

(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
2011 年 8 月 18 日(18.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/099145 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052079
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 12 日(12.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山口 裕之 (YAMAGUCHI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠 (ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内 3 丁目 1 7 番 1 3 号 C R D 丸の内 5 階 手島特許事務所名古屋オフィス Aichi (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).

添付公開書類:

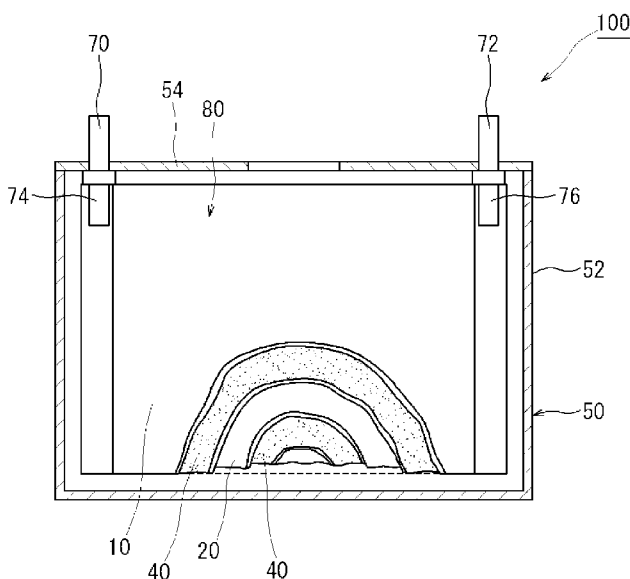
— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質

[図1]

FIG. 1



(57) Abstract: Disclosed is a positive electrode active material for a lithium secondary battery, which is obtained by mixing a nickel-containing lithium manganese complex oxide having a spinel structure and an aluminum- and/or magnesium-containing lithium nickel complex oxide having a lamellar structure. The lithium nickel complex oxide having a lamellar structure is a compound represented by the following general formula: $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{M1}_x\text{M2}_y\text{O}_2$ (wherein M1 represents Al and/or Mg; M2 represents at least one metal element selected from the group consisting of Co, Fe, Cu and Cr; $0.3 \leq x \leq 0.5$; and $0 \leq y \leq 0.2$).

(57) 要約: 本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質は、スピネル構造を有するニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物と、層状構造を有するアルミニウム及び/又はマグネシウム含有リチウムニッケル複合酸化物とを混合してなり、層状構造リチウムニッケル複合酸化物は、一般式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{M1}_x\text{M2}_y\text{O}_2$ (ここで M1 は、Al 及び/又は Mg であり、M2 は、Co, Fe, Cu および Cr からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素である: $0.3 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.2$) で示される化合物である。

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用正極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質に関する。詳しくは、高電位での充放電での容量劣化が抑制されたリチウム二次電池用正極活物質に関する。

背景技術

[0002] 正極と負極との間をリチウムイオンが行き来することによって充電および放電するリチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン電池）は、軽量で高出力が得られることから、車両搭載用電源あるいはパソコンや携帯端末の電源として今後益々の需要増大が見込まれている。これらの用途においては、電池の小型化・軽量化が求められており、電池のエネルギー密度を高めることが重要な技術課題となっている。エネルギー密度を高めるためには、電池の作動電圧を上昇させることが有効な手段である。現在、4 V級のリチウム二次電池を構成できる正極活物質として、層状構造リチウムコバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）、層状構造リチウムニッケル複合酸化物（ LiNiO_2 ）、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物（ LiMn_2O_4 ）等を用いることが考えられているが、さらに高電位の正極活物質が開発されれば、より一層の高エネルギー化が可能になる。

[0003] このような目的で、現在、 LiMn_2O_4 のマンガンの一部をニッケルで置き換えたスピネル構造ニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物正極活物質が検討されている。この複合酸化物は、たとえば $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の組成を有し、ニッケルを含有することで4.5 V以上の電圧作動領域を実現でき、高容量で、かつ、高エネルギー密度が得られる正極活物質として期待されている。ところが、一般にスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を用いた正極では、高温で充放電を行うとMnが溶出するという問題がある。Mnが溶出すると、溶出したMnに起因して負極活物質および電解液の劣化が進行し、電池容量の低下を引き起こす。そのため、こうしたスピネル構造

リチウムマンガン複合酸化物を正極に用いた電池では、高温で充放電を行うとすぐに容量が劣化し、サイクル特性が悪化する問題があった。

- [0004] 上記サイクル特性の改善を目的として、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物に層状構造リチウムニッケル複合酸化物を混合することが提案されている。例えば、特許文献1には、 $(\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)_3\text{O}_{4+\delta}$ で表わされるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物に $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ で表わされる層状構造リチウムニッケル複合酸化物を混合して使用することが記載されている。同公報によれば、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の混合により、Mnの溶出等が抑制され、高温での容量劣化のないリチウム二次電池が得られるとされている。この種のニッケル系正極材料の混合に関する従来技術としては、他にも特許文献2および3が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特許出願公開2005-251713号公報
 特許文献2：日本国特許出願公開2000-251892号公報
 特許文献3：日本国特許出願公開2002-208441号公報

発明の概要

- [0006] しかしながら、特許文献1～3に開示されているリチウム二次電池は、何れも4V級スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を用いたものであり、4.5V以上の作動電圧で使用することは示されていない。 LiNiO_2 のような層状構造リチウムニッケル複合酸化物は、充放電電位を高くして使用すると、化合物としての安定性の低下を招き、結晶構造が崩壊してしまう。そのため、サイクル特性の改善を目的として、上記層状構造リチウムニッケル複合酸化物を、5V級スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物に混合したとしても、充放電電位を高くして使用すると、層状構造リチウムニッケル複合酸化物の構造崩壊が起こり、結果としてサイクル特性を改善できない可能性がある。実際、本発明者が、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を混合させて4.9Vにして充放電させたところ、実用的なサ

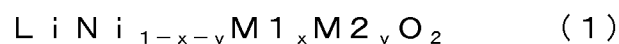
イクル特性を得るまでには至らないことがわかった。

[0007] 本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、高電位での充放電での容量劣化が抑制されたりチウム二次電池用正極活物質を提供することである。

[0008] 一般に LiNiO_2 で表わされる層状構造リチウムニッケル複合酸化物は、充放電電位を高くして使用すると、化合物としての安定性の低下を招き、結晶構造が崩壊してしまう。これに対し、本発明者は、上記 LiNiO_2 のニッケルの一部をアルミニウム及び／又はマグネシウムで置換することによって、結晶構造が安定化し、高電位で使用しても化合物が安定に存在し得ることを見出した。

[0009] そして、そのように高電位で安定化した層状構造リチウムニッケル複合酸化物を、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のような 5 V 級スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物に混合して使用することによって、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物からの Mn 溶出に起因する性能劣化を抑制し、それにより該正極活物質を含む電池においてサイクル特性を改善し得ることを見出し、本発明を完成した。

[0010] 即ち、本発明によって提供されるリチウム二次電池用正極活物質は、スピネル構造を有するニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物と、以下の一般式：



で示される層状構造を有するアルミニウム及び／又はマグネシウム含有リチウムニッケル複合酸化物とを含有する。

ここで、上記式 (1) 中の M1 は Al 及び／又は Mg である。Al 及び／又は Mg を含有させることによって、高電位での化合物としての安定性を向上させることができる。好ましくは上記 (1) において M1 は Al である。Al は安価で且つ合成が容易であるという点で特に好ましい。

[0011] M1 の含有割合（即ち式 (1) 中の x の値）は、 $0.3 \leq x \leq 0.5$ である。M1 の割合が少なすぎる場合 ($x < 0.3$) は、M1 含有による構造安

定化効果が十分に得られないことがある。その一方で、M 1 の割合が多すぎる場合 ($0.5 < x$) は、合成時に未反応物が残存したり不純物が生成したりすることがある。したがって、M 1 の含有割合は、概ね 0.3 以上が適当であり、通常は 0.35 以上にすることが好ましく、例えば 0.4 以上にすることがより好ましく、典型的には $0.4 \leq x \leq 0.5$ となるような組成比で M 1 (A l 及び／又は M g) を含有させることが望ましい。

[0012] このことにより、M 1 (A l 及び／又は M g) を含有していない若しくは M 1 の含有割合が 0.3 未満であるような従来の層状構造リチウムニッケル複合酸化物（典型的には LiNiO_2 ）と比較して、高電位での構造安定性に優れた化合物とすることができる。そして、そのような高電位で安定化した層状構造リチウムニッケル複合酸化物を、5 V 級スピネル構造ニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物に混合して使用することによって、充放電電位を高くして使用した場合でも、層状構造リチウムニッケル複合酸化物の構造崩壊を伴うことなく、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物からの Mn 溶出に起因する性能劣化を抑制することができる。従って、このような正極活物質を用いれば、高電位（例えば 4.5 V 以上）での充放電での容量劣化が抑制された、サイクル特性に優れたリチウム二次電池を構築することができる。

[0013] なお、上記式 (1) 中の M 2 は、C o, F e, C u および C r からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素である。即ち、本発明の層状構造リチウムニッケル複合酸化物は、所定割合の A l 及び／又は M g を含むが、さらに他の C o, F e, C u および C r からなる群から選択される少なくとも一種のマイナー添加元素の存在を許容する（かかるマイナー添加元素は存在しなくてもよい）。M 2 の含有割合（即ち式 (1) 中の x の値）は、概ね $0 \leq y \leq 0.2$ にすることができる。

[0014] ここに開示される正極活物質の好ましい一態様では、上記層状構造リチウムニッケル複合酸化物と上記スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物との合計質量に対して、上記層状構造リチウムニッケル複合酸化物の混合割合が

1質量%～20質量%である。層状構造リチウムニッケル複合酸化物の混合割合が少なすぎる（典型的には1質量%を下回る）と、該層状構造リチウムニッケル複合酸化物の混合によるサイクル特性改善効果が十分に得られないことがある。その一方で、層状構造リチウムニッケル複合酸化物の混合割合が多すぎる（典型的には20質量%を上回る）と、電池容量が低下傾向となることがある。したがって、層状構造リチウムニッケル複合酸化物の混合割合は、概ね1質量%～20質量%が適当であり、通常は3質量%～20質量%にすることが好ましく、例えば5質量%～15質量%（例えば凡そ10質量%）となるような混合割合で層状構造リチウムニッケル複合酸化物を含有させることが望ましい。

[0015] また、ここに開示される正極活物質の好ましい一態様では、上記スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物は、一般式：



で示される化合物である。上記Niの含有割合（即ち式（2）中のbの値）は0.2 ≤ b ≤ 1.0である。かかる割合のNiを含有させることで4.5V以上の電圧作動領域を実現できる。また、式中のM₃は、Na, K, Mg, Ca, Ti, Zr, B, Al, SiおよびGeからなる群から選択される少なくとも一種の金属元素である。即ち、本発明のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物は、所定割合のNiを含むが、さらに他のNa, K, Mg, Ca, Ti, Zr, B, Al, SiおよびGeからなる群から選択される少なくとも一種のマイナー添加元素の存在を許容する（かかるマイナー添加元素は存在しなくてもよい）。M₃の含有割合（即ち式（2）中のcの値）は、概ね0 ≤ c < 1.0であればよい。

[0016] また、本発明によると、ここに開示されるいずれかの正極活物質を正極に備えるリチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン二次電池）が提供される。かかるリチウム二次電池は、上述した正極活物質を正極に用いて構築されていることから、より良好な電池特性を示すものであり得る。例えば、充電終止時の正極電位がリチウム基準で4.5V以上となる高電位で使用した

場合でも容量劣化が少なく、充放電サイクル特性（特に高温でのサイクル特性）に優れたものであり得る。

- [0017] このようなリチウム二次電池は、高温使用時においても充放電サイクル劣化が少ない。このため、屋外放置などの過酷な温度環境下での使用が想定される車両に搭載される電池として適した性能を備える。したがって本発明によると、ここに開示されるリチウム二次電池（複数のリチウム二次電池が接続された組電池の形態であり得る。）を備える車両が提供される。特に、該リチウム二次電池を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を模式的に示す図である。
- [図2]図2は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の電極体を模式的に示す図である。
- [図4]図4は、本試験例に係る試験用コインセルを模式的に示す図である。
- [図3]図3は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を備えた車両を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

- [0019] 以下、図面を参照しながら、本発明による実施の形態を説明する。以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明している。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、正極および負極を備えた電極体の構成および製法、セパレータや電解質の構成および製法、リチウム二次電池その他の電池の構築に係る一般的技術等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。

- [0020] 本発明によって提供される正極活物質は、スピネル構造を有するニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物と、層状構造を有するリチウムニッケル複

合酸化物とを混合してなるリチウム二次電池用正極活物質である。

[0021] <スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物>

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質を構成する第1の正極活物質は、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_{2-b-c}\text{M3}_c\text{O}_{4+\delta}$ （ここでM3は、Na, K, Mg, Ca, Ti, Zr, B, Al, SiおよびGeからなる群から選択される少なくとも一種の金属元素である： $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.2 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c < 1.0$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5$ ）で示されるスピネル構造を有するニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物である。

このリチウムマンガン複合酸化物は、 LiMn_2O_4 をベースとし、活物質としての特性改善を目的として結晶中のマンガンの一部をニッケルで置換させたものである。上記Niの含有割合（即ち上記式中のbの値）は、 $0.2 \leq b \leq 1.0$ である。かかる割合のNiを含有させることで4.5V以上の電圧作動領域を実現でき、5V級リチウム二次電池の構築が可能になる。また、上記式中のM3は、Na, K, Mg, Ca, Ti, Zr, B, Al, SiおよびGeからなる群から選択される少なくとも一種の金属元素である。即ち、本発明のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物は、所定割合のNiを含むが、さらに他のNa, K, Mg, Ca, Ti, Zr, B, Al, SiおよびGeからなる群から選択される少なくとも一種のマイナー添加元素の存在を許容する（かかるマイナー添加元素は存在しなくてもよい）。M3の含有割合（即ち上記式（2）中のcの値）は、概ね $0 \leq c < 1.0$ であればよい。

[0022] ここで開示されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物（ $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_{2-b-c}\text{M3}_c\text{O}_{4+\delta}$ ）は、従来の同種の複合酸化物と同様、固相法または液相法によって合成することができる。固相法を用いる場合は、当該複合酸化物の構成元素に応じて適宜選択される数種の供給源（Li供給源、Ni供給源、Mn供給源）を所定のモル比で混合し、当該混合物を適当な手段で焼成することにより合成することができる。典型的には、焼成後、適当な手段で粉碎や造粒を行うことによって所望する平均粒子径および粒径分布の粉末

状複合酸化物を調製することができる。なお、各種供給源（Ni 供給源、Mn 供給源、M3 供給源、）は、焼成時に元素拡散が均一に起らず、各種供給源が不純物として残留してしまう場合があり得る。このため、各種供給源を適当な溶液中に溶解混合した後、各種元素（Ni, Mn など）を含む複合炭酸塩、複合水酸化物、複合硫酸塩、複合硝酸塩等として沈殿させ、得られた沈殿混合物を原料として用いることもできる。Li 供給源の添加後、適当な手段で焼成することにより上記スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物が得られる。

[0023] 例えばリチウム供給源としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物を使用することができる。また、ニッケル供給源およびマンガン供給源としては、これらを構成元素とする水酸化物、酸化物、各種の塩（例えば炭酸塩）、ハロゲン化物（例えばフッ化物）等が選択され得る。例えば特に限定されないが、ニッケル供給源としては、炭酸ニッケル、酸化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケル等が挙げられる。また、マンガン供給源としては、炭酸マンガン、酸化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、水酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン等が挙げられる。

[0024] 例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で表わされる複合酸化物を合成する場合には、Li 供給源、Ni 供給源およびMn 供給源を $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} = 1 : 0.5 : 1.5$ となるように秤量して混合したものを、大気中あるいは大気よりも酸素がリッチな雰囲気中で、 900°C の温度下、5 時間焼成することによって合成するとよい。上記のような焼成により得られたリチウムマンガン複合酸化物を、好ましくは冷却後、ミルがけ等により粉碎し適当に分級することによって、平均粒子径が $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度の微粒子形態の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を得ることができる。

[0025] <層状構造リチウムニッケル複合酸化物>

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質を構成する第2の正極活物質は、一般式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{M1}_x\text{M2}_y\text{O}_2$ （ここでM1は、Al 及び／又はM

gであり、M2は、Co, Fe, CuおよびCrからなる群から選択される少なくとも一種の金属元素である： $0.3 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$)で示される層状構造を有するアルミニウム及び／又はマグネシウム含有リチウムニッケル複合酸化物である。

このリチウムニッケル複合酸化物は、 LiNiO_2 をベースとし、高電位での結晶構造の安定化を目的として結晶中のニッケルの一部をアルミニウム及び／又はマグネシウムで置換させたものである。即ち、上記式中のM1としては、Al及びMgのいずれか一方を単独で、あるいは両方を組み合わせて使用することができる。M1 (Al及び／又はMg)を含有させることによって、高電位での化合物としての安定性を向上させることができる。特に好ましくは上記式においてM1はAlである。Alは安価で且つ合成が容易であるという点で好ましい。

[0026] M1の含有割合(即ち式中のxの値)は、 $0.3 \leq x \leq 0.5$ である。M1の割合が少なすぎる場合($x < 0.3$)は、M1含有による構造安定化効果が十分に得られないことがある。その一方で、M1の割合が多すぎる場合($0.5 < x$)は、合成時に未反応物が残存したり不純物が生成したりすることがある。したがって、M1の含有割合は、概ね0.3以上が適当であり、通常は0.35以上にすることが好ましく、例えば0.4以上にすることがより好ましく、典型的には $0.4 \leq x \leq 0.5$ となるような組成比でM1を含有させることが望ましい。このことにより、M1を含有していない若しくはM1の含有割合が0.3未満であるような従来の層状構造リチウムニッケル複合酸化物(典型的には LiNiO_2)と比較して、高電位での構造安定性に優れた化合物とすることができる。

[0027] なお、ここで開示される層状構造リチウムニッケル複合酸化物は、Liと、Niと、Al及び／又はMgを含むが、さらに他のマイナー添加元素M2の存在を許容する。かかるM2は、Co, Fe, CuおよびCrのうちから選択される1種又は2種以上(典型的に2種又は3種)の金属元素が選択される。これら付加的な構成元素は、当該付加元素と、ニッケルおよびM1と

の合計の20原子%以下、好ましくは10原子%以下の割合で添加される。
あるいは添加されないでもよい。即ち、M2の含有割合（即ち式中のyの値）は、概ね $0 \leq y \leq 0.2$ にすることができる。

[0028] ここで開示される層状構造リチウムニッケル複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{M}_{1+x}\text{M}_2\text{O}_2$ ）は、従来の同種の複合酸化物と同様、固相法または液相法によって合成することができる。固相法を用いる場合は、当該複合酸化物の構成元素に応じて適宜選択される数種の供給源（Li供給源、Ni供給源、M2供給源、M1供給源）を所定のモル比で混合し、当該混合物を適当な手段で焼成することにより合成することができる。典型的には、焼成後、適当な手段で粉碎や造粒を行うことによって所望する平均粒子径および粒径分布の粉末状複合酸化物を調製することができる。なお、各種供給源（Ni供給源、M1供給源、M2供給源）は、焼成時に元素拡散が均一に起らず、各種供給源が不純物として残留してしまう場合がある。このため、各種供給源を適当な溶液中に溶解混合した後、各種元素を含む複合炭酸塩、複合水酸化物、複合硫酸塩、複合硝酸塩等の形で沈殿させ、得られた沈殿混合物を原料として用いることもできる。Li供給源の添加後、適当な手段で焼成することにより上記層状構造リチウムニッケル複合酸化物が得られる。

[0029] リチウム供給源およびニッケル供給源としては、上述したスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物と同様のものを使用することができる。例えば、リチウム供給源としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物を使用することができる。また、ニッケル供給源およびマンガン供給源としては、これらを構成元素とする水酸化物、酸化物、各種の塩（例えば炭酸塩）、ハロゲン化物（例えばフッ化物）等が選択され得る。また、アルミニウム源およびマグネシウム源、さらには他の金属供給源化合物（例えばコバルト化合物、鉄化合物、銅化合物、クロム化合物）としては、これらを構成元素とする水酸化物、酸化物、各種の塩（例えば炭酸塩）、ハロゲン化物（例えばフッ化物）等が選択され得る。例えば特に限定されないが、アルミニウム供給源としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミ

ニウム、酢酸アルミニウム等が挙げられる。マグネシウム供給源としては、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等が挙げられる。

[0030] 例えば、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$ で表わされる複合酸化物を合成する場合には、 Li 供給源、 Ni 供給源、 Al 供給源を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Al}=1:0.7:0.3$ となるように秤量して混合したものを、大気中あるいは大気よりも酸素がリッチな雰囲気中で、 750°C の温度下、 10 時間焼成することによって合成するとよい。上記のような焼成により得られたリチウムニッケル複合酸化物を、好ましくは冷却後、ミルがけ等により粉砕し適当に分級することによって、平均粒子径が $1\sim 25\mu\text{m}$ 程度の微粒子形態の $\text{LiNi}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$ を得ることができる。

[0031] <スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物と層状構造リチウムニッケル複合酸化物との混合>

上述のように、本実施形態の正極活物質は、上記方法により得られた一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_{2-b-c}\text{M}_3\text{O}_{4+\delta}$ で示されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物と、一般式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ で示される層状構造リチウムニッケル複合酸化物とを混合してなるものである。上記複合酸化物の混合は、上記粉砕、分級後のものを、ブレンダー装置等を用いて均一に混合するとよい。あるいは、上記混合は、両方の複合酸化物を、ボールミル装置等により同時に粉砕、分級することによって行うとよい。

[0032] ここに開示される正極活物質の好ましい一態様では、上記層状構造リチウムニッケル複合酸化物と上記スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物との合計質量に対して、上記層状構造リチウムニッケル複合酸化物の割合が 1 質量%～ 20 質量%である。層状構造リチウムニッケル複合酸化物の混合割合が少なすぎる（典型的には 1 質量%を下回る）と、該層状構造リチウムニッケル複合酸化物の混合によるサイクル特性改善効果が十分に得られないことがある。その一方で、層状構造リチウムニッケル複合酸化物の混合割合が多すぎる（典型的には 20 質量%を上回る）と、電池容量が低下傾向となるこ

とがある。したがって、層状構造リチウムニッケル複合酸化物の混合割合は、概ね1質量%~20質量%が適当であり、通常は3質量%~20質量%にすることが好ましく、例えば5質量%~15質量%（例えば凡そ10質量%）となるような混合割合で層状構造リチウムニッケル複合酸化物を含有させることが望ましい。

[0033] 本実施形態の正極活物質によれば、高電位で安定化した層状構造リチウムニッケル複合酸化物を、5V級スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物に混合して使用しているので、充放電電位を高くして使用した場合でも、層状構造リチウムニッケル複合酸化物の構造崩壊を伴うことなく、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物からのMn溶出に起因する性能劣化（典型的には負極活物質および電解液の性能劣化）を抑制することができる。従って、このような正極活物質を用いれば、高電位（例えば4.5V以上）での充放電での容量劣化が抑制された、サイクル特性の良好なリチウム二次電池を構築することができる。

[0034] なお、ここで開示される正極活物質を使用する以外は、従来と同様の材料とプロセスを採用してリチウム二次電池を構築することができる。

[0035] 例えば、ここで開示されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物と層状構造リチウムニッケル複合酸化物との混合から成る粉末（粉末状正極活物質）に、導電材としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラックやその他（グラファイト等）の粉末状カーボン材料を混合することができる。また、正極活物質と導電材の他に、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンラバー（SBR）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の結着材（バインダ）を添加することができる。これらを適当な分散媒体に分散させて混練することによって、ペースト状（スラリー状またはインク状を含む。以下同じ。）の正極活物質層形成用組成物（以下、「正極活物質層形成用ペースト」という場合がある。）を調製することができる。このペーストを、好ましくはアルミニウムまたはアルミニウムを主成分とする合金から構成される

正極集電体上に適当量塗布しさらに乾燥ならびにプレスすることによって、リチウム二次電池用正極を作製することができる。

[0036] 他方、対極となるリチウム二次電池用負極は、従来と同様の手法により作製することができる。例えば負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵且つ放出可能な材料であればよい。典型例として黒鉛（グラファイト）等から成る粉末状の炭素材料が挙げられる。そして正極と同様、かかる粉末状材料を適当な結着材（バインダ）とともに適当な分散媒体に分散させて混練することによって、ペースト状の負極活物質層形成用組成物（以下、「負極活物質層形成用ペースト」という場合がある。）を調製することができる。このペーストを、好ましくは銅やニッケル或いはそれらの合金から構成される負極集電体上に適当量塗布しさらに乾燥ならびにプレスすることによって、リチウム二次電池用負極を作製することができる。

[0037] 本発明のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物と層状リチウムニッケル複合酸化物との混合物を正極活物質に用いるリチウム二次電池において、従来と同様のセパレータを使用することができる。例えばポリオレフィン樹脂から成る多孔質のシート（多孔質フィルム）等を使用することができる。

[0038] また、電解質としては従来からリチウム二次電池に用いられる非水系の電解質（典型的には電解液）と同様のものを特に限定なく使用することができる。典型的には、適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成である。上記非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等からなる群から選択された一種又は二種以上を用いることができる。また、上記支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等から選択される一種または二種以上のリチウム化合物（リチウム塩）を用いることができる。

[0039] また、ここで開示されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物（ Li_x 。

$\text{Li}_{1-b} \text{Mn}_{2-b-c} \text{M}_3 \text{O}_{4+\delta}$) と層状構造リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_{1-x-y} \text{Ni}_x \text{M}_2 \text{O}_2$) との混合物を正極活物質として採用される限りにおいて、構築されるリチウム二次電池の形状 (外形やサイズ) には特に制限はない。外装がラミネートフィルム等で構成される薄型シートタイプであってもよく、電池外装ケースが円筒形状や直方体形状の電池でもよく、或いは小型のボタン形状であってもよい。

[0040] 以下、捲回電極体を備えるリチウム二次電池 (ここではリチウムイオン電池) を例にしてここで開示される正極活物質の使用態様を説明するが、本発明をかける実施形態に限定することを意図したものではない。

[0041] 図 1 に示すように、本実施形態に係るリチウム二次電池 100 は、長尺状の正極シート 10 と長尺状の負極シート 20 が長尺状のセパレータ 40 を介して扁平に捲回された形態の電極体 (捲回電極体) 80 が、図示しない非水電解液とともに、該捲回電極体 80 を収容し得る形状 (扁平な箱型) の容器 50 に収容された構成を有する。

[0042] 容器 50 は、上端が開放された扁平な直方体状の容器本体 52 と、その開口部を塞ぐ蓋体 54 とを備える。容器 50 を構成する材質としては、アルミニウム、スチール等の金属材料が好ましく用いられる (本実施形態ではアルミニウム)。あるいは、ポリフェニレンサルファイド樹脂 (PPS)、ポリイミド樹脂等の樹脂材料を成形してなる容器 50 であってもよい。容器 50 の上面 (すなわち蓋体 54) には、捲回電極体 80 の正極と電氣的に接続する正極端子 70 および該電極体 80 の負極 20 と電氣的に接続する負極端子 72 が設けられている。容器 50 の内部には、扁平形状の捲回電極体 80 が図示しない非水電解液とともに収容される。

[0043] 上記構成の捲回電極体 80 を構成する材料および部材自体は、正極活物質としてスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_a \text{Mn}_{2-a} \text{O}_4$) と層状構造リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x-y} \text{M}_1 \text{M}_2 \text{O}_2$) との混合物を採用する以外、従来のリチウムイオン電池の電極体と同様でよく、特に制限はない。

- [0044] 本実施形態に係る捲回電極体 80 は、通常のリチウム二次電池の捲回電極体と同様であり、図 2 に示すように、捲回電極体 80 を組み立てる前段階において長尺状（帯状）のシート構造を有している。
- [0045] 正極シート 10 は、長尺シート状の箔状の正極集電体（以下「正極集電箔」と称する）12 の両面に正極活物質を含む正極活物質層 14 が保持された構造を有している。ただし、正極活物質層 14 は正極シート 10 の幅方向の一方の側縁（図では下側の側縁部分）には付着されず、正極集電体 12 を一定の幅にて露出させた正極活物質層非形成部が形成されている。
- [0046] 正極活物質層 14 は、一般的なりチウム二次電池において正極活物質層の構成成分として使用され得る一種または二種以上の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の例として、導電材が挙げられる。該導電材としてはカーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料が好ましく用いられる。あるいは、ニッケル粉末等の導電性金属粉末等を用いてもよい。その他、正極活物質層の成分として使用され得る材料としては、上記構成材料の結着剤（バインダ）として機能し得る各種のポリマー材料が挙げられる。
- [0047] 負極シート 20 も正極シート 10 と同様に、長尺シート状の箔状の負極集電体（以下「負極集電箔」と称する）22 の両面に負極活物質を含む負極活物質層 24 が保持された構造を有している。ただし、負極活物質層 24 は負極シート 20 の幅方向の一方の側縁（図では上側の側縁部分）には付着されず、負極集電体 22 を一定の幅にて露出させた負極活物質層非形成部が形成されている。
- [0048] 負極シート 20 は、長尺状の負極集電体 22 の上にリチウムイオン電池用負極活物質を主成分とする負極活物質層 24 が付与されて形成され得る。負極集電体 22 には銅箔その他の負極に適する金属箔が好適に使用される。負極活物質は従来からリチウム二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。好適例として、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等の炭素系材料、リチウム含有遷移金

属酸化物や遷移金属窒化物等が挙げられる。

[0049] 捲回電極体 80 を作製するに際しては、正極シート 10 と負極シート 20 とがセパレータシート 40 を介して積層される。このとき、正極シート 10 の正極活物質層非形成部分と負極シート 20 の負極活物質層非形成部分とがセパレータシート 40 の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極シート 10 と負極シート 20 とを幅方向にややずらして重ね合わせる。このように重ね合わせた積層体を捲回し、次いで得られた捲回体を側面方向から押しつぶして拉げさせることによって扁平状の捲回電極体 80 が作製され得る。

[0050] 捲回電極体 80 の捲回軸方向における中央部分には、捲回コア部分 82 (即ち正極シート 10 の正極活物質層 14 と負極シート 20 の負極活物質層 24 とセパレータシート 40 とが密に積層された部分) が形成される。また、捲回電極体 80 の捲回軸方向の両端部には、正極シート 10 および負極シート 20 の電極活物質層非形成部分がそれぞれ捲回コア部分 82 から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分 (すなわち正極活物質層 14 の非形成部分) 84 および負極側はみ出し部分 (すなわち負極活物質層 24 の非形成部分) 86 には、正極リード端子 74 (図 1) および負極リード端子 76 (図 1) がそれぞれ付設されており、上述の正極端子 70 および負極端子 72 とそれぞれ電氣的に接続される。

[0051] かかる構成の捲回電極体 80 を容器本体 52 に收容し、その容器本体 52 内に適当な非水電解液を配置 (注液) する。そして、容器本体 52 の開口部を蓋体 54 との溶接等により封止することにより、本実施形態に係るリチウムイオン電池 100 の構築 (組み立て) が完成する。なお、容器本体 52 の封止プロセスや電解液の配置 (注液) プロセスは、従来のリチウム二次電池の製造で行われている手法と同様にして行うことができる。その後、該電池のコンディショニング (初期充放電) を行う。必要に応じてガス抜きや品質検査等の工程を行ってもよい。このようにして構築されたりチウム二次電池 100 は、上述したスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物 (Li_xNi

$b\text{Mn}_{2-b-c}\text{M}_{3c}\text{O}_{4+\delta}$) と層状構造リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{M}_1{}_x\text{M}_2{}_y\text{O}_2$) との混合物を正極活物質として用いて構築されていることから、より良好な電池特性を示すものであり得る。例えば、充電終止時の正極電位がリチウム基準で 4.5 V 以上となる高電位で使用した場合でも容量劣化が少なく、サイクル特性（特に高温でのサイクル特性）に優れたものであり得る。

[0052] 以下の試験例において、ここで開示されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物と層状構造リチウムニッケル複合酸化物との混合物を正極活物質として使用してリチウム二次電池（サンプル電池）を構築し、その性能評価を行った。

[0053] <正極活物質の作製>

まず、スピネル構造ニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物として、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ が 1:0.5:1.5 となる $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を合成した。具体的には、リチウム供給源としての炭酸リチウムと、ニッケル供給源としての酸化ニッケルと、マンガン供給源としての酸化マンガンを所定のモル比となるような分量で混合した。そして該混合物を大気中において約 900℃ で約 5 時間焼成した。かかる焼成プロセス後、焼成物を粉砕することにより、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ で示されるスピネル構造ニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物から成る粉末（平均粒子径 7 μm）を得た。

[0054] また、層状構造アルミニウム及び／又はマグネシウム含有リチウムニッケル複合酸化物として、下記表 1 で示される層状複合酸化物を合成した。具体的には、リチウム供給源としての炭酸リチウムと、ニッケル供給源としての酸化ニッケルと、アルミニウム供給源としての酸化アルミニウムと、マグネシウム供給源としての酸化マグネシウムと、コバルト供給源としての酸化コバルトとを所定のモル比となるような分量で混合した。そして該混合物を大気中において約 750℃ で約 10 時間焼成した。かかる焼成プロセス後、焼成物を粉砕することにより、下記表 1 で示される層状構造リチウムニッケル複合酸化物から成る粉末（平均粒子径 5 μm）を得た。

[0055] そして、上記スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物の粉末（A）と、
上記層状構造リチウムニッケル複合酸化物の粉末（B）とを、下記表 1 に示
す質量比（A／B）となるように混合して正極活物質とした。

[0056]

[表1]

TABLE.1

	スピネル構造複合酸化物A	層状構造複合酸化物B	質量比 (A/B)	初回放電容量 (mAh/g)	25°C,100サイクル後の 放電容量維持率(%)	60°C,50サイクル後の 放電容量維持率(%)
サンプル1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$	90/10	124	72	30
サンプル2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$	95/5	125	71	25
サンプル3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$	80/20	122	73	35
サンプル4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$	90/10	122	71	34
サンプル5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$	90/10	125	71	32
サンプル6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	90/10	123	73	34
サンプル7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	90/10	119	70	20
サンプル8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	—	100/0	122	57	10
サンプル9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$	90/10	135	53	10

[0057] <正極の作製>

上記得られた正極活物質粉末（スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の粉末と層状構造リチウムニッケル複合酸化物の粉末との混合物）に、導電材としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリビニリデンフロライド（P V D F）とを、正極活物質とアセチレンブラックとP V D Fとの質量比が8 5 : 1 0 : 5となるように秤量してN-メチルピロリドン（NMP）中で均一に混合し、ペースト状の正極活物質層形成用組成物を調製した。このペースト状正極活物質層形成用組成物をアルミニウム箔（正極集電体：厚さ1 5 μ m）の片面に層状に塗布して乾燥することにより、該正極集電体の片面に正極活物質層が設けられた正極シートを得た。

[0058] <負極の作製>

負極活物質としてのグラファイト粉末に、結着剤としてのポリビニリデンフロライド（P V D F）を、負極活物質とP V D Fとの質量比が9 2 . 5 : 7 . 5となるように秤量してN-メチルピロリドン（NMP）中で均一に混合し、ペースト状の負極活物質層形成用組成物を調製した。このペースト状負極活物質層形成用組成物を銅箔（負極集電体：厚さ1 5 μ m）の片面に層状に塗布して乾燥することにより、該負極集電体の片面に負極活物質層が設けられた負極シートを得た。

[0059] <コインセルの作製>

上記得られた正極シートを直径1 . 6 mmの円形に打ち抜いて、ペレット状の正極を作製した。また、上記負極シートを直径1 . 9 mmの円形に打ち抜いて、ペレット状の負極を作製した。この正極と、負極と、セパレータ（直径2 2 mm、厚さ0 . 0 2 mmの3層構造（ポリプロピレン（P P）／ポリエチレン（P E）／ポリプロピレン（P P））の多孔質シートを使用した。）とを、非水電解液とともにステンレス製容器に組み込んで、直径2 0 mm、厚さ3 . 2 mm（2 0 3 2型）の図3に示すコインセル6 0（充放電性能評価用のハーフセル）を構築した。図3中、符号6 1は正極を、符号6 2は負極を、符号6 3は電解液の含浸したセパレータを、符号6 4はガasketを、符号6 5は容器（負極端子）を、符号6 6は蓋（正極端子）をそれぞれ

れ示す。なお、非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを3：7の体積比で含む混合溶媒に支持塩としてのLiPF₆を約1mol／リットルの濃度で含有させたものを用いた。このようにしてリチウム二次電池（試験用コインセル）60を作製した。

[0060] <充放電サイクル試験>

以上のように得られた試験用コインセルを、25℃の温度条件にて、0.1Cの定電流で4.9Vまで充電を行い、次いで、0.1Cの定電流で3.4Vまで放電を行うという充放電サイクルを3回繰り返した。

[0061] 続いて、上記0.1Cの3サイクル充放電後の電池を、25℃の温度条件にて、電流1C、電圧4.9Vの定電流定電圧方式で合計充電時間が2時間となるまで充電し、次いで、1Cの定電流で3.4Vまで放電するという充放電サイクルを100回連続して行った。そして、1サイクル目の放電容量（初回放電容量）と、100サイクル目の放電容量との比率から、100サイクル後の放電容量維持率（「100サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量（初回放電容量）」×100）を算出した。

[0062] また、同様の条件で作製した異なるコインセルを用いて上記0.1Cの3サイクル充放電後の電池を、60℃の温度条件にて、電流1C、電圧4.9Vの定電流定電圧方式で合計充電時間が2時間となるまで充電し、次いで、1Cの定電流で3.4Vまで放電するという充放電サイクルを50回連続して行った。そして、1サイクル目の放電容量（初回放電容量）と、50サイクル目の放電容量との比率から、50サイクル後の放電容量維持率（「50サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量（初回放電容量）」×100）を算出した。これらの結果を表1に示す。

[0063] 上記表1に示すように、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄に層状構造A1含有リチウムニッケル複合酸化物を混合した試験用セル（サンプル1～7）は、層状構造A1含有リチウムニッケル複合酸化物を混合しなかった試験用セル（サンプル8，9）に比べて、25℃での放電容量維持率が明らかに向上した。また、A1の含有割合を0.3～0.5に調整した試験用セル（サンプル1

～5)は、A1の含有割合を0.3未満に調整した試験用セル(サンプル7)に比べて、60℃での放電容量維持率が大幅に向上した。特に、A1の含有割合を0.3～0.5に調整し、かつ層状構造A1含有リチウムニッケル複合酸化物の混合割合を10質量%～20質量%とすることにより、30%以上という極めて高い60℃放電容量維持率が実現できた。このことから、A1の含有割合を0.3～0.5に調整し、かつ層状構造A1含有リチウムニッケル複合酸化物の混合割合を10質量%～20質量%とすることにより、サイクル特性(特に高温でのサイクル特性)を好ましく改善できることが確かめられた。

[0064] なお、本試験例で得られたA1に加えてMgを含有させた層状構造リチウムニッケル複合酸化物を混合した試験用セル(サンプル6)は、A1のみを含有させた層状構造リチウムニッケル複合酸化物を混合した試験用セル(サンプル1～5)とほぼ同様の性能を有していた。このことより、層状構造リチウムニッケル複合酸化物にMgを含有させることによって、A1を含有させるのと同様の効果が得られることが確かめられた。また、本試験例で得られたコバルトを含有するA1含有層状構造リチウムニッケル複合酸化物を混合した試験用セル(サンプル5)は、コバルトを含まないA1含有層状構造リチウムニッケル複合酸化物を混合した試験用セル(サンプル1～4)とほぼ同様の性能を有していた。このことにより、A1含有層状構造リチウムニッケル複合酸化物に、リチウムを除く他の構成金属元素全体の20原子%以下(好ましくは10原子%以下)の割合でCoのような付加的な金属元素をさらに含ませることができることが確認できた。

[0065] 以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限定事項ではなく、勿論、種々の改変が可能である。

[0066] ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池100は、上述したように高温使用時においても充放電サイクル劣化が少ない。このため、屋外放置などの過酷な温度環境下での使用が想定される車両に搭載される電池として適した性能を備える。したがって本発明によると、図4に示すように、ここに

開示されるリチウム二次電池 100（複数のリチウム二次電池が接続された組電池の形態であり得る。）を備える車両 1 が提供される。特に、該リチウム二次電池を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

産業上の利用可能性

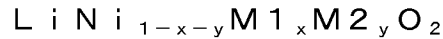
[0067] 本発明によると、Mn 溶出に起因する性能劣化の少ない正極活物質を提供することができる。従って、かかる正極活物質を利用することによって、サイクル特性に優れるリチウム二次電池を提供することができる。特に、高温でのサイクル特性に優れるリチウム二次電池（例えば車両を駆動する電源として利用される車載用リチウム二次電池）を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] スピネル構造を有するニッケル含有リチウムマンガン複合酸化物と

、

以下の一般式：

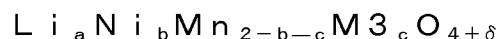


（ここでM1は、Al及び／又はMgであり、M2は、Co, Fe, CuおよびCrからなる群から選択される少なくとも一種の金属元素である： $0.3 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ ）

で示される層状構造を有するアルミニウム及び／又はマグネシウム含有リチウムニッケル複合酸化物とを混合してなる、リチウム二次電池用正極活物質。

[請求項2] 前記層状構造リチウムニッケル複合酸化物と前記スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物との合計質量に対して、前記層状構造リチウムニッケル複合酸化物の混合割合が1質量%～20質量%である、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項3] 前記スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物は、一般式：



（ここでM3は、Na, K, Mg, Ca, Ti, Zr, B, Al, SiおよびGeからなる群から選択される少なくとも一種の金属元素である： $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.2 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c < 1.0$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5$ ）

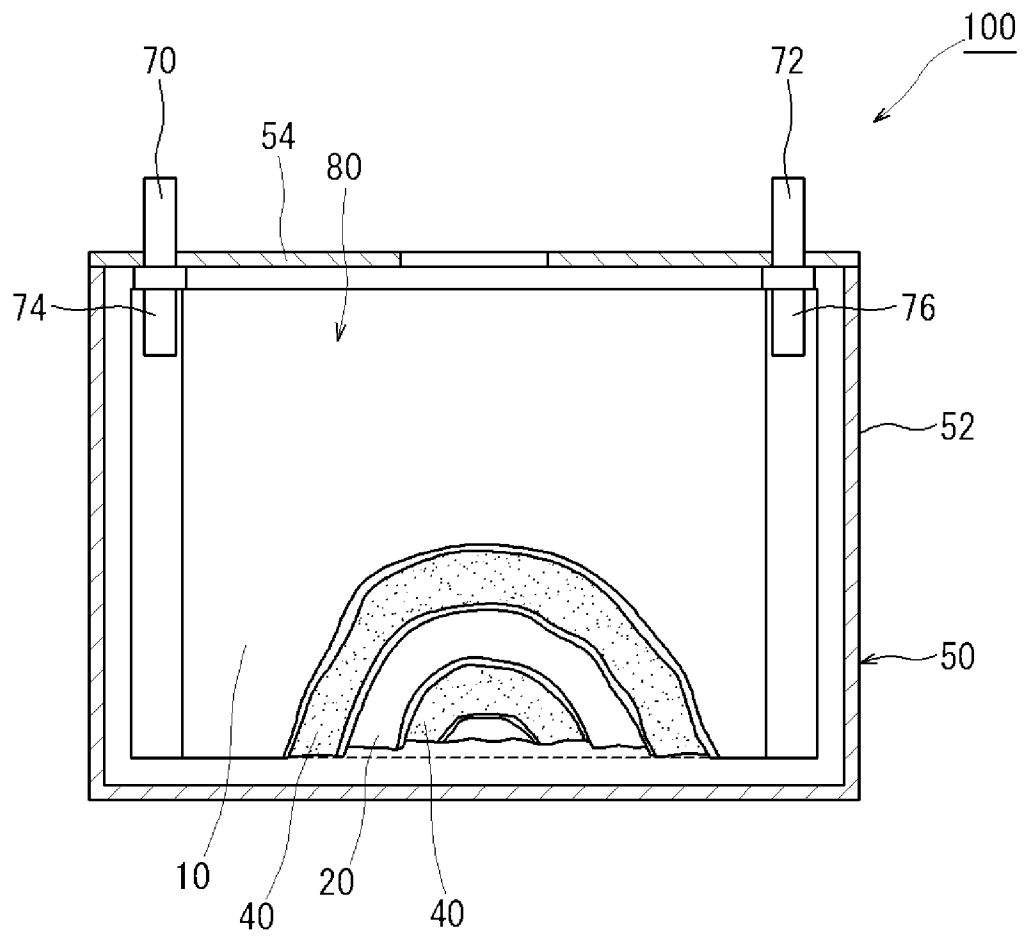
で示される化合物である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項4] 請求項1から3の何れか一つに記載の正極活物質を用いて構築されたリチウム二次電池であって、充電終止時の正極電位がリチウム基準で4.5V以上である、リチウム二次電池。

[請求項5] 請求項4に記載のリチウム二次電池を備える車両。

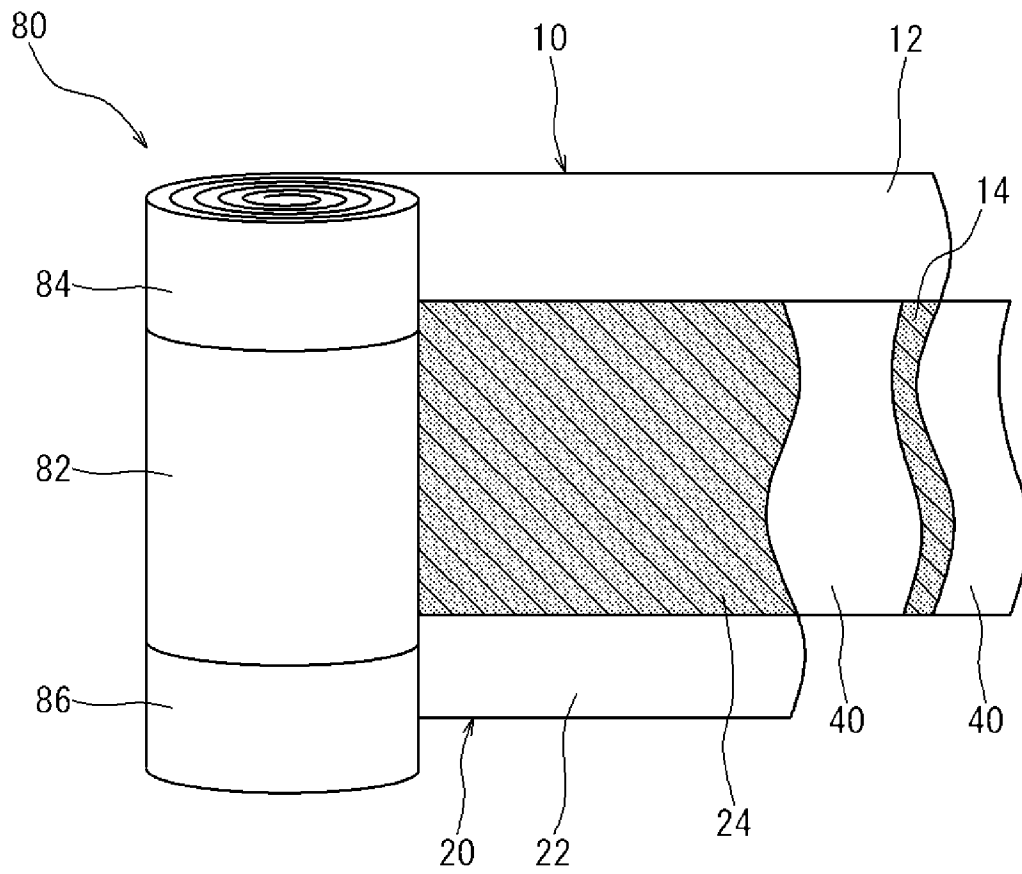
[図1]

FIG. 1



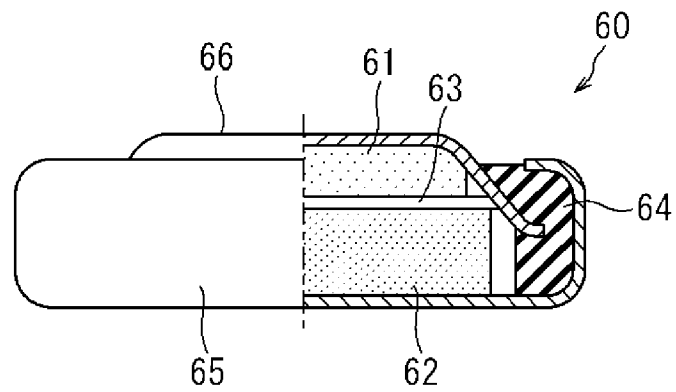
[図2]

FIG. 2



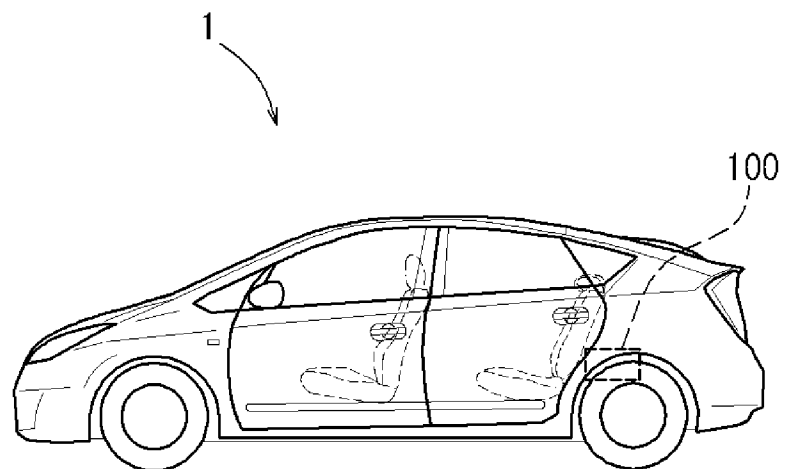
[図3]

FIG. 3



[図4]

FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) 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, H01M4/36, 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.
X Y	JP 2002-25626 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 25 January 2002 (25.01.2002), claims; paragraph [0020]; examples (Family: none)	1, 2 3-5
X Y	JP 2003-123753 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 25 April 2003 (25.04.2003), claims 1 to 2; paragraphs [0029], [0034]; example 8 (Family: none)	1, 2 3-5
Y	JP 2005-85720 A (NEC Corp.), 31 March 2005 (31.03.2005), paragraphs [0003] to [0004] (Family: none)	3-5

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 April, 2010 (01.04.10)Date of mailing of the international search report
13 April, 2010 (13.04.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052079

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-147867 A (Moli Energy (1990) Ltd.), 06 June 1997 (06.06.1997), abstract; claims; examples 1 to 2 & US 5631104 A & GB 2305168 A & GB 9615799 A0 & DE 19636861 A & FR 2738673 A & CA 2158242 A	3-5
A	JP 2002-334355 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 29 November 2002 (29.11.2002), claims; example 4 (Family: none)	1-5
A	JP 2004-47180 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), claims; example 46 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. H01M4/525, H01M4/36, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-25626 A（株式会社豊田中央研究所）2002.01.25, 特許請求の範囲, [0020], 実施例（ファミリーなし）	1, 2 3-5
X Y	JP 2003-123753 A（日本電池株式会社）2003.04.25, 請求項1-2, [0029], [0034], 実施例8（ファミリーなし）	1, 2 3-5
Y	JP 2005-85720 A（日本電気株式会社）2005.03.31, [0003]-[0004]（ファミリーなし）	3-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

土橋 敬介

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 8 3 9

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
Y	JP 9-147867 A (イーワン モリエナジー (カナダ) リミテッド) 1997. 06. 06, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 1-2 & US 5631104 A & GB 2305168 A & GB 9615799 A0 & DE 19636861 A & FR 2738673 A & CA 2158242 A	3-5
A	JP 2002-334355 A (日本電池株式会社) 2002. 11. 29, 特許請求の範 囲, 実施例 4 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-47180 A (日本電池株式会社) 2004. 02. 12, 特許請求の範囲, 実施例 4 6 (ファミリーなし)	1-5