプロセスのサイクル数が５０回を超える範囲では、ＡＤＬプロセスのサイクル数が０回の場合と比べて初期容量が大きく低下する傾向にあり、サイクル数が７０回に到達した段階では、初期容量の低下率は２５％を大きく超えている。
したがって、無機酸化物層の形成による初期容量の低下を抑制する観点からすると、ＡＬＤプロセスのサイクル数は、好ましくは２回以上５０回以下、より好ましくは２回以上２０回以下の範囲内である。
上記と同様の観点からすると、無機酸化物層の平均厚さは、好ましくは０．２ｎｍ以上５．０ｎｍ以下、より好ましくは０．２ｎｍ以上２．０ｎｍ以下の範囲内である。

【０１７５】
＜２．平均被覆率と容量維持率との関係＞
（実施例２－１）
ＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容する$LiCoO_2$粒子粉末の凝集の程度を調整することにより、被覆$LiCoO_2$粒子の平均被覆率を３０％としたこと以外は実施例１－３と同様にして、コインセルを得た。
【０１７６】
（実施例２－２）
ＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容する$LiCoO_2$粒子粉末の凝集の程度を調整することにより、被覆$LiCoO_2$粒子の平均被覆率を５４％としたこと以外は実施例２－１と同様にして、コインセルを得た。
【０１７７】
（実施例２－３）
ＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容する$LiCoO_2$粒子粉末の凝集の程度を調整することにより、被覆$LiCoO_2$粒子の平均被覆率を９２％としたこと以外は実施例２－１と同様にして、コインセルを得た。
【０１７８】
（比較例２－１）
ＡＬＤプロセスを省略して、Al_2O_3層により被覆されていない$LiCoO_2$粒子を正極活物質粒子として用いたこと以外は実施例２－１と同様にして、コインセルを得た。
【０１７９】
（容量維持率）
上述のようにして得られたコインセルの容量維持率を以下のようにして評価した。まず、１Ｃに相当する定電流で電池電圧が４．５Ｖに到達するまで定電流充電した。なお、４．５Ｖで充電した際の$LiCoO_2$の理論比容量を１９２ｍＡｈ／ｇとして０．１Ｃに相当する電流値を算出している。次に、１Ｃに相当する定電流で電圧が３．３Ｖに達するまで定電流放電した。この充放電の５０サイクル繰り返すごとに、０．１Ｃに相当する定電流で電池電圧が４．５Ｖに到達するまで定電流充電した後、０．１Ｃに相当する定電流で電圧が３．３Ｖに達するまで定電流放電することにより、（５０×ｎ）サイクル目の放電容量［ｍＡｈ］を求めた。次に、それらの放電容量［ｍＡｈ］を以下の式に代入することにより、サイクル容量維持率を求めた。
サイクル容量維持率（％）＝［（（５０×ｎ）サイクル目の放電容量）／（１サイクル目の放電容量）］×１００
但し、ｎは、１以上の整数である。
【０１８０】
（結果）
図１１Ｂは、実施例２－１～２－３、比較例２－１のコインセルにおける平均被覆率と容量維持率との関係を示す。なお、図１１Ｂには、実施例２－１～２－３および比較例２－１のコインセルをそれぞれ２個準備し、それらの容量維持率を評価した結果を示した。
表２は、実施例２－１～２－３、比較例２－１のコインセルの評価結果を示す。
【表２】

	ALDプロセス サイクル数 [回]	平均厚さ [nm]	平均被覆率 [%]	容量維持率 (100サイクル) [%]
実施例2－1	10	1.0	30	72
実施例2－2			54	77
実施例2－3			92	82
比較例2－1			0	59

【０１８１】
表２および図１１Ｂから以下のことがわかる。
平均被覆率が高くなるに従って、容量維持率が増加する傾向にある。
平均被覆率が３０％以上であると、１００サイクル後の容量維持率を７０％以上に向上することができる。
平均被覆率が５４％以上であると、１００サイクル後の容量維持率を７５％以上に向上することができる。
したがって、容量維持率の向上の観点からすると、表面被覆型正極活物質粒子の平均被覆率は好ましくは３０％以上、より好ましくは５４％以上の範囲内である。
【０１８２】
＜３．平均被覆率と初期容量との関係＞
（実施例３－１）
ＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容する$LiCoO_2$粒子粉末の凝集の程度を調整することにより、被覆$LiCoO_2$粒子の平均被覆率を１９％としたこと以外は実施例１－５と同様にして、コインセルを得た。
【０１８３】
（実施例３－２）
ＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容する$LiCoO_2$粒子粉末の凝集の程度を調整することにより、被覆$LiCoO_2$粒子の平均被覆率を３０％としたこと以外は実施例３－１と同様にして、コインセルを得た。
【０１８４】
（実施例３－３）
ＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容する$LiCoO_2$粒子粉末の凝集の程度を調整することにより、被覆$LiCoO_2$粒子の平均被覆率を７７％としたこと以外は実施例３－１と同様にして、コインセルを得た。
【０１８５】
（実施例３－４）
ＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容する$LiCoO_2$粒子粉末の凝集の程度を調整することにより、被覆$LiCoO_2$粒子の平均被覆率を９６％としたこと以外は実施例３－１と同様にして、コインセルを得た。
【０１８６】
（実施例３－５）
ＡＬＤ成膜装置の成膜室に収容する$LiCoO_2$粒子粉末の凝集の程度を調整することにより、被覆$LiCoO_2$粒子の平均被覆率を９９％としたこと以外は実施例３－１と同様にして、コインセルを得た。
【０１８７】
（比較例３－１）
ＡＬＤプロセスを省略して、Al_2O_3層により被覆されていない$LiCoO_2$粒子を正極活物質粒子として用いたこと以外は実施例３－１と同様にして、コインセルを得た。
【０１８８】
（初期容量）
上述のようにして得られたコインセルの初期容量を、実施例１－１のコインセルと同様にして求めた。そして、求めた初期容量を、実施例１－１のコインセルと同様の基準で評価した。
【０１８９】
（結果）
図１２は、実施例３－１～３－５、比較例３－１のコインセルにおける平均被覆率と初期容量との関係を示す。なお、図１２には、実施例３－１～３－５、比較例３－１のコインセルをそれぞれ２個準備し、それらの初期容量を求めた結果を示した。
表３は、実施例３－１～３－５、比較例３－１のコインセルの評価結果を示す。

【表３】

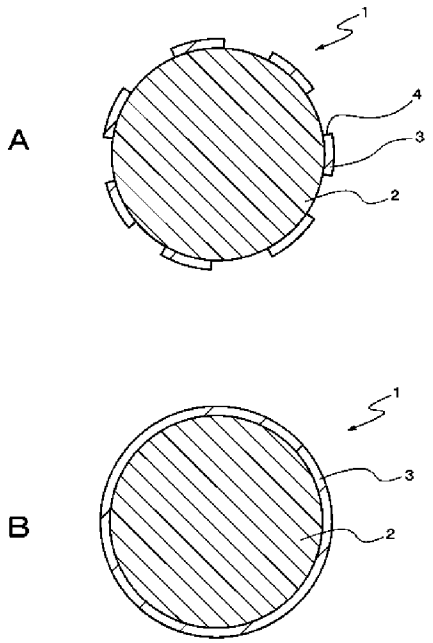
	ALDプロセス サイクル数 [回]	平均厚さ [nm]	平均被覆率 [%]	初期容量の評価
実施例3－1	50	5.0	19	◎
実施例3－2			30	◎
実施例3－3			77	◎
実施例3－4			96	◎
実施例3－5			99	○
比較例3－1			0	—

【０１９０】
表３および図１２から以下のことがわかる。
平均被覆率が０％以上９６％以下の範囲では、平均被覆率の増加に対して初期容量はほぼ一定である。但し、平均被覆率が７７％を超えると、初期容量がわずかに低下する傾向がある。
平均被覆率が９６％を超えると、初期容量は低下する傾向にあるが、その低下率は２５％以内である。
したがって、無機酸化物層の形成による初期容量の低下を抑制する観点からすると、表面被覆型正極活物質粒子の被覆状態を不完全被覆状態とすることが好ましい。そして、不完全被覆状態の表面被覆型正極活物質粒子の平均被覆率は、好ましくは９６％以下、より好ましくは７７％以下の範囲内である。
【０１９１】
＜２．平均被覆率と容量維持率との関係＞と＜３．平均被覆率と初期容量との関係＞との評価結果を総合すると、容量維持率を向上し、かつ、無機酸化物層の形成による初期容量の低下を抑制する観点からすると、表面被覆型正極活物質粒子の平均被覆率は、好ましくは３０％以上９６％以下、より好ましくは５４％以上７７％以下の範囲内である。
【０１９２】
以上、本技術の実施形態について具体的に説明したが、本技術は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本技術の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。
【０１９３】
例えば、上述の実施形態において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値などを用いてもよい。
【０１９４】
また、上述の実施形態の構成、方法、工程、形状、材料および数値などは、本技術の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。
【０１９５】
また、本技術は以下の構成を採用することもできる。
（１）
リチウム含有化合物を含む粒子と、
上記粒子の表面の少なくとも一部に設けられた無機酸化物層と
を含み、
上記無機酸化物層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である正極活物質。
（２）
上記無機酸化物層は、堆積されたモノレイヤにより構成されている（１）に記載の正極活物質。

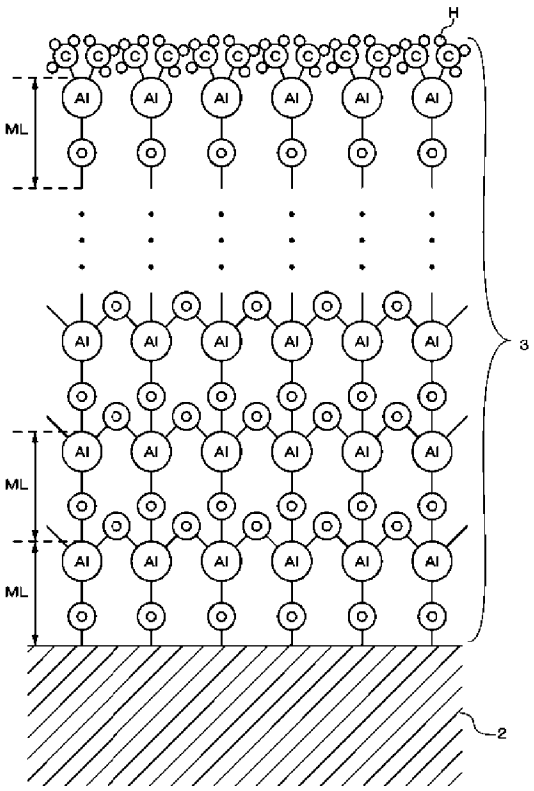
（３）
上記モノレイヤの平均堆積数は、２層以上５０層以下の範囲内である（２）に記載の正極活物質。
（４）
上記粒子の表面の一部が、上記無機酸化物層から露出している（１）から（３）のいずれかに記載の正極活物質。
（５）
上記無機酸化物層の平均被覆率は、３０％以上９６％以下の範囲内である（４）に記載の正極活物質。
（６）
上記無機酸化物層は、開口部を有し、
上記開口部を介して上記粒子の表面の一部が露出している（４）から（５）のいずれかに記載の正極活物質。
（７）
上記無機酸化物層は、金属酸化物層である（１）から（６）のいずれかに記載の正極活物質。
（８）
リチウム含有化合物を含む粒子と、
上記粒子の表面の少なくとも一部に設けられた無機酸化物層と
を含み、
上記無機酸化物層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である正極。
（９）
正極と、負極と、電解質とを備え、
上記正極は、
リチウム含有化合物を含む粒子と、
上記粒子の表面の少なくとも一部に設けられた無機酸化物層と
を含み、
上記無機酸化物層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である電池。
（１０）
（９）に記載の電池を備える電池パック。
（１１）
（９）に記載の電池を備え、
上記電池から電力の供給を受ける電子機器。
（１２）
（９）に記載の電池と、
上記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、
上記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と
を備える電動車両。
（１３）
（９）に記載の電池を備え、
上記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。
（１４）
他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報制御装置を備え、
上記電力情報制御装置が受信した情報に基づき、上記電池の充放電制御を行う（１３）に記載の蓄電装置。
（１５）
（９）に記載の電池から電力の供給を受け、または、発電装置もしくは電力網から上記電池に電力が供給される電力システム。
（１６）
リチウム含有化合物を含む粒子の表面にモノレイヤを堆積することにより、平均厚さが

０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内である無機酸化物層を形成する
ことを含む正極活物質の製造方法。
（１７）
上記モノレイヤの堆積の方法は、原子層堆積法である（１６）に記載の正極活物質の製造方法。
【符号の説明】
【０１９６】
１　表面被覆型複合粒子
２　正極活物質粒子
３　無機酸化物層
４　開口部
１１　電池缶
１２、１３　絶縁板
１４　電池蓋
１５　安全弁機構
１５Ａ　ディスク板
１６　熱感抵抗素子
１７　ガスケット
２０、３０　巻回電極体
２１、３３　正極
２１Ａ、３３Ａ　正極集電体
２１Ｂ、３３Ｂ　正極活物質層
２２、３４　負極
２２Ａ、３４Ａ　負極集電体
２２Ｂ、３４Ｂ　負極活物質層
２３、３５　セパレータ
２４　センターピン
２５、３１　正極リード
２６、３２　負極リード
３６　電解質層
３７　保護テープ
４０　外装部材
４１　密着フィルム

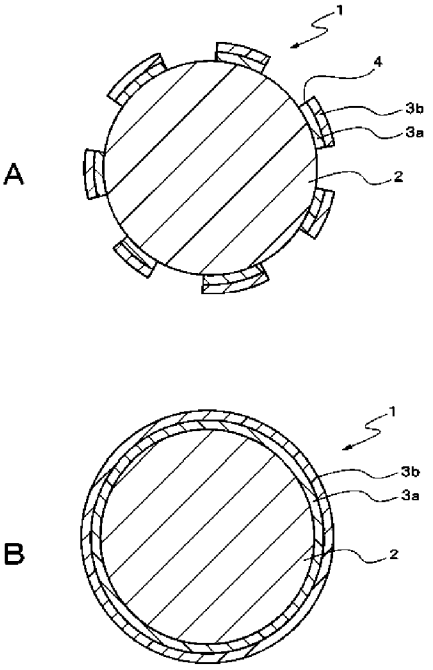
【図１】


A
B
1
2
3
4

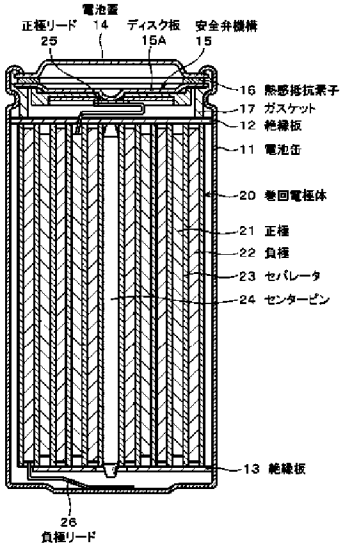
【図２】


H
ML
Al
3
2

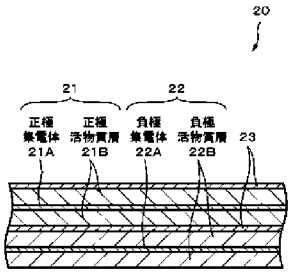
【図３】


A
B
1
2
3a
3b
4

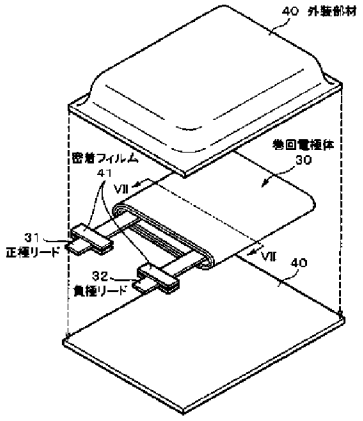
【図４】


電池蓋
正極リード 25
14
ディスク板 15A
安全弁機構 15
16 熱感抵抗素子
17 ガスケット
12 絶縁板
11 電池缶
20 巻回電極体
21 正極
22 負極
23 セパレータ
24 センターピン
13 絶縁板
26 負極リード

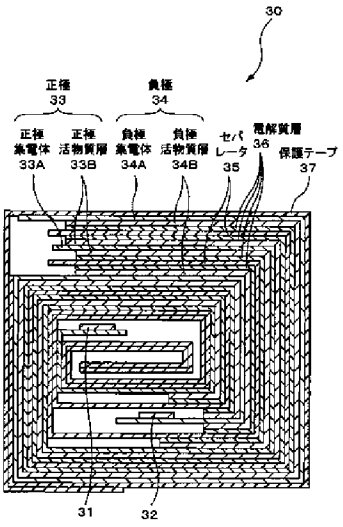
【図５】


20
21
22
正極集電体 21A
正極活物質層 21B
負極集電体 22A
負極活物質層 22B
23

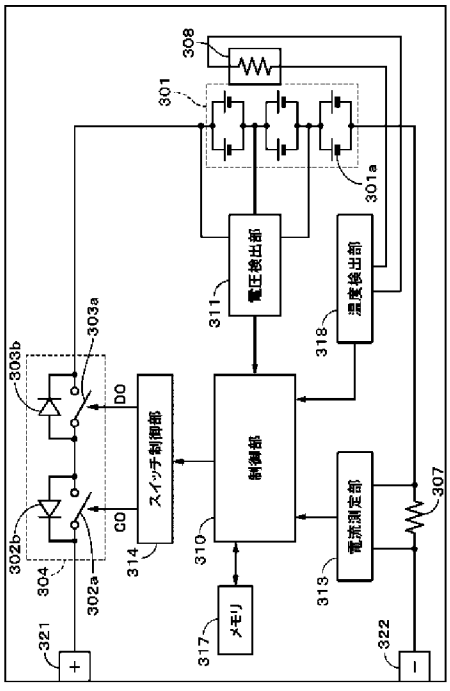
【図６】


40 外装部材
巻回電極体 30
密着フィルム 41
VII
31 正極リード
32 負極リード

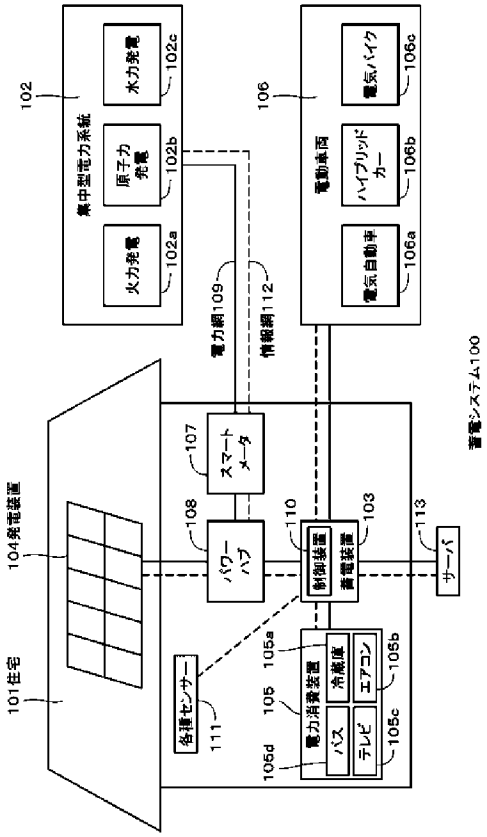
【図７】


30
正極 33
負極 34
正極集電体 33A
正極活物質層 33B
負極集電体 34A
負極活物質層 34B
セパレータ 35
電解質層 36
保護テープ 37
31
32

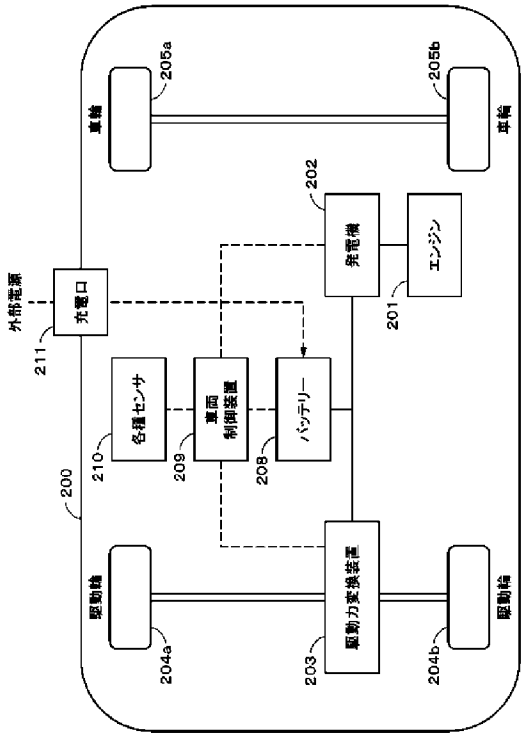
【図８】


308
301
301a
電圧検出部 311
温度検出部 318
303a
303b
DO
CO
スイッチ制御部 314
制御部 310
電流測定部 313
307
302b
304
302a
メモリ 317
321
322

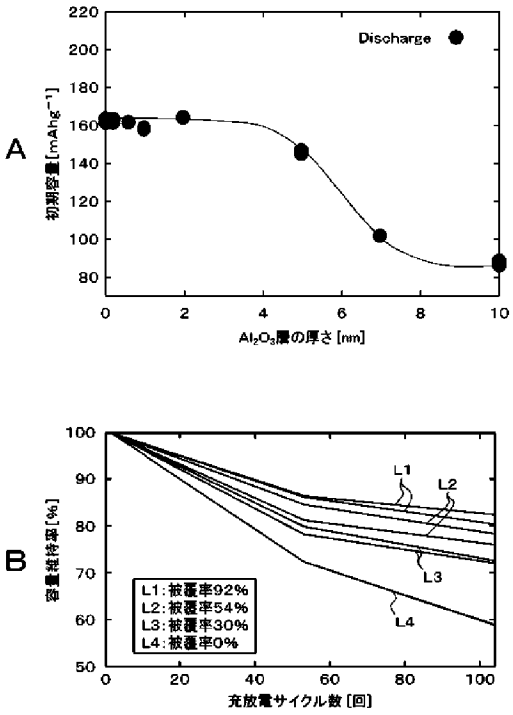
【図９】


102 集中型電力系統
水力発電 102c
原子力発電 102b
火力発電 102a
106 電動車両
電気バイク 106c
ハイブリッドカー 106b
電気自動車 106a
電力網109
情報網112
蓄電システム100
104発電装置
107 スマートメータ
108 パワーハブ
110 制御装置
通電装置 103
113 サーバ
101住宅
各種センサー 111
105a
105b
105c
105d
105 電力消費装置
冷蔵庫
エアコン
テレビ
パス

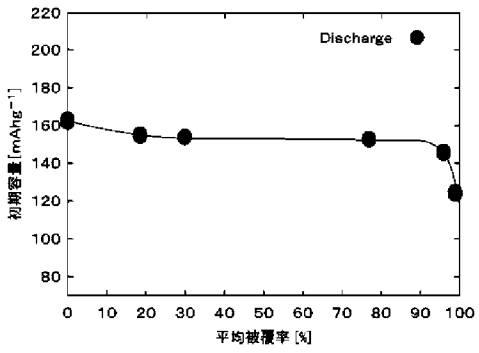
【図１０】


205a
205b
車輪
車輪
202
発電機
エンジン
201
外部電源
充電口
211
各種センサ
車両制御装置
バッテリー
210
209
208
200
駆動輪
駆動輪
204a
203
駆動力変換装置
204b

【図１１】


A
Discharge
初期容量[mAhg⁻¹]
Al2O3層の厚さ [nm]
B
容量維持率 [%]
充放電サイクル数 [回]
L1
L2
L3
L4
L1:被覆率92%
L2:被覆率54%
L3:被覆率30%
L4:被覆率0%

【図１２】


Discharge
初期容量[mAhg⁻¹]
平均被覆率 [%]

フロントページの続き

(72)発明者　本多　秀利
東京都港区港南１丁目７番１号　ソニー株式会社内
(72)発明者　村上　隆
東京都港区港南１丁目７番１号　ソニー株式会社内

Ｆターム(参考) 5H050 AA08 BA17 CA01 CA02 CA08 CA11 CB07 CB08 CB11 CB12
DA02 EA12 FA05 FA18 GA24 GA27 HA00 HA04

Espacenet

RSS family dossiers

Family list: JP2018147726 (A) — 2018-09-20

3 application(s) for: JP2018147726 (A)

1. PRODUCTION METHOD OF POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY					
Inventor: HORIKAWA DAISUKE SUGIURA RYUTA	**Applicant:** TOYOTA MOTOR CORP	**CPC:** H01M10/0525 H01M2004/021 H01M2004/028 (+10)	**IPC:** H01M4/36 H01M4/505 H01M4/525	**Publication info:** JP2018147726 (A) 2018-09-20 Global Dossier	**Priority date:** 2017-03-06
2. POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY					
Inventor: RYUTA SUGIURA DAISUKE HORIKAWA	**Applicant:** TOYOTA MOTOR CO LTD	**CPC:** H01M10/0525 H01M2004/021 H01M2004/028 (+10)	**IPC:** H01M10/0525 H01M4/36 H01M4/505 (+2)	**Publication info:** CN108539139 (A) 2018-09-14 Global Dossier	**Priority date:** 2017-03-06
3. METHOD OF MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY					
Inventor: HORIKAWA DAISUKE [JP] SUGIURA RYUTA [JP]	**Applicant:** TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]	**CPC:** H01M10/0525 H01M2004/021 H01M2004/028 (+10)	**IPC:** H01M10/0525 H01M4/36 H01M4/505 (+1)	**Publication info:** US2018254477 (A1) 2018-09-06 Global Dossier	**Priority date:** 2017-03-06

Espacenet

Bibliographic data: JP2018147726 (A) — 2018-09-20

PRODUCTION METHOD OF POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Inventor(s): HORIKAWA DAISUKE; SUGIURA RYUTA ± (堀川 大介, ; 杉浦 隆太)

Applicant(s): TOYOTA MOTOR CORP ± (トヨタ自動車株式会社)

Classification: - international: ***H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525***
- cooperative: **H01M10/0525 (CN, US)**; **H01M4/131 (EP, US)**; **H01M4/1391 (EP, US)**; **H01M4/366 (EP, CN, US)**; **H01M4/505 (CN, US)**; **H01M4/525 (CN, US)**; **H01M4/624 (CN)**; **H01M4/628 (CN)**; H01M2004/021 (CN); H01M2004/028 (EP, CN, US); Y02E60/10 (EP, US); Y02P70/50 (EP); Y02T10/70 (US)

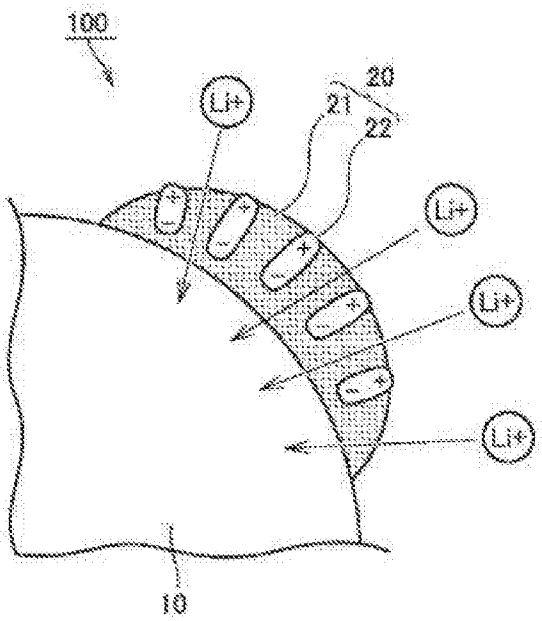
Application number: JP20170041771 20170306 Global Dossier

Priority number(s): JP20170041771 20170306

Also published as: CN108539139 (A) US2018254477 (A1)

Abstract of JP2018147726 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode material for lithium ion secondary battery having large reduction effect of battery resistance.SOLUTION: A production method of positive electrode material for lithium ion secondary battery includes following steps (α) and (β). (α) A positive electrode active material is prepared. (β) A positive electrode material for lithium ion secondary battery is produced, by forming a coat on the surface of the positive electrode active material at least partially. The coat is formed to satisfy following conditions (1) -(3). (1) The coat contains a lithium ion conductor and a dielectric. (2) The dielectric is dispersed in the lithium ion conductor. (3) The lithium ion conductor is



interposed between the positive electrode active material and the dielectric at least partially.SELECTED DRAWING: Figure 1

(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2018-147726
(P2018-147726A)
(43)公開日　平成30年9月20日(2018.9.20)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***4/525***	***(2010.01)***	H01M	4/525		5H050
H01M	***4/36***	***(2006.01)***	H01M	4/36	C	
H01M	***4/505***	***(2010.01)***	H01M	4/505		

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2017-41771 (P2017-41771)
(22)出願日　平成29年3月6日 (2017.3.6)

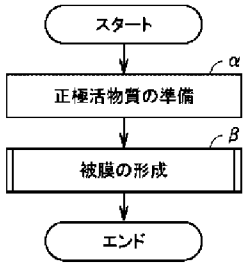
(71)出願人　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(74)代理人　110001195
特許業務法人深見特許事務所
(72)発明者　堀川　大介
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　杉浦　隆太
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内

Ｆターム(参考)　5H050 AA12 AA19 BA16 BA17 CA08 CA09 DA09 EA11 FA18 HA02

(54)【発明の名称】リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法およびリチウムイオン二次電池用正極材料

(57)【要約】
【課題】電池抵抗の低減効果が大きいリチウムイオン二次電池用正極材料を提供すること。
【解決手段】リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法は、以下の（α）および（β）を含む。（α）正極活物質を準備する。（β）正極活物質の表面の少なくとも一部に被膜を形成することにより、リチウムイオン二次電池用正極材料を製造する。被膜は、以下の（１）～（３）を満たすように形成される。（１）被膜がリチウムイオン伝導体と強誘電体とを含む。（２）強誘電体がリチウムイオン伝導体内に分散している。かつ（３）正極活物質と強誘電体との間の少なくとも一部に、リチウムイオン伝導体が介在している。
【選択図】図1

図1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極活物質を準備すること、および
前記正極活物質の表面の少なくとも一部に被膜を形成することにより、リチウムイオン二次電池用正極材料を製造すること、
を含み、
前記被膜が、
リチウムイオン伝導体と強誘電体とを含み、
前記強誘電体が前記リチウムイオン伝導体内に分散し、かつ
前記正極活物質と前記強誘電体との間の少なくとも一部に、前記リチウムイオン伝導体が介在する
ように形成され、
前記被膜を形成することは、
前記正極活物質の前記表面に、第１層を形成すること、および
前記第１層に、第２層を積層すること、
を含み、
前記第１層は、前記リチウムイオン伝導体を含み、
前記第２層は、前記リチウムイオン伝導体と、前記強誘電体とを含み、
前記第１層および前記第２層により、前記被膜が構成される、
リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法。
【請求項２】
前記リチウムイオン伝導体は、化合物または固溶体を含み、
前記化合物または前記固溶体は、
Ｌｉと、
Ｐ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｎｂ、Ｔａ、およびＷからなる群より選択される少なくとも１種と、
ＯまたはＳと、
を含む、
請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法。
【請求項３】
前記強誘電体は、ペロブスカイト型酸化物を含み、
前記ペロブスカイト型酸化物は、下記式（Ｉ）：
ABO_3 …（Ｉ）
（ただし式中、ＡとＢとは互いに異なり、
Ａは、ＢａおよびＳｒの少なくとも一方を含み、
Ｂは、Ｔｉを含む。）
により表される、
請求項１または請求項２に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法。
【請求項４】
前記正極活物質は、層状岩塩型酸化物を含み、
前記層状岩塩型酸化物は、少なくともＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＭｎおよびＯを含む、
請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法。
【請求項５】
正極活物質および
被膜
を含み、
前記被膜は、前記正極活物質の表面の少なくとも一部に形成されており、
前記被膜は、リチウムイオン伝導体と強誘電体とを含み、
前記強誘電体は、前記リチウムイオン伝導体内に分散しており、

AMPEREX Ex. 1002
Page 496

前記正極活物質と前記強誘電体との間の少なくとも一部に、前記リチウムイオン伝導体が介在している、
リチウムイオン二次電池用正極材料。
【請求項６】
前記リチウムイオン伝導体は、化合物または固溶体を含み、
前記化合物または前記固溶体は、
Ｌｉと、
Ｐ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｎｂ、Ｔａ、およびＷからなる群より選択される少なくとも１種と、
ＯまたはＳと、
を含む、
請求項５に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
【請求項７】
前記強誘電体は、ペロブスカイト型酸化物を含み、
前記ペロブスカイト型酸化物は、下記式（Ｉ）：
ABO_3 …（Ｉ）
（ただし式中、ＡとＢとは互いに異なり、
Ａは、ＢａおよびＳｒの少なくとも一方を含み、
Ｂは、Ｔｉを含む。）
により表される、
請求項５または請求項６に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
【請求項８】
前記正極活物質は、層状岩塩型酸化物を含み、
前記層状岩塩型酸化物は、少なくともＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＭｎおよびＯを含む、
請求項５～請求項７のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法およびリチウムイオン二次電池用正極材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
特開２０１４－１１６１２９号公報（特許文献１）は、強誘電体によって正極活物質を被覆することを開示している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２０１４－１１６１２９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
特許文献１では、強誘電体（たとえば、チタン酸バリウム等）によって正極活物質を被覆することにより、電池抵抗の低減効果が期待されるとされている。しかし一般に強誘電体は、リチウム（Ｌｉ）イオン伝導性に乏しいと考えられる。したがって、正極活物質において、強誘電体に直接被覆された領域では、Ｌｉイオンの出入りが阻害されると考えられる。すなわち正極活物質の表面において有効反応面積が減少すると考えられる。これにより電池抵抗の低減効果が小さくなると考えられる。
【０００５】
本開示の目的は、電池抵抗の低減効果が大きいリチウムイオン二次電池用正極材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】
【０００６】
以下、本開示の技術的構成および作用効果が説明される。ただし、本開示の作用メカニズムは推定を含んでいる。作用メカニズムの正否により、特許請求の範囲が限定されるべきではない。
【０００７】
[１]リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法は、以下の（α）および（β）を含む。
（α）正極活物質を準備する。
（β）正極活物質の表面の少なくとも一部に被膜を形成することにより、リチウムイオン二次電池用正極材料を製造する。
被膜は、以下の（１）～（３）を満たすように形成される。
（１）被膜がリチウムイオン伝導体と強誘電体とを含む。
（２）強誘電体がリチウムイオン伝導体内に分散している。かつ
（３）正極活物質と強誘電体との間の少なくとも一部に、リチウムイオン伝導体が介在している。
被膜を形成することは、以下の（β１）および（β２）を含む。
（β１）正極活物質の表面に、第１層を形成する。
（β２）第１層に、第２層を積層する。
第１層は、リチウムイオン伝導体を含む。
第２層は、リチウムイオン伝導体と、強誘電体とを含む。
第１層および第２層により、被膜が構成される。
【０００８】
本開示の被膜は、Ｌｉイオン伝導体と強誘電体との複合体であると考えられる。本開示の製造方法では、正極活物質と強誘電体との間の少なくとも一部に、Ｌｉイオン伝導体が介在するように、被膜が形成される。そのため、強誘電体が正極活物質の表面を直接被覆することによる有効反応面積の減少が抑制されることが期待される。
【０００９】
さらに本開示の製造方法では、Ｌｉイオン伝導体内に強誘電体が分散するように、被膜が形成される。これにより、被膜の表面と正極活物質の表面との間に、Ｌｉイオン伝導体によるＬｉイオンの拡散パスが形成されることが期待される。さらに強誘電体の誘電分極（電気双極子の整列）により、拡散パス（Ｌｉイオン伝導体）内において、Ｌｉイオンの拡散が促進されることが期待される。以上の作用が相乗することにより、電池抵抗の低減効果が大きくなることが期待される。
【００１０】
本開示の被膜は、Ｌｉイオン伝導体を含む第１層に、Ｌｉイオン伝導体と強誘電体の両方を含む第２層が積層されることにより形成され得る。
【００１１】
[２]リチウムイオン伝導体は、化合物または固溶体を含んでもよい。化合物または固溶体は、（ｉ）Ｌｉと、（ｉｉ）Ｐ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｎｂ、Ｔａ、およびＷからなる群より選択される少なくとも１種と、（ｉｉｉ）ＯまたはＳと、を含んでもよい。この組成を有する化合物または固溶体は、Ｌｉイオン伝導性を示すことが期待される。
【００１２】
[３]強誘電体は、ペロブスカイト型酸化物を含んでもよい。
ペロブスカイト型酸化物は、下記式（Ｉ）：
ABO_3 …（Ｉ）
（ただし式中、ＡとＢとは互いに異なり、
Ａは、ＢａおよびＳｒの少なくとも一方を含み、
Ｂは、Ｔｉを含む。）

により表されてもよい。この組成を有するペロブスカイト型酸化物は、強誘電性を示すことが期待される。

【００１３】

［４］正極活物質は、層状岩塩型酸化物を含んでもよい。層状岩塩型酸化物は、少なくともＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＭｎおよびＯを含む。この層状岩塩型酸化物は、比容量（単位質量あたりの容量）が大きく、抵抗が低いことが期待される。

【００１４】

［５］リチウムイオン二次電池用正極材料は、正極活物質および被膜を含む。被膜は、正極活物質の表面の少なくとも一部に形成されている。被膜は、リチウムイオン伝導体と強誘電体とを含む。強誘電体は、リチウムイオン伝導体内に分散している。正極活物質と強誘電体との間の少なくとも一部に、リチウムイオン伝導体が介在している。このリチウムイオン二次電池用正極材料は、電池抵抗の低減効果が大きいことが期待される。

【００１５】

［６］リチウムイオン伝導体は、化合物または固溶体を含んでもよい。化合物または固溶体は、（ｉ）Ｌｉと、（ｉｉ）Ｐ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｎｂ、Ｔａ、およびＷからなる群より選択される少なくとも１種と、（ｉｉｉ）ＯまたはＳと、を含んでもよい。この組成を有する化合物または固溶体は、Ｌｉイオン伝導性を示すことが期待される。

【００１６】

［７］強誘電体は、ペロブスカイト型酸化物を含んでもよい。

ペロブスカイト型酸化物は、下記式（Ｉ）：

ABO_3 …（Ｉ）

（ただし式中、ＡとＢとは互いに異なり、

Ａは、ＢａおよびＳｒの少なくとも一方を含み、

Ｂは、Ｔｉを含む。）

により表されてもよい。この組成を有するペロブスカイト型酸化物は、強誘電性を示すことが期待される。

【００１７】

［８］正極活物質は、層状岩塩型酸化物を含んでもよい。層状岩塩型酸化物は、少なくともＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＭｎおよびＯを含む。この層状岩塩型酸化物は、比容量が大きく、抵抗が低いことが期待される。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】図１は、本開示の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図２】図２は、被膜の形成を示すフローチャートである。

【図３】図３は、本開示の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を示す概念図である。

【図４】図４は、参考形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

以下、本開示の実施形態（以下「本実施形態」とも記される）が説明される。ただし以下の説明は、特許請求の範囲を限定するものではない。以下、リチウムイオン二次電池用正極材料が「正極材料」と略記される場合がある。

【００２０】

＜リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法＞

図１は、本開示の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法の概略を示すフローチャートである。当該製造方法は、「（α）正極活物質の準備」および「（β）被膜の形成」を含む。以下、当該製造方法が順を追って説明される。

【００２１】
《（α）正極活物質の準備》
本実施形態の製造方法は、正極活物質を準備することを含む。正極活物質は、その内部にＬｉイオンを電気化学的に挿入、脱離させる。ここでは正極活物質が購入されてもよいし、合成されてもよい。正極活物質は、たとえば、粒子状物質であり得る。正極活物質の詳細は後述される。
【００２２】
《（β）被膜の形成》
本実施形態の製造方法は、正極活物質の表面の少なくとも一部に被膜を形成することにより、正極材料を製造することを含む。
【００２３】
本実施形態の被膜は、以下の（１）～（３）を満たすように形成される。
（１）被膜がＬｉイオン伝導体と強誘電体とを含む。
（２）強誘電体がＬｉイオン伝導体内に分散している。かつ
（３）正極活物質と強誘電体との間の少なくとも一部に、Ｌｉイオン伝導体が介在している。
【００２４】
上記（１）～（３）を満たす被膜が形成され得る限り、被膜の形成方法は特に限定されるべきではない。被膜は、たとえば、水熱合成法、ゾルゲル法、原子層堆積（ＡＬＤ）法、化学気相成長（ＣＶＤ）法等によって形成され得る。
【００２５】
図２は、被膜の形成を示すフローチャートである。図２に示されるように、「（β）被膜の形成」は、「（β１）第１層の形成」および「（β２）第２層の形成」を含む。ここでは一例として、ゾルゲル法により、被膜（第１層および第２層）が形成される態様が説明される。
【００２６】
《（β１）第１層の形成》
被膜を形成することは、正極活物質の表面に、第１層を形成することを含む。第１層は、Ｌｉイオン伝導体を含むように形成される。有効反応面積の観点から、第１層は実質的にＬｉイオン伝導体のみを含むように形成されることが望ましい。
【００２７】
たとえば、まずＬｉイオン伝導体の前駆体溶液が調製される。たとえば、リチウムアルコキシドと、タングステンアルコキシドとが溶媒に溶解される。これによりＬｉイオン伝導体（この例ではLi_2WO_4）の前駆体溶液が調製される。以下この前駆体溶液は、便宜上「第１層用前駆体溶液」と称される。
【００２８】
第１層用前駆体溶液中で正極活物質が攪拌される。これにより正極活物質の表面に、第１層となるべき前駆体が付着する。乾燥により溶媒が除去される。これにより乾燥固形物が回収される。乾燥固形物が、たとえば、３００～１０００℃に加熱される。加熱温度は、Ｌｉイオン伝導体の種類に応じて適宜変更され得る。加熱により前駆体からＬｉイオン伝導体が生成される。すなわち正極活物質の表面に第１層が形成される。第１層はＬｉイオン伝導体を含む。第１層に含まれるＬｉイオン伝導体は、正極活物質と、後述の強誘電体との間の少なくとも一部に介在することになると考えられる。Ｌｉイオン伝導体の詳細は後述される。
【００２９】
《（β２）第２層の形成》
被膜を形成することは、第１層に第２層を積層することを含む。第２層は、Ｌｉイオン伝導体と強誘電体とを含むように形成される。第１層および第２層により、被膜が構成される。なお最終的な被膜においては、第１層と第２層とが複合することにより、それらの境界が確認できない場合もある。

【００３０】
たとえば、まず強誘電体の前駆体溶液が調製される。たとえば、バリウムアルコキシドとチタンアルコキシドとが溶媒に溶解される。これにより、強誘電体（この例では$BaTiO_3$）の前駆体溶液が調製される。次いで強誘電体の前駆体溶液と、Ｌｉイオン伝導体の前駆体溶液とが混合される。これにより、Ｌｉイオン伝導体の前駆体および強誘電体の前駆体の両方を含む溶液が調製される。以下この溶液は、便宜上「第２層用前駆体溶液」と称される。
【００３１】
なお第１層のＬｉイオン伝導体と、第２層のＬｉイオン伝導体とは、同じであってもよいし、異なっていてもよい。
【００３２】
第２層用前駆体溶液中で、第１層を含む正極活物質が撹拌される。これにより第１層の表面に、第２層となるべき前駆体が付着する。乾燥により溶媒が除去される。これにより乾燥固形物が回収される。乾燥固形物が、たとえば、３００～１０００℃に加熱される。加熱温度は、Ｌｉイオン伝導体および強誘電体の種類に応じて適宜変更され得る。加熱により、各前駆体からＬｉイオン伝導体と強誘電体とがそれぞれ生成される。これにより第２層が形成される。すなわち第１層に第２層が積層される。第１層および第２層により、被膜が構成される。
【００３３】
第２層は、Ｌｉイオン伝導体と強誘電体とを含む。強誘電体は、Ｌｉイオン伝導体内に分散した状態になると考えられる。強誘電体の詳細は後述される。
【００３４】
「（β１）第１層の形成」と「（β２）第２層の形成」との一巡は、複数回繰り返されてもよい。以上より、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料が製造され得る。
【００３５】
＜リチウムイオン二次電池用正極材料＞
図３は、本開示の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を示す概念図である。正極材料１００は、正極活物質１０および被膜２０を含む。被膜２０は、正極活物質１０の表面の少なくとも一部に形成されている。被膜２０は、Ｌｉイオン伝導体２１と強誘電体２２とを含む。強誘電体２２は、Ｌｉイオン伝導体２１内に分散している。正極活物質１０と強誘電体２２との間の少なくとも一部に、Ｌｉイオン伝導体２１が介在している。
【００３６】
正極活物質１０、Ｌｉイオン伝導体２１および強誘電体２２の配置は、正極材料１００の断面サンプルが、たとえば、走査型透過電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光分析（ＳＴＥＭ－ＥＤＸ）法等によって解析されることにより、確認され得る。断面サンプルは、たとえば、集束イオンビーム（ＦＩＢ）等により調製され得る。
【００３７】
正極材料１００では、正極活物質１０と強誘電体２２との間の少なくとも一部に、Ｌｉイオン伝導体２１が介在している。そのため、強誘電体２２が正極活物質１０の表面を直接被覆することによる有効反応面積の減少が抑制されることが期待される。有効反応面積の観点から、正極活物質１０と強誘電体２２との間の全部に、Ｌｉイオン伝導体２１が介在していることが望ましい。
【００３８】
強誘電体２２は、Ｌｉイオン伝導体２１内に分散している。これにより被膜２０の表面と正極活物質１０の表面との間に、Ｌｉイオン伝導体２１によるＬｉイオン（Li^+）の拡散パスが形成されることが期待される。さらに強誘電体２２の誘電分極（電気双極子の整列）により、拡散パス（Ｌｉイオン伝導体２１）内において、Ｌｉイオンの拡散が促進されることが期待される。以上の作用が相乗することにより、電池抵抗の低減効果が大きくなることが期待される。

【００３９】
図４は、参考形態に係るリチウムイオン二次電池用正極材料を示す概念図である。正極材料２００では、強誘電体２２が正極活物質１０の表面に直接付着している。強誘電体２２の誘電分極により、強誘電体２２の周囲では、正極活物質１０へのＬｉイオンの挿入、脱離が促進されると考えられる。
【００４０】
しかし一般に強誘電体２２は、Ｌｉイオン伝導性に乏しいと考えられる。したがって、正極活物質１０において、強誘電体２２に直接被覆された領域では、Ｌｉイオンの出入りが阻害されると考えられる。すなわち正極活物質１０の表面において有効反応面積が減少すると考えられる。これにより電池抵抗の低減効果が小さくなると考えられる。
以下、本実施形態の正極材料１００を構成する各材料が説明される。
【００４１】
《正極活物質》
正極活物質１０は、その内部にＬｉイオンを電気化学的に挿入、脱離させる。正極活物質１０は、たとえば、粒子状物質であり得る。たとえば正極活物質１０は、一次粒子が集合した二次粒子であり得る。正極活物質１０は均一な組成を有してもよいし、局所的に組成が異なっていてもよい。たとえば、互いに組成が異なる２種以上の一次粒子により、二次粒子が構成されていてもよい。
【００４２】
正極活物質１０（二次粒子）は、たとえば、１～３０μｍの平均粒径を有してもよいし、１～２０μｍの平均粒径を有してもよいし、５～１５μｍの平均粒径を有してもよい。本明細書の平均粒径は、レーザ回折散乱法によって測定される体積基準の粒度分布において微粒側から累積５０％の粒径を示す。
【００４３】
正極活物質１０は、その内部にＬｉイオンを電気化学的に挿入、脱離させるものである限り、特に限定されるべきではない。正極活物質は、たとえば、層状岩塩型酸化物、スピネル型酸化物、オリビン型化合物等であり得る。正極活物質１０の結晶構造は、たとえば、Ｘ線回折（ＸＲＤ）法、電子線回折法等によって同定され得る。正極活物質１０の組成は、たとえば、ＥＤＸ法等により測定され得る。
【００４４】
層状岩塩型酸化物としては、たとえば、$LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiMnO_2$等が挙げられる。層状岩塩型酸化物は、少なくともＬｉ、Ｎｉ（ニッケル）、Ｃｏ（コバルト）、Ｍｎ（マンガン）およびＯ（酸素）を含むものであってもよい。この層状岩塩型酸化物は、三元系層状岩塩型酸化物とも称される。三元系層状岩塩型酸化物は、比容量が大きく、抵抗が低いことが期待される。
【００４５】
三元系層状岩塩型酸化物において、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎの一部がその他の元素によって置換されていてもよい。これにより、たとえばサイクル耐久性の向上等が期待される。元素の一部置換により、たとえば、結晶構造が安定化するためと考えられる。三元系層状岩塩型酸化物において、酸素の一部がハロゲン元素によって置換されていてもよい。これにより、たとえば、抵抗の低減が期待される。電気陰性度が高いハロゲン元素により、たとえば、正極活物質１０の近傍において、Ｌｉイオン濃度が高まるためと考えられる。
【００４６】
三元系層状岩塩型酸化物は、たとえば、下記式（ＩＩ）：

$$Li_{(1+a)}Ni_bCo_cMn_{(1-b-c)}M_dO_{(2-e)}X_e \quad \cdots(II)$$

[ただし式中、
ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、０≦ａ≦０．７、０．１≦ｂ≦０．９、０．１≦ｃ≦０．４、０≦ｄ≦０．６、０≦ｅ≦０．５を満たし、
Ｍは、Ｚｒ（ジルコニウム）、Ｍｏ（モリブデン）、Ｗ（タングステン）、Ｍｇ（マグネシウム）、Ｃａ（カルシウム）、Ｎａ（ナトリウム）、Ｆｅ（鉄）、Ｃｒ（クロム）、

Ｚｎ（亜鉛）、Ｓｉ（珪素）、Ｓｎ（スズ）およびＡｌ（アルミニウム）からなる群より選択される少なくとも１種であり、
Ｘは、Ｆ（フッ素）、Ｃｌ（塩素）およびＢｒ（臭素）からなる群より選択される少なくとも１種である。］
により表されるものであってもよい。
【００４７】
スピネル型酸化物としては、たとえば、$LiMn_2O_4$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$等が挙げられる。オリビン型化合物としては、たとえば、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$等が挙げられる。
【００４８】
《被膜》
被膜２０は、正極活物質１０の表面の少なくとも一部に形成されている。被膜２０は、正極活物質１０の表面全体に形成されていてもよいし、正極活物質１０の表面の一部に形成されていてもよい。被膜２０が正極活物質１０の表面の少なくとも一部に形成されていることにより、電池抵抗の低減効果が得られることが期待される。被膜２０は、Ｌｉイオン伝導体２１と強誘電体２２とを含む。
【００４９】
《Ｌｉイオン伝導体》
本実施形態のＬｉイオン伝導体２１は、その内部にＬｉイオンを拡散させる固体を示す。被膜２０は、１種のＬｉイオン伝導体２１を単独で含んでいてもよいし、２種以上のＬｉイオン伝導体２１を含んでいてもよい。
【００５０】
Ｌｉイオン伝導体２１の組成は、たとえば、ＥＤＸ法等によって測定され得る。Ｌｉイオン伝導体２１は、化合物または固溶体を含んでもよい。化合物または固溶体は、たとえば、（ｉ）Ｌｉと、（ｉｉ）Ｐ（リン）、Ａｌ、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｔｉ（チタン）、Ｚｎ、Ｎｂ（ニオブ）、Ｔａ（タンタル）、およびＷからなる群より選択される少なくとも１種と、（ｉｉｉ）ＯまたはＳ（硫黄）と、を含んでもよい。この組成を有する化合物または固溶体は、Ｌｉイオン伝導性を示すことが期待される。
【００５１】
上記の（ｉｉ）は、Ｐ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｗ、Ｍｇ、Ｍｏ、および希土類元素からなる群より選択される少なくとも１種であってもよい。
【００５２】
Ｌｉイオン伝導体２１は、たとえば、Li_2WO_4、Li_3PO_4、$LiTaO_3$、Li_4SiO_4、Li_3PO_4－Li_4SiO_4、Li_2ZrO_3、$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiNbO_3$、Li_2S－P_2S_5、$Li_3Zn_{0.5}Nb_2O_7$、および$Li_5Al_2O_3$からなる群より選択される少なくとも１種であってもよい。ここで「Li_3PO_4－Li_4SiO_4」は、Li_3PO_4とLi_4SiO_4との固溶体を示す。「Li_2S－P_2S_5」は、Li_2SとP_2S_5との固溶体を示す。
【００５３】
Ｌｉイオン伝導体２１がLi_2WO_4、Li_3PO_4、Li_2ZrO_3であることにより、電池抵抗の低減効果が大きくなることが期待される。したがって、Ｌｉイオン伝導体２１は、Li_2WO_4、Li_3PO_4およびLi_2ZrO_3からなる群より選択される少なくとも１種であってもよい。
【００５４】
《強誘電体》
本実施形態の強誘電体２２は、外部電場が無くても自発分極を持ち、かつ分極の向きが電場の方向によって反転する結晶を示す。強誘電体２２の結晶構造は、たとえばＸＲＤ法、電子線回折法等によって同定され得る。強誘電体２２の組成は、たとえば、ＥＤＸ法等により測定され得る。
【００５５】

強誘電体２２は、たとえば、ペロブスカイト型酸化物であってもよい。
ペロブスカイト型酸化物は、下記式（ｉ）：

ABO_3 …（ｉ）

[ただし式中、ＡとＢとは互いに異なり、
Ａは、Ｂａ（バリウム）およびＳｒ（ストロンチウム）の少なくとも一方を含み、
Ｂは、Ｔｉを含む。]

により表されてもよい。この組成を有するペロブスカイト型酸化物は、強誘電性を示すことが期待される。ペロブスカイト型酸化物は、$BaTiO_3$および$SrTiO_3$の少なくとも一方であってもよい。

【００５６】

上記式（ｉ）において、Ａ（Ａサイト元素）は、たとえば、Ｐｂ（鉛）、Ｂａ、Ｓｒ、Ｂｉ（ビスマス）、Ｌｉ、Ｎａ、Ｃａ、Ｃｄ（カドミウム）、Ｍｇ、Ｋ（カリウム）、およびランタノイド元素からなる群より選択される少なくとも１種であってもよい。

【００５７】

上記式（ｉ）において、Ｂ（Ｂサイト元素）は、たとえば、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｖ（バナジウム）、Ｎｂ、Ｔａ、Ｓｂ（アンチモン）、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｍｎ、Ｍｇ、Ｓｃ（スカンジウム）、Ｃｏ、Ｃｕ（銅）、Ｉｎ（インジウム）、Ｓｎ、Ｇａ（ガリウム）、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｈｆ（ハフニウム）、およびＡｌからなる群より選択される少なくとも１種であってもよい。

【００５８】

《用途》

正極材料１００は、電池抵抗の低減効果が大きいことが期待される。よって正極材料１００を備えるリチウムイオン二次電池は、高出力を示すことが期待される。高出力が求められる用途としては、たとえば、ハイブリッド自動車（ＨＶ）、プラグインハイブリッド自動車（ＰＨＶ）、電気自動車（ＥＶ）等の動力電源が挙げられる。ただし、正極材料１００を備えるリチウムイオン二次電池の用途は、こうした車載用途に限定されるべきではない。正極材料１００を備えるリチウムイオン二次電池は、あらゆる用途に適用可能である。

【実施例】

【００５９】

以下、本開示の実施例が説明される。ただし以下の例は、特許請求の範囲を限定するものではない。

【００６０】

＜比較例１＞

１．正極活物質の準備

Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎのモル比が、Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝１：１：１となるように、Ｎｉの硫酸塩、Ｃｏの硫酸塩およびＭｎの硫酸塩が純水に溶解された。これにより硫酸塩水溶液が得られた。水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）水溶液が、硫酸塩水溶液に滴下された。これにより正極活物質の前駆体（共沈水酸化物）が生成された。純水により前駆体が洗浄された。洗浄後の前駆体が乾燥された。乾燥後の前駆体が炭酸リチウム（Li_2CO_3）と混合された。これにより混合物が得られた。混合物が９００℃で１５時間加熱された。これにより焼成物が得られた。ボールミルにより焼成物が粉砕された。

【００６１】

以上より、正極活物質（$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$）が調製された。この正極活物質は、層状岩塩型酸化物（三元系層状岩塩型酸化物）であり、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＭｎおよびＯを含む。この正極活物質は、１０μｍの平均粒径を有するものであった。以下、この正極活物質は「ＮＣＭ」と略記される場合がある。

【００６２】

２．正極合材ペーストの調製

以下の材料が準備された。

導電材：アセチレンブラック
結着材：ポリフッ化ビニリデン
溶媒　：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

【００６３】

プラネタリミキサにより、上記で得られた正極活物質、導電材、結着材および溶媒が混合された。これにより、正極合材ペーストが調製された。正極合材ペーストの固形分組成は、質量比で「正極活物質：導電材：結着材＝８４：１２：４」とされた。正極合材ペーストの固形分比率は５６質量％とされた。

【００６４】

３．正極板の製造

帯状のＡＩ箔が準備された。ダイコータにより、上記で得られた正極合材ペーストがＡＩ箔の表面（表裏両面）に塗布され、乾燥された。これによりＡＩ箔の表面に正極活物質層が形成された。ロール圧延機により、正極活物質層およびＡＩ箔が圧延された。以上より帯状の正極板が製造された。

【００６５】

４．リチウムイオン二次電池の製造

帯状の負極板および帯状のセパレータがそれぞれ準備された。セパレータを挟んで、正極板と負極板とが対向するように、正極板、セパレータおよび負極板が積層され、さらに渦巻状に巻回された。これにより電極群が構成された。正極板および負極板に端子がそれぞれ接続された。電極群が電池ケースに収納された。電池ケースに電解液が注入された。電池ケースが密閉された。以上より、リチウムイオン二次電池が製造された。以下、リチウムイオン二次電池は「電池」と略記される場合がある。

【００６６】

＜実施例１＞

１－１．（α）正極活物質の準備

比較例１と同じ手順により、正極活物質（ＮＣＭ）が準備された。

【００６７】

１－２．（β）被膜の形成

１－２－１．（β１）第１層の形成

リチウムアルコキシドおよびタングステンアルコキシドが溶媒に溶解された。これにより第１層用前駆体溶液が調製された。この第１層用前駆体溶液は、Li_2WO_4の前駆体を含む。正極活物質に対してLi_2WO_4が０．２５ｍｏｌ％となるように、第１層用前駆体溶液中に、正極活物質が投入された。

【００６８】

第１層用前駆体溶液中で正極活物質が撹拌された。これにより正極活物質の表面に、第１層となるべき前駆体が付着した。乾燥により溶媒が除去された。乾燥固形物が回収された。乾燥固形物が７００℃に加熱された。加熱により前駆体からLi_2WO_4が生成され、第１層が形成された。

【００６９】

１－２－２．（β２）第２層の形成

バリウムアルコキシドおよびチタンアルコキシドが溶媒に溶解された。これにより強誘電体の前駆体溶液が調製された。この強誘電体の前駆体溶液と、上記で得られた第１層用前駆体溶液とが混合された。これにより第２層用前駆体溶液が調製された。この第２層用前駆体溶液は、Ｌｉイオン伝導体（Li_2WO_4）の前駆体および強誘電体（$BaTiO_3$）の前駆体の両方を含むものである。

【００７０】

上記で得られた第１層を含む正極活物質に対して、Li_2WO_4が０．２５ｍｏｌ％、$BaTiO_3$が０．５ｍｏｌ％となるように、第２層用前駆体溶液中に、第１層を含む正極活物質が投入された。

【００７１】

第２層用前駆体溶液中で、第１層を含む正極活物質が攪拌された。これにより第１層の表面に、第２層となるべき前駆体が付着した。乾燥により溶媒が除去された。これにより乾燥固形物が回収された。乾燥固形物が７００℃に加熱された。加熱により、各前駆体からLi_2WO_4と$BaTiO_3$とがそれぞれ生成された。これにより第２層が形成された。すなわち第１層に第２層が積層された。第１層および第２層により被膜が構成された。以上より実施例１に係る正極材料が製造された。実施例１において、Li_2WO_4および$BaTiO_3$は、正極活物質に対して、それぞれ０．５ｍｏｌ％とされた。

【００７２】

正極活物質として、実施例１に係る正極材料が使用され、比較例１と同様に、上記の「２．正極合材ペーストの調製」、「３．正極板の製造」および「４．リチウムイオン二次電池の製造」が順次実行されることにより、電池が製造された。

【００７３】

＜比較例２＞

強誘電体の前駆体溶液中で、正極活物質が攪拌された。これにより正極活物質の表面に強誘電体の前駆体が付着した。乾燥により溶媒が除去された。これにより乾燥固形物が回収された。乾燥固形物が７００℃に加熱された。加熱により、前駆体から$BaTiO_3$が生成された。以上より比較例２に係る正極材料が製造された。比較例２において、$BaTiO_3$は、正極活物質に対して１．０ｍｏｌ％に調整された。

【００７４】

正極活物質として、比較例２に係る正極材料が使用され、比較例１と同様に、上記の「２．正極合材ペーストの調製」、「３．正極板の製造」および「４．リチウムイオン二次電池の製造」が順次実行されることにより、電池が製造された。

【００７５】

＜比較例３＞

Ｌｉイオン伝導体の前駆体溶液中で、正極活物質が攪拌された。これにより正極活物質の表面にＬｉイオン伝導体の前駆体が付着した。乾燥により溶媒が除去された。これにより乾燥固形物が回収された。乾燥固形物が７００℃に加熱された。加熱により、前駆体からLi_2WO_4が生成された。以上より比較例３に係る正極材料が製造された。比較例３において、Li_2WO_4は、正極活物質に対して１．０ｍｏｌ％に調整された。

【００７６】

正極活物質として、比較例３に係る正極材料が使用され、比較例１と同様に、上記の「２．正極合材ペーストの調製」、「３．正極板の製造」および「４．リチウムイオン二次電池の製造」が順次実行されることにより、電池が製造された。

【００７７】

＜比較例４＞

強誘電体の前駆体溶液中で、正極活物質が攪拌された。これにより正極活物質の表面に強誘電体の前駆体が付着した。乾燥により溶媒が除去された。これにより乾燥固形物が回収された。乾燥固形物が７００℃に加熱された。加熱により、前駆体から$BaTiO_3$が生成され、第１層が形成された。この第１層は強誘電体のみを含むものである。

【００７８】

次いで、Ｌｉイオン伝導体の前駆体溶液中で、第１層を含む正極活物質が攪拌された。これにより第１層の表面に、第２層となるべき前駆体が付着した。乾燥により溶媒が除去された。これにより乾燥固形物が回収された。乾燥固形物が７００℃に加熱された。加熱により、前駆体からLi_2WO_4が生成された。これにより第２層が形成された。すなわち第１層に第２層が積層された。この第２層はＬｉイオン伝導体のみを含むものである。第１層および第２層により被膜が構成された。以上より比較例４に係る正極材料が製造された。比較例４において、Li_2WO_4および$BaTiO_3$は、正極活物質に対して、それぞれ０．５ｍｏｌ％とされた。

【００７９】

正極活物質として、比較例４に係る正極材料が使用され、比較例１と同様に、上記の「

２．正極合材ペーストの調製」、「３．正極板の製造」および「４．リチウムイオン二次電池の製造」が順次実行されることにより、電池が製造された。

【００８０】

＜実施例２～１１＞

下記表１に示されるＬｉイオン伝導体が生成されるように、第１層用前駆体溶液および第２層用前駆体溶液がそれぞれ調製されることを除いては、実施例１と同様に、実施例２～１１に係る正極材料が製造され、電池が製造された。

【００８１】

＜実施例１２～２２＞

強誘電体として$SrTiO_3$が生成されるように、第２層用前駆体溶液が調製されることを除いては、実施例２～１１と同様に、実施例１２～２２に係る正極材料が製造され、電池が製造された。

【００８２】

＜評価＞

１．電池の活性化および初期容量の測定

２５℃において、以下の定電流ー定電圧方式充電（ＣＣＣＶ充電）により、電池が満充電にされた。次いで以下の定電流方式放電（ＣＣ放電）により、電池が放電された。このときの放電容量が初期容量とされた。なお「１Ｃ」は、満充電容量を１時間で放電する電流を示す。

【００８３】

ＣＣＣＶ充電：ＣＣ電流＝１／３Ｃ、ＣＶ電圧＝４．２Ｖ、終止電流＝１／５０Ｃ

ＣＣ放電　　：電流＝１／３Ｃ、終止電圧＝３．０Ｖ

【００８４】

２．電池抵抗の評価

電池のＳＯＣ（Ｓｔａｔｅ　Ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ）が５６％に調整された。このとき、電池の開放電圧は３．７Ｖであった。２５℃環境において、端子間電圧が３．０Ｖになるまで、電池が放電された。放電はＣＣ放電とされた。放電開始から５秒後の端子間電圧の降下量が測定された。端子間電圧の降下量が、放電電流で除されることにより、電池抵抗が算出された。結果は下記表１の「電池抵抗」の欄に示されている。ここに示される値は、各例の電池抵抗が比較例１の電池抵抗で除された値である。値が小さい程、電池抵抗の低減効果が大きいことを示している。

【００８５】

３．サイクル耐久性の評価

６０℃環境において、以下の定電流充電（ＣＣ充電）およびＣＣ放電の一巡が１サイクルとされ、２００サイクルが実施された。

【００８６】

ＣＣ充電：電流＝２Ｃ、終止電圧＝４．３Ｖ

ＣＣ放電：電流＝２Ｃ、終止電圧＝３．０Ｖ

【００８７】

２００サイクル後、初期容量と同じ条件により、サイクル後容量が測定された。サイクル後容量が初期容量で除されることにより、容量維持率が算出された。結果は、下記表１の「容量維持率」の欄に示されている。容量維持率が高い程、サイクル耐久性が良好であることを示している。

【００８８】

【 表１ 】

表１ 実施例および比較例一覧

	リチウムイオン二次電池用正極材料					電池性能	
	正極活物質	被膜				電池抵抗 [-]	容量維持率 [%]
		第１層		第２層			
		強誘電体	Liイオン伝導体	強誘電体	Liイオン伝導体		
比較例１	NCM	-	-	-	-	1	60
比較例２	NCM	$BaTiO_3$	-	-	-	0.80	74
比較例３	NCM	-	Li_2WO_4	-	-	0.81	76
比較例４	NCM	$BaTiO_3$	-	-	Li_2WO_4	0.90	66
実施例１	NCM	-	Li_2WO_4	$BaTiO_3$	Li_2WO_4	0.50	93
実施例２	NCM	-	Li_3PO_4	$BaTiO_3$	Li_3PO_4	0.54	91
実施例３	NCM	-	$LiTaO_3$	$BaTiO_3$	$LiTaO_3$	0.63	92
実施例４	NCM	-	Li_4SiO_4	$BaTiO_3$	Li_4SiO_4	0.62	90
実施例５	NCM	-	Li_3PO_4-Li_4SiO_4	$BaTiO_3$	Li_3PO_4-Li_4SiO_4	0.58	91
実施例６	NCM	-	Li_2ZrO_3	$BaTiO_3$	Li_2ZrO_3	0.50	93
実施例７	NCM	-	$Li_4Ti_5O_{12}$	$BaTiO_3$	$Li_4Ti_5O_{12}$	0.68	90
実施例８	NCM	-	$LiNbO_3$	$BaTiO_3$	$LiNbO_3$	0.66	94
実施例９	NCM	-	Li_2S-P_2S_5	$BaTiO_3$	Li_2S-P_2S_5	0.60	89
実施例10	NCM	-	$Li_3Zn_{0.5}Nb_2O_7$	$BaTiO_3$	$Li_3Zn_{0.5}Nb_2O_7$	0.70	87
実施例11	NCM	-	$Li_5Al_2O_3$	$BaTiO_3$	$Li_5Al_2O_3$	0.68	85
実施例12	NCM	-	Li_2WO_4	$SrTiO_3$	Li_2WO_4	0.55	90
実施例13	NCM	-	Li_3PO_4	$SrTiO_3$	Li_3PO_4	0.57	93
実施例14	NCM	-	$LiTaO_3$	$SrTiO_3$	$LiTaO_3$	0.64	89
実施例15	NCM	-	Li_4SiO_4	$SrTiO_3$	Li_4SiO_4	0.63	94
実施例16	NCM	-	Li_3PO_4-Li_4SiO_4	$SrTiO_3$	Li_3PO_4-Li_4SiO_4	0.62	94
実施例17	NCM	-	Li_2ZrO_3	$SrTiO_3$	Li_2ZrO_3	0.54	89
実施例18	NCM	-	$Li_4Ti_5O_{12}$	$SrTiO_3$	$Li_4Ti_5O_{12}$	0.67	89
実施例19	NCM	-	$LiNbO_3$	$SrTiO_3$	$LiNbO_3$	0.69	92
実施例20	NCM	-	Li_2S-P_2S_5	$SrTiO_3$	Li_2S-P_2S_5	0.61	90
実施例21	NCM	-	$Li_3Zn_{0.5}Nb_2O_7$	$SrTiO_3$	$Li_3Zn_{0.5}Nb_2O_7$	0.71	86
実施例22	NCM	-	$Li_5Al_2O_3$	$SrTiO_3$	$Li_5Al_2O_3$	0.70	84

【００８９】

＜結果＞

上記表１に示されるように、実施例は、比較例２～４に比して電池抵抗の低減効果が大きい。実施例では、強誘電体が正極活物質の表面を直接被覆することによる有効反応面積の減少が抑制され、なおかつ被膜の表面と正極活物質の表面との間に、Ｌｉイオン伝導体によるＬｉイオンの拡散パスが形成されるためと考えられる。

【００９０】

実施例では、電池抵抗の低減効果に加え、サイクル耐久性の向上効果も認められる。実施例の被膜は、比較例の被膜に比して、電解液の酸化分解を抑制する効果が大きいと考えられる。

【００９１】

比較例４は、電池抵抗の低減効果が小さい。強誘電体が正極活物質の表面を直接被覆しているため、有効反応面積が減少していると考えられる。また強誘電体がＬｉイオン伝導体内に分散していないため、被膜の表面と正極活物質の表面との間に、Ｌｉイオン伝導体によるＬｉイオンの拡散パスが形成され難いと考えられる。

【００９２】

Ｌｉイオン伝導体がLi_2WO_4、Li_3PO_4およびLi_2ZrO_3である実施例では、電池抵抗の低減効果が大きい傾向が認められる。

【００９３】

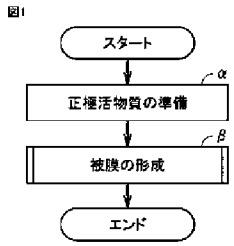
今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではない。特許請求の範囲によって定められる技術的範囲は、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含む。

【符号の説明】

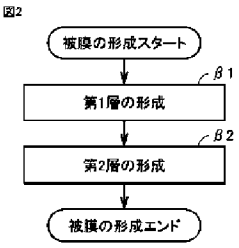
【００９４】

１０　正極活物質、２０　被膜、２１　イオン伝導体、２２　強誘電体、１００，２００　正極材料（リチウムイオン二次電池用正極材料）。

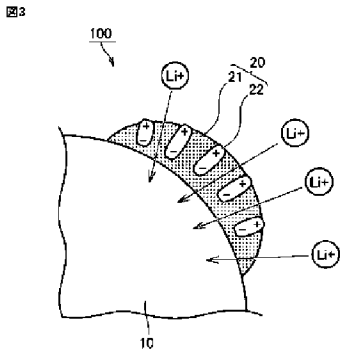
【図１】



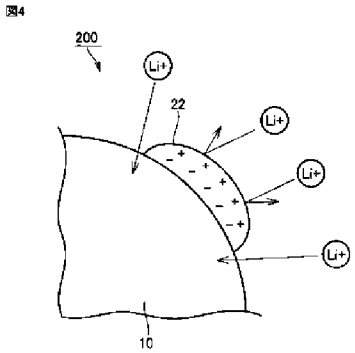
【図２】



【図３】



【図４】



Espacenet

RSS family dossiers

Family list: JP2012043794 (A) — 2012-03-01

7 application(s) for: JP2012043794 (A)

Inventor:	Applicant:	CPC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
1. POSITIVE ELECTRODE MATERIAL COMBINING HIGH SAFETY AND HIGH OUTPUT IN Li STORAGE BATTERY					
STEPHEN LEVASSEUR CARLACH PHILIPPE (+2)	UMICORE SA	H01M10/0525 H01M4/1391 H01M4/364 (+5)	C01G53/00 H01M4/505 H01M4/525	JP2012043794 (A) 2012-03-01 JP5409724 (B2) 2014-02-05 Global Dossier	2010-08-17
2. POSITIVE ELECTRODE MATERIALS COMBINING HIGH SAFETY AND HIGH POWER IN A LI RECHARGEABLE BATTERY					
LEVASSEUR STEPHANE [BE] CARLACH PHILIPPE [BE] (+2)	UMICORE NV [BE]	H01M10/0525 H01M4/1391 H01M4/364 (+5)	H01M4/131 H01M4/1315 H01M4/1391 (+3)	CA2748800 (A1) 2012-02-17 CA2748800 (C) 2014-04-15	2010-08-17
3. Positive electrode materials combining high safety and high power in a Li rechargeable battery					
STEPHANE LEVASSEUR PHILIPPE CARLACH (+2)	UMICORE NV	H01M10/0525 H01M4/1391 H01M4/364 (+5)	H01M4/505 H01M4/525	CN102386388 (A) 2012-03-21 CN102386388 (B) 2015-02-18 Global Dossier	2010-08-17
4. Positive electrode materials combining high safety and high power in a Li rechargeable battery					
LEVASSEUR STEPHANE [BE] CARLACH PHILIPPE [BE] (+2)	UMICORE NV [BE]	H01M10/0525 H01M4/1391 H01M4/364 (+5)	H01M10/0525 H01M4/1391 H01M4/36 (+3)	EP2421077 (A1) 2012-02-22 EP2421077 (B1) 2013-10-23 Global Dossier	2010-08-17
5. POSITIVE ELECTRODE MATERIALS COMBINING HIGH SAFETY AND HIGH POWER IN A LI RECHARGEABLE BATTERY					
LEVASSEUR STEPHANE [FR] CARLACH PHILIPPE [FR] (+2)	UMICORE NV [BE]	H01M10/0525 H01M4/1391 H01M4/364 (+5)	H01M10/052 H01M4/1391 H01M4/505 (+1)	KR20120017004 (A) 2012-02-27 KR101338816 (B1) 2013-12-06 Global Dossier	2010-08-17
6. Positive electrode materials combining high safety and high power in a Li rechargeable battery					
LEVASSEUR STEPHANE [FR] CARLACH PHILIPPE [FR] (+2)	UMICORE NV [BE]	H01M10/0525 H01M4/1391 H01M4/364 (+5)	H01M4/505 H01M4/525	TW201230473 (A) 2012-07-16 TWI485920 (B) 2015-05-21	2010-08-17
7. Positive Electrode Materials Combining High Safety and High Power in a Li Rechargeable Battery					

Inventor:	Applicant:	CPC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
LEVASSEUR STEPHANE [BE] CARLACH PHILIPPE [BE] (+2)	LEVASSEUR STEPHANE [BE] CARLACH PHILIPPE [BE] (+2)	H01M10/0525 H01M4/1391 H01M4/364 (+5)	H01M4/525	US2012074351 (A1) 2012-03-29 US8753532 (B2) 2014-06-17 Global Dossier	2010-08-17

Espacenet

Bibliographic data: JP2012043794 (A) — 2012-03-01

POSITIVE ELECTRODE MATERIAL COMBINING HIGH SAFETY AND HIGH OUTPUT IN Li STORAGE BATTERY

Inventor(s): STEPHEN LEVASSEUR; CARLACH PHILIPPE; RANDY DE PALMA; VAN THOURNOUT MICHELE ± (STEPHEN LEVASSEUR, ; CARLACH PHILIPPE, ; RANDY DE PALMA, ; VAN THOURNOUT MICHELE)

Applicant(s): UMICORE SA ± (UMICORE SA)

Classification: - international: ***C01G53/00; H01M4/505; H01M4/525***
- cooperative: **H01M10/0525 (EP, US); H01M4/1391 (EP, US); H01M4/364 (EP, US); H01M4/505 (EP, US); H01M4/525 (EP, US); H01M4/581 (EP, US);** Y02E60/10 (EP, US); Y02P70/50 (EP, US)

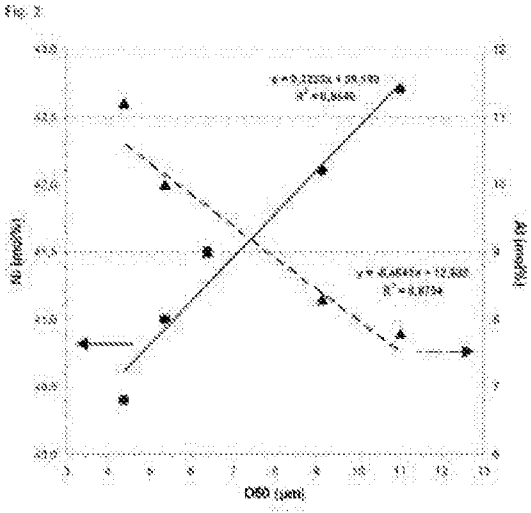
Application number: JP20110178388 20110817 Global Dossier

Priority number (s): EP20100008566 20100817

Also published as: CA2748800 (A1) CA2748800 (C) CN102386388 (A) CN102386388 (B) EP2421077 (A1) more

Abstract of JP2012043794 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an LiNiCoMnM'O(M' is Al, Mg, Ti, Cr, V, Fe, Ga) complex oxide which ensures excellent power and safety characteristics when used as a positive electrode material in an Li battery, and has an Ni/M ratio that is not uniform in particles of different size.SOLUTION: A lithium metal oxide powder represented by a general formula of LiNiCoMnM'OAhas a particle diameter distribution defining D10 and D90. Any one or both of x1-x2≥0.005 and z2-z1≥0.005 are satisfied, where the x1 and z1 are parameters corresponding to particles having a grain diameter D90, the x2 and z2 are parameters corresponding to particles having a grain diameter D10.



(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2012-43794
(P2012-43794A)
(43)公開日　平成24年3月1日(2012.3.1)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 4/525	***(2010.01)***	H01M	4/52	102	4G048
H01M 4/505	***(2010.01)***	H01M	4/50	102	5H050
C01G 53/00	***(2006.01)***	C01G	53/00	A	

審査請求 有　請求項の数 12　OL　外国語出願　（全 35 頁）

(21)出願番号　特願2011-178388 (P2011-178388)
(22)出願日　平成23年8月17日 (2011.8.17)
(31)優先権主張番号　10008566.1
(32)優先日　平成22年8月17日 (2010.8.17)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　509126003
ユミコア　ソシエテ　アノニム
Ｕｍｉｃｏｒｅ　Ｓ．Ａ．
ベルギー国　ブリュッセル　リュ　デュ　マレ　３１
Ｒｕｅ　ｄｕ　Ｍａｒａｉｓ　３１，　Ｂ－１０００　Ｂｒｕｓｓｅｌｓ，　Ｂｅｌｇｉｕｍ
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100112793
弁理士　高橋　佳大

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｌｉ蓄電池内での高い安全性と高出力とを兼備する正電極材料

(57)【要約】
【課題】Ｌｉ電池内の正電極材料として使用された場合、優れた電力および安全特性を可能にする、異なるサイズの粒子内で均等ではないＮｉ／Ｍ比を有する$Li_aNi_xCo_yMn_{y'}M'_zO_2$複合酸化物（前記Ｍ’はＡｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｆｅ、Ｇａである）を提供する。
【解決手段】一般式
$Li_aNi_xCo_yMn_{y'}M'_zO_{2\pm e}A_f$
を有するリチウム金属酸化物粉末であって、粉末がＤ１０およびＤ９０を規定する粒径分布を有し；且つ、
ｘ１－ｘ２≧０．００５または
ｚ２－ｚ１≧０．００５のいずれか、または
ｘ１－ｘ２≧０．００５とｚ２－ｚ１≧０．００５との両方であり；
前記ｘ１およびｚ１は、粒径Ｄ９０を有する粒子に相応するパラメータであり、且つ、前記ｘ２およびｚ２は、粒径Ｄ１０を有する粒子に相応するパラメータである、リチウム金属酸化物粉末によって解決される。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
蓄電池内でカソード材料として使用するためのリチウム金属酸化物粉末であって、一般式
$Li_aNi_xCo_yMn_{y'}M'_zO_{2\pm e}A_f$
［式中、
０．９＜ａ＜１．１、０．３≦ｘ≦０．９、０＜ｙ≦０．４、０＜ｙ’≦０．４、０＜ｚ≦０．３５、ｅ＜０．０２、０≦ｆ≦０．０５および０．９＜（ｘ＋ｙ＋ｙ’＋ｚ＋ｆ）＜１．１；
Ｍ’はＡｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、ＦｅおよびＧａの群からのいずれか１つまたはそれより多くの元素からなる；
ＡはＦ、Ｃ、Ｃｌ、Ｓ、Ｚｒ、Ｂａ、Ｙ、Ｃａ、Ｂ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、およびＺｎの群からのいずれか１つまたはそれより多くの元素からなる］
を有し、該粉末はＤ１０およびＤ９０を規定する粒径分布を有し；
且つ、
ｘ１－ｘ２≧０．００５または
ｚ２－ｚ１≧０．００５のいずれか、または
ｘ１－ｘ２≧０．００５とｚ２－ｚ１≧０．００５との両方であり；
前記ｘ１およびｚ１は、粒径Ｄ９０を有する粒子に相応するパラメータであり、且つ、前記ｘ２およびｚ２は、粒径Ｄ１０を有する粒子に相応するパラメータである、
リチウム金属酸化物粉末。
【請求項２】
ｘ１－ｘ２≧０．０２０とｚ２－ｚ１≧０．０２０との両方、且つ、好ましくはｘ１－ｘ２≧０．０３０とｚ２－ｚ１≧０．０３０との両方を特徴とする、請求項１に記載の酸化物粉末。
【請求項３】
粉末のＮｉ含有率が、粒径の増加に伴って増加し、且つ、粉末のＭ’含有率が、粒径の増加に伴って減少することを特徴とする、請求項１または２に記載の酸化物粉末。
【請求項４】
ＡがＳおよびＣからなり、ｆ≦０．０２であり、且つ、Ｍ’がＡｌからなることを特徴とする、請求項１から３までのいずれか１項に記載の酸化物粉末。
【請求項５】
ＡがＣからなり、ｆ≦０．０１であり、且つ、Ｍ’がＡｌからなることを特徴とする、請求項１から３までのいずれか１項に記載の酸化物粉末。
【請求項６】
請求項１から５までのいずれか１項に記載の粉末の、リチウム二次電池内での使用。
【請求項７】
請求項１から５までのいずれか１項に記載の粉末の製造方法であって、以下の段階：
・　Ｄ１０およびＤ９０を規定する粒径分布を有するＭ前駆体粉末（前記$M=Ni_xCo_yMn_{y'}M'_zA_f$）を提供する段階；　その際、ｘ１－ｘ２≧０．００５、またはｚ２－ｚ１≧０．００５のいずれか；　またはｘ１－ｘ２≧０．００５とｚ２－ｚ１≧０．００５との両方であり；　前記ｘ１およびｚ１は、粒径Ｄ９０を有する粒子のｘおよびｚの値であり、且つ、前記ｘ２およびｚ２は粒径Ｄ１０を有する粒子のｘおよびｚの値である、
・　Ｍ前駆体粉末をリチウム前駆体、好ましくは炭酸リチウムと混合する段階、および
・　該混合物を少なくとも８００℃の温度で加熱する段階
を含む製造方法。
【請求項８】
Ｍ前駆体粉末を提供する段階が、以下の段階：
・　異なるＤ１０およびＤ９０値を特徴とする異なる粒径分布を有する、少なくとも２つのＭ前駆体粉末を提供する段階、その際、より低いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆

体粉末が、より高いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末よりも低いＮｉ含有率および高いＭｎ含有率のいずれか１つまたは両方を有する；　および
・　少なくとも２つのＭ前駆体粉末を混合する段階
を含む、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
少なくとも２つのＭ前駆体粉末を、リチウム前駆体と混合した後、該混合物を少なくとも８００℃の温度で加熱する、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
Ｍ前駆体粉末が、アルカリ水酸化物およびキレート剤、好ましくはアンモニアの存在中での、金属硫酸塩、硝酸塩、塩化物または炭酸塩の沈殿によって得られる水酸化物またはオキシ水酸化物組成物である、請求項７から９までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
異なるＤ１０およびＤ９０値を特徴とする、異なる粒径分布を有する少なくとも２つのＭ前駆体粉末を提供する段階において、より低いＤ１０およびＤ９０値を有する粉末のＮｉ含有率が、より高いＤ１０およびＤ９０値を有する粉末のＮｉ含有率よりも低く、且つ、より低いＤ１０およびＤ９０値を有する粉末のＭ’含有率が、より高いＤ１０およびＤ９０値を有する粉末のＭ’含有率よりも高い、請求項８に記載の方法。
【請求項１２】
より低いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末のＣｏ含有率と、より高いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末のＣｏ含有率との間の差が、Ｍ前駆体粉末のＮｉ含有率およびＭ’含有率のそれぞれのものの間の差よりも小さく、且つ、より低いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末のＭｎ含有率と、より高いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末のＭｎ含有率との間の差が、Ｍ前駆体粉末のＮｉおよびＭ’含有率のそれぞれのものの間の差よりも小さい、請求項８に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、Ｌｉ電池内の正電極材料として使用された場合、優れた電力および安全特性を可能にする、異なるサイズの粒子内で均等ではないＮｉ／Ｍ比を有する$Li_aNi_xCo_yMn_{y'}M'_zO_2$複合酸化物（前記Ｍ’はＡｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｆｅ、Ｇａである）に関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウムおよびリチウムイオン蓄電池は、それらの高いエネルギー密度ゆえに、様々な移動式電子機器、例えば携帯電話、ラップトップ型コンピュータ、デジタルカメラおよびビデオカメラ内で使用されることができる。市販のリチウムイオン電池は、典型的には、グラファイトベースのアノードおよび$LiCoO_2$ベースのカソード材料からなる。しかしながら、$LiCoO_2$ベースのカソード材料は高価であり、且つ、典型的には、約１５０ｍＡｈ／ｇの比較的低い容量を有する。
【０００３】
$LiCoO_2$ベースのカソード材料の代替物は、ＬＮＭＣＯ型のカソード材料を含む。ＬＮＭＣＯは、リチウムーニッケルーマンガンーコバルトー酸化物を意味する。その組成は、$LiMO_2$または$Li_{1+x}M_{1-x}O_2$　（前記Ｍ＝$Ni_xCo_yMn_{y'}M'_z$）である。ＬＮＭＣＯは、$LiCoO_2$と同様の層状結晶構造を有する（空間群ｒ－３ｍ）。ＬＮＭＣＯカソードの利点は、Ｃｏに対して組成物Ｍの原材料の値段が非常に安いことである。ＬＮＭＣＯの調製は、ほとんどの場合、$LiCoO_2$よりも複雑であり、なぜなら、遷移金属カチオンが良好に混合される、特別な前駆体が必要とされるからである。典型的な前駆体は、混合遷移金属の水酸化物、オキシ水酸化物、または炭酸塩である。典型的なＬｉＮＭＣＯベースのカソード材料は、式$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$、$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$または$Li_{1.05}M_{0.95}O_2$　（前記Ｍ＝$Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$）を有する

組成物を含む。$LiCoO_2$と比較して、ＬＮＭＣＯは、リチウムのバルク拡散速度がより低い傾向があり、それが特定の組成について可能な粒径の最大値を制限することがある。組成に依存して、現実の電池内での充電されたカソードの安全性が問題となることがある。安全事象は、最終的には、酸化された表面と還元された電解質との間の反応によって引き起こされる。従って、安全性の問題は、粒子が高い表面積を有する場合により厳しく、それは粒径が小さい場合である。その結論は、ＬＮＭＣＯのより低い性能は、安全性を低下させる小さな粒径を要件とすることである。

【０００４】

安全性を改善するための方法は、ＬＮＭＣＯ材料を不活性元素、例えばＡｌ、Ｍｇ、Ｔｉでドープして、充電状態で加熱されたときの構造を安定化させることである。安全性に関する主な改善の欠点は、不活性元素ドーピングが、電力およびＬＮＭＣＯ材料内の可逆容量に対して有害であることである。この材料が産業的に有用であるためには、製造者らは安全性と性能との間の妥協点を見出さなければならず、従って、安全性を満たすために必要とされる最も少ない量のＡｌ、ＴｉおよびＭｇが使用される一方、一定水準の電力および容量性能が保持される。最近では、Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝３３：３３：３３を有するＬＮＭＣＯへの、または他の組成物、例えば$LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$へのＭｇおよびＡｌドーピングの影響について、多くの開示がある。かかる組成物がまもなく市販品になるであろうことが、広く予想されている。しかしながら、上記で説明した通り、それらの生成物は典型的には安全性と電気化学的性能との間の妥協が困難であり、従って、中程度の水準の全体性能をみちびくことを欠点としてもつ。

【０００５】

市場での大きな電池のための新規の用途（例えばハイブリッド車または据置型電力装置）の出現、および、電力性能における妥協のない、高い安全性の要求をみたす必要性に伴い、それらのＮｉＭｎＣｏベース材料の合成において、突破口が必要とされることが明らかである。

【０００６】

可能な限り均質である製造材料についての懸念が常にあるので、$Li_aNi_xCo_yMn_yM'_zO_2$生成物　（Ｍ’＝Ａｌ、Ｔｉ、Ｍｇ…）の技術水準の製造方法は、ドープされた前駆体、例えば水酸化物（例えばＵＳ６９５８１３９号を参照）、炭酸塩、硝酸塩、または酸化物を使用し、それを６００℃より高い温度で焼結させる。従って、材料は組成において完全に均質であり、且つ、生じる正電極材料は、中程度の全般的な性能を示す。電池材料に適用される固体化学からの基本を考慮すると、$LiCoO_2$材料について、より小さい粒径がより良好な電力性能をもたらすことは公知である（Ｃｈｏｉ　ｅｔ　ａｌ．，Ｊ．Ｐｏｗｅｒ　Ｓｏｕｒｃｅｓ，１５８　（２００６）　１４１９内で議論された通り）。しかしながら、より小さな粒径がより低い安全性をもたらすことも公知であり、なぜなら、安全特性は、幾分、表面積と関連しているからである（例えばＪｉａｎｇ　ｅｔ　ａｌ．，Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ａｃｔａ，４９　（２００４）　２６６１を参照）。特定の量のＮｉおよびＭ’（前記Ｍ’は例えばＡｌである）の存在が、電力挙動および安全性の改善においてそれぞれ注目される$LiNi_xCo_yMn_yM'_zO_2$系については、小さい粒子と大きな粒子との両方について均等な組成が、電力と安全性能との間の妥協点をみちびくことになる。現実の粉末は異なるサイズを有する粒子分布を有する。しかしながら、全ての粒子の均質な組成は、まったく好ましくない。安全挙動が直接的にＭ’含有率に関係する小さな粒子について、より大きな粒子についてと同一の安全性能を達成するためには、より高いＭ’濃度が必要とされることがある。他方、大きな粒子内では、より少ないＭ’（不活性ドーピング）が必要であるが、しかし、大きな粒子内でのＭ’の減少が、$LiNi_xCo_yMn_yM'_zO_2$系の性能を高めることがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】ＵＳ６９５８１３９号

【非特許文献】
【０００８】
【非特許文献１】Ｃｈｏｉ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｐｏｗｅｒ Ｓｏｕｒｃｅｓ，１５８（２００６） １４１９
【非特許文献２】Ｊｉａｎｇ ｅｔ ａｌ．，Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ａｃｔａ，４９（２００４） ２６６１
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明はこの問題の解決を提供する。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
第一の態様を考慮して、本発明は、蓄電池内でカソード材料として使用するためのリチウム金属酸化物粉末であって、一般式
$Li_aNi_xCo_yMn_{y'}M'_zO_{2\pm e}A_f$
［式中、
０．９＜ａ＜１．１、０．３≦ｘ≦０．９、０＜ｙ≦０．４、０＜ｙ’≦０．４、０＜ｚ≦０．３５、ｅ＜０．０２（ほとんどｅ≒０、またはｅは０に近い）、０≦ｆ≦０．０５および０．９＜（ｘ＋ｙ＋ｙ’＋ｚ＋ｆ）＜１．１；
Ｍ’はＡｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、ＦｅおよびＧａの群からのいずれか１つまたはそれより多くの元素からなる；
ＡはＦ、Ｃ、Ｃｌ、Ｓ、Ｚｒ、Ｂａ、Ｙ、Ｃａ、Ｂ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、およびＺｎの群からのいずれか１つまたはそれより多くの元素からなる］
を有し、該粉末はＤ１０およびＤ９０を規定する粒径分布を有し；
且つ、
ｘ１－ｘ２≧０．００５またはｚ２－ｚ１≧０．００５のいずれか、またはｘ１－ｘ２≧０．００５とｚ２－ｚ１≧０．００５との両方であり、前記ｘ１およびｚ１は、粒径Ｄ９０を有する粒子に相応するパラメータであり、且つ、前記ｘ２およびｚ２は、粒径Ｄ１０を有する粒子に相応するパラメータである、
リチウム金属酸化物粉末を提供できる。
【００１１】
１つの実施態様においては、ｘ１－ｘ２≧０．０１０とｚ２－ｚ１≧０．０１０との両方、他の実施態様においては、ｘ１－ｘ２≧０．０２０とｚ２－ｚ１≧０．０２０、および他の実施態様においてはｘ１－ｘ２≧０．０３０とｚ２－ｚ１≧０．０３０との両方である。ｘ１およびｘ２、ｚ１およびｚ２の間の差についての条件がより緊縮であるほど、安全性と電気化学性能との両方に及ぼす影響がより顕著である。
【００１２】
他の実施態様において、粉末のＮｉ含有率は粒径の増加に伴って増加し、且つ、粉末のＭ’含有率が粒径の増加に伴って減少する。Ｎｉ含有率は連続的に増加でき、且つ、Ｍ’含有率は連続的に減少でき、粒径に伴って連続的に変化するＮｉ／Ｍ’比をもたらす。
【００１３】
さらに他の実施態様においては、ｆ＝０であり、且つＭ’はＡｌからなる。他の実施態様において、Ａは、ＳおよびＣのいずれか１つまたは両方からなり、ｆ≦０．０２を有する。ＡがＣからなり、ｆ≦０．０１を有する実施態様もある。
【００１４】
ＷＯ２００５／０６４７１５号は、リチウム遷移金属酸化物$Li_aM_bO_2$（前記Ｍ＝$A_zA'_{z'}M'_{1-z-z'}$、前記Ｍ’は$Mn_xNi_yCo_{1-x-y}$、Ａ＝Ａｌ、ＭｇまたはＴｉであり、且つ、Ａ’はさらなるドーパントであり、その際、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、０≦ｚ＋ｚ’＜１、ｚ’＜０．０２）　を含むカソード活物質について記載していることを、ここで言及すべきである。この生成物の組成Ｍは、粒径に伴って変化する。特に、より小さ

い粒子は、より大きな粒子よりも、少ないコバルトおよび多くのマンガンを含有する。しかしながら、Ｎｉ、Ａｌ、ＭｇおよびＴｉ含有率は、上述の通り、変化しない。

【００１５】

第二の態様を考慮して、本発明は、Ｌｉ二次電池内での前述の酸化物粉末の使用も提供できる。

【００１６】

第三の態様を考慮して、本発明は、本発明による粉末酸化物の製造方法において、以下の段階：

・　Ｄ１０およびＤ９０を規定する粒径分布を有するＭ前駆体粉末（前記$M=Ni_xCo_yMn_y{}'M'_zA_f$）を提供する段階；　その際、ｘ１－ｘ２≧０．００５、またはｚ２－ｚ１≧０．００５のいずれか；　またはｘ１－ｘ２≧０．００５とｚ２－ｚ１≧０．００５との両方であり；

前記ｘ１およびｚ１は、粒径Ｄ９０を有する粒子のｘおよびｚの値であり、且つ、前記ｘ２およびｚ２は粒径Ｄ１０を有する粒子のｘおよびｚの値である、

・　Ｍ前駆体粉末をリチウム前駆体、好ましくは炭酸リチウムと混合する段階、および

・　該混合物を少なくとも８００℃の温度で加熱する段階

を含む製造方法も提供できる。

【００１７】

Ｍ前駆体粉末を提供する段階は、以下の段階：

・　異なるＤ１０およびＤ９０値を特徴とする異なる粒径分布を有する、少なくとも２つのＭ前駆体粉末を提供する段階、その際、より低いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末が、より高いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末よりも低いＮｉ含有率および高いＭｎ含有率のいずれか１つまたは両方を有する；　および

・　少なくとも２つのＭ前駆体粉末を混合する段階

を含むことがある。

【００１８】

１つの実施態様において、少なくとも２つのＭ前駆体粉末を、リチウム前駆体と混合した後、該混合物を少なくとも８００℃の温度で加熱する。

【００１９】

前駆体粉末によって、それらの粉末が、例えばいくつかの実施態様において提供される、$Li_aNi_xCo_yMn_y{}'M'_zO_{2\pm e}A_f$リチウム遷移金属酸化物の前駆体：　アルカリ水酸化物およびキレート剤、好ましくはアンモニア存在中での金属硫酸塩、硝酸塩、塩化物または炭酸塩の沈殿によって得られる水酸化物またはオキシ水酸化物組成物であることが理解される。

【００２０】

１つの実施態様において、より低いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末のＣｏ含有率と、より高いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末のＣｏ含有率との間の差は、Ｍ前駆体粉末のＮｉ含有率およびＭ’含有率の両方の間の差よりも小さい。より低いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末のＭｎ含有率と、より高いＤ１０およびＤ９０値を有するＭ前駆体粉末のＭｎ含有率との間の差も、Ｍ前駆体粉末のＮｉ含有率およびＭ’含有率の両方の間の差よりも小さい。

【００２１】

本発明は、Ｌｉ電池内の正電極として使用するための、式$Li_aNi_xCo_yMn_y{}'M'_zO_2$を有し、且つ一定のコバルトおよび／またはマンガン含有率について粒子中で均質ではないニッケル－Ｍ比を有する粉末を提供できる。ｘおよびｚのパラメータは、粉末の粒径に伴って変化でき、ｘ１－ｘ２≧０．００５およびｚ２－ｚ１≧０．００５のいずれか１つまたは両方が有効であることができ、その際、前記ｘ１およびｚ１は、粉末の粒径Ｄ９０を有する粒子に相応するパラメータであり、且つ、前記ｘ２およびｚ２は、粒径Ｄ１０を有する粒子に相応するパラメータである。

【００２２】

これは、$Li_aNi_xCo_yMn_y'M'_zO_2$材料が、より大きい粒子における高電力のための高いニッケル含有率と、より小さい粒子における高い安全性のための高い安定化金属M'、例えばアルミニウム含有率とを、同時に達成するように仕上げられるための要求を満たすことになる。従って、結果として、それぞれの種の相対的な含有率は、粒径に強く相関している。CoおよびMn含有率を、どんな粒径でも一定に保つことができ、例えば、これが、$LiNiO_2$型材料の層状の特徴を維持することによって、合成を容易にすることに貢献する。

【００２３】

先行技術および現在の$Li_aNi_xCo_yMn_y'M'_zO_2$材料と比較して、本発明の利点は：

・　大きな粒子は、電力性能を制限することが知られているにもかかわらず、大きな粒子内でNi含有率およびM'含有率が最適化された（それぞれ増加および減少）時の、改善された電力性能

・　小さい粒径は、安全性に有害であることが知られているにもかかわらず、微細な粒子内でNiおよびM'含有率が最適化された（それぞれ減少および増加）時の、改善された安全性能

である。

【００２４】

１つの実施態様において、NiおよびM'（好ましくはAl）濃度は、粒径の増加に伴って、それぞれ連続的な増加および減少に従うはずである。

【００２５】

さらに他の実施態様において、NiおよびAlは、それぞれの単独粒子内で、均質に分布して、機械的応力を避けるはずである一方、蓄電池内で該粉末が使用される場合、Liをインターカレーション／脱インターカレーションする。

【００２６】

他の実施態様において、リチウム挿入型電極の製造において、粒子中で均等ではないNi／Al比を有する$Li_aNi_xCo_yMn_y'M'_zO_{2\pm e}A_f$材料を、該粉末と導電性炭素を有する添加剤とを混合させることによって使用することが開示される。相応する電極混合物も特許請求される。

【図面の簡単な説明】

【００２７】

【図１】異なるサイズの球状粒子を示す本発明による材料のSEM像。

【図２】本発明による材料中での、粒径（D50）の関数としてのNiおよびAl含有率（mol％）の変化。このグラフは、Ni／Al比が粒径に伴って連続的に変化することを明らかに示す。

【図３】本発明による材料の粒子断面上でのEDSによるNi、CoおよびAlのマッピング。この測定は、単一の粒子内での種の均質な分布を明らかに示す。

【図４】異なるレートでの本発明の材料の定電流放電曲線（右から左に：　C／１０、C／５、C／２、１C、２Cおよび３C）。これは、この材料の優れた容量および電力特性を示す。

【図５】技術水準の材料中での、SEM粒径の関数としてのNiおよびAl含有率（mol％）の変化。この測定は、Ni／Al比がどんな粒径でも一定であることを明らかに示す。

【図６】サイズに依存する試料（１）およびサイズに依存しない試料（２）についてのXRDパターン。

【図７】異なるレートでの技術水準の材料の定電流放電曲線（右から左に：　C／１０、C／５、C／２、１C、２Cおよび３C）。これは、技術水準の材料の低い容量および電力特性を示す。

【実施例】

【００２８】

本発明を以下の実施例においてさらに説明する。

【００２９】

実施例１：

第一の段階において、モル組成３９．９：３５．２：１２．８：１２．２を有する複合Ｎｉ－Ｍｎ－Ｃｏ－Ａｌ（またはＮＭＣＡ）水酸化物前駆体を、Ｎｉ、Ｍｎ、ＣｏおよびＡｌ硫酸塩から、ＮａＯＨおよびアンモニアの存在中で沈殿させる。得られるＮＭＣＡ水酸化物は、球状の形状を有し、且つ、レーザー粒度分析から測定された平均粒径は、Ｄ５０＝５．４μｍ付近を中心としている（Ｄ１０＝３．４μｍ、Ｄ９０＝８．９μｍ）。

【００３０】

第二の段階において、モル組成４２．３：３５．７：１３．７：８．３を有するＮＭＣＡ水酸化物前駆体を、Ｎｉ、Ｍｎ、ＣｏおよびＡｌ硫酸塩から、ＮａＯＨおよびアンモニアの存在中で沈殿させる。得られるＮＭＣＡ水酸化物は、球状の形状を示し、且つ、レーザー粒度分析から測定された平均粒径は、Ｄ５０＝９．３μｍ付近を中心としている（Ｄ１０＝５．０μｍ、Ｄ９０＝１６．５μｍ）。

【００３１】

第三の段階において、モル組成４４．３：３５．８：１３．８：６．０を有するＮＭＣＡ水酸化物前駆体を、Ｎｉ、Ｍｎ、ＣｏおよびＡｌ硫酸塩から、ＮａＯＨおよびアンモニアの存在中で沈殿させる。得られるＮＭＣＡ水酸化物は、球状の形状を示し、且つ、レーザー粒度分析から測定された平均粒径は、Ｄ５０＝１５．５μｍ付近を中心としている（Ｄ１０＝１１．１μｍ、Ｄ９０＝２１．７μｍ）。

【００３２】

最後の段階において、上記で合成された３つの水酸化物前駆体粉末を０．４：０．３：０．３の比で混合し、そしてＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ＋Ａｌ）＝１．０７５になるようにLi_2CO_3と混合する。その後、該混合物を、管状炉内、酸素フロー下で、９８０℃で１０時間加熱する。ＩＣＰから導出される、得られた$Li_aNi_xCo_yMn_{y'}Al_zO_2$粉末の全般的な組成は、Ｎｉ：Ｍｎ：Ｃｏ：Ａｌ＝４２．１：３５．８：１３．８：８．３である。

【００３３】

焼成後の生成物の粒径分布を、レーザー回折式粒度分析によって測定し、Ｄ１０＝５．２μｍ、Ｄ５０＝９．１μｍ、Ｄ９０＝１５．５μｍを有するＰＳＤを示す。

【００３４】

ＦＥＧ－ＳＥＭ、およびサイズ対組成の分析を、実施例１に従って製造された$LiNi_xCo_yMn_{y'}Al_zO_2$材料について実施する（図１参照）。以下の実験は、最終的な粉末が、前駆体の、サイズに依存する組成の大部分を保持していることを立証する。最終的な粉末の種々のフラクションの組成を、ＩＣＰによって測定する。（種々の粒径を有する）種々のフラクションを、溶出によって得る。溶出実験において、粉末を、液体の緩慢な上向きの流れの中で沈下させることによって、分離する。従って、小さい粒子がオーバーフローに速く達し、大きな粒子はその後である。異なるフラクションの粒径を、レーザー回折式粒度分析を使用して測定する。これは、最終生成物の化学組成（Ｎｉ：Ｍｎ：Ｃｏ：Ａｌ）が、その粒径の関数として変化していることを明らかに示す（表１ａおよび図２を参照）。

【００３５】

【表１】

表１ａ： 粒径によるモル組成（Ｎｉ：Ｍｎ：Ｃｏ：Ａｌ）

D50 (μm)	Ni (mol%)	Mn (mol%)	Co (mol%)	Al (mol%)
4.4	40.4	35.0	13.4	11.2
5.4	41.0	35.5	13.4	10.0
6.4	41.5	36.0	13.5	9.0
11.0	42.7	35.7	13.8	7.8

【００３６】

Ｄ１０およびＤ９０についての値が表１ｂの通りであるはずであると結論付けることができる

【表２】

表１ｂ：

粒径	サイズ (μm)	Ni (mol%)	Al (mol%)
D90	15.5	> 44.1	< 5.5
D10	5.2	< 1.0	> 10.0

【００３７】

図２から導出される通り、Ｎｉ含有率およびＡｌ含有率（ｍｏｌ％）と、レーザー粒度分析から測定された粒径との間には非常に良好な相関があり、線形傾向（ｍｏｌ％のＮｉ＝ｓ．Ｄ＋ｔ１およびモル％のＡｌ＝ｕ．Ｄ＋ｔ２）は、

・ Ｎｉについて： Ｎｉ（ｍｏｌ％）＝０．３２．Ｄ＋３９．２

・ Ａｌについて： Ａｌ（ｍｏｌ％）＝－０．４６．Ｄ＋１２．６

である。

【００３８】

本発明の実施態様において、粒径に伴う（ｍｏｌ％での）ＮｉおよびＭ’（好ましくはＡｌ）の依存性は、線形傾向 ｍｏｌ％のＮｉ＝ｓ．Ｄ＋ｔ１、およびｍｏｌ％のＭ’＝ｕ．Ｄ＋ｔ２に従い、前記ＤはＳＥＭ像から測定された粒径であり、ｓ＞０またはＡｂｓ（ｓ）＞０．１、好ましくは＞０．２、およびより好ましくは＞０．３； および／またはＡｂｓ（ｕ）＞０．１、好ましくは＞０．２、およびより好ましくは＞０．３である。

【００３９】

さらには、単一の粒子の断面におけるＥＤＳ分析（図３参照）は、粒子内のＮｉ／Ｍｎ／Ｃｏ／Ａｌ分布が完全に均質であり、組成勾配がないことを明らかに示す。これは、Ｌｉ脱インターカレーション／インターカレーションの間のサイクリングで生じ得る応力を最小化することによって、最適化された電気化学性能を可能にする。

【００４０】

ＸＲＤパターンは、ＮＭＣＡに相応する単一相材料を示す。リートベルト解析のソフトウェアＴｏｐａｓの使用により、Ｘ線による微結晶のサイズを得ることが可能である。微結晶のサイズは、ピークの広がりと関連している。大きなサイズは狭いピークを意味する。試料がサイズに依存する組成を有する場合、平均組成の位置の辺りにピーク位置の分布がある。結果として、サイズに依存する組成のもののリートベルト解析は、固定された（即ち、サイズに依存しない）組成のものよりも、小さいサイズを有している。実施例１の

組成のもののリートベルト解析は、微結晶サイズ１３４ｎｍという結果となる。この値は、比較的低く、且つ、わずかに異なる組成を有する粒子が粉末内に共存している事実のために、（高い合成温度にかかわらず）全般的な組成からのいくらかのわずかなずれの共存を示している。ＸＲＤ（全パターンマッチング解析）から計算された六方晶の格子パラメータは、ａ＝２．８６４（１）Åおよび＝１４．２６４（８）Åである。

【００４１】

実施例１のＮＭＣＡ粉末を、５質量％のカーボンブラックおよび５％のＰＶＤＦと共に、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）中へと混合することによって、スラリーを調製し、且つ、集電極としてのＡｌ箔上に堆積させる。９０質量％の活物質を含有する、得られる電極を、約１４ｍｇ／ｃｍ^{2}の活物質を有するコインセルの製造に使用する。電解質としては、$LiPF_6$ベースの電解質を使用する。負電極は金属Ｌｉ製である。コインセルの容量およびレート性能を、３．０と４．３Ｖの間で、Li^+／Ｌｉに対して試験し、次に、４．５～３．０Ｖで安定性試験をする。図４は、サイクリングにて、高い可逆容量が得られ、放電レートＣ／１０（サイクル１：　１０時間での完全放電）で、１４３ｍＡｈの可逆容量を有することを示す。図において、電圧は、６回の連続したサイクルの間のカソード容量に対して示され、サイクルの放電容量は右から左に、サイクル１からサイクル６について示されている。容量の９０％が、放電レートＣ（サイクル４：　１時間での完全放電）で、１２９ｍＡｈ／ｇを有して保持され、且つ、８５％が、放電レート２Ｃ（サイクル５：　１／２時間での完全放電）で、１２１ｍＡｈ／ｇを有して得られる。

【００４２】

念のため、サイクルの放電レートを以下に列記する：

- サイクル１：　Ｃ／１０（図４の右から１番目）
- サイクル２：　Ｃ／５
- サイクル３：　Ｃ／２
- サイクル４：　１Ｃ
- サイクル５：　２Ｃ
- サイクル６：　３Ｃ（図４の一番左）。

【００４３】

実施例２（反例）：

第一の段階において、モル組成４１．８：３５．７：１４．１：８．４を有するＮＭＣＡ水酸化物材料を、Ｎｉ、Ｍｎ、ＣｏおよびＡｌ硫酸塩から、ＮａＯＨおよびアンモニアの存在中で沈殿させる。レーザー粒度分析から測定された平均粒径は、Ｄ５０＝８．５μｍ付近を中心としている（Ｄ１０＝２．０μｍ、Ｄ９０＝１８．０μｍ）。

【００４４】

第二の段階において、該水酸化物を、Ｌｉ／（Ｎｉ＋Ｍｎ＋Ｃｏ＋Ａｌ）＝１．０７５になるように、Li_2CO_3と混合する。その後、該混合物を、チャンバー炉内、周囲空気下で、９８０℃で１０時間加熱する。ＩＣＰから導出される、得られた$Li_aNi_xCo_yAl_zO_2$粉末の組成は、Ｎｉ：Ｍｎ：Ｃｏ：Ａｌ＝４２．１：３４．５：１４．２：９．２である。

【００４５】

焼成後の生成物からの粒径分布を、レーザー回折式粒度分析によって測定し、Ｄ１０＝２．４μｍ、Ｄ５０＝７．８μｍ、Ｄ９０＝２０．１μｍを有するＰＳＤが得られる。反例の生成物において実施されたＥＤＳ分析は、組成が本質的に粒径に伴って変化しないことを示す（図５および表２参照）。ＥＤＳを使用して測定されたモル濃度は、絶対値としてみなすことができず、且つ、それらはＩＣＰのデータからわずかに異なり得ることに留意しなければならない。しかしながら、ＥＤＳは、異なる粒径の間のモル濃度の相対的な比較を可能にする。

【００４６】

【表３】

表２：粒径によるモル組成（Ｎｉ：Ｍｎ：Ｃｏ：Ａｌ）

ＳＥＭからのサイズ (μm)	EDS Ni (mol%)	EDS Mn (mol%)	EDS Co (mol%)	EDS Al (mol%)
2	46.6	32.5	15.4	5.5
4	47.0	31.7	16.0	5.2
10	45.3	34.9	14.5	5.3
21	46.6	33.5	15.6	5.1

【００４７】

Ｄ１０およびＤ９０の値に相応する粒子についての数値は、表２内のものに相応する。

【００４８】

図５から導出できる通り、Ｎｉ含有率およびＡｌ含有率（ｍｏｌ％）と、ＳＥＭ像（Ｄ）から測定された粒径との間に相関はない。これにもかかわらず、傾向が計算される場合は、以下の通りである：

・　Ｎｉについて：　Ｎｉ（ｍｏｌ％）＝－０．０５７５．Ｄ＋４６．７１７

・　Ａｌについて：　Ａｌ（ｍｏｌ％）＝－０．０１６．Ｄ＋５．４３７６

式中のｓおよびｕの要素（ｍｏｌ％＝ｓ（またはｕ）．Ｄ＋ｔ１（またはｔ２））が０に近いことが、Ｎｉ含有率およびＡｌ含有率が粉末中で一定であることを立証する。

【００４９】

ＸＲＤパターンは、ＮＭＣＡに相応する単一相材料を示す。リートベルト解析のソフトウェアＴｏｐａｓの使用により、Ｘ線による微結晶の大きさを得ることが可能である。実施例２の組成のもののリートベルト解析は、微結晶サイズ１４８ｎｍという結果となる。この値は、実施例１に記載された、サイズに依存する組成を有する試料について得られたものより著しく大きく、このことは、実施例２がより狭いＸ線ピークを有することを実証する。予想通り、実施例１とは対照的に、高温で合成された生成物について、狭いＸＲＤラインが典型的であり、Ｎｉ、ＣｏおよびＡｌ成分が粉末内で均質に分布していることを示唆する。ＸＲＤから計算される六方晶の格子パラメータは、ａ＝２．８６３（４）Åおよびｃ＝１４．２４７（１）Åである。それらは、実施例１において得られた生成物からのものと等価であるとみなされ、差は、格子パラメータ解析の誤差範囲内である。図６は、選択されたピーク（００３、１１０および０１８）の形状を比較する。サイズに依存する組成を有さない試料を、線２によって表し、サイズに依存する組成を有する試料を、線１によって表す。図は、サイズに依存する組成を有さない試料から得られる、より狭いピークを明らかに示す。サイズに依存する組成を有さない試料は、より低いＦＷＨＭを示し、且つ、０１８および１１０ピークについて、$K_{\alpha 1}$と$K_{\alpha 2}$との二重線へと分離しているのがわかり、それは、サイズに依存する試料においては認識されない。

【００５０】

実施例２によって得られたＬＮＭＣＡ粉末を、５質量％のカーボンブラックおよび５％のＰＶＤＦと共に、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）中へと混合することによって、スラリーを調製し、且つ、集電極としてのＡｌ箔上に堆積させる。９０質量％の活物質を含有する、得られる電極を、約１４ｍｇ／ｃｍ^{2}の活物質を有するコインセルの製造に使用する。電解質としては、$LiPF_6$ベースの電解質を使用する。負電極は金属Ｌｉ製である。コインセルの容量およびレート性能を、３．０と４．３Ｖとの間で、Li^+／Ｌｉに対して試験し、次に、４．５～３．０Ｖで安定性試験をする。図７（図４の通りのデータの説明を有する）は、サイクリングで得られる可逆容量が、放電レートＣ／１０で１３５ｍ

Ａｈ／ｇだけの可逆容量を有することを示す。容量の８７％だけが、放電レートＣで、１１８ｍＡｈ／ｇを有して保持され、且つ、８２％が、放電レート２Ｃで、１１１ｍＡｈ／ｇを有して得られ、即ち、高いレートでは、本発明による生成物よりも、８％少ない容量である。これは、ＮＭＣＡ材料の電力特性に関して、技術水準の材料と比較した本発明の利点を明らかに強調している。

【００５１】

実施例３：

$5LiNi_{0.47}Mn_{0.38}Co_{0.15}Al_xO_2$化合物を、Ａｌの異なるモル組成（ｘ＝０％、１．５％、３％、５％および１０％）で調製し、且つ、ＤＳＣ（示差走査熱量測定）を使用して測定し、安全性能におけるＡｌ含有率の良い影響を説明した。約３．３ｍｇの活物質を含有する小さい電極を打ち抜き、コインセルに組み立てる。コインセルを、Ｃ／１０の充電レートを使用して４．３Ｖに充電し、次に、少なくとも１時間、一定の電圧ソーク（ｖｏｌｔａｇｅ　ｓｏａｋ）をする。コインセルの取り外し後、電極をＤＭＣ中で繰り返し洗浄して、残っている電解質を除去する。ＤＭＣの蒸発後、電極をステンレス鋼缶内に浸漬させ、そしてＰＶＤＦに基づく電解質約１．２ｍｇを添加し、次に、セルを気密封止（クリンピング）する。ＤＳＣ測定を、ＴＡ　ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔのＤＳＣ　Ｑ１０装置を使用して実施する。ＤＳＣスキャンを５０～３５０℃で、加熱速度５Ｋ／分を使用して実施する。ＤＳＣセルおよびクリンピング装置も、ＴＡによって提供された。

【００５２】

加熱において、電極材料の発熱性分解によって放出された全エネルギーを、表３に示す。

【００５３】

【表４】

表３：$LiNiMnCoAlO_2$ カソード材料中でのＡｌ含有率の関数としての安全性能におけるＤＳＣデータ

Al (mol%)	最高での温度 (°C)	放出されるエネルギー (kJ)	容量 (mAh/g)	容量あたりの放出されるエネルギー (kJ g/mAh)
0	304.9	1023.8	183.1	5.6
1.5	301.9	1082	180.6	6.0
3	311.4	992.8	181.1	5.5
5	309.4	994.5	177.2	5.6
10	317.7	859.1	174.1	4.9

【００５４】

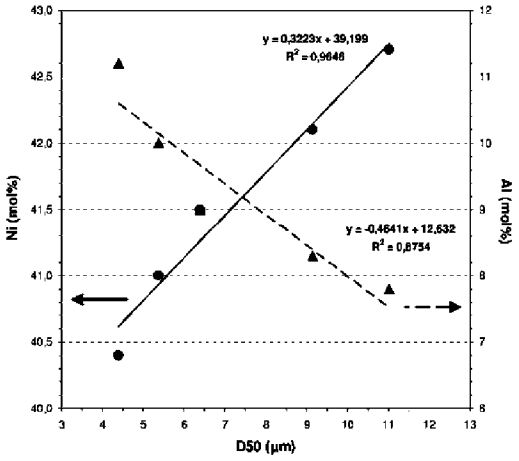
表３からわかる通り、Ａｌ含有率の増加に伴い、放出される全エネルギーは減少し、且つ、最大熱流の温度は上昇する。特に充分に高いアルミ含有率～１０％にいくと、安全性能における利得はより低いＡｌ含有率と比較してかなりのものである。これは、サイズに依存するＡｌ組成を有することの利点を明らかに説明し、従って、本質的にあまり安全ではないとして知られる小さい粒子が、より高いＡｌ含有率からの利益を得ることを証明する。さらには、それらのデータは、Ａｌ含有率が充分に高くなければならず、且つ、大きなＤ９０粒子と小さなＤ１０粒子との間のＡｌ含有率の差が、安全性能における最大の利得を得るために、充分に大きくなければならないことを示す。

【００５５】

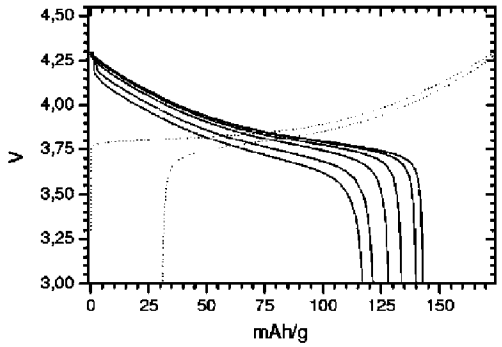
本発明の特定の実施例および／または詳細が上記に示され且つ記載されて、本発明の原理の応用を説明した一方、この発明は、かかる原理から逸脱せずに、特許請求の範囲にお

いてより完全に記載される通りに、または、そうでなければ当業者によって公知の通りに（任意且つ全ての等価物を含む）、具体化されることが理解される。

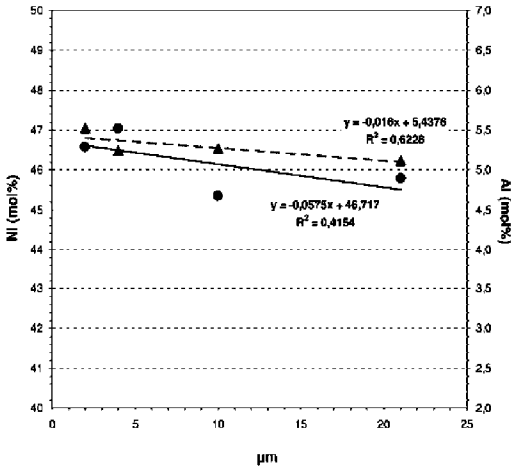
【図２】



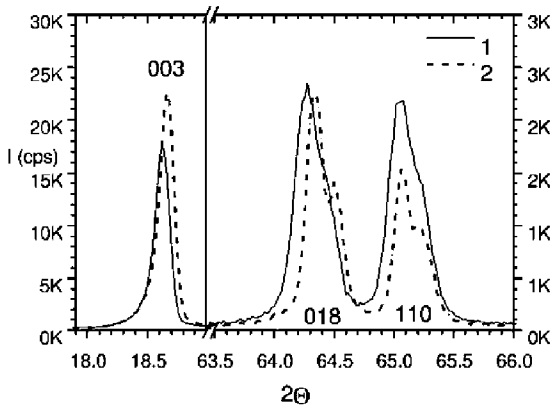
【図４】



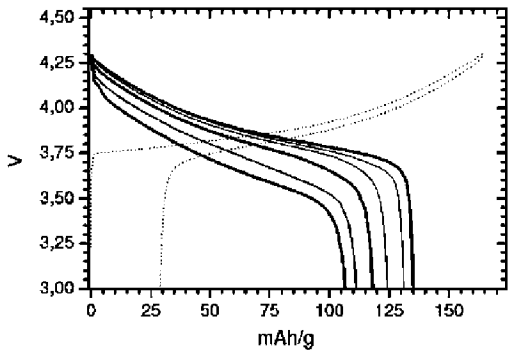
【図５】


y = -0,016x + 5,4378
R² = 0,6228
y = -0,0575x + 46,717
R² = 0,4154
Ni (mol%)
Al (mol%)
μm

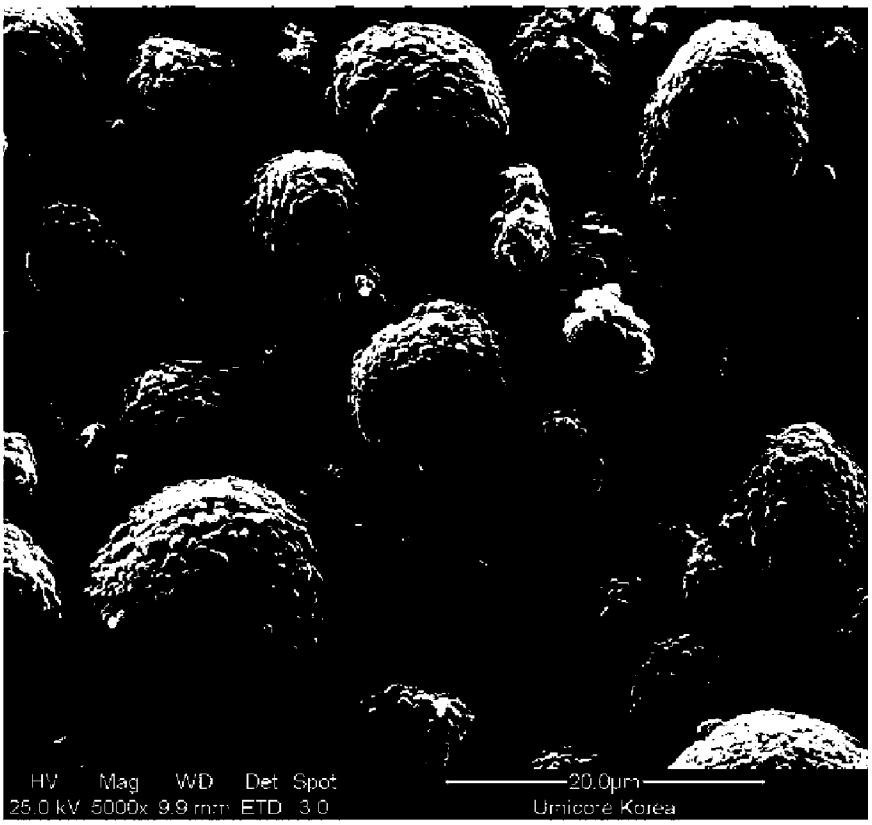
【図６】


003
018
110
1
2
I (cps)
2Θ

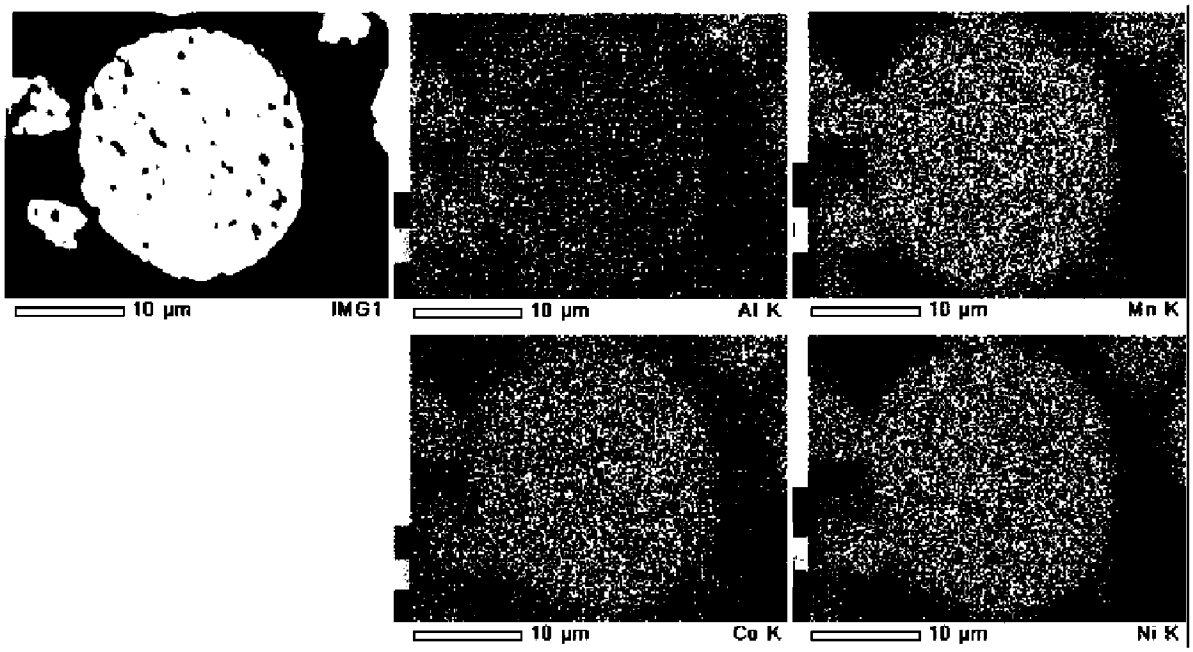
【図７】


V
mAh/g

【図１】


HV Mag WD Det Spot
25.0 kV 5000x 9.9 mm ETD 3.0
20.0μm
Umicore Korea

【図３】



フロントページの続き

(74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 ステファン ルヴァスール
ベルギー国 ブリュッセル リュ アントワーヌ ブレアル ５３
(72)発明者 フィリップ カーラハ
ベルギー国 アントウェルペン ロンバルデンヴェスト ６３ ビュス ６
(72)発明者 ランディ デ パルマ
ベルギー国 マースメヘレン ストローイヘイデ ９
(72)発明者 ミシェル ヴァン トゥルヌウ
ベルギー国 イジエール シュマン デュ カスティヨン ６

Ｆターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AD06 AE05
5H050 AA01 AA15 BA16 CA07 CA08 CA09 CB12 GA02 HA01 HA02
HA05 HA14

Espacenet

RSS family dossiers

Family list: WO2014061653 (A1) — 2014-04-24

7 application(s) for: WO2014061653 (A1)

1. Li-Ni COMPOSITE OXIDE PARTICLE POWDER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL					
Inventor: ISHIZAKI KAZUTOSHI [JP] KIKUYA KAZUHIKO [JP] (+6)	**Applicant:** TODA KOGYO CORP [JP]	**CPC:** C01G53/006 C01G53/42 C01G53/50 (+12)	**IPC:** C01G53/00 H01M4/525	**Publication info:** WO2014061653 (A1) 2014-04-24 Global Dossier	**Priority date:** 2012-10-17
2. LI-NI COMPOSITE OXIDE PARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY					
Inventor: ISHIZAKI KAZUTOSHI [JP] KIKUYA KAZUHIKO [JP] (+6)	**Applicant:** TODA KOGYO CORP [JP]	**CPC:** C01G53/006 C01G53/42 C01G53/50 (+12)	**IPC:** C01G53/00 H01M4/525	**Publication info:** CA2888419 (A1) 2014-04-24	**Priority date:** 2012-10-17
3. Li-ni composite oxide particle powder and method for manufacturing same, and nonaqueous electrolyte secondary cell					
Inventor: ISHIZAKI KAZUTOSHI KIKUYA KAZUHIKO (+6)	**Applicant:** TODA KOGYO CORP	**CPC:** C01G53/006 C01G53/42 C01G53/50 (+12)	**IPC:** C01G53/00 H01M4/525	**Publication info:** CN104704659 (A) 2015-06-10 CN104704659 (B) 2017-11-14 Global Dossier	**Priority date:** 2012-10-17
4. Li-Ni COMPOSITE OXIDE PARTICLE POWDER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL					
Inventor: ISHIZAKI KAZUTOSHI [JP] KIKUYA KAZUHIKO [JP] (+6)	**Applicant:** TODA KOGYO CORP [JP]	**CPC:** C01G53/006 C01G53/42 C01G53/50 (+12)	**IPC:** C01G53/00 H01M4/525	**Publication info:** EP2911224 (A1) 2015-08-26 EP2911224 (A4) 2016-06-01 EP2911224 (B1) 2019-07-03 Global Dossier	**Priority date:** 2012-10-17
5. Li-Ni COMPOSITE OXIDE PARTICLE POWDER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL					
Inventor: 石▲崎▼ 和俊, 菊谷 和彦, (+6)	**Applicant:** 戸田工業株式会社	**CPC:** C01G53/006 C01G53/42 C01G53/50 (+12)	**IPC:** C01G53/00 H01M4/505 H01M4/525	**Publication info:** JPWO2014061653 (A1) 2016-09-05 JP6107832 (B2) 2017-04-05 Global Dossier	**Priority date:** 2012-10-17
6. LI-NI COMPOSITE OXIDE PARTICLE POWDER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL					

Inventor:	Applicant:	CPC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
ISHIZAKI KAZUTOSHI [JP] KIKUYA KAZUHIKO [JP] (+6)	TODA KOGYO CORP [JP]	C01G53/006 C01G53/42 C01G53/50 (+12)	C01G53/00 H01M10/052 H01M4/525	KR20150073969 (A) 2015-07-01 Global Dossier	2012-10-17
7. Li-Ni COMPOSITE OXIDE PARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY					
Inventor:	**Applicant:**	**CPC:**	**IPC:**	**Publication info:**	**Priority date:**
ISHIZAKI KAZUTOSHI [JP] KIKUYA KAZUHIKO [JP] (+6)	TODA KOGYO CORP [JP]	C01G53/006 C01G53/42 C01G53/50 (+12)	C01G53/00 H01M10/0525 H01M4/485 (+2)	US2015249248 (A1) 2015-09-03 US9698420 (B2) 2017-07-04 Global Dossier	2012-10-17

Espacenet

Bibliographic data: WO2014061653 (A1) — 2014-04-24

LI-NI COMPOSITE OXIDE PARTICLE POWDER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

Inventor(s): ISHIZAKI KAZUTOSHI [JP]; KIKUYA KAZUHIKO [JP]; SUGIHARA TAKAHIKO [JP]; SANTOKI TERUAKI [JP]; HARADA TAKAMITSU [JP]; NISHIMURA MASAKI [JP]; MISHIMA YUJI [JP]; SADAMURA HIDEAKI [JP] ± (ISHIZAKI, KAZUTOSHI, ; KIKUYA, KAZUHIKO, ; SUGIHARA, TAKAHIKO, ; SANTOKI, TERUAKI, ; HARADA, TAKAMITSU, ; NISHIMURA, MASAKI, ; MISHIMA, YUJI, ; SADAMURA, HIDEAKI)

Applicant(s): TODA KOGYO CORP [JP] ± (TODA KOGYO CORP)

Classification: - international: ***C01G53/00; H01M4/525***
- cooperative: **C01G53/006 (EP, US); C01G53/42 (EP, CN, US); C01G53/50 (EP, CN, US); H01M10/0525 (US); H01M4/485 (US); H01M4/505 (US); H01M4/525 (EP, CN, US);** C01P2002/50 (EP, CN, US); C01P2004/03 (EP, CN, US); C01P2004/32 (EP, US); C01P2004/61 (EP, CN, US); C01P2006/12 (EP, CN, US); H01M10/052 (EP, CN, US); Y02E60/10 (EP); Y02P70/50 (US)

Application number: WO2013JP77951 20131015 Global Dossier

Priority number(s): JP20120230144 20121017

Also published as: CA2888419 (A1) CN104704659 (A) CN104704659 (B) EP2911224 (A1) EP2911224 (A4) more

Abstract of WO2014061653 (A1)

The present invention relates to a Li-Ni composite oxide particle powder and a method for manufacturing same, the powder having high initial discharge capacity when used as a positive-electrode active substance for a nonaqueous electrolyte secondary cell or the like, and having excellent heat stability, the Li-Ni composite oxide particle powder being a Li-Ni composite oxide having the powder composition LixNi1-y-a-bCoyM1aM2bO2 (1.00 ≤ x ≤ 1.10, 0 < y ≤ 0.25, 0 < a ≤ 0.25, 0 ≤ b ≤ 0.10, M1 being Al and/or Mn, M2 being Zr and/or Mg), the Li-Ni composite oxide particle powder being characterized in that the product of the metal occupancy rate (%) for the lithium site obtained on the basis of Rietveld analysis of X-ray diffraction, and the crystallite size (nm) obtained on the basis of the Rietveld analysis, is 700-1400.

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 24 日(24.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/061653 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077951

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 15 日(15.10.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-230144 2012 年 10 月 17 日(17.10.2012) JP

(71) 出願人: 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORP.) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ Hiroshima (JP).

(72) 発明者: 石▲崎▼　和俊(ISHIZAKI, Kazutoshi); 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町１－２６ 戸田マテリアル株式会社北九州工場内 Fukuoka (JP). 菊谷　和彦(KIKUYA, Kazuhiko); 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖１丁目１番１号　戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 杉原　毅彦(SUGIHARA, Takahiko); 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町１－２６　戸田マテリアル株式会社北九州工場内 Fukuoka (JP). 山時　照章(SANTOKI, Teruaki); 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町１－２６　戸田マテリアル株式会社北九州工場内 Fukuoka (JP). 原田　貴光(HARADA, Takamitsu); 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町１－２６　戸田マテリアル株式会社北九州工場内 Fukuoka (JP). 西村　仁希(NISHIMURA, Masaki); 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖１丁目１番１号　戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 三島　祐司(MISHIMA, Yuji); 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖１丁目１番１号　戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 貞村　英昭(SADAMURA, Hideaki); 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖１丁目１番１号　戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 岡田　数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目１０番１号　九段勧業ビル６階　岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: Li-Ni COMPOSITE OXIDE PARTICLE POWDER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 : Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池

(57) **Abstract**: The present invention relates to a Li-Ni composite oxide particle powder and a method for manufacturing same, the powder having high initial discharge capacity when used as a positive-electrode active substance for a nonaqueous electrolyte secondary cell or the like, and having excellent heat stability, the Li-Ni composite oxide particle powder being a Li-Ni composite oxide having the powder composition $Li_xNi_{1-y-a-b}Co_yM1_aM2_bO_2$ ($1.00 \leq x \leq 1.10$, $0 < y \leq 0.25$, $0 < a \leq 0.25$, $0 \leq b \leq 0.10$, M1 being Al and/or Mn, M2 being Zr and/or Mg), the Li-Ni composite oxide particle powder being characterized in that the product of the metal occupancy rate (%) for the lithium site obtained on the basis of Rietveld analysis of X-ray diffraction, and the crystallite size (nm) obtained on the basis of the Rietveld analysis, is 700-1400.

(57) 要約:　本発明は、非水電解質二次電池の正極活物質として用いた場合に、初期放電容量が高く、且つ熱安定性の優れたＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末及びその製造方法に関し、当該Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子は、粉末組成が$Li_xNi_{1-y-a-b}Co_yM1_aM2_bO_2$（１．００≦ｘ≦１．１０、０＜ｙ≦０．２５、０＜ａ≦０．２５、０≦ｂ≦０．１０、Ｍ１はＡｌ、Ｍｎから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｍ２はＺｒ、Ｍｇから選ばれる少なくとも一種の元素）であるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物であって、Ｘ線回折のリートベルト解析から得られるリチウムサイトのメタル席占有率（％）とリートベルト解析から得られる結晶子サイズ（ｎｍ）の積が７００以上、１４００以下であることを特徴とするＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末である。

WO 2014/061653 A1

明　細　書

発明の名称 ：

ＬｉーＮｉ複合酸化物粒子粉末及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池の正極活物質として用いた場合に、初期放電容量が高く、熱安定性に優れたＬｉーＮｉ複合酸化物粒子粉末とその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、ＡＶ機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型用途として保存特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、充放電容量が大きく、保存特性が良いという長所を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

[0003] 従来、４Ｖ級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質としては、スピネル型構造の$LiMn_2O_4$、ジグザグ層状構造の$LiMnO_2$、層状岩塩型構造の$LiCoO_2$、$LiNiO_2$等が一般的に知られており、なかでも$LiNiO_2$を用いたリチウムイオン二次電池は高い充放電容量を有する電池として注目されてきた。しかし、この材料は、充電時の熱安定性及び充放電サイクル耐久性に劣る為、更なる特性改善が求められている。

[0004] 即ち、$LiNiO_2$はリチウムを引き抜いた際に、Ni^{3+}がNi^{4+}となりヤーンテラー歪を生じ、Ｌｉを０．４５引き抜いた領域で六方晶から単斜晶へ、さらに引き抜くと単斜晶から六方晶と結晶構造が変化する。そのため、充放電反応を繰り返すことによって、結晶構造が不安定となり、サイクル特性

が悪くなる、又酸素放出による電解液との反応などが起こり、電池の熱安定性及び保存特性が悪くなるといった特徴があった。この課題を解決する為に、ＬｉＮｉＯ$_2$のＮｉの一部にＣｏ、Ａｌ、Ｍｎ等を添加した材料の研究が行われてきたが、未だにこれらの課題を解決した材料は得られておらず、より結晶構造の安定したＬｉ－Ｎｉ複合酸化物が求められている。

[0005] またＬｉ－Ｎｉ複合酸化物は、粉末を構成する一次粒子径が小さい為、充填密度の高いＬｉ－Ｎｉ複合酸化物を得るにはそれらが密に凝集した二次粒子を形成するように物性を制御する必要がある。しかし、二次粒子が形成されたＬｉ－Ｎｉ複合酸化物は、電極作成時のコンプレッションによって二次粒子破壊が発生して表面積が増加し、高温充電状態保存時に電解液との反応が促進され電極界面に形成した不導体膜によって二次電池としての抵抗が上昇するといった特徴がある。またＬｉ－Ｎｉ複合酸化物は、Ｌｉ－Ｃｏ複合酸化物と比較して、低い温度から酸素放出を伴う分解反応が始まり、放出された酸素が電解液の燃焼を引き起こし、電池の温度が急激に上昇したり、電池が爆発したりする危険性がある。そこで、高温保存時の熱安定性を改善するためには、放電容量が低下しない程度に結晶子サイズ(一次粒子径)を効率的に大きくして、電解液との反応を抑える、あるいは結晶構造を安定化させる必要がある。

[0006] 即ち、非水電解質二次電池用の正極活物質として放電容量が高く、熱安定性に優れるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物が要求されている。

[0007] 従来、高容量化、結晶子サイズの制御、結晶構造の安定化、熱安定性などの諸特性改善のために、ＬｉＮｉＯ$_2$粉末に対して種々の改良が行われている。例えば、充電によりＬｉが引き抜かれたＬｉ－Ｎｉ複合酸化物において４価のＮｉ量が６０％以下となるように組成を制御し、熱安定性を改善する技術（特許文献１）、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物のＮｉの一部をＣｏとＡｌ、Ｍｎを含む金属種の中から選ばれた少なくとも１種の元素で置換し、焼成後に過剰なＬｉの除去をすることでサイクル特性や熱安定性、保存特性を改善する技術（特許文献２）、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物にＢ及びＰの少なくとも１種の

元素の酸化物を含有させ、結晶子サイズを制御し、熱安定性を改善する技術（特許文献３）、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物のＮｉの一部をＣｏ及びＡｌで置換することで結晶構造を安定化させる技術（特許文献４）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００６－１０７８４５号公報

特許文献2：特開２０１０－６４９４４号公報

特許文献3：特開２００１－７６７２４号公報

特許文献4：特開２００８－２１８１２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 非水電解質二次電池用の正極活物質として、放電容量が高く、熱安定性に優れるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物について、現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

[0010] 即ち、特許文献１記載の技術は、充電により７５％のＬｉが引き抜かれたＬｉ－Ｎｉ複合酸化物において４価のＮｉ量が６０％以下となるように元のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物の組成を制御し、熱安定性を改善する技術である。しかし、４価のＮｉ量が６０％以下とするために、多くのＮｉをＣｏ及びＭｎで置換しているため、高容量化を達成するには充電電圧を上げる必要があり、熱安定性を犠牲にしなければならない。従って、組成の制御だけでは、高容量化と熱安定性の両方を達成できるとは言い難く、熱安定性を改善したＬｉ－Ｎｉ複合酸化物を得る方法として十分とは言い難い。

[0011] また、特許文献２記載の技術は、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物のＮｉの一部をＣｏとＡｌ、Ｍｎを含む金属種の中から選ばれた少なくとも１種の元素で置換し、焼成後に過剰なＬｉの除去をすることでサイクル特性や熱安定性、保存特性を改善する技術である。しかし、Ｌｉの除去処理は容量低下を引き起こし、高い放電容量を持つＬｉ－Ｎｉ複合酸化物を得る方法として十分とは言

い難い。それに、水洗によりＬｉの除去処理を行うことでＬｉ－Ｎｉ複合酸化物の比表面積が増大し、高温充電時に電解液との反応が促進されるため、熱安定性を改善したＬｉ－Ｎｉ複合酸化物を得る方法として十分とは言い難い。

[0012] また、特許文献３記載の技術は、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物にＢ及びＰの少なくとも１種の元素の酸化物を含有させ、熱安定性を改善する技術であるが、Ｂ及びＰのような充放電反応に関与しない元素の添加は結晶構造の乱れや容量低下を引き起こすため、高い放電容量を得る方法として十分とは言い難い。また、焼成温度が低いために結晶子サイズが小さく、発熱ピークが低い温度に位置しており、さらに、結晶子サイズが小さい場合、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物の比表面積が増大してしまい、高温充電時に電解液との反応が促進されるため、熱安定性を改善したＬｉ－Ｎｉ複合酸化物を得る方法として十分とは言い難い。

[0013] また、特許文献４記載の技術は、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物のＮｉの一部をＣｏ及びＡｌで置換することで結晶構造を安定化させ、高容量化と高出力化を可能とする技術である。リートベルト解析による結晶中のＬｉサイトのＬｉ席占有率を９８．５％以上、メタルサイトのメタル席占有率を９５％以上、９８％以下とし、電池容量と出力特性の向上を目的としているが、熱安定性の改善を図ったものではない。

[0014] そこで、本発明は、非水電解質二次電池の正極活物質として用いた場合に、放電容量が高く、熱安定性に優れるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0015] 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

[0016] 即ち、本発明は、組成が$Li_xNi_{1-y-a-b}Co_yM1_aM2_bO_2$（１．００≦ｘ≦１．１０、０＜ｙ≦０．２５、０＜ａ≦０．２５、０≦ｂ≦０．１０、Ｍ１はＡｌ、Ｍｎから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｍ２はＺｒ、Ｍｇから選ばれる少なくとも一種の元素）であるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物であっ

て、Ｘ線回折のリートベルト解析から得られるリチウムサイトのメタル席占有率（％）とリートベルト解析から得られる結晶子サイズ（ｎｍ）の積が７００以上、１４００以下であることを特徴とするＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末である（本発明１）。

[0017] また、本発明は、前記Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物のリートベルト解析から得られるリチウムサイトのメタル席占有率が２％以上、７％以下である本発明１に記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末である（本発明２）。

[0018] また、本発明は、前記Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物のリートベルト解析から得られる結晶子サイズが５００ｎｍ以下である本発明１又は２に記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末である（本発明３）。

[0019] また、本発明は、平均粒子径が１～２０μｍであり、ＢＥＴ比表面積が０．１～１．６m^2／ｇである本発明１～３のいずれかに記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末である（本発明４）。

[0020] また、本発明は、リチウム化合物の粉末とＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末とを混合し、得られた混合物を焼成するＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の製造方法であって、前記Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末は、金属元素の硫酸塩水溶液と、アンモニア水溶液と、水酸化ナトリウム水溶液とを混合し、反応槽中のアンモニア濃度が１．４ｍｏｌ／ｌ以下、かつ（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が６以上になるように制御してＮｉ－Ｃｏ水酸化物を得る、本発明１～４のいずれかに記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の製造方法である（本発明５）。

[0021] また、本発明は、リチウム化合物の粉末とＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末とアルミニウムの化合物の粉末及び／又はジルコニウムの化合物の粉末を混合し、得られた混合物を焼成するＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の製造方法であって、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末は、金属元素の硫酸塩水溶液と、アンモニア水溶液と、水酸化ナトリウム水溶液とを混合し、反応槽中のアンモニア濃度が１．４ｍｏｌ／ｌ以下、かつ（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が６以上になるように制御してＮｉ－Ｃｏ水酸

化物を得る、本発明１～４のいずれかに記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の製造方法である（本発明６）。

[0022] また、本発明は、本発明１～４のいずれかに記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を用いた非水電解質二次電池である(本発明７)。

発明の効果

[0023] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末は、リチウムサイトに混入するメタル席占有率を２％以上、７％以下に制御することで、リチウムの拡散パスを確保して高い充放電容量を得ることができ、結晶構造を安定化させるため、熱安定性も良好である。

[0024] また、本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末は、結晶子サイズが制御され、比表面積が小さいため、電解液との反応が抑制され、熱安定性が良好である。

[0025] 従って、本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末は、高容量化と熱安定性の改善を同時に達成できるものであり、非水電解質二次電池用の正極活物質として好適である。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]実施例１で得られたＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子のＳＥＭ像である。

[図2]比較例１で得られたＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子のＳＥＭ像である。

発明を実施するための最良の形態

[0027] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

[0028] 先ず、本発明に係る非水電解質二次電池用Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末について述べる。

[0029] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の組成は、$Li_xNi_{1-y-a-b}Co_yM1_aM2_bO_2$（１．００≦ｘ≦１．１０、０＜ｙ≦０．２５、０＜ａ≦０．２５、０≦ｂ≦０．１０、Ｍ１はＡｌ、Ｍｎから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｍ２はＺｒ、Ｍｇから選ばれる少なくとも一種の元素）である。

[0030] ｘが１．００より小さい場合には、ＮｉがＬｉ相へ混入しやすく、リチウムサイトのメタル席占有率が大きくなり、高い電池容量のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物を得ることができない。また、ｘが１．１０より大きい場合には、メタルサイトへのＬｉの混入が多くなり、そのためメタルサイトから叩き出されたＮｉがＬｉ相へ混入し、リチウムサイトのメタル席占有率が大きくなる。ｘは好ましくは１．００≦ｘ≦１．０５、より好ましくは１．０１≦ｘ≦１．０４である。

[0031] ｙが０の場合には、Ni^{3+}がNi^{4+}となるヤーンテラー歪を抑制できず、初期充放電サイクルにおける充放電効率が低下する。また、ｙが０．２５より大きい場合には、初期充放電容量の低下が著しくなり、また、金属コストの高いコバルト含有量が増える為、$LiCoO_2$よりも金属コストが安いというＬｉ－Ｎｉ複合酸化物のメリットが少なくなる。ｙは好ましくは０．０３≦ｙ≦０．２０、より好ましくは０．０５≦ｙ≦０．１５である。

[0032] ａが０．２５より大きい場合には、正極活物質の真密度が低下することから充填性の高い材料を得ることが困難となると共に、充放電容量が著しく低下し、充放電容量が高いというＬｉ－Ｎｉ複合酸化物のメリットが少なくなる。ａは好ましくは０．０１≦ａ≦０．２０、より好ましくは０．０２≦ａ≦０．１５である。

[0033] ｂが０．１０より大きい場合には、正極活物質の真密度が低下することから充填性の高い材料を得ることが困難となると共に、充放電容量が著しく低下し、充放電容量が高いというＬｉ－Ｎｉ複合酸化物のメリットが少なくなる。ｂは好ましくは０．００１≦ｂ≦０．０５、より好ましくは０．００２≦ｂ≦０．０２である。

[0034] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物の結晶構造は空間群Ｒ－３ｍに属し、主にリチウムが占有するリチウムサイト（３ａサイト）、主にＮｉ、Ｃｏ、Ｍ１、Ｍ２が占有するメタルサイト（３ｂサイト）、主に酸素が占有する酸素サイト（６ｃサイト）が存在する。なお、空間群Ｒ－３ｍは正式には、Ｒ３ｍの３の上にバーのついた表記が正しいが、ここでは便宜上、Ｒ－３ｍと

記す。

[0035] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物の結晶構造はリートベルト解析によって解析した。Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末のＸ線回折のピーク形状関数として、ガウス関数とローレンツ関数の重ね合わせで表わされる修正ＴＣＨ擬ｖｏｉｇｔ関数を用いた。

[0036] 結晶子サイズは、ガウス関数をほぼ装置依存関数とみなし、θを回折角とした時のローレンツ関数の半価幅の（ｃｏｓθ）$^{-1}$の係数からシェラー式を用いて算出した。

[0037] また、各サイトの席占有率は同解析によって算出することができる。リチウムサイトのメタル席占有率とは、リチウムサイトをＮｉ、Ｃｏ、Ｍ１、Ｍ２の原子が占める割合のことである。

[0038] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末のＸ線回折のリートベルト解析から得られるリチウムサイトのメタル席占有率（％）とリートベルト解析から得られる結晶子サイズ（ｎｍ）の積は７００以上、１４００以下である。本発明では、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの両方を制御することで、高容量化と熱安定性の改善を同時に達成できる。リチウムサイトのメタル席占有率（％）とリードベルト解析から得られる結晶子サイズ（ｎｍ）の積は、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の結晶の脱Ｌｉ過程における耐久性と関係があると考えられる。リチウムサイトのメタル席占有率は、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末のＲ－３ｍ構造の完全性を表し、結晶子サイズはＲ－３ｍ構造の大きさを意味するため、それらを同時に制御することで、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の電気化学的な特性を制御することができる。リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積が７００より小さい場合には、電解液との反応性が促進され、熱安定性が悪化するため好ましくない。リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積が１４００より大きい場合には、リチウムイオンの拡散抵抗が高くなり、初期の放電容量が低下するため好ましくない。リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積は、好ましくは９００以上、１３００以下であり、より好ましくは

１０００以上、１２００以下である。

[0039] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末のＸ線回折のリートベルト解析から得られるリチウムサイトのメタル席占有率は２％以上、７％以下であることが好ましい。リチウムサイトのメタル席占有率が７％より大きい場合では、十分な充放電容量が得られない。より好ましくはリチウムサイトのメタル席占有率は２％以上、６％以下である。大きな充放電容量を得るためには、リチウムサイトのメタル席占有率は小さいほうが好ましいが、Ｃｏなどの異種元素を置換しているため、リチウムサイトのメタル席占有率を０％に近づけることは難しい。また、本発明においては、リチウムサイトのメタル席占有率が２％以上であっても十分な充放電容量を得ることができる。

[0040] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末のＸ線回折のリートベルト解析から得られる結晶子サイズは５００ｎｍ以下であることが好ましい。結晶子サイズが５００ｎｍより大きい場合には、リチウムイオンの拡散抵抗が高くなり、初期の放電容量が低下するため好ましくない。結晶子サイズの下限値は通常１００ｎｍである。結晶子サイズは、好ましくは１００ｎｍ以上、４５０ｎｍ以下であり、より好ましくは２００ｎｍ以上、４００ｎｍ以下である。

[0041] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末のＢＥＴ比表面積は０．１～１．６m^2／ｇであることが好ましい。ＢＥＴ比表面積値が０．１m^2／ｇより小さい場合には、工業的に生産することが困難となる。ＢＥＴ比表面積値が１．６m^2／ｇより大きい場合には充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。ＢＥＴ比表面積値は、より好ましくは０．１～１．０m^2／ｇ、さらにより好ましくは０．１５～０．６m^2／ｇである。

[0042] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の平均粒子径は１～２０μｍが好ましい。平均粒子径が１μｍより小さい場合には、充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。２０μｍを超える場合には、工業的に生産することが困難となる。より好ましくは３～１７μｍである。

[0043] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子の粒子形状は、球状であり鋭角部

が少ないことが好ましい。

[0044] 次に、本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の製造法について述べる。

[0045] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末は、リチウム化合物の粉末とＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末とを混合し、得られた混合物を焼成して得ることができる。

[0046] また、本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末は、リチウム化合物の粉末とＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末とアルミニウムの化合物の粉末及び／又はジルコニウムの化合物の粉末とを混合し、得られた混合物を焼成して得ることができる。

[0047] 本発明において使用するリチウム化合物としては水酸化リチウムが好ましく、特に炭酸リチウムの含有率が５％未満であることが好ましい。炭酸リチウムの含有量が５％以上の場合には、生成したＬｉ－Ｎｉ複合酸化物中に炭酸リチウムが残存して不純物となり、初期の充放電容量を低下させると共に充電時に炭酸リチウムが分解し、熱安定性低下の原因となる。

[0048] また、用いるリチウム化合物の粉末は平均粒子径が５０μｍ以下であることが好ましい。より好ましくは３０μｍ以下である。リチウム化合物の粉末の平均粒子径が５０μｍを超える場合には、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末とアルミニウムの化合物の粉末及び／又はジルコニウムの化合物の粉末との混合が不均一となり、結晶性の良いＬｉ－Ｎｉ複合酸化物を得るのが困難となる。

[0049] 本発明におけるＮｉ－Ｃｏ水酸化物には、Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物、Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ－Ｍｇ水酸化物を含む。

[0050] 本発明におけるＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末は、平均粒子径が２～３０μｍ、ＢＥＴ比表面積が１～２０m^2／ｇであることが好ましい。

[0051] 本発明におけるＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末は、０．１～２．０ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルト、硫酸マンガン、硫酸マグネシウム等の、金属元素の硫酸塩水溶液を金属元素が所定のモル比となるように混合した水

溶液と、アンモニア水溶液と、水酸化ナトリウム水溶液を混合し、反応槽中のアンモニア濃度が１．４ｍｏｌ／ｌ以下、かつ（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が６以上になるように、１．０～１５．０ｍｏｌ／ｌのアンモニア水溶液と０．１～２．０ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム溶液を反応槽へ連続して供給し、反応槽からオーバーフローしたＮｉ－Ｃｏ水酸化物の懸濁液をオーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮速度を調整しながら反応槽へ種循環し、反応槽と沈降槽中のＮｉ－Ｃｏ水酸化物の濃度が２～１０ｍｏｌ／ｌになるまで反応を行い、機械的衝突による粒子制御を行って得ることができる。

[0052] 反応槽中のアンモニア濃度は、１．４ｍｏｌ／ｌ以下であることが好ましい。反応槽中のアンモニア濃度が１．４ｍｏｌ／ｌを超えると、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物の一次粒子が大きくなり、焼成時のリチウム化合物との反応性が低下し、焼成時の結晶子サイズ制御が困難になる。

[0053] Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物は、以下の式（１）に基づいて生成する。

$$Me_2+SO_4 + 2NaOH \rightarrow Me_2+(OH)_2 + Na_2SO_4 \quad (1)$$

この時の、Me_2+SO_4とＮａＯＨのモル比は１：２が理論的な原料比率となるが、本発明における反応は、ＮａＯＨを理論的なモル比よりも、余剰に供給して行い、その時の余剰な水酸基濃度を制御することにより、目的とするＮｉ－Ｃｏ水酸化物を得た。

[0054] 反応槽中の余剰の水酸基濃度は、０．００５ｍｏｌ／ｌ以上、０．０４ｍｏｌ／ｌ以下であることが好ましい。反応槽中の余剰の水酸基濃度が、０．００５ｍｏｌ／ｌ未満になると、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物の二次粒子内密度が低くなり、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物の嵩密度が低くなる。反応槽中の余剰の水酸基濃度が、０．０４ｍｏｌ／ｌを超えると、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物の一次粒子サイズが大きくなり、焼成時のＬｉ化合物との反応性が低下する。

[0055] （反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）は６以上であることが好ましい。（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余

剰の水酸基濃度）が６未満になると、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物の一次粒子が大きくなり、焼成時のリチウム化合物との反応性が低下し、焼成時の結晶子サイズ制御が困難になる。

[0056] 更にＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末は、反応の際に生成した共存可溶性塩を除去する為、フィルタープレス、若しくはバキュームフィルター、フィルターシックナー等を用いて、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物のスラリー重量に対して１～１０倍の水を用いて水洗を行い、乾燥することによって得ることができる。

[0057] 本発明において使用するアルミニウムの化合物としては、好ましくはアルミニウムの水酸化物を用いることができる。

[0058] アルミニウムの化合物の粉末の平均粒子径は好ましくは５μｍ以下であり、より好ましくは２μｍ以下である。また、アルミニウムの化合物の粉末の一次粒子径は１μｍ以下であることが好ましい。

[0059] アルミニウムの化合物の添加量は、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物に対して、元素換算によるモル比で２～５％が好ましい。アルミニウムの化合物の添加量が２％よりも少ない場合は、熱安定性が低下し、５％を超えると放電容量が低下する。

[0060] 本発明において使用するジルコニウムの化合物としては、好ましくはジルコニウムの酸化物を用いることができる。

[0061] ジルコニウムの化合物の粉末の平均粒子径は好ましくは５μｍ以下であり、より好ましくは２μｍ以下である。

[0062] ジルコニウムの化合物の添加量は、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物に対して、元素換算によるモル比で２％以下が好ましい。ジルコニウムの化合物の添加量が２％を超えると放電容量が低下する。

[0063] リチウム化合物の粉末とＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末とアルミニウムの化合物の粉末及び／又はジルコニウムの化合物の粉末との混合処理は、均一に混合することができれば乾式、湿式のどちらでもよい。

[0064] リチウム化合物の粉末とＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末とアルミニウムの化合物の粉末及び／又はジルコニウムの化合物の粉末の混合比は、モル比でＬ

ｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍ１＋Ｍ２）が１．００～１．１０であることが好ましい。

[0065] 焼成温度は、６５０℃～９５０℃であることが好ましい。焼成温度が６５０℃未満の場合にはＬｉとＮｉの反応が十分に進まず、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子の一次粒子の成長が不十分となり、焼成温度が９５０℃を超えると、$Ｎｉ^{3+}$が還元されて$Ｎｉ^{2+}$となり、Ｌｉ相へ混入し、リチウムサイトのメタル席占有率が大きくなる。より好ましい焼成温度は７００℃～９００℃である。焼成時の雰囲気は酸化性ガス雰囲気が好ましく、より好ましくは雰囲気中の酸素濃度が７０％以上である。焼成時間は５～３０時間が好ましい。

[0066] 次に、本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を用いた非水電解質二次電池について述べる。

[0067] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を用いた非水電解質二次電池は、前記正極、負極及び電解質から構成される。

[0068] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を製造する場合には、常法に従って、正極活物質に導電剤と結着剤とを添加混合した正極合材を集電体に塗布する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が好ましく、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。

[0069] 負極としては、リチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金や、グラファイト、黒鉛等の負極活物質を含有する電極を用いることができる。

[0070] 電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも１種類を溶媒に溶解して用いることができる。

[0071] また、電解質の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも１種類を含む有機溶媒を用いることがで

きる。

[0072] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を用いて製造した非水電解質二次電池は、初期放電容量が１８５～２１０ｍＡｈ／ｇ程度であり、後述する評価法で測定した発熱速度が０．１５Ｗ／ｇ・ｓ以下の優れた特性を示す。発熱速度は０．１５Ｗ／ｇ・ｓ以下が好ましく、より好ましくは０Ｗ／ｇ・ｓに近づけば近づけるほど良い。

[0073] ＜作用＞

非水電解質二次電池の高容量化と熱安定性を両立するには正極活物質を構成するＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末において、リチウムサイトへのメタル席占有率と結晶子サイズの両方を制御することが重要である。そこで、本発明においては、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末のＸ線回折のリートベルト解析から得られるリチウムサイトのメタル席占有率（％）とリートベルト解析から得られる結晶子サイズ（ｎｍ）の積を７００以上、１４００以下とした。

[0074] 特に、リチウムサイトに混入するメタル席占有率を２％以上、７％以下に制御することによって、リチウムの拡散パスを確保して高い充放電容量を得ることができ、結晶構造を安定化させるため、熱安定性を改善することが可能になる。

[0075] また、本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末は、結晶子サイズが大きく、比表面積が小さいため、電解液との反応が抑制され、熱安定性を改善することが可能になる。

実施例

[0076] 本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

[0077] 本発明に係るＮｉ－Ｃｏ水酸化物を作製する際の反応槽中のアンモニア濃度は、水酸化物を含む反応スラリーの上澄み液を所定量採取し、上澄み液中のアンモニア成分を蒸留抽出処理し、その抽出液中のアンモニア濃度を０．５Ｎ塩酸溶液で滴定し、ｐＨが５．２となる滴定量を終点とし、その滴定量から求めた。反応槽中の余剰の水酸基濃度は、水酸化物を含む反応スラリー

の上澄み液を所定量採取し、そのまま、０．５Ｎ塩酸溶液で滴定し、ｐＨが５．２となる滴定量を終点とし、その滴定量からアンモニアと余剰の水酸基濃度の和を求め、その値からアンモニア濃度を差し引いて求めた。

[0078] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の組成は、該粉末を酸で溶解し、プラズマ発光分光分析装置ＩＣＰＳ－７５００[（株）島津製作所製]で測定して求めた。

[0079] 平均粒子径は、レーザー式粒度分布測定装置ＬＭＳ－３０[セイシン企業（株）製]を用いて測定した体積基準の平均粒子径である。リチウム化合物の平均粒子径は乾式レーザー法で、その他の粉体の平均粒子径は湿式レーザー法で測定した。

[0080] アルミニウムの化合物の粉末の一次粒子径はエネルギー分散型Ｘ線分析装置付き走査電子顕微鏡ＳＥＭ－ＥＤＸ[（株）日立ハイテクノロジーズ製]を用いて観察したときの二次粒子を構成する一次粒子の大きさである。

[0081] 比表面積は、試料を窒素３０％、ヘリウム７０％の混合ガス下で２５０℃、１５分間乾燥脱気した後、ＭＯＮＯＳＯＲＢ[ユアサアイオニックス（株）製]を用いてＢＥＴ１点連続法により求めた比表面積である。

[0082] リチウムサイトのメタル席占有率は、Ｘ線回折装置ＳｍａｒｔＬａｂ[（株）リガク製]を用いて、Ｃｕ－Ｋα、４５ｋＶ，２００ｍＡの条件において実施したＸ線回折のリートベルト解析から求めた。

[0083] 結晶子サイズは、Ｘ線回折装置ＳｍａｒｔＬａｂ[（株）リガク製]を用いて、Ｃｕ－Ｋα、４５ｋＶ，２００ｍＡの条件において実施したＸ線回折のリートベルト解析から求めた。

[0084] Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を用いたコインセルによる初期充放電特性及び熱安定性の評価を行った。

[0085] まず、正極活物質としてＬｉ－Ｎｉ複合酸化物を９０重量%、導電材としてアセチレンブラックを３重量%及びグラファイトＫＳ－５を３重量%、バインダーとしてＮ－メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン４重量%とを混合した後、ＡＩ金属箔に塗布し１５０℃にて乾燥した。このシー

トを１６ｍｍφに打ち抜いた後、１ｔ／ｃｍ^{2}で圧着し、電極厚みを５０μｍとした物を正極に用いた。負極は１７ｍｍφに打ち抜いた金属リチウムとし、電解液は１ｍｏｌ／ｌのＬｉＰＦ$_6$を溶解したＥＣとＤＭＣを体積比で１：２に混合した溶液を用いてＣＲ２０３２型コインセルを作製した。

[0086] 初期充放電特性は、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を用いたコインセルの初期放電容量によって評価した。前記のコインセルを用い、室温で充電は４．３Ｖまで０．１Ｃにて行った後、放電を３．０Ｖまで０．１Ｃにて行い、その時の初期放電容量を測定した。

[0087] 熱安定性は、前記のコインセルを用い、初期の充放電を行った後、二回目の充電を４．２５Ｖまで１５時間で充電が完了するように行い、その状態でコインセルを分解して、取り出した正極をＳＵＳ耐圧セルに電解液共存下で密閉して示差熱分析を室温から４００℃まで５０℃／ｍｉｎの走査速度で測定を行い、発熱量を時間で微分することにより求めた発熱速度によって評価した。

[0088] ［実施例１］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルトをＮｉ：Ｃｏ＝８４：１６になるように混合した水溶液の入った反応槽に６．０ｍｏｌ／ｌのアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が０．４ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．０１ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が４０となるように供給し続けた。反応槽中に生成したＮｉ－Ｃｏ水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、反応槽へ循環を行った。反応槽と沈降槽中のＮｉ－Ｃｏ水酸化物濃度が４ｍｏｌ／ｌになるまで４０時間反応を行った。

[0089] 反応後、得られたＮｉ－Ｃｏ水酸化物の懸濁液を、フィルタープレスを用いてＮｉ－Ｃｏ水酸化物の重量に対して１０倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、Ｎｉ：Ｃｏ＝８４．２：１５．８のＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉

末を得た。

[0090] 得られたＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末と、一次粒子径が０．５μｍで平均粒子径１．５μｍの水酸化アルミニウムの粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ａｌ）＝１．０１となるように混合した。この混合物を酸素雰囲気下、７８０℃にて１０時間焼成し、解砕してＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。

[0091] 得られたＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の化学組成は$Li_{1.01}Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$であり、平均粒子径は５．７μｍ、ＢＥＴ比表面積は０．３６m^2／ｇ、リチウムサイトのメタル席占有率は２．９％、結晶子サイズは３３４ｎｍであり、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積は９６８．６であった。このＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子のＳＥＭ写真を図１に示す。また、このＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の放電容量は１９２ｍＡｈ／ｇであり、４．２５Ｖ充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱速度は０．０６Ｗ／ｇ・ｓであった。

[0092] ［実施例２～実施例６］

実施例１と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末と、一次粒子径が０．５μｍで平均粒子径１．５μｍの水酸化アルミニウムの粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ａｌ）＝１．００、１．０２、１．０３、１．０５及び１．０８になるように混合した以外は、実施例１と同様に行い、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0093] ［実施例７］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンをＮｉ：Ｃ

ｏ：Ｍｎ＝８０：１０：１０になるように混合した水溶液の入った反応槽に６．０ｍｏｌ／ｌアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が０．４ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．０１ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が４０となるように供給し続けた。反応槽中に生成したＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、反応槽へ循環を行った。反応槽と沈降槽中のＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物濃度が４ｍｏｌ／ｌになるまで４０時間反応を行った。

[0094] 反応後、得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物の懸濁液を、フィルタープレスを用いてＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物の重量に対して１０倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝８０：１０：１０のＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子を得た。

[0095] 得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０２となるように混合した。この混合物を酸素雰囲気下、８２０℃にて１０時間焼成し、解砕してＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。

[0096] 得られたＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の化学組成は、$Li_{1.02}Ni_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O_2$であり、平均粒子径は１２．５μｍ、ＢＥＴ比表面積は０．２３m^2／ｇ、リチウムサイトのメタル席占有率は４．７％、結晶子サイズは２００ｎｍであり、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積は９４０．０であった。また、このＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の放電容量は２０６ｍＡｈ／ｇであり、４．２５Ｖ充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱速度は０．１２Ｗ／ｇ・ｓであった。

[0097] ［実施例８～実施例９］

実施例７と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子を得た。得られた

Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０４または１．０８になるように混合した以外は、実施例７と同様に行い、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0098] ［実施例１０］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンをＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝８０：１０：１０になるように混合した水溶液の入った反応槽に６．０ｍｏｌ／ｌアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液供給した。反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が０．４ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．０２ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が２０となるように供給し続けた。反応槽中に生成したＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、反応槽へ循環を行った。反応槽と沈降槽中のＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物濃度が４ｍｏｌ／ｌになるまで４０時間反応を行った。

[0099] 反応後、得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子の懸濁液を、フィルタープレスを用いてＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物の重量に対して１０倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝８０：１０：１０のＮｉ－Ｃｏ含有水酸化物粒子粉末を得た。

[0100] 得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０４になるように混合した。この混合物を酸素雰囲気下、８２０℃にて１

０時間焼成し、解砕し、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0101] ［実施例１１］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンをＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝８０：１５：５になるように混合した水溶液の入った反応槽に、６．０ｍｏｌ／ｌアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型撹拌機で常に撹拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が０．４ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．０６ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が６．７となるように供給し続けた。反応槽中に生成したＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、反応槽へ循環を行った。反応槽と沈降槽中のＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物濃度が４ｍｏｌ／ｌになるまで４０時間反応を行った。

[0102] 反応後、得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子の懸濁液を、フィルタープレスを用いてＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物の重量に対して１０倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝８０：１５：５のＮｉ－Ｃｏ含有水酸化物粒子粉末を得た。

[0103] 得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０２になるように混合した。この混合物を酸素雰囲気下、７８０℃にて１０時間焼成し、解砕し、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0104] ［実施例１２］

組成をＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝８０：５：１５になるように行った以外は、実施例７と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０２になるように混合した。この混合物を酸素雰囲気下、７８０℃にて１０時間焼成し、解砕し、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0105] ［実施例１３～１５］

組成をＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝７５：１０：１５になるように行った以外は、実施例７と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０２、１．０４、１．０８になるように混合した以外は、実施例１２と同様に行い、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0106] ［実施例１６］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンをＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝７５：１０：１５になるように混合した水溶液の入った反応槽に６．０ｍｏｌ／ｌのアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が１．２

ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．０４ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が３０となるように供給し続けた。反応槽中に生成したＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、反応槽へ循環を行った。反応槽と沈降槽中のＮｉ－Ｃｏ水酸化物濃度が４ｍｏｌ／ｌになるまで４０時間反応を行った。

[0107] 反応後、得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子の懸濁液を、フィルタープレスを用いてＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物の重量に対して１０倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝７５：１０：１５のＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ含有水酸化物粒子粉末を得た。

[0108] 得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０４になるように混合した。この混合物を酸素雰囲気下、７８０℃にて１０時間焼成し、解砕し、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0109] ［実施例１７］

Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物の組成をＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝７５：１５：１０になるように行った以外は、実施例１２と同様に行い、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0110] ［実施例１８］

Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物の組成をＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝７５：５：２０になるように行った以外は、実施例１２と同様に行い、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物

粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0111] ［実施例１９］

Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物の組成をＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝８５：１０：５になるように行った以外は、実施例１２と同様に行い、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0112] ［実施例２０］

Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物の組成をＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝８５：５：１０になるように行った以外は、実施例１２と同様に行い、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0113] ［実施例２１］

組成をＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝６０：２０：２０になるように行った以外は、実施例７と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０４になるように混合した。この混合物を酸素雰囲気下、８９０℃にて３．３３時間焼成し、解砕し、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0114] ［実施例２２］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルト、硫酸マンガン及び硫酸マグ

ネシウムをＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｍｇ＝９０．９：５．１：２：２になるように混合した水溶液の入った反応槽に６．０ｍｏｌ／ｌのアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が０．４ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．０１ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が４０となるように供給し続けた。反応槽中に生成したＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ－Ｍｇ水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、反応槽へ循環を行った。反応槽と沈降槽中のＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ－Ｍｇ水酸化物濃度が４ｍｏｌ／ｌになるまで４０時間反応を行った。

[0115] 反応後、得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ－Ｍｇ水酸化物粒子の懸濁液を、フィルタープレスを用いてＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ－Ｍｇ水酸化物の重量に対して１０倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｍｇ＝９０．９：５．１：２：２のＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ－Ｍｇ水酸化物粒子粉末を得た。

[0116] 得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ－Ｍｇ水酸化物粒子粉末と、一次粒子径が０．５μｍで平均粒子径１．５μｍの水酸化アルミニウムの粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ＋Ｍｇ＋Ａｌ）＝１．０４になるように混合した。この混合物を酸素雰囲気下、７５０℃にて１０時間焼成し、解砕し、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成は$Li_{1.04}Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.02}Mg_{0.02}Al_{0.01}O_2$であった。平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0117] ［実施例２３］

Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子の組成をＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝６０：２０：２０になるように行った以外は、実施例７と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ

水酸化物粒子粉末を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と平均粒子径が０．４μｍの酸化ジルコニウムの粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ＋Ｚｒ）＝１．０４になるように混合した。この混合物を酸素雰囲気下、８９０℃にて３．３３時間焼成し、解砕し、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成は$Li_{1.040}Ni_{0.600}Co_{0.200}Mn_{0.198}Zr_{0.002}O_2$であった。平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0118] ［比較例１］

実施例１と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末と、一次粒子径が０．５μｍで平均粒子径１．５μｍの水酸化アルミニウムの粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋ＡｌＩ）＝０．９８となるように混合した以外は、実施例１と同様に行い、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。このＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子のＳＥＭ写真を図２に示す。このようにｘが１．００より小さい場合には、高い電池容量のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物を得ることができない。

[0119] ［比較例２］

実施例１と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末と、一次粒子径が０．５μｍで平均粒子径１．５μｍの水酸化アルミニウムの粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１

水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ａｌ）＝１．１２となるように混合した以外は、実施例１と同様に行い、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0120] ［比較例３］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルトをＮｉ：Ｃｏ＝８４：１６になるように混合した水溶液の入った反応槽に６．０ｍｏｌ／ｌのアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型撹拌機で常に撹拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が１．６ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．１ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が１６となるように供給し続けた以外は、実施例３と同様に行って、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0121] ［比較例４］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルトをＮｉ：Ｃｏ＝８４：１６になるように混合した水溶液の入った反応槽に６．０ｍｏｌ／ｌのアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型撹拌機で常に撹拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が０．４ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．０８ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が５となるように供給し続けた以外は、実施例３と同様に行って、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウム

サイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0122] ［比較例５～６］

実施例７と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝０．９８または１．１２となるように混合した以外は、実施例７と同様に行い、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0123] ［比較例７］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンをＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝８０：１０：１０になるように混合した水溶液の入った反応槽に６．０ｍｏｌ／ｌのアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が１．６ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．１ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が１６となるように供給し続けた以外は、実施例７と同様に行って、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0124] ［比較例８］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンをＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝８０：１０：１０になるように混合した水溶液の入った反応槽に

６．０ｍｏｌ／ｌのアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が０．４ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．０８ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が５となるように供給し続けた以外は、実施例７と同様に行って、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0125] ［比較例９～１０］

実施例１１と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝０．９８または１．１２となるように混合した以外は、実施例１１と同様に行い、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0126] ［比較例１１～１２］

実施例１３と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末をモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝０．９８または１．１２となるように混合した以外は、実施例１３と同様に行い、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、

結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0127] ［比較例１３］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンをＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝７５：１０：１５になるように混合した水溶液の入った反応槽に６．０ｍｏｌ／ｌのアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型撹拌機で常に撹拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が１．６ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．１ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が１６となるように供給し続けた以外は、実施例１３と同様に行って、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0128] ［比較例１４］

２ｍｏｌ／ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンをＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝７５：１０：１５になるように混合した水溶液の入った反応槽に６．０ｍｏｌ／ｌのアンモニア水溶液及び２ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液を供給した。反応槽は羽根型撹拌機で常に撹拌を行い、アンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液は常に、反応槽中のアンモニア濃度が０．４ｍｏｌ／ｌ、反応槽中の余剰の水酸基濃度が０．０８ｍｏｌ／ｌで、（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が５となるように供給し続けた以外は、実施例１３と同様に行って、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0129] ［比較例１５］

実施例１９と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．１２となるように混合した以外は、実施例１９と同様に行い、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0130] ［比較例１６］

実施例２０と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と、予め粉砕機によって粒度調整を行った炭酸リチウム含有量が０．３ｗｔ％、平均粒子径１０μｍの水酸化リチウム・１水塩の粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．１２となるように混合した以外は、実施例２０と同様に行い、化学組成の異なるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。これらの材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。

[0131] ［比較例１７］

組成をＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝５０：２０：３０になるように行った以外は実施例７と同様にしてＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と炭酸リチウムの粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０２になるように混合した。この混合物を空気雰囲気下、９５０℃にて３．６７時間焼成し、解砕し、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメ

タル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。このようにａが０．２５より大きい場合には、初期充放電容量が著しく低下する。

[0132] ［比較例１８］

組成をＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝３３：３３：３３になるように行った以外は実施例７と同様に行ってＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末を得た。得られたＮｉ－Ｃｏ－Ｍｎ水酸化物粒子粉末と炭酸リチウムの粉末とをモル比でＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０２になるように混合した。この混合物を空気雰囲気下、９３０℃にて１０時間焼成し、解砕し、Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末を得た。この材料の組成、平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１に、リチウムサイトのメタル席占有率、結晶子サイズ、リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積、初期放電容量及び発熱速度を表２に示す。このようにｙが０．２５より大きい場合には、初期充放電容量が著しく低下する。

[0133]

AMPEREX Ex. 1002
Page 565

[表1]

	水酸化物特性				Li-Ni複合酸化物特性									
	アンモニア濃度 mol/l	余剰水酸基濃度 mol/l	アンモニア濃度/余剰水酸基濃度	BET比表面積 m^2/g	Li x	Ni 1-y-a-b	Co y	M1 a		M2 b			平均粒子径 μm	BET比表面積 m^2/g
								Al	Mn	Mg	Zr			
実施例1	0.4	0.01	40	15.2	1.01	0.800	0.150	0.050	-	-	-		5.7	0.36
実施例2	0.4	0.01	40	15.2	1.00	0.800	0.150	0.050	-	-	-		5.5	0.34
実施例3	0.4	0.01	40	15.2	1.02	0.800	0.150	0.050	-	-	-		5.8	0.35
実施例4	0.4	0.01	40	15.2	1.03	0.800	0.150	0.050	-	-	-		5.8	0.37
実施例5	0.4	0.01	40	15.2	1.05	0.800	0.150	0.050	-	-	-		5.8	0.34
実施例6	0.4	0.01	40	15.2	1.08	0.800	0.150	0.050	-	-	-		5.9	0.33
実施例7	0.4	0.01	40	15.8	1.02	0.800	0.100	-	0.100	-	-		12.5	0.23
実施例8	0.4	0.01	40	15.8	1.04	0.800	0.100	-	0.100	-	-		12.3	0.22
実施例9	0.4	0.01	40	15.8	1.08	0.800	0.100	-	0.100	-	-		12.6	0.22
実施例10	0.4	0.02	20	14.7	1.04	0.800	0.100	-	0.100	-	-		12.6	0.22
実施例11	0.4	0.06	6.7	12.3	1.02	0.800	0.150	-	0.050	-	-		4.2	0.46
実施例12	0.4	0.01	40	5.8	1.02	0.800	0.050	-	0.150	-	-		10.2	0.31
実施例13	0.4	0.01	40	9.0	1.02	0.750	0.100	-	0.150	-	-		9.5	0.21
実施例14	0.4	0.01	40	9.0	1.04	0.750	0.100	-	0.150	-	-		9.8	0.18
実施例15	0.4	0.01	40	9.0	1.08	0.750	0.100	-	0.150	-	-		9.9	0.17
実施例16	1.2	0.04	30	4.1	1.04	0.750	0.100	-	0.150	-	-		9.9	0.16
実施例17	0.4	0.01	40	11.2	1.02	0.750	0.150	-	0.100	-	-		9.2	0.23
実施例18	0.4	0.01	40	13.3	1.02	0.750	0.050	-	0.200	-	-		9.2	0.24
実施例19	0.4	0.01	40	9.6	1.02	0.650	0.100	-	0.050	-	-		8.4	0.41
実施例20	0.4	0.01	40	10.2	1.02	0.850	0.050	-	0.100	-	-		6.4	0.32
実施例21	0.4	0.01	40	7.5	1.04	0.600	0.200	-	0.200	-	-		11.2	0.19
実施例22	0.4	0.01	40	9.4	1.04	0.900	0.050	0.010	0.020	0.020	-		10.3	0.17
実施例23	0.4	0.01	40	7.5	1.04	0.600	0.200	-	0.198	-	0.002		11.2	0.20
比較例1	0.4	0.01	40	15.2	0.98	0.800	0.150	0.050	-	-	-		5.4	0.36
比較例2	0.4	0.01	40	15.2	1.12	0.800	0.150	0.050	-	-	-		5.9	0.32
比較例3	1.6	0.10	16	3.8	1.02	0.800	0.150	0.050	-	-	-		6.0	0.34
比較例4	0.4	0.08	5	29.5	1.02	0.800	0.150	0.050	-	-	-		5.6	0.40
比較例5	0.4	0.01	40	15.8	0.98	0.800	0.100	-	0.100	-	-		12.2	0.23
比較例6	0.4	0.01	40	15.8	1.12	0.800	0.100	-	0.100	-	-		12.7	0.22
比較例7	1.6	0.10	16	4.0	1.02	0.800	0.100	-	0.100	-	-		12.6	0.22
比較例8	0.4	0.08	5	30.7	1.02	0.800	0.100	-	0.100	-	-		12.2	0.24
比較例9	0.4	0.06	6.7	12.3	0.98	0.800	0.150	-	0.050	-	-		4.3	0.46
比較例10	0.4	0.06	6.7	12.3	1.12	0.800	0.150	-	0.050	-	-		4.6	0.44
比較例11	0.4	0.01	40	9.0	0.98	0.750	0.100	-	0.150	-	-		9.7	0.20
比較例12	0.4	0.01	40	9.0	1.12	0.750	0.100	-	0.150	-	-		10.0	0.17
比較例13	1.6	0.10	16	5.4	1.02	0.750	0.100	-	0.150	-	-		9.8	0.19
比較例14	0.4	0.08	5	19.3	1.02	0.750	0.100	-	0.150	-	-		9.7	0.20
比較例15	0.4	0.01	40	9.6	1.12	0.850	0.100	-	0.050	-	-		8.6	0.39
比較例16	0.4	0.01	40	5.8	1.12	0.850	0.050	-	0.100	-	-		6.7	0.30
比較例17	0.4	0.01	40	6.3	1.02	0.500	0.200	-	0.300	-	-		9.9	0.30
比較例18	0.4	0.01	40	4.5	1.02	0.333	0.333	-	0.333	-	-		9.1	0.39

[0134]

[表2]

	リチウムサイトのメタル席占有率 %	結晶子サイズ nm	リチウムサイトのメタル席占有率と結晶子サイズの積	発熱速度 W/g・s	初期放電容量 mAh/g
実施例1	2.9	334	968.6	0.06	192
実施例2	3.0	310	930.0	0.07	188
実施例3	2.9	368	1067.2	0.10	193
実施例4	2.7	420	1134.0	0.09	192
実施例5	2.6	471	1224.6	0.11	190
実施例6	2.4	532	1276.8	0.14	186
実施例7	4.7	200	940.0	0.12	206
実施例8	4.2	261	1096.2	0.08	208
実施例9	4.2	289	1213.8	0.08	207
実施例10	4.2	287	1205.4	0.09	207
実施例11	4.4	266	1170.4	0.08	203
実施例12	4.6	237	1090.2	0.10	205
実施例13	4.7	228	1071.6	0.11	206
実施例14	4.6	242	1113.2	0.08	206
実施例15	4.4	289	1271.6	0.10	204
実施例16	4.5	259	1165.5	0.10	203
実施例17	4.5	254	1143.0	0.12	193
実施例18	4.5	237	1066.5	0.10	189
実施例19	4.7	201	944.7	0.12	205
実施例20	4.7	229	1076.3	0.12	203
実施例21	3.6	312	1123.2	0.07	185
実施例22	4.5	246	1107.0	0.15	205
実施例23	3.5	330	1155.0	0.09	185
比較例1	3.3	237	782.1	0.15	181
比較例2	2.4	611	1466.4	0.34	186
比較例3	2.9	562	1629.8	0.33	179
比較例4	2.9	525	1522.5	0.30	182
比較例5	6.1	57	347.7	0.20	190
比較例6	4.2	427	1793.4	0.28	195
比較例7	4.9	391	1915.9	0.29	195
比較例8	4.8	338	1622.4	0.29	197
比較例9	7.2	61	439.2	0.35	193
比較例10	4.4	430	1892.0	0.30	200
比較例11	6.9	56	386.4	0.27	191
比較例12	4.4	365	1606.0	0.28	189
比較例13	4.8	388	1862.4	0.30	194
比較例14	4.7	322	1513.4	0.29	194
比較例15	4.6	415	1909.0	0.34	199
比較例16	4.6	401	1844.6	0.33	200
比較例17	3.1	298	923.8	0.06	171
比較例18	3.1	254	787.4	0.06	153

[0135] 実施例１～２３で得られたＬｉ－Ｎｉ複合酸化物は、リチウムサイトに混入するメタル席占有率が２％以上、７％以下であり、結晶構造が安定化する

。その結果、リチウムの拡散パスを確保して１８５ｍＡｈ／ｇ以上の高い放電容量を得ることができ、高容量化と熱安定性の改善を同時に達成できる優れた正極材料である。

[0136] また、本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物は、結晶子サイズが制御されており、比表面積が小さいため、粒子界面での電解液との反応を抑制することができ、熱安定性が改善された優れた正極材料である。

[0137] 更に、４．２５Ｖ充電状態における示差熱分析で求めた発熱速度は０．１５Ｗ／ｇ・ｓ以下であり、熱安定性が改善された優れた正極材料である。

[0138] 以上の結果から本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物は初期放電容量が高く、熱安定性に優れた非水電解質二次電池用活物質として有効であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0139] 本発明に係るＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末は、非水電解質二次電池の正極活物質として用いた場合に、初期放電容量が高く、熱安定性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] 組成が$Li_xNi_{1-y-a-b}Co_yM1_aM2_bO_2$（１．００≦ｘ≦１．１０、０＜ｙ≦０．２５、０＜ａ≦０．２５、０≦ｂ≦０．１０、Ｍ１はＡｌ、Ｍｎから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｍ２はＺｒ、Ｍｇから選ばれる少なくとも一種の元素）であるＬｉ－Ｎｉ複合酸化物であって、Ｘ線回折のリートベルト解析から得られるリチウムサイトのメタル席占有率（％）とリートベルト解析から得られる結晶子サイズ（ｎｍ）の積が７００以上、１４００以下であることを特徴とするＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末。

[請求項2] 前記Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物のリートベルト解析から得られるリチウムサイトのメタル席占有率が２％以上、７％以下である請求項１に記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末。

[請求項3] 前記Ｌｉ－Ｎｉ複合酸化物のリートベルト解析から得られる結晶子サイズが５００ｎｍ以下である請求項１又は２に記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末。

[請求項4] 平均粒子径が１～２０μｍであり、ＢＥＴ比表面積が０．１～１．６m^2／ｇである請求項１～３のいずれかに記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末。

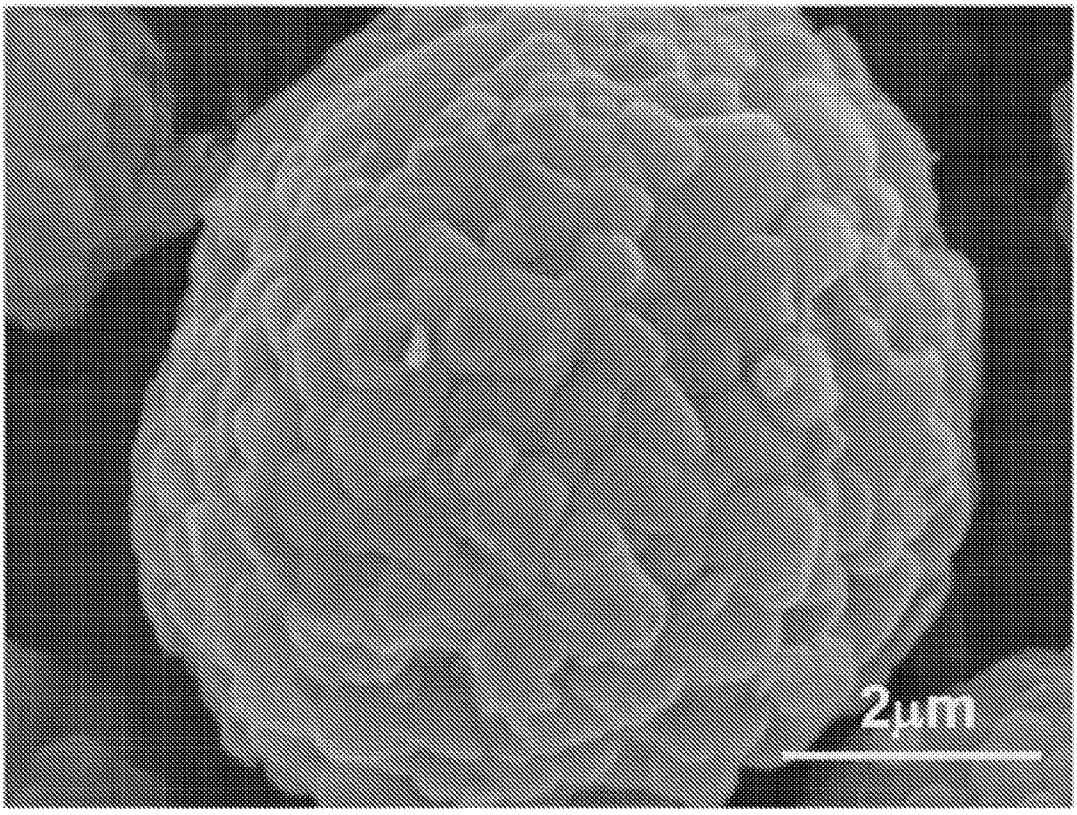
[請求項5] リチウム化合物の粉末とＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末とを混合し、得られた混合物を焼成するＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の製造方法であって、前記Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末は、金属元素の硫酸塩水溶液と、アンモニア水溶液と、水酸化ナトリウム水溶液とを混合し、反応槽中のアンモニア濃度が１．４ｍｏｌ／ｌ以下、かつ（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が６以上になるように制御してＮｉ－Ｃｏ水酸化物を得る、請求項１～４のいずれかに記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の製造方法。

[請求項6] リチウム化合物の粉末とＮｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末とアルミニウムの化合物の粉末及び／又はジルコニウムの化合物の粉末を混合し、

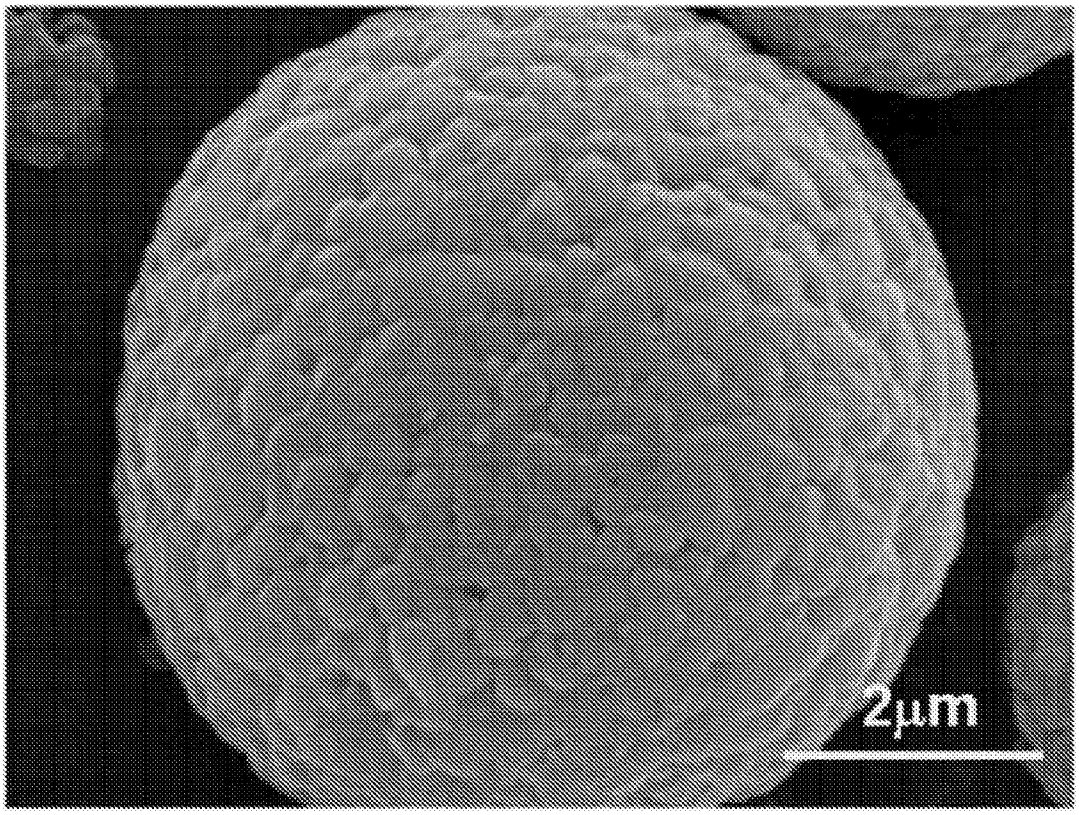
得られた混合物を焼成するＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の製造方法であって、Ｎｉ－Ｃｏ水酸化物粒子粉末は、金属元素の硫酸塩水溶液と、アンモニア水溶液と、水酸化ナトリウム水溶液とを混合し、反応槽中のアンモニア濃度が１．４ｍｏｌ／ｌ以下、かつ（反応槽中のアンモニア濃度）／（反応槽中の余剰の水酸基濃度）が６以上になるように制御してＮｉ－Ｃｏ水酸化物を得る、請求項１～４のいずれかに記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末の製造方法。

［請求項7］ 請求項１～４のいずれかに記載のＬｉ－Ｎｉ複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を用いた非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/525(2010.01)i, *C01G53/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/525, C01G53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-64944 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; paragraphs [0030], [0035], [0037], [0043], [0058] to [0061]; table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2009-515799 A (Toda Kogyo Europe GmbH), 16 April 2009 (16.04.2009), paragraphs [0020], [0025], [0121] & US 2009/0302267 A1 & EP 1912899 A & WO 2007/019986 A1 & KR 2008-0043347 A & CN 101282911 A	5,6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 January, 2014 (08.01.14)	21 January, 2014 (21.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077951

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/122448 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; paragraphs [0098] to [0108] & US 2013/0108921 A1 & CN 103026537 A & KR 2013-0028085 A	1-7

AMPEREX Ex. 1002
Page 572

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７７９５１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/525, C01G53/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-64944 A (住友金属鉱山株式会社) 2010.03.25, 特許請求の範囲, 段落【0030】, 【0035】, 【0037】, 【0043】, 【0058】-【0061】, 表１（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2009-515799 A (トダ・コウギョウ・ヨーロッパ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 2009.04.16, 段落【0020】, 【0025】, 【0121】 & US 2009/0302267 A1 & EP 1912899 A & WO 2007/019986 A1 & KR 2008-0043347 A & CN 101282911 A	5, 6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０８．０１．２０１４	国際調査報告の発送日 ２１．０１．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３９４８ 相田　悟 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００９年７月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2011/122448 A1（住友金属鉱山株式会社）2011.10.06，請求の範囲，段落［0098］－［0108］ & US 2013/0108921 A1 & CN 103026537 A & KR 2013-0028085 A	1-7

AMPEREX Ex. 1002
Page 574

Espacenet

Family list: WO2015163356 (A1) — 2015-10-29

3 application(s) for: WO2015163356 (A1)

1. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS SECONDARY CELL, AND NON-AQUEOUS SECONDARY CELL					
Inventor: KIM JUNGMIN [JP] MARU NAOTO [JP] (+3)	**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP [JP]	**CPC:** H01M10/0566 H01M10/0567 H01M10/0569 (+3)	**IPC:** H01M10/0566 H01M10/0567 H01M10/0569 (+2)	**Publication info:** WO2015163356 (A1) 2015-10-29 Global Dossier	**Priority date:** 2014-04-22
2. NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY					
Inventor: KIM JEONG MIN MARU NAOTO (+3)	**Applicant:** MITSUBISHI CHEM HOLDINGS CORP	**CPC:** H01M10/0566 H01M10/0567 H01M10/0569 (+3)	**IPC:** H01M10/052 H01M10/0567 H01M10/0568 (+3)	**Publication info:** JP2019165010 (A) 2019-09-26 Global Dossier	**Priority date:** 2014-04-22
3. POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS SECONDARY CELL, AND NON-AQUEOUS SECONDARY CELL					
Inventor: 金 呈▲民▼, 丸 直人, (+3)	**Applicant:** 三菱化学株式会社	**CPC:** H01M10/0566 H01M10/0567 H01M10/0569 (+3)	**IPC:** C01G53/00 H01M10/052 H01M10/0566 (+4)	**Publication info:** JPWO2015163356 (A1) 2017-04-20 Global Dossier	**Priority date:** 2014-04-22

Espacenet

Bibliographic data: WO2015163356 (A1) — 2015-10-29

POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS SECONDARY CELL, AND NON-AQUEOUS SECONDARY CELL

Inventor(s): KIM JUNGMIN [JP]; MARU NAOTO [JP]; IMAI SHINICHIRO [JP]; TANAKA KATSUTOMO [JP]; SOGA IWAO [JP] ± (金 呈▲民▼, ; 丸 直人, ; 今井 真一郎, ; 田中 克知, ; 曽我 巌)

Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP [JP] ± (三菱化学株式会社)

Classification: - international: ***H01M10/0566; H01M10/0567; H01M10/0569; H01M4/36; H01M4/525***
- cooperative: H01M10/0566 (EP); H01M10/0567 (EP); H01M10/0569 (EP); H01M4/36 (EP); H01M4/525 (EP); Y02E60/10 (EP)

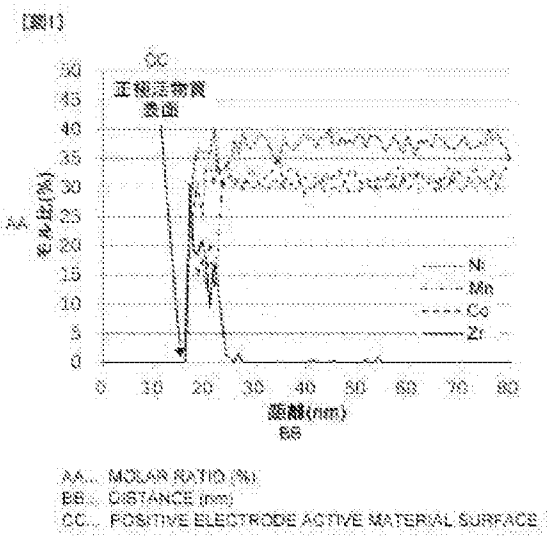
Application number: WO2015JP62212 20150422 Global Dossier

Priority number (s): JP20140088401 20140422 ; JP20140120384 20140611

Also published as: JP2019165010 (A) JPWO2015163356 (A1)

Abstract of WO2015163356 (A1)

The first problem to be addressed by the present invention is to provide, with regards to a non-aqueous secondary cell, a positive electrode active material for a non-aqueous secondary cell that yields a non-aqueous secondary cell in which any increase in positive electrode resistance after cycle charge/discharge is minimized and any decrease in cell capacity is reduced, and a non-aqueous secondary cell in which the positive electrode active material for a non-aqueous secondary cell is used. The present invention pertains to a positive electrode active material for a non-aqueous secondary cell satisfying the following conditions (1)-(3). (1) A positive electrode active material core is a lithium compound having a structure that contains Ni, Co, and M (where M is Mn and/or Al) and into/from which Li ions can be inserted and extracted. (2) A Zr-containing region containing all of Zr, Ni, Co, and M is present in a portion located at a depth of 0.1-100



nm from the active material surface. (3) The molar ratio of Zr in relation to (Zr+Ni+Co+M) in the Zr-containing region is 1.5-30%.

(19) **Japan Patent Office (JP)**

Domestic Re-Publication of PCT International Application (A1)

(11) International Publication No. **WO2015/163356**

Date of International Publication: **October 29, H27 (2015.10.29)**

(51) Int.Cl.			FI		Theme Code (Reference)
H01M	***4/525***	***(2010.01)***	H01M	4/525	4G048
H01M	***4/505***	***(2010.01)***	H01M	4/505	5H029
H01M	***10/0566***	***(2010.01)***	H01M	10/0566	5H050
H01M	***10/052***	***(2010.01)***	H01M	10/052	
H01M	***10/0567***	***(2010.01)***	H01M	10/0567	

Request for Examination: Not made

Request for Preliminary Examination: Not made

(55 pages in total)

Continued on the last page

---

(21) Application Number: Japanese Patent Application No. 2016-515175 (P2016-515175)

(22) International Filing Date: April 22, H27 (2015.4.22)

(31) Priority Number: Japanese Patent Application No. 2014-88401 (P2014-88401)

(32) Priority Date: April 2, H26 (2014.4.22)

(33) Priority Country: Japan (JP)

(31) Priority Number: Japanese Patent Application No. 2014-120384 (P2014-120384)

(32) Priority Date: June 11, H26 (2014.6.11)

(33) Priority Country: Japan (JP)

(71) Applicant: 000005968

Mitsubishi Chemical Corporation

1-1-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

(74) Agent: 110001508

TSUKUNI & ASSOCIATES

(72) Inventor: Jungmin KIM

c/o Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

AMPEREX Ex. 1002
Page 578

8-3-1 Chuo, Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaraki

(72) Inventor: Naoto MARU

c/o Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

8-3-1 Chuo, Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaraki

(72) Inventor: Shinichiro IMAI

c/o Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

8-3-1 Chuo, Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaraki

Continued on the last page

AMPEREX Ex. 1002
Page 579

(54) [Title of the Invention]

POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57) [Abstract]

A first object of the present invention is to provide, in a non-aqueous secondary battery, a positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery that provides a non-aqueous secondary battery in which an increase in positive electrode resistance is suppressed and a decrease in battery capacity is small after cyclic charging and discharging, and a non-aqueous secondary battery using the positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery.

The present invention relates to a positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery, which satisfies the following conditions (1) to (3).

(1) A positive electrode active material core is a lithium compound that has a structure containing Ni, Co, and *M* (*M* is Mn and/or Al) and being capable of desorbing and inserting Li ions.

(2) A Zr-containing region containing all of Zr, Ni, Co, and *M* is present in a portion at a depth of 0.1 to 100 nm from a surface of the active material.

(3) In the Zr-containing region, a molar ratio of Zr to (Zr+Ni+Co+*M*) is 1.5 to 30 %.

[Scope of Claims]

[Claim 1]

A positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery satisfying the following conditions (1) to (3):

(1) A positive electrode active material core is a lithium compound that has a structure containing Ni, Co, and *M* (*M* is Mn and/or Al) and being capable of desorbing and inserting Li ions.

(2) A Zr-containing region containing all of Zr, Ni, Co, and *M* is present in a portion at a depth of 0.1 to 100 nm from a surface of the active material.

(3) In the Zr-containing region, a molar ratio of Zr to (Zr+Ni+Co+*M*) is 1.5 to 30 %.

[Claim 2]

The positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein an elemental composition of the positive electrode active

AMPEREX Ex. 1002
Page 580

material core is expressed as $Li_xNi_{1-y-z-\alpha}Co_yAl_zM'_\alpha O_2$; in the formula, M' is one or more kinds of elements other than Li, Ni, Co, and Al, and $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 0.01$ are satisfied.

[Claim 3]

The positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery according to claim 1 or 2, wherein the Zr-containing region is present in a portion at a depth of 0.2 to 70 nm from the surface of the active material.

[Claim 4]

A positive electrode for a non-aqueous secondary battery comprising a positive electrode current collector, and a positive electrode active material layer comprising the positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 3 formed over the positive electrode current collector.

[Claim 5]

A non-aqueous secondary battery comprising a negative electrode and a positive electrode that are capable of absorbing and releasing lithium ions, and a non-aqueous electrolyte solution; in the non-aqueous secondary battery, the positive electrode is the positive electrode for a non-aqueous secondary battery according to claim 4.

[Claim 6]

A non-aqueous secondary battery composed of at least a positive electrode comprising a positive electrode active material, a negative electrode comprising a negative electrode active material, and a non-aqueous electrolyte solution,

wherein Zr and at least one kind of group selected from a group consisting of a hydroxyl group, an aldehyde group, an alkoxy group, and a carboxyl group are present on a particle surface of the positive electrode active material, and

wherein the non-aqueous electrolyte solution in the non-aqueous secondary battery comprises at least one kind of compound selected from a group consisting of a cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond, an isocyanate compound or condensate thereof, a fluorinated oxoacid salt, a nitrile compound, an aromatic compound, a phosphonate ester compound, a halogen-containing cyclic carbonate, and an oxalate salt.

[Claim 7]

The non-aqueous secondary battery according to claim 6, wherein the positive

AMPEREX Ex. 1002
Page 581

electrode active material is a lithium transition metal oxide having a structure capable of desorbing and inserting Li ions and an elemental composition expressed as $Li_sM''_{1-t}A_tO_2$; in the formula, M'' is at least two kinds of elements selected from a group consisting of Li, Ni, Co and Mn, A is an element other than Li, Ni, Co, and Mn, and $0.9 \leq s \leq 1.2$ and $0 \leq t \leq 0.1$ are satisfied.

[Claim 8]

The non-aqueous secondary battery according to claim 6 or 7, wherein the at least one kind of compound selected from a group consisting of a cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond, an isocyanate compound or condensate thereof, a fluorinated oxoacid salt, a nitrile compound, an aromatic compound, a phosphonate ester compound, a halogen-containing cyclic carbonate, and an oxalate salt is contained at 0.001 mass% or more and 10 mass% or less of the entire non-aqueous electrolyte solution.

[Claim 9]

The non-aqueous secondary battery according to any one of claims 6 to 8, wherein, in a portion where Zr is present, a molar ratio of Zr in all transition metals present in the portion is 1.5 to 30 %.

[Claim 10]

A non-aqueous electrolyte solution comprising:

Zr or a compound containing Zr; and

at least one kind of compound selected from a group consisting of a cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond, an isocyanate compound or condensate thereof, a fluorinated oxoacid salt, a nitrile compound, an aromatic compound, a phosphonate ester compound, a halogen-containing cyclic carbonate, and an oxalate salt.

[Claim 11]

A non-aqueous secondary battery comprising a negative electrode and a positive electrode that are capable of absorbing and releasing lithium ions, and a non-aqueous electrolyte solution; in the non-aqueous secondary battery, the non-aqueous electrolyte solution is the non-aqueous electrolyte solution according to claim 10.

[Claim 12]

Use of a non-aqueous electrolyte solution comprising at least one kind of compound selected from a group consisting of a cyclic carbonate having a carbon-carbon

AMPEREX Ex. 1002
Page 582

unsaturated bond, an isocyanate compound or condensate thereof, a fluorinated oxoacid salt, a nitrile compound, an aromatic compound, a phosphonate ester compound, a halogen-containing cyclic carbonate, and an oxalate salt, for manufacture of the non-aqueous secondary battery according to any one of claims 6 to 9 and 11.

[Detailed Description of the Invention]

[Technical Field]

[0001]

The present invention relates to a positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery and a non-aqueous secondary battery.

[Background Art]

[0002]

The technology is rapidly advancing in portable information electronic devices such as smartphones, tablet terminals, and notebook computers; electric vehicles; and power tools, and the supply thereof is increasing. This leads to an increase in performance requirements for batteries used as the main power sources and backup power sources of these devices. Non-aqueous secondary batteries such as lithium-ion secondary batteries, which have a higher energy density than nickel-cadmium batteries and nickel-hydrogen batteries, are attracting attention as those capable of meeting the demand.

[0003]

Usually, in a lithium-ion secondary battery, a transition metal composite oxide capable of absorbing and releasing lithium ions is mainly used for a positive electrode, and a material capable of absorbing and releasing lithium ions is mainly used for a negative electrode. Typical examples of a transition metal in the transition metal composite oxide include cobalt, nickel, manganese, and iron. As a negative electrode active material used for the negative electrode, carbonaceous materials such as natural graphite, artificial graphite, and amorphous carbon; silicon capable of achieving high capacity; and metals and alloys using tin or the like can be given.

[0004]

Typical examples of an electrolyte solution for the lithium-ion secondary battery include a non-aqueous electrolyte solution in which an electrolyte such as $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, or $LiCF_3(CF_2)_3SO_3$ is dissolved in a mixed solvent of a high dielectric

constant solvent such as ethylene carbonate or propylene carbonate and a low viscosity solvent such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, or ethyl methyl carbonate.

[0005]

It is known that such a lithium-ion secondary battery uses highly active positive electrode and negative electrode, resulting in a decrease in charge and discharge capacity, an increase in gas generation, and an increase in resistance, which are due to a side reaction between the electrodes and the electrolyte solution. These lead to a shortened battery life.

[0006]

The problem of oxidative decomposition of the electrolyte solution due to the aforementioned side reaction becomes significant especially when the battery is used or stored at high temperatures or high voltages. In order to improve battery characteristics, various studies have been made on each component of the non-aqueous secondary battery.

[0007]

For example, the addition of a minor element is one method for improving the positive electrode active material. Deterioration of the positive electrode active material in the battery can be greatly inhibited by adding a slight amount of element such as Al or Zr, which is different from the main constituent elements, to the positive electrode active material to stabilize the crystal structure of the active material.

[0008]

A surface treatment technique can be given as another method for improving the positive electrode active material. In the surface treatment technique, a layer of a compound containing a metal element, such as a metal oxide, is formed on a surface of the positive electrode active material, for example. Since this layer acts as a protective layer, a decrease in battery capacity and an increase in positive electrode resistance after cyclic charging and discharging are suppressed in batteries using positive electrode active materials that are subjected to the surface treatment.

[0009]

As an example of the above improvement of the positive electrode active material, Non-Patent Document 1 discloses the formation of a protective layer of a metal oxide, including ZrO_2, on a surface of a positive electrode active material having a composition of $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$. It is reported in the same document that the

AMPEREX Ex. 1002
Page 584

battery characteristics can be improved by the formation of the protective layer.

[0010]

Patent Document 1 states that by containing AlO(OH) and $Al(OH)_3$ in a surface treated layer of a positive electrode active material, it is possible to impart excellent lifetime characteristics and high discharge potential characteristics to batteries to which the positive electrode active material is applied.

[0011]

Patent Document 2 proposes a technique for coating a particle surface of a positive electrode active material composed of Li, Al, Co, and Ni with a compound containing Al to produce a region in which the concentration of Al decreases continuously from the particle surface toward the inside. The same document states that this improves the thermal stability of the positive electrode active material.

[0012]

Patent Document 3 reports that a positive electrode active material having a small amount of free alkali and charge-discharge cycle durability can be obtained when a positive electrode active material containing Ni, Co, and Mn is subjected to water treatment, brought into contact with an aqueous solution of a zirconium compound, and then heated at 600 to 1000 °C.

[0013]

Patent Document 4 states that cycle characteristics are improved by coating a surface of a positive electrode with a metal oxide.

[Prior Art Documents]

[Patent Documents]

[0014]

[Patent Document 1] Japanese Published Patent Application No. 2009-218217

[Patent Document 2] Japanese Published Patent Application No. 2001-196063

[Patent Document 3] Japanese Published Patent Application No. 2011-187174

[Patent Document 4] Japanese Published Patent Application No. H8-236114

[Non-Patent Document]

[0015]

[Non-Patent Document 1] Journal of Power Sources, 160 (2006), 1342–1348.

[Summary of the Invention]

[Objects to be Achieved by the Invention]

[0016]

However, a stable crystal structure of the positive electrode active material cannot be obtained by only forming the protective layer on the surface of the positive electrode active material in Non-Patent Document 1, Patent Document 1, and Patent Document 4. Thus, the improvement of the battery characteristics is limited; especially when the battery is used and stored under a high temperature or high pressure environment, the oxidative decomposition of the electrolyte solution on the positive electrode surface cannot be sufficiently inhibited, and metal elution might occur on the positive electrode surface.

[0017]

In Patent Document 2, it is necessary to add a large amount of Al to the positive electrode active material in order to further coat the surface of the positive electrode active material containing Al with Al. It is known that the addition of Al decreases desorption and insertion characteristics of Li in the positive electrode active material. Thus, the technique of Patent Document 2 has a problem of promoting the capacity reduction of the positive electrode active material.

[0018]

In Patent Document 3, Zr penetrates into the inside of the positive electrode active material due to the heat treatment at high temperatures, and the Zr concentration near the surface is lowered. Accordingly, the improvement of battery characteristics is limited.

[0019]

With respect to the above problems of the prior art, a first object of the present invention is to provide, in a non-aqueous secondary battery, a positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery that provides a non-aqueous secondary battery in which an increase in positive electrode resistance is suppressed and a decrease in battery capacity is small after cyclic charging and discharging, and a non-aqueous secondary battery using the positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery.

[0020]

A second object of the present invention is to provide a non-aqueous secondary

AMPEREX Ex. 1002
Page 586

battery with excellent storage characteristics under high temperature and high voltage environments.

[Means for Achieving the Objects]

[0021]

As a result of diligent research into the above objects, the present inventors have found that the first object can be achieved by forming a region containing a predetermined amount of Zr near a surface of a positive electrode active material having a core with a specific composition, and have reached to the present invention.

[0022]

With regard to the second object, the present inventors have found that the second object can be achieved when, in a non-aqueous secondary battery, a positive electrode active material in a positive electrode has a structure of having Zr and a predetermined functional group on the particle surface and the non-aqueous electrolyte solution contains a predetermined compound, and have reached to the present invention.

[0023]

That is, a gist of the present invention 1 for achieving the first object resides in a positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery, which satisfies the following conditions (1) to (3).

(1) A positive electrode active material core is a lithium compound that has a structure containing Ni, Co, and *M* (*M* is Mn and/or Al) and being capable of desorbing and inserting Li ions.

(2) A Zr-containing region containing all of Zr, Ni, Co, and *M* is present in a portion at a depth of 0.1 to 100 nm from a surface of the active material.

(3) In the Zr-containing region, a molar ratio of Zr to (Zr+Ni+Co+*M*) is 1.5 to 30 %.

[0024]

Another gist of the present invention resides in a positive electrode for a non-aqueous secondary battery including a positive electrode current collector, and a positive electrode active material layer including the positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery formed over the positive electrode current collector.

[0025]

Another gist of the present invention resides in a non-aqueous secondary battery including a negative electrode and a positive electrode that are capable of absorbing and

AMPEREX Ex. 1002
Page 587

releasing lithium ions, and a non-aqueous electrolyte solution; in the non-aqueous secondary battery, the positive electrode is the positive electrode for a non-aqueous secondary battery of the present invention.

[0026]

Furthermore, a gist of the present invention 2 for achieving the second object resides in a non-aqueous secondary battery composed of at least a positive electrode including a positive electrode active material, a negative electrode including a negative electrode active material, and a non-aqueous electrolyte solution; in the non-aqueous secondary battery, Zr and at least one kind of group selected from the group consisting of a hydroxyl group, an aldehyde group, an alkoxy group, and a carboxyl group are present on a particle surface of the positive electrode active material, and the non-aqueous electrolyte solution contains at least one kind of compound selected from the group consisting of a cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond, an isocyanate compound or condensate thereof, a fluorinated oxoacid salt, a nitrile compound, an aromatic compound, a phosphonate ester compound, a halogen-containing cyclic carbonate, and an oxalate salt.

[Effect of the Invention]

[0027]

According to the positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery of the present invention, a non-aqueous secondary battery in which the deterioration of the positive electrode active material is small, an increase in positive electrode resistance is suppressed, and a decrease in battery capacity is small even through cyclic charging and discharging.

[0028]

In addition, according to the present invention, a non-aqueous secondary battery with excellent storage characteristics under high temperature and high voltage environments can be provided.

[Brief Description of Drawings]

[0029]

[FIG. 1] Results obtained by observing a section obtained from a positive electrode fabricated in Example 1-1 with a transmission electron microscope (TEM) and analyzing the elemental composition by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) at regular

AMPEREX Ex. 1002
Page 588

intervals are shown.

[FIG. 2] Results obtained by observing a section obtained from a positive electrode fabricated in Comparative Example 1-1 with a transmission electron microscope (TEM) and analyzing the elemental composition by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) at regular intervals are shown.

[FIG. 3] Results obtained by performing charging and discharging three times on non-aqueous secondary batteries fabricated by using positive electrodes obtained in Reference Examples 1 and 2, and then analyzing the positive electrodes in the batteries by XPS are shown.

[Mode for Carrying Out the Invention]

[0030]

Embodiments of the present invention will be described in detail below, but the description of structures described below are examples (typical examples) of the embodiments of the present invention, and the present invention is not limited to these contents unless the gist thereof is exceeded.

[0031]

Hereinafter, the positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery of the present invention 1 that achieves the first object will be described first, and then the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 that achieves the second object will be described.

[0032]

[Positive electrode active material for non-aqueous secondary battery of present invention 1]

First, the positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery of the present invention 1 (hereinafter, also simply referred to as the "positive electrode active material of the present invention 1") will be described. The positive electrode active material satisfies the predetermined conditions (1) to (3) as described above. In summary, the positive electrode active material has a specific composition as a positive electrode active material core, has a region containing Zr and all elements constituting a specific composition of the positive electrode active material core near a surface of the active material, and contains a predetermined amount range of Zr in the region. These conditions (1) to (3) will be described in order below.

[0033]

<"(1) A positive electrode active material core is a lithium compound that has a structure containing Ni, Co, and *M* (*M* is Mn and/or Al) and being capable of desorbing and inserting Li ions.">

The positive electrode active material core included in the positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery of the present invention 1 is a lithium compound that has a structure containing Ni, Co, and *M* (*M* is Mn and/or Al) and being capable of desorbing and inserting Li ions.

[0034]

As the structure of the lithium compound, a spinel structure that allows three-dimensional diffusion and a layered structure that allows two-dimensional diffusion of lithium ions can be given. Specific examples of the lithium compound that can have such a structure include $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$, $LiNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_zO_2$, and the like. The description of *x*, *y* and *z* are made below.

[0035]

In terms of the battery capacity size, the elemental composition of the positive electrode active material core is preferably $Li_xNi_{1-y-z-\alpha}Co_yAl_zM'_\alpha O_2$ (*M'* is one or more kinds of elements other than Li, Ni, Co, and Al).

[0036]

In the above formula, the value of *x* is usually greater than or equal to 0.9, preferably greater than or equal to 0.92, further preferably greater than or equal to 0.95, and is usually less than or equal to 1.1, preferably less than or equal to 1.09, further preferably less than or equal to 1.08.

The value of *y* is greater than 0, preferably greater than or equal to 0.08, further preferably greater than or equal to 0.1, and is usually less than or equal to 0.4, preferably less than or equal to 0.3, further preferably less than or equal to 0.25.

The value of *z* is greater than 0, preferably greater than or equal to 0.02, further preferably greater than or equal to 0.03, and is usually less than or equal to 0.5, preferably less than or equal to 0.25, further preferably less than or equal to 0.1.

The value of α is usually greater than or equal to 0, preferably greater than or equal to 0.001, further preferably greater than or equal to 0.002, and is usually less than or equal

AMPEREX Ex. 1002
Page 590

to 0.01, preferably less than or equal to 0.007, further preferably less than or equal to 0.005. Note that in the case where M' is two or more kinds of elements, α represents the sum of the compositions of the elements contained in M'.

[0037]

When x, y, z, and α are within these ranges, a positive electrode active material with excellent thermal stability can be obtained without decreasing the battery capacity of a non-aqueous secondary battery obtained using the positive electrode active material of the present invention 1 (hereinafter, also simply referred to as the "non-aqueous secondary battery of the present invention 1").

[0038]

From the above, x, y, z, and α preferably satisfy $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.5$, and $0 \leq \alpha \leq 0.01$.

[0039]

In terms of battery life, the elemental composition of the positive electrode active material core is preferably $Li_xNi_{1-y-z-\alpha}Co_yMn_zM'_\alpha O_2$ (M' is one or more kinds of elements other than Li, Ni, Co, and Mn).

[0040]

In the above formula, the value of x is usually greater than or equal to 0.9, preferably greater than or equal to 0.92, further preferably greater than or equal to 0.95, and is usually less than or equal to 1.1, preferably less than or equal to 1.09, further preferably less than or equal to 1.08.

The value of y is greater than 0, preferably greater than or equal to 0.05, further preferably greater than or equal to 0.08, and is usually less than or equal to 0.4, preferably less than or equal to 0.37, further preferably less than or equal to 0.35.

The value of z is greater than 0, preferably greater than or equal to 0.1, further preferably greater than or equal to 0.2, and is usually less than or equal to 0.5, preferably less than or equal to 0.45, further preferably less than or equal to 0.4.

The value of α is usually greater than or equal to 0, preferably greater than or equal to 0.001, further preferably greater than or equal to 0.002, and is usually less than or equal to 0.01, preferably less than or equal to 0.007, further preferably less than or equal to 0.005. Note that in the case where M' is two or more kinds of elements, α represents the

AMPEREX Ex. 1002
Page 591

sum of the compositions of the elements contained in *M'*.

[0041]

Within these ranges, a positive electrode active material can be produced at a low raw material cost without shortening the battery life of the non-aqueous secondary battery of the present invention 1.

[0042]

From the above, x, y, z, and α preferably satisfy $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.5$, and $0 \leq \alpha \leq 0.01$.

[0043]

In the composition formula of the positive electrode active material core, the atomic ratio of oxygen content is described as 2 for convenience, but there may be some non-stoichiometry. Furthermore, x in the composition formula is the preparation composition at the manufacturing stage of the lithium compound. Batteries on the market are usually aged after the batteries are assembled. Thus, the amount of Li in the positive electrode active material may be reduced due to charging and discharging. In that case, x may be measured as a value within the range of 0.45 or more and 2 or less when discharged to 3 V in composition analysis.

[0044]

(Element *M'*)

One or more kinds of elements *M'* other than Ni, Co, and *M* (*M* is Mn and/or Al) may be introduced into the positive electrode active material core as described above. As the element *M'*, B, Na, Mg, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sb, Te, Ba, Ta, Mo, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, N, F, S, Cl, Br, I, As, Ge, P, Pb, Sb, Si, and Sn can be given.

[0045]

These elements *M'* may be taken into the crystal structure of the positive electrode active material core, or may be distributed as a single element or a compound on a particle surface or at grain boundaries of the active material, for example, without being taken into the crystal structure of the positive electrode active material core.

[0046]

<"(2) A Zr-containing region containing all of Zr, Ni, Co, and *M* is present in a portion at

a depth of 0.1 to 100 nm from a surface of the active material.">

The positive electrode active material of the present invention 1 has a region (Zr-containing region) containing all of Zr, Ni, Co, and *M* (*M* is Mn and/or Al) in a portion at a depth of 0.1 to 100 nm from the surface of the positive electrode active material.

[0047]

In the present invention, having a Zr-containing region in a portion at the above depth is defined as the presence of a portion where Zr, Ni, Co, and *M* can be detected at the same time in the portion at the depth of 0.1 to 100 nm from the surface of the positive electrode active material. For example, in FIG. 1 showing the results of elemental analysis of Example 1-1 described later, all the peaks of Zr, Ni, Co, and Mn can be observed in a portion at the depth of 5 nm from the surface of the positive electrode active material; thus, the positive electrode active material in FIG. 1 can be regarded as having a Zr-containing region in the portion at the depth of 5 nm from the surface of the positive electrode active material.

[0048]

Note that "the peaks can be observed" in the Zr-containing region means that there are peaks in each of which the molar ratio of the amount of an element to the total amount of all elements is 1.5 % or more. For example, an extremely small peak with a molar ratio of 1.0 % is not regarded as a peak in determining whether the region corresponds to the Zr-containing region.

[0049]

In the case where Zr, Ni, Co, and *M* are all present only in a state where a plurality of depths are freely selected in a region included at the depth of 0.1 to 100 nm from the surface of the positive electrode active material and Zr, Ni, Co, and *M* detected at each of the freely selected depths are combined, it is not said that the Zr-containing region in the present invention is present. For example, in the case where a Zr peak is observed only at a depth of 5 nm from the surface of the positive electrode active material, and Ni, Co, and Mn peaks are observed only at a depth of 10 nm from the surface of the positive electrode active material, it can be said that no Zr-containing region is present.

[0050]

In the present invention 1, the use of the positive electrode active material having

AMPEREX Ex. 1002
Page 593

the Zr-containing region enables extremely efficient suppression of an increase in positive electrode resistance after cyclic charging and discharging in the non-aqueous secondary battery of the present invention 1. For this reason, the following mechanism is assumed.

[0051]

As one of deterioration modes of a positive electrode active material in a battery, a change in the crystal structure due to the diffusion of Ni and Co, which are contained in the positive electrode active material, in the crystal structure of the positive electrode active material is known, and it has been found that the change in the crystal structure is likely to occur particularly near the surface of the positive electrode active material. Since this crystal structure change induces an increase in the positive electrode resistance in a battery, it is a major issue in improving battery characteristics. It is considered that, in the present invention 1, since the formation of the Zr-containing region containing all of Zr, Ni, Co, and *M* near the surface of the positive electrode active material inhibits the diffusion of Ni and Co in the crystal structure, the change in the crystal structure of the positive electrode active material can be inhibited, and consequently, an increase in the positive electrode resistance after cyclic charging and discharging is suppressed.

[0052]

When the Zr-containing region is formed near the surface of the positive electrode active material, the adverse effect on the capacity of the non-aqueous secondary battery using the positive electrode active material is smaller than that in the case where Zr is added to the entire positive electrode active material. The adverse effect on the battery capacity can be also smaller than that in the case where a similar region is formed using another element such as Al. Although the detailed reason why such an effect is obtained is unclear, the following mechanisms are presumed to be the reason.

[0053]

That is, since the ionic radius of Zr ions is very close to that of Li ions, Zr ions can enter the crystalline site occupied by Li ions in the positive electrode active material without requiring much energy, thus, a region containing all of Zr, Ni, Co, and *M* is formed stably. As a result, the distortion of the crystal structure in this region becomes small and the characteristics related to the desorption and insertion of Li ions are not greatly impaired, so that a decrease in battery capacity due to cyclic charging and discharging can be small.

[0054]

There may be only one Zr-containing region or a plurality of regions in the portion at a depth of 0.1 to 100 nm from the surface of the positive electrode active material. Note that the case where there are a plurality of regions is the case where, for example, all of Zr, Ni, Co, and *M* are contained in a portion at a depth of 5 to 10 nm, at least one of them is not contained in a portion at a depth of 10 to 15 nm, and all of them are contained in a portion at a depth of 15 to 20 nm.

[0055]

The depth from the surface of the positive electrode active material where the Zr-containing region is formed is 0.1 to 100 nm as described above, preferably 0.2 to 70 nm, and further preferably 0.3 to 60 nm. When the depth at which the Zr-containing region is formed is shallow, the effect of inhibiting the crystal structure change of the positive electrode active material becomes small, and a deep depth leads to a significant decrease in battery capacity.

[0056]

The depth at which the Zr-containing region is present can be measured, for example, by the following method. That is, a section is obtained using a focused ion beam (FIB) from the positive electrode produced by applying a slurry containing the positive electrode active material to a current collector. The section is observed with a transmission electron microscope (TEM). The elemental composition of the observed positive electrode active material is analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) at regular intervals, from the surface portion toward the inside portion. At this time, a point where at least one kind of element constituting the positive electrode active material core is first detected near the surface of the positive electrode active material is measured as the surface of the positive electrode active material, and the distance from the point is defined as a depth. The Zr-containing region is a region where the molar ratio of the amount of each of the elements Zr, Ni, Co, and *M* to the total amount of all elements is 1.5 % or more, as described above.

[0057]

<"(3) In the Zr-containing region, a molar ratio of Zr to (Zr+Ni+Co+*M*) is 1.5 to 30 %.">

In the positive electrode active material of the present invention 1, the molar ratio

of Zr to the sum of four (five when *M* is Mn and Al) elements of (Zr+Ni+Co+*M*) in the Zr-containing region is 1.5 to 30 %. The molar ratio is preferably 1.6 to 30 %, further preferably 1.8 to 20 %, still further preferably 2 to 15 %. When the molar ratio of Zr is small (although the region with a molar ratio less than 1.5 % is not called the Zr-containing region), the effect of inhibiting the crystal structure change of the positive electrode active material becomes small. In addition, when the molar ratio of Zr is large, cyclic charging and discharging leads to a significant decrease in battery capacity, and moreover, the Zr-containing region causes high positive electrode resistance.

[0058]

The molar ratio of Zr to (Zr+Ni+Co+*M*) is preferably lower in a portion furthest from the surface and deeper than the portion where the Zr-containing region is present. The molar ratio is usually 1.2 % or lower, preferably 1 % or lower, particularly preferably 0.8 % or lower. When the molar ratio of Zr in the deep portion is higher than the range, the battery capacity may be decreased.

[0059]

The molar ratio of Zr in the Zr-containing region can be determined as the average of the molar ratios of Zr to (Zr+Ni+Co+*M*) at measurement points in the Zr-containing region (which exists over a certain depth range) measured by the above method.

[0060]

The positive electrode active material of the present invention 1 satisfies the above-described conditions (1) to (3). The positive electrode active material preferably has at least one of the characteristics described below.

[0061]

(Volume-based average particle diameter)

The volume-based average particle diameter of the positive electrode active material of the present invention 1 is the volume-based average particle diameter (median diameter) obtained by a laser diffraction and scattering method, and is usually 1 μm or greater, preferably 3 μm or greater, further preferably 5 μm or greater, and usually 100 μm or less, preferably 50 μm or less, further preferably 40 μm or less, still further preferably 30 μm or less.

[0062]

AMPEREX Ex. 1002
Page 596

When the volume-based average particle diameter falls below the above range, it may be difficult to control the liquidity of the slurry to be applied to the positive electrode current collector in manufacturing the positive electrode. When the volume-based average particle diameter exceeds the above range, the positive electrode resistance in the battery may increase.

[0063]

The volume-based average particle diameter is measured as follows. The positive electrode active material is dispersed into a 0.2 mass% aqueous solution (about 10 mL) of polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate, which is a surfactant. The obtained dispersion is measured with a laser diffraction and scattering particle size analyzer (e.g., LA-700 manufactured by HORIBA, Ltd.). The median diameter obtained by this measurement is defined as the volume-based average particle diameter of the positive electrode active material of the present invention 1.

[0064]

(BET specific surface area)

The BET specific surface area of the positive electrode active material of the present invention 1 is the specific surface area measured by a BET method, and is usually 0.01 $m^2 \cdot g^{-1}$ or more, preferably 0.05 $m^2 \cdot g^{-1}$ or more, further preferably 0.1 $m^2 \cdot g^{-1}$ or more, and usually 10 $m^2 \cdot g^{-1}$ or less, preferably 5 $m^2 \cdot g^{-1}$ or less, further preferably 3 $m^2 \cdot g^{-1}$ or less.

[0065]

When the BET specific surface area falls below this range, the acceptability of lithium during charging in the case where the positive electrode active material is used as a positive electrode material might be poor, which might decrease the battery stability. By contrast, when the BET specific surface area exceeds this range, the reactivity with the non-aqueous electrolyte solution may increase in the case where the positive electrode active material is used as a positive electrode material. In that case, gas generation is increased and a preferable non-aqueous secondary battery cannot be obtained in some cases.

[0066]

The specific surface area is measured by a BET method using a surface area

AMPEREX Ex. 1002
Page 597

meter (e.g., a fully automatic surface area measurement device manufactured by Okura Riken K.K.). Specifically, after pre-drying is performed on a sample at 350 °C for 15 minutes under nitrogen flow, the specific surface area is measured by a nitrogen adsorption single-point BET method by a gas flow method using a mixed gas of nitrogen and helium accurately adjusted such that the relative pressure of nitrogen to the atmospheric pressure becomes 0.3.

[0067]

(Tap density)

The tap density of the positive electrode active material of the present invention 1 is usually 0.1 $g \cdot cm^{-3}$ or higher, preferably 0.5 $g \cdot cm^{-3}$ or higher, further preferably 0.7 $g \cdot cm^{-3}$ or higher, particularly preferably 1 $g \cdot cm^{-3}$ or higher, and preferably 5 $g \cdot cm^{-3}$ or lower, further preferably 4 $g \cdot cm^{-3}$ or lower, particularly preferably 3.5 $g \cdot cm^{-3}$ or lower.

[0068]

When the tap density falls below the above range, the packing density is unlikely to increase in the case where the positive electrode active material is used for a positive electrode, and a high-capacity non-aqueous secondary battery cannot be obtained in some cases. When the tap density exceeds the range, voids between particles in the electrode are reduced and the conductivity between the particles is not ensured, and preferable battery characteristics cannot be obtained, in some cases.

[0069]

The tap density is measured as follows. The sample is made to pass through a sieve with an aperture width of 300 μm and drop into a 20 cm^3 tapping cell so that the cell is filled with the sample up to its top end surface. Then, tapping with a stroke length of 10 mm is performed 1000 times with a powder density measurement device (e.g., a tap denser manufactured by SEISHIN ENTERPRISE Co., Ltd.), and the tap density is calculated from the volume of the sample and the mass of the sample at that time.

[0070]

[Method for manufacturing positive electrode active material of present invention 1]

Although an example of a method for manufacturing the positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery of the present invention 1 will be described below, the positive electrode active material may be manufactured by any manufacturing

AMPEREX Ex. 1002
Page 598

method as long as a positive electrode active material is obtained without departing from the gist of the present invention 1.

[0071]

The positive electrode active material of the present invention 1 can be manufactured through two processing steps. That is, a step of mixing the positive electrode active material core and a Zr-containing surface treatment material in a dispersion medium under appropriate conditions to form a bond between the Zr-containing surface treatment material and the surface of the positive electrode active material core; and

a step of performing heat treatment under the specific temperature conditions to make Zr bonded to the surface of the positive electrode active material core to penetrate near the surface of the positive electrode active material core. Each step will be described below.

[0072]

<Step of mixing positive electrode active material core and Zr-containing surface treatment material in dispersion medium under appropriate conditions to form bond between Zr-containing surface treatment material and surface of positive electrode active material core>

The positive electrode active material core is not particularly limited as long as it is the above-described lithium compound that can serve as a positive electrode active material core. Such a lithium compound can be obtained by the manufacturing methods disclosed in, for example, Japanese Published Patent Application No. 2010-92848 and Japanese Published Patent Application No. 2001-196063.

[0073]

The Zr surface treatment material is not particularly limited as long as it is a compound containing Zr. The material is preferably a compound that is activated under specific conditions such as the addition of a catalyst or a reaction initiator and stimulation by light or heat, in order to efficiently form the bond with the surface of the positive electrode active material core. As such a compound, specifically, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(OCH(CH_3)_2)_4$, $Zr(OC_4H_{10})_4$, and $ZrCl_4$ can be given.

[0074]

The mixed amount of the Zr-containing surface treatment material with respect to 100 parts by mass of the positive electrode active material core is usually 0.01 parts by

AMPEREX Ex. 1002
Page 599

mass or more, preferably 0.05 parts by mass or more, further preferably 0.07 parts by mass or more, and usually 3 parts by mass or less, preferably 2 parts by mass or less, further preferably 1.5 parts by mass or less. The mixed amount is preferably within the above range, in which case an effect of suppressing an increase in the positive electrode resistance after cyclic charging and discharging due to the surface treatment can be obtained without a decrease in battery capacity.

[0075]

The dispersion medium used for mixing the positive electrode active material core and the Zr-containing surface treatment material is not particularly limited as long as it has an affinity for the positive electrode active material core and is capable of dissolving the Zr-containing surface treatment material. Specific examples of such a dispersion medium include water, methanol, ethanol, propanol, isopropanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, and acetone.

[0076]

The mixed amount of the dispersion medium with respect to 100 parts by mass of the positive electrode active material core is usually 20 parts by mass or more, preferably 30 parts by mass or more, further preferably 40 parts by mass or more, and usually 200 parts by mass or less, preferably 180 parts by mass or less, further preferably 150 parts by mass or less. The mixed amount is preferably within the above range, in which case the bond can be formed uniformly between the Zr-containing surface treatment material and the surface of the positive electrode active material core without an increase in the manufacturing cost.

[0077]

The dispersion medium preferably contains a catalyst that activates the Zr-containing surface treatment material, and particularly preferably contains water in terms of its high activation capability. The addition amount of the catalyst with respect to 100 parts by mass of the positive electrode active material core is preferably 0.1 to 20 parts by mass, further preferably 0.3 to 10 parts by mass, particularly preferably 0.5 to 5 parts by mass. When the addition amount of the catalyst is small, the formation of the bond between the surface of the positive electrode active material core and the Zr-containing surface treatment material does not proceed sufficiently. When the addition amount of

AMPEREX Ex. 1002
Page 600

the catalyst is too large, the Zr-containing surface treatment material might cause the self-association. Note that in the case where the dispersion medium is water, water functions as both the dispersion medium and the catalyst.

[0078]

In the mixing process of the positive electrode active material core and the Zr-containing surface treatment material, heating is preferably performed to activate the Zr-containing surface treatment material sufficiently and to promote the formation of the bond between the surface of the positive electrode active material core and the Zr-containing surface treatment material. The temperature at that time is preferably 30 to 100 °C, particularly preferably 40 to 80 °C in terms of processing efficiency.

[0079]

The mixing time of the positive electrode active material core and the Zr-containing surface treatment material is preferably 5 minutes to 3 hours, further preferably 20 minutes to 2 hours, particularly preferably 30 to 90 minutes. When the mixing time is too short, the formation of the bond between the surface of the positive electrode active material core and the Zr-containing surface treatment material might not proceed sufficiently. By contrast, when the mixing time is too long, Li is liberated from the positive electrode active material core, which might deteriorate the positive electrode active material core.

[0080]

<Step of performing heat treatment under specific temperature conditions to make Zr bonded to surface of positive electrode active material core to penetrate near surface of positive electrode active material core>

After the positive electrode active material core and the Zr-containing surface treatment material are mixed, heat treatment is performed under the specific temperature conditions to make Zr to penetrate from the surface of the positive electrode active material core so that the Zr-containing region is formed. The temperature at that time is preferably higher than 100 °C and lower than 500 °C, particularly preferably higher than or equal to 110 °C and lower than 450 °C. When the temperature is too low, the percentage of Zr content in the portion to be the Zr-containing region might become insufficient. By contrast, when the temperature is too high, Zr excessively penetrates

into the positive electrode active material core and the battery capacity might decrease.

[0081]

The penetration of Zr into the positive electrode active material is accelerated especially when the temperature is higher than or equal to 600 °C, and the amount of Zr near the surface becomes insufficient. As a result, a positive electrode active material satisfying the gist of the present invention cannot be obtained.

[0082]

The heat treatment time is preferably 30 minutes to 10 hours, further preferably 45 minutes to 8 hours, particularly preferably 1 to 7 hours. When the heat treatment time is too short, the percentage of Zr content in the portion to be the Zr-containing region might become insufficient, and when the heat treatment time is too long, the manufacturing cost might become too high.

[0083]

Note that the heat treatment may be performed under reduced pressure conditions, or preliminary treatment may be performed under reduced pressure conditions and then the main treatment may be performed at higher temperatures.

[0084]

In this step, it is particularly preferable to perform preliminarily heating under reduced pressure, usually at 105 °C or higher and 150 °C or lower, preferably at 110 °C or higher and 140 °C or lower. The preliminary heating time under reduced pressure is usually 1 to 10 hours, preferably 2 to 9 hours. The atmosphere in the furnace during the heat treatment may be the air, or the oxygen partial pressure may be made higher than that of the air.

[0085]

[Positive electrode for non-aqueous secondary battery of present invention 1]

The positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery of the present invention 1 can be used to manufacture a positive electrode for a non-aqueous secondary battery (hereinafter, also simply referred to as the "positive electrode of the present invention 1"). The positive electrode of the present invention 1 includes a positive electrode current collector and a positive electrode active material layer including the positive electrode active material of the present invention 1 formed over the positive

AMPEREX Ex. 1002
Page 602

electrode current collector.

[0086]

The positive electrode active material layer is usually formed by mixing the positive electrode active material (which is the positive electrode active material of the present invention 1), a binder, and a conductive material and a thickener or the like, which are used as necessary, by a dry method to form a sheet, and bonding the sheet to the positive electrode current collector by pressure. Alternatively, the positive electrode active material layer is formed by dissolving or dispersing these materials in a liquid medium to form a slurry, and applying the slurry to the positive electrode current collector and drying the slurry.

[0087]

The positive electrode current collector is usually formed using a metal material such as aluminum, stainless steel, nickel plating, titanium, or tantalum, or a carbon material such as carbon cloth or carbon paper. As the form of the positive electrode current collector, in the case of a metal material, metal foil, a metal cylinder, a metal coil, a metal plate, a metal thin film, an expanded metal, a punched metal, a foam metal, and the like can be given, and in the case of a carbon material, a carbon plate, a carbon thin film, a carbon cylinder, and the like can be given. Note that the thin film may be formed into a mesh shape as appropriate.

[0088]

In the case where a thin film is used as the positive electrode current collector, the thickness can be any value, but is usually suitable within a range of 1 μm or more and 100 μm or less. The thickness smaller than the above range cannot satisfy the required strength as a current collector in some cases; by contrast, the thickness larger than the above range might reduce handleability.

[0089]

As the binder used for forming the positive electrode active material layer, those conventionally used for forming the positive electrode active material layer can be used without any limitation. In the case of forming the active material layer by a coating method, the binder is any material that is stable to the liquid medium used in the manufacture of the positive electrode.

[0090]

Specific examples include resin polymers such as polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, polymethyl methacrylate, aromatic polyamide, cellulose, and nitrocellulose;

rubber polymers such as SBR (styrene-butadiene rubber), NBR (acrylonitrile-butadiene rubber), fluorine rubber, isoprene rubber, butadiene rubber, and ethylene-propylene rubber;

thermoplastic elastomeric polymers such as a styrene-butadiene-styrene block copolymer and its hydrogen additive, EPDM (ethylene-propylene-diene ternary copolymer), a styrene-ethylene-butadiene-ethylene copolymer, and a styrene-isoprene-styrene block copolymer and its hydrogen additive;

soft resin polymers such as syndiotactic-1,2-polybutadiene, polyvinyl acetate, an ethylene-vinyl acetate copolymer, and a propylene-α-olefin copolymer;

fluorine polymers such as polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, fluorinated polyvinylidene fluoride, and a polytetrafluoroethylene-ethylene copolymer; and

polymer compositions having ionic conductivity of alkali metal ions (especially lithium ions).

[0091]

Note that one kind of these substances may be used alone or two or more kinds may be used together in any combination and ratio.

[0092]

The percentage of the binder in the positive electrode active material layer is usually 0.1 mass% or more and 80 mass% or less. When the percentage of the binder is low, the positive electrode active material cannot be sufficiently held and the mechanical strength of the positive electrode is insufficient, which might deteriorate battery performance such as cycle characteristics. By contrast, a high percentage might lead to a decrease in battery capacity and conductivity.

[0093]

The positive electrode active material layer usually contains a conductive material to increase the conductivity. There is no particular limitation on the type of the material. Specific examples of the conductive material include metal materials such as

AMPEREX Ex. 1002
Page 604

copper and nickel, graphite such as natural graphite and artificial graphite, carbon black such as acetylene black, and carbon materials such as amorphous carbon including needle coke and the like.

[0094]

Note that one kind of these substances may be used alone or two or more kinds may be used together in any combination and ratio. The percentage of the conductive material in the positive electrode active material layer is usually 0.01 mass% or more and 50 mass% or less. A low percentage of the conductive material may lead to insufficient conductivity. Meanwhile, a high percentage may lead to a decrease in battery capacity.

[0095]

<Thickener>

In the case where an aqueous solvent is used for the slurry used to form the positive electrode active material layer, it is preferable to use a thickener and latex such as styrene-butadiene rubber (SBR) to form a slurry. Thickeners are usually used to adjust the viscosity of slurries. Specific examples of the thickener include carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, hydroxymethyl cellulose, ethyl cellulose, polyvinyl alcohol, oxidized starch, starch phosphate, casein, and salts thereof. One kind of these may be used alone or two or more kinds may be used together in any combination and ratio.

[0096]

In the case where the thickener is further added, the thickener is added such that the percentage of the thickener in the positive electrode active material layer is within a range of, usually 0.1 mass% or more, preferably 0.5 mass% or more, further preferably 0.6 mass% or more, and usually 5 mass% or less, preferably 3 mass% or less, and further preferably 2 mass% or less. Within the above range, favorable coating properties can be obtained and a decrease in battery capacity and an increase in resistance can be suppressed.

[0097]

There is no particular limitation on the type of a liquid medium used in forming the slurry, as long as it is a solvent capable of dissolving or dispersing the positive electrode active material of the present invention 1, which is a positive electrode forming

AMPEREX Ex. 1002
Page 605

material, the binder, and the conductive material and the thickener, which are used as necessary. Either an aqueous solvent or an organic solvent may be used as the liquid medium.

[0098]

Examples of the aqueous solvent include water and alcohol.

Examples of the organic solvent include *N*-methylpyrrolidone (NMP), dimethylformamide, dimethylacetamide, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, methyl acetate, methyl acrylate, diethyltriamine, *N*,*N*-dimethylaminopropylamine, ethylene oxide, tetrahydrofuran (THF), toluene, acetone, dimethyl ether, dimethylacetamide, hexamethylphospharamide, dimethyl sulfoxide, benzene, xylene, quinoline, pyridine, methylnaphthalene, and hexane.

[0099]

The content percentage of the positive electrode active material of the present invention 1 in the positive electrode active material layer is usually 10 mass% or more and 99.9 mass% or less. When the percentage of the active material in the positive electrode active material layer is too high, the strength of the positive electrode tends to be insufficient, and when the percentage is too low, the capacity may be insufficient.

[0100]

The thickness of the positive electrode active material layer is usually about 10 to 200 μm.

The electrode density of the positive electrode after pressing is usually higher than or equal to 2.2 g/cm^3 and lower than or equal to 4.2 g/cm^3.

[0101]

Note that the positive electrode active material layer obtained by application and drying is preferably compacted by roller pressing or the like in order to increase the packing density of the positive electrode active material of the present invention 1. Note that the temperature at the time of roller pressing may be room temperature, or heat may be applied as long as the temperature is lower than or equal to the thermal decomposition temperature of the binder.

[0102]

In this manner, the positive electrode for a non-aqueous secondary battery of the

AMPEREX Ex. 1002
Page 606

present invention 1 can be prepared.

[0103]

[Non-aqueous secondary battery]

<Battery structure>

With the use of the above-described positive electrode for the non-aqueous secondary battery of the present invention 1, an increase in positive electrode resistance is suppressed even after cyclic charging and discharging, and the non-aqueous secondary battery with a small decrease in battery capacity can be manufactured. Here, the non-aqueous secondary battery obtained using the positive electrode of the present invention 1 (the non-aqueous secondary battery of the present invention 1) generally includes a negative electrode and a positive electrode capable of occluding and releasing lithium ions, and a non-aqueous electrolyte solution.

[0104]

Among them, the positive electrode is as described above. The structures of the negative electrode, a separator and an exterior case normally included in the non-aqueous secondary battery, and an electrode group are similar to the structures of the corresponding components of a non-aqueous secondary battery of the present invention 2, which will be described later. Hereinafter, the non-aqueous electrolyte solution will be described.

[0105]

<Non-aqueous electrolyte solution>

As the non-aqueous electrolyte solution in the non-aqueous secondary battery of the present invention 1, a non-aqueous electrolyte solution conventionally used in a non-aqueous secondary battery can be used without particular limitation. The non-aqueous electrolyte solution generally contains a known electrolyte, organic solvent, and additive.

[0106]

(Electrolyte)

As the electrolyte, a lithium salt is typically used. Examples of the lithium salt include $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAlF_4$, $LiSbF_6$, $LiTaF_6$, $LiWF_7$, lithium tungstates, lithium carboxylates, lithium sulfonates, lithium imide salts, lithium methide salts, lithium oxalatoborate salts, lithium oxalatophosphate salts, and fluorine-containing organic lithium salts. These lithium salts may be used alone, or two or more kinds of them may

AMPEREX Ex. 1002
Page 607

be used in combination.

[0107]

(Organic solvent)

Examples of the organic solvent include a cyclic carbonate, a chain carbonate, cyclic and chain carboxylate ester, an ether compound, and a sulfone-based compound each of which does not contain a fluorine atom. These organic solvents may be used alone, or two or more kinds of them may be used in combination.

[0108]

(Additive)

Examples of the additive include a cyclic carbonate containing a fluorine atom, a cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond, cyclic sulfonate ester, a compound having an isocyanate group, and a compound having a cyano group. These additives may be used alone, or two or more kinds of them may be used in combination.

[0109]

In addition, various specific additives described in the non-aqueous electrolyte solution in the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 described later and additives other than the specific additives can also be used.

[0110]

As described above, the non-aqueous secondary battery of the present invention 1 includes the positive electrode for the non-aqueous secondary battery of the present invention 1 that is obtained using the positive electrode active material for the non-aqueous secondary battery of the present invention 1. In the positive electrode active material, a positive electrode active material core has a specific composition and includes a Zr-containing region. With these structures, an increase in the positive electrode resistance is suppressed and a decrease in the battery capacity is also suppressed even when the non-aqueous secondary battery of the present invention 1 is subjected to cyclic charging and discharging.

[0111]

Next, the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, which achieves the second object, will be described below.

[0112]

[Non-aqueous secondary battery of present invention 2]

AMPEREX Ex. 1002
Page 608

The non-aqueous secondary battery of the present invention 2 includes at least a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material, and a non-aqueous electrolyte solution. On the particle surface of the positive electrode active material, Zr and at least one group selected from the group consisting of a hydroxyl group, an aldehyde group, an alkoxy group, and a carboxyl group are present. The non-aqueous electrolyte solution contains at least one compound (hereinafter, also referred to as a "specific additive") selected from the group consisting of a cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond, an isocyanate compound or a condensate thereof, a fluorinated oxoacid salt, a nitrile compound, an aromatic compound, a phosphonate ester compound, a halogen-containing cyclic carbonate, and an oxalate salt.

[0113]

Although the reason why the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 is effective in achieving the second object has not been clarified, the following mechanism is presumed to be the reason. That is, a Zr-containing layer on the surface of the positive electrode active material probably reacts with the specific additive in the non-aqueous electrolyte solution prior to the positive electrode active material, as will be described later. The components of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 will be described below.

[0114]

[Positive electrode active material]

The positive electrode active material used in the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 has a feature of the presence of Zr on its particle surface. A Zr-containing layer that contains Zr is formed on the particle surface.

[0115]

The positive electrode active material contains, as a core particle, a lithium transition metal oxide having a structure capable of desorbing and inserting Li ions. At least one kind selected from the group consisting of cobalt (Co), nickel (Ni), manganese (Mn), and iron (Fe) can be given as an example of the transition metal in the lithium transition metal oxide.

[0116]

Examples of the structure of the lithium transition metal oxide include a spinel

AMPEREX Ex. 1002
Page 609

structure, a layered structure, and an olivine structure. Among them, a lithium transition metal oxide that can have a structure shown in the following formula is preferable because the energy density of a non-aqueous secondary battery can be increased.

[0117]

$$Li_sM''_{1-t}A_tO_2 \quad (1)$$

(In the formula, M" represents at least two elements selected from the group consisting of lithium (Li), nickel (Ni), cobalt (Co), and manganese (Mn); A is an element other than Li, Ni, Co, and Mn; and A is selected from the following elements, for example, to improve the battery performance: B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sb, Te, Ba, Ta, Mo, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, N, F, S, Cl, Br, I, As, Ge, P, Pb, Sb, Si, and Sn).

[0118]

In the above formula, $0.8 \leq s \leq 1.3$ and $0 \leq t \leq 0.2$ are usually satisfied, and $0.9 \leq s \leq 1.2$ and $0 \leq t \leq 0.1$ are preferably satisfied in terms of the battery capacity. The composition formula of the lithium transition metal oxide is the composition of the lithium transition metal oxide at the manufacturing stage, and the amount of Li or the amount of oxygen in the positive electrode active material is sometimes reduced with the charging and discharging of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2.

[0119]

<Zr-containing layer>

The positive electrode active material used in the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 includes the Zr-containing layer, which contains Zr, on its particle surface. The Zr-containing layer is provided on at least part of the surface of the lithium transition metal oxide serving as the core particle of the positive electrode active material, and has an element or a composition ratio different from that of the lithium transition metal oxide serving as the core particle. The concentration of the constituent elements of the Zr-containing layer may vary from the surface toward the inside of the lithium transition metal oxide serving as the core particle, or the Zr-containing layer may be scattered on the surface of the lithium transition metal oxide serving as the core particle. Note that the Zr-containing layer may include nano-sized

AMPEREX Ex. 1002
Page 610

pores.

[0120]

A non-aqueous secondary battery can have better battery characteristics in the case where the Zr-containing layer is formed on the surface of the positive electrode active material than in the case where Zr is added to the entire positive electrode active material. The reason for this effect is unclear, but the following reason is presumed: the presence of the Zr-containing layer results in a high concentration of Zr ions near the surface of the lithium transition metal oxide; and the use of the positive electrode active material probably allows a non-aqueous secondary battery to have good battery characteristics owing to the Zr ions that are highly effective in suppressing the oxidation reaction between the positive electrode and the electrolyte solution.

[0121]

The thickness of the Zr-containing layer is usually 0.1 to 100 nm, preferably 0.2 to 70 nm, further preferably 0.3 to 60 nm. When the thickness of the Zr-containing layer is too small, the effect of suppressing a physical contact between the lithium transition metal oxide and the electrolyte solution might be reduced. When the thickness is too large, the movement of lithium ions is slowed down, which may lead to an increase in the positive electrode resistance.

[0122]

Note that in the present invention, the presence or absence of the Zr-containing layer can be determined by the following method, for example. That is, a positive electrode manufactured by application of a positive electrode active material to a current collector or a positive electrode that has been subjected to charging and discharging is analyzed as a sample by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). When a peak at around 182 eV attributed to Zr is observed from the surface of the positive electrode, the Zr-containing layer is present.

[0123]

The molar ratio of Zr in a portion where Zr is present, i.e., in the Zr-containing layer on the particle surface of the positive electrode active material, to the total transition metals in the portion is typically 1.5 to 30 %. When the molar ratio falls within this range, an increase in the positive electrode resistance can be suppressed because a change in the crystal structure of the positive electrode active material is suppressed, and the

AMPEREX Ex. 1002
Page 611

battery capacity does not decrease.

[0124]

<Surface functional group>

The positive electrode active material includes at least one group selected from the group consisting of a hydroxyl group, an aldehyde group, an alkoxy group, and a carboxyl group on its particle surface. Owing to such a predetermined surface functional group, the positive electrode active material is highly reactive with the electrolyte solution, and an increase in resistance or volume expansion of the non-aqueous secondary battery is unlikely to occur in this reaction. Such a surface functional group is present in the lithium transition metal oxide and/or Zr-containing layer near the surface of the positive electrode active material.

[0125]

Note that the presence of these surface functional groups can be confirmed by thermal desorption-GC/MS analysis. Specifically, a predetermined compound, which is generated by thermal desorption and derived from the surface functional groups, can be detected by the GC/MS analysis.

[0126]

The carbon number of the compound that is derived from the surface functional groups and can be confirmed by the thermal desorption-GC/MS analysis is usually 1 or more, preferably 3 or more, and usually 20 or less, preferably 10 or less. Within this range, the generation of excess gas due to the side reaction in the battery can be suppressed without a reduction in the reactivity with the non-aqueous electrolyte solution. Specific examples of the compound include 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-1-propanol, 1-phenyl-2-methyl-2-propanol, 3-phenyl-1-propanol, propanal, 2-methylpropanal, and 3-phenyl-2-methylpropanal.

[0127]

The positive electrode active material in the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 described above preferably has at least one of properties described below.

[0128]

(Volume-based average particle diameter)

The positive electrode active material may be a primary particle or a secondary

AMPEREX Ex. 1002
Page 612

particle composed of primary particles. The volume-based average particle diameter of the positive electrode active material is the volume-based average particle diameter (median diameter) obtained by a laser diffraction and scattering method, and is usually 1 μm or greater, preferably 3 μm or greater, further preferably 5 μm or greater, and usually 100 μm or less, preferably 50 μm or less, further preferably 40 μm or less, still further preferably 30 μm or less.

[0129]

When the volume-based average particle diameter falls below the above range, it may be difficult to control the liquidity of the slurry to be applied to the positive electrode current collector in manufacturing the positive electrode. When the volume-based average particle diameter exceeds the above range, the positive electrode resistance in the battery may increase.

[0130]

The volume-based average particle diameter is measured as follows. The positive electrode active material is dispersed into a 0.2 mass% aqueous solution (about 10 mL) of polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate, which is a surfactant, and the obtained sample is measured with a laser diffraction and scattering particle size analyzer (e.g., LA-920 manufactured by HORIBA, Ltd.). The median diameter obtained by this measurement is defined as the volume-based average particle diameter of the positive electrode active material.

[0131]

(BET specific surface area)

The BET specific surface area of the positive electrode active material is the specific surface area measured by a BET method, and is usually 0.01 $m^2 \cdot g^{-1}$ or more, preferably 0.05 $m^2 \cdot g^{-1}$ or more, further preferably 0.1 $m^2 \cdot g^{-1}$ or more, and usually 10 $m^2 \cdot g^{-1}$ or less, preferably 5 $m^2 \cdot g^{-1}$ or less, further preferably 3 $m^2 \cdot g^{-1}$ or less.

[0132]

When the BET specific surface area falls below this range, the acceptability of lithium during charging in the case where the positive electrode active material is used as a positive electrode material may be poor, which may degrade the battery performance. By contrast, when the BET specific surface area exceeds this range, the reactivity with

AMPEREX Ex. 1002
Page 613

the non-aqueous electrolyte solution may increase in the case where the positive electrode active material is used as a positive electrode material, resulting in an increase in gas generation and impossibility of obtaining a preferable non-aqueous secondary battery in some cases.

[0133]

The specific surface area is measured by a BET method using a surface area meter (e.g., a fully automatic surface area measurement device manufactured by Okura Riken K.K.). After pre-drying is performed on the sample at 150 °C for 15 minutes under nitrogen flow, the specific surface area is measured by a nitrogen adsorption single-point BET method by a gas flow method using a mixed gas of nitrogen and helium accurately adjusted such that the relative pressure of nitrogen to the atmospheric pressure becomes 0.3.

[0134]

(Tap density)

The tap density of the positive electrode active material is usually 0.5 $g \cdot cm^{-3}$ or higher, preferably 1.0 $g \cdot cm^{-3}$ or higher, further preferably 1.5 $g \cdot cm^{-3}$ or higher, particularly preferably 2 $g \cdot cm^{-3}$ or higher. When the tap density falls below the above range, the packing density is unlikely to increase in the case where the positive electrode active material is used for a positive electrode, and a high-capacity non-aqueous secondary battery cannot be obtained in some cases.

[0135]

The tap density is measured as follows. The sample is made to pass through a sieve with an aperture width of 150 μm and drop into a 20 cm^3 tapping cell so that the cell is filled with the sample up to its top end surface. Then, tapping with a stroke length of 10 mm is performed 1000 times with a powder density measurement device (e.g., a tap denser manufactured by SEISHIN ENTERPRISE Co., Ltd.), and the tap density is calculated from the volume of the sample and the mass of the sample at that time.

[0136]

<Method for manufacturing positive electrode active material including Zr-containing layer and surface functional group>

Next, an example of a method for manufacturing the positive electrode active

AMPEREX Ex. 1002
Page 614

material including the Zr-containing layer and the predetermined surface functional group, which is used in the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, will be described. Note that the positive electrode active material may be obtained by any manufacturing method unless the method departs from the gist of the present invention.

[0137]

The positive electrode active material can be manufactured through two processing steps. That is, the two processing steps are as follows:

a step of mixing a raw positive electrode active material, which serves as a core, and a Zr-containing surface treatment material in a dispersion medium under appropriate conditions to form a bond between the Zr-containing surface treatment material and the surface of the raw positive electrode active material (Step 1); and

a step of removing the dispersion medium by heat treatment under the specific temperature conditions and strengthening the bond between the Zr-containing surface treatment material and the surface of the raw positive electrode active material (Step 2).

Each step will be described below.

[0138]

(Step 1)

The raw positive electrode active material is not particularly limited as long as it is a lithium transition metal oxide. The lithium transition metal oxide can be obtained by the manufacturing methods disclosed in, for example, Japanese Published Patent Application No. 2010-92848 and Japanese Published Patent Application No. 2001-196063.

[0139]

The Zr surface treatment material is not particularly limited as long as it is a compound containing Zr. The material is preferably a compound that is activated under specific conditions such as the addition of a catalyst or a reaction initiator and stimulation by light or heat, in order to efficiently form the bond with the surface of the raw positive electrode active material. Specific examples of such a compound include $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(OCH(CH_3)_2)_4$, $Zr(OC_4H_{10})_4$, and $ZrCl_4$.

[0140]

The mixed amount of the Zr-containing surface treatment material with respect to 100 parts by mass of the raw positive electrode active material is usually 0.01 parts by

mass or more, preferably 0.05 parts by mass or more, further preferably 0.07 parts by mass or more, and usually 3 parts by mass or less, preferably 2 parts by mass or less, further preferably 1.5 parts by mass or less. The mixed amount is preferably within the above range, in which case an effect of suppressing an increase in the positive electrode resistance due to the surface treatment can be obtained without a decrease in the battery capacity.

[0141]

The dispersion medium used for mixing the raw positive electrode active material and the Zr-containing surface treatment material is not particularly limited as long as it has an affinity for the raw positive electrode active material and is capable of dissolving the Zr-containing surface treatment material. Examples of such a dispersion medium include water, methanol, ethanol, propanol, isopropanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, and acetone.

[0142]

The mixed amount of the dispersion medium with respect to 100 parts by mass of the raw positive electrode active material is usually 20 parts by mass or more, preferably 30 parts by mass or more, further preferably 40 parts by mass or more, and usually 200 parts by mass or less, preferably 180 parts by mass or less, further preferably 150 parts by mass or less. The mixed amount is preferably within the above range, in which case the bond can be formed uniformly between the Zr-containing surface treatment material and the surface of the raw positive electrode active material without an increase in the manufacturing cost.

[0143]

The dispersion medium preferably contains a catalyst that activates the Zr-containing surface treatment material, and particularly preferably contains water in terms of its high activation capability. The addition amount of the catalyst with respect to 100 parts by mass of the raw positive electrode active material is preferably 0.1 to 20 parts by mass, further preferably 0.3 to 10 parts by mass, particularly preferably 0.5 to 5 parts by mass. When the content of the catalyst is low, the formation of the bond between the surface of the raw positive electrode active material and the Zr-containing surface treatment material does not proceed sufficiently. By contrast, when the content is too

AMPEREX Ex. 1002
Page 616

high, the Zr-containing surface treatment material might cause the self-association. Note that in the case where the dispersion medium is water, water functions as both the dispersion medium and the catalyst.

[0144]

In the mixing process of the raw positive electrode active material and the Zr-containing surface treatment material, heating is preferably performed to activate the Zr-containing surface treatment material sufficiently and to promote the formation of the bond between the surface of the raw positive electrode active material and the Zr-containing surface treatment material. The temperature at that time is preferably 30 to 100 °C, particularly preferably 40 to 80 °C in terms of processing efficiency.

[0145]

The mixing time of the raw positive electrode active material and the Zr-containing surface treatment material is preferably 5 minutes to 3 hours, further preferably 20 minutes to 2 hours, particularly preferably 30 to 90 minutes. When the mixing time is too short, the formation of the bond between the surface of the raw positive electrode active material and the Zr-containing surface treatment material might not proceed sufficiently. By contrast, when the mixing time is too long, Li is liberated from the raw positive electrode active material, which might deteriorate the positive electrode active material to be obtained.

[0146]

(Step 2)

After the raw positive electrode active material serving as the core and the Zr-containing surface treatment material are mixed, heat treatment is performed under the specific temperature conditions as Step 2 to remove the dispersion medium and to strengthen the bond between the Zr-containing surface treatment material and the surface of the raw positive electrode active material.

[0147]

The temperature of the heat treatment is preferably higher than 80 °C and lower than 500 °C, particularly preferably higher than or equal to 100 °C and lower than 400 °C. When the temperature is too low, the dispersion medium might not be removed sufficiently or the bond between the Zr-containing surface treatment material and the

AMPEREX Ex. 1002
Page 617

surface of the raw positive electrode active material might become insufficient. By contrast, when the temperature is too high, Zr penetrates into the raw positive electrode active material and the battery capacity might decrease.

[0148]

The heat treatment time is preferably 30 minutes to 10 hours, further preferably 45 minutes to 8 hours, particularly preferably 1 to 7 hours. When the heat treatment time is too short, the dispersion medium might remain or the bond might become insufficient as described above. By contrast, when the heat treatment is performed too long, the manufacturing cost might become too high.

[0149]

Note that the heat treatment may be performed under reduced pressure conditions, or preliminary treatment may be performed under reduced pressure conditions and then the main treatment may be performed at higher temperatures.

[0150]

In Step 2, it is particularly preferable to perform preliminarily heating under reduced pressure, usually at 105 °C or higher and 150 °C or lower, preferably at 110 °C or higher and 140 °C or lower. The preliminary heating time under reduced pressure is usually 1 to 10 hours, preferably 2 to 9 hours. The atmosphere in the furnace during the heat treatment may be the air, or the oxygen partial pressure may be made higher than that of the air.

[0151]

[Positive electrode for non-aqueous secondary battery]

In the positive electrode for the non-aqueous secondary battery that is used in the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, the positive electrode active material layer including the positive electrode active material described above and the binder is formed on a current collector. The structure of the positive electrode in the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 is similar to that of the positive electrode for the non-aqueous secondary battery in the non-aqueous secondary battery of the present invention 1 except that the above-described positive electrode active material including the Zr-containing layer and the surface functional group is used as the positive electrode active material in the positive electrode active material layer.

[0152]

[Non-aqueous electrolyte solution]

The non-aqueous electrolyte solution used in the manufacture of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 is not particularly limited as long as it contains at least one compound (specific additive) selected from the group consisting of a cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond, an isocyanate compound or a condensate thereof, a fluorinated oxoacid salt, a nitrile compound, an aromatic compound, a phosphonate ester compound, a halogen-containing cyclic carbonate, and an oxalate salt. This is combined with a known electrolyte, organic solvent, and other additives as necessary, which are generally used for a non-aqueous electrolyte solution, to obtain a non-aqueous electrolyte solution. The electrolyte and the organic solvent are similar to the electrolyte and the organic solvent included in the non-aqueous electrolyte solution in the non-aqueous secondary battery of the present invention 1 described above.

[0153]

The non-aqueous secondary battery of the present invention 2 includes the positive electrode active material including the Zr-containing layer and the surface functional group and the non-aqueous electrolyte solution including the specific additive described above. The non-aqueous secondary battery having such a structure has small increases in volume and resistivity even when stored at high temperatures and under high voltage conditions. The specific additives will be sequentially described below.

[0154]

<Cyclic carbonate having carbon-carbon unsaturated bond>

The cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond (hereinafter, sometimes referred to as an "unsaturated cyclic carbonate") is not particularly limited as long as it is a cyclic carbonate having a carbon-carbon double bond or a carbon-carbon triple bond, and any unsaturated carbonate can be used. Note that a cyclic carbonate having an aromatic ring is included in the category of the unsaturated cyclic carbonate.

[0155]

Examples of the unsaturated cyclic carbonate include vinylene carbonates, ethylene carbonates substituted by an aromatic ring or a substituent having a carbon-carbon double bond or a carbon-carbon triple bond, phenyl carbonates, vinyl carbonates, allyl carbonates, and catechol carbonates.

AMPEREX Ex. 1002
Page 619

[0156]

Examples of the vinylene carbonates include vinylene carbonate, methylvinylene carbonate, 4,5-dimethylvinylene carbonate, phenylvinylene carbonate, 4,5-diphenylvinylene carbonate, vinylvinylene carbonate, 4,5-divinylvinylene carbonate, allylvinylene carbonate, 4,5-diallylvinylene carbonate, 4-fluorovinylene carbonate, 4-fluoro-5-methylvinylene carbonate, 4-fluoro-5-phenylvinylene carbonate, 4-fluoro-5-vinylvinylene carbonate, and 4-allyl-5-fluorovinylene carbonate.

[0157]

Specific examples of the ethylene carbonates substituted by an aromatic ring or a substituent having a carbon-carbon double bond or a carbon-carbon triple bond include vinylethylene carbonate, 4,5-divinylethylene carbonate, 4-methyl-5-vinylethylene carbonate, 4-allyl-5-vinylethylene carbonate, ethynylethylene carbonate, 4,5-diethynylethylene carbonate, 4-methyl-5-ethynylethylene carbonate, 4-vinyl-5-ethynylethylene carbonate, 4-allyl-5-ethynylethylene carbonate, phenylethylene carbonate, 4,5-diphenylethylene carbonate, 4-phenyl-5-vinylethylene carbonate, 4-allyl-5-phenylethylene carbonate, allylethylene carbonate, 4,5-diallylethylene carbonate, and 4-methyl-5-allylethylene carbonate.

[0158]

Among them, preferable examples of the unsaturated cyclic carbonate include vinylene carbonate, methylvinylene carbonate, 4,5-dimethylvinylene carbonate, vinylvinylene carbonate, 4,5-vinylvinylene carbonate, allylvinylene carbonate, 4,5-diallylvinylene carbonate, vinylethylene carbonate, 4,5-divinylethylene carbonate, 4-methyl-5-vinylethylene carbonate, allylethylene carbonate, 4,5-diallylethylene carbonate, 4-methyl-5-allylethylene carbonate, 4-allyl-5-vinylethylene carbonate, ethynylethylene carbonate, 4,5-diethynylethylene carbonate, 4-methyl-5-ethynylethylene carbonate, and 4-vinyl-5-ethynylethylene carbonate.

[0159]

Among them, vinylene carbonate, vinylethylene carbonate, and ethynylethylene carbonate are further preferable because they form an especially stable interfacial protective film, and vinylene carbonate and vinylethylene carbonate are particularly preferable.

[0160]

AMPEREX Ex. 1002
Page 620

The molecular weight of the unsaturated cyclic carbonate is not particularly limited and is arbitrary as long as the effect of the present invention is not significantly impaired. The molecular weight is preferably 80 or more, further preferably 85 or more, and preferably 250 or less, further preferably 150 or less. Within this range, the solubility of the unsaturated cyclic carbonate with respect to the non-aqueous electrolyte solution is easily secured, and the effect of the present invention is likely to be fully exhibited.

[0161]

A method for manufacturing the unsaturated cyclic carbonate is not particularly limited, and any known method can be selected and used for the manufacture. It is also commercially available.

[0162]

One kind of the unsaturated cyclic carbonates may be used alone, or two or more kinds may be used in any combination and ratio. The compounding amount of the unsaturated cyclic carbonate is not particularly limited and is arbitrary as long as the effect of the present invention is not significantly impaired. The content of the unsaturated cyclic carbonate with respect to the total non-aqueous electrolyte solution (100 mass%) is preferably 0.001 mass% or more, further preferably 0.01 mass% or more, still further preferably 0.1 mass% or more, and preferably 10 mass% or less, further preferably 5 mass% or less, still further preferably 4 mass% or less, particularly preferably 3 mass% or less. Within this range, the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 can be fully obtained. Specifically, it is easy to avoid situations such as a reduction in high temperature storage characteristics of the battery, an increase in the amount of gas generation, and a decrease in the discharge capacity retention rate. Furthermore, when the content is within the above range, the non-aqueous secondary battery can also exhibit sufficient cycle characteristics.

[0163]

<Isocyanate compound or condensate thereof>

The kind of isocyanate compound is not particularly limited as long as the compound has an isocyanate group in its molecule. A compound having at least two isocyanate groups is preferred.

AMPEREX Ex. 1002
Page 621

[0164]

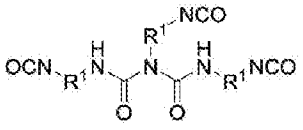
Specific examples of the isocyanate compound include monoisocyanate compounds such as methyl isocyanate, ethyl isocyanate, propyl isocyanate, isopropyl isocyanate, butyl isocyanate, *tert*-butyl isocyanate, pentyl isocyanate hexyl isocyanate, cyclohexyl isocyanate, vinyl isocyanate, allyl isocyanate, ethynyl isocyanate, propynyl isocyanate, phenyl isocyanate, and fluorophenyl isocyanate;

diisocyanate compounds such as monomethylene diisocyanate, dimethylene diisocyanate, trimethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, heptamethylene diisocyanate, octamethylene diisocyanate, nonamethylene diisocyanate, decamethylene diisocyanate, dodecamethylene diisocyanate, 1,3-diisocyanatopropane, 1,4-diisocyanato-2-butene, 1,4-diisocyanato-2-fluorobutane, 1,4-diisocyanato-2,3-difluorobutane, 1,5-diisocyanato-2-pentene, 1,5-diisocyanato-2-methylpentane, 1,6-diisocyanato-2-hexene, 1,6-diisocyanato-3-hexene, 1,6-diisocyanato-3-fluorohexane, 1,6-diisocyanato-3,4-difluorohexane, toluene diisocyanate, xylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, 1,2-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,2-diisocyanatocyclohexane, 1,3-diisocyanatocyclohexane, 1,4-diisocyanatocyclohexane, dicyclohexylmethane-1,1'-diisocyanate, dicyclohexylmethane-2,2'-diisocyanate, dicyclohexylmethane-3,3'-diisocyanate, dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate, bicyclo[2.2.1]heptane-2,5-diylbis(methyl isocyanate), bicyclo[2.2.1]heptane-2,6-diylbis(methyl isocyanate), isophorone diisocyanate, carbonyl diisocyanate, 1,4-diisocyanatobutane-1,4-dione, 1,5-diisocyanatopentane-1,5-dione, 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, and 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate; and

biuret, isocyanurate, an adduct, and a bifunctional-type modified polyisocyanate compound respectively shown in the basic structures of formulae (1) to (4) below (in the formulae, R^1 and R^2 are each a given hydrocarbon group).

[0165]

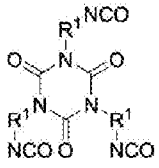
[Chemical Formula 1]



(1)

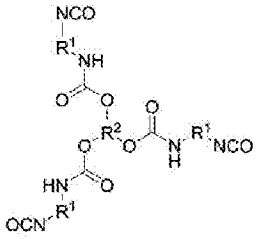
AMPEREX Ex. 1002
Page 622

[Chemical Formula 2]



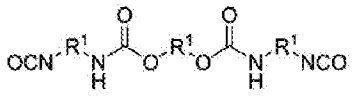
(2)

[Chemical Formula 3]



(3)

[Chemical Formula 4]



(4)

[0166]

Among them, the diisocyanate compounds such as monomethylene diisocyanate, dimethylene diisocyanate, trimethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, heptamethylene diisocyanate, octamethylene diisocyanate, nonamethylene diisocyanate, decamethylene diisocyanate, dodecamethylene diisocyanate, 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate, bicyclo[2.2.1]heptane-2,5-diylbis(methyl isocyanate), bicyclo[2.2.1]heptane-2,6-diylbis(methyl isocyanate), isophorone diisocyanate, 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, and 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, and biuret, isocyanurate, the adduct, and the bifunctional-type modified polyisocyanate compound shown by the basic structures of the formulae (1) to (4) are preferable in terms of improved storage characteristics, and hexamethylene diisocyanate, 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane,

dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate, bicyclo[2.2.1]heptane-2,5-diylbis(methyl isocyanate), bicyclo[2.2.1]heptane-2,6-diylbis(methyl isocyanate), 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, and 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate are further preferable.

[0167]

One kind of the isocyanate compounds or the condensates thereof may be used alone, or two or more kinds may be used in any combination and ratio. The content of the isocyanate compound or the condensate thereof in the non-aqueous electrolyte solution with respect to the total non-aqueous electrolyte solution (100 mass%) is usually 0.001 mass% or more, preferably 0.01 mass% or more, further preferably 0.1 mass% or more, still further preferably 0.3 mass% or more, and usually 10 mass% or less, preferably 5 mass% or less, further preferably 3 mass% or less.

[0168]

In the case where the above range is satisfied, the output characteristics, load characteristics, low-temperature characteristics, cycle characteristics, and the like of the battery, in addition to the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, are improved.

[0169]

<Fluorinated oxoacid salt>

In addition to the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, the use of a fluorinated oxoacid salt in the non-aqueous electrolyte solution is effective in forming a film on the negative electrode surface of the battery and achieving a longer lifetime of the battery.

[0170]

Examples of the fluorinated oxoacid salt include fluorine-substituted phosphates, fluorine-substituted carboxylates, fluorine-substituted sulfonates, and fluorine-substituted sulfates.

[0171]

The counter cation of the fluorinated oxoacid salt is not particularly limited, and examples thereof include lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, and ammonium represented by $NR^3R^4R^5R^6$ (in the formula, R^3 to R^6 each independently

AMPEREX Ex. 1002
Page 624

represent a hydrogen atom or an organic group having 1 to 12 carbon atoms).

[0172]

The organic group that is represented by R^3 to R^6 and has 1 to 12 carbon atoms in ammonium is not particularly limited, and examples thereof include an alkyl group that may be substituted by a halogen atom, a cycloalkyl group that may be substituted by a halogen atom or an alkyl group, an aryl group that may be substituted by a halogen atom or an alkyl group, and a nitrogen atom-containing heterocyclic group that may have a substituent. In particular, it is preferable that R^3 to R^6 be each independently a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, or a nitrogen atom-containing heterocyclic group.

[0173]

In terms of lithium electrodeposition resistance and oxidation resistance of the non-aqueous electrolyte solution, lithium is the most preferable among the above counter cations.

[0174]

Examples of the fluorine-substituted phosphates include monofluorophosphate and difluorophosphate. Specific examples thereof include lithium monofluorophosphate, sodium monofluorophosphate, potassium monofluorophosphate, lithium difluorophosphate, sodium difluorophosphate, and potassium difluorophosphate. Among them, lithium monofluorophosphate and lithium difluorophosphate are preferable, and lithium difluorophosphate is further preferable.

[0175]

Examples of the fluorine-substituted carboxylates include fluoroformate, monofluoroacetate, difluoroacetate, and trifluoroacetate. Specific examples thereof include lithium fluoroformate, lithium monofluoroacetate, lithium difluoroacetate, and lithium trifluoroacetate.

[0176]

Examples of the fluorine-substituted sulfonates include fluorosulfonate, trifluoromethanesulfonate, and pentafluoroethanesulfonate. Specific examples thereof include lithium fluorosulfonate, lithium trifluoromethanesulfonate, and lithium pentafluoroethanesulfonate.

[0177]

AMPEREX Ex. 1002
Page 625

Examples of the fluorine-substituted sulfates include trifluoromethyl sulfate and pentafluoroethyl sulfate. Specific examples thereof include lithium trifluoromethyl sulfate and lithium pentafluoroethyl sulfate.

[0178]

Among them, preferable examples of the fluorinated oxoacid salt include lithium fluorosulfonate, lithium trifluoromethanesulfonate, lithium monofluorophosphate, and lithium difluorophosphate because they form a stable interfacial protective film.

[0179]

One kind of the fluorinated oxoacid salts may be used alone, or two or more kinds may be used in any combination and ratio. The compounding amount of the fluorinated oxoacid salt in the 100 mass% non-aqueous electrolyte solution is preferably 0.001 mass% or more, further preferably 0.01 mass% or more, still further preferably 0.1 mass% or more, and preferably 10 mass% or less, further preferably 5 mass% or less, still further preferably 3 mass% or less. Within this range, the battery is likely to exhibit a sufficient effect of improving cycle characteristics in addition to the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2. In addition, it is easy to avoid situations such as a reduction in high temperature storage characteristics, an increase in the amount of gas generation, and a decrease in the discharge capacity retention rate.

[0180]

<Nitrile compound>

There is no particular limitation on the kind of the above nitrile compound as long as the compound has a nitrile group in a molecule. A compound having at least two nitrile groups is preferable.

[0181]

As specific examples of a nitrile compound,

compounds containing one nitrile group, such as acetonitrile, propionitrile, butyronitrile, isobutyronitrile, valeronitrile, isovaleronitrile, lauronitrile, 2-methylbutyronitrile, trimethylacetonitrile, hexanenitrile, cyclopentanecarbonitrile, cyclohexane carbonitrile, acrylonitrile, methacrylonitrile, crotononitrile, 3-methyl crotononitrile, 2-methyl-2-butene nitrile, 2-pentenenitrile, 2-methyl-2-pentenenitrile, 3-methyl-2-pentenenitrile, 2-hexenenitrile, fluoroacetonitrile, difluoroacetonitrile, trifluoroacetonitrile, 2-

fluoropropionitrile, 3-fluoropropionitrile, 2,2-difluoropropionitrile, 2,3-difluoropropionitrile, 3,3-difluoropropionitrile, 2,2,3-trifluoropropionitrile, 3,3,3-trifluoropropionitrile, 3,3'-oxydipropionitrile, 3,3'-thiodipropionitrile, 1,2,3-propanetricarbonitrile, 1,3,5-pentanetricarbonitrile, and pentafluoropropionitrile;

[0182]

compounds containing two nitrile groups, such as malononitrile, succinonitrile, glutaronitrile, adiponitrile, pimelonitrile, suberonitrile, azelanitrile, sebaconitrile, undecanedinitrile, dodecanedinitrile, methylmalononitrile, ethylmalononitrile, isopropylmalononitrile, *tert*-butylmalononitrile, methylsuccinonitrile, 2,2-dimethylsuccinonitrile, 2,3-dimethylsuccinonitrile, 2,3,3-trimethylsuccinonitrile, 2,2,3,3-tetramethylsuccinonitrile, 2,3-diethyl-2,3-dimethylsuccinonitrile, 2,2-diethyl-3,3-dimethylsuccinonitrile, bicyclohexyl-1,1-dicarbonitrile, bicyclohexyl-2,2-dicarbonitrile, bicyclohexyl-3,3-dicarbonitrile, 2,5-dimethyl-2,5-hexanedicarbonitrile, 2,3-diisobutyl-2,3-dimethylsuccinonitrile, 2,2-diisobutyl-3,3-dimethylsuccinonitrile, 2-methylglutaronitrile, 2,3-dimethylglutaronitrile, 2,4-dimethylglutaronitrile, 2,2,3,3-tetramethylglutaronitrile, 2,2,4,4-tetramethylglutaronitrile, 2,2,3,4-tetramethylglutaronitrile, 2,3,3,4-tetramethylglutaronitrile, maleonitrile, fumaronitrile, 1,4-dicyanopentane, 2,6-dicyanoheptane, 2,7-dicyanooctane, 2,8-dicyanononane, 1,6-dicyanodecane, 1,2-didianobenzene, 1,3-dicyanobenzene, 1,4-dicyanobenzene, 3,3'-(ethylenedioxy)dipropionitrile, 3,3'-(ethylenedithio)dipropionitrile, and 3,9-bis(2-cyanoethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane;

compounds containing three nitrile groups, such as cyclohexanetricarbonitrile, triscyanoethylamine, triscyanoethoxypropane, tricyanoethylene, pentanetricarbonitrile, propane tricarbonitrile, and heptanetricarbonitrile; and the like can be given.

[0183]

Among them, lauronitrile, crotononitrile, succinonitrile, glutaronitrile, adiponitrile, pimelonitrile, suberonitrile, azelanitrile, sebaconitrile, undecanedinitrile, dodecanedinitrile, fumaronitrile, and 3,9-bis(2-cyanoethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane are preferable in terms of improved storage characteristics.

[0184]

Compounds containing two nitrile groups, such as succinonitrile, glutaronitrile, adiponitrile, pimelonitrile, suberonitrile, azelanitrile, sebaconitrile, undecanedinitrile,

AMPEREX Ex. 1002
Page 627

dodecanedinitrile, fumaronitrile, and 3,9-bis(2-cyanoethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane are further preferable, and succinonitrile, glutaronitrile, adiponitrile, pimelonitrile, suberonitrile, azelanitrile, and sebaconitrile are still further preferable.

[0185]

One kind of the nitrile compounds may be used alone, or two or more kinds may be used in any combination and ratio. The content of the nitrile compound in a non-aqueous electrolyte solution with respect to the total non-aqueous electrolyte solution (100 mass%) is usually 0.001 mass% or more, preferably 0.01 mass% or more, further preferably 0.1 mass% or more, and still further preferably 0.3 mass% or more, and usually 10 mass% or less, preferably 5 mass% or less, further preferably 3 mass% or less. In the case where the above range is satisfied, the output characteristics, load characteristics, low temperature characteristics, cycle characteristics, and the like of the battery, in addition to the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, are improved.

[0186]

<Aromatic compound>

There is no particular limitation on the above aromatic compound as long as the compound has an aromatic group. As specific examples thereof, aromatic hydrocarbon such as biphenyl, alkylbiphenyl, terphenyl, partially hydrogenated terphenyl, cyclohexylbenzene, t-butylbenzene, t-amylbenzene, diphenyl ether, and dibenzofuran; and

aromatic carbonic ester such as methylphenyl carbonate, ethylphenyl carbonate, n-propylphenyl carbonate, i-propylphenyl carbonate, n-butylphenyl carbonate, i-butylphenyl carbonate, sec-butylphenyl carbonate, t-butylphenyl carbonate, n-pentylphenyl carbonate, t-amylphenyl carbonate, (1,1-dimethylbutyl) phenyl carbonate, and diphenyl carbonate can be given.

[0187]

Among them, preferred aromatic compounds are t-butylbenzene, t-amylbenzene, methylphenyl carbonate, ethylphenyl carbonate, n-propylphenyl carbonate, n-butylphenyl carbonate, and diphenyl carbonate. This is because when they are used, a

AMPEREX Ex. 1002
Page 628

side reaction in the positive electrode can be suppressed owing to the absence of active benzyl hydrogen.

[0188]

One kind of the aromatic compounds may be used alone, or two or more kinds may be used in any combination and ratio. The content of the aromatic compound in a non-aqueous electrolyte solution with respect to the total non-aqueous electrolyte solution (100 mass%) is usually 0.001 mass% or more, preferably 0.01 mass% or more, further preferably 0.1 mass% or more, and still further preferably 0.3 mass% or more, and usually 10 mass% or less, preferably 5 mass% or less, further preferably 3 mass% or less.

[0189]

In the case where the above range is satisfied, the output characteristics, load characteristics, low temperature characteristics, cycle characteristics of the battery, and the like, in addition to the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, are improved.

[0190]

<Phosphonate ester compound>

Although there is no particular limitation on the above phosphonate ester compound, specifically,

trimethyl phosphonoformate,
methyl diethyl phosphonoformate,
methyl dipropyl phosphonoformate,
methyl dibutyl phosphonoformate,
triethyl phosphonoformate,
ethyl dimethyl phosphonoformate,
ethyl dipropyl phosphonoformate,
ethyl dibutyl phosphonoformate,
tripropyl phosphonoformate,
propyl dimethyl phosphonoformate,
propyl diethyl phosphonoformate,
propyl dibutyl phosphonoformate,
tributyl phosphonoformate,

butyl dimethyl phosphonoformate,
butyl diethyl phosphonoformate,
butyl dipropyl phosphonoformate,
methyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoformate,
ethyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoformate,
propyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoformate,
butyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoformate, and the like,
trimethyl phosphonoacetate,
methyl diethyl phosphonoacetate,
methyl dipropyl phosphonoacetate,
methyl dibutyl phosphonoacetate,
triethyl phosphonoacetate,
ethyl dimethyl phosphonoacetate,
ethyl dipropyl phosphonoacetate,
ethyl dibutyl phosphonoacetate,
tripropyl phosphonoacetate,
propyl dimethyl phosphonoacetate,
propyl diethyl phosphonoacetate,
propyl dibutyl phosphonoacetate,
tributyl phosphonoacetate,
butyl dimethyl phosphonoacetate,
butyl diethyl phosphonoacetate,
butyl dipropyl phosphonoacetate,
methyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoacetate,
ethyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoacetate,
propyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoacetate,
butyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoacetate,
trimethyl-3-phosphonopropionate,
methyl diethyl-3-phosphonopropionate,
methyl dipropyl-3-phosphonopropionate,
methyl dibutyl-3-phosphonopropionate,
triethyl-3-phosphonopropionate,

AMPEREX Ex. 1002
Page 630

ethyl dimethyl-3-phosphonopropionate,
ethyl dipropyl-3-phosphonopropionate,
ethyl dibutyl-3-phosphonopropionate,
tripropyl-3-phosphonopropionate,
propyl dimethyl-3-phosphonopropionate,
propyl diethyl-3-phosphonopropionate,
propyl dibutyl-3-phosphonopropionate,
tributyl-3-phosphonopropionate,
butyl dimethyl-3-phosphonopropionate,
butyl diethyl-3-phosphonopropionate,
butyl dipropyl-3-phosphonopropionate,
methyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)-3-phosphonopropionate,
ethyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)-3-phosphonopropionate,
propyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)-3-phosphonopropionate,
butyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)-3-phosphonopropionate,
trimethyl-4-phosphonobutyrate,
methyl diethyl-4-phosphonobutyrate,
methyl dipropyl-4-phosphonobutyrate,
methyl dibutyl-4-phosphonobutyrate,
triethyl-4-phosphonobutyrate,
ethyl dimethyl-4-phosphonobutyrate,
ethyl dipropyl-4-phosphonobutyrate,
ethyl dibutyl-4-phosphonobutyrate,
tripropyl-4-phosphonobutyrate,
propyl dimethyl-4-phosphonobutyrate,
propyl diethyl-4-phosphonobutyrate,
propyl dibutyl-4-phosphonobutyrate,
tributyl-4-phosphonobutyrate,
butyl dimethyl-4-phosphonobutyrate,
butyl diethyl-4-phosphonobutyrate,
butyl dipropyl-4-phosphonobutyrate,
2-propynyl 2-(dimethoxyphosphoryl)acetate, 2-propynyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate,

AMPEREX Ex. 1002
Page 631

2-propynyl-2-(diphenoxyphosphoryl)acetate, 2-propynyl-2-(diethoxyphosphoryl)-2-fluoroacetate, 2-propynyl-3-(diethoxyphosphoryl)propanoate, 1-methyl-2-propynyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate, 1,1-dimethyl-2-propynyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate, 2-trifluoromethylphenyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate, 4-trifluoromethylphenyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate, methyl-2-(2-oxido-1,3,2-dioxaphosphoran-2-yl)acetate, 2-(2-(diethoxyphosphoryl)acetoxy)ethylmethyl oxalate, 2-butyne-1,4-diylbis(2-(diethoxyphosphoryl)acetate), and 2-cyanoethyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate can be given.

[0191]

Among them, preferred phosphonate ester compounds are trimethyl phosphonoacetate,
methyl diethyl phosphonoacetate,
methyl dipropyl phosphonoacetate,
methyl dibutyl phosphonoacetate,
triethyl phosphonoacetate,
ethyl dimethyl phosphonoacetate,
ethyl dipropyl phosphonoacetate,
ethyl dibutyl phosphonoacetate,
tripropyl phosphonoacetate,
propyl dimethyl phosphonoacetate,
propyl diethyl phosphonoacetate,
propyl dibutyl phosphonoacetate,
tributyl phosphonoacetate,
butyl dimethyl phosphonoacetate,
butyl diethyl phosphonoacetate,
butyl dipropyl phosphonoacetate,
methyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoacetate,
ethyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoacetate,
propyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoacetate,
butyl bis(2,2,2-trifluoroethyl)phosphonoacetate, 2-propynyl-2-(dimethoxyphosphoryl)acetate, 2-propynyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate, 2-propynyl-2-(diphenoxyphosphoryl)acetate, 2-propynyl-2-(diethoxyphosphoryl)-2-fluoroacetate, 2-

AMPEREX Ex. 1002
Page 632

propynyl-3-(diethoxyphosphoryl)propanoate, 1-methyl-2-propynyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate, 1,1-dimethyl-2-propynyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate, 2-trifluoromethylphenyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate, 4-trifluoromethylphenyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate, methyl-2-(2-oxido-1,3,2-dioxaphosphoran-2-yl)acetate, 2-(2-(diethoxyphosphoryl)acetoxy)ethylmethyl oxalate, 2-butyne-1,4-diylbis(2-(diethoxyphosphoryl)acetate), and 2-cyanoethyl-2-(diethoxyphosphoryl)acetate. This is because they tend to be a chelate ligand and thus have a significant effect of protecting a positive electrode.

[0192]

One kind of the phosphonate ester compounds may be used alone, or two or more kinds may be used in any combination and ratio. The content of the phosphonate ester compound in a non-aqueous electrolyte solution with respect to the total non-aqueous electrolyte solution (100 mass%) is usually 0.001 mass% or more, preferably 0.01 mass% or more, further preferably 0.1 mass% or more, and still further preferably 0.3 mass% or more, and usually 10 mass% or less, preferably 5 mass% or less, further preferably 3 mass% or less.

[0193]

In the case where the above range is satisfied, the output characteristics, load characteristics, low temperature characteristics, cycle characteristics of the battery, and the like, in addition to the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, are improved.

[0194]

<Halogen-containing cyclic carbonate>

As the above halogen-containing cyclic carbonate, a cyclic carbonate having a fluorine atom (hereinafter referred to as a "fluorinated cyclic carbonate" in some cases) can be given. There is no particular limitation on the fluorinated cyclic carbonate as long as it is a cyclic carbonate having a fluorine atom.

[0195]

As a fluorinated cyclic carbonate, a fluoride of a cyclic carbonate having an alkylene group with 2 to 6 carbon atoms, and a derivative thereof can be given. Specific examples include a fluoride of ethylene carbonate and a derivative thereof. As the

AMPEREX Ex. 1002
Page 633

derivative of a fluoride of ethylene carbonate, for example, a fluoride of ethylene carbonate substituted by an alkyl group (e.g., an alkyl group with 1 to 4 carbon atoms) can be given. In particular, ethylene carbonate having 1 to 8 fluorine atoms and a derivative thereof are preferable.

[0196]

Specifically, as a fluorinated cyclic carbonate, monofluoroethylene carbonate, 4,4-difluoroethylene carbonate, 4,5-difluoroethylene carbonate, 4-fluoro-4-methyl ethylene carbonate, 4,5-difluoro-4-methyl ethylene carbonate, 4-fluoro-5-methyl ethylene carbonate, 4,4-difluoro-5-methyl ethylene carbonate, 4-(fluoromethyl)-ethylene carbonate, 4-(difluoromethyl)-ethylene carbonate, 4-(trifluoromethyl)-ethylene carbonate, 4-(fluoromethyl)-4-fluoroethylene carbonate, 4-(fluoromethyl)-5-fluoroethylene carbonate, 4-fluoro-4,5-dimethyl ethylene carbonate, 4,5-difluoro-4,5-dimethyl ethylene carbonate, 4,4-difluoro-5,5-dimethyl ethylene carbonate, and the like can be given.

[0197]

Among them, at least one kind selected from the group consisting of monofluoroethylene carbonate, 4,4-difluoroethylene carbonate, and 4,5-difluoroethylene carbonate is further preferable because, in addition to the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, it provides high ionic conductivity to the non-aqueous electrolyte solution and suitably forms an interfacial protective film.

[0198]

One kind of the halogen-containing cyclic carbonates described above may be used alone, or two or more kinds may be used in any combination and ratio.

[0199]

The content of the halogen-containing cyclic carbonate with respect to the total non-aqueous electrolyte solution (100 mass%) is preferably 0.001 mass% or more, further preferably 0.01 mass% or more, still further preferably 0.1 mass% or more, still further preferably 0.5 mass% or more, particularly preferably 1 mass% or more, and most preferably 2 mass% or more, and preferably 10 mass% or less, further preferably 7 mass% or less, still further preferably 5 mass% or less.

[0200]

AMPEREX Ex. 1002
Page 634

Within the above range, the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 easily avoids the situations such as a reduction in high-temperature preservation characteristics and a reduction in discharge capacity retention rate due to an increase in the amount of a gas generated. Moreover, in the non-aqueous secondary battery, the cycle characteristics are improved.

[0201]

<Oxalate salt>

There is no particular limitation on the above oxalate salt, and given oxalate salts can be used. As oxalate salts, bis(oxalate)boric acid, difluoro(oxalate)borate, tris(oxalate)phosphate, difluoro(bisoxalate)phosphate, tetrafluoro(oxalate)phosphate, and the like can be given.

[0202]

Although there is no particular limitation on a counter cation for the oxalate salt, lithium, sodium, potassium, and the like are given as examples. In terms of lithium electrodeposition resistance and oxidation resistance of the non-aqueous electrolyte solution, lithium is the most preferable among the above counter cations.

[0203]

Specifically,

lithium bis(oxalate)borate,

lithium difluoro(oxalate)borate,

lithium tris(oxalate)phosphate,

lithium difluoro(bisoxalate)phosphate,

lithium tetrafluoro(oxalate)phosphate,

potassium bis(oxalate)borate,

potassium difluoro(oxalate)borate,

potassium tris(oxalate)phosphate,

potassium difluoro(bisoxalate)phosphate,

potassium tetrafluoro(oxalate)phosphate,

sodium bis(oxalate)borate,

sodium difluoro(oxalate)borate,

sodium tris(oxalate)phosphate,

sodium difluoro(bisoxalate)phosphate, and

sodium tetrafluoro(oxalate)phosphate

can be given.

[0204]

Among them, as the preferred oxalate salts,

lithium bis(oxalate)borate,

lithium difluoro(oxalate)borate,

lithium tris(oxalate)phosphate,

lithium difluoro(bisoxalate)phosphate, and

lithium tetrafluoro(oxalate)phosphate are more suitably used in terms of lithium electrodeposition resistance.

[0205]

One kind of the oxalate salts may be used alone, or two or more kinds may be used in any combination and ratio. The content of the oxalate salt in a non-aqueous electrolyte solution with respect to the total non-aqueous electrolyte solution (100 mass%) is usually 0.001 mass% or more, preferably 0.01 mass% or more, further preferably 0.1 mass% or more, and still further preferably 0.3 mass% or more, and usually 10 mass% or less, preferably 5 mass% or less, further preferably 3 mass% or less.

[0206]

In the case where the above range is satisfied, the output characteristics, load characteristics, low temperature characteristics, cycle characteristics, and the like of the battery, in addition to the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, are improved.

[0207]

<Content of specific additive>

The specific additives described above have their respective preferred contents in the non-aqueous electrolyte solution. The content of the specific additive as a whole in the non-aqueous electrolyte solution with respect to the total non-aqueous electrolyte solution (100 mass%) is preferably 0.001 mass% or more and 10 mass% or less. Within this range, in addition to the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, the effect of the specific additives added can be obtained. In addition, this range does not allow any of the specific additives to be blended in excess, and no adverse

AMPEREX Ex. 1002
Page 636

effects of the excess blending are exhibited.

[0208]

<Additives other than specific additive>

In the non-aqueous electrolyte solution used in the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, other additives may be used as appropriate in addition to the above specific additives, depending on the purpose. The other additives include cyclic sulfonic acid ester, other additives, and the like described below.

[0209]

(Cyclic sulfonic acid ester)

There is no particular limitation on the kind of the above cyclic sulfonic acid ester as long as it is sulfonic acid ester having a cyclic structure.

[0210]

Specific examples of cyclic sulfonic acid ester include, 1,3-propane sultone, 1-fluoro-1,3-propane sultone, 2-fluoro-1,3-propane sultone, 3-fluoro-1,3-propane sultone, 1-methyl-1,3-propane sultone, 2-methyl-1,3-propane sultone, 3-methyl-1,3-propane sultone 1-propene-1,3-sultone, 2-propene-1,3-sultone, 1-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 2-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 3-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 1-fluoro-2-propene-1,3-sultone, 2-fluoro-2-propene-1,3-sultone, 3-fluoro-2-propene-1,3-sultone, 1-methyl-1-propene-1,3-sultone, 2-methyl-1-propene-1,3-sultone, 3-methyl-1-propene-1,3-sultone, 1-methyl-2-propene-1,3-sultone, 2-methyl-2-propene-1,3-sultone, 3-methyl-2-propene-1,3-sultone, 1,4-butanesultone, 1-fluoro-1,4-butanesultone, 2-fluoro-1,4-butanesultone, 3-fluoro-1,4-butanesultone, 4-fluoro-1,4-butanesultone, 1-methyl-1,4-butanesultone, 2-methyl-1,4-butanesultone, 3-methyl-1,4-butanesultone, 4-methyl-1,4-butanesultone, 1-butene-1,4-sultone, 2-butene-1,4-sultone, 3-butene-1,4-sultone, 1-fluoro-1-butene-1,4-sultone, 2-fluoro-1-butene-1,4-sultone, 3-fluoro-1-butene-1,4-sultone, 4-fluoro-1-butene-1,4-sultone, 1-fluoro-2-butene-1,4-sultone, 2-fluoro-2-butene-1,4-sultone, 3-fluoro-2-butene-1,4-sultone, 4-fluoro-2-butene-1,4-sultone, 1-fluoro-3-butene-1,4-sultone, 2-fluoro-3-butene-1,4-sultone, 3-fluoro-3-butene-1,4-sultone, 4-fluoro-3-butene-1,4-sultone, 1-methyl-1-butene-1,4-sultone, 2-methyl-1-butene-1,4-sultone, 3-methyl-1-butene-1,4-sultone, 4-methyl-1-butene-1,4-sultone, 1-methyl-2-butene-1,4-sultone, 2-methyl-2-butene-1,4-sultone, 3-methyl-2-butene-1,4-sultone, 4-methyl-2-butene-1,4-sultone, 1-methyl-3-butene-1,4-sultone, 2-methyl-3-butene-1,4-sultone, 3-

AMPEREX Ex. 1002
Page 637

methyl-3-butene-1,4-sultone, 4-methyl-3-butene-1,4-sultone, 1,5-pentanesultone, 1-fluoro-1,5-pentanesultone, 2-fluoro-1,5-pentanesultone, 3-fluoro-1,5-pentanesultone, 4-fluoro-1,5-pentanesultone, 5-fluoro-1,5-pentanesultone, 1-methyl-1,5-pentanesultone, 2-methyl-1,5-pentanesultone, 3-methyl-1,5-pentanesultone, 4-methyl-1,5-pentanesultone, 5-methyl-1,5-pentanesultone, 1-pentene-1,5-sultone, 2-pentene-1,5-sultone, 3-pentene-1,5-sultone, 4-pentene-1,5-sultone, 1-fluoro-1-pentene-1,5-sultone, 2-fluoro-1-pentene-1,5-sultone, 3-fluoro-1-pentene-1,5-sultone, 4-fluoro-1-pentene-1,5-sultone, 5-fluoro-1-pentene-1,5-sultone, 1-fluoro-2-pentene-1,5-sultone, 2-fluoro-2-pentene-1,5-sultone, 3-fluoro-2-pentene-1,5-sultone, 4-fluoro-2-pentene-1,5-sultone, 5-fluoro-2-pentene-1,5-sultone, 1-fluoro-3-pentene-1,5-sultone, 2-fluoro-3-pentene-1,5-sultone, 3-fluoro-3-pentene-1,5-sultone, 4-fluoro-3-pentene-1,5-sultone, 5-fluoro-3-pentene-1,5-sultone, 1-fluoro-4-pentene-1,5-sultone, 2-fluoro-4-pentene-1,5-sultone, 3-fluoro-4-pentene-1,5-sultone, 4-fluoro-4-pentene-1,5-sultone, 5-fluoro-4-pentene-1,5-sultone, 1-methyl-1-pentene-1,5-sultone, 2-methyl-1-pentene-1,5-sultone, 3-methyl-1-pentene-1,5-sultone, 4-methyl-1-pentene-1,5-sultone, 5-methyl-1-pentene-1,5-sultone, 1-methyl-2-pentene-1,5-sultone, 2-methyl-2-pentene-1,5-sultone, 3-methyl-2-pentene-1,5-sultone, 4-methyl-2-pentene-1,5-sultone, 5-methyl-2-pentene-1,5-sultone, 1-methyl-3-pentene-1,5-sultone, 2-methyl-3-pentene-1,5-sultone, 3-methyl-3-pentene-1,5-sultone, 4-methyl-3-pentene-1,5-sultone, 5-methyl-3-pentene-1,5-sultone, 1-methyl-4-pentene-1,5-sultone, 2-methyl-4-pentene-1,5-sultone, 3-methyl-4-pentene-1,5-sultone, 4-methyl-4-pentene-1,5-sultone, 5-methyl-4-pentene-1,5-sultone, methylene sulfate, ethylene sulfate, and propylene sulfate.

[0211]

Among them, 1,3-propane sultone, 1-fluoro-1,3-propane sultone, 2-fluoro-1,3-propane sultone, 3-fluoro-1,3-propane sultone, 1-propene-1,3-sultone, 1-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 2-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 3-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 1,4-butanesultone, methylene methanedisulfonate, and ethylene methanedisulfonate are preferable in terms of improvement in preservation characteristics of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, and 1,3-propane sultone and 1-propene-1,3-sultone are further preferable.

[0212]

One kind of the cyclic sulfonic acid esters may be used alone, or two or more

AMPEREX Ex. 1002
Page 638

kinds may be used in any combination and ratio. The content of the cyclic sulfonic acid ester in a non-aqueous electrolyte solution with respect to the total non-aqueous electrolyte solution (100 mass%) is usually 0.001 mass% or more, preferably 0.01 mass% or more, further preferably 0.1 mass% or more, and still further preferably 0.3 mass% or more, and usually 10 mass% or less, preferably 5 mass% or less, further preferably 3 mass% or less. In the case where the above range is satisfied, the output characteristics, load characteristics, low temperature characteristics, cycle characteristics of the battery, and the like, in addition to the effect of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, are improved.

[0213]

(Other additives)

Other known additives can be added to the non-aqueous electrolyte solution. As other additives,

carbonate compounds such as erythritan carbonate, spiro-bis-dimethylene carbonate, and methoxyethyl-methyl carbonate;

carboxylic anhydride such as succinic anhydride, glutaric anhydride, maleic anhydride, citraconic anhydride, glutaconic anhydride, itaconic anhydride, diglycolic anhydride, cyclohexane-dicarboxylic anhydride, cyclopentane-tetracarboxylic anhydride, phenyl succinic anhydride, and 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride;

[0214]

spiro compounds such as 2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane and 3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane; and

sulfur-containing compounds such as ethylene sulfite, methyl fluorosulfonate, ethyl fluorosulfonate, methyl methanesulfonate, ethyl methanesulfonate, busulfan, sulfolene, diphenyl sulfone, N,N-dimethylmethanesulfoneamide, N,N-diethylmethanesulfoneamide, methyl vinylsulfonate, ethyl vinylsulfonate, allyl vinylsulfonate, propargyl vinylsulfonate, methyl allylsulfonate, ethyl allylsulfonate, allyl allylsulfonate, propargyl allylsulfonate, and 1,2-bis(vinyl sulfonyloxy)ethane,

[0215]

nitrogen-containing compounds such as 1-methyl-2-pyrrolidinone, 1-methyl-2-

AMPEREX Ex. 1002
Page 639

piperidone, 3-methyl-2-oxazolidinone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, and N-methylsuccinimide;

phosphorus-containing compounds such as trimethyl phosphite, triethyl phosphite, triphenyl phosphite, trimethyl phosphate, triethyl phosphate, triphenyl phosphate, dimethyl methyl phosphonate, diethyl ethyl phosphonate, dimethyl vinyl phosphonate, diethyl vinyl phosphonate, ethyl diethyl phosphonoacetic acid, methyl dimethyl phosphinate, ethyl diethyl phosphinate, trimethyl phosphine oxide, and triethyl phosphine oxide;

hydrocarbon compounds such as heptane, octane, nonane, decane, and cycloheptane; and

fluorine-containing aromatic compounds such as fluorobenzene, difluorobenzene, hexafluorobenzene, and benzotrifluoride; and the like can be given.

[0216]

One kind of them may be used alone, or two or more kinds may be used together. By adding these additives, the capacity retention characteristics or the cycle characteristics of the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 after high-temperature storage can be improved.

[0217]

The content of the other additives in the non-aqueous electrolyte solution is not particularly limited and is arbitrary as long as the effect of the present invention is not significantly impaired. The above content with respect to the total non-aqueous electrolyte solution (100 mass%) is preferably 0.01 mass% or more, further preferably 0.1 mass% or more, and still further preferably 0.2 mass% or more, and preferably 5 mass% or less, further preferably 3 mass% or less, and still further preferably 1 mass% or less. Within this range, the effects of the other additives appear easily and sufficiently, and it is easy to avoid a situation of degradation in the battery characteristics such as high load discharge characteristics, for example.

[0218]

The non-aqueous electrolyte solution used in the non-aqueous secondary battery of the present invention 2, which is described above, also encompasses that which is present inside the non-aqueous secondary battery.

AMPEREX Ex. 1002
Page 640

[0219]

Specifically, the following cases can be given:

the case of a non-aqueous electrolyte solution in a non-aqueous secondary battery obtained in such a manner that constituents of the non-aqueous electrolyte solution, such as an electrolyte and an organic solvent, are separately synthesized, and the non-aqueous electrolyte solution is prepared from the substantially isolated ones and injected into the non-aqueous secondary battery separately assembled by a method described below,

the case where the constituents of the non-aqueous electrolyte solution are separately placed inside the non-aqueous secondary battery and mixed in the battery to obtain the same composition as the non-aqueous electrolyte solution, and

the case where a compound included in the non-aqueous electrolyte solution is generated in the non-aqueous secondary battery to obtain the same composition as the non-aqueous electrolyte solution.

[0220]

The non-aqueous electrolyte solution used in the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 contains an essential component (a specific additive) such as a cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond, as described above, and may arbitrarily contain cyclic sulfonate ester, another additive, or the like. The electrolyte solution preferably contains Zr or a compound of Zr in terms of suppression of generation of a gas and a reduction in resistance in the battery. As the compound of Zr, ($Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(OCH(CH_3)_2)_4$, $Zr(OC_4H_{10})_4$, $ZrCl_4$, and the like and oxides thereof can be given.

[0221]

Note that Zr in the non-aqueous electrolyte solution may be added from the outside to the non-aqueous electrolyte solution. Furthermore, although the non-aqueous electrolyte solution does not contain Zr at first, the non-aqueous electrolyte solution may contain Zr as a result of dissolution of Zr contained in an electrode due to manufacture and charging and discharging of the non-aqueous secondary battery.

[0222]

Such a non-aqueous electrolyte solution containing Zr or a compound of Zr is also one of the inventions disclosed in this specification, and by using this, a non-aqueous secondary battery in which an increase in resistance of a positive electrode or a reduction

AMPEREX Ex. 1002
Page 641

in battery capacity after cyclic charging and discharging is suppressed and which has excellent storage characteristics under an environment of high temperature and high voltage can be manufactured. The non-aqueous secondary battery has a conventionally known structure except inclusion of a non-aqueous electrolyte solution containing Zr or a compound of Zr. That is, the non-aqueous secondary battery includes a negative electrode and a positive electrode capable of occluding and releasing lithium ions, and a non-aqueous electrolyte solution.

[0223]

[Non-aqueous secondary battery of present invention 1, non-aqueous secondary battery of present invention 2]

As the non-aqueous secondary battery of the present invention 1, which is obtained by using the positive electrode active material for the non-aqueous secondary battery of the present invention 1, a lithium secondary battery is particularly preferable. Moreover, the non-aqueous secondary battery of the present invention 2 can be suitably used as a lithium secondary battery. A battery structure of both of the non-aqueous secondary batteries (hereinafter, they are also collectively referred to as a "non-aqueous secondary battery of the present invention") will be described below.

[0224]

[Battery structure]

The non-aqueous secondary battery of the present invention can have a known structure and typically includes a negative electrode capable of occluding and releasing ions (e.g., lithium ions), a positive electrode containing the predetermined positive electrode active material in the non-aqueous secondary batteries of the present inventions 1 and 2, and a non-aqueous electrolyte solution.

[0225]

<Negative electrode for non-aqueous secondary battery>

Any of the known methods can be used to manufacture a negative electrode as long as the effect of the present invention is not significantly impaired. For example, a binder, a solvent, and if necessary, a thickener, a conductive material, a filler, and the like are added to a negative electrode active material to obtain a slurry, and this is applied to a current collector, dried, and then pressed, so that a negative electrode including a negative electrode active material layer over the current collector can be formed. As a

AMPEREX Ex. 1002
Page 642

binder (binding agent), a thickener, and a conductive material, ones similar to those used in formation of the positive electrode can be used.

[0226]

In the case where an alloy-based material is used as the negative electrode active material, a method is also used in which a thin-film layer containing a negative electrode active material (a negative electrode active material layer) is formed by a method such as an evaporation method, a sputtering method, or a plating method.

[0227]

(Negative electrode active material)

There is no particular limitation on the negative electrode active material as long as it is electrochemically capable of occluding and releasing lithium ions. As specific examples thereof, a carbonaceous material, an alloy-based material, a lithium-containing metal composite oxide material, and the like can be given. One kind of them may be used alone, or two or more kinds may be used in any combination.

[0228]

As the above carbonaceous material, (1) natural graphite, (2) artificial graphite, (3) amorphous carbon, (4) carbon-coated graphite, (5) graphite-coated graphite, (6) resin-coated graphite, and the like can be given.

[0229]

One kind the carbonaceous materials of (1) to (6) may be used alone, or two or more kinds may be used in any combination and ratio. Note that in the case where natural graphite of (1) is used in combination with other carbonaceous materials, the proportion of natural graphite with respect to the total carbonaceous materials is preferably 50 mass% or more.

[0230]

The alloy-based material used as the negative electrode active material may be any of a simple substance of lithium, a single metal and alloy forming a lithium alloy, and a compound thereof, such as an oxide, a carbide, a nitride, a silicide, a sulfide, a phosphide, or the like, as long as it is capable of occluding and releasing lithium. As the single metal and alloy forming a lithium alloy, a material containing a metal or semimetal element belonging to Group 13 and Group 14 (that is, excluding carbon) is preferable, and a single metal of aluminum, silicon, and tin, and an alloy or a compound containing

the atoms are further preferable. One kind of them may be used alone, and two or more kinds may be used in any combination and ratio.

[0231]

There is no particular limitation on the lithium-containing metal composite oxide material used as a negative electrode active material as long as it is capable of occluding and releasing lithium. A material containing titanium and lithium is preferable in terms of the high current density charging and discharging characteristics, a lithium-containing composite metal composite oxide material containing titanium is further preferable, and a composite oxide of lithium and titanium is still further preferable. In other words, it is particularly preferable that a lithium-titanium composite oxide having a spinel structure be used as a negative electrode active material because the output resistance of the non-aqueous secondary battery of the present invention is significantly reduced.

[0232]

(Current collector)

A known current collector can be arbitrarily used as a current collector for holding a negative electrode active material. For example, as a current collector of a negative electrode, a current collector formed using a metal material such as aluminum, copper, nickel, stainless steel, or nickel plated steel can be given. As the material, copper is particularly preferable in terms of easiness of processing and the cost.

[0233]

<Separator>

A separator is usually interposed between a positive electrode and a negative electrode to prevent a short circuit. There is no particular limitation on the material and shape of the separator, and as long as the effect of the present invention is not significantly impaired, a known separator can be used arbitrarily. In particular, a separator formed of a material that is stable to a non-aqueous electrolyte solution, i.e., a resin, a glass fiber, an inorganic substance, or the like, is preferable. It is preferable to use a separator in the form of a porous sheet or non-woven fabric having an excellent liquid retention property.

[0234]

<Battery design>

(Electrode group)

The electrode group may be either one having a stacked structure in which the

above separator is interposed between the above positive electrode and negative electrode or one having a structure in which the above positive electrode and negative electrode are wound in a spiral form with the above separator therebetween. The proportion of the volume of the electrode group in the volume in the battery (hereinafter, it is referred to as electrode group occupancy) is usually 40 % or more, preferably 50 % or more, and usually 90 % or less, preferably 80 % or less.

[0235]

When the electrode group occupancy is below the above range, the battery capacity is decreased. When the electrode group occupancy exceeds the above range, a space becomes smaller, and the component is expanded and the vapor pressure of a liquid component of the electrolyte is increased by an increase in the temperature of the battery. Consequently, the inner pressure of the battery is increased, and various characteristics of the battery, such as the charging and discharging repetition performance and the high temperature storage, are reduced. Furthermore, a gas discharge valve for releasing the inner pressure to the outside operates in some cases.

[0236]

(Exterior case)

There is no particular limitation on the material of an exterior case as long as it is stable to the non-aqueous electrolyte solution used. Specifically, metals such as nickel-plated steel sheet, stainless steel, aluminum or aluminum alloy, and magnesium alloy, or a stacked film (laminated film) of a resin and aluminum foil is used. In terms of a reduction in weight, a metal of aluminum or aluminum alloy and a laminated film are suitably used.

[0237]

As the exterior case using metals, an exterior case in which metals are welded to each other by laser welding, resistance welding, or ultrasonic welding to form a hermetically sealed structure, and an exterior case in which the above metals are used to form a swaging structure with a gasket made of a resin therebetween can be given. As the exterior case using a laminated film, an exterior case in which a hermetically sealed structure is obtained by thermal fusion bonding of resin layers, or the like can be given. In order to increase the sealing property, a resin different from a resin used for the

laminated film may be interposed between the above resin layers. In the case where the resin layers between which a collector terminal is interposed are subjected to thermal fusion bonding to obtain a sealed structure, a metal and a resin are bonded; therefore, it is particularly preferable to use, as the resin lying therebetween, a resin having a polar group or a modified resin to which a polar group is introduced. The shape of the exterior body is also arbitrary. As an example of the shape, a cylindrical shape, a rectangular shape, a laminated shape, a coin shape, a large-sized shape, or the like can be given.

[Example]

[0238]

The present invention will be described in more detail below with Example; however, the present invention is not limited to the following examples without exceeding the gist of the present invention.

[0239]

[Example and comparative example related to the present invention 1]

First are shown examples and comparative examples of positive electrode active materials for non-aqueous secondary batteries, positive electrodes for non-aqueous secondary batteries, and non-aqueous secondary batteries in the present invention 1.

[0240]

[Example 1-1]

<Preparation of positive electrode active material 1>

To 100 parts by mass of a positive electrode active material core whose elemental composition is $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, 50 parts by mass of propanol was added. To this, 2 parts by mass of zirconium(IV) tetrapropoxide dissolved in 17 parts by mass of propanol was added and stirred. Subsequently, a mixture of 0.7 parts by mass of water and 16 parts by mass of propanol was dropped into the resulting reaction mixture, and the mixture was further stirred for 1 hour while being heated at 60 °C. The powder obtained by removing the solvent was heated at a temperature of 120 °C for 5 hours under reduced pressure. After that, heat treatment was conducted in a sintering furnace in air at a temperature of 400 °C for 3 hours, whereby a positive electrode active material 1 was obtained.

[0241]

<Formation of positive electrode>

In a *N*-methylpyrrolidone solvent, 85 parts by mass of the positive electrode active material 1, 10 parts by mass of acetylene black as a conductive material, and 5 parts by mass of polyvinylidene fluoride (PVdF) as a binder were mixed with a disperser to make a slurry. The slurry was applied uniformly to an aluminum foil with a thickness of 15 μm, dried and then pressed to from a positive electrode.

[0242]

<Formation of negative electrode>

Graphite powder as a negative electrode active material, aqueous dispersion of sodium carboxymethylcellulose (concentration of sodium carboxymethylcellulose: 1 mass%) as a thickener, and aqueous dispersion of styrene butadiene rubber (concentration of styrene butadiene rubber: 50 mass%) as a binder were prepared, and they were mixed with a disperser to make a slurry. This slurry was applied uniformly to one side of a copper foil with a thickness of 10 μm, dried, and pressed to form a negative electrode. Each component was adjusted in the slurry preparation so that the mass ratio of natural graphite to sodium carboxymethylcellulose and styrene butadiene rubber would be 98:1:1 in the dried negative electrode.

[0243]

<Non-aqueous electrolyte>

As a non-aqueous electrolyte, a solution in which an electrolyte, $LiPF_6$, was dissolved, at a ratio of 1 mol/L, in a mixture of ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and dimethyl carbonate (mixing volume ratio: 3:4:3) was used.

[0244]

<Fabrication of secondary battery>

A battery element was fabricated by stacking the above negative electrode, a polyethylene separator, and the above positive electrode in this order. The battery element was inserted into a laminated-film pouch of aluminum (thickness: 40 μm) with both sides coated with a resin layer, so that terminals of the positive and negative electrodes protruded from the pouch. After that, the non-aqueous electrolyte was injected into the pouch, and the pouch was vacuum-sealed, whereby a non-aqueous secondary battery in a sheet form was fabricated.

AMPEREX Ex. 1002
Page 647

[0245]

<Initial resistance evaluation>

The non-aqueous secondary battery was charged, in a state of being sandwiched between glass plates, up to 4.1 V by taking time of 12 hours or more at 25 °C under pressure, and then constant-current (CC) discharged up to 3.0 V. In addition, an operation of CC charging up to 4.2 V by taking time of 3 hours or more and then CC discharging up to 3.0 V was performed twice. After that, an operation of CC charging up to 4.5 V by taking time of 3 hours or more and then CC discharging up to 3.0 V was performed twice. The capacity at the second discharge in the operation was defined as the "reference capacity".

[0246]

Note that 1 C represents the current value that allows the reference capacity of the battery to be discharged in an hour, and, for example, 0.2 C represents a current value of 1/5 of 1C.

[0247]

After the above operations, the impedance measurement was performed on the non-aqueous secondary battery charged up to 3.8 V under conditions of a temperature of 25 °C, a voltage amplitude of 10 mV, and a frequency range of 20000 to 0.02 Hz. On the basis of obtained impedance measurement results, imaginary parts of the measured frequency and complex impedance were plotted, with the local maximum value in the range of 100 to 1 Hz as the "index of initial positive-electrode resistance" of the non-aqueous secondary battery.

[0248]

<Resistance evaluation after cyclic charging and discharging>

The non-aqueous secondary battery whose initial resistance was evaluated was subjected to cyclic charging and discharging, and resistance after the cycle was evaluated. Specific evaluations are described below.

[0249]

The non-aqueous secondary battery was CC charged up to 4.5 V with a current value of 1 C at a temperature of 60 °C, and then constant-voltage (CV) charged until the current value reached 0.1 C. Then, the non-aqueous secondary battery was CC

AMPEREX Ex. 1002
Page 648

discharged to 3.0 V with 1 C. The above charging and discharging process was considered as one cycle, and 50 cycles of charging and discharging were carried out.

[0250]

Impedance measurements were performed on the non-aqueous secondary battery after 50 cycles in the same way as the case after the above initial resistance evaluation, and the index of positive-electrode resistance was obtained. When the "index of initial positive-electrode resistance" obtained above was set to 100, the value of the positive-electrode resistance index after 50 cycles was defined as the "relative resistance value of the positive electrode after charging and discharging cycle".

[0251]

<Evaluation of Zr-containing region>

From the positive electrode formed using the positive electrode active material 1, a section was extracted with a focused ion beam (FIB), and the section was observed with a transmission electron microscope (TEM). The elemental composition of the observed positive electrode active material 1 was analyzed with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), at regular intervals, from its particle surface toward the inside thereof. In this analysis, a point where the element constituting the positive electrode active material core was first detected near the surface of the positive electrode active material 1 was defined as the surface of the positive electrode active material 1, and the distance from the point was defined as a depth. The results are shown in FIG. 1.

[0252]

A region where Ni, Co, Mn, and Zr were all contained at 1.5 % or more in a molar ratio was determined as a Zr-containing region. The molar ratio of Zr to (Zr + Ni + Co + M) was measured as the average value of the Zr content ratio at each measurement point in the region.

[0253]

According to FIG. 1, the positive electrode active material 1 of Example 1-1 has a Zr-containing region that contains Zr and the constituent metal elements of the positive electrode active material core (Ni, Co, and Mn) at a depth of 0.8 to 8 nm from the surface of the positive electrode active material. The molar ratio of Zr to (Zr + Ni + Co + Mn) in the region is 15 %, while the molar ratio of Zr at a deeper depth (beyond 8 nm and up

AMPEREX Ex. 1002
Page 649

to 80 nm) than the Zr-containing region is 0.1 %.

[0254]

[Example 1-2]

A positive electrode active material 2 was prepared in the same manner as in Example 1-1, except that heat treatment at 400 °C was omitted, and a battery was fabricated and evaluated through the same operation as in Example 1-1.

[0255]

[Example 1-3]

To 100 parts by mass of a positive electrode active material core whose elemental composition is $LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, 38 parts by mass of propanol was added. To this, 0.6 parts by mass of zirconium(IV) tetrapropoxide dissolved in 6 parts by mass of propanol was added and stirred. Subsequently, a mixture of 0.5 parts by mass of water and 12 parts by mass of propanol was dropped into the resulting reaction mixture and was further stirred for 1 hour while being heated at 60 °C. The powder obtained by removing the solvent was heated at 120 °C for 8 hours under reduced pressure to obtain a positive electrode active material 3.

[0256]

After that, a positive electrode was fabricated through the same operations as in Example 1-1, except that 95 parts by mass of the positive electrode active material 3 was used as 85 parts by mass of the positive electrode active material 1, that 3 parts by mass of acetylene black was used, and that 2 parts by mass of PVdF was used.

[0257]

The formation of a negative electrode, a non-aqueous electrolyte, and the fabrication of a non-aqueous secondary battery were carried out in the same manner as in Example 1-1.

[0258]

<Initial resistance evaluation>

The non-aqueous secondary battery formed using the positive electrode active material 3, was charged, in a state of being sandwiched between glass plates, up to a voltage of 4.2 V by taking time of 5 hours or more at 25 °C under pressure, and then CC discharged up to 3.0 V. This operation was performed four times. The capacity at the

AMPEREX Ex. 1002
Page 650

fourth discharge in the operation was defined as the "reference capacity".

[0259]

Then, the non-aqueous secondary battery charged up to 4.1 V was left at 60 °C for 12 hours. After the above operation, the battery discharged up to 3.0 V was re-charged up to 3.7 V. Impedance measurement was performed under conditions of a temperature of −10 °C, a voltage amplitude of 10 mV, and a frequency range of 20000 to 0.02 Hz. On the basis of obtained impedance measurement results, imaginary parts of the measured frequency and complex impedance were plotted, with the local maximum value in the range of 100 to 1 Hz as the "index of initial positive-electrode resistance".

[0260]

<Evaluation of resistance and capacity after cyclic charging and discharging>

The non-aqueous secondary battery, on which initial resistance evaluation was performed, was subjected to cyclic charging and discharging, and then resistance and capacity were evaluated. Specific evaluations are described below.

[0261]

CC charging was carried out to 4.2 V at 60 °C with a current value of 2 C, and then CV charging was carried out until the current value reached 0.1 C. After that, CC discharging was carried out up to 3.0 V with 2 C. The above charging and discharging process was considered as one cycle, and 100 cycles of charging and discharging were carried out.

[0262]

At the first-cycle charging and discharging and after 50-cycle and 100-cycle charging and discharging, the battery was discharged with a current value of 0.2 C. When the capacity at the first discharge was set to 100, the capacity at the discharge after 100 cycles was used as the "index of capacity after cyclic charging and discharging". On the battery after 50 cycles, the impedance measurement was performed in the same way as the measurement of the index of initial positive-electrode resistance, and an index of positive-electrode resistance was obtained. When the "index of initial positive-electrode resistance" was set to 100, the value of the positive-electrode resistance index after 50 cycles was used as the "relative resistance value of the positive electrode after cyclic charging and discharging".

AMPEREX Ex. 1002
Page 651

[0263]

[Comparative Example 1-1]

In a *N*-methylpyrrolidone solvent, 85 parts by mass of a positive electrode active material 4 whose elemental composition is $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, 5 parts by mass of acetylene black as a conductive material, and 10 parts by mass of polyvinylidene fluoride (PVdF) as a binder were mixed with a disperser to make a slurry. The slurry was applied uniformly to an aluminum foil with a thickness of 15 μm, dried and pressed to form a positive electrode. With this positive electrode, the same operation as in Example 1-1 was conducted, so that a non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated.

[0264]

As in Example 1-1, a Zr-containing region of the positive electrode active material 4 was evaluated. Results thereof are shown in FIG. 2. Since Zr was not detected, FIG. 2 shows no plot of Zr. From FIG. 2, it can be found that the positive electrode active material 4 of Comparative Example 1-1, which has not been subjected surface treatment, does not have a Zr-containing region near the surface of the active material.

[0265]

[Comparative Example 1-2]

To 100 parts by mass of the positive electrode active material whose elemental composition is $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, 0.5 parts by mass of ZrO_2 nanoparticles (with a particle size less than 100 nm) was added, and mechanochemical treatment was performed on the mixture. Through this process, a positive electrode active material 5 was formed, which includes a coating layer of ZrO_2 on its surface but does not include a region containing both Zr and the metal elements (Ni, Co, Mn) constituting the positive electrode active material core.

[0266]

A positive electrode was formed in the same manner as in Comparative Example 1-1, except that the positive electrode active material 5 was used as the positive electrode active material. With this positive electrode, a non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated through the same operations as in Example 1-1.

[0267]

[Comparative Example 1-3]

AMPEREX Ex. 1002
Page 652

In a *N*-methylpyrrolidone solvent, 95 parts by mass of a positive electrode active material 6 whose elemental composition is $LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, 3 parts by mass of acetylene black as a conductive material, and 2 parts by mass of polyvinylidene fluoride (PVdF) as a binder were mixed with a disperser to make a slurry. The slurry was applied uniformly to an aluminum foil with a thickness of 15 μm, dried and pressed to form a positive electrode.

[0268]

With this positive electrode, a non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated through the same operation as in Example 1-3. However, the index of battery capacity after cyclic charging and discharging was not determined.

[0269]

[Comparative Example 1-4]

A positive electrode active material 7 was prepared in the same manner as in Example 1-3, except that aluminum (III) isopropoxide was used instead of zirconium (IV) tetrapropoxide. With use of the positive electrode active material 7, a non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated through the same operation as in Example 1-3. However, the relative resistance value of the positive electrode after cyclic charging and discharging was not determined.

[0270]

[Comparative Example 1-5]

A positive electrode active material 8 was prepared in the same manner as in Example 1-1, except that the heat treatment temperature in a sintering furnace was set at 800 °C. With use of the positive electrode active material 8, a non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated through the same operation as in Example 1-1.

[0271]

The results of the above evaluation are shown below in Table 1 and Table 2.

[0272]

[Table 1]

Table 1: Evaluation results of relative resistance values of positive electrodes after 50 cycles of charging and discharging.

	Relative resistance value of positive electrode after cyclic charging and discharging
Example 1-1	116
Example 1-2	134
Example 1-3	122
Comparative Example 1-1	1439
Comparative Example 1-2	895
Comparative Example 1-3	338
Comparative Example 1-5	548

[0273]

[Table 2]

Table 2: Evaluation results of index of battery capacity after 100 cycles of charging and discharging.

	Index of battery capacity after cyclic charging and discharging
Example 1-3	73
Comparative Example 1-4	70

[0274]

From Examples 1-1 to 1-3 and Comparative Examples 1-1 and 1-3, it is found that the non-aqueous secondary battery fabricated with the positive electrode active material of the present invention 1 has a small relative resistance value after cyclic charging and discharging.

[0275]

From Example 1-1 and Comparative Example 1-2, the following is found. In the non-aqueous secondary battery formed using the positive electrode active material of the present invention 1 (Example 1-1), a Zr-containing region exists near the surface of the positive electrode active material. By contrast, the positive electrode active material formed in Comparative Example 1-2 includes a coating layer of ZrO_2, but does not include a region containing both Zr and the metal elements (Ni, Co, Mn) constituting the positive electrode active material core. In comparison between the non-aqueous secondary battery of Example 1-1 and that of Comparative Example 1-2, the former exhibits a much smaller increase in resistance after cyclic charging and discharging.

[0276]

From Example 1-3 and Comparative Example 1-4, the following is found. The non-aqueous secondary battery fabricated with the positive electrode active material of

the present invention 1 (Example 1-3) exhibits a smaller decrease in battery capacity after cyclic charging and discharging than the non-aqueous secondary battery fabricated with the positive electrode active material whose surface was subjected to similar treatment using an Al-containing surface treatment material, instead of using the Zr-containing surface treatment material (Comparative Example 1-4).

[0277]

From Example 1-1 and Comparative Example 1-5, the following is found. In the battery fabricated using the positive electrode active material of the present invention 1 (Example 1-1), a relative resistance value after cyclic charging and discharging is smaller than that in the non-aqueous secondary battery fabricated, with a high heat treatment temperature, using the positive electrode active material with insufficient Zr content near the surface of the active material.

[0278]

[Example and comparative example of the present invention 2]

Next are shown examples and comparative examples relating to non-aqueous secondary batteries of the present invention 2.

[0279]

<Preparation of positive electrode active material for non-aqueous secondary battery>

To 100 parts by mass of lithium transition metal oxide whose elemental composition is $LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, 38 parts by mass of propanol was added. To this, 0.6 parts by mass of zirconium(IV) tetrapropoxide dissolved in 6 parts by mass of propanol was added and stirred, and then a mixture of 0.5 parts by mass of water and 12 parts by mass of propanol was dropped therein. The resulting mixture was then stirred for 1 hour while being heated at 60 °C. The powder obtained by removing a solvent from the mixture was heated at a temperature of 120 °C for 8 hours under reduced pressure to obtain a positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery of the present invention 2.

[0280]

As a result of thermal desorption-GC/MS analysis of the positive electrode active material, 1-propanol and propanal were observed. In a positive electrode active material of Reference Example 2 described later, which was not subjected to Zr-containing layer

AMPEREX Ex. 1002
Page 655

formation treatment, 1-propanol and propanal were not observed.

[0281]

The details of the thermal desorption-GC/MS analysis are as follows. A 10-mg sample was heated at 300 °C for 5 minutes, and a generated gas was extracted under a He stream and trapped in a column using liquefied nitrogen. The trapped collection was analyzed.

[0282]

[Reference Example 1]

<Formation of positive electrode>

In a *N*-methylpyrrolidone solvent, 95 parts by mass of the above positive electrode active material for a non-aqueous secondary battery, 3 parts by mass of acetylene black as a conductive material, and 2 parts by mass of polyvinylidene fluoride (Kureha Corporation, Product name: L#1120) as a binder were mixed with a disperser to make a slurry. The slurry was applied uniformly to an aluminum foil with a thickness of 15 μm, dried, and pressed to form a positive electrode.

[0283]

With use of the obtained positive electrode, a non-aqueous secondary battery was fabricated in the same manner as in Example 1-1, and the battery was charged and discharged three times. Then, the positive electrode was removed from the battery, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted on the positive electrode. Results of the analysis are shown in FIG. 3.

[0284]

Conditions for the XPS evaluation are as follows. Sampling of the positive electrode was performed in a glove box in an Ar atmosphere. The positive electrode was introduced into a measurement apparatus (ESCA5700ci produced by PHI) using a transfer vessel so as not to be exposed to the air. An X-ray beam was AlKα (1486.7 eV) with an acceleration voltage of 14 kV and 350 W. An electron neutralization gun was used, and the detection angle was set to 65°. The measurement area was 800 μmϕ of the electrode. Before the measurement, the positive electrode was cleaned with a solvent and then attached to carbon tape as a sample for measurement.

[0285]

AMPEREX Ex. 1002
Page 656

[Reference Example 2]

In a *N*-methylpyrrolidone solvent, 95 parts by mass of a positive electrode active material whose elemental composition is $LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, 3 parts by mass of acetylene black as a conductive material, and 2 parts by mass of polyvinylidene fluoride (Kureha Corporation, Product name: L#1120) as a binder were mixed with a disperser to make a slurry. The slurry was applied uniformly to an aluminum foil with a thickness of 15 μm, dried and then pressed to fabricate a positive electrode.

[0286]

With the obtained positive electrode, a non-aqueous secondary battery was fabricated in the same manner as in Example 1-1, and charged and discharged three times. Then, the positive electrode was removed from the battery and analyzed with XPS. Results thereof are shown in FIG. 3.

[0287]

<Formation of negative electrode>

A negative electrode was formed in the same manner as in <Formation of negative electrode> in Example 1-1.

[0288]

<Non-aqueous electrolyte>

An electrolyte similar to <Non-aqueous electrolyte> in Example 1-1 was used.

[0289]

<Fabrication of secondary battery>

Using the positive electrode and the negative electrode described in Reference Example 1 or 2 and a separator of polyethylene, a non-aqueous secondary battery in a sheet form was fabricated in the same manner as in <Fabrication of secondary battery> in Example 1-1.

[0290]

<Initial evaluation>

The non-aqueous secondary battery was charged, in a state of being sandwiched between glass plates, up to a voltage of 4.2 V by taking time of 5 hours or more at 25 °C under pressure, then CC discharged up to 2.5 V. This operation was conducted twice. After that, the battery was CC charged up to 4.2 V by taking time of 5 hours or more and

AMPEREX Ex. 1002
Page 657

then immersed in an ethanol bath at room temperature to measure the battery volume ("initial volume (mL/cell)").

[0291]

Subsequently, impedance measurement of the positive electrode was carried out under conditions of a temperature of −10 °C, a voltage amplitude of 10 mV, and a frequency range of 100000 to 0.001 Hz. On the basis of obtained impedance measurement results, imaginary parts of the measured frequency and complex impedance were plotted, with the local maximum value in the range of 10 to 0.005 Hz as the index of the initial positive-electrode resistance ("initial resistance (Ω/cell)").

[0292]

<Storage test in high-temperature and high-voltage environment>

The non-aqueous secondary battery on which the initial evaluation was conducted was discharged and charged under the same conditions as in the initial evaluation. The battery charged up to 4.2 V twice (the capacity at this time is referred to as "charging capacity before storage") was stored at 85 °C for 3 days.

[0293]

After the storage, the battery was discharged up to 2.5 V at 25 °C ("residual capacity: discharging capacity after storage") and then CC charged up to 4.2 V ("recovery capacity: charging capacity after storage"). After that, the battery was immersed in an ethanol bath at room temperature to measure the battery volume ("volume after storage (mL/cell)").

[0294]

Subsequently, impedance measurement of the positive electrode was carried out under conditions of a temperature of −10 °C, a voltage amplitude of 10 mV, and a frequency range of 100000 to 0.001 Hz. On the basis of obtained impedance measurement results, imaginary parts of the measured frequency and complex impedance were plotted, with the local maximum value in the range of 10 to 0.005 Hz as the index of positive-electrode resistance after the storage ("resistance after storage (Ω/cell)").

[0295]

The index of battery performance was calculated as follows.

Residual rate (%) = residual capacity/charging capacity before storage × 100

AMPEREX Ex. 1002
Page 658

Recovery rate (%) = recovery capacity/charging capacity before storage × 100

Change in volume after storage (mL/cell) = volume after storage – initial volume

[0296]

For the calculation of volume change rate (%), a change in volume after storage (mL/cell) of Reference Example 1 was used as a reference (100 %) in Examples 2-1 to 2-4 described below, and a change in volume after storage (mL/cell) of Reference Example 2 was used as a reference (100 %) in Comparative Examples 2-1 to 2-4 described below.

[0297]

Initial resistance rate (%) = initial resistance of example or comparative example/initial resistance of Reference Example 1 or 2 × 100

Resistance rate after storage (%) = resistance after storage of example or comparative example/resistance after storage of Reference Example 1 or 2 × 100

*Resistance rate: the positive-electrode resistance of examples is divided by the positive-electrode resistance of Reference Example 1; the positive-electrode resistance of Comparative Examples is divided by the positive-electrode resistance of Reference Example 2.

[0298]

[Example 2-1]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 1, except that a non-aqueous electrolyte added with vinylene carbonate at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 1.

[0299]

[Example 2-2]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 1, except that a non-aqueous electrolyte added with hexamethylene diisocyanate at a content of 0.5 parts by mass was used in Reference Example 1.

[0300]

[Example 2-3]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 1, except that a non-aqueous electrolyte added with

AMPEREX Ex. 1002
Page 659

lithium difluorophosphate at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 1.

[0301]

[Example 2-4]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 1, except that a non-aqueous electrolyte added with adiponitrile at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 1.

[0302]

[Comparative Example 2-1]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 2, except that a non-aqueous electrolyte added with vinylene carbonate at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 2.

[0303]

[Comparative Example 2-2]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 2, except that a non-aqueous electrolyte added with hexamethylene diisocyanate at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 2.

[0304]

[Comparative Example 2-3]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 2, except that a non-aqueous electrolyte added with lithium difluorophosphate at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 2.

[0305]

[Comparative Example 2-4]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 2, except that a non-aqueous electrolyte added with adiponitrile at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 2.

[0306]

The evaluation results of the batteries obtained from Reference Examples 1 and 2, Examples 2-1 to 2-4, and Comparative Examples 2-1 to 2-4 are shown in Table 3 and Table 4 below.

[0307]

AMPEREX Ex. 1002
Page 660

[Table 3]

Table 3: Characteristics evaluation results of batteries stored in a high-temperature and high-voltage environment.

	Zr on surface of positive electrode active material	Specific additive	Residual rate (%)	Recovery rate (%)	Initial resistance (Ω/cell)	Resistance after storage (Ω/cell)	Change in volume after storage (mL/cell)
Reference Example 1	w/	w/o	86	94	6.9	15.6	0.27
Example 2-1	w/	vinylene carbonate	87	94	6.6	12.4	0.24
Example 2-2	w/	hexamethylene diisocyanate	88	96	5.3	11.4	0.13
Example 2-3	w/	lithium difluorophosphate	88	95	2.2	9.4	0.17
Example 2-4	w/	adiponitrile	88	94	6.7	16.6	0.19
Reference Example 2	w/o	w/o	88	95	6.5	37.3	0.26
Comparative Example 2-1	w/o	vinylene carbonate	88	95	6.9	32.9	0.29
Comparative Example 2-2	w/o	hexamethylene diisocyanate	88	95	6.4	35.9	0.17
Comparative Example 2-3	w/o	lithium difluorophosphate	87	93	2.5	16.1	0.19
Comparative Example 2-4	w/o	adiponitrile	85	92	8.9	47.8	0.20

[0308]

[Table 4]

Table 4: Rates of changes in volume and positive-electrode resistance of batteries stored in a high-temperature and high-voltage environment.

	Zr on surface of positive electrode active material	Specific additive	Volume change rate (%)	Initial resistance rate (%)	Resistance rate after storage (%)
Reference Example 1	w/	w/o	100	100	100
Example 2-1	w/	vinylene carbonate	89	96	79
Example 2-2	w/	hexamethylene diisocyanate	48	77	73
Example 2-3	w/	lithium difluorophosphate	63	32	60
Example 2-4	w/	adiponitrile	70	97	106
Reference Example 2	w/o	w/o	100	100	100
Comparative Example 2-1	w/o	vinylene carbonate	112	106	88
Comparative Example 2-2	w/o	hexamethylene diisocyanate	65	98	96
Comparative Example 2-3	w/o	lithium difluorophosphate	73	38	43
Comparative Example 2-4	w/o	adiponitrile	77	137	128

[0309]

From a comparison between Reference Example 1 (with Zr on the surface of the positive electrode active material) and Reference Example 2 (without Zr on the surface of the positive electrode active material) as shown in Table 3, it is found that Reference Example 1 has a lower resistance value after storage in a high-temperature and high-voltage environment than Reference Example 2. However, this still does not mean that the battery performance is sufficient.

[0310]

Next, as shown in Examples 2-1 to 2-4, when the non-aqueous electrolyte contains a specific additive additionally in the positive electrode with a Zr-containing layer (Reference Example 1), a non-aqueous secondary battery with low resistance and low volumetric change can be obtained through the storage test in a high-temperature and high-voltage environment. On the other hand, even in the case of using the positive electrode without a Zr-containing layer as in Comparative Examples 2-1 to 2-4, the

AMPEREX Ex. 1002
Page 661

volume after the storage can be almost low by containing an additive in the electrolyte; however, the resistance after the storage is still high.

[0311]

Looking in more closely, Examples 2-1 to 2-4 each use a positive electrode with a Zr-containing layer and a predetermined specific additive, while Comparative Examples 2-1 to 2-4 each use a positive electrode without a Zr-containing layer and a specific additive corresponding to that with the same example number. Comparisons of the results with the same example number reveal the following.

[0312]

With respect to the effect obtained by addition of vinylene carbonate (Example 2-1 and Comparative Example 2-1), the volume change rate is reduced in the example while the volume change rate is increased in the comparative example. As for the initial resistance rate and the resistance rate after storage, a decrease thereof is observed in both the example and the comparative example (except for the initial resistance rate of Comparative Example 2-1), but the example exhibits a higher degree of decrease.

[0313]

Also for hexamethylene diisocyanate (Example 2-2 and Comparative Example 2-2), lithium difluorophosphate (Example 2-3 and Comparative Example 2-3), and adiponitrile (Example 2-4 and Comparative Example 2-4), the case of using the positive electrode with a Zr-containing layer (example) exhibits a decrease or a higher degree of decrease in the rates of volume change, initial resistance, and resistance after storage.

[0314]

The reason for such effect is unclear, but it is assumingly due to the synergistic effect of the Zr-containing layer formed on the surface of the particles of the positive electrode active material and the specific additive.

[0315]

[Example 2-5]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 1, except that a non-aqueous electrolyte added with 2-propynyl-2-(diethoxyphosphoryl) acetate at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 1.

[0316]

AMPEREX Ex. 1002
Page 662

[Example 2-6]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 1, except that a non-aqueous electrolyte added with *t*-amylbenzene at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 1.

[0317]

[Example 2-7]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 1, except that a non-aqueous electrolyte added with monofluoroethylene carbonate at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 1.

[0318]

[Example 2-8]

A non-aqueous secondary battery was fabricated and evaluated in the same manner as in Reference Example 1, except that a non-aqueous electrolyte added with lithium difluoro(bisoxalate) phosphate at a content of 0.5 mass% was used in Reference Example 1.

[0319]

The evaluation results of the batteries obtained from Reference Example 1 and Examples 2-5 to 2-8 are shown in Table 5 below.

[0320]

[Table 5]

Table 5: Characteristics evaluation results of batteries stored in a high-temperature and high-voltage environment.

	Zr on surface of positive electrode active material	Specific additive	Initial resistance (Ω/cell)	Resistance after storage (Ω/cell)
Reference Example 1	w/	w/o	6.9	15.6
Example 2-5	w/	2-propynyl-2-(diethoxyphosphoryl) acetate	4.5	7.6
Example 2-6	w/	*t*-amylbenzene	5.8	7.9
Example 2-7	w/	monofluoroethylene carbonate	5.7	5.3
Example 2-8	w/	lithium difluoro(bisoxalate) phosphate	3.7	7.7

[0321]

As shown in Table 5, each of Examples 2-5 to 2-8 enables formation of the non-aqueous secondary battery with low resistance through the storage test in a high-

AMPEREX Ex. 1002
Page 663

temperature and high-voltage environment.

AMPEREX Ex. 1002
Page 664

Continued from the front page

(51) Int.Cl.			FI			Theme Code (Reference)
H01M	***4/36***	***(2006.01)***	H01M	4/36	C	
C01G	***53/00***	***(2006.01)***	C01G	53/00	A	

(81) Designated State: AP (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) Inventor: Katsutomo TANAKA
c/o Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.
8-3-1 Chuo, Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaraki

(72) Inventor: Iwao SOGA
c/o Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.
8-3-1 Chuo, Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaraki

F term (reference)

4G048 AA04 AB02 AB04 AB06 AC06 AD04 AD06 AE08

5H029 AJ02 AJ04 AJ06 AK03 AL01 AL02 AL03 AL07 AL08 AL11 AL12 AL18 AM03 AM05 AM07 BJ04 DJ09 EJ03 EJ11 HJ02 HJ10

5H050 AA02 AA10 AA12 BA17 CA08 CA09 CB01 CB02 CB03 CB08 CB09 CB11 CB12 CB29 DA09 EA10 EA11 EA21 EA24 FA08 FA18 HA02 HA10

AMPEREX Ex. 1002
Page 665

(Note) This publication is based on the publication published by the International Bureau (WIPO). The effect of the international publication of the Japanese patent application (Japanese utility model registration application) related to this publication is caused by Article 184-10(1) of the Patent Act (Article 48-13(2) of the Utility Model Act), and is not related to this publication.

AMPEREX Ex. 1002
Page 666

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 29 日(29.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/163356 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/0566 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/062212

(22) 国際出願日: 2015 年 4 月 22 日(22.04.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-088401 2014 年 4 月 22 日(22.04.2014) JP
特願 2014-120384 2014 年 6 月 11 日(11.06.2014) JP

(71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 金 呈▲民▼(KIM, Jungmin); 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP). 丸 直人(MARU, Naoto); 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP). 今井 真一郎(IMAI, Shinichiro); 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP). 田中 克知(TANAKA, Katsutomo); 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP). 曽我 巌(SOGA, Iwao); 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町５－３－１ 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

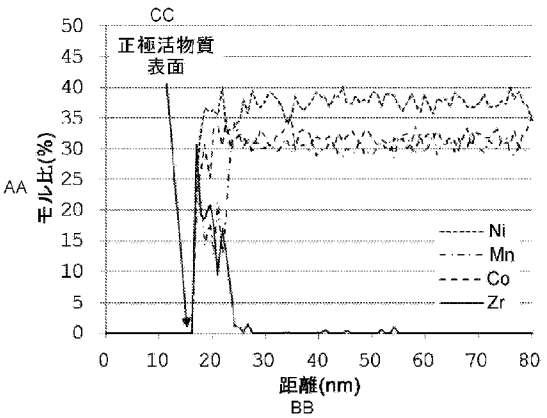
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS SECONDARY CELL, AND NON-AQUEOUS SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 : 非水二次電池用正極活物質及び非水二次電池

[図1]



AA... MOLAR RATIO (%)
BB... DISTANCE (nm)
CC... POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL SURFACE

(57) Abstract: The first problem to be addressed by the present invention is to provide, with regards to a non-aqueous secondary cell, a positive electrode active material for a non-aqueous secondary cell that yields a non-aqueous secondary cell in which any increase in positive electrode resistance after cycle charge/discharge is minimized and any decrease in cell capacity is reduced, and a non-aqueous secondary cell in which the positive electrode active material for a non-aqueous secondary cell is used. The present invention pertains to a positive electrode active material for a non-aqueous secondary cell satisfying the following conditions (1)-(3). (1) A positive electrode active material core is a lithium compound having a structure that contains Ni, Co, and M (where M is Mn and/or Al) and into/from which Li ions can be inserted and extracted. (2) A Zr-containing region containing all of Zr, Ni, Co, and M is present in a portion located at a depth of 0.1-100 nm from the active material surface. (3) The molar ratio of Zr in relation to (Zr+Ni+Co+M) in the Zr-containing region is 1.5-30%.

(57) 要約: 本発明の第一の課題は、非水二次電池において、サイクル充放電後における正極抵抗の増加が抑制され、電池容量の低下も小さい非水二次電池を与える非水二次電池用正極活物質と、この非水二次電池用正極活物質を用いた非水二次電池を提供することである。 本発明は、以下の（１）～（３）の条件を満たす非水二次電池用正極活物質に関する。 （１）正極活物質コアがＮｉ、Ｃｏ及びＭ（ＭはＭｎ及び／又はＡｌ）を含む、Ｌｉイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有するリチウム化合物である。 （２）活物質表面から０．１～１００ｎｍの深度の部分に、Ｚｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭを全て含有するＺｒ含有領域が存在する。 （３）前記Ｚｒ含有領域における、（Ｚｒ＋Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍ）に対するＺｒのモル比が１．５～３０％である。

WO 2015/163356 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 非水二次電池用正極活物質及び非水二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水二次電池用正極活物質及び非水二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] スマートフォン、タブレット端末及びノートブックコンピュータ等の携帯用情報電子機器；電気自動車；及び電動工具などにおいて技術が急速に進歩し、またそれらの供給も増大している。これに伴い、それらの主電源やバックアップ電源に用いられる電池に対する要求性能が高くなっている。この要求にこたえ得るものとして、ニッケル・カドミウム電池やニッケル・水素電池に比べてエネルギー密度の高い、リチウムイオン二次電池等の非水二次電池が注目されている。

[0003] 通常、リチウムイオン二次電池においては、正極には主にリチウムイオンを吸蔵・放出することができる遷移金属複合酸化物、負極には主にリチウムイオンを吸蔵・放出することができる材料が用いられている。前記遷移金属複合酸化物における遷移金属の代表例としてはコバルト、ニッケル、マンガン、鉄等が挙げられる。前記負極に使用される負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質炭素等の炭素質材料；高容量化を達成し得るシリコンや、スズ等を用いた金属及び合金、が挙げられる。

[0004] また、リチウムイオン二次電池の電解液の代表例としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiCF_3(CF_2)_3SO_3$等の電解質を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒と、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等の低粘度溶媒との混合溶媒に溶解させた非水電解液が挙げられる。

[0005] このようなリチウムイオン二次電池は、活性の高い正極と負極を使用しているため、電極と電解液との副反応により、充放電容量が低下したり、ガス

発生が増加したり、抵抗が増大することが知られている。これらは、電池寿命の短縮につながる。

[0006] 特に高温又は高電圧で使用・保存する場合には、前記副反応による電解液の酸化分解の問題が大きくなる。そこで、電池特性を改良するために、非水二次電池の各構成要素について、種々の検討がなされている。

[0007] 例えば、正極活物質の改良手法の一つとして、微量元素の添加がある。正極活物質に対して、ＡｌやＺｒなど、主構成元素とは異なる元素を微量添加して活物質の結晶構造を安定化することによって、電池内における正極活物質の劣化を大幅に抑制することができる。

[0008] また、別の正極活物質の改良手法として、表面処理技術が挙げられる。表面処理技術においては、正極活物質の表面に、例えば金属酸化物等の金属元素を含む化合物の層を形成させる。この層が保護層として作用するために、表面処理を施された正極活物質を用いた電池においては、サイクル充放電後の電池容量の減少や正極抵抗の増加が低減される。

[0009] 上記のような正極活物質の改良の例として、非特許文献１では、$LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$の組成を持つ正極活物質の表面に、$ZrO_2$をはじめとする金属酸化物の保護層を形成することが開示されている。同文献では、前記保護層の形成により、電池特性を改良することができると報告されている。

[0010] 特許文献１には、正極活物質の表面処理層中に、ＡｌＯ（ＯＨ）、$Al(OH)_3$を含有させることによって、これを適用した電池に、優れた寿命特性と高い放電電位特性を付与することができると記載されている。

[0011] 特許文献２では、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｏ、Ｎｉからなる正極活物質の粒子表面を、Ａｌを含む化合物で被覆することによって、Ａｌの濃度が粒子表面から内部に向かって連続的に減少する領域を作り出す技術が提案されている。同文献には、これにより正極活物質の熱安定性が向上する旨が述べられている。

[0012] 特許文献３には、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎを含有する正極活物質に水処理を施し

た後に、ジルコニウム化合物の水溶液を接触させ、その後６００～１０００℃で加熱することによって、低い遊離アルカリ量と充放電サイクル耐久性を持つ正極活物質を得られることが報告されている。

[0013] 特許文献４には、正極の表面を金属酸化物で被覆することにより、サイクル特性が改善すると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開２００９－２１８２１７号公報

特許文献2：特開２００１－１９６０６３号公報

特許文献3：特開２０１１－１８７１７４号公報

特許文献4：特開平８－２３６１１４号公報

非特許文献

[0015] 非特許文献1：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｏｗｅｒ Ｓｏｕｒｃｅｓ，１６０（２００６），１３４２－１３４８.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] しかしながら、非特許文献１、特許文献１及び特許文献４においては、正極活物質表面に保護層を形成するのみで、正極活物質の結晶構造の安定化は得られない。そのため、電池特性の改良は限定的であり、特に高温や高圧環境で電池を使用・保存した場合には、正極表面での電解液の酸化分解を十分に抑制できず、正極表面で金属溶出が起こり得る。

[0017] また、特許文献２においては、Ａｌを含む正極活物質の表面に、さらにＡｌを被覆するため、正極活物質にＡｌを多く添加する必要がある。Ａｌを添加すると正極活物質におけるＬｉの脱離、挿入特性が低下することが知られている。そのため、特許文献２の技術では、正極活物質の容量低下が大きくなってしまうという課題がある。

[0018] 特許文献３においては、高い温度で加熱処理を行うために、Ｚｒが正極活

物質内部にまで浸透し、表面近傍のＺｒ濃度が希釈されてしまう。そのため、電池特性の改良は限定的である。

[0019] 以上の従来技術の問題点に関し、本発明の第一の課題は、非水二次電池において、サイクル充放電後における正極抵抗の増加が抑制され、電池容量の低下も小さい非水二次電池を与える非水二次電池用正極活物質と、この非水二次電池用正極活物質を用いた非水二次電池を提供することである。

[0020] また本発明の第二の課題は、高温且つ高電圧環境下での保存特性が優れた非水二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明者等は、上記課題について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成のコアを有する正極活物質の表面近傍に、Ｚｒを所定量含有する領域を形成することによって、上記第一の課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0022] また、第二の課題に関しては、本発明者等は、非水二次電池において、正極における正極活物質が、その粒子表面にＺｒ及び所定の官能基を有し、かつ、非水電解液が所定の化合物を含有する構成とすることで、前記第二の課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0023] 即ち、第一の課題を解決する本発明１の要旨は、以下の（１）～（３）の条件を満たす非水二次電池用正極活物質に存する。

（１）正極活物質コアがＮｉ、Ｃｏ及びＭ（ＭはＭｎ及び／又はＡｌ）を含む、Ｌｉイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有するリチウム化合物である。

（２）活物質表面から０．１～１００ｎｍの深度の部分に、Ｚｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭを全て含有するＺｒ含有領域が存在する。

（３）前記Ｚｒ含有領域における、（Ｚｒ＋Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍ）に対するＺｒのモル比が１．５～３０％である。

[0024] また、本発明の他の要旨は、正極集電体と、該正極集電体上に形成された、上記の非水二次電池用正極活物質を含む正極活物質層とを含む、非水二次

電池用正極に存する。

[0025] また、本発明の他の要旨は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水電解液を含む非水二次電池であって、前記正極が本発明の非水二次電池用正極である、非水二次電池に存する。

[0026] さらに、第二の課題を解決する本発明２の要旨は、正極活物質を有する正極、負極活物質を有する負極及び非水電解液から少なくとも構成される非水二次電池であって、前記正極活物質の粒子表面に、Ｚｒ、並びに、ヒドロキシル基、アルデヒド基、アルコキシ基、及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基が存在し、前記非水電解液が、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、イソシアネート化合物もしくはその縮合物、フッ素化オキソ酸塩、ニトリル化合物、芳香族化合物、ホスホン酸エステル化合物、ハロゲン含有環状カーボネート、及びオキサラート塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する、非水二次電池に存する。

発明の効果

[0027] 本発明の非水二次電池用正極活物質によれば、サイクル充放電を経ても、正極活物質の劣化が少なく、正極抵抗の増加が抑制され、電池容量の低下も小さい非水二次電池を提供することができる。

[0028] また、本発明によれば、高温且つ高電圧環境下での保存特性が優れた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

[0029] [図1]実施例１－１において作製した正極から得た切片を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって観察し、一定間隔ごとにエネルギー分散Ｘ線分光法（ＥＤＳ）によって元素組成を分析した結果を示す。

[図2]比較例１－１において作製した正極から得た切片を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって観察し、一定間隔ごとにエネルギー分散Ｘ線分光法（ＥＤＳ）によって元素組成を分析した結果を示す。

[図3]参考例１及び２で得られた正極を使用して得られた非水二次電池について３回充放電を行い、その後電池中の正極をＸＰＳにより分析した結果を示

す。

発明を実施するための形態

[0030] 以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成の説明は、本発明の実施の形態の一例(代表例)であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容には限定されない。

[0031] 以下では、まず第一の課題を解決する本発明１の非水二次電池用正極活物質について説明し、次に、第二の課題を解決する本発明２の非水二次電池について説明する。

[0032] ［本発明１の非水二次電池用正極活物質］

まず、本発明１の非水二次電池用正極活物質（以下、単に「本発明１の正極活物質」ともいう）について説明する。当該正極活物質は、上記の通り（１）～（３）の所定の条件を満たす。これを要約すると、前記正極活物質は、正極活物質コアとして特定組成を持ち、活物質の表面近傍に、Ｚｒと前記正極活物質コアの特定組成を構成するすべての元素を含有する領域が存在し、かつ当該領域におけるＺｒの量が所定の範囲にある。以下、これら（１）～（３）の条件について順に説明する。

[0033] ＜「（１）正極活物質コアがＮｉ、Ｃｏ及びM（MはＭｎ及び／又はＡｌ）を含む、Ｌｉイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有するリチウム化合物である。」について＞

本発明１の非水二次電池用正極活物質を構成する正極活物質コアは、Ｎｉ、Ｃｏ及びM（MはＭｎ及び／又はＡｌ）を含む、Ｌｉイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有するリチウム化合物である。

[0034] 前記リチウム化合物の構造としては、三次元的拡散が可能なスピネル構造や、リチウムイオンの二次元的拡散を可能にする層状構造が挙げられる。このような構造をとることができるリチウム化合物の具体例としては、$LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$、$LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$、$LiNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_zO_2$などが挙げられる。ｘ、ｙ及びｚについては下記にて説明する。

AMPEREX Ex. 1002
Page 675

[0035] 電池容量の大きさの観点からは、正極活物質コアの元素組成は、$Li_xNi_{1-y-z-\alpha}Co_yAl_zM'_\alpha O_2$（M'はＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ以外の１種以上の元素である）であることが好ましい。

[0036] 上記式において、ｘの値は通常０．９以上、好ましくは０．９２以上、より好ましくは０．９５以上、通常１．１以下、好ましくは１．０９以下、より好ましくは１．０８以下である。

ｙの値は０より大きく、好ましくは０．０８以上、より好ましくは０．１以上、通常０．４以下、好ましくは０．３以下、より好ましくは０．２５以下である。

ｚの値は０より大きく、好ましくは０．０２以上、より好ましくは０．０３以上、通常０．５以下、好ましくは０．２５以下、より好ましくは０．１以下である。

αの値は通常０以上、好ましくは０．００１以上、より好ましくは０．００２以上、通常０．０１以下、好ましくは０．００７以下、より好ましくは０．００５以下である。なお、M'が２種以上の元素である場合、αはM'に含まれる元素の組成の和を表す。

[0037] ｘ、ｙ、ｚ及びαがこの範囲であれば、本発明１の正極活物質を使用して得られる非水二次電池（以下、単に「本発明１の非水二次電池」ともいう）の電池容量を損なうことなく、熱安定性に優れた正極活物質が得られる。

[0038] 以上から、ｘ、ｙ、ｚ及びαについては、$0.9 \leqq x \leqq 1.1$、$0 < y \leqq 0.4$、$0 < z \leqq 0.5$、$0 \leqq \alpha \leqq 0.01$であることが好ましい。

[0039] また、電池寿命の観点からは、正極活物質コアの元素組成は、$Li_xNi_{1-y-z-\alpha}Co_yMn_zM'_\alpha O_2$（M'はＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ以外の１種以上の元素である）であることが好ましい。

[0040] 上記式において、ｘの値は通常０．９以上、好ましくは０．９２以上、より好ましくは０．９５以上、通常１．１以下、好ましくは１．０９以下、より好ましくは１．０８以下である。

ｙの値は０より大きく、好ましくは０．０５以上、より好ましくは０．０８

以上、通常０．４以下、好ましくは０．３７以下、より好ましくは０．３５以下である。

ｚの値は０より大きく、好ましくは０．１以上、より好ましくは０．２以上、通常０．５以下、好ましくは０．４５以下、より好ましくは０．４以下である。

αの値は通常０以上、好ましくは０．００１以上、より好ましくは０．００２以上、通常０．０１以下、好ましくは０．００７以下、より好ましくは０．００５以下である。なお、M’が２種以上の元素である場合、αはM’に含まれる元素の組成の和を表す。

[0041] この範囲であれば、本発明１の非水二次電池の電池寿命を損なうことなく、低い原料コストで正極活物質を製造することができる。

[0042] 以上から、ｘ、ｙ、ｚ及びαについては、０．９≦ｘ≦１．１、０＜ｙ≦０．４、０＜ｚ≦０．５、０≦α≦０．０１であることが好ましい。

[0043] なお、前記正極活物質コアの組成式においては、酸素量の原子比は便宜上２と記載しているが、多少の不定比性があってもよい。また、前記組成式中のｘは、リチウム化合物の製造段階での仕込み組成である。通常、市場に出回る電池は、電池を組み立てた後に、エージングを行っている。そのため、充放電に伴い、正極活物質中のＬｉ量は減損している場合がある。その場合、組成分析上、３Ｖまで放電した場合のｘが０．４５以上、２以下の範囲の数値として測定されることがある。

[0044] （元素M’）

上記の通り正極活物質コアには、Ｎｉ、Ｃｏ及びM（MはＭｎ及び／又はＡｌ）以外の元素M’が１種以上導入されてもよい。元素M’としては、Ｂ，Ｎａ，Ｍｇ，Ｋ，Ｃａ，Ｔｉ，Ｖ，Ｃｒ，Ｆｅ，Ｃｕ，Ｚｎ，Ｓｒ，Ｙ，Ｚｒ，Ｎｂ，Ｒｕ，Ｒｈ，Ｐｄ，Ａｇ，Ｉｎ，Ｓｂ，Ｔｅ，Ｂａ，Ｔａ，Ｍｏ，Ｗ，Ｒｅ，Ｏｓ，Ｉｒ，Ｐｔ，Ａｕ，Ｐｂ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｐｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ，Ｂｉ，Ｎ，Ｆ，Ｓ，Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ，Ａｓ，Ｇｅ，Ｐ，Ｐｂ，Ｓｂ，ＳｉおよびＳｎ

が挙げられる。

[0045] これらの元素M’は、正極活物質コアの結晶構造内に取り込まれていてもよく、あるいは、正極活物質コアの結晶構造内に取り込まれず、活物質の粒子表面や結晶粒界などに単体もしくは化合物として偏在していてもよい。

[0046] ＜「（２）活物質表面から０．１～１００ｎｍの深度の部分に、Ｚｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭを全て含有するＺｒ含有領域が存在する。」について＞

本発明１の正極活物質は、正極活物質の表面から０．１～１００ｎｍの深度の部分に、Ｚｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭ（ＭはＭｎ及び／又はＡｌ）を全て含有する領域（Ｚｒ含有領域）を持つ。

[0047] 本発明において、前記深度の部分においてＺｒ含有領域を持つとは、正極活物質の表面から０．１～１００ｎｍの深度の部分に、Ｚｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭが同時に検出できる部分が存在することであると定義する。例えば、後述する実施例１－１の元素分析結果を示す図１では、正極活物質表面から５ｎｍの深度の部分において、Ｚｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎのそれぞれのピークが全て確認できるため、図１の正極活物質は、正極活物質表面から５ｎｍの深度の部分にＺｒ含有領域を持つといえる。

[0048] なお、Ｚｒ含有領域について、「ピークが確認できる」とは、それぞれの元素量の、全体元素量に対するモル比が１．５％以上であるピークが存在する、という意味である。例えばモル比が１．０％であるような極めて小さいピークは、Ｚｒ含有領域に該当するかを判断する際には、ピークとはみなさない。

[0049] また、正極活物質の表面から０．１～１００ｎｍの深度に包含される領域で任意の深度を複数選択し、その各任意の深度においてそれぞれ検出されるＺｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭを組み合わせた状態でのみ、Ｚｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭがすべて存在するといえる場合、それは本発明におけるＺｒ含有領域が存在するとは言わない。例えば、正極活物質表面から５ｎｍの深度でのみＺｒのピークが確認され、正極活物質表面から１０ｎｍの深度でのみＮｉ，Ｃｏ及びＭｎのピークがそれぞれ確認される場合は、Ｚｒ含有領域は存在してい

ないといえる。

[0050] 本発明１においては、Ｚｒ含有領域を持つ正極活物質を利用することによって、本発明１の非水二次電池内における、サイクル充放電後の正極抵抗の増加を極めて効率よく抑制することが可能である。この理由としては、以下の機構が想定される。

[0051] 電池内における正極活物質の劣化形態の一つとして、正極活物質を構成するＮｉやＣｏが、正極活物質の結晶構造内において拡散していくことを要因とする結晶構造の変化が知られており、正極活物質の表面近傍においては、結晶構造の変化が特に生じやすいことが分かっている。この結晶構造変化は、電池内における正極抵抗の増加を誘起するため、電池特性改良における大きな課題となっている。本発明１では、正極活物質の表面近傍にＺｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭを全て含有するＺｒ含有領域を形成することによって、結晶構造内におけるＮｉやＣｏの拡散が阻害されるため、正極活物質の結晶構造変化が抑制でき、その結果として、サイクル充放電後の正極抵抗の増加が抑制されると考えられる。

[0052] また、正極活物質の表面近傍にＺｒ含有領域を形成すると、Ｚｒを正極活物質全体に添加する場合に比べて、当該正極活物質を用いた非水二次電池の容量に与える悪影響が小さい。また、ＡｌなどのＺｒ以外の元素を用いて同様の領域を形成した場合と比べても電池容量に与える悪影響は小さく抑えられる。このような効果が得られる詳細な理由は不明であるが、当該理由として、以下の機構が推定される。

[0053] すなわち、Ｚｒのイオンは、Ｌｉのイオンとイオン半径が非常に近いために、正極活物質内においてＬｉイオンが占める結晶サイトに大きなエネルギーを要することなく入り込むことができ、安定的にＺｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭが全て含有される領域を形成する。結果として、この領域における結晶構造の歪みが小さくなり、Ｌｉイオンの脱離、挿入に関わる特性が大きく損なわれないために、サイクル充放電による電池容量の劣化が小さく抑えられると考えられる。

[0054] Ｚｒ含有領域は、正極活物質の表面から０．１～１００ｎｍの深度の部分において、一つのみでもよいし、複数の領域が存在してもよい。なお、複数の領域が存在するとは、例えば、５～１０ｎｍの深度の部分において、Ｚｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭが全て含有され、１０～１５ｎｍの深度の部分では、これらの少なくとも一つが含有されず、そして１５～２０ｎｍの深度の部分では、これらが全て含有される、という場合である。

[0055] Ｚｒ含有領域が形成される正極活物質表面からの深度は、前記の通り０．１～１００ｎｍの部分であるが、好ましくは０．２～７０ｎｍの部分であり、さらに好ましくは、０．３～６０ｎｍの部分である。Ｚｒ含有領域が形成される深度が浅いと、正極活物質の結晶構造変化を抑制する効果が小さくなり、深度が深いと、電池容量の大きな劣化を招く。

[0056] なお、Ｚｒ含有領域が存在する深度は、例えば、以下の方法で測定することができる。すなわち、正極活物質を含むスラリーを集電体に塗布して製造した正極から、集束イオンビーム（ＦＩＢ）を用いて切片を作製する。この切片を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって観察する。観察された正極活物質の表面部分から内部方向に向かって、一定間隔毎にエネルギー分散Ｘ線分光法（ＥＤＳ）によって元素組成を分析する。このとき、正極活物質の表面近傍において、正極活物質コアの構成元素の少なくとも１種が初めて検出される点を正極活物質の表面とし、深度はその点からの距離として測定できる。Ｚｒ含有領域とは、前述の通り、Ｚｒ、Ｎｉ，Ｃｏ及びＭそれぞれの元素量の、全体元素量に対するモル比が全て１．５％以上である領域である。

[0057] ＜「（３）Ｚｒ含有領域における、（Ｚｒ＋Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍ）に対するＺｒのモル比が１．５～３０％である。」について＞

本発明１の正極活物質において、Ｚｒ含有領域における、（Ｚｒ＋Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍ）の４つ（ＭがＭｎ及びＡｌである場合には５つ）の元素の合計に対するＺｒのモル比は、１．５～３０％である。当該モル比は好ましくは１．６～３０％、より好ましくは１．８～２０％、さらに好ましくは２～１５％である。Ｚｒのモル比が小さいと、（１．５％未満ではＺｒ含有領域と呼

ばないが）正極活物質の結晶構造変化を抑制する効果が小さくなる。また、Ｚｒのモル比が大きいと、サイクル充放電により、電池容量の大きな劣化を招き、さらにＺｒ含有領域が大きな正極抵抗を生じてしまう。

[0058] また、表面より最も離れた、Ｚｒ含有領域が存在する部分より深い部分においては、Ｚｒの（Ｚｒ＋Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍ）に対するモル比は小さい方がよい。前記モル比は、通常１．２％以下、好ましくは１％以下、特に好ましくは０．８％以下である。前記の深い部分におけるＺｒのモル比がこの範囲より大きいと、電池容量の劣化を招く恐れがある。

[0059] また、Ｚｒ含有領域におけるＺｒのモル比は、上記方法によって測定されたＺｒ含有領域（一定の深度範囲にわたって存在する）の、測定点ごとにおけるＺｒの（Ｚｒ＋Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍ）に対するモル比の平均値として求めることができる。

[0060] 本発明１の正極活物質は、以上説明した（１）～（３）の条件を満たす。当該正極活物質は、以下に説明する特性の少なくとも一つを満たすことが好ましい。

[0061] （体積基準平均粒径）

本発明１の正極活物質の体積基準平均粒径は、レーザー回折・散乱法により求めた体積基準の平均粒径（メジアン径）で、通常１μｍ以上であり、３μｍ以上が好ましく、５μｍ以上がさらに好ましく、また、通常１００μｍ以下であり、５０μｍ以下が好ましく、４０μｍ以下がより好ましく、３０μｍ以下がさらに好ましい。

[0062] 体積基準平均粒径が上記範囲を下回ると、正極を製造する際に、正極集電体に塗布するためのスラリーの液性制御が困難となる場合がある。また、上記範囲を上回ると、電池内において正極抵抗が増加するおそれがある。

[0063] 体積基準平均粒径の測定は、以下のようにして行う。界面活性剤であるポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノラウレートの０．２質量％水溶液（約１０ｍＬ）に正極活物質を分散させる。得られた分散液を、レーザー回折・散乱式粒度分布計（例えば、堀場製作所社製ＬＡ－７００）を用いて測

定する。該測定で求められるメジアン径を、本発明１の正極活物質の体積基準平均粒径と定義する。

[0064] （ＢＥＴ比表面積）

本発明１の正極活物質のＢＥＴ比表面積は、ＢＥＴ法を用いて測定した比表面積で、通常０．０１ｍ^{2}・ｇ$^{-1}$以上であり、０．０５ｍ^{2}・ｇ$^{-1}$以上が好ましく、０．１ｍ^{2}・ｇ$^{-1}$以上がさらに好ましく、また、通常１０ｍ^{2}・ｇ$^{-1}$以下であり、５ｍ^{2}・ｇ$^{-1}$以下が好ましく、３ｍ^{2}・ｇ$^{-1}$以下がさらに好ましい。

[0065] ＢＥＴ比表面積がこの範囲を下回ると、正極材料として用いた場合の充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなる場合があり、電池安定性が低下する可能性がある。一方、この範囲を上回ると、正極材料として用いた時に非水電解液との反応性が増加することがある。この場合には、ガス発生が増加し、好ましい非水二次電池が得られない場合がある。

[0066] ＢＥＴ法による比表面積の測定は、表面積計（例えば、大倉理研製全自動表面積測定装置）を用いて行う。具体的には、試料に対して窒素流通下３５０℃で１５分間予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が０．３となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用いて、ガス流動法による窒素吸着ＢＥＴ１点法によって比表面積の測定を行なう。

[0067] （タップ密度）

本発明１の正極活物質のタップ密度は、通常０．１ｇ・ｃｍ$^{-3}$以上であり、０．５ｇ・ｃｍ$^{-3}$以上が好ましく、０．７ｇ・ｃｍ$^{-3}$以上がさらに好ましく、１ｇ・ｃｍ$^{-3}$以上が特に好ましく、また、５ｇ・ｃｍ$^{-3}$以下が好ましく、４ｇ・ｃｍ$^{-3}$以下がさらに好ましく、３．５ｇ・ｃｍ$^{-3}$以下が特に好ましい。

[0068] タップ密度が上記範囲を下回ると、正極として用いた場合に充填密度が上がり難く、高容量の非水二次電池を得ることができない場合がある。また、上記範囲を上回ると、電極中の粒子間の空隙が少なくなり、粒子間の導電性が確保されず、好ましい電池特性が得られない場合がある。

[0069] タップ密度の測定は、以下のようにして行う。試料を目開き３００μｍの篩を通過させて、２０ｃｍ^{3}のタッピングセルに試料を落下させてセルの上端面まで試料を満たす。その後、粉体密度測定器（例えば、セイシン企業社製タップデンサー）を用いて、ストローク長１０ｍｍのタッピングを１０００回行なって、その時の試料の体積と試料の質量からタップ密度を算出する。

[0070] 〔本発明１の正極活物質の製造方法〕

以下に本発明１の非水二次電池用正極活物質の製造方法の一例を説明するが、本発明１の要旨を逸脱しない正極活物質が得られる限り、どのような製造方法によって前記正極活物質を製造してもよい。

[0071] 本発明１の正極活物質は、二つの処理段階を経て製造することができる。すなわち、

正極活物質コアとＺｒ含有表面処理材料を、分散媒中において適切な条件の下で混合し、Ｚｒ含有表面処理材料と正極活物質コアの表面との間に結合を形成する段階、及び、

特定の温度条件において熱処理することによって、正極活物質コア表面に結合したＺｒを正極活物質コアの表面近傍に浸透させる段階、

である。以下、各段階について説明する。

[0072] ＜正極活物質コアとＺｒ含有表面処理材料を、分散媒中において適切な条件の下で混合し、Ｚｒ含有表面処理材料と正極活物質コアの表面との間に結合を形成する段階＞

正極活物質コアとしては、上述した正極活物質コアとなるリチウム化合物であれば特に制限はない。そのようなリチウム化合物は、例えば特開２０１０－９２８４８号公報、特開２００１－１９６０６３号公報などに記載の製造方法により得ることができる。

[0073] Ｚｒ表面処理材料としては、Ｚｒを含有した化合物ならば特に制限はない。前記材料は、正極活物質コアの表面との間に効率よく結合を形成するために、触媒や反応開始剤の添加、光や熱による刺激など、特定の条件下において活性化する化合物であることが好ましい。そのような化合物として具体的

には、$Zr(OC_2H_5)_4$、$Zr(OC_3H_7)_4$、$Zr(OCH(CH_3)_2)_4$、$Zr(OC_4H_{10})_4$、$ZrCl_4$等が挙げられる。

[0074] Ｚｒ含有表面処理材料の混合量は、正極活物質コア１００質量部に対し、通常０．０１質量部以上、好ましくは０．０５質量部以上、より好ましくは０．０７質量部以上、通常３質量部以下、好ましくは２質量部以下、より好ましくは１．５質量部以下である。上記範囲であれば、電池容量の低下を招くことなく、表面処理による、サイクル充放電後の正極抵抗の増加抑制効果が得られるため好ましい。

[0075] 正極活物質コアとＺｒ含有表面処理材料を混合するための分散媒としては、正極活物質コアに親和性があり、Ｚｒ含有表面処理材料を溶解させることのできるものであれば、特に制限されない。そのような分散媒の具体例としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アセトンなどが挙げられる。

[0076] 分散媒の混合量は、正極活物質コア１００質量部に対し、通常２０質量部以上、好ましくは３０質量部以上、より好ましくは４０質量部以上、通常２００質量部以下、好ましくは１８０質量部以下、より好ましくは１５０質量部以下である。上記範囲であれば、製造コストを高くすることなく、均一にＺｒ含有表面処理材料と正極活物質コアの表面との間に結合を形成することができるため好ましい。

[0077] また分散媒には、Ｚｒ含有表面処理材料を活性化させる触媒が含まれていることが好ましく、活性化能力の高さという点においては水が特に好ましい。触媒の添加量は、正極活物質コア１００質量部に対し、０．１～２０質量部が好ましく、０．３～１０質量部がより好ましく、０．５～５質量部が特に好ましい。触媒添加量が少ないと正極活物質コアの表面とＺｒ含有表面処理材料との間の結合形成が十分に進まない。また触媒添加量が多すぎると、Ｚｒ含有表面処理材料が自己会合を起こしてしまうおそれがある。なお、分

散媒が水である場合には、水は分散媒及び触媒の両方として機能する。

[0078] 正極活物質コアとＺｒ含有表面処理材料の混合過程においては、Ｚｒ含有表面処理材料を十分活性化し、かつ、正極活物質コア表面とＺｒ含有表面処理材料の間の結合形成を促進するために、加温することが好ましい。その際の温度としては、３０～１００℃が好ましく、処理効率の観点からは、４０～８０℃が特に好ましい。

[0079] 正極活物質コアとＺｒ含有表面処理材料の混合時間については、５分～３時間が好ましく、２０分～２時間がより好ましく、３０～９０分が特に好ましい。混合時間が短すぎると正極活物質コア表面とＺｒ含有表面処理材料との間の結合形成が十分に進まないおそれがある。一方混合時間が長すぎると、正極活物質コアからＬｉが遊離し、正極活物質コアの劣化を招くおそれがある。

[0080] ＜特定の温度条件において熱処理することによって、正極活物質コア表面に結合したＺｒを正極活物質コアの表面近傍に浸透させる段階＞

正極活物質コアとＺｒ含有表面処理材料を混合した後には、正極活物質コア表面からＺｒを浸透させて、Ｚｒ含有領域を形成するために、特定の温度条件において熱処理を行う。その際の温度は、１００℃を超え５００℃未満であることが好ましく、１１０℃以上４５０℃未満であることが特に好ましい。温度が低すぎると、Ｚｒ含有領域となる部分におけるＺｒ含有比率が不十分となるおそれがある。一方温度が高すぎると、Ｚｒの正極活物質コア内部への浸透が過度に進み、電池容量の劣化が生じるおそれがある。

[0081] 特に温度が６００℃以上であると、Ｚｒの正極活物質内部への浸透が促進され、表面近傍のＺｒ量が不十分となる。結果として、本発明の要旨を満たす正極活物質が得られない。

[0082] 前記熱処理の時間は、３０分～１０時間が好ましく、４５分～８時間がより好ましく、１～７時間が特に好ましい。熱処理の時間が短すぎるとＺｒ含有領域となる部分におけるＺｒ含有比率が不十分となるおそれがあり、長すぎると製造コストが高くなりすぎるおそれがある。

[0083] なお、上記熱処理は、減圧条件で行ってもよいし、予備的に減圧条件で処理を行った後、さらに高い温度において本処理を行ってもよい。

[0084] 本段階においては、予備的に減圧下で通常１０５℃以上１５０℃以下、好ましくは１１０℃以上１４０℃以下で加温することが、特に好ましい。また、予備的に減圧下で加温する時間は、通常１～１０時間、好ましくは２～９時間である。また、熱処理時の炉内の雰囲気は、空気でもよいし、酸素分圧を空気より高くしてもよい。

[0085] 〔本発明１の非水二次電池用正極〕

本発明１の非水二次電池用正極活物質を使用して、非水二次電池用正極（以下、単に「本発明１の正極」ともいう）を製造することができる。本発明１の正極は、正極集電体と、該正極集電体上に形成された、本発明１の正極活物質を含む正極活物質層とを備えている。

[0086] 正極活物質層は、通常、正極活物質（本発明１の正極活物質である）と結着剤と、更に必要に応じて用いられる導電材及び増粘剤等とを、乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着することで作製される。また、これらの材料を液体媒体中に溶解又は分散させてスラリー状にして、当該スラリーを正極集電体に塗布、乾燥することによっても作成される。

[0087] 前記正極集電体は、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料や、カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料で形成されている。また、正極集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

[0088] 正極集電体として薄膜を使用する場合、その厚さは任意であるが、通常１μｍ以上、１００μｍ以下の範囲が好適である。上記範囲よりも薄いと、集電体として必要な強度が不足する可能性がある一方で、上記範囲よりも厚いと、取り扱い性が損なわれる可能性がある。

[0089] 正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、従来正極活物質層の製造に使用されているものが特に限定なく使用可能である。塗布法で活物質層を作製する場合は、結着剤は、正極製造時に用いる液体媒体に対して安定な材料であればよい。

[0090] その具体例としては、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、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子、

ＳＢＲ（スチレン・ブタジエンゴム）、ＮＢＲ（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、

スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、ＥＰＤＭ（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、

シンジオタクチック－１，２－ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・α－オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子、

ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、

アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。

[0091] なお、これらの物質は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0092] 正極活物質層中の結着剤の割合は、通常０．１質量％以上、８０質量％以下である。結着剤の割合が低いと、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させる可能性がある。一方、前記割合が高いと、電池容量や導電性の低下につながる可能性がある

。

[0093] 正極活物質層には、通常、導電性を高めるために導電材を含有させる。その種類に特に制限はない。導電材の具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料や、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料などを挙げることができる。

[0094] なお、これらの物質は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。正極活物質層中の導電材の割合は、通常０．０１質量％以上、５０質量％以下である。導電材の割合が低いと導電性が不十分になることがある。逆に前記割合が高いと電池容量が低下することがある。

[0095] ＜増粘剤＞

正極活物質層の形成に使用するスラリーに水系溶媒を用いる場合、増粘剤と、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）等のラテックスを用いてスラリー化することが好ましい。増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調整するために使用される。増粘剤として具体的には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。これらは、１種を単独で用いても、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0096] さらに増粘剤を添加する場合には、正極活物質層中における増粘剤の割合が、通常０．１質量％以上、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは０．６質量％以上であり、また、通常５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは２質量％以下の範囲となるように添加する。上記範囲であると、良好な塗布性が得られるとともに、電池容量の低下や抵抗の増大を抑制することができる。

[0097] スラリーを形成するための液体媒体としては、正極形成材料である本発明１の正極活物質、結着剤、並びに必要に応じて使用される導電材及び増粘剤

を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はない。前記液体媒体として、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

[0098] 水系溶媒の例としては水、アルコールなどが挙げられる。

有機系溶媒の例としてはＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、トルエン、アセトン、ジメチルエーテル、ジメチルアセタミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等を挙げることができる。

[0099] 正極活物質層中の本発明１の正極活物質の含有割合は、通常１０質量％以上、９９．９質量％以下である。正極活物質層中の前記活物質の割合が多すぎると正極の強度が不足する傾向にあり、少なすぎると容量の面で不十分となることがある。

[0100] また、正極活物質層の厚さは、通常１０～２００μｍ程度である。

正極のプレス後の電極密度は、通常、２．２ｇ／ｃｍ^{3}以上、４．２ｇ／ｃｍ^{3}以下である。

[0101] なお、塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、本発明１の正極活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。なお、ローラープレス時の温度は室温でもよいし、上記結着剤の熱分解温度以下であれば、熱をかけてもよい。

[0102] かくして、本発明１の非水二次電池用正極が調製できる。

[0103] 〔非水二次電池〕

＜電池構成＞

以上説明した、本発明１の非水二次電池用正極を使用することで、サイクル充放電後においても正極抵抗の増加が抑制され、電池容量の低下も小さい非水二次電池を製造することができる。ここで、本発明１の正極を使用して得られた非水二次電池（本発明１の非水二次電池）は一般に、リチウムイオ

ンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水電解液を備えている。

[0104] これらのうち、正極については上記で説明した通りである。前記負極、並びに非水二次電池が通常備えるセパレータや外装ケースの構成、また、電極群の構成は、後述する本発明２の非水二次電池の、対応する構成と同様である。以下、非水電解液について説明する。

[0105] ＜非水電解液＞

本発明１の非水二次電池における非水電解液としては、従来非水二次電池に使用されている非水電解液を、特に制限なく使用できる。非水電解液は、通常公知の電解質、有機溶媒、及び添加剤を含有している。

[0106] （電解質）

前記電解質としては、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAlF_4$、$LiSbF_6$、$LiTaF_6$、$LiWF_7$、タングステン酸リチウム類、カルボン酸リチウム塩類、スルホン酸リチウム塩類、リチウムイミド塩類、リチウムメチド塩類、リチウムオキサラトボレート塩類、リチウムオキサラトフォスフェート塩類、含フッ素有機リチウム塩類等が挙げられる。これらのリチウム塩は単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0107] （有機溶媒）

前記有機溶媒としては、フッ素原子を有していない環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状及び鎖状カルボン酸エステル、エーテル化合物、並びにスルホン系化合物等が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0108] （添加剤）

前記添加剤としては、フッ素原子を有する環状カーボネート、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、環状スルホン酸エステル、イソシアネート基を有する化合物およびシアノ基を有する化合物等が挙げられる。これらの添加剤は単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0109] さらに、後述する本発明２の非水二次電池における非水系電解液において

説明する、各種の特定添加剤や、特定添加剤以外の添加剤も、採用可能である。

[0110] 以上説明した通り、本発明１の非水二次電池は、本発明１の非水二次電池用正極活物質を使用して得られた本発明１の非水二次電池用正極を備えている。前記正極活物質は、正極活物質コアが特定の組成からなり、Ｚｒ含有領域を有している。これらの構成により、本発明１の非水二次電池をサイクル充放電に付しても、正極抵抗の増加が抑制され、電池容量の低下も抑制されている。

[0111] 次に、以下では、第二の課題を解決する、本発明２の非水二次電池について説明する。

[0112] ［本発明２の非水二次電池］

本発明２の非水二次電池非水二次電池は、正極活物質を有する正極、負極活物質を有する負極及び非水電解液から少なくとも構成される。前記正極活物質の粒子表面には、Ｚｒ、並びに、ヒドロキシル基、アルデヒド基、アルコキシ基、及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基が存在する。また、前記非水電解液は、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、イソシアネート化合物もしくはその縮合物、フッ素化オキソ酸塩、ニトリル化合物、芳香族化合物、ホスホン酸エステル化合物、ハロゲン含有環状カーボネート、及びオキサラート塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（以下、「特定添加剤」ともいう）を含有する。

[0113] 本発明２の非水二次電池が第二の課題を解決する効果を奏する理由は明らかとなっていないが、当該理由として、以下の機構が推定される。すなわち、後述する、正極活物質表面のＺｒ含有層が、正極活物質より先に、上記非水電解液中の特定添加剤と反応するためであると考えられる。以下、本発明２の非水二次電池の各構成について説明する。

[0114] 〔正極活物質〕

本発明２の非水二次電池に使用される正極活物質は、その粒子表面においてＺｒが存在することを特徴とする。前記粒子表面においては、Ｚｒを含有

するＺｒ含有層が形成されている。

[0115] 正極活物質は、Ｌｉイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有するリチウム遷移金属酸化物を核粒子とするものである。前記リチウム遷移金属酸化物における遷移金属としては、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、マンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、からなる群のうちの少なくとも１種が挙げられる。

[0116] 前記リチウム遷移金属酸化物の構造としては、スピネル構造や、層状構造や、オリビン構造などが挙げられる。中でも、下記式のような構造をとることができるリチウム遷移金属酸化物が、非水二次電池のエネルギー密度を高くできる点から好ましい。

[0117] $Li_sM''_{1-t}A_tO_2$ （１）

（式中、M”はリチウム（Ｌｉ）、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、及びマンガン（Ｍｎ）からなる群より選ばれる少なくとも２種の元素を表す。ＡはＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎ以外の元素であり、Ａは例えば、電池性能向上のために、Ｂ，Ｎａ，Ｍｇ，Ａｌ，Ｋ，Ｃａ，Ｔｉ，Ｖ，Ｃｒ，Ｆｅ，Ｃｕ，Ｚｎ，Ｓｒ，Ｙ，Ｚｒ，Ｎｂ，Ｒｕ，Ｒｈ，Ｐｄ，Ａｇ，Ｉｎ，Ｓｂ，Ｔｅ，Ｂａ，Ｔａ，Ｍｏ，Ｗ，Ｒｅ，Ｏｓ，Ｉｒ，Ｐｔ，Ａｕ，Ｐｂ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｐｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ，Ｂｉ，Ｎ，Ｆ，Ｓ，Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ，Ａｓ，Ｇｅ，Ｐ，Ｐｂ，Ｓｂ，Ｓｉ及びＳｎから選択される。

[0118] 上記式において、電池容量の大きさの観点から、通常０．８≦ｓ≦１．３、０≦ｔ≦０．２、好ましくは、０．９≦ｓ≦１．２、０≦ｔ≦０．１の範囲内である。なお、前記リチウム遷移金属酸化物の組成式は、リチウム遷移金属酸化物の製造段階での組成であり、本発明２の非水二次電池の充放電に伴い、正極活物質中のＬｉ量又は酸素量は減損している場合がある。

[0119] ＜Ｚｒ含有層＞

本発明２の非水二次電池に使用される正極活物質は、その粒子表面に、Ｚｒを含有する、Ｚｒ含有層を有している。Ｚｒ含有層は、正極活物質の核粒

子となるリチウム遷移金属酸化物の表面の少なくとも一部に設けられたものであり、核粒子となるリチウム遷移金属酸化物とは異なる元素または組成比を有するものである。Ｚｒ含有層は、核粒子となるリチウム遷移金属酸化物の表面から内部に向かって構成元素の濃度変化を有するかたちで存在していてもよいし、核粒子となるリチウム遷移金属酸化物の表面に点在していてもよい。なお、Ｚｒ含有層はナノサイズの細孔を有していてもよい。

[0120] 正極活物質の表面にＺｒ含有層を形成すると、Ｚｒを正極活物質の全体に添加する場合に比べて、電池特性が良い非水二次電池が得られる。このような効果が得られる理由は不明であるが、当該理由として以下が推定される。Ｚｒ含有層が存在すると、リチウム遷移金属酸化物の表面付近においてＺｒイオンの濃度が高い。そしてＺｒイオンは正極と電解液との酸化反応を抑える効果が大きいため、前記正極活物質を使用することで、電池特性が良い非水二次電池が得られると考えられる。

[0121] Ｚｒ含有層の厚みは、通常０．１～１００ｎｍ、好ましくは０．２～７０ｎｍ、さらに好ましくは、０．３～６０ｎｍである。Ｚｒ含有層の厚みが小さすぎると、リチウム遷移金属酸化物と電解液との物理的な接触を抑える効果が小さくなる場合がある。前記厚みが大きすぎると、リチウムイオンの移動が遅くなるため、正極の抵抗増加を招く可能性がある。

[0122] なお、本発明においてＺｒ含有層の有無は、例えば、以下の方法で判定することができる。すなわち、正極活物質を集電体に塗布して製造した正極、若しくは、充放電後の正極を試料として、Ｘ線光電子分光分析法（ＸＰＳ）にて分析する。正極の表面からＺｒに帰属する１８２ｅＶ付近のピークを観測した場合には、Ｚｒ含有層が存在するということである。

[0123] Ｚｒが存在する部分、つまり正極活物質の粒子表面に存在するＺｒ含有層におけるＺｒの、当該部分に存在する全遷移金属中のモル比は、通常１．５～３０％である。前記モル比がこの範囲にあると、正極活物質の結晶構造変化を抑制して正極抵抗の増加を抑制することができ、また、電池容量が劣化しない。

[0124] ＜表面官能基＞

また、前記正極活物質は、その粒子表面に、ヒドロキシル基、アルデヒド基、アルコキシ基、及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有している。このような所定の表面官能基を有しているため、前記正極活物質は、電解液との反応性が高く、この反応では、非水二次電池の抵抗増加や体積膨張が起こりにくい。そしてこのような表面官能基は、正極活物質表面近傍のリチウム遷移金属酸化物および／又はＺｒ含有層中に存在する。

[0125] なお、これらの表面官能基の存在は、熱脱着－ＧＣ／ＭＳ分析で確認できる。具体的には、熱脱着により生じた、表面官能基に由来する所定の化合物を、ＧＣ／ＭＳ分析で検出することができる。

[0126] 熱脱着－ＧＣ／ＭＳ分析で確認できる表面官能基由来の化合物の炭素数は、通常１以上、好ましくは３以上、通常２０以下、好ましくは１０以下である。この範囲であれば非水電解液との反応性を落とすことなく、電池内での副反応による余分なガス発生を抑えることができる。前記化合物の具体例として、１－プロパノール、２－プロパノール、２－メチル－１－プロパノール、１－フェニル－２－メチル－２－プロパノール、３－フェニル－１－プロパノール、プロパナール、２－メチルプロパナール、３－フェニル－２－メチルプロパナールといった化合物が挙げられる。

[0127] 以上説明した、本発明２の非水二次電池における正極活物質は、以下に説明する特性の少なくとも一つを満たすことが好ましい。

[0128] （体積基準平均粒径）

前記正極活物質は一次粒子でもよく、一次粒子からなる二次粒子でもよい。正極活物質の体積基準平均粒径は、レーザー回折・散乱法により求めた体積基準の平均粒径（メジアン径）で、通常１μｍ以上であり、３μｍ以上が好ましく、５μｍ以上がさらに好ましく、また、通常１００μｍ以下であり、５０μｍ以下が好ましく、４０μｍ以下がより好ましく、３０μｍ以下がさらに好ましい。

[0129] 体積基準平均粒径が上記範囲を下回ると、正極を製造する際に、正極集電体に塗布するためのスラリーの液性制御が困難となる場合がある。また、上記範囲を上回ると、電池内において正極抵抗が増加する場合がある。

[0130] 体積基準平均粒径の測定は、以下のようにして行う。界面活性剤であるポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノラウレートの０．２質量%水溶液（約１０ｍＬ）に正極活物質を分散させて、これを試料として、レーザー回折・散乱式粒度分布計（例えば、堀場製作所社製ＬＡ－９２０）を用いて測定する。該測定で求められるメジアン径を、正極活物質の体積基準平均粒径と定義する。

[0131] （ＢＥＴ比表面積）

正極活物質のＢＥＴ比表面積は、ＢＥＴ法を用いて測定した比表面積で、通常０．０１$m^2 \cdot g^{-1}$以上であり、０．０５$m^2 \cdot g^{-1}$以上が好ましく、０．１$m^2 \cdot g^{-1}$以上がさらに好ましく、また、通常１０$m^2 \cdot g^{-1}$以下であり、５$m^2 \cdot g^{-1}$以下が好ましく、３$m^2 \cdot g^{-1}$以下がさらに好ましい。

[0132] ＢＥＴ比表面積がこの範囲を下回ると、正極材料として用いた場合の充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなることがあり、そのため電池性能が低下する可能性がある。一方、この範囲を上回ると、正極材料として用いた時に非水電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなり、好ましい非水二次電池が得られない場合がある。

[0133] ＢＥＴ法による比表面積の測定は、表面積計（例えば、大倉理研製全自動表面積測定装置）を用いて行う。試料に対して窒素流通下１５０℃で１５分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が０．３となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用いて、ガス流動法による窒素吸着ＢＥＴ１点法によって、比表面積の測定を行なう。

[0134] （タップ密度）

正極活物質のタップ密度は、通常０．５$g \cdot cm^{-3}$以上であり、１．０$g \cdot cm^{-3}$以上が好ましく、１．５$g \cdot cm^{-3}$以上がさらに好ましく、２$g \cdot cm^{-3}$以上が特に好ましい。タップ密度が、上記範囲を下回ると、正極とし

て用いた場合に充填密度が上がり難く、高容量の非水二次電池を得ることができない場合がある。

[0135] タップ密度の測定は、以下のようにして行う。目開き１５０μｍの篩を通過させた試料を、２０ｃｍ^{3}のタッピングセルに落下させて前記セルの上端面まで試料を満たす。その後、粉体密度測定器（例えば、セイシン企業社製タップデンサー）を用いて、ストローク長１０ｍｍのタッピングを１０００回行なって、その時の試料の体積と試料の質量からタップ密度を算出する。

[0136] ＜Ｚｒ含有層及び表面官能基を有する正極活物質の製造方法＞

次に、本発明２の非水二次電池に使用される、Ｚｒ含有層及び所定の表面官能基を有する正極活物質の製造方法の一例を説明する。なお、当該正極活物質は、本発明の要旨を逸脱しない限り、どのような製造方法によって得てもよい。

[0137] 前記正極活物質は、二つの処理段階を経て製造することができる。すなわち、

核となる原料正極活物質とＺｒ含有表面処理材料を、分散媒中において適切な条件の下で混合し、Ｚｒ含有表面処理材料と原料正極活物質の表面との間に結合を形成する段階（段階１）、並びに、

特定の温度条件において熱処理することによって分散媒の除去、及び、Ｚｒ含有表面処理材料と原料正極活物質の表面との間の結合を強化する段階（段階２）である。以下、各段階について説明する。

[0138] （段階１）

前記原料正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物であれば特に制限はない。当該リチウム遷移金属酸化物は、例えば特開２０１０－９２８４８号公報、特開２００１－１９６０６３号公報などに記載の製造方法により得ることができる。

[0139] 前記Ｚｒ表面処理材料は、Ｚｒを含有した化合物ならば特に制限はない。当該材料は、原料正極活物質表面との間に効率よく結合を形成するために、触媒や反応開始剤の添加、光や熱による刺激など、特定の条件下において活

性化する化合物であることが好ましい。そのような化合物の具体例として、$Zr(OC_2H_5)_4$、$Zr(OC_3H_7)_4$、$Zr(OCH(CH_3)_2)_4$、$Zr(OC_4H_{10})_4$、$ZrCl_4$等が挙げられる。

[0140] Ｚｒ含有表面処理材料の混合量は、原料正極活物質１００質量部に対し、通常０．０１質量部以上、好ましくは０．０５質量部以上、より好ましくは０．０７質量部以上、通常３質量部以下、好ましくは２質量部以下、より好ましくは１．５質量部以下である。上記範囲であれば、電池容量の低下を招くことなく、表面処理による正極抵抗の増加抑制効果が得られるため好ましい。

[0141] 原料正極活物質とＺｒ含有表面処理材料を混合するための分散媒は、原料正極活物質に親和性があり、Ｚｒ含有表面処理材料を溶解させることができるものであれば、特に制限はない。そのような分散媒として、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アセトンなどが挙げられる。

[0142] 分散媒の混合量は、原料正極活物質１００質量部に対し、通常２０質量部以上、好ましくは３０質量部以上、より好ましくは４０質量部以上、通常２００質量部以下、好ましくは１８０質量部以下、より好ましくは１５０質量部以下である。上記範囲であれば、製造コストを高くすることなく、均一にＺｒ含有表面処理材料と原料正極活物質の表面との間に結合を形成することができるため好ましい。

[0143] また分散媒には、Ｚｒ含有表面処理材料を活性化させる触媒が含まれていることが好ましく、活性化能力の高さという点においては水が特に好ましい。触媒の添加量は、原料正極活物質１００質量部に対し、０．１～２０質量部が好ましく、０．３～１０質量部がより好ましく、０．５～５質量部が特に好ましい。触媒含有量が少ないと原料正極活物質表面とＺｒ含有表面処理材料との間の結合形成が十分に進まない。一方含有量が多すぎると、Ｚｒ含

有表面処理材料が自己会合を起こしてしまうおそれがある。なお、分散媒が水である場合には、水は分散媒及び触媒の両方として機能する。

[0144] 原料正極活物質とＺｒ含有表面処理材料の混合過程においては、Ｚｒ含有表面処理材料を十分活性化し、かつ、原料正極活物質表面とＺｒ含有表面処理材料の間の結合形成を促進するために、加温することが好ましい。その際の温度としては、３０～１００℃が好ましく、処理効率の観点からは、４０～８０℃が特に好ましい。

[0145] 原料正極活物質とＺｒ含有表面処理材料の混合時間については、５分～３時間が好ましく、２０分～２時間がより好ましく、３０～９０分が特に好ましい。混合時間が短すぎると原料正極活物質表面とＺｒ含有表面処理材料との間の結合形成が十分に進まないおそれがある。一方混合時間が長すぎると、原料正極活物質からＬｉが遊離し、得られる正極活物質の劣化を招くおそれがある。

[0146] （段階２）

核となる原料正極活物質とＺｒ含有表面処理材料とを混合した後には、段階２として、分散媒の除去、及び、Ｚｒ含有表面処理材料と原料正極活物質の表面との間の結合を強化するために、特定の温度条件において熱処理を行う。

[0147] 当該熱処理の温度は、８０℃を超え５００℃未満であることが好ましく、１００℃以上４００℃未満であることが特に好ましい。温度が低すぎると、分散媒が十分に除去されないか、Ｚｒ含有表面処理材料と原料正極活物質の表面との間の結合が不十分となるおそれがある。一方温度が高すぎると、Ｚｒが原料正極活物質内部へ浸透してしまい、電池容量の劣化が生じるおそれがある。

[0148] 熱処理の時間は、３０分～１０時間が好ましく、４５分～８時間がより好ましく、１～７時間が特に好ましい。熱処理の時間が短すぎると、上述のように分散媒の残留や結合が不十分となるおそれがある。一方熱処理が長すぎると、製造コストが高くなりすぎるおそれがある。

[0149] なお、上記熱処理は減圧条件で行ってもよいし、予備的に減圧条件で処理を行った後、さらに高い温度において本処理を行ってもよい。

[0150] 本段階２においては、予備的に減圧下で通常１０５℃以上１５０℃以下、好ましくは１１０℃以上１４０℃以下で加温することが特に好ましい。また、予備的に減圧下で加温する時間は、通常１～１０時間、好ましくは２～９時間である。また、熱処理時の炉内の雰囲気は、空気でもよいし、酸素分圧を空気より高くしてもよい。

[0151] 〔非水二次電池用正極〕

本発明２の非水二次電池に使用する非水二次電池用正極は、以上説明した正極活物質、及び結着剤を含有する正極活物質層を集電体上に形成してなるものである。本発明２の非水二次電池における正極の構成は、正極活物質層における正極活物質として、以上説明した、Ｚｒ含有層及び表面官能基を有する正極活物質を使用する以外は、本発明１の非水二次電池における非水二次電池用正極と同様である。

[0152] 〔非水電解液〕

本発明２の非水二次電池の製造に使用される非水電解液としては、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、イソシアネート化合物もしくはその縮合物、フッ素化オキソ酸塩、ニトリル化合物、芳香族化合物、ホスホン酸エステル化合物、ハロゲン含有環状カーボネート、及びオキサラート塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（特定添加剤）を含有するものであれば、特に制限はない。これを、非水電解液に通常用いられる、公知の電解質、有機溶媒、及び必要に応じてその他の添加剤と組合せて、非水電解液とする。前記電解質及び有機溶媒はそれぞれ、上記で説明した、本発明１の非水二次電池における、非水電解液を構成する電解質及び有機溶媒と同様である。

[0153] 本発明２の非水二次電池は、以上説明した、Ｚｒ含有層及び表面官能基を有する正極活物質と、特定添加剤を含む非水電解液とを備えている。このような構成のため、高温且つ高電圧環境下で保存しても、前記非水二次電池は

、体積や抵抗率の増加が小さい。以下、前記特定添加剤について、順に説明する。

[0154] ＜炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート＞

上記炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート（以下、「不飽和環状カーボネート」と記載する場合がある）としては、炭素－炭素二重結合または炭素－炭素三重結合を有する環状カーボネートであれば、特に制限はなく、任意の不飽和カーボネートを用いることができる。なお、芳香環を有する環状カーボネートも、不飽和環状カーボネートに包含されることとする。

[0155] 不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート類、芳香環または炭素－炭素二重結合または炭素－炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類、フェニルカーボネート類、ビニルカーボネート類、アリルカーボネート類、カテコールカーボネート類等が挙げられる。

[0156] 前記ビニレンカーボネート類としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、４，５－ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、４，５－ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、４，５－ジビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、４，５－ジアリルビニレンカーボネート、４－フルオロビニレンカーボネート、４－フルオロ－５－メチルビニレンカーボネート、４－フルオロ－５－フェニルビニレンカーボネート、４－フルオロ－５－ビニルビニレンカーボネート、４－アリル－５－フルオロビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0157] 前記芳香環または炭素－炭素二重結合または炭素－炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類の具体例としては、ビニルエチレンカーボネート、４，５－ジビニルエチレンカーボネート、４－メチル－５－ビニルエチレンカーボネート、４－アリル－５－ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、４，５－ジエチニルエチレンカーボネート、４－メチル－５－エチニルエチレンカーボネート、４－ビニル－５－エチニルエチレンカーボネート、４－アリル－５－エチニルエチレンカ

ーボネート、フェニルエチレンカーボネート、４，５－ジフェニルエチレンカーボネート、４－フェニル－５－ビニルエチレンカーボネート、４－アリル－５－フェニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、４，５－ジアリルエチレンカーボネート、４－メチル－５－アリルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0158] 以上挙げた中でも、好ましい不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、４，５－ジメチルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、４，５－ビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、４，５－ジアリルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、４，５－ジビニルエチレンカーボネート、４－メチル－５－ビニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、４，５－ジアリルエチレンカーボネート、４－メチル－５－アリルエチレンカーボネート、４－アリル－５－ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、４，５－ジエチニルエチレンカーボネート、４－メチル－５－エチニルエチレンカーボネート、４－ビニル－５－エチニルエチレンカーボネートが挙げられる。

[0159] これらの中でも、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートは特に安定な界面保護被膜を形成するので、より好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートが特に好ましい。

[0160] 不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、８０以上、より好ましくは８５以上であり、また、好ましくは、２５０以下であり、より好ましくは１５０以下である。この範囲であれば、非水電解液に対する不飽和環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が十分に発現されやすい。

[0161] 不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。また、市販もされている。

[0162] 不飽和環状カーボネートは、１種を単独で用いても、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、不飽和環状カーボネートの配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。不飽和環状カーボネートの含有量は、非水電解液全体（１００質量％）に対して、好ましくは、０．００１質量％以上、より好ましくは０．０１質量％以上、さらに好ましくは０．１質量％以上であり、また、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは４質量％以下、特に好ましくは３質量％以下である。この範囲内であれば、本発明２の非水二次電池の効果を十分に享受できる。具体的には、電池の高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。さらに、前記含有量が前記範囲内であれば、前記非水二次電池が十分なサイクル特性も発揮することができる。

[0163] ＜イソシアネート化合物もしくはその縮合物＞

上記イソシアネート化合物としては、分子内にイソシアネート基を有している化合物であれば特にその種類は限定されない。少なくとも２つのイソシアネート基を有する化合物が好ましい。

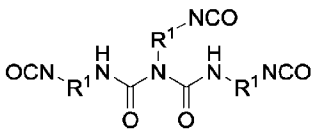
[0164] イソシアネート化合物の具体例としては、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ターシャルブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネートヘキシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、エチニルイソシアネート、プロピニルイソシアネート、フェニルイソシアネート、フロロフェニルイソシアネートなどのモノイソシアネート化合物；

モノメチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート

、１，３－ジイソシアナトプロパン、１，４－ジイソシアナト－２－ブテン、１，４－ジイソシアナト－２－フルオロブタン、１，４－ジイソシアナト－２，３－ジフルオロブタン、１，５－ジイソシアナト－２－ペンテン、１，５－ジイソシアナト－２－メチルペンタン、１，６－ジイソシアナト－２－ヘキセン、１，６－ジイソシアナト－３－ヘキセン、１，６－ジイソシアナト－３－フルオロヘキサン、１，６－ジイソシアナト－３，４－ジフルオロヘキサン、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、１，２－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，２－ジイソシアナトシクロヘキサン、１，３－ジイソシアナトシクロヘキサン、１，４－ジイソシアナトシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン－１，１’－ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－２，２’－ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－３，３’－ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，５－ジイルビス（メチルイソシアネート）、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，６－ジイルビス（メチルイソシアネート）、ジイソシアン酸イソホロン、カルボニルジイソシアネート、１，４－ジイソシアナトブタン－１，４－ジオン、１，５－ジイソシアナトペンタン－１，５－ジオン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートなどのジイソシアネート化合物；

また、それぞれ下記式（１）～（４）の基本構造で示されるビウレット、イソシアヌレート、アダクト、及び二官能のタイプの変性ポリイソシアネート化合物が挙げられる（式中、R^1及びR^2はそれぞれ任意の炭化水素基である）。

[0165] [化1]



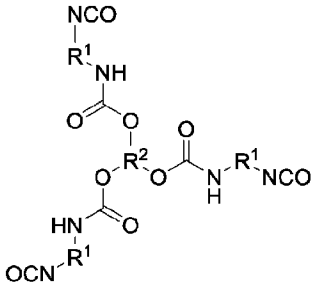
（１）

[化2]



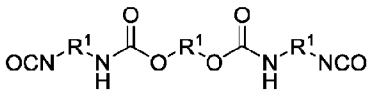
（２）

[化3]



（３）

[化4]



（４）

等が挙げられる。

[0166] これらのうち、モノメチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，５－ジイルビス（メチルイソシアネート）、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，６－ジイルビス（メチルイソシアネート）、ジイソシアン酸イソホロン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のジイソシアネート化合物と、上記式（１）～（４）の基本構造で示されるビウレット、イソシアヌレート、アダクト、及び二官能のタイプの変性ポリイソ

シアネート化合物が、保存特性向上の点から好ましく、

ヘキサメチレンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，５－ジイルビス（メチルイソシアネート）、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，６－ジイルビス（メチルイソシアネート）、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートがより好ましい。

[0167] イソシアネート化合物もしくはその縮合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。非水電解液中のイソシアネート化合物もしくはその縮合物の含有量は、非水電解液全体（１００質量％）に対して、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、更により好ましくは０．３質量％以上、また、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下である。

[0168] 上記範囲を満たした場合は、本発明２の非水二次電池の効果に加えて、電池の出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性等が向上する。

[0169] ＜フッ素化オキソ酸塩＞

本発明２の非水二次電池の効果に加えて、電池の負極表面に皮膜を形成し、電池の長寿命化を達成するために、非水電解液においてフッ素化オキソ酸塩を用いることが効果的である。

[0170] フッ素化オキソ酸塩としては、フッ素置換リン酸塩類、フッ素置換カルボン酸塩類、フッ素置換スルホン酸塩類、フッ素置換硫酸塩類等が挙げられる。

[0171] フッ素化オキソ酸塩のカウンターカチオンに特に限定はないが、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及び、$NR^3R^4R^5R^6$（式中、R^3～R^6は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～１２の有機基を表す。）で表されるアンモニウム等が例示として挙げられる。

[0172] 前記アンモニウムのR^3～R^6で表わされる炭素数１～１２の有機基として

は特に限定はないが、例えば、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいアリール基、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環基等が挙げられる。中でもR^3～R^6として、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又は窒素原子含有複素環基が好ましい。

[0173] また、非水電解液の耐リチウム電析性や耐酸化性の点から、上記カウンターカチオンの中でもリチウムが最も好ましい。

[0174] 上記フッ素置換リン酸塩類としてはモノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩が挙げられる。これらの具体例としては、モノフルオロリン酸リチウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、モノフルオロリン酸カリウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、ジフルオロリン酸カリウム等が挙げられる。これらの中でも、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウムが好ましく、ジフルオロリン酸リチウムがより好ましい。

[0175] 上記フッ素置換カルボン酸塩類としては、フルオロギ酸塩、モノフルオロ酢酸塩、ジフルオロ酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩が挙げられる。これらの具体例としては、フルオロギ酸リチウム、モノフルオロ酢酸リチウム、ジフルオロ酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウムが挙げられる。

[0176] 上記フッ素置換スルホン酸塩類としては、フルオロスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、ペンタフルオロエタンスルホン酸塩が挙げられる。これらの具体例としては、フルオロスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸リチウムが挙げられる。

[0177] 上記フッ素置換硫酸塩類としては、トリフルオロメチル硫酸塩、ペンタフルオロエチル硫酸塩が挙げられる。これらの具体例としては、トリフルオロメチル硫酸リチウム、ペンタフルオロエチル硫酸リチウムが挙げられる。

[0178] 以上挙げた中でも、好ましいフッ素化オキソ酸塩は、フルオロスルホン酸

リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウムである。これらは安定な界面保護被膜を形成するからである。

[0179] フッ素化オキソ酸塩は、１種を単独で用いても、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。また、フッ素化オキソ酸塩の配合量は、非水電解液１００質量％中、好ましくは、０．００１質量％以上、より好ましくは０．０１質量％以上、さらに好ましくは０．１質量％以上であり、また、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは３質量％以下である。この範囲内であれば、本発明２の非水二次電池の効果に加えて、電池が十分なサイクル特性向上効果を発現しやすい。また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

[0180] ＜ニトリル化合物＞

上記ニトリル化合物は、分子内にニトリル基を有している化合物であれば特にその種類は限定されない。少なくとも２つのニトリル基を有する化合物が好ましい。

[0181] ニトリル化合物の具体例としては、例えば、

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、ラウロニトリル、２－メチルブチロニトリル、トリメチルアセトニトリル、ヘキサンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、３－メチルクロトノニトリル、２－メチル－２－ブテンニトリル、２－ペンテンニトリル、２－メチル－２－ペンテンニトリル、３－メチル－２－ペンテンニトリル、２－ヘキセンニトリル、フルオロアセトニトリル、ジフルオロアセトニトリル、トリフルオロアセトニトリル、２－フルオロプロピオニトリル、３－フルオロプロピオニトリル、２，２－ジフルオロプロピオニトリル、２，３－ジフルオロプロピオニトリル、３，３－ジフルオロプロピオニトリル、２，２，３－トリフルオ

ロプロピオニトリル、３，３，３－トリフルオロプロピオニトリル、３，３’－オキシジプロピオニトリル、３，３’－チオジプロピオニトリル、１，２，３－プロパントリカルボニトリル、１，３，５－ペンタントリカルボニトリル、ペンタフルオロプロピオニトリル等のニトリル基を１つ有する化合物；

[0182] マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、ｔｅｒｔ－ブチルマロノニトリル、メチルスクシノニトリル、２，２－ジメチルスクシノニトリル、２，３－ジメチルスクシノニトリル、２，３，３－トリメチルスクシノニトリル、２，２，３，３－テトラメチルスクシノニトリル、２，３－ジエチル－２，３－ジメチルスクシノニトリル、２，２－ジエチル－３，３－ジメチルスクシノニトリル、ビシクロヘキシル－１，１－ジカルボニトリル、ビシクロヘキシル－２，２－ジカルボニトリル、ビシクロヘキシル－３，３－ジカルボニトリル、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジカルボニトリル、２，３－ジイソブチル－２，３－ジメチルスクシノニトリル、２，２－ジイソブチル－３，３－ジメチルスクシノニトリル、２－メチルグルタロニトリル、２，３－ジメチルグルタロニトリル、２，４－ジメチルグルタロニトリル、２，２，３，３－テトラメチルグルタロニトリル、２，２，４，４－テトラメチルグルタロニトリル、２，２，３，４－テトラメチルグルタロニトリル、２，３，３，４－テトラメチルグルタロニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル、１，４－ジシアノペンタン、２，６－ジシアノヘプタン、２，７－ジシアノオクタン、２，８－ジシアノノナン、１，６－ジシアノデカン、１，２－ジジアノベンゼン、１，３－ジシアノベンゼン、１，４－ジシアノベンゼン、３，３’－（エチレンジオキシ）ジプロピオニトリル、３，３’－（エチレンジチオ）ジプロピオニトリル、３，９－ビス（２－シアノエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン等

のニトリル基を２つ有する化合物；

シクロヘキサントリカルボニトリル、トリスシアノエチルアミン、トリスシアノエトキシプロパン、トリシアノエチレン、ペンタントリカルボニトリル、プロパントリカルボニトリル、ヘプタントリカルボニトリル等のニトリル基を３つ有する化合物；

等が挙げられる。

[0183] これらのうち、ラウロニトリル、クロトノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、フマロニトリル、３，９－ビス（２－シアノエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカンが保存特性向上の点から好ましい。

[0184] また、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、フマロニトリル、３，９－ビス（２－シアノエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン等のニトリル基を２つ有する化合物がより好ましく、

スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリルがさらに好ましい。

[0185] ニトリル化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。非水電解液中のニトリル化合物の含有量は、非水電解液全体（１００質量％）に対して、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、更に好ましくは０．３質量％以上、また、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下である。上記範囲を満たした場合は、本発明２の非水二次電池の効果に加えて、電池の出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性等が向上する。

[0186] ＜芳香族化合物＞

上記芳香族化合物は、芳香族基を有する化合物であれば特に制限はない。その具体例としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、ｔ－アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族含有炭化水素；

メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ｎ－プロピルフェニルカーボネート、ｉ－プロピルフェニルカーボネート、ｎ－ブチルフェニルカーボネート、ｉ－ブチルフェニルカーボネート、sec－ブチルフェニルカーボネート、ｔ－ブチルフェニルカーボネート、ｎ－ペンチルフェニルカーボネート、ｔ－アミルフェニルカーボネート、（１，１－ジメチルブチル）フェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート等の芳香族含有炭酸エステルが挙げられる。

[0187] これらの中でも、好ましい芳香族化合物は、ｔ－ブチルベンゼン、ｔ－アミルベンゼン、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ｎ－プロピルフェニルカーボネート、ｎ－ブチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネートである。これらを使用すると、活性なベンジル水素がないため正極における副反応が抑えられるからである。

[0188] 芳香族化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。非水電解液中の芳香族化合物の含有量は、非水電解液全体（１００質量％）に対して、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、更により好ましくは０．３質量％以上、また、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下である。

[0189] 上記範囲を満たした場合は、本発明２の非水二次電池の効果に加えて、電池の出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性等が向上する。

[0190] ＜ホスホン酸エステル化合物＞

上記ホスホン酸エステル化合物に特に制限はないが、具体的には

トリメチルホスホノフォルメート、

メチルジエチルホスホノフォルメート、

メチルジプロピルホスホノフォルメート、

メチルジブチルホスホノフォルメート、

トリエチルホスホノフォルメート、

エチルジメチルホスホノフォルメート、

エチルジプロピルホスホノフォルメート、

エチルジブチルホスホノフォルメート、

トリプロピルホスホノフォルメート、

プロピルジメチルホスホノフォルメート、

プロピルジエチルホスホノフォルメート、

プロピルジブチルホスホノフォルメート、

トリブチルホスホノフォルメート、

ブチルジメチルホスホノフォルメート、

ブチルジエチルホスホノフォルメート、

ブチルジプロピルホスホノフォルメート、

メチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノフォルメート、

エチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノフォルメート、

プロピルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノフォルメート、

ブチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノフォルメート等

トリメチルホスホノアセテート、

メチルジエチルホスホノアセテート、

メチルジプロピルホスホノアセテート、

メチルジブチルホスホノアセテート、

トリエチルホスホノアセテート、

エチルジメチルホスホノアセテート、

エチルジプロピルホスホノアセテート、

エチルジブチルホスホノアセテート、

トリプロピルホスホノアセテート、

プロピルジメチルホスホノアセテート、

プロピルジエチルホスホノアセテート、

プロピルジブチルホスホノアセテート、

トリブチルホスホノアセテート、

ブチルジメチルホスホノアセテート、

ブチルジエチルホスホノアセテート、

ブチルジプロピルホスホノアセテート、

メチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノアセテート、

エチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノアセテート、

プロピルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノアセテート、

ブチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノアセテート

トリメチル－３－ホスホノプロピオネート、

メチルジエチル－３－ホスホノプロピオネート、

メチルジプロピル－３－ホスホノプロピオネート、

メチルジブチル－３－ホスホノプロピオネート、

トリエチル－３－ホスホノプロピオネート、

エチルジメチル－３－ホスホノプロピオネート、

エチルジプロピル－３－ホスホノプロピオネート、

エチルジブチル－３－ホスホノプロピオネート、

トリプロピル－３－ホスホノプロピオネート、

プロピルジメチル－３－ホスホノプロピオネート、

プロピルジエチル－３－ホスホノプロピオネート、

プロピルジブチル－３－ホスホノプロピオネート、

トリブチル－３－ホスホノプロピオネート、

ブチルジメチル－３－ホスホノプロピオネート、

ブチルジエチル－３－ホスホノプロピオネート、

ブチルジプロピル－３－ホスホノプロピオネート、

メチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）－３－ホスホノプロピオネ

ート、
エチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）－３－ホスホノプロピオネート、
プロピルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）－３－ホスホノプロピオネート、
ブチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）－３－ホスホノプロピオネート、
トリメチル－４－ホスホノブチレート、
メチルジエチル－４－ホスホノブチレート、
メチルジプロピル－４－ホスホノブチレート、
メチルジブチル－４－ホスホノブチレート、
トリエチル－４－ホスホノブチレート、
エチルジメチル－４－ホスホノブチレート、
エチルジプロピル－４－ホスホノブチレート、
エチルジブチル－４－ホスホノブチレート、
トリプロピル－４－ホスホノブチレート、
プロピルジメチル－４－ホスホノブチレート、
プロピルジエチル－４－ホスホノブチレート、
プロピルジブチル－４－ホスホノブチレート、
トリブチル－４－ホスホノブチレート、
ブチルジメチル－４－ホスホノブチレート、
ブチルジエチル－４－ホスホノブチレート、
ブチルジプロピル－４－ホスホノブチレート、
２－プロピニル２－（ジメトキシホスホリル）アセテート、２－プロピニル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテート、２－プロピニル－２－（ジフェノキシホスホリル）アセテート、２－プロピニル－２－（ジエトキシホスホリル）－２－フルオロアセテート、２－プロピニル－３－（ジエトキシホスホリル）プロパノエート、１－メチル－２－プロピニル－２－（ジエトキ

シホスホリル）アセテート、１，１－ジメチル－２－プロピニル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテート、２－トリフルオロメチルフェニル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテート、４－トリフルオロメチルフェニル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテート、メチル－２－（２－オキシド－１，３，２－ジオキサホスホラン－２－イル）アセテート、２－（２－（ジエトキシホスホリル）アセトキシ）エチルメチルオギザレート、２－ブチン－１，４－ジイルビス（２－（ジエトキシホスホリル）アセテート）、及び２－シアノエチル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテートが挙げられる。

[0191] これらの中でも、好ましいホスホン酸エステル化合物は、トリメチルホスホノアセテート、

メチルジエチルホスホノアセテート、

メチルジプロピルホスホノアセテート、

メチルジブチルホスホノアセテート、

トリエチルホスホノアセテート、

エチルジメチルホスホノアセテート、

エチルジプロピルホスホノアセテート、

エチルジブチルホスホノアセテート、

トリプロピルホスホノアセテート、

プロピルジメチルホスホノアセテート、

プロピルジエチルホスホノアセテート、

プロピルジブチルホスホノアセテート、

トリブチルホスホノアセテート、

ブチルジメチルホスホノアセテート、

ブチルジエチルホスホノアセテート、

ブチルジプロピルホスホノアセテート、

メチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノアセテート、

エチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノアセテート、

プロピルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノアセテート、ブチルビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホノアセテート、２－プロピニル－２－（ジメトキシホスホリル）アセテート、２－プロピニル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテート、２－プロピニル－２－（ジフェノキシホスホリル）アセテート、２－プロピニル－２－（ジエトキシホスホリル）－２－フルオロアセテート、２－プロピニル－３－（ジエトキシホスホリル）プロパノエート、１－メチル－２－プロピニル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテート、１，１－ジメチル－２－プロピニル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテート、２－トリフルオロメチルフェニル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテート、４－トリフルオロメチルフェニル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテート、メチル－２－（２－オキシド－１，３，２－ジオキサホスホラン－２－イル）アセテート、２－（２－（ジエトキシホスホリル）アセトキシ）エチルメチルオギザレート、２－ブチン－１，４－ジイルビス（２－（ジエトキシホスホリル）アセテート）、及び２－シアノエチル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテートである。これらはキレート配位しやすい構造であるため、正極に対する保護作用が強いからである。

[0192] ホスホン酸エステル化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。非水電解液中のホスホン酸エステル化合物の含有量は、非水電解液全体（１００質量％）に対して、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、更により好ましくは０．３質量％以上、また、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下である。

[0193] 上記範囲を満たした場合は、本発明２の非水二次電池の効果に加えて、電池の出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性等が向上する。

[0194] ＜ハロゲン含有環状カーボネート＞

上記ハロゲン含有環状カーボネートとしては、フッ素原子を有する環状カーボネート（以下、「フッ素化環状カーボネート」と記載する場合がある）

が挙げられる。フッ素化環状カーボネートは、フッ素原子を有する環状カーボネートであれば、特に制限はされない。

[0195] フッ素化環状カーボネートとしては、炭素原子数２～６のアルキレン基を有する環状カーボネートのフッ素化物、及びその誘導体が挙げられる。具体例としては、エチレンカーボネートのフッ素化物、及びその誘導体が挙げられる。前記エチレンカーボネートのフッ素化物の誘導体としては、例えば、アルキル基（例えば、炭素原子数１～４個のアルキル基）で置換されたエチレンカーボネートのフッ素化物が挙げられる。中でもフッ素原子を１～８個有するエチレンカーボネート、及びその誘導体が好ましい。

[0196] フッ素化環状カーボネートとして具体的には、

モノフルオロエチレンカーボネート、４，４－ジフルオロエチレンカーボネート、４，５－ジフルオロエチレンカーボネート、４－フルオロ－４－メチルエチレンカーボネート、４，５－ジフルオロ－４－メチルエチレンカーボネート、４－フルオロ－５－メチルエチレンカーボネート、４，４－ジフルオロ－５－メチルエチレンカーボネート、４－（フルオロメチル）－エチレンカーボネート、４－（ジフルオロメチル）－エチレンカーボネート、４－（トリフルオロメチル）－エチレンカーボネート、４－（フルオロメチル）－４－フルオロエチレンカーボネート、４－（フルオロメチル）－５－フルオロエチレンカーボネート、４－フルオロ－４，５－ジメチルエチレンカーボネート、４，５－ジフルオロ－４，５－ジメチルエチレンカーボネート、４，４－ジフルオロ－５，５－ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0197] これらの中でも、モノフルオロエチレンカーボネート、４，４－ジフルオロエチレンカーボネート及び４，５－ジフルオロエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも１種が、本発明２の非水二次電池の効果に加えて、非水電解液に高イオン伝導性を与え、かつ好適に界面保護被膜を形成するため、より好ましい。

[0198] 以上説明したハロゲン含有環状カーボネートは、１種を単独で用いてもよ

く、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0199] ハロゲン含有環状カーボネートの含有量は、非水電解液全体（１００質量％）に対して、好ましくは０．００１質量％以上、より好ましくは０．０１質量％以上、さらに好ましくは０．１質量％以上、更により好ましくは０．５質量％以上、特に好ましくは１質量％以上、最も好ましくは２質量％以上であり、また、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは７質量％以下であり、さらに好ましくは５質量％以下である。

[0200] 上記範囲内であれば、本発明２の非水二次電池について、高温保存特性が低下したり、ガス発生量の増加により、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。さらに、前記非水二次電池において、サイクル特性が向上する。

[0201] ＜オキサラート塩＞

上記オキサラート塩に特に制限はなく、任意のオキサラート塩を用いることができる。オキサラート塩としては、ビス（オキサラート）ホウ酸、ジフルオロ（オキサラート）ホウ酸塩、トリス（オキサラート）リン酸塩、ジフルオロ（ビスオキサラート）リン酸塩、テトラフルオロ（オキサラート）リン酸塩

等が挙げられる。

[0202] オキサラート塩のカウンターカチオンとしては特に限定はないが、リチウム、ナトリウム、カリウム等が例示として挙げられる。非水電解液の耐リチウム電析性や耐酸化性の点から、上記カウンターカチオンの中でもリチウムが最も好ましい。

[0203] 具体的には、

ビス（オキサラート）ホウ酸リチウム、

ジフルオロ（オキサラート）ホウ酸リチウム、

トリス（オキサラート）リン酸リチウム、

ジフルオロ（ビスオキサラート）リン酸リチウム、

テトラフルオロ（オキサラート）リン酸リチウム、

ビス（オキサラート）ホウ酸カリウム、
ジフルオロ（オキサラート）ホウ酸カリウム、
トリス（オキサラート）リン酸カリウム、
ジフルオロ（ビスオキサラート）リン酸カリウム、
テトラフルオロ（オキサラート）リン酸カリウム、
ビス（オキサラート）ホウ酸ナトリウム、
ジフルオロ（オキサラート）ホウ酸ナトリウム、
トリス（オキサラート）リン酸ナトリウム、
ジフルオロ（ビスオキサラート）リン酸ナトリウム、
テトラフルオロ（オキサラート）リン酸ナトリウム
が挙げられる。

[0204] 中でも、好ましいオキサラート塩としては、
ビス（オキサラート）ホウ酸リチウム、
ジフルオロ（オキサラート）ホウ酸リチウム、
トリス（オキサラート）リン酸リチウム、
ジフルオロ（ビスオキサラート）リン酸リチウム、
テトラフルオロ（オキサラート）リン酸リチウムが、耐リチウム電析の点からより好適に用いられる。

[0205] オキサラート塩は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。非水電解液中のオキサラート塩の含有量は、非水電解液全体（１００質量％）に対して、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、更により好ましくは０．３質量％以上、また、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下である。

[0206] 上記範囲を満たした場合は、本発明２の非水二次電池の効果に加えて、電池の出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性等が向上する。

[0207] ＜特定添加剤の含有量＞
以上説明した特定添加剤は、それぞれの種類において好ましい非水電解液

中の含有量がある。特定添加剤全体としての非水電解液中の含有量は、非水電解液全体（１００質量％）に対して、０．００１質量％以上、１０質量％以下であることが好ましい。この範囲であると、本発明２の非水二次電池の効果に加えて、添加したそれぞれの特定添加剤の効果を享受することができる。また、この範囲であればいずれかの特定添加剤が過剰に配合されることもなく、過剰配合による不利な効果が発現することもない。

[0208] ＜特定添加剤以外の添加剤＞

本発明２の非水二次電池に用いられる非水電解液において、目的に応じて上記特定添加剤以外に、適宜他の添加剤を用いてもよい。他の添加剤としては、以下に示される環状スルホン酸エステル、その他の添加剤等が挙げられる。

[0209] （環状スルホン酸エステル）

前記環状スルホン酸エステルは、環状構造を有するスルホン酸エステルであれば特にその種類は限定されない。

[0210] 環状スルホン酸エステルの具体例としては、例えば、１，３－プロパンスルトン、１－フルオロ－１，３－プロパンスルトン、２－フルオロ－１，３－プロパンスルトン、３－フルオロ－１，３－プロパンスルトン、１－メチル－１，３－プロパンスルトン、２－メチル－１，３－プロパンスルトン、３－メチル－１，３－プロパンスルトン１－プロペン－１，３－スルトン、２－プロペン－１，３－スルトン、１－フルオロ－１－プロペン－１，３－スルトン、２－フルオロ－１－プロペン－１，３－スルトン、３－フルオロ－１－プロペン－１，３－スルトン、１－フルオロ－２－プロペン－１，３－スルトン、２－フルオロ－２－プロペン－１，３－スルトン、３－フルオロ－２－プロペン－１，３－スルトン、１－メチル－１－プロペン－１，３－スルトン、２－メチル－１－プロペン－１，３－スルトン、３－メチル－１－プロペン－１，３－スルトン、１－メチル－２－プロペン－１，３－スルトン、２－メチル－２－プロペン－１，３－スルトン、３－メチル－２－プロペン－１，３－スルトン、１，４－ブタンスルトン、１－フルオロ－１

，４－ブタンスルトン、２－フルオロ－１，４－ブタンスルトン、３－フルオロ－１，４－ブタンスルトン、４－フルオロ－１，４－ブタンスルトン、１－メチル－１，４－ブタンスルトン、２－メチル－１，４－ブタンスルトン、３－メチル－１，４－ブタンスルトン、４－メチル－１，４－ブタンスルトン、１－ブテン－１，４－スルトン、２－ブテン－１，４－スルトン、３－ブテン－１，４－スルトン、１－フルオロ－１－ブテン－１，４－スルトン、２－フルオロ－１－ブテン－１，４－スルトン、３－フルオロ－１－ブテン－１，４－スルトン、４－フルオロ－１－ブテン－１，４－スルトン、１－フルオロ－２－ブテン－１，４－スルトン、２－フルオロ－２－ブテン－１，４－スルトン、３－フルオロ－２－ブテン－１，４－スルトン、４－フルオロ－２－ブテン－１，４－スルトン、１－フルオロ－３－ブテン－１，４－スルトン、２－フルオロ－３－ブテン－１，４－スルトン、３－フルオロ－３－ブテン－１，４－スルトン、４－フルオロ－３－ブテン－１，４－スルトン、１－メチル－１－ブテン－１，４－スルトン、２－メチル－１－ブテン－１，４－スルトン、３－メチル－１－ブテン－１，４－スルトン、４－メチル－１－ブテン－１，４－スルトン、１－メチル－２－ブテン－１，４－スルトン、２－メチル－２－ブテン－１，４－スルトン、３－メチル－２－ブテン－１，４－スルトン、４－メチル－２－ブテン－１，４－スルトン、１－メチル－３－ブテン－１，４－スルトン、２－メチル－３－ブテン－１，４－スルトン、３－メチル－３－ブテン－１，４－スルトン、４－メチル－３－ブテン－１，４－スルトン、１，５－ペンタンスルトン、１－フルオロ－１，５－ペンタンスルトン、２－フルオロ－１，５－ペンタンスルトン、３－フルオロ－１，５－ペンタンスルトン、４－フルオロ－１，５－ペンタンスルトン、５－フルオロ－１，５－ペンタンスルトン、１－メチル－１，５－ペンタンスルトン、２－メチル－１，５－ペンタンスルトン、３－メチル－１，５－ペンタンスルトン、４－メチル－１，５－ペンタンスルトン、５－メチル－１，５－ペンタンスルトン、１－ペンテン－１，５－スルトン、２－ペンテン－１，５－スルトン、３－ペンテン－１，５－

スルトン、４－ペンテン－１，５－スルトン、１－フルオロ－１－ペンテン－１，５－スルトン、２－フルオロ－１－ペンテン－１，５－スルトン、３－フルオロ－１－ペンテン－１，５－スルトン、４－フルオロ－１－ペンテン－１，５－スルトン、５－フルオロ－１－ペンテン－１，５－スルトン、１－フルオロ－２－ペンテン－１，５－スルトン、２－フルオロ－２－ペンテン－１，５－スルトン、３－フルオロ－２－ペンテン－１，５－スルトン、４－フルオロ－２－ペンテン－１，５－スルトン、５－フルオロ－２－ペンテン－１，５－スルトン、１－フルオロ－３－ペンテン－１，５－スルトン、２－フルオロ－３－ペンテン－１，５－スルトン、３－フルオロ－３－ペンテン－１，５－スルトン、４－フルオロ－３－ペンテン－１，５－スルトン、５－フルオロ－３－ペンテン－１，５－スルトン、１－フルオロ－４－ペンテン－１，５－スルトン、２－フルオロ－４－ペンテン－１，５－スルトン、３－フルオロ－４－ペンテン－１，５－スルトン、４－フルオロ－４－ペンテン－１，５－スルトン、５－フルオロ－４－ペンテン－１，５－スルトン、１－メチル－１－ペンテン－１，５－スルトン、２－メチル－１－ペンテン－１，５－スルトン、３－メチル－１－ペンテン－１，５－スルトン、４－メチル－１－ペンテン－１，５－スルトン、５－メチル－１－ペンテン－１，５－スルトン、１－メチル－２－ペンテン－１，５－スルトン、２－メチル－２－ペンテン－１，５－スルトン、３－メチル－２－ペンテン－１，５－スルトン、４－メチル－２－ペンテン－１，５－スルトン、５－メチル－２－ペンテン－１，５－スルトン、１－メチル－３－ペンテン－１，５－スルトン、２－メチル－３－ペンテン－１，５－スルトン、３－メチル－３－ペンテン－１，５－スルトン、４－メチル－３－ペンテン－１，５－スルトン、５－メチル－３－ペンテン－１，５－スルトン、１－メチル－４－ペンテン－１，５－スルトン、２－メチル－４－ペンテン－１，５－スルトン、３－メチル－４－ペンテン－１，５－スルトン、４－メチル－４－ペンテン－１，５－スルトン、５－メチル－４－ペンテン－１，５－スルトン、メチレンスルフェート、エチレンスルフェート、プロピレンスルフェ

ート等が挙げられる。

[0211] これらのうち、１，３－プロパンスルトン、１－フルオロ－１，３－プロパンスルトン、２－フルオロ－１，３－プロパンスルトン、３－フルオロ－１，３－プロパンスルトン、１－プロペン－１，３－スルトン、１－フルオロ－１－プロペン－１，３－スルトン、２－フルオロ－１－プロペン－１，３－スルトン、３－フルオロ－１－プロペン－１，３－スルトン、１，４－ブタンスルトン、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネートが、本発明２の非水二次電池の保存特性向上の点から好ましく、１，３－プロパンスルトン、１－プロペン－１，３－スルトンがより好ましい。

[0212] 環状スルホン酸エステルは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。非水電解液中の環状スルホン酸エステルの含有量は、非水電解液全体（１００質量％）に対して、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、更に好ましくは０．３質量％以上、また、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下である。上記範囲を満たした場合は、本発明２の非水二次電池の効果に加えて、電池の出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性等が向上する。

[0213] （その他の添加剤）

非水電解液には、公知のその他の添加剤を添加することができる。その他の添加剤としては、

エリスリタンカーボネート、スピロ－ビス－ジメチレンカーボネート、メトキシエチル－メチルカーボネート等のカーボネート化合物；

無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物、および５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物等のカルボン酸無水物；

[0214] ２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン、３，９－ジビニル－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン等のスピロ化合物；

エチレンサルファイト、フルオロスルホン酸メチル、フルオロスルホン酸エチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、スルホレン、ジフェニルスルホン、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタンスルホンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルメタンスルホンアミド、ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸エチル、ビニルスルホン酸アリル、ビニルスルホン酸プロパルギル、アリルスルホン酸メチル、アリルスルホン酸エチル、アリルスルホン酸アリル、アリルスルホン酸プロパルギル、１，２－ビス（ビニルスルホニロキシ）エタン

等の含硫黄化合物；

[0215] １－メチル－２－ピロリジノン、１－メチル－２－ピペリドン、３－メチル－２－オキサゾリジノン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン及びＮ－メチルスクシンイミド等の含窒素化合物；

亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジエチル、ビニルホスホン酸ジメチル、ビニルホスホン酸ジエチル、ジエチルホスホノ酢エチル、ジメチルホスフィン酸メチル、ジエチルホスフィン酸エチル、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド等の含燐化合物；

ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物；

フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等の含フッ素芳香族化合物；

等が挙げられる。

[0216] これらは１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。これらの添加剤を添加することにより、本発明２の非水二次電池の高温保存後の容量維

持特性やサイクル特性を向上させることができる。

[0217] その他の添加剤の非水電解液中の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。前記含有量は、非水電解液全体（１００質量％）に対し、好ましくは、０．０１質量％以上であり、より好ましくは０．１質量％以上、さらに好ましくは０．２質量％以上であり、また、好ましくは５質量％以下であり、より好ましくは３質量％以下、さらに好ましくは１質量％以下である。この範囲であれば、その他の添加剤の効果が十分に発現しやすく、高負荷放電特性等の電池特性が低下するといった事態も回避しやすい。

[0218] 以上説明した、本発明２の非水二次電池に用いられる非水電解液は、当該非水二次電池の内部に存在するものも包含する。

[0219] 具体的には、以下の場合が挙げられる。

電解質や有機溶媒等の非水電解液の構成要素を別途合成し、実質的に単離されたものから非水電解液を調製し、下記に記載する方法にて別途組み立てた非水二次電池内に注液して得た非水二次電池内の非水電解液である場合。

非水電解液の構成要素を個別に非水二次電池内に入れておき、電池内にて混合することにより非水電解液と同じ組成を得る場合。

非水電解液を構成する化合物を非水二次電池内で発生させて、非水電解液と同じ組成を得る場合。

[0220] また、本発明２の非水二次電池に使用される非水電解液は、上述の通り炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートなどの必須成分（特定添加剤）を含有し、環状スルホン酸エステルやその他の添加剤などを任意に含んでもよい。当該電解液は、電池のガス発生抑制、低抵抗化の観点から、Ｚｒ又はＺｒの化合物を含むことが好ましい。前記Ｚｒの化合物としては、（$Zr(OC_2H_5)_4$、$Zr(OC_3H_7)_4$、$Zr(OCH(CH_3)_2)_4$、$Zr(OC_4H_{10})_4$、$ZrCl_4$等及びこれらの酸化物が挙げられる。

[0221] なお、前記非水電解液中のＺｒは、外部から非水電解液に添加したものであってもよい。さらに、前記非水電解液は、当初はＺｒを含まないが、非水

二次電池を製造して充放電を行い、電極に含まれるＺｒが溶けだした結果、Ｚｒを含むこととなった非水電解液であってもよい。

[0222] このようなＺｒ又はＺｒの化合物を含む非水電解液も、本明細書に開示される発明の一つであり、これを使用することで、サイクル充放電後の正極抵抗の増加や電池容量の低下が抑制され、また高温高電圧環境下での保存特性に優れた非水二次電池を製造することができる。当該非水二次電池は、Ｚｒ又はＺｒの化合物を含む非水電解液を備えているということ以外は、従来公知の構成を有している。すなわち当該非水二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水電解液を含む。

[0223] ［本発明１の非水二次電池、本発明２の非水二次電池］

本発明１の非水二次電池用正極活物質を使用して得られた、本発明１の非水二次電池としては、特にリチウム二次電池が好適である。また、本発明２の非水二次電池も、リチウム二次電池として好適に利用できる。以下、これら両非水二次電池（以下、これらをまとめて「本発明の非水二次電池」ともいう）の電池構成について説明する。

[0224] 〔電池構成〕

本発明の非水二次電池は、公知の構造を採ることができ、典型的には、イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出可能な負極と、本発明１及び２の非水二次電池における所定の正極活物質を含有する正極と、非水電解液とを備える。

[0225] ＜非水二次電池用負極＞

負極の製造は、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のいずれの方法でも用いることができる。例えば、負極活物質に、バインダー、溶媒、必要に応じて、増粘剤、導電材、充填材等を加えてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥した後にプレスすることによって、集電体上に負極活物質層を有する、負極を形成することができる。バインダー（結着剤）、増粘剤、導電材としては、正極の形成に使用したものと同様のものを使用することができる。

[0226] また、負極活物質として合金系材料を用いる場合には、蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、負極活物質を含有する薄膜層（負極活物質層）を形成する方法も用いられる。

[0227] （負極活物質）

前記負極活物質は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。その具体例としては、炭素質材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料等が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、また２種以上を任意に組み合わせて併用してもよい。

[0228] 前記炭素質材料としては、（１）天然黒鉛、（２）人造黒鉛、（３）非晶質炭素、（４）炭素被覆黒鉛、（５）黒鉛被覆黒鉛、（６）樹脂被覆黒鉛等が挙げられる。

[0229] また、（１）～（６）の炭素質材料は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。なお、（１）の天然黒鉛とそのほかの炭素質材料を組み合わせて用いる場合、全炭素質材料のうち天然黒鉛が占める比率が５０質量％以上であることが好ましい。

[0230] 負極活物質として用いられる合金系材料は、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の化合物のいずれであってもよい。前記リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、１３族及び１４族の金属・半金属元素（即ち炭素を除く）を含む材料が好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズの単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0231] 負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料は、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に制限されない。高電流密度充放電特性の点からはチタン及びリチウムを含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むリチウム含有複合金属複合酸化物材料であり、さらに好ましくはリチウムとチタンの複合酸化物である。即ちスピネル構造を有するリチウム

チタン複合酸化物を、負極活物質として用いると、本発明の非水二次電池の出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

[0232] （集電体）

負極活物質を保持させる集電体としては、公知のものを任意に用いることができる。負極の集電体としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料で形成されたものが挙げられる。前記材料としては、加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。

[0233] ＜セパレータ＞

正極と負極との間には、短絡を防止するために、通常はセパレータを介在させる。セパレータの材料や形状については特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のものを任意に採用することができる。中でも、非水電解液に対し安定な材料、すなわち樹脂、ガラス繊維、無機物等で形成されたセパレータが好ましい。また、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態のセパレータを用いるのが好ましい。

[0234] ＜電池設計＞

（電極群）

電極群は、上記の正極と負極とを上記のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び上記の正極と負極とを上記のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のもののいずれでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極群占有率と称する）は、通常４０％以上であり、５０％以上が好ましく、また、通常９０％以下であり、８０％以下が好ましい。

[0235] 電極群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりする。この結果、電池内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性が低下する。さらには、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

[0236] （外装ケース）

外装ケースの材質は用いられる非水電解液に対して安定なものであれば特に制限されない。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム）が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

[0237] 金属類を用いる外装ケースとしては、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造としたもの、及び、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造としたものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースとしては、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造としたもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。また、外装体の形状も任意である。当該形状の例として、円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等が挙げられる。

実施例

[0238] 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0239] ［本発明１に関する実施例及び比較例］

まず、本発明１の非水二次電池用正極活物質、非水二次電池用正極、非水二次電池に関する実施例及び比較例を示す。

[0240] 〔実施例１－１〕

＜正極活物質１の作製＞

元素組成が$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$である正極活物質コア１００質量部に、プロパノール５０質量部を加えた。ここに１７質量部のプロパノールに溶解したジルコニウム（ＩＶ）テトラプロポキシド２質量部を加え

て撹拌した。その後、得られた反応混合液に、０．７質量部の水及びプロパノール１６質量部の混合液を滴下して、さらに６０℃で加温しながら１時間撹拌した。溶媒を除去して得られた粉体を減圧下、１２０℃の温度で５時間加温した。その後、空気下焼成炉中において、４００℃の温度で３時間熱処理を行って、正極活物質１を得た。

[0241] ＜正極の作製＞

正極活物質１を８５質量部と、導電材としてアセチレンブラック１０質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）５質量部とを、Ｎ－メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ１５μｍのアルミニウム箔に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極を作製した。

[0242] ＜負極の作製＞

負極活物質として黒鉛粉末、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度１質量％）、結着材としてスチレンブタジエンゴムの水性ディスパージョン（スチレンブタジエンゴムの濃度５０質量％）を用意し、これらをディスパーザーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ１０μｍの銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして負極を作製した。なお、乾燥後の負極において、天然黒鉛：カルボキシメチルセルロースナトリウム：スチレンブタジエンゴム＝９８：１：１の質量比となるように、スラリー作製の際に各成分を配合した。

[0243] ＜非水電解液＞

非水電解液としては、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒（混合体積比３：４：３）に、電解質である$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの割合で溶解させたものを用いた。

[0244] ＜二次電池の作製＞

上記の正極、負極、及びポリエチレン製のセパレータを、負極、セパレータ、正極の順に積層して電池要素を作製した。この電池要素を、アルミニウ

ム（厚さ４０μｍ）の両面を樹脂層で被覆してなるラミネートフィルムからなる袋内に、正・負極の端子を突設させながら挿入した。その後、非水電解液を袋内に注入し、真空封止を行ない、シート状の非水二次電池を作製した。

[0245] ＜初期抵抗評価＞

非水二次電池を、ガラス板で挟んで加圧した状態で、２５℃において、１２時間以上かけて電圧４．１Ｖまで充電した後、３．０Ｖまで定電流放電を行った。さらに、３時間以上かけて４．２Ｖまで定電流充電した後、３．０Ｖまで定電流放電する操作を２回行った。その後、３時間以上かけて４．５Ｖまで定電流充電した後、３．０Ｖまで定電流放電する操作を２回行った。このときの２回目の放電時の容量を「基準容量」とした。

[0246] なお、１Ｃとは電池の基準容量を１時間で放電する電流値を表し、例えば、０．２Ｃとはその１／５の電流値を表す。

[0247] 以上の操作の後、電圧３．８Ｖまで充電を行った非水二次電池について、温度２５℃、電圧の振幅１０ｍＶ、周波数領域２００００～０．０２Ｈｚの条件でインピーダンス測定を実施した。得られたインピーダンス測定結果から、測定周波数と複素インピーダンスの虚部をプロットした。１００～１Ｈｚの領域における極大値を非水二次電池の「初期の正極抵抗の指標」とした。

[0248] ＜サイクル充放電後の抵抗評価＞

初期抵抗評価を実施した非水二次電池について、サイクル充放電を行い、その後の抵抗を評価した。具体的には以下の通りである。

[0249] 温度６０℃の環境下、電流値１Ｃにて非水二次電池を４．５Ｖまで定電流充電し、さらに電流値が０．１Ｃとなるまで定電圧充電した。その後、１Ｃにて３．０Ｖまで定電流放電を行った。以上の充放電過程を１サイクルとし、５０サイクルの充放電を実施した。

[0250] ５０サイクル後の非水二次電池について、上記初期抵抗評価と同様にインピーダンス測定を行い、正極抵抗の指標を得た。上記で求めた「初期の正極

抵抗の指標」を１００としたときの、５０サイクル後の正極抵抗指標の値を、「サイクル充放電後の正極の相対抵抗値」とした。

[0251] ＜Ｚｒ含有領域の評価＞

正極活物質１を用いて作製した正極から、集束イオンビーム（ＦＩＢ）を用いて切片を作製し、この切片を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって観察した。観察された正極活物質１の粒子表面部分から内部方向に向かって、一定間隔毎にエネルギー分散Ｘ線分光法（ＥＤＳ）によって元素組成を分析した。このとき、正極活物質１の表面近傍において、正極活物質コアの構成元素が初めて検出される点を正極活物質１の表面とし、その点からの距離を深度とした。結果を図１に示す。

[0252] なお、Ｚｒ含有領域は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＺｒが全て、モル比で１．５％以上含まれる領域として判定した。また、（Ｚｒ＋Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍ）に対するＺｒのモル比は、当該領域における測定点ごとのＺｒ含有比率の平均値として測定した。

[0253] 図１から、実施例１－１の正極活物質１は、正極活物質表面から０．８～８ｎｍの深度の部分に、Ｚｒと正極活物質コアの構成金属元素（Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ）を含むＺｒ含有領域を持つ。当該領域における、（Ｚｒ＋Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）に対するＺｒのモル比は１５％であるが、Ｚｒ含有領域よりも深い８ｎｍを超え、８０ｎｍまでの深度におけるＺｒのモル比は０．１％である。

[0254] 〔実施例１－２〕

温度４００℃の熱処理を行わなかったこと以外は、実施例１－１と同様の操作を行って正極活物質２を作製し、実施例１－１と同様の操作を行って電池を作製、評価した。

[0255] 〔実施例１－３〕

元素組成が$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$である正極活物質コア１００質量部に、プロパノール３８質量部を加えた。ここに６質量部のプロパノールに溶解したジルコニウム（ＩＶ）テトラプロポキシド０．６質量部を加

えて撹拌した。その後、反応混合液に、０．５質量部の水及びプロパノール１２質量部の混合液を滴下して、さらに６０℃で加温しながら１時間撹拌した。溶媒を留去して得られた粉体を減圧下、１２０℃の温度で８時間加温して、正極活物質３を得た。

[0256] その後、８５質量部の正極活物質１を９５質量部の正極活物質３としたこと、アセチレンブラックを３質量部としたこと、ＰＶｄＦを２質量部としたこと以外は、実施例１－１と同様の操作を行って正極を作製した。

[0257] 負極の作製、非水電解液、非水二次電池の作製は実施例１－１と同様の方法で実施した。

[0258] ＜初期抵抗評価＞

正極活物質３を用いて作製した非水二次電池を、ガラス板で挟んで加圧した状態で、２５℃において、５時間以上かけて電圧４．２Ｖまで充電した後、３．０Ｖまで定電流放電する操作を４回実施した。このときの４回目の放電時の容量を「基準容量」とした。

[0259] その後、４．１Ｖまで充電した非水二次電池を６０℃で１２時間静置した。以上の操作の後、３．０Ｖまで放電した電池を３．７Ｖまで再度充電し、温度－１０℃、電圧の振幅１０ｍＶ、周波数領域２００００～０．０２Ｈｚの条件でインピーダンス測定を実施した。得られたインピーダンス測定結果から、測定周波数と複素インピーダンスの虚部をプロットした。１００～１Ｈｚの領域における極大値を「初期の正極抵抗の指標」とした。

[0260] ＜サイクル充放電後の抵抗・容量評価＞

初期抵抗評価を実施した非水二次電池について、サイクル充放電を行い、その後の抵抗及び容量を評価した。具体的には以下の通りである。

[0261] 温度６０℃の環境下、電流値２Ｃにて４．２Ｖまで定電流充電を行い、さらに電流値が０．１Ｃとなるまで定電圧充電した。その後、２Ｃにて３．０Ｖまで定電流放電を行った。以上の充放電過程を１サイクルとし、１００サイクルの充放電を実施した。

[0262] また、初回、５０サイクル後及び１００サイクル後の充放電においては、

放電を電流値０．２Ｃで実施し、初回の放電時の容量を１００とした時の、１００サイクル後の放電時の容量を「サイクル充放電後の容量の指標」とした。また、５０サイクル後の電池について、初期の正極抵抗の指標の測定と同様にインピーダンス測定を行い、正極抵抗の指標を得た。そして、「初期の正極抵抗の指標」を１００としたときの５０サイクル後の正極抵抗指標の値を、「サイクル充放電後の正極の相対抵抗値」とした。

[0263] 〔比較例１－１〕

元素組成が$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$である正極活物質４を８５質量部と、導電材としてアセチレンブラック５質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）１０質量部とを、Ｎ－メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ１５μｍのアルミニウム箔に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極を作製した。この正極を使用して、実施例１－１と同様の操作を行って非水二次電池を作製、評価した。

[0264] なお、実施例１－１と同様に、正極活物質４についてＺｒ含有領域の評価を行った。結果を図２に示す。Ｚｒは検出されなかったため、図２においてＺｒのプロットはされていない。図２から、比較例１－１の、表面処理をしていない正極活物質４は、当該活物質の表面近傍にＺｒ含有領域を持たないことが分かる。

[0265] 〔比較例１－２〕

元素組成が$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$である正極活物質１００質量部に、$ZrO_2$ナノ粒子（粒径１００ｎｍ未満）０．５質量部を加え、混合物に対してメカノケミカル処理を行った。これにより、表面にZrO_2の被覆層を持つが、Ｚｒと正極活物質コアの構成金属元素（Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ）との双方を含む領域を持たない正極活物質５を作製した。

[0266] 正極活物質として、正極活物質５を用いたこと以外は比較例１－１と同様の操作を行って、正極を作製した。この正極を使用して、実施例１－１と同様の操作を行って非水二次電池を作製、評価した。

[0267] 〔比較例１－３〕

元素組成が$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$である正極活物質６を９５質量部と、導電材としてアセチレンブラック３質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）２質量部とを、Ｎ－メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ１５μｍのアルミニウム箔に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極を作製した。

[0268] この正極を使用して、実施例１－３と同様の操作を行って非水二次電池を作製、評価した。ただし、サイクル充放電後の電池容量の指標は求めていない。

[0269] 〔比較例１－４〕

ジルコニウム（ＩＶ）テトラプロポキシドをアルミニウム（ＩＩＩ）イソプロポキシドとしたこと以外は、実施例１－３と同様の操作を行って、正極活物質７を作製した。この正極活物質７を使用して実施例１－３と同様の操作を行って、非水二次電池の作製、評価をした。ただし、サイクル充放電後の正極の相対抵抗値は求めていない。

[0270] 〔比較例１－５〕

焼成炉における熱処理温度を８００℃としたこと以外は、実施例１－１と同様の操作を行って、正極活物質８を作製した。この正極活物質８を使用して、実施例１－１と同様の操作を行って非水二次電池を作製、評価した。

[0271] 以上の評価結果を、下記表１及び表２に示す。

[0272] [表1]

表１．充放電５０サイクル後における、正極の相対抵抗値の評価結果

	サイクル充放電後の正極の相対抵抗値
実施例1－1	116
実施例1－2	134
実施例1－3	122
比較例1－1	1439
比較例1－2	895
比較例1－3	338
比較例1－5	548

[0273] [表2]

表２．充放電１００サイクル後における、電池容量指標の評価結果

	サイクル充放電後の電池容量の指標
実施例１－３	73
比較例１－４	70

[0274] 実施例１－１～１－３と比較例１－１、１－３から、本発明１の正極活物質を用いて製造した非水二次電池においては、サイクル充放電後の相対抵抗値が小さく抑えられていることが分かる。

[0275] また、実施例１－１と比較例１－２から、以下のことがわかる。本発明１の正極活物質を用いて製造した非水二次電池（実施例１－１）においては、正極活物質の表面近傍にＺｒ含有領域が存在する。一方比較例１－２で作製された正極活物質は、ZrO_2の被覆層を持つが、Ｚｒと正極活物質コアの構成金属元素（Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ）の双方を含む領域を持たない。このような実施例１－１の非水二次電池と比較例１－２の非水二次電池を比べると、前者の方が、サイクル充放電の後の抵抗の増加が大きく抑えられている。

[0276] 実施例１－３と比較例１－４から、本発明１の正極活物質を用いて製造した非水二次電池（実施例１－３）においては、Ｚｒ含有表面処理材料の代わりに、ＡｌをＺｒ含有した表面処理材料を用いて、同様の表面処理を行った正極活物質を用いて製造した非水二次電池（比較例１－４）においてよりも、サイクル充放電の後の電池容量の減少が抑えられていることが分かる。

[0277] 実施例１－１と比較例１－５から、本発明１の正極活物質を用いて製造した電池（実施例１－１）においては、製造時の熱処理温度が高く、活物質の表面近傍のＺｒ量が不十分な正極活物質を用いて製造した非水二次電池（比較例１－５）においてよりも、サイクル充放電の後の相対抵抗値が小さく抑えられていることが分かる。

[0278] ［本発明２に関する実施例及び比較例］

次に、本発明２の非水二次電池に関する実施例及び比較例を示す。

[0279] ＜非水二次電池用正極活物質の作製＞

元素組成が$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$であるリチウム遷移金属酸化物１００質量部に、プロパノール３８質量部を加えた。ここに６質量部のプロパノールに溶解したジルコニウム（ＩＶ）テトラプロポキシド０．６質量部を加えて撹拌した後、０．５質量部の水とプロパノール１２質量部の混合液を滴下した。さらに、得られた混合液を６０℃で加温しながら１時間撹拌した。当該混合液から溶媒を留去して得られた粉体を減圧下、１２０℃の温度で８時間加温して、本発明２の非水二次電池用の正極活物質を得た。

[0280] この正極活物質を熱脱着－ＧＣ／ＭＳ分析した結果、１－プロパノールとプロパナールが確認できた。後述する参考例２の、Ｚｒ含有層の形成処理を行っていない正極活物質では、１－プロパノールとプロパナールが確認できなかった。

[0281] なお、熱脱着－ＧＣ／ＭＳ分析の詳細は以下の通りである。試料１０ｍｇを３００℃で５分間加熱処理し、生成したガスをＨｅ気流下で抽出し、液化窒素を用い、カラムにトラップさせた。トラップされた収集物について、分析を行った。

[0282] ［参考例１］

＜正極の作製＞

上記の非水二次電池用正極活物質を９５質量部と、導電材としてアセチレンブラック３質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製、商品名Ｌ＃１１２０）２質量部とを、Ｎ－メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ１５μｍのアルミニウム箔に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極を作製した。

[0283] 得られた正極を用いて、上記実施例１－１と同様の操作で非水二次電池を作製し、それを３回充放電した。その後電池から正極を取り出して、当該正極についてＸ線光電子分光分析法（ＸＰＳ）により分析した結果を図３に示す。

[0284] なお、ＸＰＳの評価条件は以下の通りである。正極のサンプリングはＡｒ雰囲気のグローブボックス中で行った。トランスファーベッセルを用いて、

大気に触れないようにして測定装置（ＰＨＩ社製、ＥＳＣＡ５７００ci）内に正極を導入した。Ｘ線はＡｌ　Ｋα（１４８６．７　ｅＶ）、加速電圧１４ｋＶ、３５０Ｗの条件で、電子中和銃を使用し、取り出し角は６５°と設定した。測定領域は電極の８００μｍφであった。正極は測定前に溶媒洗浄した後、カーボンテープに試料として貼り付けて測定した。

[0285] ［参考例２］

元素組成が$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$である正極活物質を９５質量部と、導電材としてアセチレンブラック３質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製、商品名Ｌ＃１１２０）２質量部とを、Ｎ－メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ１５μｍのアルミニウム箔に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極を作製した。

[0286] 得られた正極を用いて、上記実施例１－１と同様の操作で非水二次電池を作製し、それを３回充放電した。その後電池から正極を取り出して、当該正極についてＸＰＳによる分析を行った。結果を図３に示す。

[0287] ＜負極の作製＞

上記実施例１－１における＜負極の作製＞と同様にして、負極を作製した。

[0288] ＜非水電解液＞

上記実施例１－１における＜非水電解液＞と同様の電解液を用いた。

[0289] ＜二次電池の作製＞

上記の参考例１又は２の正極、負極、及びポリエチレン製のセパレータを使用して、実施例１－１における＜二次電池の作製＞と同様にして、シート状の非水二次電池を作製した。

[0290] ＜初期評価＞

非水二次電池を、ガラス板で挟んで加圧した状態で、２５℃において、５時間以上かけて電圧４．２Ｖまで充電した後、２．５Ｖまで定電流放電する操作を２回行った。その後、５時間以上かけて４．２Ｖまで定電流充電した

後、室温でエタノール浴中に浸して電池体積を測定した（「初期体積（ｍＬ／セル）」とする）。

[0291] その後、温度－１０℃、電圧の振幅１０ｍＶ、周波数領域１００００００～０．００１Ｈｚの条件で正極のインピーダンス測定を実施した。得られたインピーダンス測定結果から、測定周波数と複素インピーダンスの虚部をプロットした。１０～０．００５Ｈｚの領域における極大値を初期の正極抵抗（「初期抵抗（Ω／セル）」とする）の指標とした。

[0292] ＜高温且つ高電圧環境下での保存試験＞

初期評価を実施した非水二次電池について、初期評価と同条件で放電・充電を行い、２回４．２Ｖまでの充電（この時の容量を「保存前充電容量」とする）した電池を、８５℃で３日間保存した。

[0293] 保存後の電池を２５℃で２．５Ｖまで放電（「残存容量：保存後の放電容量」とする）した後に、４．２Ｖまで定電流充電（「回復容量：保存後充電容量」とする）した電池を、室温でエタノール浴中に浸してその体積を測定した（「保存後体積（ｍＬ／セル）」とする）。

[0294] その後、温度－１０℃、電圧の振幅１０ｍＶ、周波数領域１００００００～０．００１Ｈｚの条件で正極のインピーダンス測定を実施した。得られたインピーダンス測定結果から、測定周波数と複素インピーダンスの虚部をプロットした。１０～０．００５Ｈｚの領域における極大値を保存後の正極抵抗（「保存後抵抗（Ω／セル）」とする）の指標とした。

[0295] 電池性能の指標は、以下のように求めた。

残存率（％）＝残存容量／保存前充電容量×１００

回復率（％）＝回復容量／保存前充電容量×１００

保存後体積変化（ｍＬ／セル）＝保存後体積－初期体積

[0296] 体積変化率（％）は、下記実施例２－１～２－４については参考例１の保存後体積変化（ｍＬ／セル）を、下記比較例２－１～２－４については参考例２の保存後体積変化（ｍＬ／セル）を基準（１００％）として算出した。

[0297] 初期抵抗率（％）＝実施例又は比較例の初期抵抗／参考例１又は２の初期

抵抗×１００

保存後抵抗率（％）＝実施例又は比較例の保存後抵抗／参考例１又は２の保存後抵抗×１００

＊抵抗率について、実施例の正極抵抗は参考例１の正極抵抗で割り、比較例の正極抵抗は参考例２の正極抵抗で割る。

[0298] 〔実施例２－１〕

参考例１において、ビニレンカーボネートを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例１と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0299] 〔実施例２－２〕

参考例１において、ヘキサメチレンジイソシアネートを含有量０．５質量部となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例１と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0300] 〔実施例２－３〕

参考例１において、ジフルオロリン酸リチウムを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例１と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0301] 〔実施例２－４〕

参考例１において、アジポニトリルを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例１と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0302] 〔比較例２－１〕

参考例２において、ビニレンカーボネートを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例２と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0303] 〔比較例２－２〕

参考例２において、ヘキサメチレンジイソシアネートを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例２と同様に非

水二次電池を作製し、評価した。

[0304] 〔比較例２－３〕

参考例２において、ジフルオロリン酸リチウムを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例２と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0305] 〔比較例２－４〕

参考例２において、アジポニトリルを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例２と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0306] 参考例１～２、実施例２－１～２－４及び比較例２－１～２－４で得られた電池の評価結果を下記表３及び表４に示す。

[0307] [表3]

表３．高温且つ高電圧環境下での保存における、電池特性の評価結果

	正極活物質表面のZr	特定添加剤	残存率（%）	回復率（%）	初期抵抗（Ω／セル）	保存後抵抗（Ω／セル）	保存後体積変化（mL／セル）
参考例1	有り	無し	86	94	6.9	15.6	0.27
実施例2－1	有り	ビニレンカーボネート	87	94	6.6	12.4	0.24
実施例2－2	有り	ヘキサメチレンジイソシアネート	88	96	5.3	11.4	0.13
実施例2－3	有り	ジフルオロリン酸リチウム	88	95	2.2	9.4	0.17
実施例2－4	有り	アジポニトリル	88	94	6.7	16.6	0.19
参考例2	無し	無し	88	95	6.5	37.3	0.26
比較例2－1	無し	ビニレンカーボネート	88	95	6.9	32.9	0.29
比較例2－2	無し	ヘキサメチレンジイソシアネート	88	95	6.4	35.9	0.17
比較例2－3	無し	ジフルオロリン酸リチウム	87	93	2.5	16.1	0.19
比較例2－4	無し	アジポニトリル	85	92	8.9	47.8	0.20

[0308]

[表4]

表４．高温且つ高電圧環境下での保存における、電池の体積変化率と電池の正極抵抗の変化率

	正極活物質表面のZr	特定添加剤	体積変化率（%）	初期抵抗率（%）	保存後抵抗率（%）
参考例1	有り	無し	100	100	100
実施例２－１	有り	ビニレンカーボネート	89	96	79
実施例２－２	有り	ヘキサメチレンジイソシアネート	48	77	73
実施例２－３	有り	ジフルオロリン酸リチウム	63	32	60
実施例２－４	有り	アジポニトリル	70	97	106
参考例2	無し	無し	100	100	100
比較例２－１	無し	ビニレンカーボネート	112	106	88
比較例２－２	無し	ヘキサメチレンジイソシアネート	65	98	96
比較例２－３	無し	ジフルオロリン酸リチウム	73	38	43
比較例２－４	無し	アジポニトリル	77	137	128

[0309] 表３に示すように、参考例１（正極活物質表面のＺｒ有り）と参考例２（正極活物質表面のＺｒ無し）を比較すると、参考例１が参考例２より、高温且つ高電圧環境下での保存後の抵抗値が低いことが分かる。しかしこれではまだ、電池性能が十分とは言えない。

[0310] 次に、実施例２－１～実施例２－４のように、Ｚｒ含有層を有する正極（参考例１）において、さらに非水電解液に特定添加剤を含有させることで、高温且つ高電圧環境下での保存試験において、低抵抗且つ低体積変化を有する非水二次電池を得ることができた。一方、比較例２－１～比較例２－４のように、Ｚｒ含有層を持たない正極でも、電解液に添加剤を含有させることで概ね保存後の体積を低くすることはできるが、依然として保存後の抵抗が高いことがわかった。

[0311] より詳しく見ると、実施例２－１～実施例２－４は、Ｚｒ含有層を持つ正極を使用し、かつ所定の特定添加剤を添加したものであり、比較例２－１～比較例２－４は、Ｚｒ含有層を持たない正極を使用し、番号が同じ実施例と

同様の特定添加剤を添加したものである。これら番号が同じもの同士を比較すると、以下のことがわかる。

[0312] ビニレンカーボネートを添加した場合（実施例２－１及び比較例２－１）の効果については、比較例では体積変化率は大きくなってしまうのに対し、実施例では体積変化率は減少している。初期抵抗率及び保存後抵抗率については、実施例及び比較例で減少しているが（比較例２－１の初期抵抗率を除く）、その減少の度合いが、実施例の方が大きい。

[0313] ヘキサメチレンジイソシアネート（実施例２－２及び比較例２－２）、ジフルオロリン酸リチウム（実施例２－３及び比較例２－３）及びアジポニトリル（実施例２－４及び比較例２－４）についても、Ｚｒ含有層を有する正極を使用した場合（実施例）の方が、体積変化率、初期抵抗率及び保存後抵抗率が減少し、又は減少の度合いが大きい。

[0314] このような効果が得られる理由は不明であるが、正極活物質の粒子表面に形成されたＺｒ含有層と特定添加剤との相乗効果によるものであると推測される。

[0315] 〔実施例２－５〕

参考例１において、２－プロピニル－２－（ジエトキシホスホリル）アセテートを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例１と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0316] 〔実施例２－６〕

参考例１において、ｔ－アミルベンゼンを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例１と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0317] 〔実施例２－７〕

参考例１において、モノフルオロエチレンカーボネートを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例１と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0318] 〔実施例２－８〕

参考例１において、ジフルオロ（ビスオキサラート）リン酸リチウムを含有量０．５質量％となるように添加した非水電解液を使用した以外は、参考例１と同様に非水二次電池を作製し、評価した。

[0319] 参考例１、及び実施例２－５～２－８で得られた電池の評価結果を下記表５に示す。

[0320] [表5]

表５．高温且つ高電圧環境下での保存における、電池特性の評価結果

	正極活物質表面のZr	特定添加剤	初期抵抗（Ω／セル）	保存後抵抗（Ω／セル）
参考例1	有り	無し	6.9	15.6
実施例2－5	有り	2－プロピニル－2－（ジエトキシホスホリル）アセテート	4.5	7.6
実施例2－6	有り	t－アミルベンゼン	5.8	7.9
実施例2－7	有り	モノフルオロエチレンカーボネート	5.7	5.3
実施例2－8	有り	ジフルオロ（ビスオキサラート）リン酸リチウム	3.7	7.7

[0321] 表５に示すように、実施例２－５～実施例２－８のいずれにおいても、高温且つ高電圧環境下での保存試験において、低抵抗の非水二次電池を得ることができた。

請求の範囲

[請求項1] 以下の（１）～（３）の条件を満たす非水二次電池用正極活物質：

（１）正極活物質コアがＮｉ、Ｃｏ及びM（MはＭｎ及び／又はＡｌ）を含む、Ｌｉイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有するリチウム化合物である。

（２）活物質表面から０．１～１００ｎｍの深度の部分に、Ｚｒ、Ｎｉ、Ｃｏ及びMを全て含有するＺｒ含有領域が存在する。

（３）前記Ｚｒ含有領域における、（Ｚｒ＋Ｎｉ＋Ｃｏ＋M）に対するＺｒのモル比が１．５～３０％である。

[請求項2] 前記正極活物質コアの元素組成が、$Li_xNi_{1-y-z-\alpha}Co_yAl_zM'_\alpha O_2$と表され、前記式において、M’はＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ以外の１種以上の元素であり、０．９≦ｘ≦１．１、０＜ｙ≦０．４、０＜ｚ≦０．５、０≦α≦０．０１である、請求項１に記載の非水二次電池用正極活物質。

[請求項3] 前記活物質表面から０．２～７０ｎｍの深度の部分に、前記Ｚｒ含有領域が存在する、請求項１又は２に記載の非水二次電池用正極活物質。

[請求項4] 正極集電体と、該正極集電体上に形成された、請求項１乃至３のいずれか１項に記載の非水二次電池用正極活物質を含む正極活物質層とを含む、非水二次電池用正極。

[請求項5] リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水電解液を含む非水二次電池であって、前記正極が請求項４に記載の非水二次電池用正極である、非水二次電池。

[請求項6] 正極活物質を有する正極、負極活物質を有する負極及び非水電解液から少なくとも構成される非水二次電池であって、

前記正極活物質の粒子表面に、Ｚｒ、並びに、ヒドロキシル基、アルデヒド基、アルコキシ基、及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基が存在し、

前記非水電解液が、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、イソシアネート化合物もしくはその縮合物、フッ素化オキソ酸塩、ニトリル化合物、芳香族化合物、ホスホン酸エステル化合物、ハロゲン含有環状カーボネート、及びオキサラート塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する、非水二次電池。

[請求項7] 前記正極活物質が、Ｌｉイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有するリチウム遷移金属酸化物であり、その元素組成が$Li_sM"_{1-t}A_tO_2$と表され、前記式において、M”はＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎからなる群より選ばれる少なくとも２種の元素であり、ＡはＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎ以外の元素であり、０．９≦ｓ≦１．２、０≦ｔ≦０．１である、請求項６に記載の非水二次電池。

[請求項8] 前記炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、イソシアネート化合物もしくはその縮合物、フッ素化オキソ酸塩、ニトリル化合物、芳香族化合物、ホスホン酸エステル化合物、ハロゲン含有環状カーボネート、及びオキサラート塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物が、前記非水電解液全体に対し０．００１質量％以上、１０質量％以下含有される、請求項６又は７に記載の非水二次電池。

[請求項9] Ｚｒが存在する部分において、Ｚｒの、当該部分に存在する全遷移金属中のモル比が、１．５～３０％である、請求項６乃至８のいずれか１項に記載の非水二次電池。

[請求項10] Ｚｒもしくはジルコニウムを含む化合物と、

炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、イソシアネート化合物もしくはその縮合物、フッ素化オキソ酸塩、ニトリル化合物、芳香族化合物、ホスホン酸エステル化合物、ハロゲン含有環状カーボネート、及びオキサラート塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と

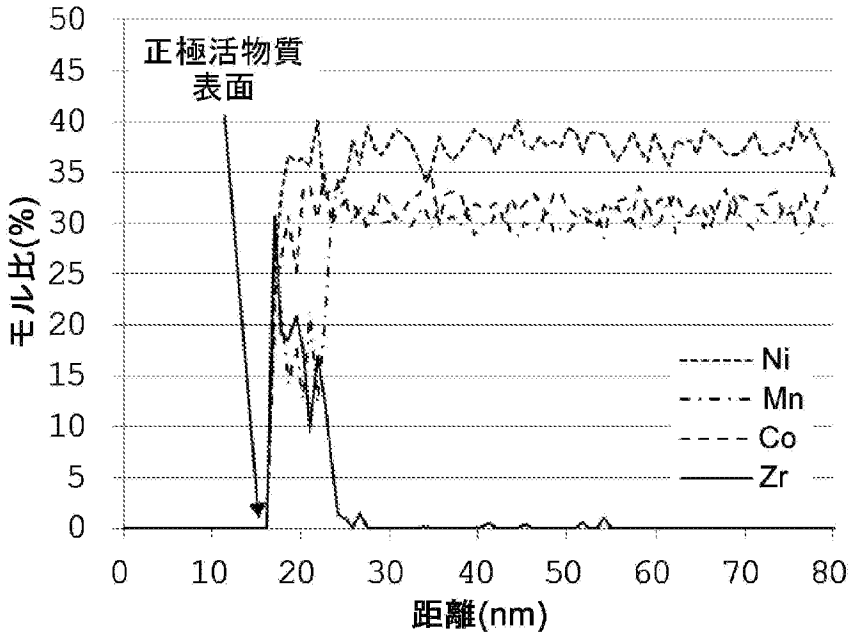
を含有する、非水電解液。

[請求項11] リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水電解

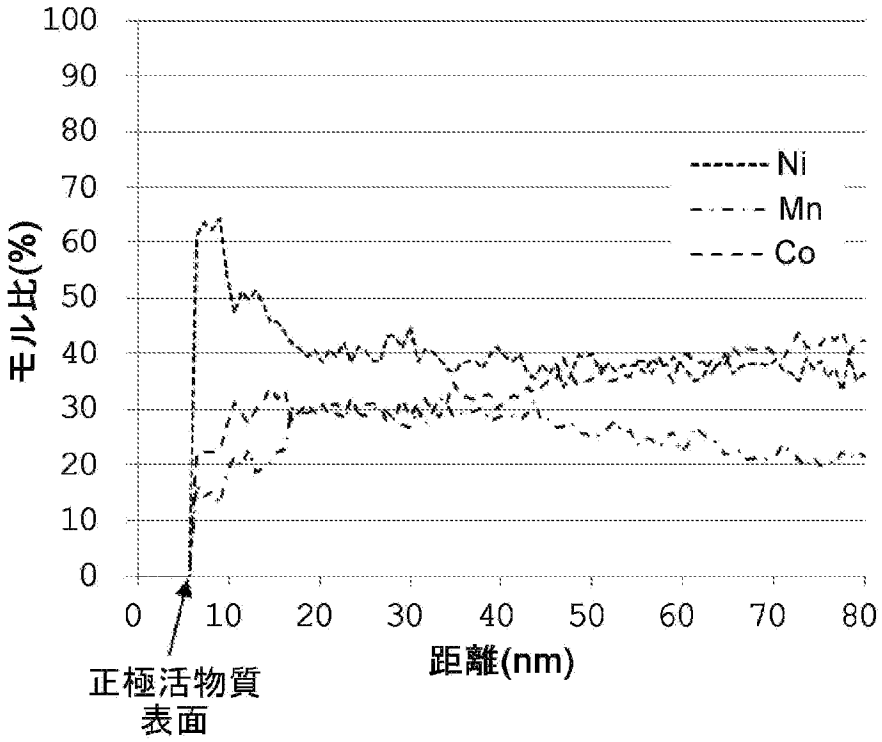
液を含む非水二次電池であって、前記非水電解液が請求項１０に記載の非水電解液である、非水二次電池。

[請求項12] 請求項６乃至９及び１１のいずれか１項に記載の非水二次電池の製造のための、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、イソシアネート化合物もしくはその縮合物、フッ素化オキソ酸塩、ニトリル化合物、芳香族化合物、ホスホン酸エステル化合物、ハロゲン含有環状カーボネート、及びオキサラート塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有する非水電解液の使用。

[図1]

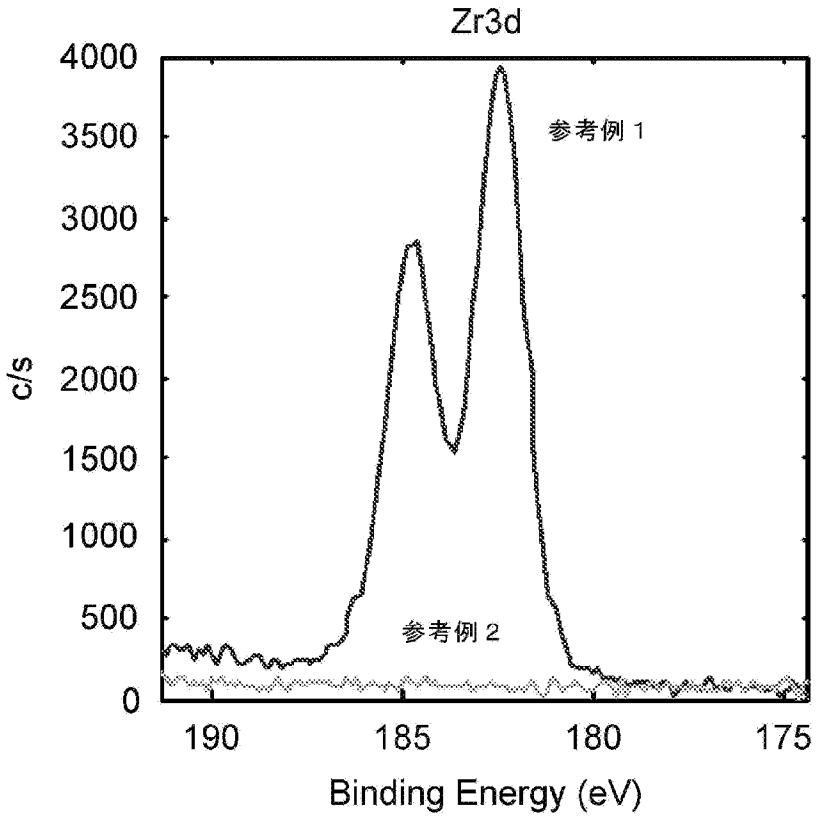


[図2]



※Ｚｒは検出されなかったので、プロットされていない

[図3]


Zr3d
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
c/s
参考例１
参考例２
190
185
180
175
Binding Energy (eV)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/062212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/525(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M10/0566*(2010.01)i, *H01M10/0567*(2010.01)i, *H01M10/0569*(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/525, H01M4/36, H01M10/0566, H01M10/0567, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-206688 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims 1 to 6; paragraphs [0065] to [0067]; examples (Family: none)	1,3-6,8-12 2,6-12
X Y	JP 2005-310744 A (Hitachi Metals, Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims 1 to 3; examples (Family: none)	1-5 2,6-12
X Y	JP 2009-218198 A (TDK Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), comparative example 12 & US 2009/0200509 A1 & CN 101510608 A	1,3-5 2,6-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 July 2015 (02.07.15)	14 July 2015 (14.07.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/062212

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-235666 A (Honda Motor Co., Ltd.), 21 November 2013 (21.11.2013), paragraph [0022] (Family: none)	1,3-5 2,6-12
Y	WO 2013/024621 A1 (NEC Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), paragraph [0051] & US 2014/0170481 A1	6-12
Y	JP 2013-218895 A (Toyota Motor Corp.), 24 October 2013 (24.10.2013), paragraph [0078] (Family: none)	6-12
Y	WO 2014/058068 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 17 April 2014 (17.04.2014), paragraph [0078] (Family: none)	6-12
Y	WO 2012/014998 A1 (Hitachi Maxell Energy, Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0124] to [0129] & CN 103038928 A & KR 10-2013-0033425 A	6-12
Y	JP 2014-22332 A (Asahi Kasei Corp.), 03 February 2014 (03.02.2014), examples (Family: none)	6-12
Y	JP 2014-11023 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 20 January 2014 (20.01.2014), examples (Family: none)	6-12
P,X	JP 2014-216077 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 17 November 2014 (17.11.2014), example 13 (Family: none)	1-5
P,X	WO 2015/045340 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 April 2015 (02.04.2015), examples; paragraph [0044] (Family: none)	1-12

AMPEREX Ex. 1002
Page 749

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/062212

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1, 6 and 10 are independent claims.

Claim 1 specifies "a positive electrode material" having a specific composition, while claim 10 does not set forth any specification on a positive electrode active material and specifies "a nonaqueous electrolyte solution" containing a specific additive.

There is no common or corresponding special technical feature in claims 1 and 10.

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

AMPEREX Ex. 1002
Page 750

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Secondly, claim 6 does not set forth any specification on "a positive electrode active material", and the only technical feature in common with claim 1 is "presence of Zr in particle surfaces of the active material".

However, the above-said technical feature cannot be a special technical feature, since the technical feature is disclosed in, for example, JP 2013-206688 A.

Consequently, there are at least three inventions comprising claims 1, 6 and 10 in the present application.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６２２１２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/525, H01M4/36, H01M10/0566, H01M10/0567, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JSTChina/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2013-206688 A（日産自動車株式会社）2013.10.07，請求項１－６、【００６５】－【００６７】、実施例（ファミリーなし）	1,3-6,8-12 2,6-12
X Y	JP 2005-310744 A（日立金属株式会社）2005.11.04，請求項１－３、実施例（ファミリーなし）	1-5 2,6-12
X Y	JP 2009-218198 A（ＴＤＫ株式会社）2009.09.24，比較例１２ & US 2009/0200509 A1 & CN 101510608 A	1,3-5 2,6-12

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０２．０７．２０１５	国際調査報告の発送日 １４．０７．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３１３２ 結城　佐織 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

AMPEREX Ex. 1002
Page 752

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2013-235666 A（本田技研工業株式会社）2013.11.21，【００２２】（ファミリーなし）	1,3-5 2,6-12
Y	WO 2013/024621 A1（日本電気株式会社）2013.02.21，【００５１】& US 2014/0170481 A1	6-12
Y	JP 2013-218895 A（トヨタ自動車株式会社）2013.10.24，【００７８】（ファミリーなし）	6-12
Y	WO 2014/058068 A1（日産自動車株式会社）2014.04.17，【００７８】（ファミリーなし）	6-12
Y	WO 2012/014998 A1（日立マクセルエナジー株式会社）2012.02.02，【０１２４】－【０１２９】& CN 103038928 A & KR 10-2013-0033425 A	6-12
Y	JP 2014-22332 A（旭化成株式会社）2014.02.03，実施例（ファミリーなし）	6-12
Y	JP 2014-11023 A（三洋電機株式会社）2014.01.20，実施例（ファミリーなし）	6-12
P,X	JP 2014-216077 A（日立マクセル株式会社）2014.11.17，実施例１３（ファミリーなし）	1-5
P,X	WO 2015/045340 A1（三洋電機株式会社）2015.04.02，実施例、【００４４】（ファミリーなし）	1-12

AMPEREX Ex. 1002
Page 753

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１，６，１０は独立請求項である。

そして、請求項１は特定組成を有する「正極活物質」を特定しており、請求項１０は、正極活物質については何ら特定されず、特定の添加剤を有する「非水電解液」を特定している。請求項１，１０には、共通のまたは対応する特別な技術的特徴が存在しない。

次に、請求項６は「正極活物質」について、組成はなんら特定しておらず、請求項１との共通の技術的特徴は「活物質の粒子表面にＺｒが存在する」ことのみである。しかしながら、当該特徴は、例えば特開２０１３－２０６６８８号公報に開示されているから、特別な技術的特徴となり得ない。よって、本願には、少なくとも、請求項１，６，１０の３つの発明が存在する。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

AMPEREX Ex. 1002
Page 754