

(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 1 月 9 日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/007360 A1

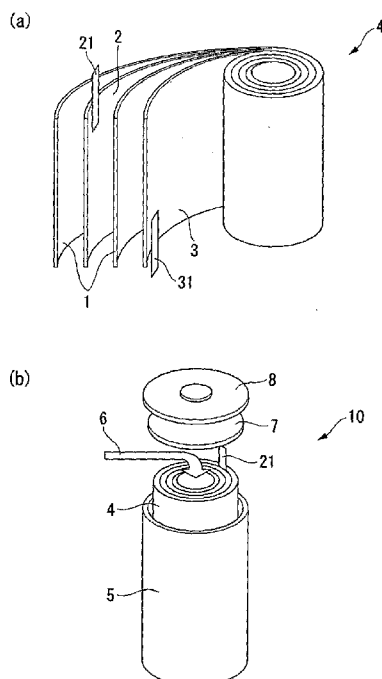
- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068454
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-153047 2012 年 7 月 6 日(06.07.2012) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高森 健二(TAKAMORI, Kenji); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 宮本 剛志(MIYAMOTO, Takeshi); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (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, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM COMPOSITE METAL OXIDE, PRODUCTION METHOD FOR LITHIUM COMPOSITE METAL OXIDE, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE, POSITIVE ELECTRODE, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム複合金属酸化物、リチウム複合金属酸化物の製造方法、正極活物質、正極および非水電解質二次電池

図 1



(57) Abstract: A lithium composite metal oxide containing Mn, Ni, and Li, not containing Co, and fulfilling formulas (a) and (b). (a) The ratio (IBMn/IAMn) between the intensity (IAMn) of a first proximity peak (AMn) and the intensity (IBMn) of a second proximity peak (BMn) is 0.5-1.2, in a radial distribution function obtained from an EXAFS spectrum at the K absorption end of Mn; and (b) the ratio (IBNi/IANi) between the intensity (IANi) of a first proximity peak (ANi) and the intensity (IBNi) of a second proximity peak is 1.0-1.7, in a radial distribution function obtained from an EXAFS spectrum at the K absorption end of Ni.

(57) 要約: Mn、Ni および Li を含有し、Co を含有しない、下記 (a)、(b) を満たすリチウム複合金属酸化物。

(a) Mn の K 吸収端の EXAFS スペクトルから得られる動径分布関数において、第一近接ピーク A Mn の強度 IAMn と、第二近接ピーク B Mn の強度 IBMn との比 IBMn / IAMn が、0.5 以上 1.2 以下である。(b) Ni の K 吸収端の EXAFS スペクトルから得られる動径分布関数において、第一近接ピーク A Ni の強度 IANi と、第二近接ピークの強度 IBNi との比 IBNi / IANi が、1.0 以上 1.7 以下である。

WO 2014/007360 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

発明の名称

リチウム複合金属酸化物、リチウム複合金属酸化物の製造方法、正極活物質、
5 正極および非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、リチウム複合金属酸化物、リチウム複合金属酸化物の製造方法、正極活物質、正極および非水電解質二次電池に関するものである。

10

背景技術

リチウム複合金属酸化物は、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池に正極活物質として用いられている。リチウム二次電池は、既に携帯電話用途やノートパソコン用途などの小型電源として実用化されており、更に自動車用途や電力
15 貯蔵用途などの中・大型電源においても、適用が試みられている。

市販されているリチウム二次電池には、正極活物質として LiCoO_2 が最も広く用いられているが、 Co が高価であることから、 Co の含有量を LiCoO_2 よりも低減させたリチウム複合金属酸化物が研究されている。なかでも、 Ni および Mn を含有するリチウム複合金属酸化物が有望視されている。例えば、組成式が $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であるリチウム複合金属酸化物が知られている。

20

さらなる安価な非水電解質二次電池を提供するためには、組成式に占める Co の比率がさらに低減することが有効である。しかしながら、例えば Co を含まない $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ では、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ に比べて容量が低いことからわかるように、 Co の比率が低減すると相対的に容量が低くなることが知られている（特許文献1）。

25

このような背景のもと、 Co の比率が低減しても高容量を示す非水電解質二次電池に有用なリチウム複合金属酸化物を得る方法が種々検討されてきた。例えば、 Mn 、 Ni および Li を含有する層状のリチウム複合金属酸化物において、 Mn

およびNiの酸化状態を制御することで、非水電解質二次電池用正極活物質として適したリチウム複合金属酸化物とすることが提案されている（特許文献2）。

- また、リチウム複合金属酸化物において、X線回折測定による（003）面と（104）面の回折ピークの強度比を特定することにより、この酸化物中に存在するdisorder相の生成を抑制して、リチウム複合金属酸化物の構造を制御する方法が提案されており、これにより高容量な非水電解質二次電池に適したリチウム金属複合酸化物を得ている（特許文献3）。

先行技術文献

10 特許文献

[特許文献1] 特許第4594605号公報

[特許文献2] 特許第4259847号公報

[特許文献3] 特許第4877660号公報

15 発明の概要

上述のように、Coが低減したリチウム複合金属酸化物において、酸化状態を制御する方法やX線回折測定で得られる結晶構造の平均的な構造を制御する方法により、高容量な非水電解質二次電池に適したリチウム金属複合酸化物を得る検討が成されている。しかし、原子レベルの局所的な構造を制御することにより、高容量な非水電解質二次電池に適したリチウム金属複合酸化物を得る方法については、未だ十分な検討がなされていない。

- 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、Coを含有することなく、原子レベルの局所構造を制御することで、高容量を示す非水電解質二次電池に有用なリチウム複合金属酸化物を提供することを目的とする。また、このよう
- なリチウム複合金属酸化物の製造方法、リチウム複合金属酸化物を用いた正極活物質、正極、非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

上記の課題を解決するため、本発明の一態様は、Mn、NiおよびLiを含有し、Coを含有しない、下記（a）および（b）を満たすリチウム複合金属酸化物である。

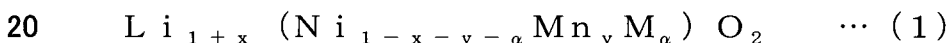
(a) 前記リチウム複合金属酸化物におけるMnのK吸収端の広域X線吸収微細構造(E X A F S) スペクトルをフーリエ変換して得られる動径分布関数において、Mn原子に結合した酸素原子による1.5 Å付近の第一近接ピーク A_{Mn} の強度を I_{AMn} 、Mn原子に結合した酸素原子の次にMn原子に近い金属原子による2.5 Å付近の第二近接ピーク B_{Mn} の強度を I_{BMn} としたとき、 I_{BMn} / I_{AMn} が、0.5以上1.2以下である。

(b) 前記リチウム複合金属酸化物におけるNiのK吸収端のE X A F S スペクトルをフーリエ変換して得られる動径分布関数において、Ni原子に結合した酸素原子による1.5 Å付近の第一近接ピーク A_{Ni} の強度を I_{ANi} 、Ni原子に結合した酸素原子の次にNi原子に近い金属原子による2.5 Å付近の第二近接ピークの強度を I_{BNi} としたとき、 I_{BNi} / I_{ANi} が、1.0以上1.7以下である。

本発明の一態様においては、Liの量(モル)を A_{Li} 、Li以外の金属の量(モル)をAとしたとき、 A_{Li} / A が、0.7以上、1.4以下であることが望ましい。

本発明の一態様においては、前記 I_{BMn} / I_{AMn} と、前記 I_{BNi} / I_{ANi} との積が、0.7以上2.0以下であることが望ましい。

本発明の一態様においては、前記リチウム複合金属酸化物が層状構造を有し、式(1)で表されることが望ましい。



(式(1)中、 $-0.3 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.35 \leq y \leq 0.7$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.1$ であり、 $-0.05 \leq x + y + \alpha < 1$ であり、MはAl、Mg、Ti、Ca、Cu、Zn、Fe、Cr、Mo、Si、Sn、NbおよびVからなる群より選ばれた1種類以上の元素である。)

本発明の一態様においては、前記MがFeであることが望ましい。

本発明の一態様においては、 $\alpha = 0$ であることが望ましい。

また、本発明の一態様は、NiおよびMnを含む塩と、リチウム化合物と、を有する混合物を、酸素濃度が5%以上の雰囲気において、200℃以上500℃以下の温度で加熱し、仮焼物を得る工程と、前記仮焼物を、酸素濃度が5%未満

の雰囲気において、600℃以上950℃以下の温度で焼成する工程と、を有するリチウム複合金属酸化物の製造方法である。

本発明の一態様においては、前記仮焼物を得る工程の前に、NiイオンおよびMnイオンを含有する水溶液と、アルカリと、を接触させて、前記塩を得る工程

5 を有することが望ましい。

本発明の一態様においては、前記塩を得る工程では、前記水溶液と前記アルカリとを接触させて生じるスラリーを固液分離し、分離した固体を洗浄し乾燥させて前記塩を得ることが望ましい。

本発明の一態様においては、前記仮焼物を得る工程の終了時の加熱温度から温度を下げることなく、前記焼成する工程を行うことが望ましい。

10

本発明の一態様においては、前記混合物が、不活性融剤をさらに含むことが望ましい。

本発明の一態様においては、前記不活性融剤が硫酸塩であり、前記混合物中の前記硫酸塩の含有量が、前記リチウム化合物100質量部に対して0.01質量部以上400質量部以下であることが望ましい。

15

また、本発明の一態様は、上述のリチウム複合金属酸化物の製造方法によって製造されるリチウム複合金属酸化物である。

また、本発明の一態様は、上述のリチウム複合金属酸化物を有する正極活物質である。

20 また、本発明の一態様は、上述の正極活物質を有する正極である。

また、本発明の一態様は、負極、および上述の正極を有する非水電解質二次電池である。

本発明の一態様においては、前記負極および前記正極間に配置されたセパレータをさらに有することが望ましい。

25 本発明の一態様においては、前記セパレータが、耐熱多孔層と多孔質フィルムとが積層された積層フィルムからなることが望ましい。

図面の簡単な説明

〔図1〕本実施形態の非水電解質二次電池の一例を示す模式図である。

符号の説明

- 1…セパレータ、2…正極、3…負極、4…電極群、5…電池缶、6…電解液、
7…トップインシュレーター、8…封口体、10…非水電解質二次電池、21…
5 正極リード、31…負極リード

発明を実施するための形態

[リチウム複合金属酸化物]

- 本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、Mn、NiおよびLiを含有し、Co
10 oを含有せず、下記(a)および(b)を満たす。

- (a) 前記リチウム複合金属酸化物におけるMnのK吸収端の広域X線吸収微細構造(E X A F S)スペクトルをフーリエ変換して得られる動径分布関数において、Mn原子に結合した酸素原子による1.5 Å付近の第一近接ピーク A_{Mn} の強度を I_{AMn} 、Mn原子に結合した酸素原子の次にMn原子に近い金属原子による2.5 Å付近の第二近接ピーク B_{Mn} の強度を I_{BMn} としたとき、 I_{BMn} / I_{AMn} が、0.5以上1.2以下である。
15

- (b) 前記リチウム複合金属酸化物におけるNiのK吸収端のE X A F Sスペクトルをフーリエ変換して得られる動径分布関数において、Ni原子に結合した酸素原子による1.5 Å付近の第一近接ピーク A_{Ni} の強度を I_{ANi} 、Ni原子に結合した酸素原子の次にNi原子に近い金属原子による2.5 Å付近の第二近接ピークの強度を I_{BNi} としたとき、 I_{BNi} / I_{ANi} が、1.0以上1.7以下である。
20

以下、順に説明する。

- 25 (E X A F Sスペクトル)

まず、本実施形態のリチウム複合金属酸化物を規定するために用いるE X A F Sスペクトルについて説明する。本実施形態で用いるE X A F Sスペクトルは、一般的なE X A F Sスペクトルと同様に扱われる。E X A F Sスペクトルの測定

および原理は、例えば、「X線吸収分光法—XAFSとその応用—」（太田俊明編（2002年））に記載されている。原理は以下の通りである。

まず、測定対象の物質に特定の波長のX線を透過させたとき、物質に照射されたX線の強度（入射X線強度： I_0 ）と、物質を透過してきたX線の強度（透過X線強度： I_t ）とから、特定の波長における測定対象の物質について、単位厚さあたりのX線吸光度が得られる。

物質に照射するX線の波長を変化させ（すなわち、入射X線のエネルギー（eV）を変化させ）、各波長（各エネルギー）のX線に対するX線吸光度を測定して、x軸を入射X線のエネルギー（eV）、y軸をX線吸光度とするX線吸収スペクトルを作成すると、X線吸光度が急激に増加するエネルギーがあることが分かる。このエネルギーの値を吸収端という。吸収端は、物質を構成する原子の原子殻のエネルギー準位に対応しており、各原子に固有のものである。例えば、原子のK殻に対応する吸収端はK吸収端という。

X線吸収スペクトルにおいて、この吸収端から20～1000 eV程度高いエネルギー側の領域に現れる微細な振動構造を広域X線吸収微細構造（EXAFS）といい、そのスペクトルをEXAFSスペクトルという。EXAFSスペクトルについてフーリエ変換を施すと、X線吸収原子（注目する原子）を中心とした動径分布関数が得られる。この動径分布関数から、X線吸収原子とX線散乱原子（X線吸収原子近傍の原子）との距離、X線散乱原子の数などの情報を得ることができ、注目する原子近傍の情報を得ることができる。

一般的に、動径分布関数のピークの強度は、X線散乱原子の数に影響されるが、その他に、X線吸収原子とX線散乱原子との原子間距離の等方性にも影響される。例えば、ある2つのX線吸収原子について、X線散乱原子数が実質的に同数で、かつ、X線散乱原子が実質的に同等な散乱能を有すると認められる場合、動径分布関数のピーク強度が大きいものは、X線吸収原子とX線散乱原子との原子間距離が方向による違いがなく等方的であり、X線吸収原子とX線散乱原子間との距離の分布が少ないことを意味する。

そこで、本実施形態においては、MnおよびNiのK吸収端において得られた動径分布関数のピークの強度比に注目する。

すなわち、動径分布関数のピークの強度比をある一定の範囲内に制御することによって、組成比が異なる試料に対しても、リチウム複合金属酸化物における原子レベルの局所構造を特定の条件に制御でき、従来よりも高容量を示す非水電解質二次電池に有用なリチウム複合金属酸化物を得ることができる。

- 5 本実施形態のリチウム複合金属酸化物においては、MnのK吸収端の動径分布関数において、Mn原子に結合したO（酸素原子）によるピークを第一近接ピーク A_{Mn} とする。第一近接ピーク A_{Mn} は、好ましくは1.4 Å以上1.9 Å以下、より好ましくは1.5 Å以上1.6 Å以下の1.5 Å付近に現れる。

- また、本実施形態のリチウム複合金属酸化物においては、MnのK吸収端の動
10 径分布関数において、Mn原子に結合したOの次にMn原子に近い原子X（ここで、XはLi、Mn、Niなどの金属原子となる。）によるピークを第二近接ピーク B_{Mn} とする。第二近接ピーク B_{Mn} は、好ましくは2.44 Å以上2.55 Å以下、より好ましくは2.46 Å以上2.55 Å以下の2.5 Å付近に現れる。ここで、原子XはMn原子に結合したOに結合している。

- 15 さらに、本実施形態のリチウム複合金属酸化物においては、NiのK吸収端の動径分布関数において、Ni原子に結合したOによるピークを第一近接ピーク A_{Ni} とする。第一近接ピーク A_{Ni} は、好ましくは1.4 Å以上1.9 Å以下、より好ましくは1.5 Å以上1.6 Å以下の1.5 Å付近に現れる。

- そして、本実施形態のリチウム複合金属酸化物においては、NiのK吸収端の
20 動径分布関数において、Ni原子に結合したOの次にNi原子に近い原子X（ここで、XはLi、Mn、Niなどの金属原子となる。）によるピークを第二近接ピーク B_{Ni} とする。第二近接ピーク B_{Ni} は、好ましくは2.44 Å以上2.55 Å以下、より好ましくは2.46 Å以上2.55 Å以下の2.5 Å付近に現れる。ここで、原子XはNi原子に結合したOに結合している。

- 25 本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、動径分布関数のピークの強度比、すなわち I_{AMn} と I_{BMn} との比（ I_{BMn}/I_{AMn} ）および I_{ANi} と I_{BNi} との比（ I_{BNi}/I_{ANi} ）を特定の範囲内に制御することで、原子レベルの局所構造を制御している。このような本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、従来よりも高容量を示す非水電解質二次電池に有用である。

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、Mn原子まわりのOおよび原子Xの原子間距離の等方性がある程度に高く、ある特定の範囲に収まるため、正極活物質としての特性が高い。このような I_{BMn}/I_{AMn} の値は、0.5以上1.2以下であり、好ましくは0.6以上1.2以下であり、より好ましくは0.7以上1.2以下である。

また、本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、Ni原子まわりのOおよび原子Xの原子間距離の等方性がある程度に高く、ある特定の範囲に収まるため、正極活物質としての特性が高い。このような I_{BNi}/I_{ANi} の値は、1.0以上1.7以下であり、好ましくは1.1以上1.7以下であり、より好ましくは1.2以上1.7以下である。

これら I_{BMn}/I_{AMn} の値の範囲及び I_{BNi}/I_{ANi} の値の範囲は、任意に組み合わせることができる。

さらに、前記 I_{BMn}/I_{AMn} と I_{BNi}/I_{ANi} との積($I_{BMn}/I_{AMn} \times I_{BNi}/I_{ANi}$)は、適度なMn原子まわりのOおよび原子Xの原子間距離の等方性と、適度なNi原子まわりのOおよび原子Xの原子間距離の等方性と、を両立するため、0.7以上2.0以下であり、好ましくは0.9以上2.0以下であり、より好ましくは1.1以上2.0以下である。

本実施形態のリチウム複合金属酸化物の結晶構造は、層状構造であることが好ましく、六方晶型の結晶構造または単斜晶型の結晶構造であることがより好ましい。

六方晶型の結晶構造は、 $P3$ 、 $P3_1$ 、 $P3_2$ 、 $R3$ 、 $P-3$ 、 $R-3$ 、 $P3_12$ 、 $P3_21$ 、 $P3_112$ 、 $P3_121$ 、 $P3_212$ 、 $P3_221$ 、 $R32$ 、 $P3m1$ 、 $P31m$ 、 $P3c1$ 、 $P31c$ 、 $R3m$ 、 $R3c$ 、 $P-31m$ 、 $P-31c$ 、 $P-3m1$ 、 $P-3c1$ 、 $R-3m$ 、 $R-3c$ 、 $P6$ 、 $P6_1$ 、 $P6_5$ 、 $P6_2$ 、 $P6_4$ 、 $P6_3$ 、 $P-6$ 、 $P6/m$ 、 $P6_3/m$ 、 $P6_22$ 、 $P6_122$ 、 $P6_522$ 、 $P6_222$ 、 $P6_422$ 、 $P6_322$ 、 $P6mm$ 、 $P6cc$ 、 $P6_3cm$ 、 $P6_3mc$ 、 $P-6m2$ 、 $P-6c2$ 、 $P-62m$ 、 $P-62c$ 、 $P6/mmm$ 、 $P6/mcc$ 、 $P6_3/mcm$ 、 $P6_3/mmc$ からなる群から選ばれ、いずれか一つの空間群に分類される。

また、単斜晶型の結晶構造は、 $P2$ 、 $P2_1$ 、 $C2$ 、 Pm 、 Pc 、 Cm 、 Cc 、 $P2/m$ 、 $P2_1/m$ 、 $C2/m$ 、 $P2/c$ 、 $P2_1/c$ 、 $C2/c$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に分類される。

- これらのうち、得られる非水電解質二次電池の放電容量が増大するため、リチウム複合金属酸化物の結晶構造は、空間群 $R-3m$ に分類される六方晶型の結晶構造、または $C2/m$ に分類される単斜晶型の結晶構造であることが特に好ましい。

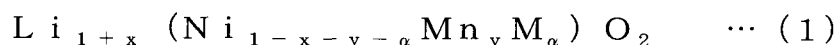
本実施形態のリチウム複合金属酸化物の空間群は、次の方法で確認することができる。

- 10 まず、リチウム複合金属酸化物について、 $CuK\alpha$ を線源とし、かつ回折角 2θ の測定範囲を 10° 以上 90° 以下とする粉末X線回折測定を行い、次いでその結果をもとにリートベルト解析を行い、リチウム複合金属酸化物が有する結晶構造およびこの結晶構造における空間群を決定する。リートベルト解析は、材料の粉末X線回折測定における回折ピークのデータ（回折ピーク強度、回折角 2θ ）を用いて、材料の結晶構造を解析する手法であり、従来から使用されている手法である（例えば「粉末X線解析の実際－リートベルト法入門－」2002年2月10日発行、日本分析化学会X線分析研究懇談会編、参照）。

本実施形態におけるリチウム複合金属酸化物の組成は、 Li の量（モル）を A_{Li} 、 Li 以外の金属の量（モル）を A としたとき、 A_{Li}/A が、0.7以上

- 20 1.4以下であることとしてもよい。

本実施形態におけるリチウム複合金属酸化物は、層状構造を有し、組成が下記式（1）で表されるものが好ましい。



- 25 （式（1）中、 $-0.3 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.35 \leq y \leq 0.7$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.1$ であり、 $-0.05 \leq x+y+\alpha < 1$ であり、 M は Al 、 Mg 、 Ti 、 Ca 、 Cu 、 Zn 、 Fe 、 Cr 、 Mo 、 Si 、 Sn 、 Nb および V からなる群より選ばれる1種類以上の元素である。）

式（1）中の x の値は、 $-0.3 \leq x \leq 0.4$ であり、好ましくは $-0.2 \leq x \leq 0.35$ であり、より好ましくは $-0.1 \leq x \leq 0.3$ である。

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、60℃における放電容量が高いため、MがFeであることが好ましい。

なお、本実施形態のリチウム複合金属酸化物の粒子をコア材として、コア材（リチウム複合金属酸化物の粒子）の表面に、さらにB、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Mgおよび遷移金属からなる群から選ばれる1種以上の原子を含有する化合物を付着させてもよい。

上記原子の中でも、B、Al、Mg、Co、CrおよびMnからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、均一な被覆層形成が容易であるため、Alがより好ましい。

10 このような化合物としては、例えば上記原子の酸化物、フッ化物、硫化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩およびこれらの混合物が挙げられる。中でも、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物またはこれらの混合物が好ましい。

15 コア材の表面に被着させる化合物としては、Alの酸化物であるアルミナが好ましい。

[リチウム複合金属酸化物の製造方法]

次に、上述したリチウム複合金属酸化物の製造方法について説明する。

20 本実施形態のリチウム複合金属酸化物の製造方法は、以下の（1）～（5）の工程を含む。

（1）NiイオンおよびMnイオンを含有する水溶液（以下、「原料水溶液」と称することがある）とアルカリとを接触させて共沈物を生成させ、スラリーを得る工程

（2）（1）で得られるスラリーから共沈物を分離する工程

25 （3）（2）で得られる共沈物とリチウム化合物とを混合する工程

（4）（3）で得られる混合物を、酸素濃度が5体積%以上の雰囲気において、200℃以上500℃以下の温度で加熱する工程

(5) (4) で得られる生成物 (以下、「仮焼物」と称することがある) を、酸素濃度が 5 体積%未満の雰囲気において、600℃以上950℃以下の温度で焼成する工程。

ここで工程 (4) における「酸素濃度」とは、混合物を加熱する空間 (熱処理空間) が 200℃以上500℃以下の範囲にある際の、熱処理空間中の平均酸素濃度のことを指す。同様に、工程 (5) における「酸素濃度」とは、仮焼物を焼成する空間 (熱処理空間) が 600℃以上950℃以下の範囲にある際の、熱処理空間中の平均酸素濃度を指す。

10 (工程 (1))

上記工程 (1) において、原料水溶液は、Ni および Mn を含有する化合物を水に溶解させることで調整することができる。なかでも、原料水溶液は、Ni の硫酸塩、Mn の硫酸塩を水に溶解して得られる水溶液であることが好ましい。

また、Ni および Mn を含有するそれぞれの原料が水に溶解し難い場合、例えば、これらの原料が、酸化物、水酸化物、金属材料である場合には、これらの原料を、硫酸を含有する水溶液に溶解させて、原料水溶液を得ることができる。

工程 (1) で用いられるアルカリとしては、LiOH (水酸化リチウム)、NaOH (水酸化ナトリウム)、KOH (水酸化カリウム)、 Li_2CO_3 (炭酸リチウム)、 Na_2CO_3 (炭酸ナトリウム)、 K_2CO_3 (炭酸カリウム) および $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (炭酸アンモニウム) からなる群より選ばれる 1 種以上の塩を挙げることができる。用いるアルカリは、無水物であってもよく、水和物であってもよい。無水物と水和物とは併用してもよい。工程 (1) においては、上記アルカリの水溶液 (アルカリ水溶液) を用いることが好ましい。また、アルカリ水溶液として、アンモニア水を用いることもできる。

25 アルカリ水溶液におけるアルカリの濃度は、好ましくは 0.5 ~ 10 M (mol/L) 程度、より好ましくは 1 ~ 8 M 程度である。また、製造コストの面から、用いるアルカリとして NaOH または KOH が好ましい。また、NaOH と KOH とは併用してもよい。

工程（１）における接触の方法としては、（i）原料水溶液にアルカリ水溶液を添加して混合する方法、（ii）アルカリ水溶液に原料水溶液を添加して混合する方法、（iii）水に原料水溶液およびアルカリ水溶液を添加して混合する方法、を挙げることができる。混合時には、攪拌を伴うことが好ましい。

- 5 また、工程（１）における接触の方法のうち、（ii）アルカリ水溶液に原料水溶液を添加して混合する方法は、pHの変化を制御しやすく好ましい。この方法の場合、アルカリ水溶液に、原料水溶液を添加し混合していくに従い、アルカリ水溶液のpHが低下していく傾向にあるが、pHが9以上、好ましくは10以上となるように調節しながら、原料水溶液を添加することが好ましい。また、原料水溶液およびアルカリ水溶液のうち、いずれか一方または両方の水溶液を40℃以上80℃以下の温度に保持しながら接触させると、より均一な組成の共沈物を得ることができ、好ましい。

- 10 工程（１）においては、上記のようにして原料水溶液とアルカリとを接触させることで、NiイオンおよびMnイオンを含む塩が共沈して生成し、共沈物である塩が分散したスラリーを得ることができる。

（工程（２））

- 20 工程（２）においては、工程（１）で得られたスラリーから共沈物を得る。共沈物を得ることができる限り、工程（２）では共沈物を得る方法として種々の方法を採用することができるが、操作が簡便であることから、ろ過などの固体成分を得る分離操作による方法が好ましい。スラリーを噴霧乾燥させるなどの、加熱により液体を揮発させる方法によっても共沈物を得ることができる。

- 25 工程（２）において、共沈物を得る場合には、前記工程（２）では、分離した共沈物を洗浄し、乾燥させることが好ましい。洗浄することにより、得られる共沈物に残存するアルカリや、Niの硫酸塩やMnの硫酸塩を原料として用いた場合に原料水溶液中に遊離する SO_4^{2-} イオンの量を低減することができる。洗浄によりこれらを低減させると、不活性融剤（後述）の量の制御が容易となり好ましい。

共沈物を効率よく洗浄するためには、洗浄液として水を用いることが好ましい。なお、必要に応じてアルコール、アセトンなどの水溶性を有する有機溶媒を洗浄液に加えても良い。また、洗浄は2回以上行ってもよく、例えば、水洗浄を行った後、前記のような水溶性を有する有機溶媒で再度洗浄することもできる。

- 5 洗浄した共沈物の乾燥は、熱処理によって行うことができるが、送風乾燥、真空乾燥などによってもよく、さらにこれらを組み合わせてもよい。熱処理によって行う場合、加熱温度は好ましくは50～300℃であり、より好ましくは100～200℃程度である。

10 (工程(3))

工程(3)においては、工程(2)で得られた共沈物とリチウム化合物とを混合して混合物を得る。得られる混合物は、「NiおよびMnを含む塩と、リチウム化合物と、を有する混合物」である。

- 15 リチウム化合物としては、水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウムおよび炭酸リチウムからなる群より選ばれる1種以上の塩を挙げることができる。用いるリチウム化合物は、無水物であってもよく、水和物であってもよい。また、無水物と水和物とを併用してもよい。

- 20 混合は、乾式混合、湿式混合のいずれによってもよいが、操作が簡便であることから乾式混合が好ましい。混合装置としては、攪拌混合、V型混合機、W型混合機、リボン混合機、ドラムミキサー、ボールミルなどを挙げることができる。

(工程(4))

工程(4)においては、工程(3)で得られた混合物を、200℃以上500℃以下、好ましくは250℃以上450℃以下の温度で加熱し、仮焼物を得る。

- 25 加熱の雰囲気としては、大気および酸素またはそれらの混合ガスを用いる方法、大気および酸素またはそれらの混合ガスに、窒素およびアルゴンなどの不活性ガスを混合する方法などがあるが、酸素濃度が5体積%以上である雰囲気であればよい。意図した局所構造を有する高容量のリチウム複合金属酸化物が得られやすく、得られたリチウム複合金属酸化物を正極活物質として用いた場合に高容量な

二次電池とすることが可能であることから、酸素濃度は7体積%以上20体積%以下であることが好ましく、10体積%以上20体積%以下であることがより好ましい。

5 (工程(5))

工程(5)において、工程(4)で得られた仮焼物を650℃以上950℃以下、好ましくは650℃以上900℃以下の温度で焼成する。焼成の雰囲気としては、大気、酸素、窒素およびアルゴンなどを混合し、酸素濃度が5体積%未満である雰囲気とすればよい。意図した局所構造を有する高容量のリチウム複合金属酸化物が得られやすく、得られたリチウム複合金属酸化物を正極活物質として用いた場合に高容量な二次電池とすることが可能であることから、酸素濃度は0.5体積%以上、5体積%未満であることが好ましく、1体積%以上3体積%以下であることがさらに好ましい。

上記、工程(4)および工程(5)は、得られるリチウム複合金属酸化物の組成を均一にするために、工程(4)終了時の加熱温度から温度を下げることなく、連続的に工程(5)を行うことが好ましい。工程(4)および工程(5)を連続的に行う際には、工程(4)終了時の温度を維持しながら、または工程(5)の焼成温度に昇温しながら、酸素濃度を工程(4)の酸素濃度から工程(5)の酸素濃度に変更する。酸素濃度の変更方法としては、導入するガスの酸素濃度を変化させる方法が好ましく用いられる。

このような工程(1)～工程(5)により、本実施形態のリチウム複合金属酸化物を製造することができる。

なお、本実施形態の製造方法では、工程(1)～工程(5)を有することとして説明したが、これに限られない。例えば、工程(1)～工程(3)に代わる別の方法でNiイオンおよびMnイオンを含む塩と、リチウム化合物とを混合して得られる混合物を用意し、得られた混合物を、酸素濃度を制御しながら加熱し、上記工程(4)および工程(5)に相当する処理を行うことでも本実施形態のリチウム複合金属酸化物を製造することが可能である。

上述の「Ni イオンおよびMn イオンを含む塩」は、Ni イオンを含む塩と、Mn イオンを含む塩との混合物であってもよい。上述の「工程（１）～工程（３）に代わる別の方法」としては、上述の各金属塩を固相で混合する方法、上述の各金属塩を液相中に分散してスラリーを作製し、得られたスラリーを噴霧乾燥して混合する方法などが挙げられる。

また、本実施形態のリチウム複合金属酸化物の製造方法では、工程（４）の混合物にNi およびMn が含まれている必要があるが、工程（４）で加熱する混合物に、更に他の金属原子が含まれていてもよい。他の金属原子としては、Al、Mg、Ti、Ca、Cu、Zn、Fe、Cr、Mo、Si、Sn、NbおよびV からなる群より選ばれる１種類以上の原子が挙げられる。また、本実施形態のリチウム複合金属酸化物とは異なるが、工程（４）の混合物に、Co の原子が含まれていると、Co を含むリチウム複合金属酸化物となる。

工程（４）で加熱する混合物に他の金属原子を含ませる方法としては、種々の方法を採用できる。なかでも、上記工程（１）において、原料水溶液に他の金属の水溶性塩を溶解させると、得られる混合物中に他の金属原子が均一に分散するため好ましい。

（不活性融剤）

工程（４）および工程（５）の際に、混合物および仮焼物は、不活性融剤を含有していてもよい。不活性融剤は、フラックスまたは融剤とも称し、目的物である複合金属酸化物と反応せず、且つ目的物と分離が容易な塩である。不活性融剤は、工程（４）の加熱温度および工程（５）の焼成温度で熔融し反応場を形成し、均一な反応を促進する。そのため、不活性融剤を用いると、均一な組成の生成物を得やすい。

不活性融剤としては、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 などの硫酸塩； K_2CO_3 、 Na_2CO_3 などの炭酸塩； $NaCl$ 、 KCl 、 NH_4Cl などの塩化物； LiF 、 NaF 、 KF 、 NH_4F などのフッ化物；ホウ酸；を挙げることができる。上記、不活性融剤のなかでも、製造工程が簡便になることから、硫酸塩が好ましい。より好ましくは K_2SO_4 である。不活性融剤は２種以上併用することもできる。

混合物が不活性融剤を含有すると、混合物の加熱時および仮焼物の焼成時の反応性が向上し、これにより、得られるリチウム複合金属酸化物のBET比表面積を調整することが可能な場合がある。温度が同じ場合には、不活性融剤の含有量が多くなればなるほど、酸化物のBET比表面積は大きくなる傾向にある。また、

5 加熱または焼成の際に、不活性融剤を含有すると、均一な反応を行うことができるため、加熱雰囲気調整によりリチウム複合金属酸化物の原子レベルで局所構造が制御できる。

不活性融剤は、工程（2）における分離操作で得られる共沈物に、上記不活性融剤の溶液を含ませた後、乾燥させることにより、得られる共沈物に混合されて

10 もよい。

例えば、工程（1）において、Niの硫酸塩やMnの硫酸塩を原料として用いた場合、原料水溶液中に SO_4^{2-} イオンが遊離する。この SO_4^{2-} イオンと、共沈に用いるアルカリに含まれる金属イオン（例えば、アルカリとしてKOHを用いる場合には、Kイオン）とが、工程（2）で分離した共沈物に残存し、不活

15 性融剤（上記例であれば K_2SO_4 ）が生じることがある。そのため、工程

（1）における共沈後の原料水溶液を上記「不活性融剤の溶液」として用い、工程（2）で得られる共沈物に、共沈後の原料水溶液を含ませたまま乾燥させることにより、得られる共沈物に不活性融剤が混合されてもよい。

また、不活性融剤は、工程（3）において共沈物とリチウム化合物との混合時に、添加して混合できる。不活性融剤の量の制御が容易であるため、不活性融剤を工程（2）で添加する上述の方法よりも、工程（3）で添加する方法のほうが好ましい。工程（3）において不活性融剤を添加する場合は、工程（2）において得られる共沈物を洗浄し、共沈物に残存するアルカリや、Niの塩やMnの塩に由来する陰イオンの量を低減しておくことにより、不活性融剤の量の制御が容

20 易となる。

不活性融剤は、リチウム複合金属酸化物に残留していてもよいし、洗浄により除去されていてもよい。

反応の均一性向上の観点から、前記不活性融剤が硫酸塩であり、混合物または仮焼物と前記硫酸塩とを混合したときに、得られる混合物中の硫酸塩の含有量が、

用いたリチウム化合物 100 質量部に対して 0.01 質量部以上 400 質量部以下であることが好ましい。より好ましくは、0.1 質量部以上 10 質量部以下である。

- また、本実施形態のリチウム複合金属酸化物の製造方法により得られるリチウム複合金属酸化物を、ボールミルやジェットミルなどを用いて粉砕してもよい。粉砕によって、リチウム複合金属酸化物の BET 比表面積を調整することが可能な場合がある。また、工程（1）から工程（5）を実施して得られるリチウム複合金属酸化物を粉砕し、再度工程（4）と工程（5）とを行うことで、粉砕後に焼成を行ってもよい。さらに、必要に応じて、粉砕と工程（4）、（5）による焼成とを、2 回以上繰り返してもよい。また、リチウム複合金属酸化物は必要に応じて洗浄あるいは分級することもできる。

- 本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、好ましくは 0.05 μm 以上 1 μm 以下の粒径の一次粒子と、一次粒子が凝集して形成された 2 μm 以上 100 μm 以下の粒径の二次粒子との混合物からなる。一次粒子、二次粒子の粒径は、SEM で観察することにより、測定することができる。

- リチウム複合金属酸化物の二次粒子の大きさは、好ましくは 2 μm 以上 50 μm 以下の範囲であり、より好ましくは 2 μm 以上 10 μm 以下の範囲であり、さらにより好ましくは 3 μm 以上 8 μm 以下の範囲であり、特に好ましくは 3.5 μm 以上 7 μm 以下の範囲である。これらにより、得られる非水電解質二次電池の容量がより高まる。

- リチウム複合金属酸化物の一次粒子の大きさは、好ましくは 0.08 μm 以上 0.8 μm 以下の範囲であり、より好ましくは 0.10 μm 以上 0.7 μm 以下の範囲であり、さらにより好ましくは 0.15 μm 以上 0.7 μm 以下の範囲であり、特に好ましくは 0.2 μm 以上 0.5 μm 以下の範囲である。これらにより、得られる非水電解質二次電池の高い電流レートにおける放電容量が高まる。

また、リチウム複合金属酸化物の平均粒子径 (D_{50}) は、好ましくは 1 μm 以上 50 μm 以下の範囲であり、より好ましくは 1.5 μm 以上 30 μm 以下の範囲であり、さらにより好ましくは 2 μm 以上 20 μm 以下の範囲であり、特に好ましくは 3 μm 以上 10 μm 以下の範囲である。これらにより、リチウム複合

金属酸化物を用いた電極の密度が高まり、より高容量の非水電解質二次電池が得られる。

リチウム複合金属酸化物の平均粒子径 (D_{50}) は、以下の方法で測定できる。

＜リチウム複合金属酸化物の平均粒子径 (D_{50}) の測定＞

- 5 測定するリチウム複合金属酸化物の粉末 0.1 g を、0.2 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 50 ml に投入し、該粉末を分散させた分散液を得る。得られた分散液についてマルバーン社製マスターサイザー 2000（レーザー回折散乱粒度分布測定装置）を用いて、粒度分布を測定し、体積基準の累積粒度分布曲線を得る。得られた累積粒度分布曲線において、50%累積時の微小粒子側から見た粒子径の値が、平均粒子径 (D_{50}) である。
- 10

リチウム複合金属酸化物の BET 比表面積は、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であり、より好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であり、さらにより好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であり、特に好ましくは $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。これらにより、

- 15 得られる非水電解質二次電池の高い電流レートにおける放電容量が高まる。

リチウム複合金属酸化物の BET 比表面積は、以下の方法で測定できる。

＜リチウム複合金属酸化物の BET 比表面積の測定＞

測定するリチウム複合金属酸化物の粉末 1 g を窒素雰囲気中、 150°C で 15 分間乾燥させた後、マイクロメリティックス製フローソープ II 2300 を用いて

- 20 測定する。

上記のリチウム複合金属酸化物は、Co を含まないため安価であり、且つこれを非水電解質二次電池の正極活物質に用いた場合に高容量を示す非水電解質二次電池が得られる。

- 25 [非水電解質二次電池]

次いで、非水電解質二次電池の構成を説明しながら、本実施形態のリチウム複合金属酸化物を非水電解質二次電池の正極活物質として用いた正極、およびこの正極を有する非水電解質二次電池について説明する。

本実施形態の非水電解質二次電池の一例は、正極、負極、正極と負極との間に配置されたセパレータ、および電解液を有する。

図1は、本実施形態の非水電解質二次電池の一例を示す模式図である。本実施形態の円筒型の非水電解質二次電池10は、次のようにして製造する。

- 5 まず、図1(a)に示すように、帯状を呈する2つのセパレータ1、一端に正極リード21を有する帯状の正極2、および一端に負極リード31を有する帯状の負極3を、セパレータ1、正極2、セパレータ1、負極3の順に積層し、巻回することにより電極群4とする。

- 10 次いで、図1(b)に示すように、電池缶5に電極群4および不図示のインシュレーターを収容した後、缶底を封止し、電極群4に電解液6を含浸させ、正極2と負極3との間に電解質を配置する。さらに、電池缶5の上部をトップインシュレーター7および封口体8で封止することで、非水電解質二次電池10を製造することができる。

- 15 電極群4の形状としては、例えば、電極群4を巻回の軸に対して垂直方向に切断したときの断面形状が、円、楕円、長方形、角を丸めた長方形となるような柱状の形状を挙げることができる。

- 20 また、このような電極群4を有する非水電解質二次電池の形状としては、国際電気標準会議(IEC)が定めた電池に対する規格であるIEC60086、またはJISC8500で定められる形状を採用することができる。例えば、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

さらに、非水電解質二次電池は、上記巻回型の構成に限らず、正極、セパレータ、負極、セパレータの積層構造を繰り返し重ねた積層型の構成であってもよい。積層型の非水電解質二次電池としては、いわゆるコイン型電池、ボタン型電池、ペーパー型(またはシート型)電池を例示することができる。

- 25 以下、各構成について順に説明する。

(正極)

本実施形態の正極は、まず正極活物質、導電材およびバインダーを含む正極合剤を調整し、正極合剤を正極集電体に担持させることで製造することができる。

(正極活物質)

本実施形態の正極活物質は、上述のリチウム複合金属酸化物を有する。本実施形態のリチウム複合金属酸化物を、非水電解質二次電池の正極活物質として用い

5 ることで、高容量を示す非水電解質二次電池とすることができる。

(導電材)

本実施形態の正極が有する導電材としては、炭素材料を用いることができる。炭素材料として黒鉛粉末、カーボンブラック（例えばアセチレンブラック）、繊維状炭素材料などを挙げることができる。カーボンブラックは、微粒で表面積が

10 大きいため、少量を正極合剤中に添加することにより正極内部の導電性を高め、充放電効率および出力特性を向上させることができるが、多く入れすぎるとバインダーによる正極合剤と正極集電体との結着力、および正極合剤内部の結着力がいずれも低下し、かえって内部抵抗を増加させる原因となる。

15 正極合剤中の導電材の割合は、正極活物質 100 質量部に対して 5 質量部以上 20 質量部以下であると好ましい。導電材として黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

20 (バインダー)

本実施形態の正極が有するバインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができる。この熱可塑性樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFと

25 いうことがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと

いうことがある。）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂；を挙げることができる。

これらの熱可塑性樹脂は、2 種以上を混合して用いてもよい。バインダーとしてフッ素樹脂およびポリオレフィン樹脂を用い、正極合剤全体に対するフッ素樹

脂の割合を1質量%以上10質量%以下、ポリオレフィン樹脂の割合を0.1質量%以上2質量%以下とすることによって、正極集電体との密着力および正極合剤内部の結合力がいずれも高い正極合剤を得ることができる。

5 (正極集電体)

本実施形態の正極が有する正極集電体としては、Al、Ni、ステンレスなどの金属材料を構成材料とする帯状の部材を用いることができる。なかでも、加工しやすく、安価であるという点でAlを形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

- 10 正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、正極合剤を正極集電体上で加圧成型する方法が挙げられる。また、有機溶媒を用いて正極合剤をペースト化し、得られる正極合剤のペーストを正極集電体の少なくとも一面に塗工して乾燥させ、プレスし固着することで、正極集電体に正極合剤を担持させてもよい。

- 15 正極合剤をペースト化する場合、用いることができる有機溶媒としては、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン系溶媒；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸メチルなどのエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPということがある。）などのアミド系溶媒；が挙げられる。

- 20 正極合剤のペーストを正極集電体へ塗工する方法としては、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法および静電スプレー法が挙げられる。

以上に挙げられた方法により、正極を製造することができる。

25 (負極)

本実施形態の非水電解質二次電池が有する負極は、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーピングかつ脱ドーピングが可能であればよく、負極活物質を含む負極合剤が負極集電体に担持されてなる電極、および負極活物質単独からなる電極を挙げることができる。

(負極活物質)

負極が有する負極活物質としては、炭素材料、カルコゲン化合物（酸化物、硫化物など）、窒化物、金属または合金で、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーピングかつ脱ドーピングが可能な材料が挙げられる。

負極活物質として使用可能な炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維および有機高分子化合物焼成体を挙げる事ができる。

負極活物質として使用可能な酸化物としては、 SiO_2 、 SiO など式 SiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるケイ素の酸化物； TiO_2 、 TiO など式 TiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの酸化物； V_2O_5 、 VO_2 など式 VO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの酸化物； Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO など式 FeO_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の酸化物； SnO_2 、 SnO など式 SnO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの酸化物； WO_3 、 WO_2 など一般式 WO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの酸化物； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 などのリチウムとチタンまたはバナジウムとを含有する複合金属酸化物；を挙げる事ができる。

負極活物質として使用可能な硫化物としては、 Ti_2S_3 、 TiS_2 、 TiS など式 TiS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの硫化物； V_3S_4 、 VS_2 、 VS など式 VS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの硫化物； Fe_3S_4 、 FeS_2 、 FeS など式 FeS_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の硫化物； Mo_2S_3 、 MoS_2 など式 MoS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるモリブデンの硫化物； SnS_2 、 SnS など式 SnS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの硫化物； WS_2 など式 WS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの硫化物； Sb_2S_3 など式 SbS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるアンチモンの硫化物； Se_5S_3 、 SeS_2 、 SeS など式 SeS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるセレンの硫化物；を挙げる事ができる。

負極活物質として使用可能な窒化物としては、 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ （ここで、AはNiおよびCoのいずれか一方または両方であり、 $0 < x < 3$ である。）などのリチウム含有窒化物を挙げることができる。

これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、1種のみ用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。また、これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、結晶質または非晶質のいずれでもよい。

また、負極活物質として使用可能な金属としては、リチウム金属、シリコン金属およびスズ金属などを挙げることができる。

負極活物質として使用可能な合金としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 、 $\text{Li}-\text{Si}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Ni}$ などのリチウム合金； $\text{Si}-\text{Zn}$ などのシリコン合金； $\text{Sn}-\text{Mn}$ 、 $\text{Sn}-\text{Co}$ 、 $\text{Sn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}-\text{La}$ などのスズ合金； Cu_2Sb 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ などの合金；を挙げることができる。

これらの金属や合金は、例えば箔状に加工された後、主に単独で電極として用いられる。

上記負極活物質の中では、充電時に未充電状態から満充電状態にかけて負極の電位がほとんど変化しない（電位平坦性が良い）、平均放電電位が低い、繰り返し充放電させたときの容量維持率が高い（サイクル特性が良い）などの理由から、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛を主成分とする炭素材料が好ましく用いられる。

炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粉末の凝集体などのいずれでもよい。

前記の負極合剤は、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。バインダーとしては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、PVdF、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンおよびポリプロピレンを挙げることができる。

（負極集電体）

負極が有する負極集電体としては、Cu、Ni、ステンレスなどの金属材料を構成材料とする帯状の部材を挙げることができる。なかでも、リチウムと合金を作り難く、加工しやすいという点で、Cuを形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

- 5 このような負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、正極の場合と同様に、加圧成型による方法、溶媒などを用いてペースト化し負極集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法が挙げられる。

(セパレータ)

- 10 本実施形態の非水電解質二次電池が有するセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体などの材質からなる、多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。また、これらの材質を2種以上用いてセパレータを形成してもよいし、これらの材料を積層してセパレータを形成してもよい。
- 15 セパレータとしては、例えば特開2000-30686号公報、特開平10-324758号公報などに記載のセパレータを挙げることができる。セパレータの厚みは電池の体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなるという点で、機械的強度が保たれる限り薄くした方がよく、好ましくは5～200 μm 程度、より好ましくは5～40 μm 程度である。
- 20 セパレータは、好ましくは、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムを有する。非水電解質二次電池においては、正極－負極間の短絡などが原因で電池内に異常電流が流れた際に、短絡箇所の電流を遮断して、過大電流が流れることを阻止
- (シャットダウン)する機能を有することが好ましい。ここで、シャットダウンは、短絡により短絡箇所のセパレータが過熱され、予め想定された使用温度を越
- 25 えた場合に、セパレータにおける多孔質フィルムが軟化または融解して微細孔を閉塞することによりなされる。そして、セパレータはシャットダウンした後、ある程度的高温まで電池内の温度が上昇しても、その温度により破膜することなく、シャットダウンした状態を維持することが好ましい。

このようなセパレータとしては、耐熱多孔層と多孔質フィルムとが積層された積層フィルムが挙げられる。このような積層フィルムをセパレータとして用いることにより、本実施形態における二次電池の耐熱性をより高めることが可能となる。積層フィルムにおいては、耐熱多孔層は、多孔質フィルムの両面に積層されていてもよい。

(積層フィルム)

以下、前記の耐熱多孔層と多孔質フィルムとが互いに積層された積層フィルムについて説明する。

- 10 本実施形態の非水電解質二次電池のセパレータとして用いられる積層フィルムにおいて、耐熱多孔層は、多孔質フィルムよりも耐熱性の高い層である。耐熱多孔層は、無機粉末から形成されていてもよいし（第1の耐熱多孔層）、耐熱樹脂から形成されていてもよいし（第2の耐熱多孔層）、耐熱樹脂とフィラーとを含んで形成されていてもよい（第3の耐熱多孔層）。耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有することにより、塗工などの容易な手法で、耐熱多孔層を形成することができる。

(第1の耐熱多孔層)

- 20 耐熱多孔層が無機粉末から形成されている場合、耐熱多孔層に用いられる無機粉末としては、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの無機物からなる粉末が挙げられ、これらの中でも、導電性の低い（絶縁体の）無機物からなる粉末が好ましく用いられる。具体的に例示すると、アルミナ、シリカ、二酸化チタンまたは炭酸カルシウムなどからなる粉末が挙げられる。このような無機粉末は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。

これらの無機粉末の中でも、化学的安定性が高いことから、アルミナ粉末が好ましい。また、無機粉末を構成する粒子のすべてがアルミナ粒子であることがより好ましく、無機粉末を構成する粒子のすべてがアルミナ粒子であり、その一部または全部が略球状のアルミナ粒子であることがさらに好ましい。

(第2の耐熱多孔層)

耐熱多孔層が耐熱樹脂から形成されている場合、耐熱多孔層に用いられる耐熱樹脂としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、
5 ポリアセタール、ポリサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリエーテルサルホンおよびポリエーテルイミドを挙げることができる。積層フィルムの耐熱性をより高めるためには、ポリアミド、
ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホンおよびポリエーテルイミドが好ましく、より好ましくは、ポリアミド、ポリイミドまたはポリアミドイミドである。
10

耐熱多孔層に用いられる耐熱樹脂としてさらに好ましくは、芳香族ポリアミド（パラ配向芳香族ポリアミド、メタ配向芳香族ポリアミド）、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドなどの含窒素芳香族重合体であり、とりわけ好ましくは芳香族ポリアミド、製造しやすいために特に好ましいのは、パラ配向芳香族ポリ
15 アミド（以下、パラアラミドということがある。）である。

また、耐熱樹脂として、ポリ-4-メチルペンテン-1および環状オレフィン系重合体を挙げることができる。

これらの耐熱樹脂を用いることにより、非水電解質二次電池のセパレータとして用いられる積層フィルムの耐熱性、すなわち、積層フィルムの熱破膜温度をより
20 り高めることができる。これらの耐熱樹脂のうち、含窒素芳香族重合体を用いる場合には、その分子内の極性により、電解液との相性、すなわち、耐熱多孔層における保液性も向上する場合があります、非水電解質二次電池製造時における電解液の含浸の速度も高く、非水電解質二次電池の充放電容量もより高まる。

かかる積層フィルムの熱破膜温度は、耐熱樹脂の種類に依存し、使用場面、使用
25 目的に応じ、選択使用される。より具体的には、耐熱樹脂として、上記含窒素芳香族重合体を用いる場合は400℃程度に、また、ポリ-4-メチルペンテン-1を用いる場合は250℃程度に、環状オレフィン系重合体を用いる場合は300℃程度に、夫々、熱破膜温度をコントロールすることができる。また、耐熱

多孔層が、無機粉末からなる場合には、熱破膜温度を、例えば、500℃以上にコントロールすることも可能である。

上記パラアラミドは、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドとの重縮合により得られ、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位（例えば、4, 4'-ビフェニレン、1, 5-ナフタレン、2, 6-ナフタレンなどのような反対方向に同軸または平行に延びる配向位）で結合される繰り返し単位から実質的になる。具体的には、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（4, 4'-ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン-2, 6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2-クロロ-パラフェニレンテレフタルアミド）、パラフェニレンテレフタルアミド/2, 6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体などのパラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが例示される。

前記の芳香族ポリイミドとしては、芳香族の二酸無水物とジアミンとの重縮合で製造される全芳香族ポリイミドが好ましい。

重縮合に用いられる芳香族の二酸無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンおよび3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

重縮合に用いられるジアミンの具体例としては、オキシジアニリン、パラフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン、3, 3'-メチレンジアニリン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフォンおよび1, 5-ナフタレンジアミンが挙げられる。

また、芳香族ポリイミドとしては、溶媒に可溶なポリイミドが好適に使用できる。このようなポリイミドとしては、例えば、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの重縮合物のポリイミドが挙げられる。

前記の芳香族ポリアミドイミドとしては、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジイソシアネートの重縮合から得られるもの、芳香族二酸無水物および芳香族ジイソシアネートの重縮合から得られるものが挙げられる。芳香族ジカルボン酸の具体例としてはイソフタル酸およびテレフタル酸が挙げられる。また芳香族二酸無水物の具体例としては無水トリメリット酸が挙げられる。芳香族ジイソシアネートの具体例としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、オルソトリレンジイソシアネートおよびm-キシレンジイソシアネートが挙げられる。

また、イオン透過性をより高めるためには、積層フィルムが有する耐熱多孔層の厚みは、1 μm 以上10 μm 以下、さらには1 μm 以上5 μm 以下、特に1 μm 以上4 μm 以下という薄い耐熱多孔層であることが好ましい。また、耐熱多孔層は微細孔を有し、その孔のサイズ（直径）は、好ましくは3 μm 以下、より好ましくは1 μm 以下である。

15 (第3の耐熱多孔層)

また、耐熱多孔層が耐熱樹脂とフィラーとを含んで形成されている場合、耐熱樹脂は、上記第2の耐熱多孔層に用いられる耐熱樹脂と同じものを使用することができる。フィラーは、有機粉末、無機粉末またはこれらの混合物からなる群から選ばれる1種以上を用いることができる。フィラーを構成する粒子は、その平均粒子径が、0.01 μm 以上1 μm 以下であることが好ましい。

フィラーとして用いることができる有機粉末としては、例えば、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチルなどの単独または2種類以上の共重合体；PTFE、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライドなどのフッ素系樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリオレフィン樹脂；ポリメタクリレート；などの有機物からなる粉末が挙げられる。このような有機粉末は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの有機粉末の中でも、化学的安定性が高いことから、PTFEの粉末が好ましい。

フィラーとして用いることができる無機粉末としては、上記耐熱多孔層に用いられる無機粉末と同じものを例示することができる。

耐熱多孔層が耐熱樹脂とフィラーとを含んで形成されている場合、フィラーの含有量としては、フィラーの材質の比重にもよるが、例えば、フィラーを構成する粒子のすべてがアルミナ粒子である場合には、耐熱多孔層の総質量を100質量部としたとき、フィラーの質量は、好ましくは5質量部以上95質量部以下であり、より好ましくは20質量部以上95質量部以下であり、さらに好ましくは30質量部以上90質量部以下である。これらの範囲は、フィラーの材質の比重により、適宜設定できる。

10 フィラーの形状については、略球状、板状、柱状、針状、繊維状などの形状が挙げられ、いずれの粒子も用いることができるが、均一な孔を形成しやすいことから、略球状粒子であることが好ましい。略球状粒子としては、粒子のアスペクト比（粒子の長径／粒子の短径）が1以上1.5以下である粒子が挙げられる。粒子のアスペクト比は、電子顕微鏡写真により測定することができる。

15 本実施形態の非水電解質二次電池のセパレータとして用いられる積層フィルムにおいて多孔質フィルムは、微細孔を有し、シャットダウン機能を有することが好ましい。この場合、多孔質フィルムは、熱可塑性樹脂を含有する。

多孔質フィルムにおける微細孔のサイズは、好ましくは3 μm 以下、より好ましくは1 μm 以下である。多孔質フィルムの空孔率は、好ましくは30体積%以上80体積%以下、より好ましくは40体積%以上70体積%以下である。非水電解質二次電池において、予め想定された使用温度を越えた場合には、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムは、多孔質フィルムを構成する熱可塑性樹脂の軟化または融解により、微細孔を閉塞することができる。

25 多孔質フィルムに用いられる熱可塑性樹脂は、非水電解質二次電池における電解液に溶解しないものを選択すればよい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂および熱可塑性ポリウレタン樹脂を挙げることができる。これらの2種以上の混合物を用いてもよい。

セパレータがより低温で軟化してシャットダウンするためには、多孔質フィルムがポリエチレンを含有することが好ましい。ポリエチレンとして、低密度ポリ

エチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレンなどのポリエチレンを挙げることができ、分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンを挙げることでもできる。

- 5 多孔質フィルムの突刺し強度をより高めるためには、多孔質フィルムを構成する熱可塑性樹脂は、少なくとも超高分子量ポリエチレンを含有することが好ましい。また、多孔質フィルムの製造面において、熱可塑性樹脂は、低分子量（重量平均分子量1万以下）のポリオレフィンからなるワックスを含有することが好ましい場合もある。

- 10 また、積層フィルムにおける多孔質フィルムの厚みは、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である。また、本実施形態において、積層フィルムの厚みは、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $30\mu\text{m}$ 以下である。また、耐熱多孔層の厚みを $A(\mu\text{m})$ 、多孔質フィルムの厚みを $B(\mu\text{m})$ としたときには、 A/B の値が、 0.1 以上 1 以下であることが好ましい。

- 15 本実施形態において、セパレータは、電池使用時（充放電時）に電解質を良好に透過させるため、JIS P 8117で定められるガーレー法による透気抵抗度が、 $50\text{秒}/100\text{cc}$ 以上、 $300\text{秒}/100\text{cc}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{秒}/100\text{cc}$ 以上、 $200\text{秒}/100\text{cc}$ 以下であることがより好ましい。

- 20 また、セパレータの空孔率は、好ましくは 30 体積%以上 80 体積%以下、より好ましくは 40 体積%以上 70 体積%以下である。セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

（電解液）

- 25 本実施形態の非水電解質二次電池が有する電解液は、電解質および有機溶媒を含有する。

電解液に含まれる電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9$

SO₃)、LiC(SO₂CF₃)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、LiBOB(ここで、BOBは、bis(oxalato)borateのことである。)、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、LiAlCl₄などのリチウム塩が挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用してもよい。なかでも電解質としては、フッ素を含む

5 LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂およびLiC(SO₂CF₃)₃からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

また前記電解液に含まれる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチル

10 メチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル

15 類；ギ酸メチル、酢酸メチル、γ-ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、またはこれらの有機溶媒にさらにフルオロ基を導入

20 したもの(有機溶媒が有する水素原子のうち1以上をフッ素原子で置換したもの)を用いることができる。

有機溶媒としては、これらのうちの2種以上を混合して用いることが好ましい。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒および環状カーボネートとエーテル類との混合溶媒がさ

25 らに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。このような混合溶媒を用いた電解液は、動作温度範囲が広く、高い電流レートにおける充放電を行っても劣化し難く、長時間使用し

ても劣化し難く、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという利点を有する。

また、電解液としては、得られる非水電解質二次電池の安全性が高まるため、 LiPF_6 などのフッ素を含むリチウム塩およびフッ素置換基を有する有機溶媒を含む電解液を用いることが好ましい。ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルなどのフッ素置換基を有するエーテル類とジメチルカーボネートとを含む混合溶媒は、高い電流レートにおける充放電を行っても容量維持率が高いため、さらに好ましい。

上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖またはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などの有機系高分子電解質を用いることができる。また、高分子化合物に非水電解液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。また $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ などの硫化物を含む無機系固体電解質を用いてもよい。これら固体電解質を用いることで、非水電解質二次電池の安全性をより高めることができることがある。

また、本実施形態の非水電解質二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たす場合もあり、その場合には、セパレータを必要としないこともある。

上記の正極活物質は、上述した本実施形態のリチウム複合金属酸化物を用いているため、正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、従来よりも高容量を示すことができる。

また、上記の正極は、上述した本実施形態のリチウム複合金属酸化物を用いた正極活物質を有するため、非水電解質二次電池は、従来よりも高容量を示すことができる。

さらに、上記の非水電解質二次電池は、上述した正極を有するため、従来よりも高容量を示す。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

本実施例においては、リチウム複合金属酸化物（正極活物質）の評価、正極およびリチウム二次電池の作製評価を、次のようにして行った。

5

（１）リチウム複合金属酸化物の評価

1. リチウム複合金属酸化物の組成分析

リチウム複合金属酸化物の組成分析は、得られたリチウム複合金属酸化物の粉末を塩酸に溶解させた後、誘導結合プラズマ発光分析装置（エスアイアイ・ナノ
10 テクノロジー株式会社製、SPS3000）を用いて行った。

2. リチウム複合金属酸化物の粉末X線回折測定

リチウム複合金属酸化物の粉末X線回折測定は、粉末X線回折装置（株式会社リガク製、RINT2500TR、試料水平型）を用いて行った。得られたリ
15 チウム複合金属酸化物を専用の基板に充填し、CuK α 線源を用いて、回折角 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にて測定を行うことで、粉末X線回折図形を得た。

また、粉末X線回折図形のリートベルト解析は、解析プログラムRIETAN-2000（F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324（2000）198を参照）により行い、リチウム
20 複合金属酸化物が有する結晶構造の空間群を求めた。

3. リチウム複合金属酸化物のEXAFS測定および解析

（X線吸光度の測定、X線吸収スペクトルの作成）

リチウム複合金属酸化物のX線吸収スペクトルは、高エネルギー加速器研究機構の物質構造科学研究所が所有する放射光科学研究施設であるビームライン9C
25 （BL-9C）のXAFS測定装置を用いてX線吸光度を測定し、得られたX線吸光度の値を用いて作成した。

X線吸光度の測定においては、Si (111) 二結晶分光器を用いた。また、MnのK吸収端に対応する波長のX線の吸光度測定に関しては、高次項除去のためデチューニングを60%で行った。

5 X線吸光度の測定において、入射X線強度 (I_0) は、充填ガスとしてN₂を使用した17cmのイオンチェンバーを用いて常温下で測定し、透過X線強度 (I_t) は、充填ガスとしてN₂を使用した31cmのイオンチェンバーを用いて常温下で測定した。

10 測定したエネルギー範囲および測定点数は、MnのK吸収端については、6040 eVから7640.5 eVまで等エネルギー間隔で4932点であった。また、NiのK吸収端については、7834 eVから9434.5 eVまで等エネルギー間隔で5333点であった。

15 なお、エネルギーの校正は、銅単体を標準試料として用いて測定したときに、得られるK吸収端のX線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near-Edge Structure) スペクトルについて、プレエッジピーク (約8980 eV) における分光結晶の角度を12.7185° として行った。

X線吸光度の測定においては、各入射X線エネルギーにおいて、 I_0 、 I_t を測定し、次式により、X線吸光度を求めた。

$$\text{X線吸光度 } \mu t = -\ln(I_0 / I_t)$$

20 上記測定では、測定に用いるX線の波長に対応して (測定に用いるX線のエネルギーに対応して) 離散的なX線吸光度が得られる。得られたX線吸光度について次のように平均処理およびデータ補間を行った。

まず、MnのK吸収端に対応する範囲のX線吸光度については、下記の方法で平均処理を行った。

25 6040 eVから6400 eVまで: 21点の隣接平均処理を3回

6400 eVから6700 eVまで: 7点のSavitzky-Golay法による重みつき平均処理を1回

6700 eVから7640.5 eVまで: 11点の隣接平均処理を5回

次いで、得られたX線吸光度の平均値を用いて、下記のデータ間隔でデータ補間を行い、X軸をX線のエネルギー、Y軸をX吸光度とするX線吸収スペクトルを得た。

6 0 4 0 e Vから6 5 0 8 e Vまで：6. 5 e V間隔

5 6 5 0 8 e Vから6 6 0 9. 5 e Vまで：0. 3 5 e V間隔

6 6 0 9. 5 e Vから6 6 4 0. 5 e Vまで：1 e V間隔

6 6 4 0. 5 e Vから7 0 4 0. 5 e Vまで：2. 5 e V間隔

7 0 4 0. 5 e Vから7 6 4 0. 5 e Vまで：6 e V間隔

また、NiのK吸収端に対応する範囲のX線吸光度については、下記の方法で

10 平均処理を行った。

7 8 3 4 e Vから8 2 0 0 e Vまで：2 1点の隣接平均処理を3回

8 2 0 0 e Vから8 5 0 0 e Vまで：7点のS a v i t z k y－G o l a y法による重みつき平均処理を1回

8 5 0 0 e Vから9 7 3 4. 5 e Vまで：1 1点の隣接平均処理を5回

15 次いで、得られたX線吸光度の平均値を用いて、下記のデータ間隔でデータ補間を行い、X軸をX線のエネルギー、Y軸をX吸光度とするX線吸収スペクトルを得た。

7 8 3 4 e Vから8 3 0 2 e Vまで：6. 5 e V間隔

8 3 0 2 e Vから8 4 0 3. 5 e Vまで：0. 3 5 e V間隔

20 8 4 0 3. 5 e Vから8 4 3 9. 5 e Vまで：1 e V間隔

8 4 3 9. 5 e Vから8 8 3 4. 5 e Vまで：2. 5 e V間隔

8 8 3 4. 5 e Vから9 4 3 4. 5 e Vまで：6 e V間隔

(EXAFSスペクトルの作成)

25 得られたX線吸収スペクトルから、次のようにして、MnのK吸収端およびNiのK吸収端のEXAFSスペクトルを得た。上記により得られたX線吸収スペクトルの解析は、解析ソフト（株式会社リガク製、REX2000）を用いて行った。

まず、MnのK吸収端 E_0 は、X線吸収スペクトルにおけるMnのK吸収端付近において、一次微分係数が最大となるエネルギー値とした。同様に、NiのK吸収端 E_0 は、NiのK吸収端付近のスペクトルにおいて、一次微分係数が最大となるエネルギー値とした。

- 5 また、スペクトルのバックグラウンドは、前記のMnのK吸収端およびNiのK吸収端よりも低エネルギー域のスペクトルにVictoreenの式($A\lambda^3 - B\lambda^4 + C$; λ は入射X線の波長、A, B, Cは任意の定数)を最小自乗法で当てはめて決定した。このVictoreenの式に対応するバックグラウンドの値を、X線吸収スペクトルから差し引くことで、EXAFSスペクトルを得た。

10

(動径分布関数の算出)

得られたEXAFSスペクトルから動径分布関数を得た。

- まず、EXAFSスペクトルについて、Spline Smoothing法(平滑化スプライン法)により孤立原子の吸光度(μ_0)を見積もり、EXAFS関数 $\chi(k)$ を抽出した。なお、 k は $0.5123 \times (E - E_0)^{1/2}$ で定義される光電子の波数であり、 k の単位は $\text{\AA}^{-1}$ である。

次いで、 k^3 で重み付けしたEXAFS関数 $k^3 \chi(k)$ について、 k が3.0から11.85 $\text{\AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換して動径分布関数を求めた。

20 (2) 正極の作製

- 後述する製造方法で得られるリチウム複合金属酸化物(正極活物質)と導電材(アセチレンブラック:黒鉛=9:1(質量比))とバインダー(PVdF)とを、正極活物質:導電材:バインダー=87:10:3(質量比)の組成となるように加えて混練することにより、ペースト状の正極合剤を調製した。正極合剤
- 25 の調製時には、N-メチル-2-ピロリドンを有機溶媒として用いた。

得られた正極合剤を、集電体となる厚さ40 μm のAl箔に塗布して150℃で8時間真空乾燥を行い、正極を得た。

(3) 非水電解質二次電池(コインセル)の作製

以下の操作を、アルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

- 「(2) 正極の作製」で作成した正極を、コイン型電池 R 2 0 3 2 用のコインセル (宝泉株式会社製) の下蓋にアルミ箔面を下に向けて置き、その上に積層フィルムセパレータ (ポリエチレン製多孔質フィルムの上に、耐熱多孔層を積層したセパレータ (厚み $16 \mu\text{m}$)) を置いた。ここに電解液を $300 \mu\text{l}$ 注入した。
- 5 用いた電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの $30 : 35 : 35$ (体積比) 混合液に、 LiPF_6 を $1 \text{mol} / 1$ となるように溶解して調製した。

- 次に、負極として金属リチウムを用いて、前記金属リチウムを積層フィルムセパレータの上側に置き、ガスケットを介して上蓋をし、かしめ機でかしめて非水電解質二次電池 (コイン型電池 R 2 0 3 2。以下、「コイン型電池」と称することがある。) を作製した。
- 10

(4) 充放電試験

- 15 「(3) 非水電解質二次電池 (コインセル) の作製」で作成したコイン型電池を用いて、以下に示す条件で充放電試験を実施した。充放電試験における、充電容量および放電容量をそれぞれ以下のようにして求めた。

<充放電試験条件>

試験温度: 25°C または 60°C

- 20 充電時条件: 充電最大電圧 4.3V 、充電時間 10 時間、充電電流 $0.3 \text{mA} / \text{cm}^2$

放電時条件: 放電最小電圧 2.5V 、放電時間 10 時間、放電電流 $0.3 \text{mA} / \text{cm}^2$

- 25 (実施例 1)

1. リチウム複合金属酸化物の製造

硫酸ニッケル六水和物、硫酸マンガン一水和物、硫酸鉄七水和物を用い、 $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Fe}$ のモル比が $0.47 : 0.48 : 0.05$ となるようにとな

るようにそれぞれ秤量し、純水に溶解してNi、MnおよびFeを含有する遷移金属水溶液を得た。

この遷移金属水溶液に、水酸化カリウム水溶液を加えて共沈を行い、沈殿物を生成させて、スラリーを得た。得られたスラリーについて、固液分離を行い、蒸

5 留水により洗浄し、100℃で8時間乾燥させて共沈物Q¹を得た。

2. リチウム複合金属酸化物の製造

得られた共沈物Q¹と、共沈物Q¹に含まれる遷移金属の合計量（モル）1に対して、Liの量（モル）が1.3となるように秤量した炭酸リチウムと、不活
10 性融剤として硫酸カリウムとを乳鉢により混合して混合物を得た。

次いで、得られた混合物をアルミナ製焼成容器に入れ、このアルミナ製焼成容器を電気炉（メーカー名、型番）に入れた。電気炉内部に元々存在する大気および導入する窒素ガスを用いて、酸素濃度を8.5体積％に調整し、400℃で加熱して仮焼物を得た。さらに酸素濃度を1体積％に調整し、850℃で6時間保
15 持して焼成を行い、室温まで冷却して焼成物を得た。

得られた焼成物を粉碎し、蒸留水に分散させた。静置後の上澄みをデカンテーションで除去した後、ろ過し、300℃で6時間乾燥して粉末状のリチウム複合金属酸化物A¹を得た。

20 3. リチウム複合金属酸化物の評価

得られたA¹の組成分析を行ったところ、Li : Ni : Mn : Feのモル比は、1.06 : 0.47 : 0.48 : 0.05であった。

A¹の粉末X線回折測定を行ったところ、層状構造型の化合物であった。また、リートベルト解析の結果、A¹の結晶構造は六方晶で、空間群R-3mに分類さ
25 れた。

上述の方法によりA¹のMnおよびNiのEXAFSスペクトルを得た後、フーリエ変換して動径分布関数を求めた。Mnの動径分布関数において、1.53 ÅのピークA_{Mn}と2.49 ÅのピークB_{Mn}の強度比I_{B Mn}/I_{A Mn}は1.08であった。

また、Niの動径分布関数において、1.60 Åのピーク A_{Ni} と2.52 Åのピーク強度 B_{Ni} の強度比 I_{BNi}/I_{ANi} は1.55であった。

さらに、 $I_{BMn}/I_{AMn} \times I_{BNi}/I_{ANi}$ は、1.67であった。

5 3. 非水電解質二次電池の充放電試験

A^1 を用いてコイン型電池を作製し、放電試験を行ったところ、0.2 Cにおける放電容量 (mAh/g) は、それぞれ、144であった。また、60℃における放電試験を行ったところ、0.2 Cにおける放電容量 (mAh/g) は、161であった。

10

(実施例2)

1. リチウム複合金属酸化物前駆体 (共沈物) の製造

硫酸ニッケル六水和物、硫酸マンガン一水和物を用い、Ni:Mnのモル比が0.50:0.50となるようにそれぞれ秤量し、純水に溶解してNi、Mnを含有する遷移金属水溶液を得た。この遷移金属水溶液に、水酸化カリウム水溶液を加えて共沈を行い、沈殿物を生成させて、共沈物スラリーを得た。得られたスラリーについて、固液分離を行い、蒸留水により洗浄し、100℃で8時間乾燥させて共沈物 Q^2 を得た。

20 2. リチウム複合金属酸化物の製造

共沈物 Q^2 を用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、粉末状のリチウム複合金属酸化物 A^2 を得た。

3. リチウム複合金属酸化物の評価

25 得られた A^2 の組成分析を行ったところ、Li:Ni:Mnのモル比は、1.08:0.50:0.50であった。

A^2 の粉末X線回折測定を行ったところ、層状構造型の化合物であった。また、リートベルト解析の結果、 A^2 の結晶構造は六方晶で、空間群 $R-3m$ に分類された。

上述の方法により A^2 の Mn および Ni の EXAFS スペクトルを得た後、フーリエ変換して動径分布関数を求めた。Mn の動径分布関数において、 $1.56 \text{ \AA}$ のピーク A_{Mn} と $2.49 \text{ \AA}$ のピーク B_{Mn} の強度比 $I_{B_{Mn}} / I_{A_{Mn}}$ は 1.10 であった。

- 5 また、Ni の動径分布関数において、 $1.56 \text{ \AA}$ のピーク A_{Ni} と $2.52 \text{ \AA}$ のピーク B_{Ni} の強度比 $I_{B_{Ni}} / I_{A_{Ni}}$ は 1.43 であった。

さらに、 $I_{B_{Mn}} / I_{A_{Mn}} \times I_{B_{Ni}} / I_{A_{Ni}}$ は、 1.57 であった。

4. 非水電解質二次電池の充放電試験

- 10 A^2 を用いてコイン型電池を作製し、 25°C における放電試験を行ったところ、 0.2 C 、における放電容量 (mAh/g) は、 157 であった。また、 60°C における放電試験を行ったところ、 0.2 C における放電容量 (mAh/g) は、 169 であった。

15 (比較例 1)

1. リチウム複合金属酸化物の製造と評価

前記共沈物 Q^1 と、共沈物 Q^1 に含まれる遷移金属の合計量 (モル) 1 に対して、Li の量 (モル) が 1.3 となるように秤量した炭酸リチウムと、不活性融剤として硫酸カリウムとを乳鉢により混合して混合物を得た。

- 20 次いで、得られた混合物をアルミナ製焼成容器に入れ、電気炉を用いて大気雰囲気中 850°C で 6 時間保持して焼成を行い、室温まで冷却して焼成物を得た。

得られた焼成物を粉碎し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行った後、ろ過し、 300°C で 6 時間乾燥して粉末状のリチウム複合金属酸化物 R^1 を得た。

25 2. リチウム複合金属酸化物の評価

得られた R^1 の組成分析を行ったところ、Li : Ni : Mn : Fe のモル比は、 $1.17 : 0.47 : 0.48 : 0.05$ であった。

R¹の粉末X線回折測定を行ったところ、層状構造型の化合物であった。また、リートベルト解析の結果、R¹の結晶構造は六方晶で、空間群R-3mに分類された。

5 上述の方法によりR¹のMnおよびNiのEXAFSスペクトルを得た後、フーリエ変換して動径分布関数を求めた。Mnの動径分布関数において、1.53 ÅのピークA_{Mn}と2.49 ÅのピークB_{Mn}の強度比I_{B Mn}/I_{A Mn}は0.94であった。

また、Niの動径分布関数において、1.56 ÅのピークA_{Ni}と2.49 ÅのピークB_{Ni}の強度比I_{B Ni}/I_{A Ni}は2.05であった。

10

3. 非水電解質二次電池の充放電試験

R¹を用いてコイン型電池を作製し、25℃における放電試験を行ったところ、0.2 Cにおける放電容量 (mAh/g) は、142であった。また、60℃における放電試験を行ったところ、0.2 Cにおける放電容量 (mAh/g) は、
15 155であった。

(比較例2)

1. リチウム複合金属酸化物の製造

前記共沈物Q¹と、共沈物Q¹に含まれる遷移金属の合計量 (モル) 1に対して、Liの量 (モル) が1.3となるように秤量した炭酸リチウムと、不活性融
20 剤として硫酸カリウムとを乳鉢により混合して混合物を得た。

次いで、得られた混合物をアルミナ製焼成容器に入れ、このアルミナ製焼成容器を電気炉に入れた。電気炉内部の気体を真空ポンプで吸引し、次いで窒素ガスを導入することで、酸素濃度を0.1体積%未満とした。酸素濃度を0.1体
25 積%以下に保ちながら、850℃で6時間保持して焼成を行い、室温まで冷却し、焼成物を得た。

得られた焼成物を粉碎し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行った後、ろ過し、300℃で6時間乾燥して粉末状のリチウム複合金属酸化物R²を得た。

2. リチウム複合金属酸化物の評価

得られた R^2 の組成分析を行ったところ、 $Li : Ni : Mn : Fe$ のモル比は、 $0.84 : 0.47 : 0.48 : 0.05$ であった。

- 5 R^2 の粉末X線回折測定を行ったところ、層状構造型の化合物であった。また、リートベルト解析の結果、 R^2 の結晶構造は六方晶で、空間群 $R-3m$ に分類された。

- 10 上述の方法により R^2 の Mn および Ni のEXAFSスペクトルを得た後、フーリエ変換して動径分布関数を求めた。 Mn の動径分布関数において、 $1.53 \text{ \AA}$ のピーク A_{Mn} と $2.49 \text{ \AA}$ のピークの強度 B_{Mn} の強度比 $I_{B_{Mn}} / I_{A_{Mn}}$ は 1.27 であった。

また、 Ni の動径分布関数において、 $1.56 \text{ \AA}$ のピーク A_{Ni} と $2.52 \text{ \AA}$ のピーク強度 B_{Ni} の強度比 $I_{B_{Ni}} / I_{A_{Ni}}$ は 1.55 であった。

3. 非水電解質二次電池の充放電試験

- 15 R^2 を用いてコイン型電池を作製し、 25°C における放電試験を行ったところ、 0.2 C における放電容量(mAh/g)は、 65 であった。 60°C における放電試験は実施しなかった。

(比較例3)

- 20 1. リチウム複合金属酸化物の製造

共沈物 Q^2 を用いたこと以外は、比較例1と同様の操作を行い、粉末状のリチウム複合金属酸化物 R^3 を得た。

2. リチウム複合金属酸化物の評価

- 25 得られた R^3 の組成分析を行ったところ、 $Li : Ni : Mn$ のモル比は、 $1.17 : 0.50 : 0.50$ であった。

R^3 の粉末X線回折測定を行ったところ、層状構造型の化合物であった。また、リートベルト解析の結果、 R^3 の結晶構造は六方晶で、空間群 $R-3m$ に分類された。

上述の方法により R^3 の Mn および Ni の EXAFS スペクトルを得た後、フーリエ変換して動径分布関数を求めた。Mn の動径分布関数において、 $1.53 \text{ \AA}$ のピーク A_{Mn} と $2.49 \text{ \AA}$ のピーク B_{Mn} の強度比 $I_{B_{Mn}} / I_{A_{Mn}}$ は 0.92 であった。

- 5 また、Ni の動径分布関数において、 $1.56 \text{ \AA}$ のピーク A_{Ni} と $2.49 \text{ \AA}$ のピーク B_{Ni} の強度比 $I_{B_{Ni}} / I_{A_{Ni}}$ は 2.01 であった。

3. 非水電解質二次電池の充放電試験

- 10 R^3 を用いてコイン型電池を作製し、 25°C における放電試験を行ったところ、 0.2 C における放電容量 (mAh/g) は、 146 であった。また、 60°C における放電試験を行ったところ、 0.2 C における放電容量 (mAh/g) は、 159 であった。

(比較例 4)

15 1. リチウム複合金属酸化物の製造

共沈物 Q^2 を用いたこと以外は、比較例 2 と同様の操作を行い、粉末状のリチウム複合金属酸化物 R^4 を得た。

2. リチウム複合金属酸化物の評価

- 20 得られた R^4 の組成分析を行ったところ、 $Li : Ni : Mn$ のモル比は、 $0.73 : 0.50 : 0.50$ であった。

R^4 の粉末 X 線回折測定を行ったところ、層状構造型の化合物であった。また、リートベルト解析の結果、 R^4 の結晶構造は六方晶で、空間群 $R-3m$ に分類された。

- 25 上述の方法により R^4 の Mn および Ni の EXAFS スペクトルを得た後、フーリエ変換して動径分布関数を求めた。Mn の動径分布関数において、 $1.53 \text{ \AA}$ のピーク A_{Mn} と $2.49 \text{ \AA}$ のピーク B_{Mn} の強度比 $I_{B_{Mn}} / I_{A_{Mn}}$ は 1.30 であった。

また、Niの動径分布関数において、1.56 Åのピーク A_{Ni} と2.49 Åのピーク B_{Ni} の強度比 $I_{B_{Ni}} / I_{A_{Ni}}$ は1.46であった。

3. 非水電解質二次電池の充放電試験

- 5 R^4 を用いてコイン型電池を作製し、25℃における放電試験を行ったところ、0.2 Cにおける放電容量 (mAh/g) は54であった。60℃における放電試験は実施しなかった。

(参考例1)

- 10 参考例として、実施例1のFeと同量 (モル) のCoを含むリチウム複合金属酸化物を作成し、Coを含まない本発明のリチウム複合金属酸化物との物性比較を行った。

1. リチウム複合金属酸化物前駆体 (共沈物) の製造

- 15 硫酸ニッケル六水和物、硫酸マンガン一水和物、硫酸コバルト七水和物を、Ni : Mn : Coのモル比が0.47 : 0.48 : 0.05となるようにそれぞれ秤量し、純水に溶解してNiイオン、Mnイオン、Coイオンおよび SO_4^{2-} イオンを含有する遷移金属水溶液を得た。この遷移金属水溶液に、水酸化カリウム水溶液を加えて共沈を行い、沈殿物を生成させて、スラリーを得た。得られた
- 20 スラリーについて、固液分離を行い、蒸留水により洗浄し、100℃で8時間乾燥させて共沈物 Q^3 を得た。

2. リチウム複合金属酸化物の製造

- 共沈物 Q^3 を用いたこと以外は、比較例1と同様の操作を行い、粉末状のリチウム複合金属酸化物 R^5 を得た。
- 25

3. リチウム複合金属酸化物の評価

R^5 の組成分析を行ったところ、Li : Ni : Mn : Coのモル比は、1.16 : 0.47 : 0.48 : 0.05であった。

R⁵の粉末X線回折測定を行ったところ、層状構造型の化合物であった。また、リートベルト解析の結果、R⁵の結晶構造は六方晶で、空間群R-3mに分類された。

上述の方法によりR⁵のMnおよびNiのEXAFSスペクトルを得た後、フーリエ変換して動径分布関数を求めた。Mnの動径分布関数において、1.53 ÅのピークA_{Mn}と2.49 ÅのピークB_{Mn}の強度比I_{B_{Mn}}/I_{A_{Mn}}は0.94であり、Niの動径分布関数において、1.60 ÅのピークA_{Ni}と2.49 ÅのピークB_{Ni}の強度比I_{B_{Ni}}/I_{A_{Ni}}は2.04であった。

10 4. 非水電解質二次電池の充放電試験

R⁵を用いてコイン型電池を作製し、25℃における放電試験を行ったところ、0.2Cにおける放電容量(mAh/g)は、149であった。また、60℃における放電試験を行ったところ、0.2Cにおける放電容量(mAh/g)は、160であった。

15 実施例1、2、比較例1～4、および参考例1の結果を下記表1に示す。

表1

	リチウム複合金属酸化物		非水電解質二次電池		
	組成式	EXAFS		放電容量 (mAh/g)、0.2C	
		I _{B_{Mn}} /I _{A_{Mn}}	I _{B_{Ni}} /I _{A_{Ni}}	25℃	60℃
実施例1	Li _{1.06} Ni _{0.47} Mn _{0.48} Fe _{0.05} O ₂	1.08	1.55	144	161
実施例2	Li _{1.08} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	1.10	1.43	157	169
比較例1	Li _{1.17} Ni _{0.47} Mn _{0.48} Fe _{0.05} O ₂	0.94	2.05	142	155
比較例2	Li _{0.84} Ni _{0.47} Mn _{0.48} Fe _{0.05} O ₂	1.27	1.55	65	-
比較例3	Li _{1.17} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	0.92	2.01	146	159
比較例4	Li _{0.73} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	1.30	1.46	54	-
参考例1	Li _{1.16} Ni _{0.47} Mn _{0.48} Co _{0.05} O ₂	0.94	2.04	149	160

評価の結果、実施例1、2のリチウム複合金属酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池では、いずれも、比較例1～4のリチウム複合金属酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池と比べ、25℃の測定条件におい

20

て遜色ない放電容量となった。また、60℃の測定条件においては、実施例の非水電解質二次電池の方が比較例の非水電解質二次電池よりも放電容量が大きく、高性能な二次電池が得られた。

- さらに、実施例1, 2の非水電解質二次電池は、正極活物質にCoを含む参考例1の非水電解質二次電池と比べて遜色ない、または60℃の測定条件においては上回る放電容量を示した。

- 以上の結果から、本発明のリチウム複合金属酸化物は、Coを用いることなく高容量を示す非水電解質二次電池に有用であることが分かった。また、本発明のリチウム複合金属酸化物を用いた正極活物質、正極は、低コストでありながら高性能な非水電解質二次電池に有用であり、本発明の非水電解質二次電池は、従来よりも低コストで高容量を示すことが分かった。

産業上の利用の可能性

- 本発明によれば、Coを含有することなく高容量を示す非水電解質二次電池に有用なリチウム複合金属酸化物を提供することができる。また、リチウム複合金属酸化物の製造方法、リチウム複合金属酸化物を用いた正極活物質、正極、非水電解質二次電池を提供することができる。

請求の範囲

請求項 1

Mn、NiおよびLiを含有し、Coを含有しない、下記（a）および（b）

5 を満たすリチウム複合金属酸化物：

（a）前記リチウム複合金属酸化物におけるMnのK吸収端の広域X線吸収微細構造（EXAFS）スペクトルをフーリエ変換して得られる動径分布関数において、Mn原子に結合した酸素原子による1.5 Å付近の第一近接ピーク A_{Mn} の強度を I_{AMn} 、Mn原子に結合した酸素原子の次にMn原子に近い金属原子による2.5 Å付近の第二近接ピーク B_{Mn} の強度を I_{BMn} としたとき、 I_{BMn} / I_{AMn} が、0.5以上1.2以下である、

15 （b）前記リチウム複合金属酸化物におけるNiのK吸収端のEXAFSスペクトルをフーリエ変換して得られる動径分布関数において、Ni原子に結合した酸素原子による1.5 Å付近の第一近接ピーク A_{Ni} の強度を I_{ANi} 、Ni原子に結合した酸素原子の次にNi原子に近い金属原子による2.5 Å付近の第二近接ピークの強度を I_{BNi} としたとき、 I_{BNi} / I_{ANi} が、1.0以上1.7以下である。

請求項 2

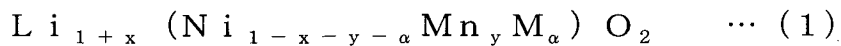
20 Liの量（モル）を A_{Li} 、Li以外の金属の量（モル）をAとしたとき、 A_{Li} / A が、0.7以上1.4以下である請求項1に記載のリチウム複合金属酸化物。

請求項 3

25 前記 I_{BMn} / I_{AMn} と、前記 I_{BNi} / I_{ANi} との積が、0.7以上2.0以下である請求項1または2に記載のリチウム複合金属酸化物。

請求項 4

前記リチウム複合金属酸化物が層状構造を有し、式（１）で表される請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム複合金属酸化物：



（式（１）中、 $-0.3 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.35 \leq y \leq 0.7$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.1$ であり、 $-0.05 \leq x+y+\alpha < 1$ であり、MはAl、Mg、Ti、Ca、Cu、Zn、Fe、Cr、Mo、Si、Sn、NbおよびVからなる群より選ばれる 1 種類以上の元素である。）。

請求項 5

10 前記MがFeである請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム複合金属酸化物。

請求項 6

$\alpha = 0$ である請求項 4 に記載のリチウム複合金属酸化物。

15

請求項 7

Ni およびMnを含む塩と、リチウム化合物と、を有する混合物を、酸素濃度が 5 % 以上の雰囲気において、 200°C 以上 500°C 以下の温度で加熱し、仮焼物を得る工程と、前記仮焼物を、酸素濃度が 5 % 未満の雰囲気において、 600°C 以上 950°C 以下の温度で焼成する工程と、を有するリチウム複合金属酸化物の製造方法。

20

請求項 8

前記仮焼物を得る工程の前に、Ni イオンおよびMn イオンを含有する水溶液と、アルカリと、を接触させて、前記塩を得る工程を有する請求項 7 に記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

25

請求項 9

前記塩を得る工程では、前記水溶液と前記アルカリとを接触させて生じるスラリーを固液分離し、分離した固体を洗浄し乾燥させて前記塩を得る請求項 8 に記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

5 請求項 1 0

前記仮焼物を得る工程の終了時の加熱温度から温度を下げることなく、前記焼成する工程を行う請求項 7 から 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

10 請求項 1 1

前記混合物が、不活性融剤をさらに含む請求項 7 から 1 0 のいずれか 1 項に記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

請求項 1 2

15 前記不活性融剤が硫酸塩であり、

前記混合物中の前記硫酸塩の含有量が、前記リチウム化合物 1 0 0 質量部に対して 0. 0 1 質量部以上 4 0 0 質量部以下である請求項 1 1 に記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

20 請求項 1 3

請求項 7 から 1 2 のいずれか 1 項に記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法によって製造されるリチウム複合金属酸化物。

請求項 1 4

25 請求項 1 から 6 および請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム複合金属酸化物を有する正極活物質。

請求項 1 5

請求項 1 4 に記載の正極活物質を有する正極。

請求項 1 6

負極、および請求項 1 5 に記載の正極を有する非水電解質二次電池。

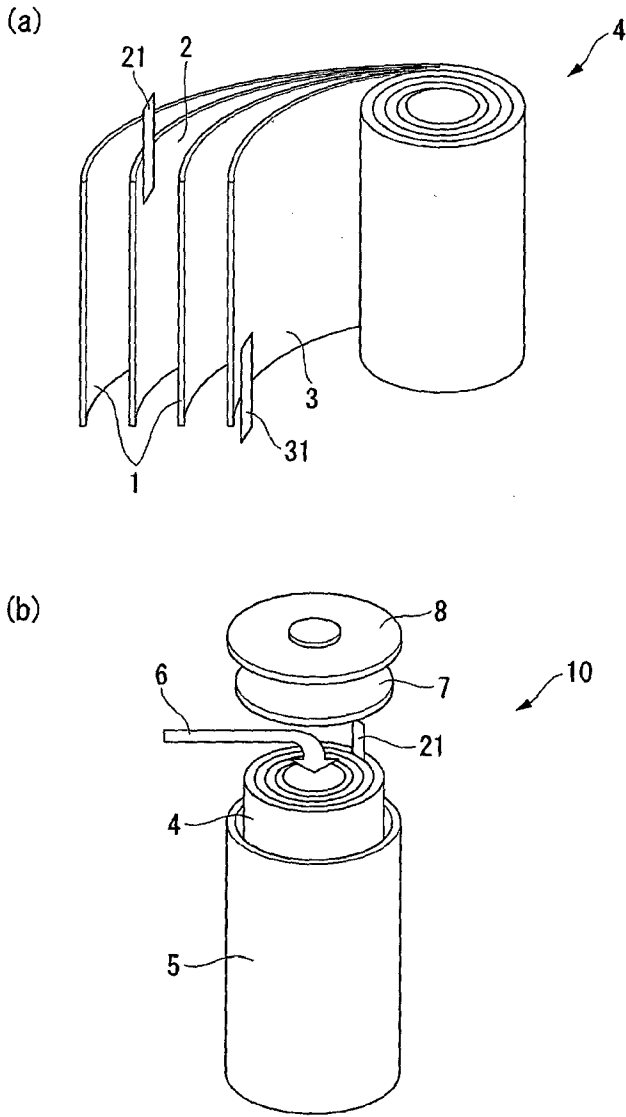
5 請求項 1 7

前記負極および前記正極間に配置されたセパレータをさらに有する請求項 1 6 に記載の非水電解質二次電池。

請求項 1 8

- 10 前記セパレータが、耐熱多孔層と多孔質フィルムとが積層された積層フィルムからなる請求項 1 7 に記載の非水電解質二次電池。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G53/00(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(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)

C01G53/00, H01M2/16, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2007-214118 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims 1, 2, 4, 5, 12, 13; paragraphs [0010] to [0013], [0020] to [0028]; examples 1 to 4; paragraphs [0050] to [0054] (Family: none)	7-10, 13-17 11, 12, 18 1-6
Y A	WO 2010/110402 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), page 4, line 17 to page 5, line 4; page 6, lines 15 to 19; page 13, lines 15 to 19 & JP 2011-142064 A & US 2012/0009459 A1 & EP 2412678 A1	11, 12, 18 1-6

☒ 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
01 October, 2013 (01.10.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068454

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 2009/005164 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), entire text & JP 2009-32655 A & US 2011/0059363 A1 & EP 2174915 A1 & CN 101790496 A & KR 10-2010-0037599 A & TW 200920699 A	1-18
A	JP 2011-29000 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims 1, 2, 5; paragraphs [0025] to [0036] (Family: none)	1-18
A	WO 2011/024283 A1 (Toyota Motor Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), entire text & US 2012/0148916 A1 & KR 10-2012-0035208 A & CN 102549832 A & KR 10-2012-0061928 A	1-18
A	JP 2005-332713 A (Toyota Motor Corp.), 02 December 2005 (02.12.2005), entire text (Family: none)	1-18
A	JP 2009-152114 A (GS Yuasa Corp.), 09 July 2009 (09.07.2009), paragraph [0077]; fig. 4 & JP 2009-123400 A & JP 2010-86690 A & US 2010/0233542 A1 & US 2011/0037440 A1 & EP 2219251 A1 & EP 2278642 A1 & WO 2009/063838 A1	1-18
A	JP 2003-346806 A (Sony Corp.), 05 December 2003 (05.12.2003), entire text (Family: none)	1-18
A	JP 11-102703 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 April 1999 (13.04.1999), entire text (Family: none)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068454

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:

Claim 1 and claim 7 share a common technical feature, i.e., a lithium-containing metal oxide that contains Mn and Ni.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

(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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068454

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Consequently, the present application does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-6, and claims 14-18 (the parts thereof referring to claims 1-6)

Document 1: JP 2007-214118 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(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（I P C））

Int.Cl. C01G53/00, H01M2/16, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

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 A	JP 2007-214118 A（石原産業株式会社）2007.08.23, 請求項 1, 2, 4, 5, 12, 13、【0010】 - 【0013】、【0020】 - 【0028】、実施例 1-4、 【0050】 - 【0054】（ファミリーなし）	7-10, 13-17 11, 12, 18 1-6
Y A	WO 2010/110402 A1（住友化学株式会社）2010.09.30, 第 4 頁第 17 行-第 5 頁第 4 行、第 6 頁第 15-19 行、第 13 頁第 15-19 行 & JP 2011-142064 A & US 2012/0009459 A1 & EP 2412678 A1	11, 12, 18 1-6

☒ 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

0 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

大城 公孝

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

4 4 8 8

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 2009/005164 A1 (住友化学株式会社) 2009. 01. 08, 全文 & JP 2009-32655 A & US 2011/0059363 A1 & EP 2174915 A1 & CN 101790496 A & KR 10-2010-0037599 A & TW 200920699 A	1-18
A	JP 2011-29000 A (日産自動車株式会社) 2011. 02. 10, 請求項 1, 2, 5、 【0025】 - 【0036】 (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2011/024283 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2011. 03. 03, 全文 & US 2012/0148916 A1 & KR 10-2012-0035208 A & CN 102549832 A & KR 10-2012-0061928 A	1-18
A	JP 2005-332713 A (トヨタ自動車株式会社) 2005. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2009-152114 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2009. 07. 09, 【0077】、図 4 & JP 2009-123400 A & JP 2010-86690 A & US 2010/0233542 A1 & US 2011/0037440 A1 & EP 2219251 A1 & EP 2278642 A1 & WO 2009/063838 A1	1-18
A	JP 2003-346806 A (ソニー株式会社) 2003. 12. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 11-102703 A (旭化成工業株式会社) 1999. 04. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-18

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、請求項7は、Mn及びNiを含有するリチウム複合金属酸化物という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。よって、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1－6、請求項14－18（請求項1－6を引用する部分）

文献1：JP 2007-214118 A（石原産業株式会社）2007.08.23,

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ため、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ため、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。