

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(10) 国際公開番号

W O 2012/005173 A 1

PCT

(43) 国際公開日
2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012)

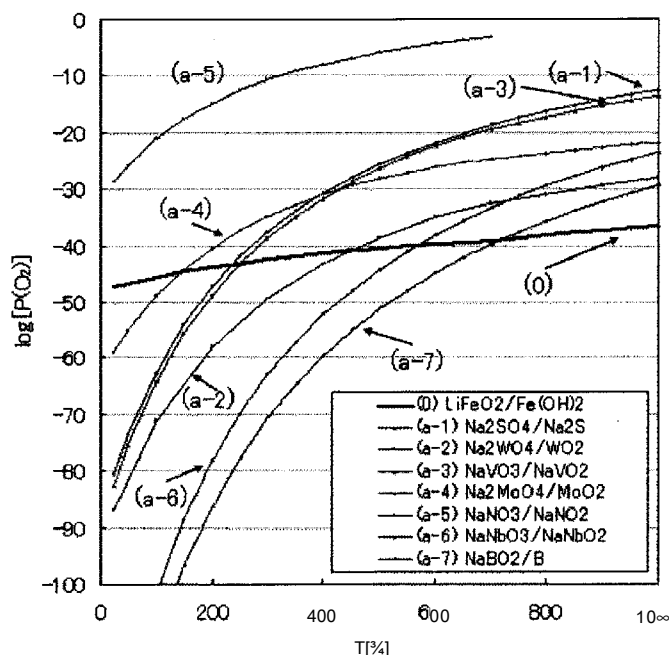
- (51) 国際特許分類 :
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 11/065 132
- (22) 国際出願日 : 2011 年 6 月 24 日 (24.06.2011)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2010-152778 2010 年 7 月 5 日 (05.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- () 発明者 ; および
() 発明者/出願人 (米国についてのみ) : 島野 哲 (SHIMANO, Satoshi) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園2-1-3-1-2-3 02 Ibaraki (JP). 後藤 直之 (GOTO, Naoyuki) [JP/JP]; 〒1880001 東京都西東京市谷戸町1-2-2-4-1 06 Tokyo (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33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, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア CAM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: RAW-MATERIAL MIXTURE AND ALKALI-METAL/TRANSITION-METAL COMPLEX OXIDE

(54) 発明の名称 : 原料混合物およびアルカリ金属-遷移金属複合酸化物

図 1



(57) Abstract: The disclosed raw-material mixture for an alkali-metal/transition-metal complex oxide contains a flux containing an inorganic salt, an alkali-metal compound containing a compound different from the flux, and a transition-metal compound, and has the necessary oxidation potential for the flux to produce the alkali-metal/transition-metal complex oxide at a temperature at which the raw-material mixture is kept during firing.

(57) 要約 : 無機塩を含む融剤と、前記融剤とは異なる化合物を含むアルカリ金属化合物と、遷移金属化合物とを含み、焼成の際の保持温度下で、前記融剤がアルカリ金属-遷移金属複合酸化物を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有するアルカリ金属-遷移金属複合酸化物用原料混合物。



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, 添付公開書類 :

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, ー 国際調査報告 (冬季第21 & m))
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI ー 国際調査報告 (冬季第21 & m))
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

原料混合物およびアルカリ金属－遷移金属複合酸化物

5 技術分野

本発明は、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の製造用の原料混合物に関する。
アルカリ金属－遷移金属複合酸化物は、特に、非水電解質二次電池における電極活物質として用いられる。

10 背景技術

アルカリ金属－遷移金属複合酸化物は、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池における電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、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いる。さらに自動車用途や電力貯蔵用途などの大型電源においても、リチウム二次電池の適用が試みられている。

従来、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物は、アルカリ金属化合物と遷移金属化合物とを混合して得られる原料混合物を焼成して製造される。より結晶性の高いアルカリ金属－遷移金属複合酸化物を製造する方法として、アルカリ金属化合物である水酸化リチウム－水和物または炭酸リチウムと、遷移金属化合物である
ニッケル－マンガン－鉄共沈物（遷移金属複合水酸化物）と、融剤としての塩化カリウムとを混合して得られる原料混合物を焼成する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

25 特許文献

特許文献1：特開2010－21134号公報

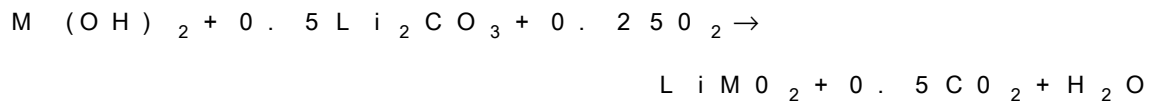
発明の概要

従来、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物は、アルカリ金属化合物と遷移金属化合物とを混合して得られる原料混合物を焼成することにより製造される。特に、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素の平均酸化数が遷移金属化合物を構成する遷移金属元素の平均酸化数よりも大きい場合には、空気もしくは空気より高い酸素濃度の雰囲気下で原料混合物を焼成する。酸素濃度が不十分であると、原料混合物の酸化が十分に進行せず、これによりアルカリ金属－遷移金属複合酸化物の結晶化が不十分であったり、電極活物質として不活性である遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物が生成したりする。

アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の焼成では、反応生成物として二酸化炭素や水蒸気が発生する場合がある。アルカリ化合物や遷移金属化合物として水酸化物を使用するときに、水蒸気が発生する。アルカリ化合物や遷移金属化合物として炭酸塩を使用するときに、二酸化炭素が発生する。アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の焼成のときに二酸化炭素や水蒸気が雰囲気中に存在すると、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の結晶化が不十分であったり、電極活物質として不活性な遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物が生成したりする。

アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の工業的な生産を考慮した場合、量産化、省エネルギー化、低コスト化のために、一定体積の炉内空間において、大量の原料混合物を焼成できることが望ましい。しかしながら、焼成では炉内の酸素が消費されるため炉内の酸素濃度が低下する。また焼成中に水蒸気または二酸化炭素が生成する場合があり、これにより炉内の水蒸気または二酸化炭素の濃度が上昇する場合がある。さらに省エネルギー化や低コスト化のためには、焼成炉としてメタンやプロパンなどの炭化水素燃料の燃焼熱を熱源とするガス炉を使用することが望ましい。ガス炉の使用に際しては、熱源を得るための燃料の燃焼時に、酸素が消費され、水蒸気および二酸化炭素が発生し、結果的に、炉内の酸素濃度が低下し、水蒸気および二酸化炭素の濃度が上昇する。よって、一度で大量焼成が行われる場合、またはガス炉による焼成が行われる場合には、得られるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物の結晶性が不十分であったり、電極活物質として不活性な遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物が生成したりするため、得られるリチウム二次電池の高出力の放電容量は十分ではない。

例えば、焼成反応は次の反応式で表される：



(ここで、M は遷移金属元素であり、Li はリチウム (アルカリ金属元素) であ

5 る。)

本発明の目的は、空気よりも酸素濃度が低く、水蒸気や二酸化炭素の濃度が高い条件で焼成しても、高出力の放電容量を有する非水電解質二次電池を与えるアルカリ金属-遷移金属複合酸化物および原料混合物を提供することにある。

10

課題を解決するための手段

本発明は、下記を提供する。

< 1 > 無機塩を含む融剤と、前記融剤とは異なる化合物を含むアルカリ金属化合物と、遷移金属化合物とを含み、焼成の際の保持温度下で、前記融剤がアルカリ金属-遷移金属複合酸化物を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有するアルカリ金属-遷移金属複合酸化物用原料混合物。

15

< 2 > 前記無機塩が、硫酸塩、硝酸塩、タングステン酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩である< 1 > の原料混合物。

20

< 3 > 前記無機塩を構成するカチオンが、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr およびBa からなる群より選ばれる1種以上の塩である< 1 > または< 2 > の原料混合物。

25

< 4 > 前記アルカリ金属化合物を構成するアルカリ金属元素が、Li およびNa からなる群より選ばれる1種以上の元素である< 1 > ~< 3 > のいずれかの原料混合物。

< 5 > 前記遷移金属化合物を構成する遷移金属元素が、Mn、Fe、Co およびNi からなる群より選ばれる1種以上の元素である< 1 > ~< 4 > のいずれかの原料混合物。

< 6 > 前記遷移金属化合物を構成する遷移金属元素が、Fe と、Mn、Co および Ni からなる群より選ばれる 1 種以上の元素とである < 1 > ~ < 5 > のいずれかの原料混合物。

< 7 > < 1 > ~ < 6 > のいずれかの原料混合物を 200 ~ 1050 °C の保持温度で焼成するアルカリ金属-遷移金属複合酸化物の製造方法。

< 8 > < 7 > の方法で製造されるアルカリ金属-遷移金属複合酸化物。

< 9 > 結晶構造が層状構造である < 8 > のアルカリ金属-遷移金属複合酸化物。

< 10 > アルカリ金属-遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素の平均酸化数が遷移金属化合物を構成する遷移金属元素の平均酸化数よりも大きい < 8 >

10 または < 9 > のアルカリ金属-遷移金属複合酸化物。

< 11 > < 8 > ~ < 10 > のいずれかのアルカリ金属-遷移金属複合酸化物を有する正極活物質。

< 12 > < 11 > の正極活物質を有する正極。

< 13 > < 12 > の正極を有する非水電解質二次電池。

15 < 14 > さらにセパレータを有する < 13 > の非水電解質二次電池。

図面の簡単な説明

図 1 は、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物の生成に必要な酸化ポテンシャルと各種酸化剤の酸化ポテンシャルの比較を示す。

20 図 2 は、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物の生成に必要な酸化ポテンシャルと各種硫酸塩の酸化ポテンシャルの比較 (1) を示す。

図 3 は、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物の生成に必要な酸化ポテンシャルと各種硫酸塩の酸化ポテンシャルの比較 (2) を示す。

25 発明を実施するための形態

< アルカリ金属-遷移金属複合酸化物用原料混合物 >

アルカリ金属-遷移金属複合酸化物用原料混合物は、無機塩を含む融剤と、前記融剤とは異なる化合物を含むアルカリ金属化合物と、遷移金属化合物とを含む。

前記原料混合物の焼成の際の保持温度下で、前記融剤がアルカリ金属—遷移金属複合酸化物を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有する。

< 無機塩を含む融剤 >

- 5 本発明において、無機塩を含む融剤は、焼成温度において、アルカリ金属—遷移金属複合酸化物を生成するために必要な酸化ポテンシャルを与えることができる。融剤の全部もしくは一部が、アルカリ金属—遷移金属複合酸化物を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有する無機塩であればよい。

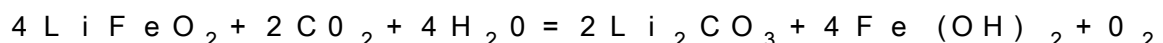
10 < アルカリ金属—遷移金属複合酸化物の生成に必要な酸化ポテンシャル >

本発明におけるアルカリ金属—遷移金属複合酸化物を生成するために必要な酸化ポテンシャルおよび融剤の有する酸化ポテンシャルは、下記の計算により、酸素ポテンシャル ($10 \log [p(O_2)]$) を用いて決定できる。

15 < $LiFeO_2$ の生成に必要な酸化ポテンシャル >

アルカリ金属—遷移金属複合酸化物の生成に必要な酸化ポテンシャルの一例を下記の例に従って説明する。ここで、一例として、アルカリ金属化合物として Li_2CO_3 を用い、遷移金属化合物として $Fe(OH)_2$ を用いて、アルカリ金属—遷移金属複合酸化物として $LiFeO_2$ を生成する反応について、アルカリ

20 金属—遷移金属複合酸化物の生成に必要な酸化ポテンシャルを計算する。アルカリ金属化合物として Li_2CO_3 を用い、遷移金属化合物として $Fe(OH)_2$ を用いて、アルカリ金属—遷移金属複合酸化物として $LiFeO_2$ を生成する平衡は次のように与えられる。



25 $\dots$ 平衡 (a)

平衡 (a) の平衡定数 ($K_{eq(a)}$) には下記の関係がある。

$$K_{eq(a)} = \frac{[Li]_2}{[P(CO_2)]^2 \times [P(H_2O)]^4} \cdot P(O_2)$$

$\dots$ 式 (1)

平衡 (a) の酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) は、次のように与えられる。

$$\log [P(O_2)] = \log [K_{eq(a)}] + \log \left[\frac{[P(CO_2)]^2 \times [P(H_2O)]^4}{[U_2CO_3]^2} \right] \quad \dots \text{式 (2)}$$

5 ここで、式 (2) の右辺第 1 項である

$$\log [K_{eq(a)}]$$

は、酸化還元系に特有の酸素ポテンシャルを表し、右辺第 2 項である

$$\log \left[\frac{[P(CO_2)]^2 \times [P(H_2O)]^4}{[U_2CO_3]^2} \right]$$

は、その酸化還元系に関与する物質の濃度による酸素ポテンシャルの変化を表す。

10 各種の酸化還元系の酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) を比較する上では、右辺第 1 項である

$$\log [K_{eq(a)}]$$

は、右辺第 2 項である

$$\log \left[\frac{[P(CO_2)]^2 \times [P(H_2O)]^4}{[Li_2CO_3]^2} \right]$$

15 よりも大きく変化するため、酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) の変化に与える影響が大きい。そこで、平衡 (a) の酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) を式 (2) の右辺第 1 項の $\log [K_{eq(a)}]$ のみで表す。すなわち平衡 (a) の酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) は、式 (3) で与えられる。

$$20 \quad \log [P(O_2)] = \log [K_{eq(a)}] \quad \dots \text{式 (3)}$$

ここで $\log [K_{eq(a)}]$ は、所定の温度 T [°C] における反応の自由エネルギー変化 $\Delta_r G_T^\circ$ [J / mol] により計算される。

$$\log [K_{eq(a)}] = \frac{-\Delta_r G_T^\circ(UFeO_2/Li_2CO_3, Fe(OH)_2)}{R \times (T + 273.15)}$$

• . . 式 (4)

25 ここで、 R は気体定数 (8.314 [J / (K / mol)]) である。

自由エネルギー変化 $\Delta_r G_T^\circ$ [J/mol] は、反応に関与する物質の所定の温度における生成自由エネルギー $\Delta_f G_T^\circ$ により計算され、平衡 (a) においては、次のように計算される。

$$\Delta_r G_T^\circ \quad (\text{eq (a)})$$

$$\begin{aligned} 5 \quad &= 2 \Delta_f G_T^\circ (\text{Li}_2\text{CO}_3) + 4 \Delta_f G_T^\circ (\text{Fe}(\text{OH})_2) \\ &+ \Delta_f G_T^\circ (\text{O}_2) - 4 \Delta_f G_T^\circ (\text{LiFeO}_2) \\ &- 2 \Delta_f G_T^\circ (\text{CO}_2) - 4 \Delta_f G_T^\circ (\text{H}_2\text{O}) \end{aligned}$$

・・・式 (5)

式 (5) における、各物質の生成自由エネルギー $\Delta_f G_T^\circ$ は熱力学データベースより調べることができる。また、 $\Delta_f G_T^\circ$ は熱力学計算ソフトで計算できる。熱力学データベースおよび熱力学計算ソフトとしては、例えば MALT 2

(著作権者：日本熱測定学会、発売元：株式会社科学技術社) を使用できる。900℃における $\log [K_{eq(a)}]$ を計算すると -37 である。すなわち、900℃における LiFeO_2 を得るために必要な酸化ポテンシャル $\log [K_{eq(a)}]$ = -37 である。

15 アルカリ金属化合物を Li_2CO_3 とし、遷移金属化合物を $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として LiFeO_2 を生成するために必要な酸化ポテンシャルを各温度について計算し、図1から図3に示した。

20 < 無機塩の酸化ポテンシャルの計算 >

酸化ポテンシャルを有する融剤の例として、 K_2SO_4 を用いて計算例を示す。 K_2SO_4 を含有する融剤では、下記の平衡式で表される $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}$ の酸化還元平衡が生ずる。



25 平衡 (b) の平衡定数 ($K_{eq(b)}$) には下記の関係がある。

$$K_{eq(b)} = \frac{[\text{K}_2\text{S}]^{0.5} \cdot P(\text{O}_2)}{[\text{K}_2\text{SO}_4]^{0.5}}$$

・・・式 (6)

K_2SO_4/K_2S の酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) は、次のように与えられる。

$$\log [P(O_2)] = \log [K_{eq(b)}] + \log \left(\frac{[K_2SO_4]^{0.5}}{[K_2S]^{0.5}} \right)$$

・・・式 (7)

5 ここで、式 (7) の右辺第 1 項である

$$\log [K_{eq(b)}]$$

は、酸化還元系に特有の酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) を表し、右辺第 2 項である

$$\log \left(\frac{[K_2SO_4]^{0.5}}{[K_2S]^{0.5}} \right)$$

10 は、その酸化還元系に関与する物質の濃度による酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) の変化を表す。各種の酸化還元系に酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) を比較する上では、右辺第 1 項である

$$\log [K_{eq(b)}]$$

は、右辺第 2 項である

$$\log \left(\frac{[K_2SO_4]^{0.5}}{[K_2S]^{0.5}} \right)$$

15

よりも大きく変化するため、酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) の変化に与える影響が大きい。そこで、 K_2SO_4/K_2S の酸化還元平衡の有する酸素ポテンシャル ($\log [P(O_2)]$) を式 (6) の右辺第 1 項 $\log [K_{eq(b)}]$ のみで表す。すなわち、 K_2SO_4/K_2S の酸素ポテンシャル ($\log$

20 $[P(O_2)]$) は式 (8) で与えられる。

$$\log [P(O_2)] = \log [K(K_2SO_4/K_2S)] \quad \cdots \text{式 (8)}$$

ここで $\log [K(K_2SO_4/K_2S)]$ は、所定の温度 T [°C] における反応の自由エネルギー変化 $\Delta_r G_T^\circ$ [J/mol] により計算される。

$$\log [K_{eq(b)}] = \frac{-\Delta_r G_T^\circ(K_2SO_4/K_2S)}{R \times (T+273.15)}$$

25

・・・式 (9)

ここで、 R は気体定数 ($8.314 \text{ [J/(K/mol)]}$) である。

$$\Delta_r G_T^\circ (eq(b))$$

$$= 0.5 \Delta_f G_T^\circ (K_2S) + \Delta_f G_T^\circ (O_2)$$

$$- 0.5 \Delta_f G_T^\circ (K_2SO_4)$$

5 ・・・式 (10)

ここで $\log [K_{eq}(b)]$ は例えば熱力学データベースソフト MALT2 を使用して計算される。900℃における $\log [K_{eq}(b)]$ は -15 である。

すなわち、 K_2SO_4 融剤の 900℃における酸化ポテンシャル $\log [K_{eq}(b)(K_2SO_4/K_2S)] = -15$ である。 K_2SO_4 を含有する融剤で生

10 ずる K_2SO_4/K_2S の酸化還元平衡の酸化ポテンシャルを各温度について計算し、図2の (b-3) に示した。

図2では、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として $LiFeO_2$ を生成するために必要な酸化ポテンシャル (0) と K_2SO_4 を含有する融剤の酸化ポテンシャル (b-3) を比較できる。 K_2SO_4 を含有する融剤の酸化ポテンシャル

15 (b-3) は、300℃以上で、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として $LiFeO_2$ を生成するために必要な酸化ポテンシャル (0) よりも高くなる。すなわち K_2SO_4 を含有する融剤は 300℃以上でアルカリ金属-遷移金属複合酸化物として $LiFeO_2$ を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有する。

アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として $LiFeO_2$ を生成するために必要な酸化ポテンシャル (0) を、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) の酸化ポテンシャル (a-1) と、タングステン酸ナトリウム (Na_2WO_4) の酸化ポテンシャル (a-2) と、バナジウム酸ナトリウム ($NaVO_3$) の酸化ポテンシャル (a-3) と、モリブデン酸ナトリウム (Na_2MoO_4) の酸化ポテンシャル (a-4) と、硝酸ナトリウム ($NaNO_3$) の酸化ポテンシャル (a-5) と、

25 ニオブ酸ナトリウム ($NaNbO_3$) の酸化ポテンシャル (a-6) と、ホウ酸ナトリウム ($NaBO_2$) の酸化ポテンシャル (a-7) とそれぞれ比較し、図1に示した。アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として $LiFeO_2$ を生成するために必要な酸化ポテンシャル (0) に比較して、これらの酸化ポテンシャルはある温度以上において、高くなる。すなわち硫酸塩、タングステン酸塩、バナジ

ウム酸塩、モリブデン酸塩、硝酸塩、ニオブ酸塩およびホウ酸塩は、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として LiFeO_2 を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有する。そして硫酸塩、タングステン酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、硝酸塩、ニオブ酸塩、ホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物を含有する融剤は、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として LiFeO_2 を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有する。

アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として LiFeO_2 を生成するために必要な酸化ポテンシャル (0) を、 Li_2SO_4 の酸化ポテンシャル (b-1)、 Na_2SO_4 の酸化ポテンシャル (b-2)、 K_2SO_4 の酸化ポテンシャル (b-3)、 Rb_2SO_4 の酸化ポテンシャル (b-4)、 MgSO_4 の酸化ポテンシャル (b-5)、 CaSO_4 の酸化ポテンシャル (b-6)、 CsSO_4 の酸化ポテンシャル (b-7)、 BaSO_4 の酸化ポテンシャル (b-8) のそれぞれと図2および図3で比較した。アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として LiFeO_2 を生成するために必要な酸化ポテンシャル (0) に比較して、これらの酸化ポテンシャルはある温度以上において高くなる。すなわちカチオンが、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr および Ba からなる硫酸塩は、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として LiFeO_2 を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有する。そしてカチオンが、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr および Ba からなる硫酸塩を含有する融剤は、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として LiFeO_2 を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有する。

アルカリ金属-遷移金属複合酸化物を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有する無機塩として、硫酸塩、硝酸塩、タングステン酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上の塩を用いることができる。

より好ましくは、前記無機塩を構成するカチオンが Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる1種以上の塩である。

アルカリ金属-遷移金属複合酸化物を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有する無機塩を含む融剤を用いた原料混合物を焼成すると、アルカリ金属-遷

移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素の平均酸化数が遷移金属化合物を構成する遷移金属元素の平均酸化数よりも高いことが好ましい。

Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、SrおよびBaをカチオンとする硫酸塩としては、 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Rb_2SO_4 、 Cs_2SO_4 、 CaSO_4 、 MgSO_4 、 SrSO_4 および BaSO_4 を挙げることができる。これらの融点は、 Li_2SO_4 (859℃)、 Na_2SO_4 (884℃)、 K_2SO_4 (1069℃)、 Rb_2SO_4 (1066℃)、 Cs_2SO_4 (1005℃)、 MgSO_4 (1137℃)、 CaSO_4 (1460℃)、 SrSO_4 (1605℃)、 BaSO_4 (1580℃)である。

10 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、SrおよびBaをカチオンとするタングステン酸塩としては、 Li_2WO_4 、 Na_2WO_4 、 K_2WO_4 、 Rb_2WO_4 、 Cs_2WO_4 、 MgWO_4 、 CaWO_4 、 SrWO_4 および BaWO_4 を挙げることができる。これらの融点は、 Li_2WO_4 (742℃)、 Na_2WO_4 (687℃)、 K_2WO_4 (926℃)である。

15 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、SrおよびBaをカチオンとするバナジウム酸塩としては、 LiVO_3 、 NaVO_3 、 KVO_3 、 RbVO_3 、 CsVO_3 、 $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ および $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$ を挙げることができる。これらの融点は、 NaVO_3 (630℃)、 $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$ ($\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ として863℃)である。

20 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、SrおよびBaをカチオンとするモリブデン酸塩としては、 Li_2MoO_4 、 Na_2MoO_4 、 K_2MoO_4 、 Rb_2MoO_4 、 Cs_2MoO_4 、 MgMoO_4 、 CaMoO_4 、 SrMoO_4 および BaMoO_4 を挙げることができる。これらの融点は、 Li_2MoO_4 (705℃)、 Na_2MoO_4 (698℃)、 K_2MoO_4 (919℃)、 Rb_2MoO_4 (958℃)、 Cs_2MoO_4 (956℃)、 MgMoO_4 (1060℃)、 CaMoO_4 (1520℃)、 SrMoO_4 (1040℃)、 BaMoO_4 (1460℃)である。

25 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、SrおよびBaをカチオンとする硝酸塩としては、 LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 RbNO_3 、 CsNO_3 、

$Mg(NO_3)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Sr(NO_3)_2$ および $Ba(NO_3)_2$ を挙げることができる。これらの融点は、 $LiNO_3$ ($254^\circ C$)、 $NaNO_3$ ($310^\circ C$)、 KNO_3 ($337^\circ C$)、 $RbNO_3$ ($316^\circ C$)、 $CsNO_3$ ($417^\circ C$)、 $Ca(NO_3)_2$ ($561^\circ C$)、 $Sr(NO_3)_2$ ($645^\circ C$)、
5 $Ba(NO_3)_2$ ($596^\circ C$) である。

Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba をカチオンとするニオブ酸塩としては、 $LiNbO_3$ 、 $NaNbO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $RbNbO_3$ 、 $CsNbO_3$ 、 $Mg(NbO_3)_2$ 、 $Ca(NbO_3)_2$ 、 $Sr(NbO_3)_2$ および $Ba(NbO_3)_2$ を挙げることができる。これらの融点は、 $LiNbO_3$ ($1255^\circ C$)、 $NaNbO_3$ ($1250^\circ C$)、 $KNbO_3$ ($1050^\circ C$) であ
10 る。

Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba をカチオンとするホウ酸塩としては、 $LiBO_2$ 、 $NaBO_2$ 、 KBO_2 、 $RbBO_2$ 、 $CsBO_2$ 、 $Mg(BO_2)_2$ 、 $Ca(BO_2)_2$ 、 $Sr(BO_2)_2$ および $Ba(BO_2)_2$ を挙げることができる。これらの融点は、 $LiBO_2$ ($845^\circ C$)、 $NaBO_2$ ($966^\circ C$)、 KBO_2 ($950^\circ C$)、 $Ca(BO_2)_2$ ($1154^\circ C$) である。
15

本発明における融剤とは、焼成時の保持温度で、その一部もしくは全体が融解するものを示す。2種以上の融剤を組み合わせることで、各融剤の単体の融点よりも、組み合わせた融剤の融点は低くなる。また融剤はアルカリ金属化合物と共存することで、融点が下がる。融剤の一部がアルカリ金属化合物と同じであって
20 ちよい。

< その他の融剤 >

アルカリ金属－遷移金属複合酸化物を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有する無機塩に加えて、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩およびハロゲン化物（ここで、ハロゲン化物は、フッ化物、塩化物、臭素化物およびヨウ素化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である）からなる群より選ばれる1種以上の無機塩のうち、前記の酸化ポテンシャルを有さないその他の融剤を用いることができる。これらの中でも、好ましくは、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、
25

Sr および Ba からなる群より選ばれる 1 種以上のカチオンを構成元素とする無機塩である。また、これらの無機塩を 2 種以上用いることができる。このような無機塩を、以下に例示する。

- Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr および Ba をカチオンとする
- 5 水酸化物としては、LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂ および Ba(OH)₂ を挙げるることができる。これらの融点は、LiOH (462℃)、NaOH (318℃)、KOH (360℃)、RbOH (301℃)、CsOH (272℃)、Mg(OH)₂ (350℃)、Ca(OH)₂ (408℃)、Sr(OH)₂ (375℃)、Ba(OH)₂ (853℃) である。

- Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr および Ba をカチオンとする
- 炭酸塩としては、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Rb₂CO₃、Cs₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、SrCO₃ および BaCO₃ を挙げるこ
- 15 ことができる。これらの融点は、Li₂CO₃ (735℃)、Na₂CO₃ (854℃)、K₂CO₃ (899℃)、Rb₂CO₃ (837℃)、Cs₂CO₃ (793℃)、MgCO₃ (990℃)、CaCO₃ (825℃)、SrCO₃ (1497℃)、BaCO₃ (1380℃) である。

- Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr および Ba をカチオンとする
- リン酸塩としては、Li₃PO₄、Na₃PO₄、K₃PO₄、Rb₃PO₄、Cs₃PO₄、Mg₃(PO₄)₂、Ca₃(PO₄)₂、Sr₃(PO₄)₂ およ
- 20 Ba₃(PO₄)₂ を挙げるこことができる。これらの融点は、Li₃PO₄ (857℃)、K₃PO₄ (1340℃)、Mg₃(PO₄)₂ (1184℃)、Sr₃(PO₄)₂ (1727℃)、Ba₃(PO₄)₂ (1767℃) である。

- Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr および Ba をカチオンとする
- 25 塩化物としては、LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂ および BaCl₂ を挙げるこことができる。これらの融点は、LiCl (605℃)、NaCl (801℃)、KCl (770℃)、RbCl (718℃)、CsCl (645℃)、MgCl₂ (714℃)、Ca

a C 1₂ (782.0°C)、Sr C 1₂ (857°C)、Ba C 1₂ (963°C) である。

本発明において、原料混合物中の融剤の割合は、通常、遷移金属化合物 100 重量部に対して、0.1～1000 重量部であり、好ましくは、0.5～200 重量部、より好ましくは 1～100 重量部である。

< アルカリ金属化合物 >

本発明においてアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ金属のリン酸塩、およびアルカリ金属のハロゲン化物（ここで、ハロゲン化物は、フッ化物、塩化物、臭素化物およびヨウ素化物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物を表す）を挙げることができる。これらのアルカリ金属化合物は水和物でもよい。これらのアルカリ金属化合物は 2 種以上併用してもよい。アルカリ金属化合物は、前記融剤とは異なる化合物を含む。

アルカリ金属の水酸化物としては、LiOH、NaOH、KOH、RbOH および CsOH を挙げることができる。

アルカリ金属の炭酸塩としては、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Rb₂CO₃ および Cs₂CO₃ を挙げることができる。

アルカリ金属の硝酸塩としては、LiNO₃、NaNO₃、KNO₃、RbNO₃ および CsNO₃ を挙げることができる。

アルカリ金属の硫酸塩としては、Li₂SO₄、Na₂SO₄、K₂SO₄、Rb₂SO₄ および Cs₂SO₄ を挙げることができる。

アルカリ金属のリン酸塩としては、Li₃PO₄、Na₃PO₄、K₃PO₄、Rb₃PO₄ および Cs₃PO₄ を挙げることができる。

アルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば塩化物が挙げられる。アルカリ金属の塩化物としては、LiCl、NaCl、KCl、RbCl および CsCl を挙げることができる。

< 遷移金属化合物 >

本発明において、遷移金属化合物は、遷移金属の酸化物、水酸化物（オキシ水酸化物も含む。以下同じ。）、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩および酢酸塩を挙げることができる。これらの遷移金属化合物は水和物でもよい。これらの遷移金属化合物を２種以上併用してもよい。

- 5 前記遷移金属化合物を構成する遷移金属元素が、Mn、Fe、CoおよびNiからなる群より選ばれる１種以上の元素であることが好ましい。

また、得られる非水電解質二次電池のレート特性をさらにより高めるためには、前記遷移金属化合物を構成する遷移金属元素が、Feと、Mn、CoおよびNiからなる群より選ばれる１種以上の元素とであることが好ましい。より好ましく

- 10 は前記遷移金属化合物を構成する遷移金属元素が、Feと、NiまたはMnとである。

好ましくは、前記遷移金属化合物を構成する遷移金属元素はFeを含む。Feの好ましい量としては、遷移金属元素の中のFeのモル分率が0.01～0.5であり、より好ましくは0.02～0.2である。

- 15 Mを遷移金属元素とすると、遷移金属の酸化物としては、例えば、MO、M₂O₃およびMO₂を挙げることができる。

遷移金属の水酸化物としては、例えば、M(OH)₂およびM(OH)₃を挙げることができる。遷移金属の水酸化物としては、遷移金属のオキシ水酸化物でもよい。遷移金属のオキシ水酸化物としては、例えば、MOOHを挙げることができる。

20

遷移金属の塩化物としては、例えば、MC₁₂およびMC₁₃を挙げることができる。

遷移金属の炭酸塩としては、例えば、MCO₃およびM₂(CO₃)₃を挙げることができる。

- 25 遷移金属の硫酸塩としては、例えば、MSO₄およびM₂(SO₄)₃を挙げることができる。

遷移金属の硝酸塩としては、例えば、M(NO₃)₂を挙げることができる。

遷移金属のシュウ酸塩としては、例えば、MC₂O₄を挙げることができる。

遷移金属の酢酸塩としては、例えば、 $M(CH_3COO)_2$ を挙げることで
 する。

遷移金属化合物は、水酸化物が好ましく用いられる。

遷移金属化合物は、複数の遷移金属元素で構成されることが好ましい。該遷移金属化合物は、共沈により得ることができ、水酸化物であることが好ましい。

＜正極活物質の製造＞

前記焼成における保持温度は、得られるアルカリ金属—遷移金属複合酸化物（正極活物質）の比表面積を調整するために重要な因子である。通常、保持温度が高いほど、比表面積は小さくなる傾向にある。保持温度が低いほど、比表面積は大きくなる傾向にある。焼成の保持温度として好ましくは200～1050℃である。さらに好ましくは300～1050℃であり、特に好ましくは600～1050℃である。保持温度の設定は、融剤の種類にも依存し、前記の融剤の融点および酸化ポテンシャルを考慮すればよい。保持温度で保持する時間は、通常0.5～20時間であり、好ましくは0.5～8時間である。保持温度までの昇温速度は、通常50～400℃/時間であり、保持温度から室温までの降温速度は、通常10～400℃/時間である。また融剤は、アルカリ金属—遷移金属複合酸化物に残留していてもよいし、洗浄、分解、蒸発などにより除去されていてもよい。

20 また、焼成後において、得られるアルカリ金属—遷移金属複合酸化物を、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、アルカリ金属—遷移金属複合酸化物の比表面積を調整することが可能な場合がある。また、焼成と粉砕とを2回以上繰り返してもよい。また、アルカリ金属—遷移金属複合酸化物は必要に応じて洗浄または分級できる。

25 本発明の原料混合物を用いて得られるアルカリ金属-遷移金属複合酸化物は、高い出力特性を要する非水電解質二次電池の正極活物質として有用となる。

本発明の原料混合物を用いて得られるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物は、通常 $0.05 \sim 1 \mu m$ の粒径の一次粒子からなる。一次粒子の粒径は、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の電子顕微鏡写真から測定できる。

本発明の原料混合物を用いて得られるアルカリ金属-遷移金属複合酸化物の結晶構造は、層状構造であることが好ましい。さらに非水電解質二次電池の放電容量を大きくするために、結晶構造は $R-3m$ または $C2/m$ の空間群に属することが好ましい。空間群 $R-3m$ は、六方晶型の結晶構造に含まれる。前記六方晶型の結晶構造は、 $P3$ 、 $P3_1$ 、 $P3_2$ 、 $R3$ 、 $P-3$ 、 $R-3$ 、 $P312$ 、 $P321$ 、 $P3_112$ 、 $P3_21$ 、 $P3_212$ 、 $P3_221$ 、 $R32$ 、 $P3m1$ 、 $P31m$ 、 $P3c1$ 、 $P31c$ 、 $R3m$ 、 $R3c$ 、 $P-31m$ 、 $P-31c$ 、 $P-3m1$ 、 $P-3c1$ 、 $R-3m$ 、 $R-3c$ 、 $P6$ 、 $P6_1$ 、 $P6_2$ 、 $P6_4$ 、 $P6_1P-6$ 、 $P6/m$ 、 $P6_3/m$ 、 $P622$ 、 $P6_122$ 、 $P6_522$ 、 $P6_222$ 、 $P6_422$ 、 $P6_322$ 、 $P6mm$ 、 $P6cc$ 、 $P6_3cm$ 、 $P6_3mc$ 、 $P-6m2$ 、 $P-6c2$ 、 $P-62m$ 、 $P-62c$ 、 $P6/mmm$ 、 $P6/mcc$ 、 $P6_3/mcm$ および $P6_3/mmc$ からなる群より選ばれるいずれか一つの空間群に属する。また、空間群 $C2/m$ は、単斜晶型の結晶構造に含まれる。前記単斜晶型の結晶構造は、 $P2$ 、 $P2_1$ 、 $C2$ 、 Pm 、 Pc 、 Cm 、 Cc 、 $P2/m$ 、 $P2_1/m$ 、 $C2/m$ 、 $P2/c$ 、 $P2_1/c$ および $C2/c$ からなる群より選ばれるいずれか一つの空間群に属する。なお、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物の結晶構造は粉末X線回折測定により得られる粉末X線回折図から同定することができる。粉末X線回折測定におけるX線の線源としては $CuK\alpha$ 線、 $CoK\alpha$ 線、 $MoK\alpha$ 線および $WK\alpha$ 線を用いることができる。

また、本発明において、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素が、 Ni 、 Mn 、 Co および Fe からなる群より選ばれる1種以上の遷移金属元素である場合には、本発明の効果を損なわない範囲で、該遷移金属元素の一部を、他元素で置換してもよい。ここで、他元素としては、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Ru 、 Rh 、 Ir 、 Pd 、 Cu 、 Ag 、 Zn などの元素を挙げることができる。

また、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明のアルカリ金属-遷移金属複合酸化物の粒子の表面に、該酸化物とは異なる化合物を付着させてもよい。該化合物としては、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Mg および遷移金属

元素からなる群より選ばれる１種以上の元素から構成される化合物であり、好ましくはＢ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｇａ、ＩｎおよびＳｎからなる群より選ばれる１種以上の元素から構成される化合物、より好ましくはＡ１の化合物を挙げることができる。前記化合物として具体的には、前記元素の酸化物、水酸化物、オキシ水

5 酸化物、炭酸塩、硝酸塩および有機酸塩を挙げることができ、好ましくは、酸化物、水酸化物およびオキシ水酸化物である。また、これらの化合物を混合して用いてもよい。これら化合物の中でも、特に好ましい化合物はアルミナである。また、付着後に加熱を行ってもよい。

本発明の方法によって得られるアルカリ金属-遷移金属複合酸化物を有する正

10 極活物質は、非水電解質二次電池に好適である。

< 正極の製造 >

前記正極活物質を用いて、正極を製造する方法として、非水電解質二次電池用の正極を製造する場合を例に挙げて、次に説明する。

15 正極は、正極活物質、導電材およびバインダーを含む正極合剤が正極集電体に担持されることにより製造できる。

前記導電材としては炭素材料を用いることができ、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）および繊維状炭素材料を挙げることができる。正極中の導電材の割合を高めることにより、正極の導電性が高

20 くなり、充放電効率およびレート特性を向上できる。正極中の導電材の割合が大きすぎると、正極合剤と正極集電体との結着性が低下し、内部抵抗が増大することがある。通常、正極合剤中の導電材の割合は、正極活物質１００重量部に対して５〜２０重量部である。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。

25 またカーボンブラックは、少量を正極合剤中に添加することで、正極内部の導電性を高め、得られる電池の充放電効率およびレート特性を向上できる。

前記バインダーとしては、熱可塑性樹脂が挙げられ、具体的には、ポリフッ化ビニリデン（以下、ＰＶｄＦということがある。）、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および四フッ化エチレン・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；が挙げられる。また、これらの二種以上の熱可塑性樹脂を混合して用いてもよい。また、

5 5 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 100 重量 % 中の該フッ素樹脂の割合が 1 ～ 10 重量 %、該ポリオレフィン樹脂の割合が 0.1 ～ 2 重量 % となるように正極合剤がこれらを含含有することによって、正極集電体との結着性に優れた正極合剤を得ることができる。

前記正極集電体としては、Al、Ni、ステンレスなどの導電体を用いることができる。さらに、薄膜に加工しやすく、安価であるという点で Al 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、加圧成型する方法；正極合剤ペーストを用いて、正極合剤を正極集電体に固着する方法が挙げられる。

正極合剤ペーストは、正極活物質と導電材とバインダーと溶媒とを含含有する。該正極合剤ペーストを正極集電体に塗工し、乾燥して、得られたシートをプレスして、正極合剤を正極集電体に固着する。

15

該溶媒としては、水系溶媒または有機溶媒を用いることができる。溶媒には必要に応じて増粘剤を添加してもよい。該増粘剤の例としては、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコールおよびポリビニルピロリドンが挙げられる。

20 該有機溶媒の例としては、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。

25 正極合剤ペーストを正極集電体へ塗工する方法の例としては、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。

以上により、非水電解質二次電池用正極を製造することができる。

< 非水電解質二次電池 >

前記の正極を用いて、非水電解質二次電池を説明する。例えば、リチウム二次電池は、セパレータ、負極および前記の正極を、積層する、または積層かつ巻回することにより電極群を作製して、該電極群を電池ケース内に収納し、電解液を電池ケース内に注入する方法により、製造できる。

前記電極群の形状としては、例えば、該電極群を巻回の軸と垂直方向に切断したときの断面が、円、楕円、長方形、角がとれたような長方形などの形状を挙げることができる。また、電池の形状としては、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

- 10 前記負極は、正極よりも低い電位でリチウムイオンでドーピングかつ脱ドーピングされることができる。負極としては、負極活物質を含む負極合剤が負極集電体に担持された電極 ; 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、金属または合金のうち、正極よりも低い電位でリチウムイオンでドーピングかつ脱ドーピングされることができる材料が挙げられる。これらの負極活物質を混合して用いてもよい。

< 負極 >

前記負極活物質につき、以下に例示する。

- 20 前記炭素材料の例として、具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛、コークス類、カーボンプラック、熱分解炭素類、炭素繊維および有機高分子化合物焼成体などを挙げることができる。

- 25 前記酸化物の例として、具体的には、 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 3SnO_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およびノまたはバナジウムとを含有する複合金属酸化物 ; を挙げることができる。

前記硫化物の例として、具体的には、 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 、 Sn_3 など式 Sn_3x (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 Sb_xS_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 、 36S など式 S_6S_x (ここで、 x は正の実数) で表されるセレンの硫化物 ; を挙げることができる。

前記窒化物の例として、具体的には、 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ (ここで、 A は Ni およびノまたは Co 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、2種以上組み合わせて用いてもよく、これらは結晶質または非晶質のいずれでもよい。また、これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、主に、負極集電体に担持して、電極として用いられる。

また、前記金属の例として、具体的には、リチウム金属、シリコン金属およびスズ金属が挙げられる。

また、前記合金の例としては、 $\text{Li}-\text{A}$ し $\text{Li}-\text{Ni}$ 、 $\text{Li}-\text{Si}$ 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。

前記負極活物質の中で、電位平坦性が良好である、平均放電電位が低い、サイクル性が良いために、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が挙げられる。炭素材料は微粉末の凝集体でもよい。

- 前記負極合剤は、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、P V d F、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。

前記負極集電体としては、C u、N i、ステンレスなどの導電体を挙げることができ、リチウムと合金を作り難い点、薄膜に加工しやすいという点で、C uが好ましい。

- 10 負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、正極の場合と同様であり、加圧成型する方法 ;負極合剤ペーストを用いて、負極合剤を負極集電体に固着する方法が挙げられる。

<セパレータ>

- 15 前記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料からなる、多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する部材を用いることができ、セパレータは、2種以上の前記材料からなってもよいし、前記部材が積層された積層セパレータであってもよい。セパレータとしては、例えば特開2000—30686号公報、
20 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、かつ内部抵抗が小さくなるという点で、通常5〜200 μ m程度、好ましくは5〜40 μ m程度である。セパレータは機械的強度が保たれる限り薄いことが好ましい。

- 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。
25 非水電解質二次電池において、セパレータは正極と負極の間に配置される。セパレータは、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、電流を遮断して、過大電流が流れることを阻止する機能 (シャットダウン機能) を有することが好ましい。ここで、シャットダウンは、通常の使用温度を越えた場合に、セパレータにおける多孔質フィルムの微細孔を閉塞することによりなされ

る。そしてシャットダウンした後、ある程度の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。かかるセパレータとしては、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が挙げられ、該フィルムをセパレータとして用いることにより、二次電池の耐熱性がより高められる。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。

前記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り、該耐熱多孔層は、無機粉末から形成されていてもよいし、耐熱樹脂を含有していてもよい。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。

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、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリフエ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。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い。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。さらにより好ましくは、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る。とりわけ好ましくは芳香族ポリアミドであり、製造面で、特に好ましいのは、パラ配向芳香族ポリアミド（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、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、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高めることができる。

前記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、前記含窒素芳香族重合体を用いる場合には400℃程度に、ポリ-4-メチルペンテン-1を用いる場合には250℃程度に、環状オレフィン系重合体を用いる場合には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500℃以上にコントロールすることも可能である。

前記パラアラミドは、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縮重合により得られ、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、ビフェニレンにおける4, 4'位、ナフタレンにおける1, 5位、ナフタレンにおける2, 6位）で結合される繰り返し単位から実質的になるものである。

パラアラミドの具体例としては、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挙げられる。

前記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の縮重合により製造される全芳香族ポリイミドが好ましい。

該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。

該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ホンおよび1,5-ナフトレンジアミンが挙げられる。

- また、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縮重合により得られるもの、ならびに、芳香族二酸無水物および芳香族ジイソシアネートの縮重合により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、耐熱多孔層の厚みは、好ましくは1〜10 μm 、さらに好ましくは1〜5 μm 、特に好ましくは1〜4 μm である。また、耐熱多孔層は微細孔を有し、その孔径は、通常3 μm 以下であり、好ましくは1 μm 以下である。また、耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有する場合には、耐熱多孔層は後述のフィラーを含有することもできる。

- 前記積層フィルムにおいて、多孔質フィルムは、微細孔を有する。多孔質フィルムは、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（直径）は通常3 μm 以下であり、好ましくは1 μm 以下である。多孔質フィルムの空孔率は、通常30〜80体積%、好ましくは40〜70体積%である。

- 熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムをセパレータとして用いた非水電解質二次電池が通常の使用温度を越えると、熱可塑性樹脂が軟化することにより、多孔質フィルムの微細孔を閉塞する。

前記熱可塑性樹脂には、非水電解質二次電池における電解液に溶解しないものが選択される。このような熱可塑性樹脂として、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、2種以上の熱可塑性樹脂を混合して用いてもよい。より低温で軟化してシャットダウンさせるためには、多孔質フィルムはポリエチレンを含有することが好ましい。前記ポリエチレンの具体例としては、低密度ポリエチレン、
5 高密度ポリエチレン、線状ポリエチレンおよび分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンを挙げることができる。前記多孔質フィルムは、該フィルムの突刺し強度をより高めるために、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、多孔質フィルムを容易に製造するために、熱可塑性樹脂は、重量平均分子量1万以下の低分子量のポリオレフィンからなるワックスを含有することが
10 好ましい場合もある。

また、積層フィルムにおける多孔質フィルムの厚みは、通常、3〜30 μm であり、好ましくは3〜25 μm である。また、本発明において、積層フィルムの厚みは、通常40 μm 以下、好ましくは20 μm 以下である。また、耐熱多孔層の厚みをA (μm)、多孔質フィルムの厚みをB (μm) としたときには、A /
15 B の値が、0.1以上1以下であることが好ましい。

また、耐熱多孔層に耐熱樹脂を含有する場合には、耐熱多孔層には1種以上のフィラーを含有してもよい。フィラーは、有機粉末、無機粉末またはこれらの混合物のいずれから選ばれてもよい。フィラーを構成する粒子の平均粒子径は0.01〜1 μm であることが好ましい。

前記有機粉末としては、例えば、スチレン、ビュルケトン、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、グリシジリアクリレート、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；ポリテトラフルオロエチレン、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、PVdFなどのフッ素系樹脂；メラミン
25 樹脂；尿素樹脂；ポリオレフィン；ポリメタクリレート；が挙げられる。該有機粉末は、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、化学的安定性の点で、ポリテトラフルオロエチレン粉末が好ましい。

前記無機粉末としては、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る。これらの中でも、導電性の低い無機物からなる粉末が好ましく用いられる。好ましい無機粉末の具体例としては、アルミナ、シリカ、二酸化チタンまたは炭酸カルシウムからなる粉末が挙げられる。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、化学的安定性の点で、アルミナ粉末が好ましい。より好ましくは、フィラーがアルミナ粒子のみで構成されることである。さらに好ましくは、フィラーを構成するアルミナ粒子の一部または全部が略球状であることである。

- 10 耐熱多孔層が無機粉末から構成される場合には、前記例示の無機粉末を用いればよく、必要に応じてバインダーと混ぜて用いればよい。

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、フィラーの重量の比は、耐熱多孔層の総重量100重量部に対して、通常5〜95重量部であり、好ましくは、20〜95重量部であり、より好ましくは30〜90重量部である。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。

15 フィラーの形状については、略球状、板状、柱状、針状、ウィスカ状および繊維状が挙げられ、均一な孔を形成しやすいことから、略球状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1〜1.5である粒子が挙げられる。粒子のアスペクト比は、電子顕微鏡写真から測定することができる。

20 二次電池におけるイオン透過性を高めるために、前記セパレータのガーレー法による透気度は、50〜300秒ノ100ccであることが好ましく、さらに好ましくは、50〜200秒ノ100ccである。また、セパレータの空孔率は、通常30〜80体積 φ_0 であり、好ましくは40〜70体積 φ_0 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。

< 電解液および固体電解質 >

二次電池において、電解液は、通常、電解質および有機溶媒から構成される。電解質の例としては、アルカリ金属をカチオンとする過塩素酸塩、六フッ化リン

塩、六フッ化ヒ素塩、六フッ化アンチモン塩、四フッ化ホウ素塩、トリフルオロメタンスルホナート塩、スルホンアミド化合物のトリフルオロメタンスルホン酸塩、ホウ素化合物塩およびホウ酸塩が挙げられる。これらの2種以上の混合物を使用してもよい。

- 5 リチウム塩の例としては、 $\text{LiC}_{10}\text{F}_4$ 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiBOB （ここで、BOBは、bis(oxalate) borateのことである。）、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などが挙げられる。通常、これらの中でも LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ からなる群より選ばれる1種以上のフッ素含有リチウム塩が用いられる。
- 10

- また前記電解液において、有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（以下、ECということがある）、ジメチルカーボネート（以下、DMCということがある）、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート（以下、EMCということがある）、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；が挙げられる。また、前記の有機溶媒にさらにフッ素置換基を導入したものを用いることができる。
- 15
- 20
- 25

通常は前記有機溶媒のうちの二種以上の有機溶媒が混合された混合溶媒を用いる。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、または環状カーボネートとエーテル類との混合溶媒がさらに好ましい。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、動作温度範囲が広く、負荷特性に優れ、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点で、EC、DMC

5 MCおよびEMCを含む混合溶媒が好ましい。

また、特に、安全性をより向上する効果があることから、 LiPF_6 などのフッ素含有アルカリ金属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DMCとを含む混合溶媒は、大電流放電特性にも優れており、さらに好ましい。

前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、ポリオルガノシロキサン鎖およびポリオキシアリレン鎖の少なくとも1種を含む高分子などの有機系高分子電解質を用いることができる。また、高分子に電解液を保持させた、いわゆるゲルタイプのもので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て、安全性をより高めることができることがある。また、

15 本発明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。

実施例

25 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。アルカリ金属-遷移金属複合酸化物の物性の測定、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた電池による充放電試験は、次のようにして行った。

< アルカリ金属－遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた電池による充放電試験 >

1. 充放電試験

正極活物質と導電材とバインダー溶液とを調整した。正極活物質 : 導電材 : バインダーの重量比をそれぞれ 8 : 7 : 10 : 3 とした。これらをメノウ乳鉢を用いて混練して、正極合剤ペーストを作製した。ここで導電材にはアセチレンブラックと黒鉛とを重量割合で 1 : 9 として混合したものを使用した。バインダー溶液としては、PVdF (バインダー) を溶解した NMP 溶液を使用した。該正極合剤ペーストを A 1 箔集電体に塗工した後、150℃で8時間真空乾燥して、正極を得た。

得られた正極と、電解液と、セパレータと、負極とを組み合わせ、非水電解質二次電池 (コイン型電池 R 2 0 3 2) を作製した。なお、電池の組み立てはアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。電解液における溶媒として、EC と DMC と EMC とをそれぞれ体積比で 30 : 35 : 35 とした混合溶媒を用いた。電解質として LiPF₆ を用いた。混合溶媒に電解質を溶解することにより電解液を製造した。電解質濃度を 1 モル / リットルに調整した。セパレータとして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積層フィルムセパレータを使用した。また、負極として金属リチウムを使用した。

前記のコイン型電池を用いて、25℃保持下、以下に示す条件で充放電試験を実施した。充放電試験は、放電時の放電電流を変えて放電容量を測定した。

充電条件 :

充電最大電圧 4.3 V、充電時間 8 時間、充電電流 0.2 mA / cm²

放電条件 :

放電時は放電最小電圧を 2.5 V で一定とし、各サイクルにおける放電電流を下記のように変えて放電を行った。

10℃における放電容量が大きいほど、高い出力特性が得られることを示す。

1 サイクル目の放電 (0.2 C) : 放電電流 0.2 mA / cm²

2 サイクル目の放電 (0.2 C) : 放電電流 0.2 mA / cm²

3 サイクル目の放電 (1 C) : 放電電流 1.0 mA / cm²

- 4 サイクル目の放電 (2 C) : 放電電流 2.0 mA/cm²
 5 サイクル目の放電 (5 C) : 放電電流 5.0 mA/cm²
 6 サイクル目の放電 (10 C) : 放電電流 10 mA/cm²

5 < アルカリ金属-遷移金属複合酸化物の物性測定 >

2. アルカリ金属-遷移金属複合酸化物の粉末 X 線回折測定

アルカリ金属-遷移金属複合酸化物の粉末 X 線回折測定には株式会社 リガク製 RINT 2500 TTR 型を用いた。X 線の線源には Cu K α 線源を用いた。アルカリ金属-遷移金属複合酸化物を専用のホルダーに充填し、回折角 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ の範囲にて行い、粉末 X 線回折図形を得た。

3. アルカリ金属-遷移金属複合酸化物の比表面積の測定

アルカリ金属-遷移金属複合酸化物 0.5 g を窒素雰囲気中 150℃、15 分間乾燥した後、マイクロメリテックス製フローソープ 112300 を用いて BET 比表面積を測定した。前記方法で測定された比表面積をアルカリ金属-遷移金属複合酸化物の比表面積とした。

実施例 1

< 遷移金属化合物の製造 >

ポリプロピレン製ビーカー内で、蒸留水に、水酸化カリウムを 10 重量%となるように添加した。さらに攪拌して水酸化カリウムを完全に溶解させて、アルカリ水溶液として水酸化カリウム水溶液を調製した。ガラス製ビーカー内で、蒸留水 200 ml に、目的とするニッケル-マンガン-鉄混合水溶液を基準として、塩化ニッケル (II) 六水和物を 9 重量%となるように、塩化マンガン (II) 四水和物を 8 重量%となるように、さらに塩化鉄 (II) 四水和物を 1 重量%となるように添加した。さらに攪拌して遷移金属塩を完全に溶解させて、ニッケル-マンガン-鉄混合水溶液を得た。前記水酸化カリウム水溶液を攪拌しながら、これに前記ニッケル-マンガン-鉄混合水溶液を滴下した。水溶液中に共沈物が生成し、共沈物スラリーを得た。次いで、共沈物スラリーについて、濾過・蒸留水洗浄を行い、120℃で乾燥させて共沈物を得た。

< アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の原料混合物の調整 >

遷移金属化合物を構成する遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を 100 モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが 130 モルとなるように調製し、融剤である硫酸カリウムと炭酸カリウムがそれぞれ 5 モルと 5 モル 5 なるように調整した。遷移金属化合物として共沈物と、アルカリ金属化合物として炭酸リチウムと、融剤として硫酸カリウムと、その他の融剤として炭酸カリウムとを、メノウ乳鉢を用いて乾式混合して、前記原料混合物を得た。

< 焼成によるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物の作製 >

アルミナ製焼成容器に前記原料混合物を 10 g 入れ、電気炉に設置した。

10 酸素濃度が 10 体積％、二酸化炭素濃度が 10 体積％となるように調整したガスを毎分 5 L で電気炉内に流通して、電気炉内の雰囲気調整した。雰囲気を調整した該電気炉で、炉内温度を 900℃まで加熱し、その温度で 6 時間保持して原料混合物の焼成を行ない、その後、室温まで冷却し、焼成品を得た。該焼成品を粉砕し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行い、濾過し、300℃で 6 時間乾燥して、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物として A¹を得た。 15

< アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の物性と該酸化物を正極活物質とした充放電試験 >

A¹の比表面積と、結晶構造と、A¹を正極活物質としたコイン型電池による充放電試験で測定された放電容量とを表 1 に示す。10℃における放電容量を比較すると、後述の比較例 1 における B¹を正極活物質としたコイン型電池の値よりも、A¹を正極活物質としたコイン型電池の値の方が大きかった。 20

比較例 1

比較例 1 では、遷移金属化合物を構成する遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を 100 モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが 130 モルとなるように調製し、融剤中の炭酸カリウムが 10 モルとなるように調製した。遷移金属化合物として実施例 1 と同様に作製された共沈物と、空气中で安定なアルカリ金属化合物として炭酸リチウムと、融剤として炭酸カリウムとを、メノウ乳鉢を用いて乾式混合して、原料混合物を得た。次いで、実施例 1 と 25

同様の条件で焼成、粉碎、洗浄、乾燥の過程を経てアルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてB¹を得た。B¹の比表面積と、結晶構造と、B¹を正極活物質としたコイン型電池による充放電試験で測定された放電容量とを表1に示す。

5 実施例2および比較例2

実施例2および比較例2では、焼成における雰囲気酸素濃度が10体積%、二酸化炭素濃度が5体積%となるように調整した。

実施例2では、焼成における雰囲気以外の条件は、実施例1と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてA²を得た。

10 比較例2では、焼成における雰囲気以外の条件は、比較例2と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてB²を得た。

A²とB²の比表面積と、結晶構造と、A²とB²とをそれぞれ正極活物質としたコイン型電池による充放電試験で測定された放電容量とを表1に示す。10

15 Cにおける放電容量を比較すると、比較例2におけるB²を正極活物質としたコイン型電池の値よりも、実施例2におけるA²を正極活物質としたコイン型電池の値の方が大きかった。

実施例3および比較例3

20 実施例3および比較例3では、焼成における雰囲気酸素濃度が10体積%、二酸化炭素濃度が0体積%となるように調整した。

実施例3では、焼成における雰囲気以外の条件は、実施例1と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてA³を得た。

比較例3では、焼成における雰囲気以外の条件は、比較例1と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてB³を得た。

25 A³とB³の比表面積と、結晶構造と、A³とB³とをそれぞれ正極活物質としたコイン型電池による充放電試験で測定された放電容量とを表1に示す。10 Cにおける放電容量を比較すると、比較例3におけるB³を正極活物質としたコイン型電池の値よりも、実施例3におけるA³を正極活物質としたコイン型電池の値の方が大きかった。

実施例 4、実施例 5 および比較例 4

実施例 4、実施例 5 および比較例 4 では、焼成における保持温度を 900℃として、雰囲気酸素濃度が 20 体積%、二酸化炭素濃度が 10 体積%となるように調整した。

実施例 4 では、焼成における雰囲気以外の条件は、実施例 1 と同様にして、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として A⁴ を得た。

実施例 5 では、遷移金属化合物中の遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を 100 モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが 140 モルとなるように調製し、融剤中の炭酸カリウムと硫酸カリウムとがそれぞれ 5 モルと 5 モルとなるように調製した。焼成における雰囲気と原料混合物の比率以外の条件は、実施例 1 と同様にして、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として A⁵ を得た。

比較例 4 では、焼成における雰囲気以外の条件は、比較例 1 と同様にして、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物として B⁴ を得た。

A⁴ と A⁵ と B⁴ との、比表面積と、結晶構造と、A⁴ と A⁵ と B⁴ とをそれぞれ正極活物質としたコイン型電池による充放電試験で測定された放電容量とを表 2 に示す。10℃における放電容量を比較すると、比較例 4 における B⁴ を正極活物質としたコイン型電池の値よりも、実施例 4 における A⁴ を正極活物質としたコイン型電池の値および実施例 5 における A⁵ を正極活物質としたコイン型電池の値の方が大きかった。

実施例 6、実施例 7、実施例 8、実施例 9 および比較例 5

実施例 6、実施例 7、実施例 8、実施例 9 および比較例 5 では、焼成における保持温度を 850℃として、雰囲気酸素濃度が 20 体積%、二酸化炭素濃度が 10 体積%となるように調整した。

実施例 6 では、遷移金属化合物中の遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を 100 モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが 130 モルとなるように調製し、融剤中の炭酸カリウムと硫酸カリウムとがそれぞれ 1 モ

ルと１モルとなるように調製した。焼成雰囲気その他の条件は実施例１と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてA⁶を得た。

実施例７では、遷移金属化合物中の遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を１００モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが１４０モ
5 ルとなるように調製し、融剤中の炭酸カリウムと硫酸カリウムとがそれぞれ１モルと１モルとなるように調製した。焼成における雰囲気と原料混合物の比率以外の条件は、実施例１と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてA⁷を得た。

実施例８では、焼成における雰囲気以外の条件は、実施例１と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてA⁸を得た。
10

実施例９では、遷移金属化合物中の遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を１００モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが１４０モルとなるように調製し、融剤中の炭酸カリウムと硫酸カリウムとがそれぞれ５モルと５モルとなるように調製した。焼成における雰囲気と原料混合物の比率以外
15 の条件は、実施例１と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてA⁹を得た。

比較例５では、焼成における雰囲気以外の条件は、比較例１と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてB⁵を得た。A⁶とA⁷とA⁸とA⁹とB⁵との、比表面積と、結晶構造と、A⁶とA⁷とA⁸とA⁹とB⁵とをそれぞれ正
20 極活物質としたコイン型電池による充放電試験で測定された放電容量とを表３に示す。１０℃における放電容量を比較すると、比較例５におけるB⁵を正極活物質としたコイン型電池の値よりも、実施例６におけるA⁶を正極活物質としたコイン型電池の値や、実施例７におけるA⁷を正極活物質としたコイン型電池の値や実施例８におけるA⁸を正極活物質としたコイン型電池の値や、実施例９にお
25 けるA⁹を正極活物質としたコイン型電池の値の方が大きかった。

実施例１０、実施例１１、実施例１２、実施例１３および比較例６

実施例 10、実施例 11、実施例 12、実施例 13 および比較例 6 では、焼成における保持温度を 950℃ として、雰囲気酸素濃度が 20 体積%、二酸化炭素濃度が 10 体積% となるように調整した。

5 実施例 10 では、遷移金属化合物中の遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を 100 モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが 130 モルとなるように調製し、融剤中の炭酸カリウムと硫酸カリウムとがそれぞれ 1 モルと 1 モルとなるように調製した。焼成における雰囲気と原料混合物の比率以外の条件は、実施例 1 と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物として A¹ を得た。

10 実施例 11 では、遷移金属化合物中の遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を 100 モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが 140 モルとなるように調製し、融剤中の炭酸カリウムと硫酸カリウムとがそれぞれ 1 モルと 1 モルとなるように調製した。焼成における雰囲気と原料混合物の比率以外の条件は、実施例 1 と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物として A¹¹ を得た。

実施例 12 では、焼成における雰囲気以外の条件は、実施例 1 と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物として A¹² を得た。

20 実施例 13 では、遷移金属化合物中の遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を 100 モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが 140 モルとなるように調製し、融剤中の炭酸カリウムと硫酸カリウムとがそれぞれ 5 モルと 5 モルとなるように調製した。焼成における雰囲気と原料混合物の比率以外の条件は、実施例 1 と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物として A¹³ を得た。

25 比較例 6 では、焼成における雰囲気以外の条件は、比較例 1 と同様にして、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物として B⁶ を得た。

A¹ と A¹¹ と A¹² と A¹³ と B⁶ との、比表面積と、結晶構造と、A¹⁰ と A¹¹ と A¹² と A¹³ と B⁶ とをそれぞれ正極活物質としたコイン型電池による充放電試験で測定された放電容量とを表 4 に示す。10℃ における放電容量を比較すると、比較例 6 における B⁶ を正極活物質としたコイン型電池の値よりも、

実施例 10 における A¹⁰ を正極活物質としたコイン型電池の値や、実施例 11 における A¹¹ を正極活物質としたコイン型電池の値や、実施例 12 における A¹² を正極活物質としたコイン型電池の値や、実施例 13 における A¹³ を正極活物質としたコイン型電池の値の方が大きかった。

5

実施例 14

< アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の製造 >

ポリエチレン製の反応容器内で、蒸留水に、水酸化カリウムを 15 重量 % となるように添加した。さらに攪拌して水酸化カリウムを完全に溶解させて、アルカリ水溶液として水酸化カリウム水溶液を調製した。ガラスコーティングされた鉄鋼製の反応容器内で、蒸留水に、目的とするニッケル－マンガン－鉄混合水溶液を基準として、塩化ニッケル (I) 六水和物を 22 重量 % となるように、塩化マンガン (I) 四水和物を 18 重量 % となるように、さらに塩化鉄 (I) 四水和物を 2 重量 % となるように添加した。さらに攪拌して遷移金属塩を完全に溶解させて、ニッケル－マンガン－鉄混合水溶液を得た。実施例 14 におけるニッケル－マンガン－鉄混合水溶液中のニッケルとマンガンと鉄のモル比は、実施例 1 のニッケル－マンガン－鉄混合水溶液と同じとした。前記水酸化カリウム水溶液を攪拌しながら、これに前記ニッケル－マンガン－鉄混合水溶液を滴下した。水溶液中に共沈物が生成し、共沈物スラリーを得た。次いで、共沈物スラリーについて、濾過・蒸留水洗浄を行い、120℃で乾燥させて共沈物を得た。

20

< 原料混合物の調整 >

実施例 14 では、遷移金属化合物中の遷移金属元素 (ニッケル、マンガン、鉄) の合計を 100 モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが 130 モルとなるように調製し、融剤中の炭酸カリウムと硫酸カリウムとがそれぞれ 5 モルと 5 モルとになるように調製した。遷移金属化合物として共沈物と、アルカリ金属化合物として炭酸リチウムと、融剤として硫酸カリウムと、その他の融剤として炭酸カリウムとを、ロッキングミル (愛知電機株式会社製。以下同じ。) を用いて乾式混合して、原料混合物を得た。

25

< 焼成によるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物の作製 >

次いで、該混合物を底面の一辺が 300 mm である正方形である多孔質セラミックス製焼成容器に 1.8 kg 入れた。このときの混合物の層厚は 30 mm であつた。プロパンガスを燃料として、その燃焼熱により炉内を加熱するシャトルキルン焼成炉を用いて原料混合物を焼成した。炉内温度を 100℃/h で昇温して、
5 860℃において6時間保持し、その後、常温に冷却した。炉内の酸素濃度は、焼成直前において21体積%であつた。ガス燃焼により温度が上昇するとともに酸素濃度は低下し、860℃の保持温度に達した直後に最も低くなり、11体積%であつた。炉内の二酸化炭素濃度は、焼成直前において0体積%であつた。ガス燃焼により温度が上昇するとともに二酸化炭素濃度は上昇し、860℃の保
10 持温度に達した直後に最も高くなり、8体積%であつた。シャトルキルン焼成炉から焼成品を取り出して、これを粉碎し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行い、濾過し、300℃で6時間乾燥して、アルカリ金属-遷移金属複合酸化物としてA¹⁴を得た。

15 <アルカリ金属-遷移金属複合酸化物の物性と該酸化物を正極活物質とした充放電試験>

A¹⁴の比表面積と、結晶構造と、A¹⁴を正極活物質としたコイン型電池による充放電試験で測定された放電容量とを表5に示す。10℃における放電容量を比較すると、後述の比較例7におけるB⁷を正極活物質としたコイン型電池の
20 値よりも、実施例14におけるA¹⁴を正極活物質としたコイン型電池の値の方が大きかった。

比較例7

遷移金属化合物として実施例14と同様して得られた共沈物と、アルカリ金属
25 化合物として炭酸リチウムと、融剤として炭酸カリウムとを、混合して、原料混合物を得た。このとき、遷移金属化合物中の遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を100モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが130モルとなるように調製し、融剤の炭酸カリウムが10モルとなるように調製した。次いで、実施例14と同様の条件で焼成、粉碎、洗浄、乾燥の過程を経てア

ルカリ金属－遷移金属複合酸化物としてB⁷を得た。B⁷の比表面積と、結晶構造と、B⁷を正極活物質としたコイン型電池による充放電試験で測定された放電容量とを表5に示す。

5 実施例15、実施例16および実施例17

< アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の製造 >

- ポリエチレン製の反応容器内で、蒸留水に、水酸化カリウムを15重量%となるように添加した。さらに攪拌して水酸化カリウムを完全に溶解させて、アルカリ水溶液として水酸化カリウム水溶液を調製した。また、ガラスコーティングされた銅鉄製の反応容器内で、蒸留水に、目的とするニッケル－マンガン－鉄混合水溶液を基準として、硫酸ニッケル (I) 六水和物を24重量%となるように、硫酸マンガン (I) 一水和物を16重量%となるように、さらに塩化鉄 (I) 七水和物を3重量%となるように添加した。さらに攪拌して遷移金属塩を完全に溶解させて、ニッケル－マンガン－鉄混合水溶液を得た。実施例15、実施例16、実施例17におけるニッケル－マンガン－鉄混合水溶液中のニッケルとマンガンと鉄のモル比は、実施例1のニッケル－マンガン－鉄混合水溶液と同じとした。前記水酸化カリウム水溶液を攪拌しながら、これに前記ニッケル－マンガン－鉄混合水溶液を滴下した。水溶液中に共沈物が生成し、共沈物スラリーを得た。次いで、共沈物スラリーについて、濾過・蒸留水洗浄を行い、120℃で乾燥させて共沈物を得た。

< 原料混合物の調整 >

- 実施例15では、遷移金属化合物中の遷移金属元素 (ニッケル、マンガン、鉄) の合計を100モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが130モルとなるように調製し、融剤として硫酸カリウムが10モルとになるように調製した。

実施例16では、遷移金属化合物中の遷移金属元素 (ニッケル、マンガン、鉄) の合計を100モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが130モルとなるように調製し、融剤として硫酸カリウムが5モルとになるように調製した。

実施例 17 では、遷移金属化合物中の遷移金属元素（ニッケル、マンガン、鉄）の合計を 100 モルとしたときに、アルカリ金属化合物中のリチウムが 130 モルとなるように調製し、融剤として硫酸カリウムが 2 モルとになるように調製した。

- 5 遷移金属化合物として共沈物と、アルカリ金属化合物として炭酸リチウムと、無機塩からなる融剤として硫酸カリウムとをロッキングミルを用いて乾式混合して、原料混合物を得た。

< 焼成によるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物の作製 >

- 10 次いで、該混合物を底面の一辺が 300 mm である正方形である多孔質セラミックス製焼成容器に 1.8 kg 入れた。このときの混合物の層厚は 30 mm であった。プロパンガスを燃料として、その燃焼熱により炉内を加熱するシャトルキルン焼成炉を用いて原料混合物を焼成した。炉内温度を 100 °C/h で昇温して、880 °C において 6 時間保持し、その後、常温に冷却した。炉内の酸素濃度は、焼成直前において 21 体積 % であった。ガス燃焼により温度が上昇するとともに
- 15 酸素濃度は低下し、880 °C の保持温度に達した直後に最も低くなり、11 体積 % であった。炉内の二酸化炭素濃度は、焼成直前において 0 体積 % であった。ガス燃焼により温度が上昇するとともに二酸化炭素濃度は上昇し、880 °C の保持温度に達した直後に最も高くなり、8 体積 % であった。シャトルキルン焼成炉から焼成品を取り出して、これを粉碎し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄
- 20 を行い、濾過し、300 °C で 6 時間乾燥して、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物を得た。実施例 15、実施例 16、実施例 17 で得られたアルカリ金属－遷移金属複合酸化物をそれぞれ A¹⁵、A¹⁶、A¹⁷ とした。

< アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の物性と該酸化物を正極活物質とした充放電試験 >

- 25 A¹⁵ と A¹⁶ と A¹⁷ との比表面積と、結晶構造と、A¹⁵ と A¹⁶ と A¹⁷ とをそれぞれ正極活物質としたコイン型電池による充放電試験で測定された放電容量とを表 5 に示す。

10 °C における放電容量を比較すると、前述の比較例 7 における B⁷ を正極活物質としたコイン型電池の値よりも、実施例 15 における A¹⁵ を正極活物質とし

たコイン型電池の値や、実施例 16 における A¹⁶ を正極活物質としたコイン型電池の値や、実施例 17 における A¹⁷ を正極活物質としたコイン型電池の値の方が大きかった。

5 製造例 1 (積層フィルムの製造)

(1) 塗エスラリーの製造

NMP 4200 g に塩化カルシウム 272.7 g を溶解した後、これにパラフエニレンジアミン 132.9 g を添加して完全に溶解させた。得られた溶液に、テレフタル酸ジクロライド 243.3 g を徐々に添加して重合し、パラアラミドを得て、さらに NMP で希釈して、濃度 2.0 重量% のパラアラミド溶液 (A) を得た。得られたパラアラミド溶液 100 g に、アルミナ粉末 (a) 2 g (日本アエロジル社製、アルミナ C、平均粒子径 0.02 μm) とアルミナ粉末 (b) 2 g (住友化学株式会社製 スミコランダム、AA03、平均粒子径 0.3 μm) とをファイラーとして計 4 g 添加して混合し、ナノマイザーで 3 回処理し、さらに 1000 メッシュの金網で濾過、減圧下で脱泡して、塗エスラリー (B) を製造した。パラアラミドおよびアルミナ粉末の合計重量中のアルミナ粉末 (ファイラー) の重量は、67 重量% となる。

(2) 積層フィルムの製造および評価

多孔質フィルムとしては、ポリエチレン製多孔質フィルム (膜厚 12 μm、透気度 140 秒/100 cc、平均孔径 0.1 μm、空孔率 50%) を用いた。厚み 100 μm の PET フィルムの上に上記ポリエチレン製多孔質フィルムを固定し、テスター産業株式会社製 バークォーターにより、該多孔質フィルム上に塗エスラリー (B) を塗工した。PET フィルムと塗工された該多孔質フィルムとを一体にしたまま、水中に浸漬させ、パラアラミド多孔質膜 (耐熱多孔層) を析出させた後、溶媒を乾燥させて、PET フィルムを剥がして、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 1 を得た。積層フィルム 1 の厚みは 16 μm であり、パラアラミド多孔質膜 (耐熱多孔層) の厚みは 4 μm であった。積層フィルム 1 の透気度は 180 秒/100 cc、空孔率は 50% であった。積層フィルム 1 における耐熱多孔層の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察をし

たところ、 $0.03 \sim 0.06 \mu\text{m}$ 程度の比較的小さな微細孔と $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の比較的大きな微細孔とを有することがわかった。尚、積層フィルムの評価は以下の方法で行った。

< 積層フィルムの評価 >

5 (i) 厚み測定

積層フィルムの厚み、多孔質フィルムの厚みは、JIS規格 (K 7 1 3 0 _ 1 9 9 2) に従い、測定した。また、耐熱多孔層の厚みとしては、積層フィルムの厚みから多孔質フィルムの厚みを差し引いた値を用いた。

(ii) ガーレー法による透気度の測定

10 積層フィルムの透気度は、JIS P 8 1 1 7 に基づいて、株式会社安田精機製作所製のデジタルタイマー式ガーレー式デンソメータで測定した。

(iii) 空孔率

得られた積層フィルムのサンプルを一辺の長さ 10 cm の正方形に切り取り、重量 $W \text{ (g)}$ と厚み $D \text{ (cm)}$ を測定した。サンプル中のそれぞれの層の重量

15 ($W_i \text{ (g)}$; i は 1 から n の整数) を求め、 W_i とそれぞれの層の材質の真比重 (真比重 $i \text{ (g/cm}^3\text{)}$) とから、それぞれの層の体積を求めて、次式より空孔率 (体積%) を求めた。

$$\text{空孔率 (体積\%)} = 100 \times \left\{ 1 - \frac{(W_1 / \text{真比重}_1 + W_2 / \text{真比重}_2 + \dots + W_n / \text{真比重}_n)}{(10 \times 10 \times D)} \right\}$$

表 1

		融剤(モル)	リチウム	保持温度	酸素	二酸化炭素	比表面積[m ² /g]	結晶構造	電池特性(放電容量[mAh/g])				
									0.2C	1C	2C	5C	10C
実施例1	A ¹	K ₂ SO ₄ (5), K ₂ CO ₃ (5)	130モル	900°C	10%	10%	10.1	R-3m	146	135	127	113	98
比較例1	B ¹	K ₂ CO ₃ (10)	130モル	900°C	10%	10%	9.5	R-3m	145	133	125	108	83
実施例2	A ²	K ₂ SO ₄ (5), K ₂ CO ₃ (5)	130モル	900°C	10%	5%	8.5	R-3m	147	135	128	113	100
比較例2	B ²	K ₂ CO ₃ (10)	130モル	900°C	10%	5%	8.0	R-3m	147	135	128	112	93
実施例3	A ³	K ₂ SO ₄ (5), K ₂ CO ₃ (5)	130モル	900°C	10%	0%	7.5	R-3m	146	136	131	119	103
比較例3	B ³	K ₂ CO ₃ (10)	130モル	900°C	10%	0%	8.3	R-3m	145	136	130	118	102

表 2

		融剤(モル)	リチウム	保持温度	酸素	二酸化炭素	比表面積[m ² /g]	結晶構造	電池特性(放電容量[mAh/g])				
									0.2C	1C	2C	5C	10C
実施例4	A ⁴	K ₂ SO ₄ (5), K ₂ CO ₃ (5)	130モル	900°C	20%	10%	9.1	R-3m	144	135	129	119	106
実施例5	A ⁵	K ₂ SO ₄ (5), K ₂ CO ₃ (5)	140モル	900°C	20%	10%	8.5	R-3m	145	137	131	122	111
比較例4	B ⁴	K ₂ CO ₃ (10)	130モル	900°C	20%	10%	11.1	R-3m	149	138	130	115	96

表 3

		融剤(モル)	リチウム	保持温度	酸素	二酸化炭素	比表面積[m ² /g]	結晶構造	電池特性(放電容量[mAh/g])				
									0.2C	1C	2C	5C	10C
実施例6	A ⁶	K ₂ SO ₄ (1), K ₂ CO ₃ (1)	130モル	850°C	20%	10%	13.4	R-3m	152	144	138	127	104
実施例7	A ⁷	K ₂ SO ₄ (1), K ₂ CO ₃ (1)	140モル	850°C	20%	10%	13.6	R-3m	151	142	136	124	101
実施例8	A ⁸	K ₂ SO ₄ (5), K ₂ CO ₃ (5)	130モル	850°C	20%	10%	15.7	R-3m	147	137	130	118	102
実施例9	A ⁹	K ₂ SO ₄ (5), K ₂ CO ₃ (5)	140モル	850°C	20%	10%	15.1	R-3m	148	138	131	118	103
比較例5	B ⁵	K ₂ CO ₃ (10)	130モル	850°C	20%	10%	13.8	R-3m	142	132	126	114	98

表 4

		融剤(モル)	リチウム	保持温度	酸素	二酸化炭素	比表面積[m ² /g]	結晶構造	電池特性(放電容量[mAh/g])				
									0.2C	1C	2C	5C	10C
実施例10	A ¹⁰	K ₂ SO ₄ (1), K ₂ CO ₃ (1)	130モル	950°C	20%	10%	6.0	R-3m	147	135	126	112	94
実施例11	A ¹¹	K ₂ SO ₄ (1), K ₂ CO ₃ (1)	140モル	950°C	20%	10%	6.3	R-3m	150	137	129	115	85
実施例12	A ¹²	K ₂ SO ₄ (5), K ₂ CO ₃ (5)	130モル	950°C	20%	10%	6.3	R-3m	147	132	122	104	84
実施例13	A ¹³	K ₂ SO ₄ (5), K ₂ CO ₃ (5)	140モル	950°C	20%	10%	5.9	R-3m	147	133	123	106	84
比較例6	B ⁶	K ₂ CO ₃ (10)	130モル	950°C	20%	10%	7.0	R-3m	147	133	124	107	47

表 5

		融剤(モル)	リチウム	保持温度	酸素	二酸化炭素	比表面積[m ² /g]	結晶構造	電池特性(放電容量[mAh/g])				
									0.2C	1C	2C	5C	10C
実施例14	A ¹⁴	K ₂ SO ₄ (5), K ₂ CO ₃ (5)	130モル	860°C	min 10%	max 8%	10.9	R-3m	145	130	122	106	85
実施例15	A ¹⁵	K ₂ SO ₄ (10)	130モル	880°C	min 10%	max 8%	9.5	R-3m	143	128	120	105	86
実施例16	A ¹⁶	K ₂ SO ₄ (5)	130モル	880°C	min 10%	max 8%	9.2	R-3m	145	132	125	111	87
実施例17	A ¹⁷	K ₂ SO ₄ (2)	130モル	880°C	min 10%	max 8%	9.2	R-3m	146	134	127	114	96
比較例7	B ⁷	K ₂ CO ₃ (10)	130モル	860°C	min 10%	max 8%	9.8	R-3m	142	122	113	96	75

産業上の利用可能性

本発明のアルカリ金属－遷移金属複合酸化物を用い、れば、高 v 、放電容量と高 i 出力特性を有する非水電解質二次電池を与えることができる。該二次電池は、特に、高い出力特性を要求される用途、例えば自動車用途や電動工具用途などの非

5 水電解質二次電池に極めて有用となる。

請 求 の 範 囲

請求項 1

- 無機塩を含む融剤と、前記融剤とは異なる化合物を含むアルカリ金属化合物と、
- 5 遷移金属化合物とを含み、焼成の際の保持温度下で、前記融剤がアルカリ金属－遷移金属複合酸化物を生成するために必要な酸化ポテンシャルを有するアルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物。

請求項 2

- 10 前記無機塩が、硫酸塩、硝酸塩、タングステン酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩およびホウ酸塩からなる群より選ばれる１種以上の塩である請求項 1 に記載の原料混合物。

請求項 3

- 15 前記無機塩を構成するカチオンが、L i、N a、K、R b、C s、M g、C a、S r および B a からなる群より選ばれる１種以上の塩である請求項 1 または 2 に記載の原料混合物。

請求項 4

- 20 前記アルカリ金属化合物を構成するアルカリ金属元素が、L i および N a からなる群より選ばれる１種以上の元素である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の原料混合物。

請求項 5

- 25 前記遷移金属化合物を構成する遷移金属元素が、M n、F e、C o および N i からなる群より選ばれる１種以上の元素である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の原料混合物。

請求項 6

前記遷移金属化合物を構成する遷移金属元素が、Feと、Mn、CoおよびNiからなる群より選ばれる1種以上の元素とである請求項1～5のいずれかに記載の原料混合物。

5 請求項7

請求項1～6のいずれかに記載の原料混合物を200～1050℃の保持温度で焼成するアルカリ金属－遷移金属複合酸化物の製造方法。

請求項8

10 請求項7に記載の方法で製造されるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物。

請求項9

結晶構造が層状構造である請求項8に記載のアルカリ金属－遷移金属複合酸化物。

15

請求項10

アルカリ金属－遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素の平均酸化数が遷移金属化合物を構成する遷移金属元素の平均酸化数よりも大きい、請求項8または9に記載のアルカリ金属－遷移金属複合酸化物。

20

請求項11

請求項8～10のいずれかに記載のアルカリ金属－遷移金属複合酸化物を有する正極活物質。

25 請求項12

請求項11に記載の正極活物質を有する正極。

請求項13

請求項12に記載の正極を有する非水電解質二次電池。

請求項 1 4

さらにセパレータを有する請求項 1 3 に記載の非水電解質二次電池。

図 1

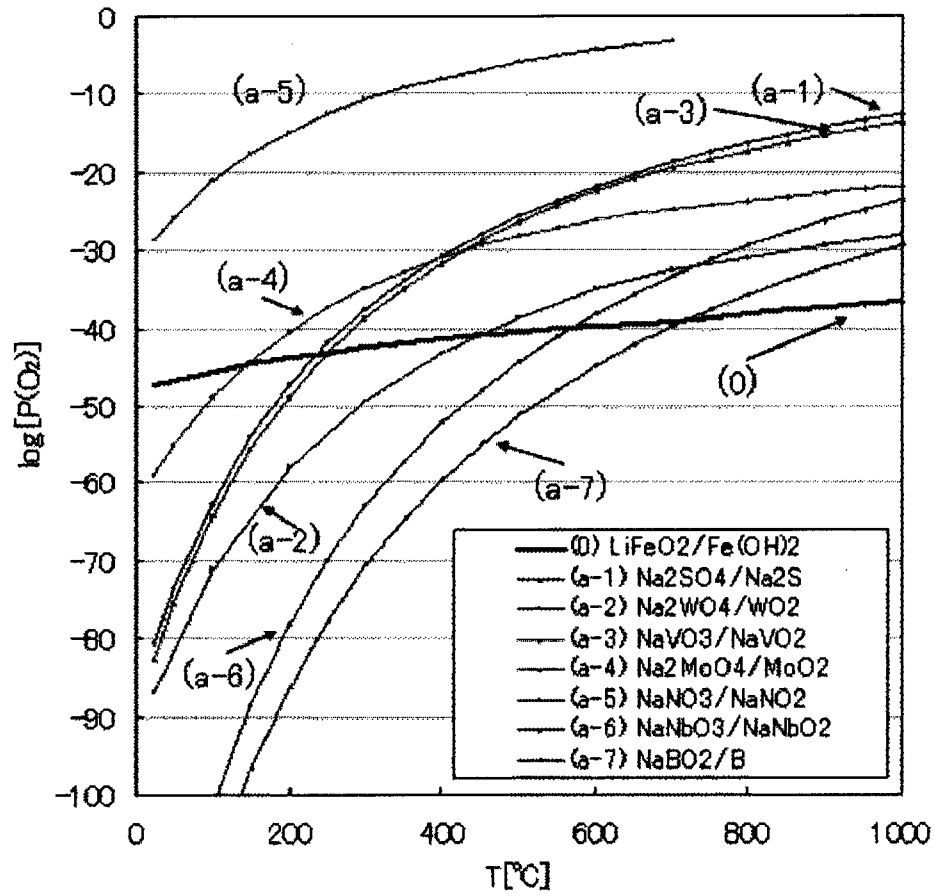


図 2

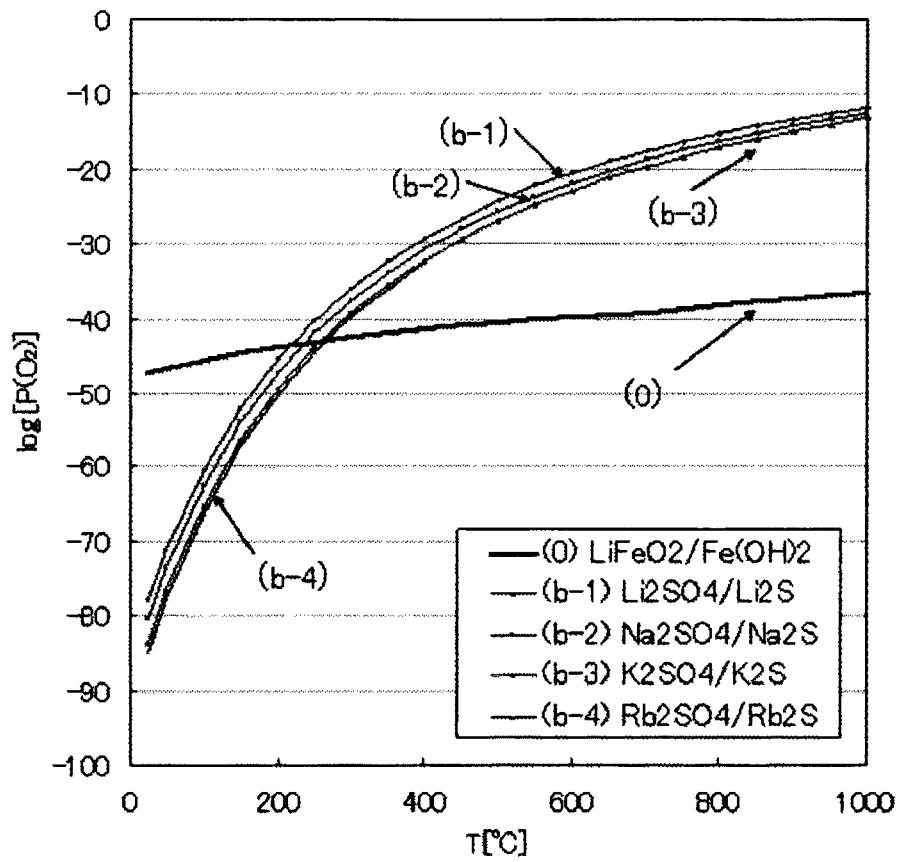
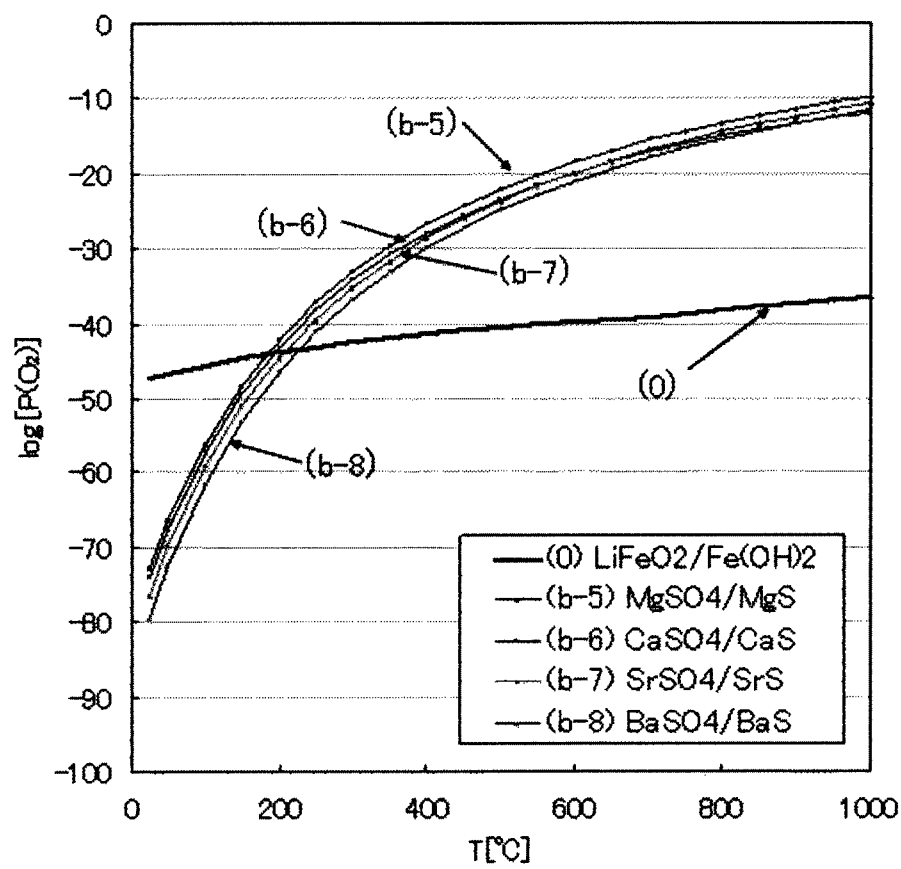


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01 G53/00 (2006.01)i, H01M4/505 (2010.01)i, H01M4/525 (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, H01M4/505, H01M4/525

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	1996-2011	
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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	JP 2004-006229 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims; paragraphs [0072], [0078] to [0086]; examples 11 to 16; paragraph [0109] (Family: none)	1-5, 7-14 6
X Y	JP 9-110431 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 28 April 1997 (28.04.1997), claims; examples 1, 3 (Family: none)	1-5, 7-14 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

"I"

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
05 September, 2011 (05.09.11)Date of mailing of the international search report
13 September, 2011 (13.09.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065132

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-324521 A (Ube Industries, Ltd.), 08 December 1998 (08.12.1998), claims; paragraphs [0008] to [0013]; examples 2 to 4 (Family: none)	1-5, 7, 8, 10-13
X Y	JP 2009-026640 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims; examples 1 to 6; paragraph [0070] 6 US 2009/0023071 A1 & KR 10-2009-0009720 A	1-5, 7-14 6
Y	JP 2003-346809 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 05 December 2003 (05.12.2003), claims 6 JP 10-308218 A	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 0 1 1 / 0 6 5 1 3 2

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:

The technical feature of the invention in claim 1 is publicly known as described in the documents 1-4.

Consequently, claims 1-14 are classified into main invention in claims 1-6 and the inventions in other claims, and the reference involve two or more inventions.

Document 1: JP 2004-006229 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.)

Document 2: JP 9-110431 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology)

Document 3: JP 10-324521 A (Ube Industries, Ltd.)

Document 4: JP 2009-026640 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.)

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.

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, H01M4/505 (2010. 01) i, H01M4/525 (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, H01M4/505, H01M4/525

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 1 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 カテゴリー水	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 2004-006229 A (日亜化学工業株式会社) 2004. 01. 08, 【特許請求の範囲】、【0 0 7 2 1】、 【0 0 7 8 1】—【0 0 8 6】、実施例 1 1—1 6, 【0 1 0 9 1】 (ファミリーなし)	1-5, 7-14 6
X Y	JP 9-110431 A (工業技術院長) 1997. 04. 28, 【特許請求の範囲】、実施例 1, 実施例 3 (ファミリーなし)	1-5, 7-14 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

IA 「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」

IE 「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」

IF 「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)」

IG 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」

IP 「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

「」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

IX 「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」

IY 「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」

IX 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

0 5 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 1

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)

佐藤 哲

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

4 G

3 9 4 7

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	JP 10-324521 A (宇部興産株式会社) 1998. 12. 08 , 【特許請求の範囲】 , 【 0 0 0 8 】 - 【 0 0 1 3 】 , 実施例 2 — 4 (フアミリーなし)	1-5 , 7 , 8 , 10-13
X	JP 2009-026640 A (日本化学工業株式会社)	1-5 , 7-14
Y	2009. 02. 05 , 【特許請求の範囲】 , 実施例 1 — 6 , 【 0 0 7 0 】 & US 2009/0023071 AI & KR 10-2009-0009720 A	6
Y	JP 2003-346809 A (日亜化学工業株式会社) 2003. 12. 05 , 【特許請求の範囲】 & JP 10-308218 A	6

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 (P C T 17 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 P C T 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ろの国際調査機関は認めた。

請求項 1 に係る発明の技術的特徴は、文献 1—4 に記載されているように公知である。

そうすると、請求項 1—14 は、請求項 1—6 の主発明と、それ以外の請求項の発明とに区分されるから、請求項 1—14 は二以上の発明を含むものである。

献 1 : JP 2004-006229 A (日亜化学工業株式会社)
献 2 : JP 9-110431 A (工業技術院長)
献 3 : JP 10-324521 A (宇部興産株式会社)
献 4 : JP 2009-026640 A (日本化学工業株式会社)

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つた。
- ☐ 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つたが、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つたが、異議申立てはなかった。