

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6023522号  
(P6023522)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	B
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/36	E
請求項の数 1 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-198688 (P2012-198688)	(73) 特許権者	000190024 日揮触媒化成株式会社
(22) 出願日	平成24年9月10日(2012.9.10)		神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(65) 公開番号	特開2014-53261 (P2014-53261A)	(74) 代理人	100137589 弁理士 右田 俊介
(43) 公開日	平成26年3月20日(2014.3.20)	(74) 代理人	100160864 弁理士 高橋 政治
審査請求日	平成27年4月14日(2015.4.14)	(72) 発明者	澁谷 薫 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内
		(72) 発明者	中島 昭 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 リチウム複合酸化物の製造方法

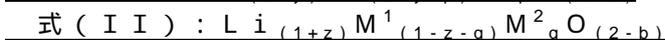
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム源、M<sup>1</sup>を含む原料およびM<sup>2</sup>を含む原料を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを噴霧乾燥し、焼成して、下記式(I)で表されるリチウム複合酸化物を得る調整工程[1]と、

リチウム源、M<sup>1</sup>を含む原料およびM<sup>2</sup>を含む原料を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを噴霧乾燥し、焼成して、下記式(II)で表されるリチウム複合酸化物を得る調整工程[2]と、

前記調整工程[1]で得られたリチウム複合酸化物と、前記調整工程[2]で得られたリチウム複合酸化物とを溶媒に含有させ、その状態で湿式粉碎して固形分の平均粒子径(D<sub>50</sub>)が0.5~5μm、D<sub>90</sub>が15μm以下となるように粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥してハイブリッド型リチウム複合酸化物を得るハイブリッド化工程と、  
を備える、ハイブリッド型リチウム複合酸化物の製造方法。



ただし、式(I)および式(II)において、M<sup>1</sup>はMn、Ni、Co、Mg、Fe、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、M<sup>2</sup>はB、P、Pb、Sb、SiおよびVからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、1.0 > x > 2.0、0 < y < 0.2、0 < z < 0.34、0 < p < 1.0、0 < q < 1.0、0 < 1 - z - q、0 < a < 1.0、0 < b < 1.0である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウム複合酸化物およびその製造方法、そのリチウム複合酸化物を含む二次電池用正極活物質、それを含む二次電池用正極、ならびにそれを正極として用いるリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウム電池は、他の電池に比べて大きなエネルギー密度を持ち、軽く、長時間使用できるといった特徴を有し、携帯電話、PHS、小型コンピューター等の携帯機器類用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源等として用いるために開発が進められている。

10

## 【0003】

このようなリチウム電池は、リチウム含有複合酸化物を含む正極活物質からなる正極と、カーボン等のリチウムを吸蔵・放出することができる材料を活物質とする負極と、非水電解液を含むセパレータまたは固体電解質とを、主要構成成分として備えている。

そして、これら構成要素のうち、正極活物質として検討されているものには、リチウムコバルト複合酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)、リチウムニッケル複合酸化物(LiNiO<sub>2</sub>)、リチウムマンガン複合酸化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)等がある。特に、リチウムコバルト複合酸化物を正極に用いた電池については、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発がこれまで数多く行われており、すでに実用化に至っている。

20

しかし、コバルトが希少資源であるため、リチウムコバルト複合酸化物を正極に用いたリチウムイオン二次電池は高価である。そこで、コバルトよりも安価で高エネルギー密度を実現できる代替材料が求められており、すでにいくつかの提案がなされている。

## 【0004】

例えば特許文献1には、リチウム化合物と、少なくともMn、Ni、及びCoを含む1種類以上の遷移金属化合物と、焼成時の粒成長及び焼結を抑制する添加剤とを、液体媒体中で粉碎し、これらを均一に分散させたスラリーを得るスラリー調製工程と、得られたスラリーを噴霧乾燥する噴霧乾燥工程と、得られた噴霧乾燥粉体を焼成する焼成工程とを少なくとも含む製造方法により得られたリチウム含有遷移金属複合酸化物粉体Aと、スピネル構造(空間群Fd-3m(No.227))を有し、Li及び遷移金属として少なくともMnを含有するリチウム含有遷移金属複合酸化物粉体Bとを混合してなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質材料が記載されている。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開2009-4310号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、特許文献1等に記載のリチウム複合酸化物を正極活物質として用いた電池では、常温よりも高い温度雰囲気内で使用したときのサイクル特性が低いという問題点があることを、本発明者は見出した。

40

## 【0007】

本発明は、上記のような従来のリチウム複合酸化物の問題点を解決するものである。すなわち、それを正極活物質として用いた場合に、常温よりも高い温度雰囲気内で使用したときのサイクル特性が優れるリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウム複合酸化物およびその製造方法を提供することを目的とする。また、このようリチウム複合酸化物を含む正極活物質を提供することを目的とする。また、この正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池用正極を提供することを目的とする。さらに、この正極を用いたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

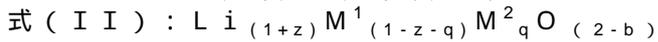
本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討し、本発明を完成させた。

本発明は以下の(1)～(14)である。

(1) 2種以上のリチウム複合酸化物の一次粒子が二次粒子を構成している、ハイブリッド型リチウム複合酸化物。

(2) スピネル型リチウム複合酸化物、層状リチウム複合酸化物、逆スピネル型リチウム複合酸化物、ケイ酸塩型リチウム複合酸化物、およびオリビン型リチウム複合酸化物からなる群から選ばれる少なくとも2種のリチウム複合酸化物の一次粒子が二次粒子を構成している、上記(1)に記載のハイブリッド型リチウム複合酸化物。

(3) 下記式(I)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子と、下記式(II)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子とが二次粒子を構成している、請求項1または2に記載のハイブリッド型リチウム複合酸化物。



ただし、式(I)および式(II)において、 $\text{M}^1$ はMn、Ni、Co、Mg、Fe、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $\text{M}^2$ はB、P、Pb、Sb、SiおよびVからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $0 < x < 2.0$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 0.34$ 、 $0 < p < 1.0$ 、 $0 < q < 1.0$ 、 $0 < 1 - z - q < 1.0$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ である。

(4) 前記式(I)で表されるスピネル型リチウム複合酸化物の一次粒子と、前記式(II)で表される層状リチウム複合酸化物の一次粒子とが二次粒子を構成している、上記(1)～(3)のいずれかに記載のハイブリッド型リチウム複合酸化物。

(5) 前記一次粒子の平均粒子径が $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である、上記(1)～(4)のいずれかに記載のハイブリッド型リチウム複合酸化物。

(6) 前記二次粒子の平均粒子径が $2 \sim 30 \mu\text{m}$ である、上記(1)～(5)のいずれかに記載のハイブリッド型リチウム複合酸化物。

(7) 前記二次粒子を構成する、前記式(I)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子と前記式(II)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子との質量比が、 $1:9 \sim 9:1$ である、上記(1)～(6)のいずれかに記載のハイブリッド型リチウム複合酸化物。

(8) 2種以上のリチウム複合酸化物を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥してハイブリッド型リチウム複合酸化物を得るハイブリッド化工程を備える、ハイブリッド型リチウム複合酸化物の製造方法。

(9) さらに、

リチウム源、 $\text{M}^1$ を含む原料および $\text{M}^2$ を含む原料を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥し、焼成して、前記式(I)で表されるリチウム複合酸化物を得る調整工程[1]と、

リチウム源、 $\text{M}^1$ を含む原料および $\text{M}^2$ を含む原料を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥し、焼成して、前記式(II)で表されるリチウム複合酸化物を得る調整工程[2]とを備え、

前記ハイブリッド化工程が、

前記調整工程[1]で得られたリチウム複合酸化物と、前記調整工程[2]で得られたリチウム複合酸化物とを溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥してハイブリッド型リチウム複合酸化物を得る工程である、上記(8)に記載のハイブリッド型リチウム複合酸化物の製造方法。

(10) 上記(1)～(7)のいずれかに記載のハイブリッド型リチウム複合酸化物が得られる、上記(8)または(9)に記載のハイブリッド型リチウム複合酸化物の製造方法。

(11) 上記(8)～(10)のいずれかに記載に製造方法によって得られる、ハイブリッド型リチウム複合酸化物。

10

20

30

40

50

(12) 上記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)または(11)に記載のハイブリッド型リチウム複合酸化物を含む正極活物質。

(13) 上記(12)に記載の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池用正極。

(14) 上記(13)に記載のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、電解液とを有する、リチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、それを正極活物質として用いた場合に、常温よりも高い温度雰囲気内で使用したときのサイクル特性が優れるリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウム複合酸化物およびその製造方法を提供することができる。また、このようなリチウム複合酸化物を含む正極活物質を提供することができる。また、この正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池用正極を提供することができる。さらに、この正極を用いたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明について説明する。

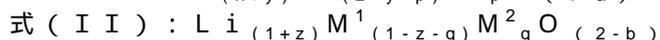
本発明は、2種以上のリチウム複合酸化物の一次粒子が二次粒子を構成している、ハイブリッド型リチウム複合酸化物である。

このようなハイブリッド型リチウム複合酸化物を、以下では「本発明の複合酸化物」ともいう。

20

【0011】

本発明の複合酸化物は、下記式(I)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子と、下記式(II)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子とが二次粒子を構成しているハイブリッド型リチウム複合酸化物であることが好ましい。



ただし、式(I)および式(II)において、 $\text{M}^1$ はMn、Ni、Co、Mg、Fe、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $\text{M}^2$ はB、P、Pb、Sb、SiおよびVからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $1.0 < x < 2.0$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 0.34$ 、 $0 < p < 1.0$ 、 $0 < q < 1.0$ 、 $0 < 1 - z - q < 1.0$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ である。

30

このような本発明の複合酸化物を、以下では「本発明の好適複合酸化物」ともいう。

本発明の好適複合酸化物において、前記式(I)で表されるリチウム複合酸化物は、スピネル型リチウム複合酸化物であることが好ましく、前記式(II)で表されるリチウム複合酸化物は、層状リチウム複合酸化物であることが好ましい。

【0012】

また、本発明は、2種以上のリチウム複合酸化物を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥してハイブリッド型リチウム複合酸化物を得るハイブリッド化工程を備える、ハイブリッド型リチウム複合酸化物の製造方法である。

このようなハイブリッド型リチウム複合酸化物の製造方法を、以下では「本発明の製造方法」ともいう。

40

【0013】

本発明の製造方法は、リチウム源、 $\text{M}^1$ を含む原料および $\text{M}^2$ を含む原料を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥し、焼成して、前記式(I)で表されるリチウム複合酸化物を得る調整工程[1]と、リチウム源、 $\text{M}^1$ を含む原料および $\text{M}^2$ を含む原料を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥し、焼成して、前記式(II)で表されるリチウム複合酸化物を得る調整工程[2]と、前記調整工程[1]で得られたリチウム複合酸化物と、前記調整工程[2]で得られたリチウム複合酸化物とを溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥してハイブリッド型リチウム複合酸化物を得るハイブリッド化工程とを備える、ハイブリッド型リ

50

チウム複合酸化物の製造方法であることが好ましい。

このような本発明の製造方法を、以下では「本発明の好適製造方法」ともいう。

本発明の好適製造方法において、前記式(Ⅰ)で表されるリチウム複合酸化物は、スピネル型リチウム複合酸化物であることが好ましく、前記式(Ⅱ)で表されるリチウム複合酸化物は、層状リチウム複合酸化物であることが好ましい。

【0014】

本発明の複合酸化物の製造方法は限定されないが、本発明の製造方法によって製造することが好ましい。

本発明の好適複合酸化物の製造方法は限定されないが、本発明の好適製造方法によって製造することが好ましい。

10

【0015】

<本発明の複合酸化物>

本発明の複合酸化物について説明する。

本発明の複合酸化物は、ある種類のリチウム複合酸化物の一次粒子と、それとは異なる少なくとも1種類のリチウム複合酸化物の一次粒子とが二次粒子を構成しており、このような二次粒子が集合したものである。例えば、式(Ⅰ)で表されるスピネル型リチウム複合酸化物の一次粒子と、式(Ⅱ)で表される層状リチウム複合酸化物の一次粒子とが二次粒子を構成しており、このような二次粒子が集合したものである。すなわち、本発明の複合酸化物は、主としてこのような二次粒子からなるものである。より具体的には、このような二次粒子を概ね60質量%以上含むものであり、80質量%以上含むものであることが好ましく、90質量%以上含むものであることがより好ましく、98質量%以上含むものであることがより好ましく、実質的に二次粒子からなるものであることがさらに好ましい。したがって、本発明の複合酸化物は二次粒子以外のもの、例えば前記一次粒子単独のものを含んでもよい。

20

このような本発明の複合酸化物を用いると、常温よりも高い温度(概ね55程度)の雰囲気内でのサイクル特性に優れる(容量維持率が高い)リチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0016】

これに対して、従来は、2種以上リチウム複合酸化物の一次粒子が二次粒子を構成しているリチウム複合酸化物は存在しなかった。例えば、スピネル型リチウム複合酸化物の一次粒子と、層状リチウム複合酸化物の一次粒子とが二次粒子を構成しているリチウム複合酸化物は存在しなかった。より具体的には、例えば特許文献1には、2種類のリチウム含有遷移金属複合酸化物粉末を混合してなるリチウム二次電池用正極活物質材料が記載されているが、スピネル型リチウム複合酸化物の一次粒子と層状リチウム複合酸化物の一次粒子とが二次粒子を構成しているものではない。このような従来の複合酸化物に対して、本発明の複合酸化物によると、常温よりも高い温度の雰囲気内でのサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができる。

30

【0017】

本発明の複合酸化物は、2種以上のリチウム複合酸化物の一次粒子が二次粒子を構成しているハイブリッド型リチウム複合酸化物であり、スピネル型リチウム複合酸化物、層状リチウム複合酸化物、逆スピネル型リチウム複合酸化物、ケイ酸塩型リチウム複合酸化物、およびオリビン型リチウム複合酸化物からなる群から選ばれる少なくとも2種のリチウム複合酸化物の一次粒子が二次粒子を構成しているハイブリッド型リチウム複合酸化物であることが好ましく、式(Ⅰ)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子と、式(Ⅱ)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子とが二次粒子を構成しているハイブリッド型リチウム複合酸化物、すなわち本発明の好適複合酸化物であることがより好ましく、式(Ⅰ)で表されるスピネル型リチウム複合酸化物の一次粒子と、式(Ⅱ)で表される層状リチウム複合酸化物の一次粒子とが二次粒子を構成しているハイブリッド型リチウム複合酸化物であることがさらに好ましい。

40

【0018】

50

スピネル型リチウム複合酸化物、層状リチウム複合酸化物、逆スピネル型リチウム複合酸化物、ケイ酸塩型リチウム複合酸化物およびオリビン型リチウム複合酸化物について説明する。

【0019】

スピネル型リチウム複合酸化物とは、立方晶系の構造を備え、空間群  $Fd-3m$  の対称性を有するものである。理想的な構造では、アニオンである  $O$  (酸素) が立方最密充填し、その隙間にカチオンが充填されていると考えられる。

また、従来、作動電位が  $5V$  レベルと高い  $5V$  型または  $5V$  級と呼ばれる場合がある置換型のスピネル型リチウム複合酸化物も、本発明におけるスピネル型リチウム複合酸化物に含まれるものとする。

スピネル型リチウム複合酸化物は、式 (I) で表されるスピネル型リチウム複合酸化物であることが好ましい。

式 (I) で表されるスピネル型リチウム複合酸化物については、後に詳細に説明する。

【0020】

層状リチウム複合酸化物とは、 $-NaFeO_2$  型 (空間群  $R-3m$ ) とも呼ばれる、酸化物イオンが六方晶構造をとり、立方最密充填となっていると考えられるものである。

また、 $LiCoO_2$  や  $LiNiO_2$  をベースとする固溶体化合物も、本発明における層状リチウム複合酸化物に含まれるものとする。この固溶体化合物には、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$  等が含まれる。 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$  の固溶体化合物は、空間群  $R-3m$  とも呼ばれる酸化物イオンが六方晶構造をとり、立方最密充填となっていると考えられる。また、固溶体化合物として、 $Li_{4/3}M_{2/3}O_2 \cdot (1 - ) LiMO_2$  ( $0 < < 1$ 。M は本発明の好適複合酸化物における  $M^1$  および  $M^2$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 つ。) の態様のものが含まれるとする。

層状リチウム複合酸化物は、式 (II) で表される層状リチウム複合酸化物であることが好ましい。

式 (II) で表される層状リチウム複合酸化物については、後に詳細に説明する。

【0021】

逆スピネル型リチウム複合酸化物とは、空間群  $Fd-3m$  をとり、 $LiAMB_4$  (M は遷移元素) の一般式において、A が四面体サイト、M (遷移元素) とリチウムがランダムに八面体サイトを占める構造を備えるものである。

逆スピネル型リチウム複合酸化物は、式 (I) で表される逆スピネル型リチウム複合酸化物であることが好ましい。

式 (I) で表される逆スピネル型リチウム複合酸化物については、後に詳細に説明する。

【0022】

ケイ酸塩型リチウム複合酸化物とは、立方晶系の構造を備え、空間群  $Fd-3m$  の対称性を有するものである。理想的な構造では、アニオンである  $O$  (酸素) が立方最密充填し、その隙間にカチオンが充填されていると考えられる。

ケイ酸塩型リチウム複合酸化物は、式 (I) で表されるケイ酸塩型リチウム複合酸化物であることが好ましい。

式 (I) で表されるケイ酸塩型リチウム複合酸化物については、後に詳細に説明する。

【0023】

オリビン型リチウム複合酸化物とは、 $LiMPO_4$  (M: Mn、Fe、Co、Ni 等の遷移元素) と表され、結晶学的には斜方晶、空間群  $Pnma$  (No. 62) に属し、 $MO_6$  八面体が頂点共有によってジグザグに連なっていて、bc 面に平行な層を形成し、この八面体と  $PO_4$  四面体は頂点共有で結合しており、これによって三次元のネットワークを形成され、M と P とが O を介した結合を有している構造を備えるものである。

オリビン型リチウム複合酸化物は、式 (I) で表されるオリビン型リチウム複合酸化物であることが好ましい。

10

20

30

40

50

式 ( I ) で表されるオリビン型リチウム複合酸化物については、後に詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】

式 ( I ) で表されるリチウム複合酸化物について説明する。

式 ( I ) で表されるリチウム複合酸化物は、式 ( I ) で表されるスピネル型リチウム複合酸化物、式 ( I ) で表される逆スピネル型リチウム複合酸化物、式 ( I ) で表されるケイ酸塩型リチウム複合酸化物、または式 ( I ) で表されるオリビン型リチウム複合酸化物であることが好ましい。

式 ( I ) で表されるスピネル型リチウム複合酸化物、式 ( I ) で表される逆スピネル型リチウム複合酸化物、式 ( I ) で表されるケイ酸塩型リチウム複合酸化物、または式 ( I ) で表されるオリビン型リチウム複合酸化物として、具体的には、 $\text{LiMn}_2\text{M}\text{O}_4$  ( M : Ni、Co、Mg、Fe、Al および Cr からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素 )、 $\text{LiMnMPO}_4$  ( M : Ni、Co および Fe からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素 )、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( M : 本発明の好適複合酸化物における  $\text{M}^1$  および  $\text{M}^2$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 つ。 ) が例示され、より具体的には、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.86}\text{Al}_{0.10}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.83}\text{Al}_{0.10}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}(\text{Ni、Co})\text{VO}_4$  が例示される。

10

【 0 0 2 5 】

式 ( I ) において  $x$  は、 $1.0 < x < 2.0$  の範囲であるが、 $1.0 < x < 1.2$  であることが好ましく、 $1.0 < x < 1.1$  であることがより好ましく、 $x = 1.0$  であることがさらに好ましい。 $x$  が  $1.0$  に近いほどリチウム複合酸化物はスピネル型に近い。 $x$  が  $2.0$  に近いほどリチウム複合酸化物はケイ酸塩型に近い。

20

【 0 0 2 6 】

式 ( I ) において  $y$  は、 $0 < y < 0.2$  の範囲であるが、 $0 < y < 0.2$  であることが好ましく、 $0.03 < y < 0.15$  であることがより好ましい。

$y$  は、 $\text{M}^1$  と置換している Li 量を意味する。本発明の複合酸化物において式 ( I ) で表されるリチウム複合酸化物は、 $\text{M}^1$  の一部が Li と置換していることが好ましい。すなわち、リチウムイオン電池の正極活物質として用いられるリチウム複合酸化物の組成式における Li の原子数 ( 組成比 ) の理論値より過剰の Li が含まれていることが好ましい。この場合、過剰の Li の一部または全部に見合う分だけ  $\text{M}^1$  量を少なくすることにより、Li の少なくとも一部が  $\text{M}^1$  と置換した構造をとる。

30

Li の置換量 (  $y$  ) が多くなると、電池の充放電容量は若干低下するものの、常温よりも高温でのサイクル特性が向上する傾向がある。しかしながら、 $y$  が  $0.2$  より大きくなっても常温よりも高温でのサイクル特性は大きくは向上し難い傾向がある。また、Li 総量 (  $x + y$  ) が  $1.0$  未満になると不純物となる異相が生成され、電池の充放電性能が低下する傾向がある。

【 0 0 2 7 】

式 ( I ) において、 $\text{M}^1$  は Mn、Ni、Co、Mg、Fe、Al および Cr からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、Mn および / または Al を含むことが好ましい。

【 0 0 2 8 】

$\text{M}^1$  の存在量である  $2 - y - p$  は  $0$  よりも大きい。 $2 - y - p$  の下限は  $0.66$  であることが好ましく、 $0.8$  であることがより好ましい。 $2 - y - p$  が小さすぎると容量が保持できないからである。

40

また、 $2 - y - p$  の上限は  $2.0$  であるが、 $1.95$  であることが好ましく、 $1.90$  であることがより好ましい。 $2 - y - p$  が大きすぎるとサイクル特性が劣化するからである。

【 0 0 2 9 】

$\text{M}^1$  が Mn を含む場合、式 ( I ) は次のような式 ( I - 1 ) と表すことができる。

式 ( I - 1 ) :  $\text{Li}_{(x+y)}\text{Mn}_{(2-y-p-r)}\text{M}^{11}_r\text{M}^2_p\text{O}_{(4-a)}$

式 ( I - 1 ) において  $\text{M}^{11}$  は  $\text{M}^1$  における Mn 以外の元素、すなわち、Ni、Co、M

50

g、Fe、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、rはM<sup>11</sup>の置換量を意味し、0 < r ≤ 2.0である。

また、0 < 2 - y - p - rとする。2 - y - p - rの好ましい上限と好ましい下限については、前述の2 - y - pの場合と同様である。

【0030】

M<sup>11</sup>の置換量であるr (M<sup>11</sup>として複数種類の元素を含む場合は、それらの合計)は好ましくは0 < r ≤ 1.0、より好ましくは0.02 ≤ r ≤ 0.2、さらに好ましくは0.1程度である。正極活物質として用いたときに、一定の放電容量を確保し、常温よりも高温でのサイクル特性を維持することができるからである。なお、M<sup>11</sup>の置換量が多くなり過ぎると、正極活物質として用いたときの電池の常温よりも高温でのサイクル特性は向上するものの、電池の放電容量が低下してしまう場合がある。

10

【0031】

式(I)において、元素M<sup>2</sup>はB、P、Pb、Sb、SiおよびVからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。これらの中で好ましい元素はBである。

【0032】

M<sup>2</sup>の置換量であるp (M<sup>2</sup>として複数種類の元素を含む場合は、それらの合計)は0 < p ≤ 1.0であり、上限は0.1であることが好ましく、0.05であることがより好ましい。正極活物質として用いたときに、常温よりも高温でのサイクル特性が向上する傾向があるからである。置換量pが高すぎると正極活物質として用いたときのリチウムイオン二次電池の放電容量が低下する傾向がある。

20

なお、pは0となる場合がある。この場合、式(I)で表されるリチウム複合酸化物はM<sup>2</sup>を含まない。すなわち、式(I)で表されるリチウム複合酸化物は、Li<sub>(x+y)</sub>M<sup>1</sup><sub>(2-y)</sub>O<sub>(4-a)</sub>で表される組成となる場合もある。

【0033】

式(I)において、aはO(酸素)の欠損量を示している。

式(I)においてaは0 < a ≤ 1.0を満たし、a = 0であることが好ましい。

酸素欠損量が小さいと(すなわちaが小さいと)充放電試験における3.2V以下容量が小さくなる傾向がある。酸素欠損量が小さいと結晶構造が安定し、常温よりも高温でのサイクル特性が向上する傾向がある。

【0034】

式(II)で表されるリチウム複合酸化物について説明する。

式(II)で表されるリチウム複合酸化物は、式(II)で表される層状リチウム複合酸化物であることが好ましい。

30

層状リチウム複合酸化物の構造はLiFeO<sub>2</sub>型(空間群R-3m)とも呼ばれ、酸化物イオンが面心立方格子構造をとり、立方最密充填となっていると考えられる。

【0035】

式(II)で表される層状リチウム複合酸化物として、具体的には、LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>、LiMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>、LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>4/3</sub>M<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub>(Mは本発明の好適複合酸化物におけるM<sup>1</sup>およびM<sup>2</sup>からなる群から選ばれる少なくとも1つ。)が例示される。

40

【0036】

式(II)においてzは、0 < z ≤ 0.34の範囲であるが、0 < z ≤ (1/3)であることが好ましく、0.05 ≤ z ≤ 0.15であることがより好ましい。

zは、M<sup>1</sup>と置換しているLi量を意味する。本発明の複合酸化物において式(II)で表されるリチウム複合酸化物は、M<sup>1</sup>の一部がLiと置換していることが好ましい。すなわち、リチウムイオン電池の正極活物質として用いられるリチウム複合酸化物の組成式におけるLiの原子数(組成比)の理論値より過剰のLiが含まれていることが好ましい。この場合、過剰のLiの一部または全部に見合う分だけM<sup>1</sup>量を少なくすることにより、Liの少なくとも一部がM<sup>1</sup>と置換した構造をとる。

Liの置換量(z)が多くなると、電池の充放電容量は若干低下するものの、常温より

50

も高温でのサイクル特性が向上する傾向がある。しかしながら、 $z$ が0.34より大きくなっても常温よりも高温でのサイクル特性は大きくは向上し難い傾向がある。また、 $Li$ 総量( $1+z$ )が1.0未満になると不純物となる異相が生成され、電池の充放電性能が低下する傾向がある。

## 【0037】

式(II)において、 $M^1$ は $Mn$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Mg$ 、 $Fe$ 、 $Al$ および $Cr$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $Mn$ 、 $Ni$ および $Co$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であることが好ましい。

## 【0038】

なお、式(I)における $M^1$ と、式(II)における $M^1$ とは、同じであっても異なってもよい。例えば式(I)における $M^1$ が $Mn$ (例えばリチウム複合酸化物が $Li_{1.03}Mn_{1.87}Al_{0.10}O_4$ )であり、式(II)における $M^1$ が、 $Ni$ および $Co$ (例えばリチウム複合酸化物が $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ )や、 $Mn$ 、 $Ni$ および $Co$ (例えばリチウム複合酸化物が $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ )であってもよい。

10

## 【0039】

$M^1$ の存在量である $1-z-q$ は0よりも大きい。 $1-z-q$ の下限は0.5であることが好ましく、0.66であることがより好ましい。 $1-z-q$ が小さすぎると容量が保持できないからである。

## 【0040】

式(II)において、元素 $M^2$ は $B$ 、 $P$ 、 $Pb$ 、 $Sb$ 、 $Si$ および $V$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。これらの中で好ましい元素は $B$ である。

20

## 【0041】

なお、式(I)における $M^2$ と、式(II)における $M^2$ とは、同じであっても異なってもよい。例えば式(I)における $M^2$ が $Al$ (例えばリチウム複合酸化物が $Li_{1.03}Mn_{1.87}Al_{0.10}O_4$ )であり、式(II)における $M^2$ は含まれない(例えばリチウム複合酸化物が $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ )としてもよい。

## 【0042】

$M^2$ の置換量である $q$ ( $M^2$ として複数種類の元素を含む場合は、それらの合計)は0 $< q < 1$ であり、上限は0.1であることが好ましく、0.05であることがより好ましい。正極活物質として用いたときに、常温よりも高温でのサイクル特性が向上する傾向があるからである。置換量 $q$ が高すぎると正極活物質として用いたときのリチウムイオン二次電池の放電容量が低下する傾向がある。

30

なお、 $q$ は0となる場合がある。この場合、式(II)で表されるリチウム複合酸化物は $M^2$ を含まない。すなわち、式(II)で表されるリチウム複合酸化物は、 $Li_{(1+z)}M^{1(1-z)}O_{(2-b)}$ で表される組成となる場合もある。

一方、式(II)において $0 < 1-z-q$ であるので、式(II)で表されるリチウム複合酸化物は $M^1$ を必ず含む。

## 【0043】

式(II)において、 $b$ は $O$ (酸素)の欠損量を示している。

式(II)において $b$ は0 $< b < 1.0$ を満たし、 $b=0$ であることが好ましい。

40

酸素欠損量が小さいと(すなわち $b$ が小さいと)充放電試験における3.2V以下容量が小さくなる傾向がある。酸素欠損量が小さいと結晶構造が安定し、常温よりも高温でのサイクル特性が向上する傾向がある。

## 【0044】

本発明の複合酸化物は、前記式(I)で表されるリチウム複合酸化物(好ましくはスピネル型リチウム複合酸化物)の一次粒子と前記式(II)で表されるリチウム複合酸化物(好ましくは層状リチウム複合酸化物)の一次粒子とを含むが、これらの質量比(前記式(I)で表されるリチウム複合酸化物の質量:前記式(II)で表されるリチウム複合酸化物の質量)が、1:9~9:1であることが好ましく、1:3~9:1であることがより好ましく、8:2程度であることがさらに好ましい。

50

このような質量比であると、常温よりも高い温度の雰囲気内でのサイクル特性がより優れるリチウムイオン二次電池が得られるからである。

【0045】

本発明の複合酸化物は、二次粒子を構成要素とするものであり、二次粒子の集合体であることが好ましい。

そして、二次粒子は、式(I)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子と、式(II)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子とが構成しているものである。この二次粒子は、式(I)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子と、式(II)で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子との2つのみが構成しているものであることが好ましいが、その他のものを含んでもよい。

ここで、結晶子(単結晶部)の集合体であり、5000倍のSEM観察において視認できる最少の粒子単位を一次粒子、また一次粒子が焼結してなる、ハンドリングにおいて一粒の粒子として振る舞う粒子を二次粒子と定義する。

【0046】

本発明の複合酸化物は、一次粒子の平均粒子径が0.1~5.0 $\mu\text{m}$ のものであることが好ましく、0.8~2.5 $\mu\text{m}$ のものであることがより好ましく、1.2~1.6 $\mu\text{m}$ のものであることがさらに好ましい。

ここで一次粒子の平均粒子径とは、前述の一次粒子(結晶子の集合体)のメジアン径を意味するものとする。

また、一次粒子のメジアン径は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、本発明の複合酸化物を倍率30万倍で写真撮影し、得られた写真から任意に500個を選び、ノギスを用いて各々の投影面積円相当径を測定して積算粒度分布(体積基準)を求め、それより平均粒子径(メジアン径)を算出して求める値とする。

【0047】

本発明の複合酸化物は、二次粒子の平均粒子径が2~30 $\mu\text{m}$ のものであることが好ましく、8~20 $\mu\text{m}$ のものであることがより好ましく、12~17 $\mu\text{m}$ のものであることがさらに好ましい。

ここで二次粒子は、前述のように一次粒子が焼結してなるものである。

また、二次粒子の平均粒子径とは、二次粒子のメジアン径を意味するものとする。

また、二次粒子の平均粒子径は、次の方法で測定した値を意味するものとする。

初めに、室温大気中で、本発明の複合酸化物をヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に添加し、超音波分散し攪拌することで分散させてスラリーとする。次に、このスラリーを80~90%の透過率となるように調節した後、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて積算粒度分布(体積基準)を測定する。このようにして測定した粒度分布から求めたメジアン径を、本発明の複合酸化物における二次粒子径とする。

【0048】

本発明の複合酸化物はBET比表面積が0.1~2.0 $\text{m}^2/\text{g}$ のものであることが好ましく、0.2~1.0 $\text{m}^2/\text{g}$ のものであることがより好ましく、0.2~0.4 $\text{m}^2/\text{g}$ のものであることがさらに好ましい。

BET比表面積は、連続流動法によるBET1点法測定で求める値とする。具体的には、使用する吸着ガスおよびキャリアガスは共に、窒素、空気およびヘリウムの混合ガスであり、試料を前記混合ガスにより450以下の温度で過熱脱気し、次いで液体窒素により冷却して前記混合ガスを吸着させ、室温に戻して吸着された窒素ガスを脱着させ、熱伝導度検出器によって検出し、脱着ピークとしてその量を求め、試料の比表面積として算出する。このようなBET比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置を用いて測定することができる。

本発明において、単に「比表面積」と記した場合、「BET比表面積」を意味するものとする。

【0049】

また、本発明の複合酸化物を正極活物質として用いてなる二次電池の初期放電容量は、

90 mA h / g 以上、好ましくは100 mA h / g 以上、より好ましくは105 mA h / g 以上、より好ましくは108 mA h / g 以上、さらに好ましくは110 mA h / g 以上となり得る。

なお、本発明においてリチウムイオン二次電池の初期放電容量 (mA h / g) は、次のように測定するものとする。

初めに、本発明の複合酸化物を85質量%、アセチレンブラックを7.5質量%、ポリフッ化ビニリデンを7.5質量%の割合で秤量し、ノルマルメチルピロリドンに分散させて合剤を得る。そして、得られた合剤を約0.1mmの厚さとなるようにA1箔上に塗布して、約110 で真空乾燥した後、14mm のポンチを用いて打ち抜き、正極を作製する。

10

次に、得られた正極を試験極とし、この試験極とリチウム金属箔 (厚さ0.2 μm) とをセパレーター (商品名: セルガード) を介してコイン型電池ケース内に積層して配置した後、体積比1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に1mol / LのLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を注入して試験用コインセルを作成する。

次に、このようにして作成した試験用コインセルについて初期放電容量を測定する。具体的には、0.5 mA / cm<sup>2</sup>の定電流充電 (すなわち、正極からリチウムイオンを放出させる反応) を上限4.3Vで行い、0.5 mA / cm<sup>2</sup> (0.1C相当) の定電流放電 (すなわち、正極にリチウムイオンを吸蔵させる反応) を下限3.0Vで行った際の正極活物質単位質量あたりの初期放電容量 (mA h / g) を測定する。

本発明では、このようにして測定して得た値を、初期放電容量とする。

20

#### 【0050】

また、本発明の複合酸化物を正極活物質として用いてなる二次電池の、常温よりも高い温度でのサイクル容量維持率は60%以上、好ましくは65%以上、より好ましくは70%以上となり得る。

なお、本発明において二次電池の常温よりも高い温度でのサイクル容量維持率 (%) は、次のように測定するものとする。

初めに、上記のリチウムイオン二次電池の初期放電容量 (mA h / g) を測定する場合と同様の方法で試験用コインセルを作成する。

そして、得られたリチウム電池を55 の恒温槽に設置し、0.5 mA / cm<sup>2</sup>の定電流充電を上限4.3V、下限3.0Vで繰り返し行い、1サイクル目の放電容量 (初期放電容量) に対する、100サイクル目の放電容量の割合 (%) を、常温よりも高い温度でのサイクル容量維持率とする。

30

#### 【0051】

上記のような本発明の複合酸化物について、その製造方法は特に限定されないが、本発明の製造方法によって製造することが好ましい。具体的には、例えば、従来公知の方法で前記スピネル型リチウム複合酸化物の一次粒子と、前記層状リチウム複合酸化物の一次粒子とを得た後、これらを溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥し、必要に応じて焼成して得ることができる。

#### 【0052】

また、本発明の好適複合酸化物の製造方法は限定されないが、本発明の好適製造方法によって製造することが好ましい。

40

#### 【0053】

< 本発明の好適製造方法 >

本発明の好適製造方法が備える各工程について、以下に説明する。

#### 【0054】

< 調整工程 [ 1 ] >

本発明の好適製造方法における調整工程 [ 1 ] について説明する。

調整工程 [ 1 ] では、初めにリチウム源、M<sup>1</sup>を含む原料およびM<sup>2</sup>を含む原料を溶媒に含有させる。

#### 【0055】

50

リチウム源としては、リチウム原子を含む無機または有機の化合物（すなわち、リチウム化合物）を用いることができる。例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウムを用いることができる。これらの中でも水酸化リチウムおよび/または炭酸リチウムを用いることが好ましい。有害ガスの生成を抑制できるからである。

【0056】

$M^1$ を含む原料としては、Mn、Ni、Co、Mg、Fe、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素を含む化合物を用いることができる。

【0057】

$M^1$ を含む原料はマンガン源であることが好ましい。マンガン源としては、マンガン原子を含む無機または有機の化合物（すなわち、マンガン化合物）を用いることができる。例えば、酸化マンガン、炭酸マンガン、炭酸マンガン水和物、水酸化マンガン、オキシ水酸化マンガンを用いることができる。これらの中でも酸化マンガンを用いることが好ましく、 $Mn_3O_4$ を用いることがより好ましい。工業原料として安価に入手でき、さらに、より容量維持率が高いリチウムイオン二次電池が得られる傾向があるからである。

10

【0058】

$M^1$ を含む原料としては、例えば、塩基性炭酸ニッケル、塩基性炭酸コバルト、マグネシア、ヘマタイト、アルミナ、水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）、酸化クロムなどを用いることができる。これらの中でもAlを含む化合物を用いることが好ましく、水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）をより好ましく用いることができる。工業的に安価に入手でき、結晶構造中のMnとの置換が比較的起こりやすく、より容量維持率が高いリチウムイオン二次電池が得られる傾向があるからである。

20

【0059】

$M^2$ を含む原料としては、B、P、Pb、Sb、SiおよびVからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素を含む化合物を用いることができる。元素 $M^2$ はBであることが好ましい。

例えば $M^2$ がBである場合は、ホウ素を含む原料として、ホウ酸（ $H_3BO_3$ ）、三酸化二ホウ酸（ $B_2O_3$ ）を用いることができ、ホウ酸（ $H_3BO_3$ ）を用いることが好ましい。工業原料として安価に入手できるからである。また、 $M^2$ を含む原料としては、 $P_2O_5$ 、 $PbO$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SiO_2$ および $V_2O_5$ などを用いることができる。

$M^2$ がBであると、後に焼成する際の焼結性が高まり、粒子径が成長し、得られるリチウムイオン二次電池の容量維持率の向上に寄与するものと、本発明者は推定している。

30

【0060】

本発明の好適製造方法において、 $M^2$ を含む原料は、後述する焼成の際に、スピネル結晶の生成および成長を促進させる。すなわち、スピネル結晶の生成過程で元素 $M^2$ の酸化物が融剤として作用して、結晶の生成および成長を促進し、さらに結晶子の集合体である一次粒子の成長を促進すると考えられる。その結果、比表面積が小さく、きわめて緻密なリチウム複合酸化物を得ることができると考えられる。

【0061】

溶媒に含有させる上記のようなリチウム源、 $M^1$ を含む原料および $M^2$ を含む原料の比率は、式（I）で表される組成のリチウム複合酸化物が得られるように調整する。

40

【0062】

リチウム源、 $M^1$ を含む原料および $M^2$ を含む原料を含有させる溶媒は特に限定されず、例えば従来公知の溶媒、例えば水（純水等）、エタノール、アセトンなどを用いることができるが、水を用いることが好ましい。

また、これらの原料は、溶媒中の固形分濃度が好ましくは5～40質量%、より好ましくは10～35質量%、さらに好ましくは15～25質量%となるように含有させる。

【0063】

調整工程[1]では、リチウム源、 $M^1$ を含む原料および $M^2$ を含む原料を前記溶媒中に含有させ、その状態で粉碎混合する。

粉碎混合の方法は特に限定されないものの、ピーズミル等を用いた湿式微粉碎機を用い

50

た湿式粉碎法が好ましい。

【0064】

また、この粉碎は、固形分の平均粒子径 ( $D_{50}$ ) が  $0.50 \mu\text{m}$  以下であるスラリーが得られるまで行うことが好ましい。平均粒子径 ( $D_{50}$ ) が  $0.50 \mu\text{m}$  以下となるように粉碎混合すると、スラリー中で固形分が均一な状態となり易い。また、得られるリチウムイオン二次電池における常温よりも高温での容量維持率が高くなる傾向があるからである。この平均粒子径は  $0.40 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $0.30 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。

また、平均粒子径は  $0.10 \mu\text{m}$  以上であることが好ましく、 $0.15 \mu\text{m}$  以上であることがより好ましい。粉碎で粒径を小さくし過ぎると以降の工程でのハンドリングが悪くなるからである。

10

【0065】

なお、スラリー中の固形分の平均粒子径 ( $D_{50}$ ) は、室温大気中で、スラリーにヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加し、超音波分散および攪拌によって分散させ、このスラリーを  $30 \sim 60\%$  の透過率となるように調節し、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて積算粒度分布 (体積基準) を測定し、その粒度分布から求めたメジアン径を意味するものとする。

【0066】

また、この粉碎は、固形分における  $D_{90}$  の粒子径が  $0.50 \mu\text{m}$  以下であるスラリーが得られるまで行うことが好ましい。この  $D_{90}$  の粒子径は  $0.40 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましく、 $0.30 \mu\text{m}$  以下であることがさらに好ましい。得られるリチウムイオン二次電池における常温よりも高温での容量維持率が高くなる傾向があるからである。

20

【0067】

なお、スラリー中の固形分の  $D_{90}$  の粒子径は、室温大気中で、スラリーにヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加し、超音波分散および攪拌によって分散させ、このスラリーを  $30 \sim 60\%$  の透過率となるように調節し、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて積算粒径分布 (体積基準) を測定し、その積算粒度分布が  $90\%$  となる粒径を意味するものとする。

【0068】

次に、このようにして得たスラリーを乾燥して前駆体を得る。ここでスラリーの乾燥はバンド乾燥機、棚型乾燥機などを用いた乾燥方法であってよいが、噴霧乾燥であることが好ましい。噴霧乾燥とは、スラリーを噴霧し、霧状とした後または霧状としながら、乾燥することである。所望の条件で噴霧乾燥して、得られる前駆体の粒子径を所望の範囲内に調整することができる。

30

【0069】

噴霧乾燥の方法は特に制限されず、例えば、高速回転するアトマイザにスラリーを流入させることによってアトマイザのスリットからスラリー成分の液滴を吐出させ、適当な乾燥ガス温度や送風量を用いて飛散した液滴を迅速に乾燥させる方法が挙げられる。このときスラリー流量は好ましくは  $0.5 \sim 700 \text{ kg/h}$ 、より好ましくは  $1 \sim 600 \text{ kg/h}$ 、さらに好ましくは  $300 \sim 550 \text{ kg/h}$ 、アトマイザ回転数は好ましくは  $10,000 \sim 40,000 \text{ rpm}$ 、より好ましくは  $20,000 \sim 35,000 \text{ rpm}$ 、さらに好ましくは  $28,000 \sim 32,000 \text{ rpm}$  とする。飛散した液滴を迅速に乾燥させるように、適当な温度や送風等の処理が施されるが、乾燥塔上部から下部に向かいダウンフローで乾燥ガスを導入することが好ましい。

40

【0070】

噴霧乾燥はスプレードライヤーを用いて行うことが好ましい。また、スプレードライヤーの乾燥用熱風の入口温度を好ましくは  $60 \sim 500$ 、より好ましくは  $250 \sim 450$ 、さらに好ましくは  $300 \sim 400$ 、出口温度を好ましくは  $80 \sim 250$ 、より好ましくは  $100 \sim 200$ 、さらに好ましくは  $130 \sim 160$  とする。

【0071】

50

次に、上記のようにして得た前駆体を焼成する。

ここで、焼成方法は酸素含有雰囲気中で行われる方法であれば特に限定されず、例えば従来公知の方法、例えばトンネル炉、マッフル炉、ロータリーキルン等を用いる焼成方法が挙げられる。

【0072】

また、焼成温度は600～1200 であることが好ましい。また、650 以上であることが好ましく、700 以上であることがより好ましく、750 以上であることがさらに好ましい。前記前駆体がホウ素を含む場合、650～900 にて焼成すると、常温よりも高い温度でのサイクル特性が向上する傾向があることを本発明者は見出した。

また、焼成温度は850 以下であることが好ましく、830 以下であることがより好ましく、800 以下であることがさらに好ましい。焼成温度が高すぎると結晶構造中から酸素が離脱し、電池性能が低下する傾向がある。

【0073】

上記のような焼成温度で前記前駆体を焼成する時間は0.1～8 hであることが好ましく、0.5～7 hであることがより好ましく、0.5～4 hであることがより好ましく、1.5～2.5 hであることがさらに好ましい。

【0074】

このような調整工程[1]によって、式(I)で表されるリチウム複合酸化物を得ることができる。

【0075】

<調整工程[2]>

本発明の好適製造方法における調整工程[2]について説明する。

調整工程[2]は、初めにリチウム源、 $M^1$ を含む原料および $M^2$ を含む原料を溶媒に含有させる。

【0076】

リチウム源、 $M^1$ を含む原料および $M^2$ を含む原料としては、前述の調整工程[1]において用いたものを用いることができる。

リチウム源、 $M^1$ を含む原料および $M^2$ を含む原料を溶媒に含有させる際の比率は、式(II)で表される組成のリチウム複合酸化物が得られるように調整する。

【0077】

リチウム源、 $M^1$ を含む原料および $M^2$ を含む原料を含有させる溶媒についても、前述の調整工程[1]と同様とすることができる。溶媒中の固形分濃度等についても同様である。

【0078】

また、粉碎混合についても、前述の調整工程[1]の場合と同様とすることができる。粉碎の程度についても同様とすることができる。

【0079】

また、スラリーを乾燥して前駆体を得る方法についても、前述の調整工程[1]の場合と同様とすることができる。

【0080】

また、前駆体を焼成する方法についても、前述の調整工程[1]の場合と同様とすることができる。

ただし、焼成温度は800～1400 であることが好ましい。また、850 以上であることが好ましく、900 以上であることがより好ましく、930 以上であることがさらに好ましい。

また、焼成温度は1200 以下であることが好ましく、1100 以下であることがより好ましく、1000 以下であることがさらに好ましい。焼成温度が高すぎると結晶構造中から酸素が離脱し、電池性能が低下する傾向がある。

【0081】

上記のような焼成温度で前記前駆体を焼成する時間は0.1～8 hであることが好まし

10

20

30

40

50

く、0.5～7 hであることがより好ましく、0.5～4 hであることがより好ましく、1.5～2.5 hであることがさらに好ましい。

【0082】

このような調整工程[2]によって、式(II)で表されるリチウム複合酸化物を得ることができる。

【0083】

<ハイブリッド化工程>

本発明の好適製造方法におけるハイブリッド化工程について説明する。

ハイブリッド化工程では、前記調整工程[1]で得られた式(I)で表されるリチウム複合酸化物(好ましくはスピネル型リチウム複合酸化物)と、前記調整工程[2]で得られた前記式(II)で表されるリチウム複合酸化物(好ましくは層状リチウム複合酸化物)とを溶媒に含有させる。

ここでこれらの混合比は特に限定されないが、これらの質量比(前記スピネル型リチウム複合酸化物の質量:前記層状リチウム複合酸化物の質量)を、1:9～9:1とすることが好ましく、1:3～9:1とすることがより好ましく、8:2程度とすることがさらに好ましい。

このような混合比とすると、常温よりも高い温度の雰囲気内でのサイクル特性がより優れるリチウムイオン二次電池が得られるからである。

【0084】

前記式(I)で表されるリチウム複合酸化物と、前記式(II)で表されるリチウム複合酸化物とを含有させる溶媒は、前述の調整工程[1]または調整工程[2]の場合と同様とすることができる。溶媒中の固形分濃度等についても同様である。

【0085】

また、粉碎混合についても、前述の調整工程[1]または調整工程[2]の場合と同様とすることができる。

この粉碎は、固形分の平均粒子径( $D_{50}$ )が5  $\mu\text{m}$ 以下であるスラリーが得られるまで行うことが好ましい。平均粒子径( $D_{50}$ )が5  $\mu\text{m}$ 以下となるように粉碎混合すると、スラリー中で固形分が均一な状態となり易い。また、得られるリチウムイオン二次電池における常温よりも高温での容量維持率が高くなる傾向があるからである。この平均粒子径は3  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、1.5  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

また、平均粒子径は0.1  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、0.5  $\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。粉碎で粒径を小さくし過ぎると以降の工程でのハンドリングが悪くなるからである。

【0086】

なお、スラリー中の固形分の平均粒子径( $D_{50}$ )は、室温大気中で、スラリーにヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加し、超音波分散および攪拌によって分散させ、このスラリーを30～60%の透過率となるように調節し、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて積算粒度分布(体積基準)を測定し、その粒度分布から求めたメジアン径を意味するものとする。

【0087】

また、この粉碎は、固形分における $D_{90}$ の粒子径が15  $\mu\text{m}$ 以下であるスラリーが得られるまで行うことが好ましい。この $D_{90}$ の粒子径は12  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。得られるリチウムイオン二次電池における常温よりも高温での容量維持率が高くなる傾向があるからである。

【0088】

なお、スラリー中の固形分の $D_{90}$ の粒子径は、室温大気中で、スラリーにヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加し、超音波分散および攪拌によって分散させ、このスラリーを30～60%の透過率となるように調節し、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて積算粒径分布(体積基準)を測定し、その積算粒度分布が90%となる粒径を意味するものとする。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 9 】

また、スラリーを乾燥する方法についても、前述の調整工程 [ 1 ] または調整工程 [ 2 ] の場合と同様とすることができる。

## 【 0 0 9 0 】

このようなハイブリッド化工程によって、ハイブリッド型リチウム複合酸化物を得ることができる。

## 【 0 0 9 1 】

< 本発明の正極活物質 >

本発明の正極活物質について説明する。

本発明の正極活物質は、本発明の複合酸化物を用いた非水系電解質二次電池用正極活物質である。

本発明の正極活物質は、本発明の複合酸化物を 80 質量% 以上含むことが好ましく、90 質量% 以上含むことがより好ましく、実質的に 100 質量% 含む、すなわち本発明の複合酸化物からなることがさらに好ましい。

## 【 0 0 9 2 】

< 本発明の正極およびその製造方法 >

本発明の正極は、本発明の正極活物質を用いてなるものであれば、例えば従来公知の正極と同様の態様であってよい。例えば、本発明の正極活物質に必要な応じて導電助剤、結着剤などを添加し混合したものからなる層を集電体上に形成してなるものが挙げられる。具体的には、本発明の正極活物質に導電助剤、結着剤および N - メチルピロリドンなどの有機溶媒を混練してインク (スラリー) を調製し、このインクを集電体のアルミ箔に塗布し乾燥した後、ローラープレス機にかけることにより得ることができる。ローラープレス機にかけることによって、正極活物質と集電体との接触を良くすると共に正極活物質の密度を高めることができる。また、本発明の正極活物質に導電助剤および結着剤を充分混合したのち、ローラープレスでシート状に成形して正極を得ることができる。

ここで、導電助剤として、黒鉛 (天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など) やアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック系材料などが挙げられる。

また、結着剤として、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンプロピレンジエンゴム、フッ素ゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸などが挙げられる。

また、集電体についても限定されず、例えば従来公知のネット状、シート状、フィルム状のものを用いることができる。

## 【 0 0 9 3 】

< 本発明の二次電池 >

本発明の二次電池について説明する。

本発明の二次電池は、正極として本発明の正極を用いること以外は、通常のリチウムイオン二次電池と同様の構成であってよく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型などであってよい。すなわち、正極、負極および非水系電解質を主たる電池構成要素とし、これら要素が、例えば電池缶内に封入されている。正極および負極はそれぞれリチウムイオンの担持体として作用し、充電時には、リチウムイオンが負極中に吸蔵され、放電時には負極から離脱する。

## 【 0 0 9 4 】

負極は特に限定されず、例えば従来公知の負極と同様の態様であってよい。例えば、負極活物質としては、リチウムやリチウム - アルミニウムで代表されるリチウム合金を用いることができ、また、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、活性炭などのリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出できる炭素系材料を用いることもできる。例えば集電体は、正極の場合と同様のものを用いることができる。

負極は、負極活物質がリチウムやリチウム合金の場合は、そのまま用いるか、あるいは集電体に圧着することによって製造することができる。また、負極活物質がリチウムイオ

10

20

30

40

50

ンを吸蔵放出可能な炭素系材料（グラファイト、カーボンブラックなど）の場合は、必要に応じて正極の場合と同様の結着剤を負極活物質に添加して混合し、溶剤を用いてペースト状にし、得られた負極合剤含有ペーストを銅箔などからなる負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、必要に応じて加圧成形する工程を経ることによって製造することができる。

【0095】

非水系電解質としては有機系電解質、ポリマー電解質、固体電解質などを用いることができる。ここで、有機系電解質とはリチウム塩が非水溶媒に加えられたものであり、ポリマー電解質とは、リチウム塩が高分子化合物に加えられたものである。

【0096】

ここで、リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ が挙げられる。これらの中でも $\text{LiBF}_4$ （四フッ化ホウ酸リチウム）は、電解質中に存在する水分との反応性がより低いので、安全性により優れ、サイクル特性、レート特性（高率放電特性）および初期特性などの優れたリチウム電池を得易い。

有機系電解質中のリチウム塩の濃度は $0.1 \sim 3.0 \text{ mol/l}$ が好ましく、 $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ がより好ましい。非水系電解質のイオン電導率が高くなり、非水系電解質中にリチウム塩が析出し難く、高性能な電池性能を備えるリチウム電池が得られるからである。

【0097】

有機系電解質の非水溶媒としては、例えば従来公知のものを用いることができ、エチレンカーボネート、 $\beta$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネートおよびビニレンカーボネートの混合溶媒を好ましく使用することができる。エチレンカーボネート、 $\beta$ -ブチロラクトンおよびプロピレンカーボネートは、誘電率が高いことから、イオン伝導を確実に起こすことができ、さらに、非水溶媒にビニレンカーボネートを含有させることにより、充電時において、エチレンカーボネート、 $\beta$ -ブチロラクトンおよびプロピレンカーボネートの分解を確実に抑制可能なビニレンカーボネート由来の皮膜を負極上に形成できるので、充電をより十分に行うことができる。

【0098】

有機系電解質は、リチウム塩および非水溶媒の他に、さらに他の有機溶媒を含んでもよい。

【0099】

非水系電解質をポリマー電解質とする場合には、可塑剤（非水電解液）でゲル化されたマトリクス高分子化合物を含むが、このマトリクス高分子化合物としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体などのエーテル系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系樹脂などを単独、もしくは混合して用いることができる。

これらの中で、酸化還元安定性の観点などから、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系樹脂を用いることが好ましい。

【0100】

ポリマー電解質の作製は特に限定されないが、例えば、マトリクスを構成する高分子化合物、リチウム塩および溶媒を混合し、加熱して溶融・溶解する方法が挙げられる。また、混合用有機溶媒に、高分子化合物、リチウム塩、および溶媒を溶解させた後、混合用有機溶媒を蒸発させる方法、重合性モノマー、リチウム塩および溶媒を混合し、紫外線、電子線または分子線などを照射して、重合性モノマーを重合させ、ポリマーを得る方法などを挙げることができる。

ポリマー電解質中の溶媒の割合は $10 \sim 90$ 質量%が好ましく、 $30 \sim 80$ 質量%がよ

10

20

30

40

50

り好ましい。このような割合であると、導電率が高く、機械的強度が強く、フィルム化しやすい。

#### 【0101】

固体電解質としては、例えばリチウムイオンを含む酸化物系急冷ガラス、硫化物ベースのオキシスルフィド系超イオン伝導ガラスなどのガラス系固体電解質、ポリエーテルなどの高分子に、Li塩が溶解・分散した高分子固体電解質などが挙げられる。

また高分子固体電解質は、溶媒成分を含むゲル状であってもよい。

#### 【0102】

本発明の二次電池は、正極と負極とが直接接触することを防ぐセパレータを有することが好ましい。

セパレータは特に限定されず、例えば従来公知のものを用いることができ、例えば織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜などが挙げられる。合成樹脂製微多孔膜が好適であるが、なかでもポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等である。

なお、非水系電解質として有機系電解質またはポリマー電解質を用いる場合、通常セパレータが使用されるが、固体電解質の場合、セパレータを使用せずに固体電解質をセパレータとしてもよい。

#### 【0103】

本発明の二次電池の製造方法は特に限定されず、例えば従来公知の方法で製造することができる。例えば、リチウム電池用セパレータを介して本発明の正極と前記負極とを積層する前または積層した後に非水系電解質を注液し、最終的に、外装材で封止することによって製造することができる。外装材としては、例えば、ニッケルメッキした鉄、ステンレススチール、アルミニウム、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルム等が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0104】

以下に本発明の実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0105】

<実施例1>

#### [スピネル型リチウム複合酸化物の調整]

リチウム源として水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、マンガン源として電解二酸化マンガン( $\text{-MnO}_2$ )、アルミニウム源として水酸化アルミニウム( $\text{Al(OH)}_3$ )を用意した。そして、それぞれの原料を、最終的に得られるリチウム複合酸化物の組成が、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.87}\text{Al}_{0.10}\text{O}_4$ となるように秤量した。

#### 【0106】

次に、これらの秤量した原料を混合し、ここへ固形分濃度が33.3質量%となるように純水を加えた後、湿式粉碎機(アシザワファインテック社製:スターミルラボスターLMZ-06)を用いて粉碎し、スラリーを得た。ここで、スラリー中の固形分の平均粒子径(メジアン径)が $0.35\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。粉碎においては600mlのベッセルを用いた。

#### 【0107】

なお、スラリー中の固形分の平均粒子径(メジアン径)は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所:LA-950v2)を用いて求めた。具体的には室温大気中で、スラリーにヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加し、超音波分散および攪拌によって分散させ、30~60%の透過率となるように調節した後、上記の装置を用いて屈折率2.20の条件で、積算粒度分布(体積基準)を測定して求めた。

#### 【0108】

次に、粉碎後のスラリーについて、ディスク型スプレードライヤー(大川原化工機社製

10

20

30

40

50

：L-8型スプレードライヤー)を用いて噴霧乾燥を行った。ここで乾燥ガスとして空気を用いた。また、サイクロン差圧が0.7kPaとなるよう調整し、乾燥ガスの入口温度は200に調整した。スラリー流量は3kg/h、アトマイザ回転数は28,000rpmとした。このような噴霧乾燥を行うことで、粒子状の前駆体を得た。

【0109】

次に、得られた前駆体を750で2時間空気中にて焼成することで、目標組成のスピネル型リチウム複合酸化物を得た。

【0110】

[層状リチウム複合酸化物の調整]

次に、リチウム源として水酸化リチウム(LiOH・H<sub>2</sub>O)、ニッケル源として酸化ニッケル(NiO)、コバルト源としてCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、マンガン源として電解二酸化マンガン(-MnO<sub>2</sub>)を用意した。そして、それぞれの原料を、最終的に得られるリチウム複合酸化物の組成が、LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>となるように秤量した。

【0111】

そして、前述のスピネル型リチウム複合酸化物の場合と同様に、原料を混合後、固形分濃度が33.3質量%となるように純水を加え、同様の湿式粉碎機を用いて粉碎し、同様の固形分の平均粒子径が得られるまで粉碎し、スラリーを得た。

なお、スラリー中の固形分の平均粒子径(メジアン径)の測定方法も同様である。

【0112】

次に、前述のスピネル型リチウム複合酸化物の場合と同様に、粉碎後のスラリーについて、ディスク型スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行い、粒子状の前駆体を得た。ディスク型スプレードライヤーの運転条件等も同様とした。

【0113】

次に、得られた前駆体を950で2時間空気中にて焼成することで、層状リチウム複合酸化物を得た。

【0114】

[ハイブリッド型複合酸化物の調整]

次に、スピネル型リチウム複合酸化物と層状リチウム複合酸化物とを、質量比8:2で秤量した。そして、これらの秤量した原料を混合し、ここへ固形分濃度が33.3質量%となるように純水を加えた後、湿式粉碎機(アシザワファインテック社製:スターミルラボスターLMZ-06)を用いて粉碎し、スラリーを得た。ここで、スラリー中の固形分の平均粒子径(メジアン径)が1μmになるまで粉碎した。粉碎においては600mlのベッセルを用いた。

【0115】

なお、スラリー中の固形分の平均粒子径(メジアン径)は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所:LA-950v2)を用いて求めた。具体的には室温大気中で、スラリーにヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加し、超音波分散および攪拌によって分散させ、30~60%の透過率となるように調節した後、上記の装置を用いて屈折率2.2の条件で、積算粒度分布(体積基準)を測定して求めた。

【0116】

次に、粉碎後のスラリーについて、ディスク型スプレードライヤー(大川原化工機社製:L-8型スプレードライヤー)を用いて噴霧乾燥を行った。ここで乾燥ガスとして空気を用いた。また、サイクロン差圧が0.7kPaとなるよう調整し、乾燥ガスの入口温度は200に調整した。スラリー流量は3kg/h、アトマイザ回転数は28,000rpmとした。このような噴霧乾燥を行うことで、スピネル型リチウム複合酸化物と層状リチウム複合酸化物と構成される二次粒子からなるハイブリッド型複合酸化物を得た。

【0117】

得られたハイブリッド型複合酸化物について粉末X線回折測定を実施した。試料水平型多目的X線回折装置(株式会社リガク製「Ultima IV」)を使用し、測定にはCu-K線を用いた。

10

20

30

40

50

その結果、得られたXRDパターン中に、スピネル型リチウム複合酸化物と層状リチウム複合酸化物との両相に帰属するピークが確認された。

#### 【0118】

得られたハイブリッド型複合酸化物について、全自動BET比表面積測定装置（マウンテック製：Mac sorb HM model - 1220）を用いてBET比表面積を測定した。測定条件は前述の通りである。

その結果、BET比表面積は $8.47 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

#### 【0119】

得られたハイブリッド型複合酸化物について、平均粒子径（メジアン径）および最大粒子径は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所：LA-950v2）を用いて求めた。具体的には室温大気中で、スラリーにヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加し、超音波分散および攪拌によって分散させ、30～60%の透過率となるように調節した後、上記の装置を用いて屈折率2.2の条件で、積算粒度分布（体積基準）を測定して求めた。

その結果、平均粒子径は $0.904 \mu\text{m}$ 、最大粒子径は $7.696 \mu\text{m}$ であった。

#### 【0120】

得られたハイブリッド型複合酸化物について、SEM-EDSを用いて観察した。

その結果、ハイブリッド型複合酸化物の二次粒子は、スピネル型リチウム複合酸化物と層状リチウム複合酸化物とを、ほぼ均一に混合された状態で含んでいることを確認できた。

#### 【0121】

次に、このような方法で得られたハイブリッド型複合酸化物を用いてリチウムイオン二次電池を作製し、電池評価を行った。

#### 【0122】

<初期放電容量の測定>

ハイブリッド型複合酸化物を85質量%、アセチレンブラックを7.5質量%、ポリフッ化ビニリデンを7.5質量%の割合で秤量し、ノルマルメチルピロリドンに分散させて合剤を得た。そして、得られた合剤を約0.1mmの厚さとなるようにAl箔上に塗布して、約110℃で真空乾燥した後、14mmのポンチを用いて打ち抜き、正極を作製した。

得られた正極を試験極とし、この試験極とリチウム金属箔（厚さ $0.2 \mu\text{m}$ ）とをセパレーター（商品名：セルガード）を介してコイン型電池ケース内に積層して配置した後、体積比1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に1mol/LのLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を注入して試験用コインセルを作成した。

このようにして作成した試験用コインセルについて初期放電容量を測定した。具体的には、 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流充電（すなわち、正極からリチウムイオンを放出させる反応）を上限4.3Vで行い、 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （0.1C相当）の定電流放電（すなわち、正極にリチウムイオンを吸蔵させる反応）を下限3.0Vで行った際の正極活物質単位質量あたりの初期放電容量（mAh/g）を測定した。

その結果を第1表に示す。

#### 【0123】

<55・100サイクル容量維持率の測定>

試験用コインセルを55℃の恒温槽に設置し、上記の初期充放容量の測定と同様に、充電電位4.3Vまで、放電電位3.0Vまでの電位規制の条件で $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流充電を100回行い、容量維持率を次式により求めた。

容量維持率(%) = (100回目の放電容量 / 1回目の放電容量) × 100

測定結果を第1表に示す。

#### 【0124】

【表 1】

第1表

	初期放電容量 (mAh/g)	100サイクル容量維持率 (%)
実施例1	114	72

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 1 G 53/00	(2006.01)	H 0 1 M	4/58	
C 0 1 G 45/00	(2006.01)	C 0 1 G	53/00	A
		C 0 1 G	45/00	

(72)発明者 水野 隆喜  
福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内

(72)発明者 三津井 知宏  
福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2007-048525(JP,A)  
特開2003-187794(JP,A)  
特開2003-132885(JP,A)  
特開2000-215884(JP,A)  
特開2003-257428(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 4 8 5  
H 0 1 M 4 / 5 0 5  
H 0 1 M 4 / 5 2 5  
H 0 1 M 4 / 3 6  
C 0 1 G 4 5 / 0 0  
C 0 1 G 5 3 / 0 0