

(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 4/505 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP201 1/065 138

(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 2010-152780 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2-1-3-1-2-302 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番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.

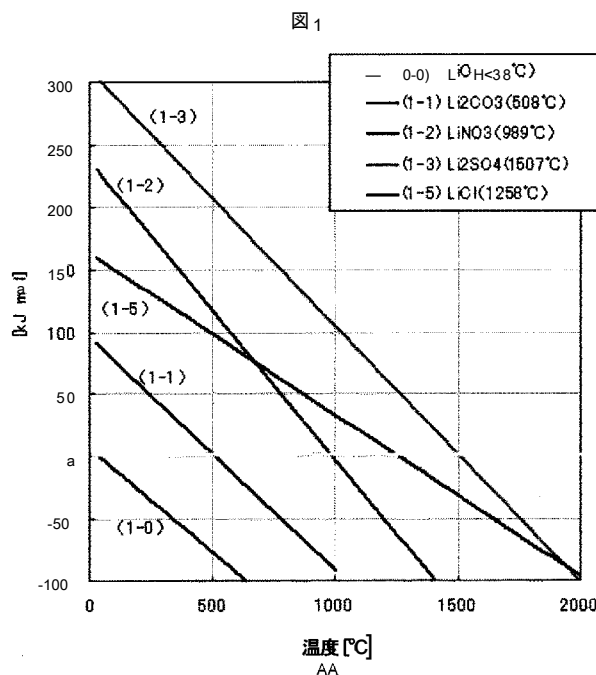
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[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

(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 salt containing a compound different from the flux, and a transition-metal compound, and satisfies the following condition: the temperature (T_{mp}) at which the raw-material mixture starts to melt is higher than the lower limit (T_{eq}) of temperatures at which the alkali-metal/transition-metal complex oxide is produced with higher priority than an oxide consisting only of oxygen and the transition-metal element in the transition metal compound when the mixture is fired.(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塩と、遷移金属化合物とを含み、次を満たすアルカリ金属-遷移金属複合酸化物用原料混合物: 該混合物の焼成時に該遷移金属化合物の遷移金属元素および酸素のみからなる酸化物より前記アルカリ金属-遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限 (T_{eq}) に比較して、原料混合物の溶融開始時の温度 (T_{mp}) が高い。

AA... TEMPERATURE [°C]



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(B, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
N_E, S_E, TD, TC).

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第 21 条⁽³⁾)

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。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、アルカリ金属原料としての水酸化リチウム－水和物または炭酸リチウムと、遷移金属化合物としてのニッケル－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）。

しかしながら、前記方法において、アルカリ金属原料として水酸化リチウム－水和物を用いる場合、水酸化リチウム－水和物における大気との接触部分が、大気中の二酸化炭素や水分と反応することにより前記部分の反応性が低下してしまう。これにより、水酸化リチウム－水和物の反応性が部分的にばらつく問題点が生じ、工業的な取り扱いが容易ではない。

一方、前記方法において、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

れるリチウム二次電池の放電容量は、水酸化リチウム－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

5 特許文献

特許文献 1 :特開 2 0 1 0 — 2 1 1 3 4 号公報

発明の概要

本発明者は、アルカリ金属－遷移金属複合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る場合に得られるリチウム二次電池の放電容量が、水酸化リチウム－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原料混合物を焼成することにより得られるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物は、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からなる酸化物を含有することがわかった。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－遷移金属複合酸化物に含有されることが好ましくない不純物である。

20 本発明の目的は、無機塩を含む融剤と、アルカリ金属塩と、遷移金属化合物とを含むアルカリ金属－遷移金属複合酸化物用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。

課題を解決するための手段

25 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塩と、遷移金属化合物とを含み、次を満たすアルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物 :

該混合物の焼成時に、該遷移金属化合物の遷移金属元素および酸素のみからなる酸化物より前記アルカリ金属－遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限 (T_{eq}) に比較して、原料混合物の溶融開始時の温度 (T_{mp}) が高い。

< 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 (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) 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。

10 < 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。

15 < 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 (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) からなる群より選ばれる1種以上の塩である< 1 > ~< 3 > のいずれかの原料混合物。

< 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種以上の元素である< 1 > ~< 4 > のいずれかの原料混合物。

20 < 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種以上の元素である< 1 > ~< 5 > のいずれかの原料混合物。

< 7 > 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。

25 < 8 > < 1 > ~< 7 > のいずれかの原料混合物を、該原料混合物の溶融開始時の温度 (T_{mp}) よりも高い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。

< 9 > < 8 > の方法で製造されるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物。

< 10 > 結晶構造が層状構造である< 9 > のアルカリ金属－遷移金属複合酸化物。

< 11 > < 9 > または< 10 > 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。

5 < 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。

< 14 > さらにセパレータを有する< 13 > の非水電解質二次電池。

< 15 > セパレータが、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である< 14 > の非水電解質二次電池。

10

図面の簡単な説明

図1は、リチウムを含むアルカリ金属塩におけるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物と、遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物の平衡に関する標準自由エネルギー変化 $\Delta_r G_T^\circ$ の温度依存性を示す。

15 図2は、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－遷移金属複合酸化物と、遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物の平衡に関する標準自由エネルギー変化 $\Delta_r G_T^\circ$ の温度依存性を示す。

発明を実施するための形態

20 < 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塩と、遷移金属化合物とを含み、次の要件を満たす：

25 該混合物の焼成時に、該遷移金属化合物の遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物より前記アルカリ金属－遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限 (T_{eq}) に比較して、原料混合物の溶融開始時の温度 (T_{mp}) が高い。

< 無機塩を含む融剤 >

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の例としては、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、
 5 ニオブ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種以上の化合物を表す）を挙げるができる。

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

10 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熔融開始時の温度は下がる。

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

15 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。

20 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℃）、
 25 MgCO_3 （990℃）、 CaCO_3 （825℃）、 SrCO_3 （1497℃）、 BaCO_3 （1380℃）である。

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℃)、 $\text{Ca(NO}_3)_2$ (561℃)、 $\text{Sr(NO}_3)_2$ (645℃)、 $\text{Ba(NO}_3)_2$ (596℃) である。

- 5 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。
- 10

- 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。
- 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。
- 25

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

Li_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℃)、

5 CaMoO_4 (1520℃)、 SrMoO_4 (1040℃)、 BaMoO_4 (1460℃) 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 、 $\text{Mg}(\text{NbO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NbO}_3)_2$ お

10 よび $\text{Ba}(\text{NbO}_3)_2$ を挙げることができる。これらの融点は、 LiNbO_3 (1255℃)、 NaNbO_3 (1250℃)、 KNbO_3 (1050℃) である。

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。

20 本発明において、原料混合物中の無機塩を含む融剤の割合は、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。

< アルカリ金属塩 >

25 本発明において、前記融剤とは異なる化合物を含むアルカリ金属塩としては、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（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塩は水和物でもよい。これらのアルカリ金属塩は2種以上を併用してもよい。

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。

5 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。

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。

10 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。

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。

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種以上の元素であることが好ましい。

<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。

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。

25 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。より好ましくは遷移金属化合物を構成する遷移金属元素は Fe と、 Ni または Mn とを有する。

好ましくは、遷移金属化合物は、Feを構成元素とする。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。

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。

10 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。

15 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(CH₃COO)₂を挙げることができる。

20 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。

25 < 遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限 (T_{eq}) >

遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限 (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からなる酸化物よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限 (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。

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からなる酸化物を Fe_2O_3 とし、アルカリ金属－遷移金属複合

5 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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物である $LiFeO_2$ が優先して生成する温度の下限 (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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物である $LiFeO_2$

10 $LiFeO_2$ が優先して生成する温度の下限 (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。



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)

15 に関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 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。

20 平衡 (1-1) の標準自由エネルギー変化 $\Delta_r G_T^\circ$ の計算には次の表 1 中の値を用いた。

表 1 : 平衡 (1-1) 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

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{25}^\circ &= 2 \Delta_f H_{25}^\circ (\text{LiFeO}_2) + \Delta_f H_{25}^\circ (\text{CO}_2) \\ &\quad - \Delta_f H_{25}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) - \Delta_f H_{25}^\circ (\text{Li}_2\text{CO}_3) \\ 5 \quad &= 2 \times (-750) - (-394) - (-824) - (-1216) \\ &= 146 \text{ [kJ/mol]} \quad \dots \text{式 (1)} \end{aligned}$$

各化合物の標準エントロピー S_{25}° から、平衡 (1-1) の標準エントロピー変化 $\Delta_r S_{25}^\circ$ は式 (2) のように計算される。

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{25}^\circ &= 2 S_{25}^\circ (\text{LiFeO}_2) + S_{25}^\circ (\text{CO}_2) \\ 10 \quad &\quad - S_{25}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) - S_{25}^\circ (\text{Li}_2\text{CO}_3) \\ &= 2 \times 75 + 214 - 87 - 90 \\ &= 187 \text{ [J/}^\circ\text{C} \cdot \text{mol]} \quad \dots \text{式 (2)} \end{aligned}$$

平衡 (1-1) の標準エンタルピー変化 $\Delta_r H_{25}^\circ$ と標準エントロピー変化 $\Delta_r S_{25}^\circ$ から、平衡 (1-1) の標準自由エネルギー変化 $\Delta_r G_T^\circ$ を

15 求める。

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ, \Delta_r H_{25}^\circ \text{ および } \Delta_r S_{25}^\circ \text{ の間には式 (3) の関係がある。} \\ \Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{25}^\circ - (T + 273) \times \Delta_r S_{25}^\circ / 1000 \quad \dots \text{式 (3)} \end{aligned}$$

ここで、 $\Delta_r G_T^\circ$ [kJ/mol] は、 T [°C] における平衡の標準自由エネルギーの変化であり、 $\Delta_r H_{25}^\circ$ [kJ/mol] は、25 [°C] における平衡の標準エンタルピーの変化であり、 $\Delta_r S_{25}^\circ$ [J/°C·mol] は、25 [°C] における平衡の標準エントロピーの変化である。

20

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

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

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

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

上記の計算より、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物である LiFeO_2 が遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物である Fe_2O_3 よりも優先して生成する温度の下限 T_{eq} は $508\text{ }[^\circ\text{C}]$ である。

- 5 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からなる酸化物よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限について、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からなる酸化物としての Fe_2O_3 と、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物としての 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。

$\Delta_r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より T_{eq} を求めることができ、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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する温度の下限 T_{eq} は $508\text{ }[^\circ\text{C}]$ である。

- 15 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からなる酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属－遷移金属複合酸化物として 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。

- 20 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{LiNO}_3 = 2\text{LiFeO}_2 + \text{N}_2\text{O}_5 \quad \cdots \text{平衡 (1－2)}$

$\Delta_r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より T_{eq} を求めることができ、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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する温度の下限 T_{eq} は $989\text{ }[^\circ\text{C}]$ である。

- 25 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からなる酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属－遷移金属複合酸化物として LiFeO_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 T_{eq} を求めることができ、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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属-遷移金属複合酸化物である

5 LiFeO_2 が優先して生成する温度の下限 T_{eq} は 1507 $[\text{^\circ C}]$ である。

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からなる酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属-遷移金属複合酸化物として 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 T_{eq} を求めることができ、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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属-遷移金属複合酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する温度の下限 T_{eq} は 1258 $[\text{^\circ C}]$ である。

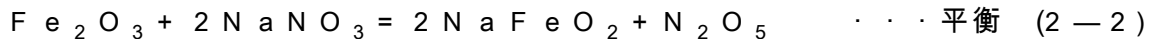
アルカリ金属塩として Na_2CO_3 を使用する場合には、遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属-遷移金属複合酸化物として LiFeO_2 との平衡は、平衡 (2-1) で表される。平衡 (2-1) の上記の例に従って計算した標準自由エネルギー変化 $\Delta_r G_T^\circ$ の温度依存性を図 2 に示す。



$\Delta_r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より T_{eq} を求めることができ、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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属-遷移金属複合酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する温度の下限 T_{eq} は 709 $[\text{^\circ C}]$ である。

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からなる酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属-遷移金属複合酸化物として 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。

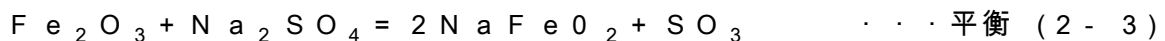


$\Delta_r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より T_{eq} を求めることができ、アルカリ金属塩

- 5 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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属-遷移金属複合酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する温度の下限 T_{eq} は $1497 [^\circ\text{C}]$ である。

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からなる酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属-遷移金属複合酸

- 10 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 T_{eq} を求めることができ、アルカリ金属塩

- 15 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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属-遷移金属複合酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する温度の下限 T_{eq} は $1979 [^\circ\text{C}]$ である。

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からなる酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属-遷移金属複合酸

- 20 化物として LiFeO_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。

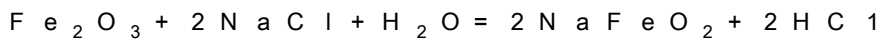


$\cdots$ 平衡 (2-4)

- 25 $\Delta_r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より T_{eq} を求めることができ、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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属-遷移金属複合酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する温度の下限 T_{eq} は $3196 [^\circ\text{C}]$ である。

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からなる酸化物として Fe_2O_3 とアルカリ金属－遷移金属複合酸化物として 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。

5 G_T° の温度依存性を図 2 に示す。



• • • 平衡 (2 _ 5)

$\Delta_r G_T^\circ = 0$ となる温度 T より T_{eq} を求めることができ、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からなる酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する温度の下限 T_{eq} は $2095 [^\circ\text{C}]$ である。

10 酸化物である Fe_2O_3 よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物である LiFeO_2 が優先して生成する温度の下限 T_{eq} は $2095 [^\circ\text{C}]$ である。

<アルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物の溶融開始時の温度 (T_{mp}) >

15 アルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物の溶融開始時の温度 (T_{mp}) は、原料混合物の一部が液相になる最も低い温度を示す。アルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物の溶融開始時の温度 (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た測定により得られる。原料混合物の溶融開始時の温度では、示

20 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。

<アルカリ金属－遷移金属複合酸化物の製造方法>

本発明において、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物は、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－遷移金属複合酸化物用原料混合物の溶融開始時の温度 (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－遷移金属複合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0.1〜20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。

5 また、融解は、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。

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、
10 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。

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性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、
15 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―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、P6₂、P6₃、P6₄、
20 P6₅、P6₆、P6/m、P6₃/m、P622、P6i22、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、 $P2_1$ 、 $C2$ 、 Pm 、 Pc 、 Cm 、 Cc 、 $P2_1/m$ 、 $P2_1/c$ 、 $C2/m$ 、 $P2/c$ 、 $P2_1/c$ 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帰属する。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線回折図形から
5 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 α 線、CoK α 線、MoK α 線およびWK α 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、
10 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
15 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。
20 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。

25 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。

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。

- 5 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し、内部抵抗
10 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、得られる電池の
15 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。

- 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
20 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、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
25 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。

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

5 して、正極合剤を正極集電体に固着する。

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、ポリビュ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。

10 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。

15 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。

20 <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。

25 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。

< 負極 >

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プかつ脱ドープ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、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プかつ脱ドープ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。

前記負極活物質について以下に例示する。

- 10 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。

- 15 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_χ (ここで、 χ 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。

- 25 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 Co であり、 $0 < x < 3$ である。) などのリチウム含有窒化物

5 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。

10 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、 $\text{Li}-\text{A}$ 、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 、 $\text{Li}-\text{Si}$ 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 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$

15 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

20 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、 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。

25 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 が好ましい。

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 ;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。

5 < 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つてもよい。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、かつ内部抵抗が小さくなるという点で、通常5〜200 μm 程度、好ましくは5〜40 μm 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。
- 15 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、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
- 20 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。
- 25

< 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
5 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
10 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
15 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、パラアラミドとすることがある。）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にもできる。これらの耐熱樹脂を用いることにより、積層フィルム
20 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30
25 0℃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、ビフエニレンにおける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（パラフエニレンテレフタルアミド）、
 5 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（パラフエニレン-4, 4'-ビフエニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフエニレン-2, 6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2-クロロ-パラフエニレンテレフタルアミド）、パラフエニレンテレフタルアミド／2, 6-ジクロロパラフエニレンテレフタルアミド共重合体などのパラ配向型
 10 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'-ジフエニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフエニル）ヘキサフルオロプロパンおよび3, 3', 4, 4'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。
 15

- 該ジアミンの具体例としては、オキシジアニリン、パラフエレンジアミン、ベンゾフエノンジアミン、3, 3'-メチレンジアニリン、3, 3'-ジアミノベンゾフエノン、3, 3'-ジアミノジフエニルスルフォンおよび1, 5-ナフタレンジアミンが挙げられる。
 20

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'-ジフエ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。

- 25 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。

- 5 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。

- 10 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、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、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 / 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、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタタリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、ダ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－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。

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。

5 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。

10 フィラーの形状については、略球状、板状、柱状、針状、ウイスキー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。

15 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 100 cc であることが好ましく、さらに好ましくは、50 ～ 200 秒ノ 100 cc である。また、セパレータの空孔率は、通常 30 ～ 80 体積 η_0 であり、好ましくは 40 ～ 70 体積 η_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 >

20 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ネート塩、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。

25 リチウム塩の例としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ い $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ い $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ い $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{C}_{11}\text{O}_{10}$ 、 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。

- 5 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
- 10 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-
- 15 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の有機溶媒が混合された混合溶媒を用い
- 20 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、D
- 25 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ルキ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、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 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。

15 実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。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。

20 <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 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 (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A1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 3 0 : 3 5 : 3 5 とした混合溶媒を用いた。電解質として LiPF_6 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 モルノ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 / cm^2

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 / cm^2

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

3 サイクル目の放電 (1 C) : 放電電流 1.0 mA / cm^2

20 4 サイクル目の放電 (2 C) : 放電電流 2.0 mA / cm^2

5 サイクル目の放電 (5 C) : 放電電流 5.0 mA / cm^2

< 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

25 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 $\text{Cu K}\alpha$ 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 I 12300 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－遷移金属複合酸化物の比表面積とした。

5 4. 示差熱重量同時測定装置による原料混合物の熔融開始時の温度の測定

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熔融開始時の温度の測定には、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/D TA 6000）を使用した。白金パンに原料混合物を 5 mg 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 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熔融開始時の温度を判断した。

実施例 1

< 遷移金属化合物の製造 >

15 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、
20 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。次いで、共沈物スラリーについて、
25 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用原料混合物の調整 >

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A^{M1}を得た。

＜アルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物の熔融開始時の温度＞

- 5 示差熱重量同時測定装置により測定されたA^{M1}の熔融開始時の温度 (T_{m p}) は、577℃であった。A^{M1}の熔融開始時の温度 (T_{m p} = 577.0℃) 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からなる酸化物よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限 (T_{e q} = 508℃) よりも、高い温度であった。

10 <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℃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－遷移金属複合酸化物としてA¹を得た。

＜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＞

- 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B¹および比較例2におけるB²をそれぞれ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

実施例2

25 <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－遷移金属複合酸化物用原料混合物の調整＞

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A^M₂を得た。

5 <アルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物の溶融開始時の温度>

示差熱重量同時測定装置により測定されたA^M₂の溶融開始時の温度 (T_{m p}) は、577℃であった。A^M₂の溶融開始時の温度 (T_{m p} = 577℃) 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からなる酸化物よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限 (T_{e q} = 508℃) よりも、高い温度であった。

10 <焼成によるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物の作製>

<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－遷移金属複合酸化物としてA²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>

<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>

A²の比表面積と、結晶構造と、A²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B¹および比較例2におけるB²をそれぞれ正極活物質としたコイン型電池の値よりも、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。

25 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－遷移金属複合酸化物用原料混合物の調整>

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
 5 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 B^{M1} を得た。

< アルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物の熔融開始時の温度 >

示差熱重量同時測定装置により測定された B^{M1} の熔融開始時の温度 (T_{m p}) は、490℃であった。B^{M1} の熔融開始時の温度 (T_{m p} = 490℃) は、
 10 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からなる酸化物よりもアルカリ金属－遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限 (T_{e q} = 508℃) よりも、低い温度であった。

< 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、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
 15 カリ金属－遷移金属複合酸化物として B¹ を得た。

< 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 >

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 2 に示す。

20

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
 25 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 (I I) 六水和物を 7 重量% となるように、塩化マンガン (I I) 四水和物を 6 重量% となるように、さらに塩化鉄 (I I) 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

ーマンガンー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ーマンガンー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。

5 <アルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物の調整>

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 B^{M2} を得た。

<アルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物の熔融開始時の温度>

示差熱重量同時測定装置により測定された B^{M2} の熔融開始時の温度（ T_{mp} ）は、 470°C であった。 B^{M2} の熔融開始時の温度（ $T_{mp} = 470^{\circ}\text{C}$ ）は、

15 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－遷移金属複合酸化物が遷移金属元素および酸素元素のみからなる酸化物よりも優先して生成する温度の下限（ $T_{eq} = 508^{\circ}\text{C}$ ）よりも、低い温度であった。

<焼成によるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物の作製>

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20 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°C で8時間乾燥して、アルカリ金属－遷移金属複合酸化物として B^2 を得た。

<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

25 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。

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、
5 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)
10 とをフィラーとして計 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 (フィラ
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

15 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 秒ノ 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コーターにより、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
20 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 秒ノ 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
25 たところ、0.03 ~ 0.06 μm 程度の比較的小さな微細孔と 0.1 ~ 1 μm
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 >

(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。

5 (ii) 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、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、
10 重量 W (g) と厚み D (cm) を測定した。サンプル中のそれぞれの層の重量
(W_i (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 (g/cm^3)) 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。

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

表 2

		融剤	Li (モル)	溶融開始温度 (°C)	保持温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	結晶構造	電池特性(放電容量[mAh/g])				
		(モル)					(-)	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	

産業上の利用可能性

本発明に示されるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物を用いて作製されるアルカリ金属－遷移金属複合酸化物では、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からなる酸化物をほとんど含まない。

- 5 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。

請 求 の 範 囲

請求項 1

5 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塩と、遷移金属化合物とを含み、次を満たすアルカリ金属－遷移金属複合酸化物用原料混合物：

該混合物の焼成時に、該遷移金属化合物の遷移金属元素および酸素のみからなる酸化物より前記アルカリ金属－遷移金属複合酸化物が優先して生成する温度の下限 (T_{eq}) に比較して、原料混合物の熔融開始時の温度 (T_{mp}) が高い。

10

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（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）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。

15

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 種以上の塩である請求項 1 または 2 に記載の原料混合物。

20

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（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）からなる群より選ばれる 1 種以上の塩である請求項 1～3 のいずれかに記載の原料混合物。

25

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。

5 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種以上の元素である請求項1〜5のいずれかに記載の原料混合物。

10 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、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。

15 請求項8

請求項1〜7のいずれかに記載の原料混合物を、該原料混合物の溶融開始時の温度(Tmp)よりも高い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。

20 請求項9

請求項8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10

25 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-遷移金属複合酸化物。

請求項11

請求項9または10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。

請求項 1 2

請求項 1 1 に記載の正極活物質を有する正極。

5 請求項 1 3

請求項 1 2 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。

10

請求項 1 5

セパレータが、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である請求項 1 4 に記載の非水電解質二次電池。

図 1

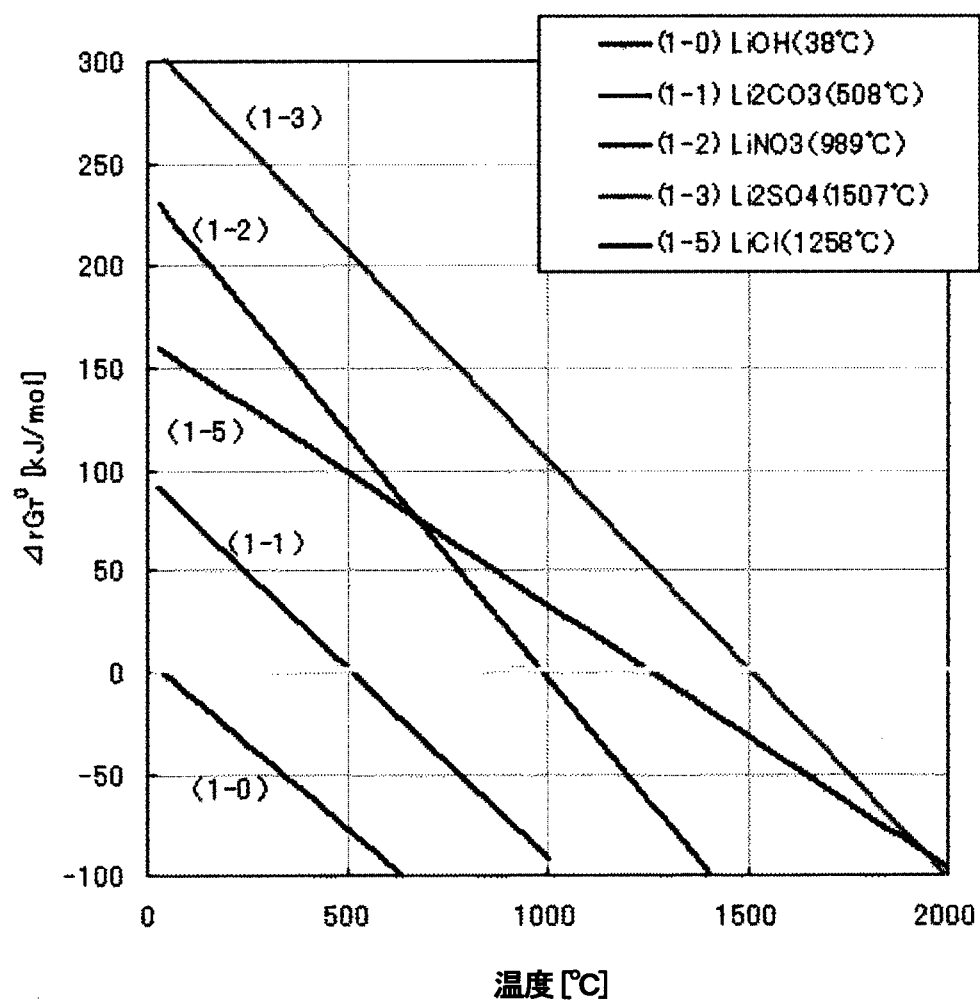
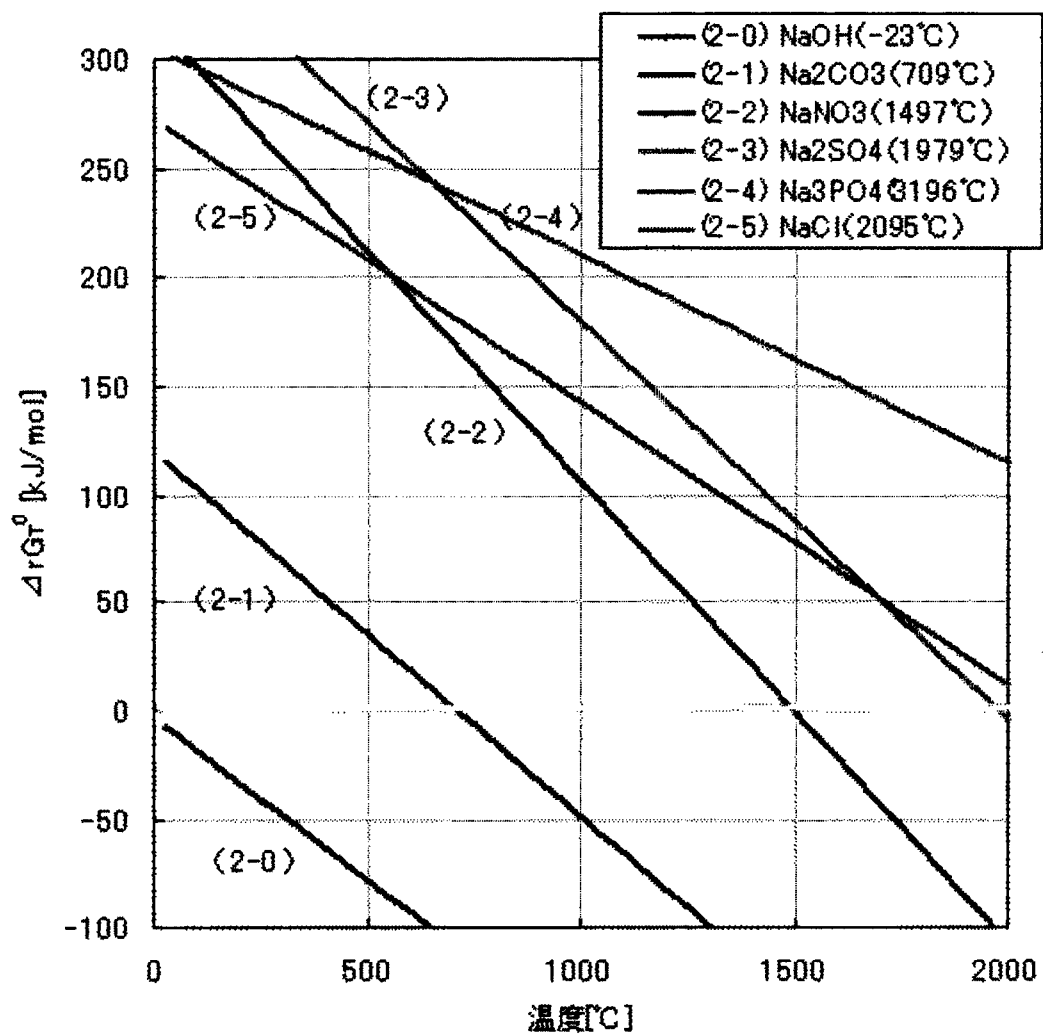


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 0 1 1 / 0 6 5 1 3 8

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01 G53/00 (2006.01)i, H01M2/16 (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, H01M2/16, 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	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)

JST Plus (JDreaml I)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J P 2 0 0 4 - 0 0 6 2 2 9 A (N i c h i a C h e m i c a l I n d u s t r i e s , Ltd .) , 0 8 J a n u a r y 2 0 0 4 (0 8 . 0 1 . 2 0 0 4) , claims ; paragraph s [0 0 7 2] , [0 0 7 8] t o [0 0 8 6] ; example s 1 1 t o 1 6 ; paragraph [0 1 0 9] (F a m i l y : n o n e)	1-15
A	J P 9 - 1 1 0 4 3 1 A (D i r e c t o r G e n e r a l , A g e n c y o f I n d u s t r i a l S c i e n c e a n d T e c h n o l o g y) , 2 8 A p r i l 1 9 9 7 (2 8 . 0 4 . 1 9 9 7) , claims ; example s 1 , 3 (F a m i l y : n o n e)	1-15



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

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

0 6 S e p t e m b e r , 2 0 1 1 (0 6 . 0 9 . 1 1)

Date of mailing of the international search report

1 3 S e p t e m b e r , 2 0 1 1 (1 3 . 0 9 . 1 1)

Name and mailing address of the ISA/

J a p a n e s e P a t e n t O f f i c e

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011/ 065138

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 10-324521 A (Ube Industries, Ltd.), 08 December 1998 (08.12.1998), claims ; paragraphs [0008] to [0013] ; examples 2 to 4 (Family : none)	1-15
A	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	1-15
A	JP 2010-021134 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), claims ; examples & US 2011/0086257 A & EP 2301892 A1 & WO 2009/151128 A1 & KR 10-2011-0016992 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G53/00 (2006. 01) i, H01M2/16 (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 (IPC))

Int.Cl. C01G53/00, H01M2/16, 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 1922-

日本国公開実用新案公報 1971-2

日本国実用新案登録公報 1996-

日本国登録実用新案公報 1994-2

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

JSTPlus (JDream I)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-006229 A (日亜化学工業株式会社) 2004. 01. 08, 【特許請求の範囲】, 【0072】, 【0078】 - 【0086】, 実施例 11 - 16, 【0109】 (ファミリーなし)	1-15
A	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)	1-15

? 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

IT 「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」

IZ 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

06. 09. 2011

国際調査報告の発送日

13. 09. 2011

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)

佐藤 哲

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3947

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 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)	1-15
A	JP 2009-026640 A (日本化学工業株式会社) 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	1-15
A	JP 2010-021134 A (住友化学株式会社) 2010. 01. 28 , 【特許請求の範囲】 , 【 実施例 】 & US 2011/0086257 A & EP 2301892 AI & wo 2009/151128 AI & KR 10-2011-0016992 A	1-15