

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-12273

(P2012-12273A)

(43) 公開日 平成24年1月19日(2012.1.19)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
CO 1 G	53/00	(2006.01)	CO 1 G	53/00	A	4 G 0 4 8	
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M	4/50	1 O 2	5 H 0 2 1	
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/52	1 O 2	5 H 0 5 0	
HO 1 M	2/16	(2006.01)	HO 1 M	2/16	L		
			HO 1 M	2/16	P		
			審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 24 頁)				
(21) 出願番号	特願2010-152780 (P2010-152780)		(71) 出願人	000002093			
(22) 出願日	平成22年7月5日 (2010.7.5)			住友化学株式会社			
				東京都中央区新川二丁目27番1号			
			(74) 代理人	100113000			
				弁理士 中山 亨			
			(74) 代理人	100151909			
				弁理士 坂元 徹			
			(72) 発明者	島野 哲			
				茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社			
				内			
			Fターム(参考)	4G048 AA04 AB02 AC06 AD06 AE05			
				5H021 BB12 CC04 CC08 EE04 EE07			
				5H050 AA08 BA15 CA08 CA09 CB01			
				CB02 CB03 CB05 CB07 CB08			
				CB11 CB12 DA19 FA02 GA02			
				GA10 HA14			

(54) 【発明の名称】 アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、無機塩からなる融剤と、アルカリ金属塩と、遷移金属化合物とからなるアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物であって、高い放電容量を示す非水電解質二次電池を与える電極活物質を製造するための原料混合物を提供することにある。

【解決手段】無機塩からなる融剤と、アルカリ金属塩（ただし、前記融剤とは異なる化合物を少なくとも含む。）と、遷移金属化合物との混合物であるアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物であって、焼成時において該遷移金属化合物を構成する遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物より前記アルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成される下限の温度（ T_{eq} ）に比較して、アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶解開始温度（ T_{mp} ）が高いことを特徴とするアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機塩からなる融剤と、アルカリ金属塩（ただし、前記融剤とは異なる化合物を少なくとも含む。）と、遷移金属化合物との混合物であるアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物であって、焼成時において該遷移金属化合物を構成する遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物より前記アルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成される下限の温度（ T_{eq} ）に比較して、アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度（ T_{mp} ）が高いことを特徴とするアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物。

【請求項 2】

前記無機塩が、ホウ酸塩、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、バナジウム酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩およびハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭素化物、ヨウ素化物）からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 に記載のアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物。

10

【請求項 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 種以上である請求項 1 または 2 に記載のアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物。

【請求項 4】

前記アルカリ金属塩が、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩およびハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭素化物、ヨウ素化物）からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物。

20

【請求項 5】

前記アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属元素が Li 、 Na および K からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物。

【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、 Mn 、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物。

【請求項 7】

前記遷移金属化合物を構成する遷移金属元素が、 Fe と、さらに Mn 、 Co および Ni からなる群より選ばれる 1 種以上とである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物。

30

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物を、該原料混合物の溶融開始温度（ T_{mp} ）よりも高い保持温度で焼成するアルカリ金属複合金属酸化物の製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の製造方法で製造されるアルカリ金属複合金属酸化物。

【請求項 10】

結晶構造が層状構造である請求項 9 に記載のアルカリ金属複合金属酸化物。

40

【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載のアルカリ金属複合金属酸化物を有する正極活物質。

【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 14】

さらにセパレータを有する請求項 13 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 15】

50

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てなる積層フィルムからなるセパレータである請求項 14 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ金属複合金属酸化物の製造用の原料混合物に関する。特に、非水電解質二次電池用電極活物質に用いられるアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物に関する。

【背景技術】

【0002】

アルカリ金属複合金属酸化物は、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池の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、その適用が試みられている。

【0003】

従来、アルカリ金属複合金属酸化物は、アルカリ金属原料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。

そして、より結晶性の高いアルカリ金属複合金属酸化物を製造できる製造方法として、アルカリ金属原料として水酸化リチウム一水和物または炭酸リチウムと、遷移金属化合物としてニッケルマンガン鉄共沈物（遷移金属複合金属水酸化物）と、融剤として塩化カリウムとを混合して得られるアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物を焼成する製造方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】

しかしながら、前記製造方法において、アルカリ金属原料として水酸化リチウム一水和物を用いる場合、水酸化リチウム一水和物が大気と接触した部分において、大気中の二酸化炭素や水分と反応することで反応性が低下してしまうため、水酸化リチウム一水和物の反応性に部分的なバラツキが生ずる問題点があり、工業的な取り扱いが容易ではないという問題点があった。

【0005】

一方、前記製造方法において、アルカリ金属原料として炭酸リチウムを用いる場合、炭酸リチウムは大気中で安定であるため工業的な取扱いは容易であるが、得られるリチウム複合金属酸化物を正極活物質として用いてなるリチウム二次電池の放電容量は、アルカリ金属原料として水酸化リチウム一水和物を用いる場合と比較して、十分ではない（例えば、特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2010-21134 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者は、アルカリ金属複合金属酸化物の製造において、アルカリ金属原料として工業的な取り扱いが容易なアルカリ金属塩である炭酸リチウムを用いた場合に得られるリチウム複合金属酸化物を正極活物質として用いてなるリチウム二次電池の放電容量が、水酸化リチウム一水和物を用いた場合と比較して、十分ではない原因を究明した。

その結果、アルカリ金属原料として炭酸リチウムと、遷移金属化合物としてニッケルマンガン鉄共沈物（遷移金属複合金属水酸化物）とともに、融剤として塩化カリウムとを混合して得られる原料混合物を焼成した結果、得られるアルカリ金属複合金属酸化物には、遷移金属化合物を構成する遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物が含まれることがわかった。この酸化物は正極活物質として不活性であるので、アルカリ金属複

10

20

30

40

50

合金属酸化物に混入することが好ましくない不純物である。

【0008】

本発明の目的は、無機塩からなる融剤と、アルカリ金属塩と、遷移金属化合物とからなるアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物であって、高い放電容量を示す非水電解質二次電池を与える電極活物質を製造するための原料混合物を提供することにある。

【0009】

前記目的を達成するために、本発明者は、無機塩からなる融剤と、アルカリ金属塩と、遷移金属化合物との原料混合物について鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

【課題を解決するための手段】

【0010】

すなわち本発明は、下記の発明を提供する。

無機塩からなる融剤と、アルカリ金属塩（ただし、前記融剤とは異なる化合物を少なくとも含む。）と、遷移金属化合物との混合物であるアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物であって、焼成時において該遷移金属化合物を構成する遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物より前記アルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成される下限の温度（ T_{eq} ）に比較して、アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度（ T_{mp} ）が高いことを特徴とするアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物。

【発明の効果】

【0011】

本発明に示されるアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物を用いて作製されるアルカリ金属複合金属酸化物では、正極活物質として不活性な不純物である遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物をほとんど含まないことを特徴とする。

本発明のアルカリ金属複合金属酸化物を用いれば、高い放電容量と高い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、例えば自動車用や電動工具等のパワーツール用の非水電解質二次電池に極めて有用となる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】リチウムを含むアルカリ金属塩におけるアルカリ金属複合金属酸化物と遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物の平衡に関する標準自由エネルギー変化 $\Delta_r G_T^\circ$ の温度依存性

【図2】ナトリウムを含むアルカリ金属塩におけるアルカリ金属複合金属酸化物と遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物の平衡に関する標準自由エネルギー変化 $\Delta_r G_T^\circ$ の温度依存性

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のアルカリ金属複合金属酸化物の製造用の原料混合物は、無機塩からなる融剤と、アルカリ金属塩（ただし、前記融剤とは異なる化合物を少なくとも含む。）と、遷移金属化合物との混合物であるアルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物であって、焼成時において該遷移金属化合物を構成する遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物より前記アルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成される下限の温度（ T_{eq} ）に比較して、アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度（ T_{mp} ）が高いことを特徴とする。

【0014】

<無機塩からなる融剤>

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。

本発明における融剤を構成する無機塩には、ホウ酸塩、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、バナジウム酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩およびハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭素化物、ヨウ素化物）を挙げることができる。

好ましくは融剤のカチオンはLi、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上の金属元素からなる。

また、融剤は前記無機塩の2種以上からなってもよい。融剤が前記無機塩の2種以上からなる場合には、それぞれの無機塩の融点よりも融剤の溶融開始温度は下がる。

また融剤はアルカリ金属塩と共存することで、溶融開始温度が下がる。融剤の一部がアルカリ金属塩と同じであってもよい。

【0015】

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 、 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ および $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ を挙げることができる。これらの融点は、 LiBO_2 (845℃)、 NaBO_2 (966℃)、 KBO_2 (950℃)、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ (1154℃)である。

10

【0016】

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、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 および BaCO_3 を挙げることができる。これらの融点は、 Li_2CO_3 (735℃)、 Na_2CO_3 (854℃)、 K_2CO_3 (899℃)、 Rb_2CO_3 (837℃)、 Cs_2CO_3 (793℃)、 MgCO_3 (990℃)、 CaCO_3 (825℃)、 SrCO_3 (1497℃)、 BaCO_3 (1380℃)である。

20

【0017】

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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を挙げることができる。これらの融点は、 LiNO_3 (254℃)、 NaNO_3 (310℃)、 KNO_3 (337℃)、 RbNO_3 (316℃)、 CsNO_3 (417℃)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (561℃)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (645℃)、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (596℃)である。

【0018】

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、 Li_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 Rb_3PO_4 、 Cs_3PO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ および $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ を挙げることができる。これらの融点は、 Li_3PO_4 (857℃)、 K_3PO_4 (1340℃)、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (1184℃)、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (1727℃)、 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ (1767℃)である。

30

【0019】

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。

40

【0020】

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。

50

【0021】

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。

【0022】

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。

10

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。

【0023】

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 、 $\text{Mg}(\text{NbO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NbO}_3)_2$ および $\text{Ba}(\text{NbO}_3)_2$ を挙げることができる。

20

これらの融点は、 LiNbO_3 （1255℃）、 NaNbO_3 （1250℃）、 KNbO_3 （1050℃）である。

【0024】

Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、SrおよびBaをカチオンとする塩化物としては、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 RbCl 、 CsCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 および BaCl_2 を挙げることができる。

これらの融点は、 LiCl （605℃）、 NaCl （801℃）、 KCl （770℃）、 RbCl （718℃）、 CsCl （645℃）、 MgCl_2 （714℃）、 CaCl_2 （782℃）、 SrCl_2 （857℃）、 BaCl_2 （963℃）である。

【0025】

本発明において、原料混合物中の無機塩からなる融剤の割合は、通常、遷移金属化合物100重量部に対して、0.1～1000重量部である。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。

30

【0026】

<アルカリ金属塩>

本発明において、アルカリ金属塩（ただし、前記融剤とは異なる化合物を少なくとも含む。）としては、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（フッ化物、塩化物、臭素化物、ヨウ素化物）を挙げることができる。これらのアルカリ金属塩は水和物でもよい。

40

【0027】

アルカリ金属の炭酸塩としては、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 および Cs_2CO_3 を挙げることができる。

【0028】

アルカリ金属の硝酸塩としては、 LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 RbNO_3 および CsNO_3 を挙げることができる。

【0029】

アルカリ金属の硫酸塩としては、 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Rb_2SO_4 および Cs_2SO_4 を挙げることができる。

【0030】

50

アルカリ金属のリン酸塩としては、 Li_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 Rb_3PO_4 および Cs_3PO_4 を挙げることができる。

【0031】

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。

【0032】

前記アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属元素としては Li 、 Na および K からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。

【0033】

＜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。

【0034】

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種以上であることが好ましい。

【0035】

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、さらに Mn 、 Co および Ni からなる群より選ばれる1種以上とであることが好ましい。より好ましくは遷移金属化合物元素が Fe を有し、さらに Ni または Mn を有することである。

【0036】

さらに好ましくは、遷移金属化合物は、さらに少なくとも Fe を構成元素とする。好ましい Fe の量としては、遷移金属元素の中の Fe のモル分率が $0.01 \sim 0.5$ であり、より好ましくは $0.02 \sim 0.2$ である。

【0037】

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 、 M_2O_3 および MO_2 を挙げることができる。

【0038】

遷移金属の水酸化物としては、例えば、 $\text{M}(\text{OH})_2$ および $\text{M}(\text{OH})_3$ 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。

【0039】

遷移金属の塩化物としては、例えば、 MCl_2 および MCl_3 を挙げることができる。

【0040】

遷移金属の炭酸塩としては、例えば、 MCO_3 および $\text{M}_2(\text{CO}_3)_3$ を挙げることができる。

【0041】

遷移金属の硫酸塩としては、例えば、 MSO_4 および $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ を挙げることができる。

【0042】

遷移金属の硝酸塩としては、例えば、 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ を挙げることができる。

【0043】

遷移金属のシュウ酸塩としては、例えば、 MC_2O_4 を挙げることができる。

【0044】

遷移金属の酢酸塩としては、例えば、 $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を挙げることができる。

【0045】

遷移金属化合物は、水酸化物が好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

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。

【0046】

<遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物よりもアルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成する下限の温度 (T_{eq}) >

遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物よりもアルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成される下限の温度 (T_{eq}) について次に説明する。

遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物よりもアルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成する下限の温度 (T_{eq}) は、平衡に関与する物質の熱力学データである標準生成エンタルピー $\Delta f H_T^\circ$ および標準エントロピー S_T° から計算される。

10

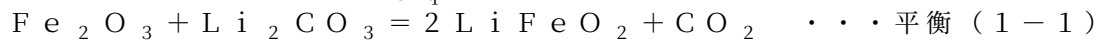
【0047】

ここで、一例として、アルカリ金属塩を Li_2CO_3 とし、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物を Fe_2O_3 とし、アルカリ金属複合金属酸化物を $LiFeO_2$ とした場合について検討する。

遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である $LiFeO_2$ が優先して生成する下限の温度 (T_{eq}) の計算方法を示す。

遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である $LiFeO_2$ が優先して生成する下限の温度 (T_{eq}) では、平衡 (1-1) の標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^\circ$ において $\Delta r G_T^\circ = 0$ となる温度 T である。すなわち $\Delta r G_{T_{eq}}^\circ = 0$ である。

20



平衡 (1-1) の標準自由エネルギー変化 $\Delta r G^\circ (T)$ は、平衡 (1-1) に関与する各物質の標準生成エンタルピー $\Delta f H_T^\circ$ および標準エントロピー S_T° から計算される。各物質の熱力学データである標準生成エンタルピー $\Delta f H_T^\circ$ および標準エントロピー S_T° は熱力学データベースを用いて調べることができる。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 MALT2 (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。

平衡 (1-1) の標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^\circ$ の計算には下記の値を用いた。

30

【0048】

(表1) 平衡 (a) に関する物質の標準生成エンタルピー $\Delta f H_T^\circ$ と標準エントロピー S_T°

	$\Delta f H_{25^\circ C}^\circ$ [kJ/mol]	$S_{25^\circ C}^\circ$ [J/°C·mol]
Fe_2O_3	-824	87
Li_2CO_3	-1216	90
$LiFeO_2$	-750	75
CO_2	-394	214

40

各化合物の標準生成エンタルピー $\Delta f H_{25^\circ C}^\circ$ から、平衡 (a) の標準エンタルピー変化 $\Delta r H_{25^\circ C}^\circ$ は式 (1) のように計算される。

$$\begin{aligned} \Delta r H_{25^\circ C}^\circ &= 2 \Delta f H_{25^\circ C}^\circ (LiFeO_2) + \Delta f H_{25^\circ C}^\circ (CO_2) \\ &\quad - \Delta f H_{25^\circ C}^\circ (Fe_2O_3) - \Delta f H_{25^\circ C}^\circ (Li_2CO_3) \\ &= 2 \times (-750) - (-394) - (-824) - (-1216) \\ &= 146 \text{ [kJ/mol]} \quad \cdots \text{式 (1)} \end{aligned}$$

各化合物の標準エントロピー $S_{25^\circ C}^\circ$ から、平衡 (1-1) の標準エントロピー変化 S

50

25°C は式 (2) のように計算される。

$$\begin{aligned}\Delta r S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} &= 2 S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} (\text{LiFeO}_2) + S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} (\text{CO}_2) \\ &- S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} (\text{Fe}_2\text{O}_3) - S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} (\text{Li}_2\text{CO}_3) \\ &= 2 \times 75 + 214 - 87 - 90 \\ &= 187 [\text{J}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol}] \quad \dots \text{式 (2)}\end{aligned}$$

平衡 (1-1) の標準エンタルピー変化 $\Delta r H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ と標準エントロピー変化 $\Delta r S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ から、平衡 (1-1) の標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^{\circ}$ を求める。

$\Delta r G_T^{\circ}$ 、 $\Delta r H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ 、 $\Delta r S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ の間には式 (3) の関係がある。

$$\Delta r G_T^{\circ} = \Delta r H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} - (T + 273) \times \Delta r S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} / 1000 \quad \dots \text{式 (3)} \quad 10$$

ここで

$\Delta r G_T^{\circ}$ [kJ/mol] : T [°C] における平衡の標準自由エネルギーの変化
 $\Delta r H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ [kJ/mol] : 25°C における平衡の標準エンタルピーの変化
 $\Delta r S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ [J/°C·mol] : 25°C における平衡の標準エントロピーの変化

$\Delta r G_T^{\circ} = 0$ となる温度 T_{eq} は、式 (4) で与えられる。

$$T_{eq} = (1000 \times \Delta r H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} / \Delta r S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}) - 273 \quad \dots \text{式 (4)}$$

式 (4) を平衡 (1-1) に適用すると式 (5) のように計算される。

$$\begin{aligned}T_{eq} &= (1000 \times \Delta r H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} / \Delta r S_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}) - 273 \\ &= (1000 \times 146 / 187) - 273 \\ &= 508 [^{\circ}\text{C}] \quad \dots \text{式 (5)}\end{aligned} \quad 20$$

上記の計算より、アルカリ金属複合金属酸化物である LiFeO_2 が遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりも優先して生成する下限の温度 T_{eq} は 508°C である。

【0049】

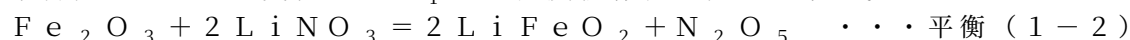
アルカリ金属塩について、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物よりもアルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成する下限の温度について、上記の例に従って計算する。

アルカリ金属塩として Li_2CO_3 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属複合金属酸化物として LiFeO_2 との平衡は、平衡 (1-1) で表される。平衡 (1-1) の上記の例で計算した標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^{\circ}$ の温度依存性を図 1 に示す。 30

$\Delta r G_T^{\circ} = 0$ となる温度 T より求めると、アルカリ金属塩として Li_2CO_3 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する下限の温度 T_{eq} は 508°C である。

【0050】

アルカリ金属塩として LiNO_3 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属複合金属酸化物として LiFeO_2 との平衡は、平衡 (1-2) で表される。平衡 (1-2) の上記の例に従って計算した標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^{\circ}$ の温度依存性を図 1 に示す。 40

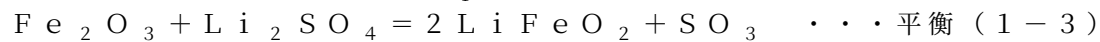


$\Delta r G_T^{\circ} = 0$ となる温度 T より求めると、アルカリ金属塩として LiNO_3 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する下限の温度 T_{eq} は 989°C である。

【0051】

アルカリ金属塩として Li_2SO_4 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属複合金属酸化物として LiFeO_2 50

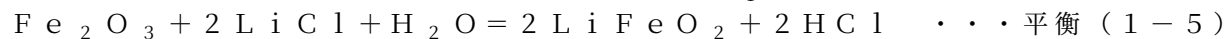
$_2$ との平衡は、平衡（１－３）で表される。平衡（１－３）の上記の例に従って計算した標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^\circ$ の温度依存性を図１に示す。



$\Delta r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より求めると、アルカリ金属塩として Li_2SO_4 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する下限の温度 T_{eq} は 1507 [$^\circ\text{C}$] である。

【００５２】

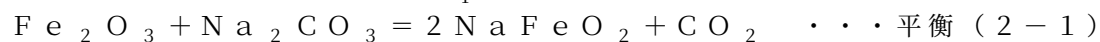
アルカリ金属塩であるハロゲン化物の例として LiCl を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属複合金属酸化物として LiFeO_2 との平衡は、平衡（１－５）で表される。平衡（１－５）の上記の例に従って計算した標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^\circ$ の温度依存性を図１に示す。



$\Delta r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より求めると、アルカリ金属塩として LiCl を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する下限の温度 T_{eq} は 1258 [$^\circ\text{C}$] である。

【００５３】

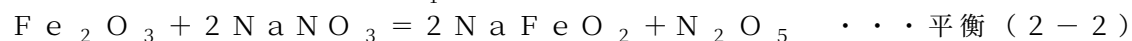
アルカリ金属塩として Na_2CO_3 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属複合金属酸化物として LiFeO_2 との平衡は、平衡（２－１）で表される。平衡（２－１）の上記の例に従って計算した標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^\circ$ の温度依存性を図２に示す。



$\Delta r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より求めると、アルカリ金属塩として Na_2CO_3 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する下限の温度 T_{eq} は 709 [$^\circ\text{C}$] である。

【００５４】

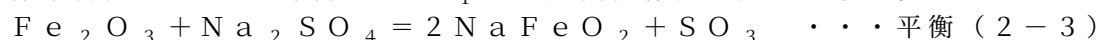
アルカリ金属塩として NaNO_3 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属複合金属酸化物として LiFeO_2 との平衡は、平衡（２－２）で表される。平衡（２－２）の上記の例に従って計算した標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^\circ$ の温度依存性を図２に示す。



$\Delta r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より求めると、アルカリ金属塩として NaNO_3 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する下限の温度 T_{eq} は 1497 [$^\circ\text{C}$] である。

【００５５】

アルカリ金属塩として Na_2SO_4 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属複合金属酸化物として LiFeO_2 との平衡は、平衡（２－３）で表される。平衡（２－３）の上記の例に従って計算した標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^\circ$ の温度依存性を図２に示す。



$\Delta r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より求めると、アルカリ金属塩として Na_2SO_4 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する下限の温度 T_{eq} は 1979 [$^\circ\text{C}$] である。

【００５６】

アルカリ金属塩として Na_3PO_4 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属複合金属酸化物として LiFeO_2

10

20

30

40

50

$_2$ との平衡は、平衡（２－４）で表される。平衡（２－４）の上記の例に従って計算した標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^\circ$ の温度依存性を図２に示す。

$1/2 Fe_2O_3 + 1/3 Na_3PO_4 = NaFeO_2 + 1/6 P_2O_5 \cdots$ 平衡（２－４）

$\Delta r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より求めると、アルカリ金属塩として Na_3PO_4 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である $LiFeO_2$ が優先して生成する下限の温度 T_{eq} は $3196 [^\circ C]$ である。

【００５７】

アルカリ金属塩であるハロゲン化物の例として $NaCl$ を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属複合金属酸化物として $LiFeO_2$ との平衡は、平衡（２－５）で表される。平衡（２－５）の上記の例に従って計算した標準自由エネルギー変化 $\Delta r G_T^\circ$ の温度依存性を図２に示す。

$Fe_2O_3 + 2NaCl + H_2O = 2NaFeO_2 + 2HCl \cdots$ 平衡（２－５）

$\Delta r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より求めると、アルカリ金属塩として $LiCl$ を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属複合金属酸化物である $LiFeO_2$ が優先して生成する下限の温度 T_{eq} は $2095 [^\circ C]$ である。

【００５８】

<アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度（ T_{mp} ）>

アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度（ T_{mp} ）は、原料混合物の一部が液相を呈する最も低い温度を示す。

アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度（ T_{mp} ）は、示差熱重量同時測定装置（ TG/DTA ）装置や示差走査熱量測定（ DSC ）装置などの熱分析装置を用いて測定することにより得られる。

原料混合物の溶融開始温度では、示差熱重量同時測定装置（ TG/DTA ）や示差走査熱量測定（ DSC ）により測定される熱量変化が吸熱のピークを示す。

【００５９】

<アルカリ金属複合金属酸化物の製造方法>

本発明において、アルカリ金属複合金属酸化物は、前記原料混合物を焼成することで製造されることが好ましい。

前記焼成における保持温度は、アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度（ T_{mp} ）よりも高いことが好ましい。

前記焼成における保持温度は、得られるアルカリ金属複合金属酸化物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。

保持温度で保持する時間は、通常 $0.1 \sim 20$ 時間であり、好ましくは $0.5 \sim 8$ 時間である。

保持温度までの昇温速度は、通常 $50 \sim 400^\circ C / \text{時間}$ であり、保持温度から室温までの降温速度は、通常 $10 \sim 400^\circ C / \text{時間}$ である。

また融剤は、アルカリ金属複合金属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。

【００６０】

また、焼成後において、得られるアルカリ金属複合金属酸化物を、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、アルカリ金属複合金属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、アルカリ金属複合金属酸化物は必要に応じて洗浄または分級できる。

【００６１】

本発明の原料混合物を用いて得られるアルカリ金属複合金属酸化物は、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。

【0062】

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

【0063】

本発明の原料混合物を用いて得られるアルカリ金属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の空間群に帰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、P3₁、P3₂、R3、P-3、R-3、P312、P321、P3₁12、P3₁21、P3₂12、P3₂21、R32、P3m1、P31m、P3c1、P31c、R3m、R3c、P-31m、P-31c、P-3m1、P-3c1、R-3m、R-3c、P6、P6₁、P6₅、P6₂、P6₄、P6₃、P-6、P6/m、P6₃/m、P622、P6₁22、P6₅22、P6₂22、P6₄22、P6₃22、P6mm、P6cc、P6₃cm、P6₃mc、P-6m2、P-6c2、P-62m、P-62c、P6/mmm、P6/mcc、P6₃/mcmおよびP6₃/mmcからなる群より選ばれるいずれか一つの空間群に帰属する。

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、P2₁、C2、Pm、Pc、Cm、Cc、P2/m、P2₁/m、C2/m、P2/c、P2₁/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帰属する。

なお、アルカリ金属複合金属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線回折図形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CuKα線、CoKα線、MoKα線およびWKα線を用いることができる。

【0064】

また、本発明において、アルカリ金属複合金属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。

【0065】

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複合金属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Al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。

【0066】

本発明の製造方法によって得られるアルカリ金属複合金属酸化物を有する正極活物質は、非水電解質二次電池に好適である。

【0067】

<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。

【0068】

本発明の正極は、前記正極活物質、導電材およびバインダーを含む正極合剤を正極集電体

に担持させて製造する。

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で、正極の導電性が高くなり、充放電効率およびレート特性を向上させることができる。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させ、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。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、充放電効率およびレート特性を向上させることができる。

10

【0069】

前記バインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができ、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、これらの二種以上を混合して用いてもよい。

また、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%となるように含有させることによって、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。

20

【0070】

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。

正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法や正極合剤ペーストを固着する方法が挙げられる。

正極活物質と導電材とバインダーと溶媒とを用いて、正極合剤ペーストが作製される。該正極合剤ペーストを正極集電体上に塗布し、そして乾燥後プレスするなどして固着させる。

30

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。

該有機溶媒としては、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-ピロリドンなどのアミド系溶媒；が挙げられる。

40

【0071】

正極合剤を正極集電体へ塗布する方法としては、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。以上に挙げた方法により、非水電解質二次電池用正極を製造することができる。

【0072】

前記の正極を用いて、非水電解質二次電池を製造する方法として、リチウム二次電池を製造する場合を例に挙げて、次に説明する。

セパレータ、負極および前記の正極を、積層および巻回することにより電極群を作製する。該電極群を電池ケース内に収納し、電解液を含浸させることで、リチウム二次電池は製造される。

【0073】

50

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。

【0074】

<負極>

前記負極は、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブかつ脱ドーブ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または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、金属または合金で、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブかつ脱ドーブが可能な材料が挙げられる。これらの負極活物質を混合して用いてもよい。

【0075】

前記負極活物質について以下に例示する。

前記炭素材料として、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などを挙げることができる。

前記酸化物として、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 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および／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 、 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；を挙げることができる。

前記窒化物として、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／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、併用して用いてもよく、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。

【0076】

また、前記金属として、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、前記合金としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 、 $\text{Li}-\text{Si}$ 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；を挙げることでもできる。

【0077】

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または微粉末の凝集体のいずれでもよい。

【0078】

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、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。

【0079】

前記負極集電体としては、Cu、Ni、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、Cuを用いればよい。
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、加圧成型する方法や負極合剤ペーストを固着する方法が挙げられる。

【0080】

<セパレータ>

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、また、前記材質を2種以上用いてセパレータとしてもよいし、前記材料が積層されていてもよい。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、通常5～200μm程度、好ましくは5～40μm程度である。

【0081】

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、通常、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（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、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、ある程度の高温度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積層されてなる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、本発明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。ここで、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。

【0082】

以下、前記耐熱多孔層と多孔質フィルムとが積層されてなる積層フィルムについて説明する。

【0083】

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。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。

【００８４】

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。

10

【００８５】

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合重合により得られるものであり、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ものである。

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。

20

【００８６】

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で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’－ジアミノベンソフェノン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホンおよび１，５－ナフタレンジアミンが挙げられる。

30

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。

【００８７】

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を用いてこれらの縮合重合から得られるもの、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を用いてこれらの縮合重合から得られるものが挙げられる。

40

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。

【００８８】

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、１～１０μm、さらには１～５μm、特に１～４μmが好ましい。また、耐熱多孔層は微細孔を有し、その孔径は

50

、通常 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 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。

【0089】

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通常 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

多孔質フィルムの空孔率は、通常 $30\sim 80$ 体積%、好ましくは $40\sim 70$ 体積%である。

熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムを用いた非水電解質二次電池では、通常の使用温度を越えると、熱可塑性樹脂が軟化して、微細孔を閉塞する。

【0090】

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を選択される。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、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。より低温で軟化してシャットダウンさせるためには、ポリエチレンを含有することが好ましい。

前記ポリエチレンとして、具体的には、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もできる。

前記多孔質フィルムを構成する熱可塑性樹脂には、該フィルムの突刺し強度をより高めるために、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、熱可塑性樹脂には、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好ましい場合もある。

【0091】

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、 $3\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $3\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ である。また、本発明において、積層フィルムの厚みとしては、通常 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 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/B の値が、0.1以上1以下であることが好ましい。

【0092】

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いてもよい。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るものであってもよい。フィラーを構成する粒子の平均粒子径は $0.01\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0093】

前記有機粉末としては、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；ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレンー6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレンーエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオリ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；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。

【0094】

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。

具体的に該無機粉末を例示すると、アルミナ、シリカ、二酸化チタンまたは炭酸カルシウムからなる粉末が挙げられる。該無機粉末は、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をしていることである。

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。

【0095】

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、耐熱多孔層の総重量を100重量部としたときには、フィラーの重量は、通常5～95重量部であり、20～95重量部であることが好ましい。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。

【0096】

フィラーの形状については、略球状、板状、柱状、針状、ウィスカー状および繊維状が挙げられ、いずれの粒子も用いることができる。さらに、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1～1.5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。

【0097】

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／100ccであることが好ましい。さらに好ましくは、50～200秒／100ccである。

また、セパレータの空孔率は、通常30～80体積％であり、好ましくは40～70体積％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。

【0098】

<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。

リチウム塩について例を示すと、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 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 などのリチウム塩が挙げられる。リチウム塩として、通常、これらの中でもフッ素を含む 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少なくとも1種を含むものを用いる。

【0099】

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、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、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。

または、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。通常は前記有機溶媒のうちの二種以上を混合して用いる。

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、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。

また、特に安全性を向上する効果があることから、 LiPF_6 などのフッ素を含む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ジメチルカーボネート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。

【0100】

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化合物、ポリオルガノシロキサン鎖もしくはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも1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て、安全性をより高めることができることがある。

また、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】

【0101】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

なお、アルカリ金属複合金属酸化物の物性の測定、アルカリ金属複合金属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。

【0102】

＜アルカリ金属複合金属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て、正極活物質：導電材：バインダーの重量比がそれぞれ87：10：3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を溶解したN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPということがある。）溶液を使用した。

該正極合剤ペーストをAl箔集電体に塗布した後、150℃で8時間真空乾燥して、正極を得た。

【0103】

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て、非水電解質二次電池（コイン型電池R2032）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。

電解液として、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

10

20

30

40

50

トとをそれぞれ体積比で30:35:35とした混合溶媒に、電解質として LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解したものを使用した。

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。

【0104】

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。

充電最大電圧4.3V、充電時間8時間、充電電流0.2mA/cm²

放電時は放電最小電圧を2.5V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。10C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(0.2C)：放電電流0.2mA/cm²

2サイクル目の放電(0.2C)：放電電流0.2mA/cm²

3サイクル目の放電(1C)：放電電流1.0mA/cm²

4サイクル目の放電(2C)：放電電流2.0mA/cm²

5サイクル目の放電(5C)：放電電流5.0mA/cm²

【0105】

<アルカリ金属複合金属酸化物の物性測定>

2. アルカリ金属複合金属酸化物の粉末X線回折測定

アルカリ金属複合金属酸化物の粉末X線回折測定には株式会社リガク製RINT2500TTR型を用いた。X線の線源にはCuK α 線源を用いた。アルカリ金属複合金属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。

【0106】

3. アルカリ金属複合金属酸化物の比表面積の測定

アルカリ金属複合金属酸化物0.5gを窒素雰囲気中150℃、15分間乾燥した後、マイクロメリティックス製フローソープII2300を用いてBET比表面積を測定した。

前記方法で測定されたBET比表面積をアルカリ金属複合金属酸化物の比表面積とした。

【0107】

4. 示差熱重量同時測定装置による原料混合物の溶融開始温度の測定

融剤とアルカリ金属塩と遷移金属化合物との原料混合物の溶融開始温度の測定には、示差熱重量同時測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、TG/DTA6000)を使用した。

白金パンに原料混合物を5mg程度入れて、装置に設置した。空気雰囲気において、常温から1000℃の範囲を、10℃/分の昇温速度で測定した。示差熱測定で現れる吸熱ピークから溶融開始温度を判断した。

【0108】

・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200ml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(II)六水和物を10重量%となるように、硫酸マンガン(II)一水和物を7重量%となるように、さらに硫酸鉄(II)七水和物を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。

10

20

30

40

50

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°C で乾燥させて共沈物を得た。

＜アルカリ金属複合金属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、アルカリ金属塩中のリチウムが130モルとなるように調製し、融剤である硫酸カリウムが10モルとなるように調整した。

遷移金属化合物として共沈物と、アルカリ金属塩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、メノウ乳鉢を用いて乾式混合して、原料混合物として A^M1 を得た。

＜アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度＞

示差熱重量同時測定装置により測定された A^M1 の溶融開始温度（ T_{mp} ）は、 577°C であった。

A^M1 の溶融開始温度（ $T_{mp} = 577^{\circ}\text{C}$ ）は、アルカリ金属塩として炭酸リチウムを用いたときの遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物よりもアルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成する下限の温度（ $T_{eq} = 508^{\circ}\text{C}$ ）よりも、高い温度であった。

＜焼成によるアルカリ金属複合金属酸化物の作製＞

アルミナ製焼成容器に該混合物を10g入れ、電気炉に設置した。大気を毎分5Lで流通した該電気炉で、 870°C まで加熱し、その温度で6時間保持して焼成を行なった。その後、室温まで冷却し、焼成品を得た。これを粉砕し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行い、ろ過し、 100°C で8時間乾燥して、アルカリ金属複合金属酸化物として A^1 を得た。

＜アルカリ金属複合金属酸化物の物性とそれを正極活物質とした充放電試験＞

A^1 の比表面積と、結晶構造と、 A^1 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2に示す。

5C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 B^1 および比較例2における B^2 をそれぞれ正極活物質としたコイン型電池の値よりも、 A^1 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。

【0109】

・実施例2

＜遷移金属化合物の製造＞

実施例1と同様にして、共沈物を得た。

＜アルカリ金属複合金属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、アルカリ金属塩中のリチウムが130モルとなるように調製し、融剤である硫酸カリウムが2モルとなるように調整した。

遷移金属化合物として共沈物と、アルカリ金属塩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、メノウ乳鉢を用いて乾式混合して、原料混合物として A^M2 を得た。

＜アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度＞

示差熱重量同時測定装置により測定された A^M2 の溶融開始温度（ T_{mp} ）は、 577°C であった。

A^M2 の溶融開始温度（ $T_{mp} = 577^{\circ}\text{C}$ ）は、アルカリ金属塩として炭酸リチウムを用いたときの遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物よりもアルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成する下限の温度（ $T_{eq} = 508^{\circ}\text{C}$ ）よりも、高い温度であった。

＜焼成によるアルカリ金属複合金属酸化物の作製＞

アルミナ製焼成容器に該混合物を10g入れ、電気炉に設置した。大気を毎分5Lで流通した該電気炉で、 850°C まで加熱し、その温度で6時間保持して焼成を行なった。その後、室温まで冷却し、焼成品を得た。これを粉砕し、蒸留水でデカンテーションによる洗

10

20

30

40

50

浄を行い、ろ過し、 100°C で8時間乾燥して、アルカリ金属複合金属酸化物として A^2 を得た。

＜アルカリ金属複合金属酸化物の物性とそれを正極活物質とした充放電試験＞

A^2 の比表面積と、結晶構造と、 A^2 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2に示す。

5C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 B^1 および比較例2における B^2 をそれぞれ正極活物質としたコイン型電池の値よりも、 A^2 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。

【0110】

・比較例1

＜遷移金属化合物の製造＞

実施例1と同様にして、共沈物を得た。

＜アルカリ金属複合金属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、アルカリ金属塩中のリチウムが130モルとなるように調製し、融剤である炭酸カリウムが10モルとなるように調整した。

遷移金属化合物として共沈物と、アルカリ金属塩として炭酸リチウムと、無機塩からなる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、原料混合物として B^M を得た。

＜アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度＞

示差熱重量同時測定装置により測定された B^M の溶融開始温度（ T_{mp} ）は、 490°C であった。

B^M の溶融開始温度（ $T_{mp} = 490^{\circ}\text{C}$ ）は、アルカリ金属塩として炭酸リチウムを用いたときの遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物よりもアルカリ金属複合金属酸化物が優先して生成する下限の温度（ $T_{eq} = 508^{\circ}\text{C}$ ）よりも、低い温度であった。

＜焼成によるアルカリ金属複合金属酸化物の作製＞

次いで、実施例1と同様の条件で焼成、粉碎、洗浄、乾燥の過程を経て、アルカリ金属複合金属酸化物として B^1 を得た。

＜アルカリ金属複合金属酸化物の物性とそれを正極活物質とした充放電試験＞

B^1 の比表面積と、結晶構造と、 B^1 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2に示す。

【0111】

・比較例2

＜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30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200ml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7重量%となるように、塩化マンガン（II）四水和物を6重量%となるように、さらに塩化鉄（II）七水和物を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、 100°C で乾燥させて共沈物を得た。

＜アルカリ金属複合金属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、アルカリ金属塩中のリチウムが130モルとなるように調製し、融剤であ

10

20

30

40

50

る塩化カリウムが40モルとなるように調製した。

遷移金属化合物として共沈物と、アルカリ金属塩として炭酸リチウムと、無機塩からなる融剤として炭酸カリウムと硫酸カリウムとを、メノウ乳鉢を用いて乾式混合して、原料混合物として B^{M2} を得た。

＜アルカリ金属複合金属酸化物の原料混合物の溶融開始温度＞

示差熱重量同時測定装置により測定された B^{M2} の溶融開始温度（ T_{mp} ）は、470℃であった。

B^{M2} の溶融開始温度（ $T_{mp} = 470^\circ\text{C}$ ）は、アルカリ金属塩として炭酸リチウムを用いたときのアルカリ金属複合金属酸化物が遷移金属元素および酸素元素のみで構成される酸化物よりも優先して生成する下限の温度（ $T_{eq} = 508^\circ\text{C}$ ）よりも、低い温度であった。

10

＜焼成によるアルカリ金属複合金属酸化物の作製＞

アルミナ製焼成容器に該混合物を10g入れ、電気炉に設置した。大気を毎分5Lで流通した該電気炉で、850℃まで加熱し、その温度で6時間保持して焼成を行なった。その後、室温まで冷却し、焼成品を得た。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、ろ過し、100℃で8時間乾燥して、アルカリ金属複合金属酸化物として B^2 を得た。

＜アルカリ金属複合金属酸化物の物性とそれを正極活物質とした充放電試験＞

B^2 の比表面積と、結晶構造と、 B^2 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2に示す。ただし、比較例2の充放電試験では、2Cにおける放電容量の測定は実施しなかった。

20

【0112】

製造例1（積層フィルムの製造）

（1）塗工液の製造

NMP 4200gに塩化カルシウム272.7gを溶解した後、パラフェニレンジアミン132.9g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243.3g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100gに、アルミナ粉末（a）2g（日本アエロジル社製、アルミナC、平均粒子径0.02μm）とアルミナ粉末（b）2g（住友化学株式会社製スミコランダム、AA03、平均粒子径0.3μm）とをフィラーとして計4g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、スラリー状塗工液（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（フィラー）の重量は、67重量%となる。

30

【0113】

（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膜（膜厚12μm、透気度140秒/100cc、平均孔径0.1μm、空孔率50%）を用いた。厚み100μmのPETフィルムの上に上記ポリエチレン製多孔質膜を固定し、テスター産業株式会社製バーコーターにより、該多孔質膜の上にスラリー状塗工液（B）を塗工した。PETフィルム上の塗工された該多孔質膜を一体にしたまま、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、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16μmであり、パラアラミド多孔質膜（耐熱多孔層）の厚みは4μmであった。積層フィルム1の透気度は180秒/100cc、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、0.03～0.06μm程度の比較的小さな微細孔と0.1～1μm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。

40

【0114】

＜積層フィルムの評価＞

50

(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、J I S 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。

(i i) ガーレー法による透気度の測定

積層フィルムの透気度は、J I S 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。

(i i i) 空孔率

得られた積層フィルムのサンプルを一辺の長さ 1 0 c m の正方形に切り取り、重量 W (g) と厚み D (c m) を測定した。サンプル中のそれぞれの層の重量 (W_i (g)) を求め、 W_i とそれぞれの層の材質の真比重 (真比重 i (g / c m³)) 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。

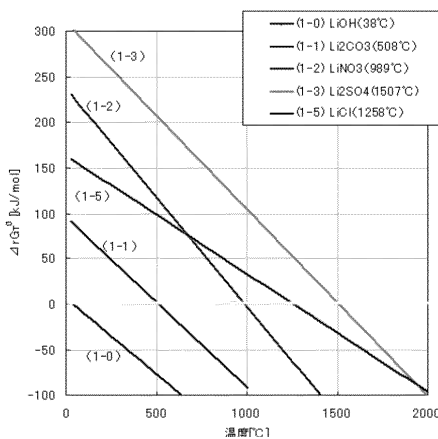
空孔率 (体積%) = $100 \times \{1 - (W_1 / \text{真比重}_1 + W_2 / \text{真比重}_2 + \dots + W_n / \text{真比重}_n) / (10 \times 10 \times D)\}$

【0115】

【表2】

		融剤	Li	溶融開始温度	保持温度	比表面積	結晶構造	電池特性(放電容量[mAh/g])			
		(モル)	(モル)	(°C)	(°C)	(m ² /g)	(-)	0.2C	1C	2C	5C
実施例1	A ¹	K ₂ SO ₄ (10)	130	577	870	9.3	R-3m	146	137	131	119
実施例2	A ²	K ₂ SO ₄ (2)	130	577	850	10.5	R-3m	149	141	136	124
比較例1	B ¹	K ₂ CO ₃ (10)	130	490	870	10.4	R-3m	146	136	129	116
比較例2	B ²	KCl(40)	130	470	850	9.3	R-3m	114	100	-	81

【図1】



【図2】

