(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 10 月 14 日(14.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/116839 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053969

(22) 国際出願日: 2010 年 3 月 10 日(10.03.2010)

(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 2009-095427 2009 年 4 月 10 日(10.04.2009) JP
特願 2010-032831 2010 年 2 月 17 日(17.02.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社(HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野聡 (KONO Satoshi). 岸見光浩(KISHIMI Mitsuhiro). 畠山敦(HATAKEYAMA Atsushi).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋１丁目８番３０号ＯＡＰタワー２６階 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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

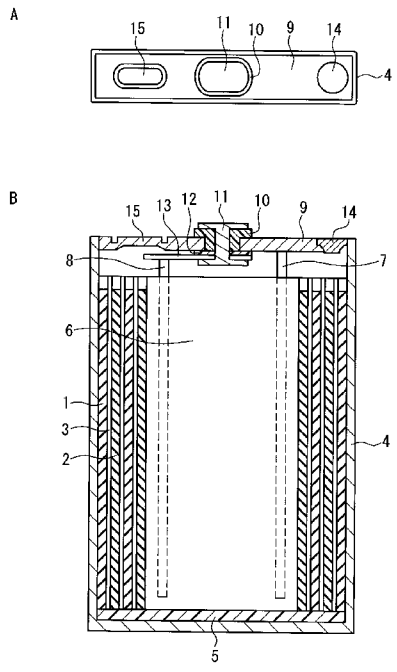
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 電極用活物質、その製造方法、非水二次電池用電極および非水二次電池

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is an electrode active material used for a nonaqueous secondary battery, which is characterized by being composed of particles of a lithium-containing complex oxide that is represented by the following general composition formula: $Li_{1+x}MO_2$. In the general composition formula, x is a number within the range of $-0.15 \leq x \leq 0.15$; M represents a group of three or more elements including at least Ni, Co and Mn, and when the ratios of Ni, Co and Mn in mol% relative to all the elements constituting M are respectively represented by a, b and c, the ratios a, b and c satisfy the following relations: $45 \leq a \leq 90$, $5 \leq b \leq 30$, $5 \leq c \leq 30$, and $10 \leq b + c \leq 55$; the average valence of Ni in all the particles, that is represented by A, is 2.2-3.2, and the valence of Ni in the particle surfaces, that is represented by B, satisfies the following relation: B < A; the average valence of Co in all the particles, that is represented by C, is 2.5-3.2, and the valence of Co in the particle surfaces, that is represented by D, satisfies the following relation: D < C; and the average valence of Mn in all the particles is 3.5-4.2.

(57) 要約: 本発明の非水二次電池に用いる電極用活物質は、一般組成式Ｌｉ$_{1+x}$ＭＯ$_2$で表されるリチウム含有複合酸化物の粒子よりなり、前記一般組成式において、ｘは、－０．１５≦ｘ≦０．１５の範囲内にあり、かつ、Ｍは、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含む３種以上の元素群を表し、Ｍを構成する元素全体に対するＮｉ、ＣｏおよびＭｎの割合を、それぞれｍｏｌ％単位でａ、ｂおよびｃとしたときに、４５≦ａ≦９０、５≦ｂ≦３０、５≦ｃ≦３０および１０≦ｂ＋ｃ≦５５であり、前記粒子全体のＮｉの平均価数Ａが２．２～３．２価であり、前記粒子表面のＮｉの価数ＢがＢ＜Ａの関係を有し、前記粒子全体のＣｏの平均価数Ｃが２．５～３．２価であり、前記粒子表面のＣｏの価数ＤがＤ＜Ｃの関係を有し、前記粒子全体のＭｎの平均価数が３．５～４．２価であることを特徴とする。

WO 2010/116839 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

電極用活物質、その製造方法、非水二次電池用電極および非水二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、高容量で熱安定性に優れた非水二次電池用電極、該電極に使用される電極用活物質およびその製造方法、並びに前記電極を有し、高容量で、高温環境下においても安全性が良好で、かつ充放電サイクル特性および貯蔵特性に優れた非水二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型軽量で、かつ高容量の二次電池やキャパシタが必要とされるようになってきた。現在、この要求に応え得る高容量二次電池やキャパシタには、一般に、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$などが正極活物質として用いられている。

[0003] しかしながら、これらの正極活物質は、以下のような欠点を抱えている。$LiCoO_2$は充電状態での熱的安定性が低い。また、$LiNiO_2$は、$LiCoO_2$に比べて高容量であるが、充電状態での熱的安定性が$LiCoO_2$よりも低い。更に、$LiMn_2O_4$は充電状態での熱的安定性は高いが、$LiCoO_2$に比べて体積当たりの容量が小さい。

[0004] このような事情を受けて、$LiMn_2O_4$の熱的安定性と$LiNiO_2$の高容量とを両立させるため、$LiNiO_2$の層状の結晶構造を保持させつつ、熱的安定性の高いMnでNiを所定量置換させたリチウム含有複合酸化物が提案されている（例えば、特許文献１～３）。

[0005] また、特に特許文献３では、前記リチウム含有複合酸化物を製造するにあたり、原料化合物を混合し焼成した後に、水洗し、乾燥する工程を有する方法を提案している。特許文献３では、前記の方法によって、原料化合物の混合物を焼成して得られた焼成物に付着している不純物や副生成物を除去して

、熱安定性に優れたリチウム含有複合酸化物が得られるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００３－２２１２３６号公報

特許文献2：国際公開第０２／４０４０４号公報

特許文献3：特開２００７－２７３１０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１～３に記載されているようなリチウム含有複合酸化物は、初期充放電効率が低いために容量低下が大きくなりやすく、また、真密度が低いために電極としたときの容量を高め難いこともあり、電池の更なる高容量化の点で未だ改善の余地があり、更には、電池の充放電サイクル特性や貯蔵特性の点でも改良の余地がある。

[0008] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、高容量で熱安定性が高い非水二次電池用電極、該電極を構成し得る電極用活物質およびその製造方法、並びに、前記電極を有しており、高容量で、高温環境下においても安全性が良好で、かつ充放電サイクル特性および貯蔵特性に優れた非水二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の電極用活物質は、一般組成式$Li_{1+x}MO_2$で表されるリチウム含有複合酸化物の粒子よりなる電極用活物質であって、前記一般組成式において、ｘは、－０．１５≦ｘ≦０．１５の範囲内にあり、かつ、Ｍは、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含む３種以上の元素群を表し、Ｍを構成する元素全体に対するＮｉ、ＣｏおよびＭｎの割合を、それぞれｍｏｌ％単位でａ、ｂおよびｃとしたときに、４５≦ａ≦９０、５≦ｂ≦３０、５≦ｃ≦３０および１０≦ｂ＋ｃ≦５５であり、前記粒子全体のＮｉの平均価数Ａが２．２～３．２価であり、前記粒子表面のＮｉの価数ＢがＢ＜Ａの関係を有し、

前記粒子全体のＣｏの平均価数Ｃが２．５～３．２価であり、前記粒子表面のＣｏの価数ＤがＤ＜Ｃの関係を有し、前記粒子全体のＭｎの平均価数が３．５～４．２価であることを特徴とする。

[0010] また、本発明の非水二次電池用電極は、本発明の電極用活物質を含む電極合剤層を備えたことを特徴とする。

[0011] 更に、本発明の非水二次電池は、正極と負極と非水電解質とを含む非水二次電池であって、前記正極が、本発明の電極用活物質を含む電極合剤層を備えたことを特徴とする。

[0012] また、本発明の電極用活物質の製造方法は、一般組成式$Li_{1+x}MO_2$で表されるリチウム含有複合酸化物の粒子よりなる電極用活物質の製造方法であって、前記一般組成式において、ｘは、－０．１５≦ｘ≦０．１５の範囲内にあり、かつ、Ｍは、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含む３種以上の元素群を表し、Ｍを構成する元素全体に対するＮｉ、ＣｏおよびＭｎの割合を、それぞれｍｏｌ％単位でａ、ｂおよびｃとしたときに、４５≦ａ≦９０、５≦ｂ≦３０、５≦ｃ≦３０および１０≦ｂ＋ｃ≦５５であり、前記粒子全体のＮｉの平均価数Ａが２．２～３．２価であり、前記粒子表面のＮｉの価数ＢがＢ＜Ａの関係を有し、前記粒子全体のＣｏの平均価数Ｃが２．５～３．２価であり、前記粒子表面のＣｏの価数ＤがＤ＜Ｃの関係を有し、前記粒子全体のＭｎの平均価数が３．５～４．２価であり、Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物を水または有機溶媒で洗浄する工程と、洗浄後の前記複合酸化物を、酸素を１８体積％以上含む雰囲気中で、６００～１０００℃の温度で熱処理する工程とを含むことを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、高容量で熱安定性が高い非水二次電池用電極、該電極を構成し得る電極用活物質およびその製造方法、並びに、前記電極を有しており、高容量で、高温環境下においても安全性が良好で、かつ充放電サイクル特性および貯蔵特性に優れた非水二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図１Ａは、本発明の非水二次電池の一例を示す平面図であり、図１Ｂは、図１Ａの断面図である。

[図2]図２は、図１Ａの斜視図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の電極用活物質は、下記一般組成式（１）で表されるリチウム含有複合酸化物の粒子よりなる。

[0016] $Li_{1+x}MO_2$ （１）

前記一般組成式（１）において、ｘは、－０．１５≦ｘ≦０．１５の範囲内にあり、かつ、Ｍは、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含む３種以上の元素群を表す。また、Ｍを構成する元素全体に対するＮｉ、ＣｏおよびＭｎの割合を、それぞれｍｏｌ％単位でａ、ｂおよびｃとしたときに、４５≦ａ≦９０、５≦ｂ≦３０、５≦ｃ≦３０および１０≦ｂ＋ｃ≦５５である。更に、前記粒子全体のＮｉの平均価数Ａが２．２～３．２価であり、前記粒子表面のＮｉの価数ＢがＢ＜Ａの関係を有し、前記粒子全体のＣｏの平均価数Ｃが２．５～３．２価であり、前記粒子表面のＣｏの価数ＤがＤ＜Ｃの関係を有し、前記粒子全体のＭｎの平均価数が３．５～４．２価である。本発明の電極用活物質は、非水二次電池の正極活物質として使用される。

[0017] 本発明の電極用活物質を構成する前記リチウム含有複合酸化物は、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含む元素群Ｍを含有している。Ｎｉは、リチウム含有複合酸化物の容量向上に寄与する成分である。

[0018] 前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）における元素群Ｍの全元素数を１００ｍｏｌ％としたとき、Ｎｉの割合ａは、リチウム含有複合酸化物の容量向上を図る観点から、４５ｍｏｌ％以上、より好ましくは５０ｍｏｌ％以上とする。ただし、元素群Ｍ中のＮｉの割合が多すぎると、例えば、ＣｏやＭｎの量が減って、これらによる効果が小さくなる。よって、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）における元素群Ｍの全元素数を１００ｍｏｌ％としたとき、Ｎｉの割合ａは、９０ｍｏｌ％以下とする。

[0019] 粒子全体のＮｉの平均価数が小さくなるほど、リチウム含有複合酸化物の電気伝導性が低下する。よって、前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、後記の実施例で示す方法により測定される粒子全体のＮｉの平均価数Ａは、２．２～３．２価であり、より好ましくは２．２～２．９価である。また、これにより、大気中でも安定して合成することが可能であり、生産性および熱的安定性に優れる高容量のリチウム含有複合酸化物の粒子とすることができる。

[0020] また、前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、後記の実施例で示す方法により測定される粒子表面のＮｉの価数Ｂが、粒子全体のＮｉの平均価数Ａよりも小さい。すなわち、Ｂ＜Ａの関係を有する。これにより、粒子表面のＮｉを不活性な状態とすることができ、電池内での副反応を抑制することができるため、充放電サイクル特性および貯蔵特性に優れる電池を構成できるようになる。

[0021] 粒子表面のＮｉの価数Ｂは、粒子全体のＮｉの平均価数Ａよりも小さければよいが、粒子全体のＮｉの平均価数Ａは、リチウム含有複合酸化物におけるＮｉの割合に応じて変動し得るため、粒子表面のＮｉの価数Ｂの好適な範囲も、リチウム含有複合酸化物におけるＮｉの割合に応じて変動する。よって、粒子表面のＮｉの価数Ｂの好適な範囲を具体的には特定し難いが、例えば、前記リチウム含有複合酸化物の粒子において、粒子全体のＮｉの平均価数Ａと粒子表面のＮｉの価数Ｂとの差（Ａ－Ｂ）が、０．０５以上であることが好ましく、０．１以上であることがより好ましい。これにより、粒子全体のＮｉの平均価数Ａと、粒子表面のＮｉの価数Ｂとに差を設けることによる前記の効果がより良好に確保できる。ただし、前記（Ａ－Ｂ）の差の大きなリチウム含有複合酸化物は、製造が困難であることから、（Ａ－Ｂ）値は、０．５以下であることが好ましく、０．２以下であることがより好ましい。

[0022] また、Ｃｏは前記リチウム含有複合酸化物の容量に寄与し、リチウム含有複合酸化物の粒子を有する電極の電極合剤層における充填密度向上にも作用

する一方で、多すぎるとコスト増大や安全性低下を引き起こす虞もある。よって、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）における元素群Ｍの全元素数を１００ｍｏｌ％としたとき、Ｃｏの割合ｂは、５ｍｏｌ％以上３０ｍｏｌ％以下とする。

[0023] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子全体のＣｏの平均価数Ｃは、前記リチウム含有複合酸化物の容量を高める観点から、後記の実施例で示す方法により測定される値で、２．５～３．２価である。

[0024] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、後記の実施例で示す方法により測定される粒子表面のＣｏの価数Ｄが、粒子全体のＣｏの平均価数Ｃよりも小さい。すなわち、Ｄ＜Ｃの関係を有する。前記のように粒子表面のＣｏの価数が、粒子全体のＣｏの平均価数よりも小さい場合には、粒子表面においてＬｉが十分に拡散して、良好な電気化学特性を確保でき、優れた電池特性を有する電池を構成できるようになる。

[0025] 粒子表面のＣｏの価数Ｄは、粒子全体のＣｏの平均価数Ｃよりも小さければよいが、粒子全体のＣｏの平均価数Ｃは、リチウム含有複合酸化物におけるＣｏの割合に応じて変動し得るため、粒子表面のＣｏの価数Ｄの好適な範囲も、リチウム含有複合酸化物におけるＣｏの割合に応じて変動する。よって、粒子表面のＣｏの価数Ｄの好適な範囲を具体的には特定し難いが、例えば、前記リチウム含有複合酸化物の粒子において、粒子全体のＣｏの平均価数Ｃと粒子表面のＣｏの価数Ｄとの差（Ｃ－Ｄ）が、０．０５以上であることが好ましく、０．１以上であることがより好ましい。これにより、粒子全体のＣｏの平均価数Ｃと、粒子表面のＣｏの価数Ｄとに差を設けることによる前記の効果がより良好に確保できる。ただし、前記（Ｃ－Ｄ）の差の大きなリチウム含有複合酸化物は、製造が困難であることから、（Ｃ－Ｄ）値は、０．５以下であることが好ましく、０．２以下であることがより好ましい。

[0026] また、前記リチウム含有複合酸化物においては、前記一般組成式（１）における元素群Ｍの全元素数を１００ｍｏｌ％としたとき、Ｍｎの割合ｃを、

５ｍｏｌ％以上３０ｍｏｌ％以下とする。リチウム含有複合酸化物に前記のような量でＭｎを含有させ、結晶格子中に必ずＭｎを存在させることによって、リチウム含有複合酸化物の粒子の熱的安定性を高めることができ、より安全性の高い電池を構成することが可能となる。すなわち、結晶格子中で、Ｍｎが２価のＮｉとともに層状の構造を安定化させ、リチウム含有複合酸化物の熱的安定性を向上させる。

[0027] 更に、前記リチウム含有複合酸化物において、Ｃｏを含有させることによって、電池の充放電でのＬｉのドープおよび脱ドープに伴うＭｎの価数変動を抑制し、Ｍｎの平均価数を４価近傍の値に安定させ、充放電の可逆性をより高めることができる。よって、このようなリチウム含有複合酸化物からなる電極用活物質を使用することで、充放電サイクル特性に優れた電池を構成することが可能となる。

[0028] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子全体における具体的なＭｎの平均価数は、２価のＮｉとともに層状構造を安定化するために、後記の実施例で示す方法により測定される値で、３．５～４．２価である。

[0029] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子表面のＭｎの価数は、粒子全体のＭｎの平均価数と同等であることが好ましい。この場合、粒子表面のＭｎの価数が低い場合に懸念されるＭｎの溶出を、良好に抑制できるからである。

[0030] また、前記リチウム含有複合酸化物において、ＣｏとＭｎとを併用することによる前記の効果を良好に確保する観点から、前記一般組成式（１）における元素群Ｍの全元素数を１００ｍｏｌ％としたとき、Ｃｏの割合ｂとＭｎの割合ｃとの和（ｂ＋ｃ）を、１０ｍｏｌ％以上で、５５ｍｏｌ％以下、より好ましくは５０ｍｏｌ％以下とする。

[0031] 前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）における元素群Ｍは、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎ以外の元素を含んでいてもよく、例えば、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ａｇ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｂ、Ｐ、Ｚｒ、Ｇａ、Ｗ、Ｍｏ、Ｖ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａなどの元素を含んでいても構わない。例えば、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａより選ばれるアルカリ土類金属

を添加した場合には、一次粒子の成長が促進されてリチウム含有複合酸化物の結晶性が向上するため、活性点を低減することができ、塗料化したときの経時安定性が向上し、電解質との不可逆な反応を抑制することができる。上記目的には、特にＢａが好ましく用いられる。

[0032] ただし、本発明の効果を十分に得るためには、元素群Ｍの全元素数を１００ｍｏｌ％としたときの、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎ以外の元素の割合は、１５ｍｏｌ％以下とすることが好ましく、３ｍｏｌ％以下とすることがより好ましい。一方、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎ以外の元素の効果を得られやすくするためには、当該元素の割合が０．１ｍｏｌ％以上であることが好ましい。元素群ＭにおけるＮｉ、ＣｏおよびＭｎ以外の元素は、リチウム含有複合酸化物中に均一に分布していてもよく、また、粒子表面などに偏析していてもよい。

[0033] また、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）において、元素群Ｍ中のＣｏの割合ｂとＭｎの割合ｃとの関係をｂ＞ｃとした場合には、リチウム含有複合酸化物の粒子の成長を促して、これを用いた電極の電極合剤層での充填密度が高まり、より可逆性の高いリチウム含有複合酸化物の粒子とすることができ、かかる電極を用いた電池の容量の更なる向上が期待できる。

[0034] 他方、前記リチウム含有複合酸化物を表す前記一般組成式（１）において、元素群Ｍ中のＣｏの割合ｂとＭｎの割合ｃとの関係をｂ≦ｃとした場合には、より熱安定性の高いリチウム含有複合酸化物とすることができ、これを用いた電池の安全性の更なる向上が期待できる。

[0035] 前記の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粒子は、その真密度が４．５５～４．９５ｇ／ｃｍ^{3}と大きな値になり、高い体積エネルギー密度を有する材料となる。これは、Ｍｎを一定範囲で含むリチウム含有複合酸化物の真密度は、その組成により大きく変化するが、前記のような狭い組成範囲では構造が安定化され、均一性を高めることができるため、例えばＬｉＣｏＯ$_2$の真密度に近い大きな値となるものと考えられる。また、上記の大きな真密度

を有することにより、リチウム含有複合酸化物の質量当たりの容量を大きくすることができ、可逆性に優れた材料とすることができる。

[0036] 前記リチウム含有複合酸化物は、特に化学量論比に近い組成のときに、その真密度が大きくなるが、具体的には、前記一般組成式（１）において、－０．１５≦ｘ≦０．１５とすることが好ましく、ｘの値をこのように調整することで、真密度および可逆性を高めることができる。ｘは、－０．０５以上０．０５以下であることがより好ましく、この場合には、リチウム含有複合酸化物の真密度を４．６ｇ／ｃｍ^{3}以上と、より高い値にすることができる。

[0037] 本発明の電極用活物質を構成する前記リチウム含有複合酸化物は、下記一般組成式（２）で表される複合酸化物であることが好ましい。

[0038] $Li_{1+x}Ni_{1-d-e}Co_dMn_eO_2$ （２）

前記一般組成式（２）において、－０．１５≦ｘ≦０．１５、０．０５≦ｄ≦０．３、０．０５≦ｅ≦０．３および０．１≦ｄ＋ｅ≦０．５５である。ｄ＋ｅは、０．５以下であることが好ましい。

[0039] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、その全一次粒子中における粒子径が１μｍ以下の一次粒子の割合が、３０体積%以下であることが好ましく、１５体積%以下であることがより好ましい。また、前記粒子のＢＥＴ比表面積は、０．３ｍ^2／ｇ以下であることが好ましく、０．２５ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましい。前記リチウム含有複合酸化物の粒子がこのような形態である場合には、粒子表面の活性を適度に抑えることができ、前記粒子を正極活物質として用いた電池において、ガス発生を抑制し、特に角筒形の外装体を有する電池とした場合に外装体の変形を抑えて、貯蔵性や寿命をより向上させることができる。

[0040] すなわち、リチウム含有複合酸化物の粒子において、その全一次粒子中における粒子径が１μｍ以下の一次粒子の割合が大きすぎたり、ＢＥＴ比表面積が大きすぎる場合には、反応面積が大きく活性点が多くなるため、大気中の水分や、これを活物質として使用する電極の電極合剤層の形成に用いる結

着剤、前記電極を有する電池の非水電解質との不可逆な反応が起こりやすくなり、電池内でガスが発生して外装体が変形したり、電極合剤層の形成に使用する溶剤を含む組成物（ペースト、スラリーなど）がゲル化したりする問題が発生しやすくなる。

[0041] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、その粒子径が１μｍ以下の一次粒子を全く含まなくてもよい。すなわち、粒子径が１μｍ以下の一次粒子の割合が０体積%であってもよい。また、前記リチウム含有複合酸化物の粒子のＢＥＴ比表面積は、その反応性が必要以上に低下するのを防ぐために、０．１m^2／ｇ以上であることが好ましい。更に、前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、数平均粒子径が、５～２５μｍであることが好ましい。

[0042] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子中に含まれる、粒子径が１μｍ以下の一次粒子の割合、およびリチウム含有複合酸化物の粒子の数平均粒子径、更には、後記の他の活物質の数平均粒子径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置、例えば、日機装社製「マイクロトラックＨＲＡ」などにより測定することができる。また、前記リチウム含有複合酸化物の粒子のＢＥＴ比表面積は、多分子層吸着の理論式であるＢＥＴ式を用いて、表面積を測定、計算したもので、活物質の表面と微細孔の比表面積である。具体的には、窒素吸着法による比表面積測定装置（Ｍｏｕｎｔｅｃｈ社製「Ｍａｃｓｏｒｂ　ＨＭ　ｍｏｄｅｌｅ－１２０１」）を用いて、ＢＥＴ比表面積として得た値である。

[0043] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、これを活物質として使用する電極に係る電極合剤層の密度を高め、電極の容量、ひいては電池の容量をより高める観点から、その形状が、球状または略球状であることが好ましい。これにより、電極作製時のプレス工程（詳しくは後述する。）において、プレス処理によってリチウム含有複合酸化物の粒子を移動させて電極合剤層の密度を高める際に、粒子の移動が無理なく行われ、粒子がスムーズに再配列されるようになる。そのため、プレス荷重を小さくすることができることから、プレスに伴う集電体のダメージを軽減でき、電極の生産性を高めることが可

能となる。また、前記リチウム含有複合酸化物の粒子が、球状または略球状の場合には、粒子がより大きなプレス圧にも耐えることができるため、電極合剤層をより高密度とすることも可能となる。

[0044] 更に、前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、これを用いた電極の電極合剤層における充填性を高める観点から、タップ密度が、２．４ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、２．８ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましい。また、前記リチウム含有複合酸化物の粒子のタップ密度は、３．８ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましい。すなわち、タップ密度が高く、粒子内部に空孔を有さないか、粒子の断面観察から測定される１μｍ以下の微小な空孔の面積比率が１０％以下であるような、空孔の割合の少ない粒子とすることで、電極合剤層でのリチウム含有複合酸化物の充填性を高めることができる。

[0045] リチウム含有複合酸化物の粒子のタップ密度は、ホソカワミクロン社製「パウダテスタＰＴ－Ｓ型」を用い、以下の測定により求められる値である。先ず、測定用カップ１００ｃｍ^{3}に粒子をすり切り一杯に入れ、体積が減少した分を適宜補充しながら１８０秒間タッピングを行う。タッピング終了後、余分な粒子をブレードですり切った後、質量Ｗ（ｇ）を測定し、次式にてタップ密度を求める。

[0046] タップ密度＝Ｗ／１００

本発明の電極用活物質（前記リチウム含有複合酸化物の粒子）は、Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物を洗浄する工程と、洗浄後の前記複合酸化物を、酸素を含む雰囲気中で熱処理する工程とを有する本発明の製造方法により製造される。すなわち、以下に説明する本発明の製造方法によって、前記の組成および各種元素の価数を有し、先に示した真密度やタップ密度、各種形態（粒子径が１μｍ以下の一次粒子の割合、ＢＥＴ比表面積、数平均粒子径および形状）を有するリチウム含有複合酸化物の粒子からなる本発明の電極用活物質を製造できる。

[0047] 焼成後のリチウム含有複合酸化物を、洗浄し、熱処理（乾燥を含む）を施すことで焼成物中の不純物を除去するなどして、リチウム含有複合酸化物の

特性向上を図る技術は、例えば特許文献３に記載されているように従来から知られている。しかしながら、本発明の製造方法では、最終的に製造されるリチウム含有複合酸化物中のＭｎ量を比較的多くし、かつ処理条件（特に熱処理条件）の適正化を図ることで、不純物の除去だけではなく、リチウム含有複合酸化物粒子表面のＮｉやＣｏの価数を制御して粒子全体の平均価数よりも小さくなるようにし、電気化学特性が高く、また、電池内での副反応を抑え得る活物質となるリチウム含有複合酸化物の粒子の製造を可能としている。

[0048] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子を製造するためのＬｉと元素群Ｍとの複合酸化物は、Ｌｉや元素群Ｍを含む原料化合物を焼成することにより得られる。Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物は、Ｌｉ含有化合物、Ｎｉ含有化合物、Ｃｏ含有化合物およびＮｉ含有化合物などを単純に混合して焼成するだけでは、高い純度で得ることが非常に困難である。これは、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎなどは、固体中での拡散速度が遅いため、リチウム含有複合酸化物の合成反応時に、これらを均一に拡散させることが困難であり、生成したリチウム含有複合酸化物中にＮｉや、Ｃｏ、Ｍｎが均一に分布し難いことが原因であると考えられる。

[0049] そこで、Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物を合成する際には、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを構成元素として含有する複合化合物と、Ｌｉ含有化合物とを焼成する方法を採用することが好ましく、このような方法によって、前記リチウム含有複合酸化物の粒子を、高い純度で比較的容易に合成できる。すなわち、あらかじめＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含有する複合化合物を合成しておき、これをＬｉ含有化合物と共に焼成することにより、酸化物形成反応において、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎが均一に分布し、Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物がより高純度で合成される。

[0050] Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物の合成方法は、前記の方法に限定されるものではないが、どのような合成過程を経るかによって、最終的に得られる前記リチウム含有複合酸化物の物性、すなわち、構造の安定性や充放電の可逆

性、真密度などが大きく変化するものと推測される。

[0051] ここで、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含有する複合化合物としては、例えば、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含む共沈化合物、水熱合成された化合物、メカニカル合成された化合物、およびそれらを熱処理して得られる化合物などが挙げられ、$Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O$、$Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$、$Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1}(OH)_2$などの、ＮｉとＣｏとＭｎとの酸化物または水酸化物が好ましい。

[0052] 元素群Ｍの一部に、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎ以外の元素（例えば、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ａｇ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｂ、Ｐ、Ｚｒ、Ｇａ、Ｗ、Ｍｏ、Ｖ、Ｃａ、ＳｒおよびＢａよりなる群から選択される少なくとも１種の元素。以下、これらを纏めて「元素Ｍ’」という。）を含有する前記リチウム含有複合酸化物を製造する場合には、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含有する複合化合物と、Ｌｉ含有化合物と、元素Ｍ’含有化合物とを混合して焼成することにより合成できるが、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含有する複合化合物と元素Ｍ’含有化合物に代えて、少なくともＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎおよび元素Ｍ’を含有する複合化合物を用いることが好ましい。また、前記複合化合物におけるＮｉ、Ｃｏ、ＭｎおよびＭ’の量比は、目的とするリチウム含有複合酸化物の組成に応じて適宜調整すればよい。

[0053] Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物の合成に用い得るＬｉ含有化合物としては、種々のリチウム塩を用いることができ、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ピルビン酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどが挙げられ、それらの中でも、炭酸ガス、窒素酸化物、硫黄酸化物などの環境に悪影響を及ぼす排出物が発生しない点で、水酸化リチウム・一水和物が好ましい。

[0054] Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物を合成するには、先ず、少なくともＮｉ、

ＣｏおよびＭｎを含有する複合化合物（更には元素M’を含有する複合化合物）と、Ｌｉ含有化合物と、必要に応じて使用される元素M’含有化合物とを、目的とするリチウム含有複合酸化物の組成にほぼ応じた比率で混合する。最終的に得られる前記リチウム含有複合酸化物の粒子を化学量論比に近い組成にするためには、Ｌｉ含有化合物に係るＬｉの量が、元素群Mの総量に対して過剰となるように、Ｌｉ含有化合物とその他の原料化合物との混合比を調整することが好ましい。そして、得られた原料混合物を、例えば、８００～１０５０℃で１～２４時間焼成することで、Ｌｉと元素群Mとの複合酸化物を得ることができる。

[0055] 前記原料混合物の焼成に際しては、一度に所定温度まで昇温するよりも、一旦焼成温度よりも低い温度（例えば、２５０～８５０℃）まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、その後に焼成温度まで昇温して反応を進行させることが好ましく、また、焼成環境の酸素濃度を一定に保つことが好ましい。

[0056] これは、Ｌｉと元素群Mとの複合酸化物の生成過程において、３価のＮｉが不安定であるために非化学量論組成となりやすいことから、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含有する複合化合物（更には元素M’を含有する複合化合物）と、Ｌｉ含有化合物と、必要に応じて使用される元素M’含有化合物との反応を段階的に生じさせて、生成するＬｉと元素群Mとの複合酸化物の均質性を高め、また、生成したＬｉと元素群Mとの複合酸化物を安定して結晶成長させるためである。すなわち、一度に焼成温度まで昇温した場合や、焼成環境の酸素濃度が焼成途中に低下するような場合には、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含有する複合化合物（更には元素M’を含有する複合化合物）と、Ｌｉ含有化合物と、必要に応じて使用される元素M’含有化合物とが不均一反応しやすく、生成したＬｉと元素群Mとの複合酸化物がＬｉを放出しやすいなど、組成の均一性が損なわれやすい。

[0057] 前記予備加熱の時間については特に制限はないが、通常、０．５～３０時間程度とすればよい。

[0058] また、前記原料混合物の焼成時の雰囲気は、酸素を含む雰囲気（すなわち、大気中）、不活性ガス（アルゴン、ヘリウム、窒素など）と酸素ガスとの混合雰囲気、酸素ガス雰囲気などとすることができるが、その際の酸素濃度は、１５体積%以上であることが好ましく、１８体積%以上であることが好ましい。ただし、リチウム含有複合酸化物の粒子の製造コストを低減して、粒子の生産性、ひいては電極の生産性を高める観点からは、大気フロー中で前記原料混合物の焼成を行うことが、より好ましい。

[0059] 前記原料混合物の焼成時における前記ガスの流量は、前記混合物１００ｇあたり２ｄｍ^3／分以上とすることが好ましい。ガスの流量が少なすぎる場合、すなわちガス流速が遅すぎる場合には、Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物の組成の均質性が損なわれる虞がある。前記原料混合物の焼成時における前記ガスの流量は、前記混合物１００ｇあたり５ｄｍ^3／分以下とすることが好ましい。

[0060] また、前記原料混合物を焼成する工程では、乾式混合された混合物をそのまま用いてもよいが、原料混合物をエタノールなどの溶媒に分散させてスラリー状にし、遊星型ボールミルなどで３０～６０分間程度混合し、これを乾燥させたものを用いることが好ましく、このような方法によって、合成されるＬｉと元素群Ｍとの複合酸化物の均質性を更に高めることができる。

[0061] 次に、得られたＬｉと元素群Ｍとの複合酸化物を洗浄する。この洗浄工程によって、Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物中の不純物や副生成物を除去する。Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物の洗浄には、水または有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、トリメトキシメタン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、γ－ブチロラクトン、ジオキソラン、ジオキソラン誘導体、３－メチル－２－オキサゾリジノンなどのエーテル類；蟻酸メチル、

蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、燐酸トリエステルなどのエステル類；Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、プロピレンカーボネート誘導体、ジメチルスルフォキシド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、スルホラン、１，３－プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒などが挙げられる。また、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウ系有機溶媒、含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。これらの水や有機溶媒は、それぞれ１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0062] 更に、前記の洗浄に用いる水や有機溶媒には、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類；糖類またはそのオリゴマー；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸誘導体（ポリアクリル酸ナトリウムなど）、アクリル酸－マレイン酸共重合体ナトリウムなどのポリアクリル酸系樹脂；ポリアクリル酸エステルなどのポリアクリル酸系ゴム；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどのフッ素系樹脂；アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸ソルビタンエステルなどの界面活性剤；などの添加剤を添加することもできる。これらの添加剤は洗浄工程後の熱処理工程で分解、重合して、リチウム含有複合酸化物の表面制御のために用いることができる。また、前記の洗浄に用いる水や有機溶媒には、酸やアルカリを添加してもよく、その場合には、処理条件の制御や前記添加剤の分解、重合といった反応に寄与し、より機能的な材料とすることができる。

[0063] 前記の洗浄に先立って、焼成後のＬｉと元素群Ｍとの複合酸化物は、粉砕しておくことが好ましい。

[0064] 次に、洗浄後のＬｉと元素群Ｍとの複合酸化物に熱処理を施す。この熱処理によって、複合酸化物内の遷移金属を再配列させ、また、複合酸化物内でのＬｉの拡散を進行させることで、複合酸化物粒子全体および表面での遷移金属の価数を安定化させる。

[0065] 熱処理の温度は、Ｌｉの拡散を促進するために、Ｌｉ含有化合物（例えば炭酸リチウム）が溶融する６００℃以上が好ましく、また、複合酸化物の分解反応を防ぐために、１０００℃以下が好ましい。また、熱処理の時間は、１～２４時間とすることが好ましい。また、熱処理時の雰囲気は、酸素濃度が１８体積%以上の雰囲気中であることが好ましく、酸素濃度が１００体積%の雰囲気中で熱処理してもよい。

[0066] このような本発明の製造方法によって、容量が１５０ｍＡｈ／ｇ以上（Ｌｉ金属基準で、駆動電圧が２．５～４．３Ｖの場合。）で、充放電サイクル特性および貯蔵特性の優れた電池を構成し得るリチウム含有複合酸化物粒子の、安定な製造が可能となる。

[0067] 本発明の非水二次電池用電極は、本発明の電極用活物質（前記リチウム含有複合酸化物の粒子）を活物質として用いた電極合剤層を有するものであり、非水二次電池の正極に使用される。

[0068] 本発明の電極に係る電極合剤層は、本発明の電極用活物質以外の活物質も含んでいてもよい。本発明の電極用活物質以外の他の活物質としては、例えば、$LiCoO_2$などのリチウムコバルト酸化物；$LiMnO_2$、Li_2MnO_3などのリチウムマンガン酸化物；$LiNiO_2$などのリチウムニッケル酸化物；$LiCo_{1-x}NiO_2$などの層状構造のリチウム含有複合酸化物；$LiMn_2O_4$、$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$などのスピネル構造のリチウム含有複合酸化物；$LiFePO_4$などのオリビン構造のリチウム含有複合酸化物；前記の酸化物を基本組成とし各種元素で置換した酸化物；などを用いることができる。他の活物質を用いる場合、本発明の効果を明確にするために、他の活物質の割合は活物質全体の３０質量%以下とすることが望ましい。

[0069] 前記他の活物質のうち、リチウムコバルト酸化物としては、前記例示のＬ

ｉＣｏＯ$_2$の他、ＬｉＣｏＯ$_2$のＣｏの一部をＴｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、ＭｇおよびＺｒよりなる群から選択される少なくとも１種の元素で置換した酸化物（ただし、本発明の電極用活物質を構成する前記リチウム含有複合酸化物は除く）が好ましい。これらのリチウムコバルト酸化物は、その導電率が１．０×１０$^{-3}$Ｓ・ｃｍ$^{-1}$以上と高く、電極の負荷特性をより高め得るからである。

[0070] また、前記他の活物質のうち、スピネル構造のリチウム含有複合酸化物としては、前記例示のＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$およびＬｉ$_{4/3}$Ｔｉ$_{5/3}$Ｏ$_4$の他、ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$のＭｎの一部を、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、ＭｇおよびＺｒよりなる群から選択される少なくとも１種の元素で置換した酸化物（ただし、本発明の電極用活物質を構成する前記リチウム含有複合酸化物は除く）が好ましい。これらのスピネル構造のリチウム含有複合酸化物は、リチウムの引き抜き可能量が、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムなどのリチウム含有酸化物の１／２であるため、過充電時などの安全性に優れており、電池の安全性を更に高めることができるからである。

[0071] 本発明の電極用活物質と、他の活物質とを併用する場合には、これらを単に混合して用いてもよいが、これらの粒子を造粒などにより一体化した複合粒子として使用することがより好ましく、この場合には、電極合剤層における活物質の充填密度が向上し、活物質粒子相互間の接触をより確実にすることができる。そのため、その電極を用いた非水二次電池の容量および負荷特性を更に高めることができる。

[0072] また、本発明の電極用活物質に係るリチウム含有複合酸化物は必ずＭｎを含むものであるが、前記複合粒子を使用する場合、前記リチウム含有複合酸化物の表面に前記リチウム含有コバルト酸化物が存在することで、複合粒子から溶出したＭｎとＣｏとが、複合粒子の表面に速やかに析出して被膜を形成するため、複合粒子が化学的に安定化する。これにより、複合粒子による非水二次電池内の非水電解質の分解を抑制でき、また、更なるＭｎの溶出を

抑えることができるため、充放電サイクル特性および貯蔵特性が更に優れた電池を構成できるようになる。

[0073] 前記複合粒子とする場合、本発明の電極用活物質と他の活物質のいずれか一方の数平均粒子径が、他方の数平均粒子径の１／２以下であることが好ましい。このように、大きな数平均粒子径の粒子（以下、「大粒子」という。）と、小さな数平均粒子径の粒子（以下、「小粒子」という。）とを組み合わせて複合粒子を形成する場合には、小粒子が、大粒子の周囲に分散、定着しやすくなり、より均一な混合比の複合粒子を形成することができる。そのため、電極内での不均一な反応を抑えることができ、電池の充放電サイクル特性や安全性を更に高めることが可能となる。

[0074] 前記のように大粒子と小粒子とを使用して複合粒子を形成する場合、大粒子の数平均粒子径は、１０～３０μｍであることが好ましく、また、小粒子の数平均粒子径は、１～１５μｍであることが好ましい。

[0075] 本発明の電極用活物質と他の活物質との複合粒子は、例えば、本発明の電極用活物質の粒子と他の活物質の粒子とを、一般的な一軸混練機や二軸混練機などの種々の混練機を用いて混合し、粒子同士を摺り合せてシェアをかけることで複合化して得ることができる。また、前記の混練は、複合粒子の生産性を考慮すれば、原料を連続的に供給する連続混練方式が好ましい。

[0076] 前記混練の際には、前記の各活物質粒子に、更に結着剤を加えることが好ましい。これにより、形成される複合粒子の形状を強固に保つことができる。また、導電助剤も加えて混練することがより好ましい。これにより、活物質粒子間の導電性を更に高めることができる。

[0077] 前記複合粒子の製造時に添加する結着剤としては、非水二次電池内で化学的に安定なものであれば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリヘキサフルオロプロピレン（ＰＨＦＰ）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフル

オロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、または、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体およびそれら共重合体のＮａイオン架橋体などが挙げられ、これらを１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、非水二次電池内での安定性や非水二次電池の特性などを考慮すると、ＰＶＤＦ、ＰＴＦＥ、ＰＨＦＰが好ましく、また、これらを併用したり、これらのモノマーにより形成される共重合体を用いたりしてもよい。

[0078] 前記複合粒子を形成する場合の結着剤の添加量は、複合粒子を安定化できれば少ないほど好ましく、例えば、全活物質１００質量部に対して、０．０３～２質量部であることが好ましい。

[0079] 前記複合粒子の製造時に添加する導電助剤としては、非水二次電池内で化学的に安定なものであればよい。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（商品名）、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維；アルミニウム粉などの金属粉末；フッ化炭素；酸化亜鉛；チタン酸カリウムなどからなる導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料；などが挙げられ、これらを１種単独で用いてもよ

く、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、導電性の高い黒鉛と、吸液性に優れたカーボンブラックが好ましい。また、導電助剤の形態としては、一次粒子に限定されず、二次凝集体や、チェーンストラクチャーなどの集合体の形態のものも用いることができる。このような集合体の方が、取り扱いが容易であり、生産性が良好となる。

[0080] 前記複合粒子を形成する場合の導電助剤の添加量は、導電性と吸液性が良好に確保できればよく、例えば、全活物質１００質量部に対して、０．１～２質量部であることが好ましい。

[0081] また、前記複合粒子の空孔率は、５～１５％であることが好ましい。このような空孔率を有する複合粒子であれば、非水電解質（非水電解液）との接触や、非水電解質の複合粒子への浸透が適度となるからである。

[0082] 更に、前記複合粒子の形状も、本発明の電極用活物質に係るリチウム含有複合酸化物の粒子と同様に、球状または略球状であることが好ましい。これにより、電極合剤層の更なる高密度化が可能となる。

[0083] 本発明の電極は、例えば、本発明の電極用活物質や前記複合粒子を活物質として含む電極合剤層を、集電体の片面または両面に形成することにより製造することができる。

[0084] 電極合剤層は、例えば、本発明の電極用活物質や前記複合粒子、結着剤および導電助剤を溶媒に添加してペースト状やスラリー状の電極合剤含有組成物を調製し、これを種々の塗工方法によって集電体表面に塗布し、乾燥し、更にプレス工程によって電極合剤層の厚みや密度を調整することにより形成することができる。

[0085] 電極合剤含有組成物を集電体表面に塗布する際の塗工方法としては、例えば、ドクターブレードを用いた基材引き上げ方式；ダイコータ、コンマコータ、ナイフコータなどを用いたコータ方式；スクリーン印刷、凸版印刷などの印刷方式；などを採用することができる。

[0086] 電極合剤含有組成物の調製に用い得る結着剤および導電助剤としては、前記複合粒子の形成に用い得るものとして例示した各種結着剤および各種導電

助剤が挙げられる。

[0087] 電極合剤層においては、本発明の電極用活物質を含む全活物質を、８０～９９質量%とし、結着剤（複合粒子中に含有されるものを含む）を、０．５～１０質量%とし、導電助剤（複合粒子中に含有されるものを含む）を、０．５～１０質量%とすることが好ましい。

[0088] また、プレス処理後において、電極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり、１５～２００μｍであることが好ましい。更に、プレス処理後において、電極合剤層の密度は、３．２ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、３．５ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましい。このような高密度の電極合剤層を有する電極とすることで、より高容量化を図ることができる。ただし、電極合剤層の密度が大きすぎると、空孔率が小さくなって、非水電解質の浸透性が低下する虞があることから、プレス処理後における電極合剤層の密度は、３．８ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましい。プレス処理としては、例えば、１～１００ｋＮ／ｃｍ程度の線圧でロールプレスすることができ、このような処理によって、前記の密度を有する電極合剤層とすることができる。

[0089] また、本明細書でいう電極合剤層の密度は、以下の方法により測定される値である。先ず、電極を所定面積に切り取り、その質量を最小目盛０．１ｍｇの電子天秤を用いて測定し、集電体の質量を差し引いて電極合剤層の質量を算出する。一方、電極の全厚を最小目盛１μｍのマイクロメーターで１０点測定し、これらの測定値から集電体の厚みを差し引いた値の平均値と、面積とから、電極合剤層の体積を算出する。そして、前記電極合剤層の質量を前記体積で割ることにより電極合剤層の密度を算出する。

[0090] 電極の集電体の材質は、構成された非水二次電池において化学的に安定な電子伝導体であれば特に限定されない。例えば、アルミニウムまたはアルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウム、アルミニウム合金、またはステンレス鋼の表面に炭素層またはチタン層を形成した複合材などを用いることができる。これらの中でも、アルミニウムまたはアルミニウム合金が特に好ましい。これらは、軽量

で電子伝導性が高いからである。電極の集電体には、例えば、前記材質からなるフォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが使用される。また、集電体の表面に、表面処理を施して凹凸を付けることもできる。集電体の厚みは特に限定されないが、通常１～５００μｍである。

[0091] 本発明の電極は、前記の製造方法により製造されたものに限定されず、他の製造方法により製造されたものであってもよい。例えば、前記複合粒子を活物質として使用する場合には、電極合剤含有組成物を用いずに、前記複合粒子を、そのまま集電体表面に定着させて電極合剤層を形成する方法によって得られた電極であってもよい。

[0092] また、本発明の電極には、必要に応じて、非水二次電池内の他の部材と電気的に接続するためのリード体を、常法に従って形成してもよい。

[0093] 本発明の非水二次電池は、前記本発明の非水二次電池用電極を正極として有するものであり、その他の構成、構造については特に制限はなく、従来から知られている非水二次電池で採用されている構成、構造を適用することができる。

[0094] 負極には、例えば、負極活物質および結着剤、更には必要に応じて導電助剤を含有する負極合剤からなる負極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものが使用できる。

[0095] 負極活物質としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、リチウムと合金化可能な金属（Ｓｉ、Ｓｎなど）またはその合金などが挙げられる。また、結着剤および導電助剤には、本発明の電極に使用し得るものとして先に例示したものと同じものが使用できる。

[0096] 負極の集電体の材質は、構成された電池において化学的に安定な電子伝導体であれば特に限定されない。例えば、銅または銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅、銅合金またはステンレス鋼の表面に炭素層またはチタン層を形成した複合材などを用いることがで

きる。これらの中でも、銅または銅合金が特に好ましい。これらは、リチウムと合金化せず、電子伝導性も高いからである。負極の集電体には、例えば、前記の材質からなるフォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが使用できる。また、集電体の表面に、表面処理を施して凹凸を付けることもできる。集電体の厚みは特に限定されないが、通常１～５００μｍである。

[0097] 負極は、例えば、負極活物質および結着剤、更には必要に応じて導電助剤を含有する負極合剤を溶媒に分散させたペースト状やスラリー状の負極合剤含有組成物（結着剤は溶媒に溶解していてもよい）を、集電体の片面または両面に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成することにより得ることができる。負極は前記の製造方法により得られたものに限定されず、他の方法により製造したものであってもよい。負極合剤層の厚みは、集電体の片面当たり１０～３００μｍであることが好ましい。

[0098] セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレートや共重合ポリエステルなどのポリエステル；などで構成された多孔質膜であることが好ましい。セパレータは、１００～１４０℃において、その孔が閉塞する性質（すなわちシャットダウン機能）を有していることが好ましい。そのため、セパレータは、融点、すなわち、日本工業規格（ＪＩＳ）Ｋ　７１２１の規定に準じて、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定される融解温度が、１００～１４０℃の熱可塑性樹脂を成分とするものがより好ましく、ポリエチレンを主成分とする単層の多孔質膜であるか、またはポリエチレンとポリプロピレンとを２～５層積層した積層多孔質膜などの多孔質膜を構成要素とする積層多孔質膜であることが好ましい。ポリエチレンと、ポリプロピレンなどのポリエチレンより融点の高い樹脂とを混合または積層して用いる場合には、多孔質膜を構成する樹脂としてポリエチレンが３０質量%以上であることが望ましく、５０質量%以上であることがより望ましい。

[0099] このような樹脂多孔質膜としては、例えば、従来から知られている非水二

次電池などで使用されている前記例示の熱可塑性樹脂で構成された多孔質膜、すなわち、溶剤抽出法、乾式または湿式延伸法などにより作製されたイオン透過性の多孔質膜を用いることができる。

[0100] セパレータの平均孔径は、好ましくは０．０１μｍ以上、より好ましくは０．０５μｍ以上であって、好ましくは１μｍ以下、より好ましくは０．５μｍ以下である。

[0101] また、セパレータの特性としては、ＪＩＳ　Ｐ　８１１７に準拠した方法で行われ、０．８７９ｇ／ｍｍ^{2}の圧力下で１００ｍＬの空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値が、１０～５００ｓｅｃであることが望ましい。透気度が大きすぎると、イオン透過性が小さくなり、他方、小さすぎると、セパレータの強度が小さくなることがある。更に、セパレータの強度としては、直径１ｍｍのニードルを用いた突き刺し強度で５０ｇ以上であることが望ましい。かかる突き刺し強度が小さすぎると、リチウムのデンドライト結晶が発生した場合に、セパレータの突き破れによる短絡が発生する場合がある。

[0102] 非水二次電池内部が１５０℃以上となった場合でも、本発明の電極用活物質に係る前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、熱的安定性に優れているため、安全性を保つことができる。

[0103] 非水電解質には、電解質塩を有機溶媒に溶解させた溶液（非水電解液）を使用することができる。溶媒としては、例えば、ＥＣ、ＰＣ、ＢＣ、ＤＭＣ、ＤＥＣ、ＭＥＣ、γ－ブチロラクトン、１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、１，３－ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、燐酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、３－メチル－２－オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、１，３－プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒が挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、これらの

２種以上を併用してもよい。また、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。これらの中でも、ＥＣとＭＥＣとＤＥＣとの混合溶媒が好ましく、この場合、混合溶媒の全容量に対して、ＤＥＣを１５容量%以上８０容量%以下の量で含むことがより好ましい。このような混合溶媒であれば、電池の低温特性や充放電サイクル特性を高く維持しつつ、高電圧充電時における溶媒の安定性を高めることができるからである。

[0104] 上記非水電解質に係る電解質塩としては、リチウムの過塩素酸塩、有機ホウ素リチウム塩、トリフロロメタンスルホン酸塩などの含フッ素化合物の塩、またはイミド塩などが好適に用いられる。このような電解質塩の具体例としては、例えば、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（$2 \leqq n \leqq 7$）、$LiN(Rf_3OSO_2)_2$〔ここで、Ｒｆはフルオロアルキル基を表す。〕などが挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、これらの２種以上を併用してもよい。これらの中でも、$LiPF_6$や$LiBF_4$などが、充放電特性が良好なことからより好ましい。これらの含フッ素有機リチウム塩はアニオン性が大きく、かつイオン分離しやすいので前記溶媒に溶解しやすいからである。溶媒中における電解質塩の濃度は特に限定されないが、通常０．５～１．７ｍｏｌ／Ｌである。

[0105] また、前記の非水電解質に安全性や充放電サイクル性、高温貯蔵性といった特性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート類、１，３－プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、ｔ－ブチルベンゼンなどの添加剤を適宜加えることもできる。Ｍｎを含む活物質の表面活性を安定にできることから、硫黄元素を含む添加剤を加えることが特に好ましい。

[0106] 本発明の非水二次電池は、例えば、本発明の電極と前記の負極とを、前記のセパレータを介して積層した電極積層体や、更にこれを渦巻状に巻回した

電極巻回体を作製し、このような電極体と、前記の非水電解質とを、常法に従い外装体内に封入して構成される。電池の形態としては、従来から知られている非水二次電池と同様に、筒形（円筒形や角筒形）の外装缶を使用した筒形電池や、扁平形（平面視で円形や角形の扁平形）の外装缶を使用した扁平形電池、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池などとすることができる。また、外装缶には、スチール製やアルミニウム製のものが使用できる。

実施例

[0107] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではない。

[0108] （実施例１）

＜電極用活物質の製造＞

水酸化ナトリウムの添加によってｐＨを約１２に調整したアンモニア水を反応容器に入れ、これを強攪拌しながら、この中に、硫酸ニッケル、硫酸コバルトおよび硫酸マンガンを、それぞれ、２．４ｍｏｌ／ｄｍ^3、０．８ｍｏｌ／ｄｍ^3、０．８ｍｏｌ／ｄｍ^{3}の濃度で含有する混合水溶液と、２５質量％濃度のアンモニア水とを、それぞれ、２３ｃｍ^3／分、６．６ｃｍ^3／分の割合で、定量ポンプを用いて滴下して、ＮｉとＣｏとＭｎとの共沈化合物（球状の共沈化合物）を合成した。この際、反応液の温度は５０℃に保持し、また、反応液のｐＨが１２付近に維持されるように、６．４ｍｏｌ／ｄｍ^{3}濃度の水酸化ナトリウム水溶液の滴下も同時に行い、更に、不活性雰囲気中で反応させるために、窒素ガスを１ｄｍ^3／分の流量でバブリングした。

[0109] 前記の共沈化合物を水洗、濾過および乾燥させて、ＮｉとＣｏとＭｎとを６：２：２のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物０．１９６ｍｏｌと、０．２０４ｍｏｌのＬｉＯＨ・H_2Oとをエタノール中に分散させてスラリー状にした後、遊星型ボールミルで４０分間混合し、室温で乾燥させて混合物を得た。次いで、前記混合物をアルミナ製のるつぼに入れ、２ｄｍ^3／分のドライエアーフロー中で６００℃まで加熱し、その温度で２時間保持

して予備加熱を行い、更に９００℃に昇温して１２時間焼成することにより、リチウム含有複合酸化物を合成した。

[0110] 得られたリチウム含有複合酸化物を水で洗浄した後、大気中（酸素濃度が約２０体積%）で、８５０℃で１２時間熱処理し、その後乳鉢で粉砕して粉体として、電極用活物質を得た。この電極用活物質は、デシケーター中で保存した。

[0111] 前記電極用活物質（リチウム含有複合酸化物の粉体）について、原子吸光分析装置で組成を測定したところ、$Li_{1.02}Ni_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}O_2$で表される組成［前記一般組成式（２）において、ｘ＝０．０２、ｄ＝０．２、ｅ＝０．２］であることが判明した。

[0112] また、前記リチウム含有複合酸化物の状態分析を行うために、立命館大学ＳＲセンターの超伝導小型放射光源「オーロラ（住友電工社製）」のＢＬ４ビームポートを用いて、Ｘ線吸収分光（ＸＡＳ）を行った。粒体全体の各種元素の平均価数は透過法によるＸＡＳで、粒体表面の各種元素の価数については電子収量法で、それぞれ測定した。得られたデータの解析は、文献［Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，１４６，ｐ２７９９－２８０９（１９９９）］に基づき、リガク電機社製の解析ソフト「ＲＥＸ」を用いて行った。

[0113] 先ず、前記リチウム含有複合酸化物の粉体全体のＮｉの平均価数を決定するために、ＮｉＯおよび$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（いずれも平均価数が２価のＮｉを含有する化合物の標準サンプル）、並びに$LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$（平均価数が３価のＮｉを含有する化合物の標準サンプル）を用いてリチウム含有複合酸化物の粉体と同様の状態分析を行い、各標準サンプルのＮｉのＫ吸収端位置とＮｉの価数との関係を表す回帰直線を作成した。

[0114] そして、前記リチウム含有複合酸化物の粉体について前記の状態分析を行ったところ、ＮｉのＫ吸収端位置から、前記リチウム含有複合酸化物のＮｉの平均価数が２．７２価であることが判明した。また、電子収量法を用いた測定において、ＮｉのＫ吸収端位置から、前記リチウム含有複合酸化物の粉

体表面のＮｉ価数が２．５７価であることが判明した。

[0115] また、粉体全体のＣｏの平均価数および粉体表面のＣｏの価数については、ＣｏＯ（平均価数が２価のＣｏを含有する化合物の標準サンプル）、並びに$LiCoO_2$（平均価数が３価のＣｏを含有する化合物の標準サンプル）を用いて、Ｎｉの場合と同様の回帰直線を作成した上で、粉体全体のＮｉの平均価数および粉体表面のＮｉの価数と同様にして求めた。

[0116] 更に、粉体全体のＭｎの平均価数および粉体表面のＭｎの価数については、MnO_2および$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（いずれも平均価数が４価のＭｎを含有する化合物の標準サンプル）、$LiMn_2O_4$（平均価数が３．５価のＭｎを含有する化合物の標準サンプル）、$LiMnO_2$およびMn_2O_3（いずれも平均価数が３価のＭｎを含有する化合物の標準サンプル）、並びにＭｎＯ（平均価数が２価のＭｎを含有する化合物の標準サンプル）を用いて、Ｎｉの場合と同様の回帰直線を作成した上で、粉体全体のＮｉの平均価数および粉体表面のＮｉの価数と同様にして求めた。

[0117] ＜正極の作製＞

前記電極用活物質１００質量部と、結着剤であるＰＶＤＦを１０質量%の濃度で含むＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）溶液２０質量部と、導電助剤である人造黒鉛１質量部およびケッチェンブラック１質量部とを、二軸混練機を用いて混練し、更にＮＭＰを加えて粘度を調節して、正極合剤含有ペーストを調製した。

[0118] 前記の正極合剤含有ペーストを、厚みが１５μｍのアルミニウム箔（正極集電体）の両面に塗布した後、１２０℃で１２時間の真空乾燥を行って、アルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成した。その後、プレス処理を行って、正極合剤層の厚みおよび密度を調節し、アルミニウム箔の露出部にニッケル製のリード体を溶接して、長さ３７５ｍｍ、幅４３ｍｍの帯状の正極を作製した。得られた正極における正極合剤層は、片面あたりの厚みが５５μｍであった。

[0119] ＜負極の作製＞

負極活物質である数平均粒子径が１０μｍの天然黒鉛９７．５質量部と、結着剤であるスチレンブタジエンゴム１．５質量部と、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース１質量部とに、水を加えて混合し、負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを厚みが８μｍの銅箔の両面に塗布した後、１２０℃で１２時間の真空乾燥を行って、銅箔の両面に負極合剤層を形成した。その後、プレス処理を行って、負極合剤層の厚みおよび密度を調節し、銅箔の露出部にニッケル製のリード体を溶接して、長さ３８０ｍｍ、幅４４ｍｍの帯状の負極を作製した。得られた負極における負極合剤層は、片面あたりの厚みが６５μｍであった。

[0120] ＜非水電解質の調製＞

ＥＣとＭＥＣとＤＥＣとの体積比２：３：１の混合溶媒に、$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解させて、非水電解質を調製した。

[0121] ＜電池の組み立て＞

前記帯状の正極を、厚みが１６μｍの微孔性ポリエチレンセパレータ（空孔率：４１％）を介して前記帯状の負極に重ね、渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状巻回構造の電極巻回体とし、この電極巻回体をポリプロピレン製の絶縁テープで固定した。次に、外寸が厚さ４．０ｍｍ、幅３４ｍｍ、高さ５０ｍｍのアルミニウム合金製の角形の電池ケースに前記電極巻回体を挿入し、リード体の溶接を行うとともに、アルミニウム合金製の蓋板を電池ケースの開口端部に溶接した。その後、蓋板に設けた注入口から前記非水電解質を注入し、１時間静置した後注入口を封止して、図１Ａ、Ｂに示す構造で、図２に示す外観の非水二次電池を得た。前記非水二次電池の設計電気容量は、１０００ｍＡｈとした。

[0122] ここで図１Ａ、Ｂおよび図２に示す電池について説明すると、図１Ａは平面図、図１Ｂはその断面図であって、図１Ｂに示すように、正極１と負極２はセパレータ３を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状の電極巻回体６として、角筒形の電池ケース４に非水電解質と共に収容されている。ただし、図１Ｂでは、煩雑化を避けるため、正極１や負極２

の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や非水電解質などは図示していない。

[0123] 電池ケース４はアルミニウム合金製で電池の外装体を構成するものであり、この電池ケース４は正極端子を兼ねている。そして、電池ケース４の底部にはポリエチレンシートからなる絶縁体５が配置され、正極１、負極２およびセパレータ３からなる扁平状の電極巻回体６からは、正極１および負極２のそれぞれ一端に接続された正極リード体７と負極リード体８が引き出されている。また、電池ケース４の開口部を封口するアルミニウム合金製の封口用の蓋板９にはポリプロピレン製の絶縁パッキング１０を介してステンレス鋼製の端子１１が取り付けられ、この端子１１には絶縁体１２を介してステンレス鋼製のリード板１３が取り付けられている。

[0124] そして、この蓋板９は電池ケース４の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、電池ケース４の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。また、図１Ａ、Ｂの電池では、蓋板９に非水電解質注入口１４が設けられており、この非水電解質注入口１４には、封止部材が挿入された状態で、例えばレーザー溶接などにより溶接封止されて、電池の密閉性が確保されている。従って、図１Ａ、Ｂおよび図２の電池では、実際には、非水電解質注入口１４は、非水電解質注入口と封止部材であるが、説明を容易にするために、非水電解質注入口１４として示している。更に、蓋板９には、電池の温度が上昇した際に内部のガスを外部に排出する機構として、開裂ベント１５が設けられている。

[0125] この実施例１の電池では、正極リード体７を蓋板９に直接溶接することによって電池ケース４と蓋板９とが正極端子として機能し、負極リード体８をリード板１３に溶接し、そのリード板１３を介して負極リード体８と端子１１とを導通させることによって端子１１が負極端子として機能するようになっている。

[0126] 図２は図１Ａに示す電池の外観を模式的に示す斜視図であり、この図２は前記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであ

る。この図２では電池を概略的に示しており、電池の構成部材のうち特定のものしか図示していない。また、図１Ｂにおいても、電極体の内周側の部分は断面にしていない。

[0127] （実施例２）

共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を調節して、ＮｉとＣｏとＭｎとを６：３：１のモル比で含有する水酸化物を合成し、これを用いた以外は、実施例１と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造した。さらに、この電極用活物質を用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0128] （実施例３）

共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を調節して、ＮｉとＣｏとＭｎとを６：１：３のモル比で含有する水酸化物を合成し、これを用いた以外は、実施例１と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造した。さらに、この電極用活物質を用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0129] （実施例４）

共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を調節して、ＮｉとＣｏとＭｎとを５．５：１．５：３のモル比で含有する水酸化物を合成し、これを用いた以外は、実施例１と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造した。さらに、この電極用活物質を用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0130] （実施例５）

共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を調節して、ＮｉとＣｏとＭｎとを５．５：２：２．５のモル比で含有する水酸化物を合成し、これを用いた以外は、実施例１と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造した。さらに、この電極用活物質を用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0131] （実施例６）

共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を調節して、ＮｉとＣｏとＭｎとを５：２：３のモル比で含有する水酸化物を合成し、これを用いた以外は、実施例１と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造した。さらに、この電極用活物質を用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0132] （実施例７）

共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を調節して、ＮｉとＣｏとＭｎとを５：３：２のモル比で含有する水酸化物を合成し、これを用いた以外は、実施例１と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造した。さらに、この電極用活物質を用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0133] （比較例１）

焼成後の水洗および熱処理を省略した以外は、実施例１と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造し、この電極用活物質を用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0134] （比較例２）

焼成後の水洗および熱処理を省略した以外は、実施例２と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造し、この電極用活物質を用いた以外は、実施例２と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0135] （比較例３）

水洗後の熱処理を窒素中、すなわち酸素を含有しない雰囲気中で行った以外は、実施例１と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造し、この電極用活物質を用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0136] （比較例４）

水洗後の熱処理の温度を５００℃にした以外は、実施例２と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造し、この電極用活物質を用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0137] （比較例５）

水洗後の熱処理の温度を１１００℃にした以外は、実施例１と同様にして電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）を製造し、この電極用活物質を用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0138] （比較例６）

市販の$Li_{1.02}Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$を活物質に用いた以外は、実施例１と同様にして正極および非水二次電池を作製した。

[0139] 実施例２～７および比較例１～６の電極用活物質について実施例１と同様にして組成、およびＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎの粉体全体の平均価数、粉体表面の価数を測定した。表１に、実施例１～７および比較例１～６で製造した電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）の組成を、表２に、実施例１～７および比較例１～６で製造した電極用活物質（リチウム含有複合酸化物）におけるＮｉ、Ｃｏ、およびＭｎの粉体全体の平均価数、および粉体表面の価数を示す。

[0140] [表1]

	リチウム含有複合酸化物の組成				
	組成式	x	a	b	c
実施例１	$Li_{1.02}Ni_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}O_2$	０．０２	６０	２０	２０
実施例２	$Li_{1.02}Ni_{0.60}Co_{0.30}Mn_{0.10}O_2$	０．０２	６０	３０	１０
実施例３	$Li_{1.02}Ni_{0.60}Co_{0.10}Mn_{0.30}O_2$	０．０２	６０	１０	３０
実施例４	$Li_{1.02}Ni_{0.55}Co_{0.15}Mn_{0.30}O_2$	０．０２	５５	１５	３０
実施例５	$Li_{1.02}Ni_{0.55}Co_{0.20}Mn_{0.25}O_2$	０．０２	５５	２０	２５
実施例６	$Li_{1.02}Ni_{0.50}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$	０．０２	５０	２０	３０
実施例７	$Li_{1.02}Ni_{0.50}Co_{0.30}Mn_{0.20}O_2$	０．０２	５０	３０	２０
比較例１	$Li_{1.02}Ni_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}O_2$	０．０２	６０	２０	２０
比較例２	$Li_{1.02}Ni_{0.60}Co_{0.30}Mn_{0.10}O_2$	０．０２	６０	３０	１０
比較例３	$Li_{0.92}Ni_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}O_{1.8}$	－０．０８	６０	２０	２０
比較例４	$Li_{1.02}Ni_{0.60}Co_{0.30}Mn_{0.10}O_2$	０．０２	６０	３０	１０
比較例５	$Li_{0.88}Ni_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}O_2$	－０．１２	６０	２０	２０
比較例６	$Li_{1.02}Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	０．０２	８０	１５	－

[0141] 表１におけるリチウム含有複合酸化物の組成の「ｘ」は、前記一般組成式（１）および（２）における「ｘ」である。また、「ａ」、「ｂ」および「ｃ」は、元素群Ｍの全量を１００ｍｏｌ％としたときの、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎの割合（ｍｏｌ％）を意味しており、表１では単位を省略している。

[0142] [表2]

	Ｎｉの価数		Ｃｏの価数		Ｍｎの価数	
	平均価数	粉体表面の価数	平均価数	粉体表面の価数	平均価数	粉体表面の価数
実施例１	２．７２	２．５７	２．７９	２．６５	４．０７	４．０５
実施例２	２．７３	２．５９	２．７４	２．６０	４．０７	４．０５
実施例３	２．５３	２．４０	２．７８	２．５５	４．０７	４．０５
実施例４	２．４８	２．３８	２．７８	２．５５	４．０７	４．０５
実施例５	２．６４	２．５１	２．８８	２．６５	４．０７	４．０５
実施例６	２．４０	２．１６	２．７６	２．５５	４．０７	４．０５
実施例７	２．６２	２．５６	２．８０	２．６５	４．０７	４．０５
比較例１	２．７２	２．５９	２．７９	３．１２	４．０７	４．０５
比較例２	２．７３	２．６１	２．７４	３．０８	４．０７	４．０５
比較例３	２．５２	２．５５	２．６１	２．６４	３．７２	３．７４
比較例４	２．７２	２．７０	２．７９	２．９１	４．０７	４．０５
比較例５	２．６１	２．６０	２．７０	２．７２	４．０７	４．０５
比較例６	３．００	２．９０	３．０５	３．０１	－	－

[0143] また、実施例１～７および比較例１～６の非水二次電池について、以下の各評価を行った。それらの結果を表３に示す。

[0144] ＜容量測定＞

実施例１～７および比較例１～６の各電池を、６０℃で７時間保存した後、２０℃で、２００ｍＡの電流値で５時間充電し、２００ｍＡの電流値で電池電圧が３Ｖに低下するまで放電する充放電サイクルを、放電容量が一定になるまで繰り返した。次いで、定電流－定電圧充電（定電流：５００ｍＡ、定電圧：４．２Ｖ、総充電時間：３時間）を行い、１時間休止後に２００ｍＡの電流値で電池電圧が３Ｖとなるまで放電して標準容量を求めた。標準容量は各電池とも１００個の電池について測定し、その平均値を各実施例、比較例の標準容量とした。

[0145] ＜充放電サイクル特性＞

実施例１～７および比較例１～６の各電池を標準容量測定時と同じ条件で定電流－定電圧充電した後、１分休止後に２００ｍＡの電流値で電池電圧が３Ｖになるまで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が初度の放電容量の７０％に低下するまでのサイクル数を求めて、各電池の充放電サイクル特性を評価した。充放電サイクル特性における前記のサイクル数は、各電

池とも１０個の電池について測定し、その平均値を各実施例、比較例のサイクル数とした。

[0146] ＜貯蔵特性＞

実施例１～７および比較例１～６の各電池について、定電流－定電圧充電（定電流：４００ｍＡ、定電圧：４．２５Ｖ、総充電時間：３時間）を行った後、恒温槽に入れて８０℃で５日間放置し、その後の電池の厚みを測定した。このようにして得られた各電池の貯蔵後の厚みと、貯蔵前の厚み（４．０ｍｍ）との差から求められる貯蔵時の電池の膨れにより、貯蔵特性を評価した。

[0147] ＜安全性の評価＞

実施例１～７および比較例１～６の各電池を、定電流－定電圧充電（定電流：１０００ｍＡ、定電圧：４．２５Ｖ、総充電時間：３時間）を行った後に恒温槽に入れ、２時間休止後、３０℃から１７０℃まで、毎分５℃の割合で昇温し、引き続き１７０℃で３時間放置して、電池の表面温度を測定した。このときの最高到達温度が１８０℃以下であった電池をＡ、１８０℃を超えた電池をＢ、と評価した。

[0148] [表3]

	標準容量（ｍＡｈ）	サイクル数（回）	貯蔵時の電池膨れ（ｍｍ）	安全性
実施例１	９８７	５４０	０．７０	Ａ
実施例２	９８０	５５０	０．７２	Ａ
実施例３	９５５	５２０	０．８０	Ａ
実施例４	９３４	６００	０．６５	Ａ
実施例５	９４０	５８０	０．５４	Ａ
実施例６	９００	６４０	０．４５	Ａ
実施例７	９２０	６２０	０．４０	Ａ
比較例１	９７８	４２６	１．２４	Ａ
比較例２	９７４	４４３	１．２６	Ａ
比較例３	４４８	１２５	１．６０	Ａ
比較例４	９６８	４６７	１．０７	Ａ
比較例５	６３６	３２１	１．１６	Ａ
比較例６	９７１	４７３	１．１２	Ｂ

[0149] 粉体全体のＮｉ、ＣｏおよびＭｎの平均価数が適正であり、かつ粉体表面

のＮｉの価数およびＣｏの価数が、それぞれＮｉの平均価数およびＣｏの平均価数よりも小さいリチウム含有複合酸化物を活物質に用いた正極を有する実施例１～７の非水二次電池は、標準容量が大きく、安全性が優れており、また、充放電サイクル特性および貯蔵特性も良好である。

[0150] これに対し、粉体表面のＣｏの価数が、粉体全体の平均価数に比べて高いリチウム含有複合酸化物を活物質とする正極を備えた比較例１、２、４、５の非水二次電池は、充放電サイクル特性および貯蔵特性が劣っており、更に比較例５の非水二次電池は標準容量も小さい。また、粉体表面のＮｉおよびＣｏの価数が、粉体全体の平均価数に比べて高いリチウム含有複合酸化物を活物質に用いた正極を有する比較例３の非水二次電池は、標準容量が小さく、充放電サイクル特性および貯蔵特性が劣っている。更に、Ｍｎを含有しない市販の$Li_{1.02}Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$を活物質に用いた正極を有する比較例６の非水二次電池は、充放電サイクル特性、貯蔵特性、および安全性が劣っている。

[0151] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、これらに限定はされない。本発明の範囲は、上述の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明によれば、高容量で、高温環境下においても安全性が良好で、かつ充放電サイクル特性および貯蔵特性に優れた非水二次電池を提供することができる。本発明の非水二次電池は、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどのポータブル電子機器などの各種電子機器の電源用途を始めとして、安全性が重視される電動工具、自動車、自転車、電力貯蔵用などの用途にも適用することができる。

符号の説明

[0153] １ 正極

２　負極

３　セパレータ

請求の範囲

[請求項1] 一般組成式$Li_{1+x}MO_2$で表されるリチウム含有複合酸化物の粒子よりなる電極用活物質であって、

前記一般組成式において、ｘは、－０．１５≦ｘ≦０．１５の範囲内にあり、かつ、Ｍは、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含む３種以上の元素群を表し、

Ｍを構成する元素全体に対するＮｉ、ＣｏおよびＭｎの割合を、それぞれｍｏｌ％単位でａ、ｂおよびｃとしたときに、４５≦ａ≦９０、５≦ｂ≦３０、５≦ｃ≦３０および１０≦ｂ＋ｃ≦５５であり、

前記粒子全体のＮｉの平均価数Ａが２．２～３．２価であり、前記粒子表面のＮｉの価数ＢがＢ＜Ａの関係を有し、

前記粒子全体のＣｏの平均価数Ｃが２．５～３．２価であり、前記粒子表面のＣｏの価数ＤがＤ＜Ｃの関係を有し、

前記粒子全体のＭｎの平均価数が３．５～４．２価であることを特徴とする電極用活物質。

[請求項2] 前記粒子全体のＮｉの平均価数Ａが２．２～２．９価であり、前記粒子表面のＮｉの価数ＢがＢ＜Ａの関係を有する請求項１に記載の電極用活物質。

[請求項3] Ｃｏの割合ｂとＭｎの割合ｃとが、ｂ＞ｃの関係を有する請求項１に記載の電極用活物質。

[請求項4] Ｃｏの割合ｂとＭｎの割合ｃとが、ｂ≦ｃの関係を有する請求項１に記載の電極用活物質。

[請求項5] 前記リチウム含有複合酸化物が、一般組成式$Li_{1+x}Ni_{1-d-e}Co_dMn_eO_2$で表され、－０．１５≦ｘ≦０．１５、０．０５≦ｄ≦０．３、０．０５≦ｅ≦０．３および０．１≦ｄ＋ｅ≦０．５５である請求項１に記載の電極用活物質。

[請求項6] 前記リチウム含有複合酸化物は、Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物を水または有機溶媒で洗浄し、更に酸素を１８体積％以上含む雰囲気中

で、６００～１０００℃の温度で熱処理して形成されたものである請求項１に記載の電極用活物質。

[請求項7] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子の真密度が、４．５５～４．９５ｇ／ｃｍ^{3}である請求項１に記載の電極用活物質。

[請求項8] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子のタップ密度が、２．４～３．８ｇ／ｃｍ^{3}である請求項１に記載の電極用活物質。

[請求項9] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、その全一次粒子中における粒子径が１μｍ以下の一次粒子の割合が、３０体積%以下である請求項１に記載の電極用活物質。

[請求項10] 前記リチウム含有複合酸化物のＢＥＴ比表面積が、０．１～０．３ｍ^2／ｇである請求項１に記載の電極用活物質。

[請求項11] 前記リチウム含有複合酸化物の粒子の形状が、球状または略球状である請求項１に記載の電極用活物質。

[請求項12] 請求項１に記載の電極用活物質を含む電極合剤層を備えたことを特徴とする非水二次電池用電極。

[請求項13] 前記電極合剤層の密度が、３．２～３．８ｇ／ｃｍ^{3}である請求項１２に記載の非水二次電池用電極。

[請求項14] 正極と負極と非水電解質とを含む非水二次電池であって、

前記正極が、請求項１に記載の電極用活物質を含む電極合剤層を備えたことを特徴とする非水二次電池。

[請求項15] 一般組成式$Li_{1+x}MO_2$で表されるリチウム含有複合酸化物の粒子よりなる電極用活物質の製造方法であって、

前記一般組成式において、ｘは、－０．１５≦ｘ≦０．１５の範囲内にあり、かつ、Ｍは、少なくともＮｉ、ＣｏおよびＭｎを含む３種以上の元素群を表し、Ｍを構成する元素全体に対するＮｉ、ＣｏおよびＭｎの割合を、それぞれｍｏｌ%単位でａ、ｂおよびｃとしたときに、４５≦ａ≦９０、５≦ｂ≦３０、５≦ｃ≦３０および１０≦ｂ＋ｃ≦５５であり、前記粒子全体のＮｉの平均価数Ａが２．２～３．２

価であり、前記粒子表面のＮｉの価数ＢがＢ＜Ａの関係を有し、前記粒子全体のＣｏの平均価数Ｃが２．５～３．２価であり、前記粒子表面のＣｏの価数ＤがＤ＜Ｃの関係を有し、前記粒子全体のＭｎの平均価数が３．５～４．２価であり、

Ｌｉと元素群Ｍとの複合酸化物を水または有機溶媒で洗浄する工程と、

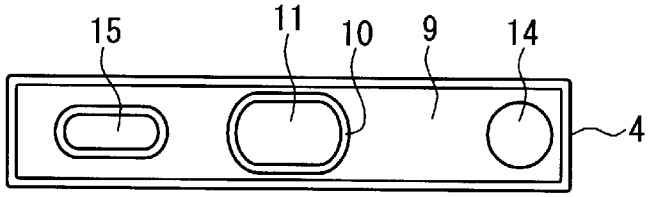
洗浄後の前記複合酸化物を、酸素を１８体積%以上含む雰囲気中で、６００～１０００℃の温度で熱処理する工程とを含むことを特徴とする電極用活物質の製造方法。

[請求項16] 前記粒子全体のＮｉの平均価数Ａが２．２～２．９価であり、前記粒子表面のＮｉの価数ＢがＢ＜Ａの関係を有する請求項１５に記載の電極用活物質の製造方法。

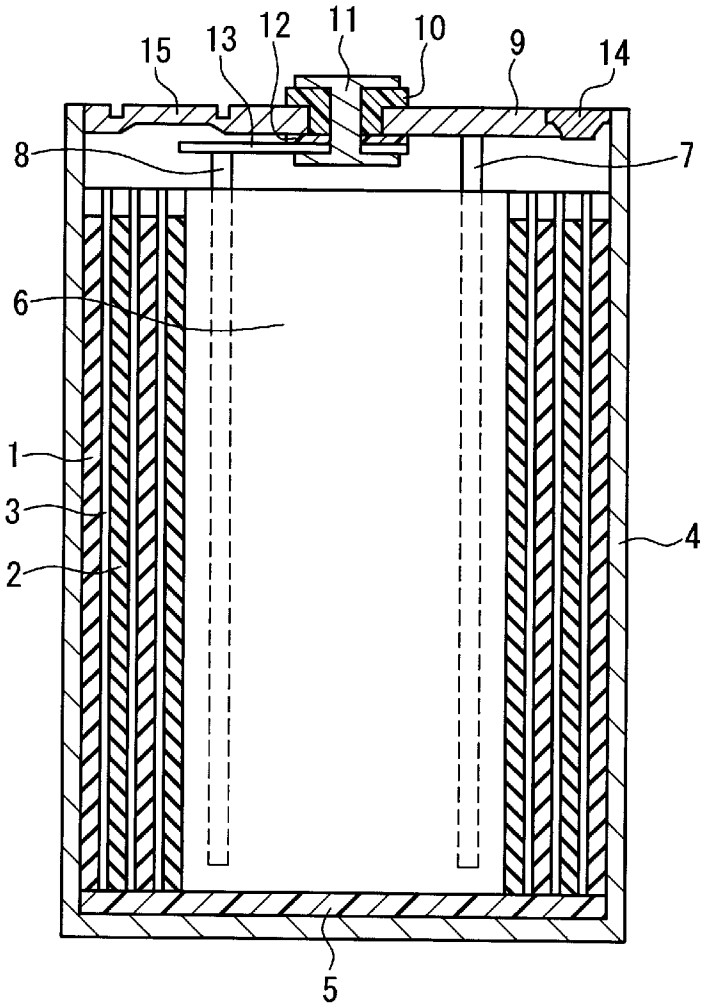
[請求項17] 前記熱処理する工程における熱処理時間が、１～２４時間である請求項１５に記載の電極用活物質の製造方法。

[図1]

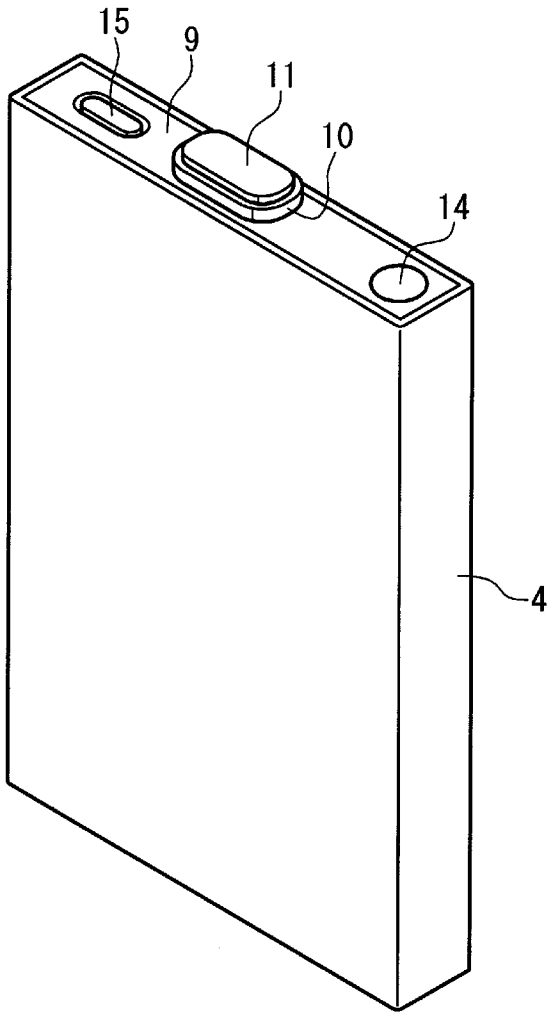
A



B



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/053969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/525(2010.01)i, *H01M4/131*(2010.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/525, H01M4/131, H01M4/505

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
P,A	JP 2010-015959 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2002-151076 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 24 May 2002 (24.05.2002), entire text & US 2002/0086210 A1 & EP 1207575 A2	1-17
A	JP 2007-273108 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text & US 2007/0231691 A1	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 June, 2010 (04.06.10)	15 June, 2010 (15.06.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/053969

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-231963 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 September 1997 (05.09.1997), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2006-202647 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), entire text (Family: none)	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５３９６９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/525(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/525, H01M4/131, H01M4/505

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
ＰＡ	JP 2010-015959 A (住友金属鉱山株式会社) 2010.01.21, 全文（ファミリーなし）	１－１７
Ａ	JP 2002-151076 A (日本電池株式会社) 2002.05.24, 全文 & US 2002/0086210 A1 & EP 1207575 A2	１－１７
Ａ	JP 2007-273108 A (住友金属鉱山株式会社) 2007.10.18, 全文 & US 2007/0231691 A1	１－１７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０４．０６．２０１０	国際調査報告の発送日 １５．０６．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４４９１ 小森　利永子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 09-231963 A（富士写真フイルム株式会社）1997.09.05, 全文（ファミリーなし）	１－１７
Ａ	JP 2006-202647 A（日立マクセル株式会社）2006.08.03, 全文（ファミリーなし）	１－１７