

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4032744号  
(P4032744)

(45) 発行日 平成20年1月16日(2008.1.16)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/52 (2006.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00 A
HO 1 M 4/50 (2006.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2002-1724 (P2002-1724)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成14年1月8日(2002.1.8)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2003-203631 (P2003-203631A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成15年7月18日(2003.7.18)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成15年4月3日(2003.4.3)		弁理士 小池 晃
		(74) 代理人	100086335
			弁理士 田村 榮一
		(74) 代理人	100096677
			弁理士 伊賀 誠司
		(72) 発明者	細谷 洋介
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	山本 佳克
			福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及びこれを用いた非水電解質二次電池

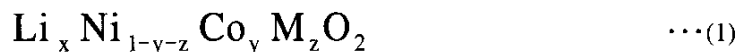
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式1で示される層状構造の第1のリチウム遷移金属複合酸化物からなる第1の正極材料と、

式2で示される層状構造の第2のリチウム遷移金属複合酸化物からなる第2の正極材料との混合物を有することを特徴とする正極活物質。

【化1】



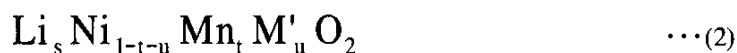
(Mは、遷移金属、或いは元素周期表の2族、3族、4族の元素のうち

1種若しくは複数種であり、

x,y,zの範囲は、

0.9 ≤ x < 1.1, 0.05 ≤ y ≤ 0.50, 0.01 ≤ z ≤ 0.10である)

## 【化2】



(M'は、遷移金属、或いは元素周期表の2族、3族、4族の元素のうち

1種若しくは複数種であり、  
s,t,uの範囲は、  
0.9 ≤ s < 1.1, 0.05 ≤ t ≤ 0.50, 0.01 ≤ u ≤ 0.30である)

## 【請求項2】

10

上記第1の正極材料及び上記第2の正極材料の各々の混合比が、上記正極活物質全体に対して15重量%以上、85重量%以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

## 【請求項3】

上記第1の正極材料及び上記第2の正極材料の各々の平均粒径が、2 μm以上、30 μm以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

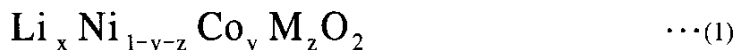
## 【請求項4】

正極集電体上に正極活物質を含有する正極合剤層が形成されてなる正極と、  
負極集電体上に負極活物質を含有する負極合剤層が形成されてなる負極と、  
非水電解質とを備え、

20

上記正極活物質が、式1で示される層状構造の第1のリチウム遷移金属複合酸化物からなる第1の正極材料と、式2で示される層状構造の第2のリチウム遷移金属複合酸化物からなる第2の正極材料との混合物を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【化3】

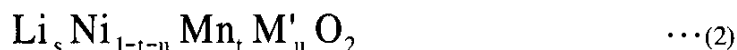


(M'は、遷移金属、或いは元素周期表の2族、3族、4族の元素のうち

1種若しくは複数種であり、  
x,y,zの範囲は、  
0.9 ≤ x < 1.1, 0.05 ≤ y ≤ 0.50, 0.01 ≤ z ≤ 0.10である)

30

## 【化4】



(M'は、遷移金属、或いは元素周期表の2族、3族、4族の元素のうち

1種若しくは複数種であり、  
s,t,uの範囲は、  
0.9 ≤ s < 1.1, 0.05 ≤ t ≤ 0.50, 0.01 ≤ u ≤ 0.30である)

40

## 【請求項5】

上記第1の正極材料及び上記第2の正極材料の各々の混合比が、上記正極活物質全体に対して15重量%以上、85重量%以下の範囲であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項6】

上記第1の正極材料及び上記第2の正極材料の各々の平均粒径が、2 μm以上、30 μm以下の範囲であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

50

本発明は、電池に使用する正極活物質及びこの正極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、二次電池の需要は、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、急速に拡大している。二次電池は、これらの電子機器の小型軽量化に伴い、ポータブル電源としてエネルギー密度を向上させることが必要とされている。二次電池の中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池及びニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため期待されている。

10

【0003】

リチウムイオン二次電池は、正極活物質として層状構造からなるリチウム・コバルト複合酸化物、スピネル構造を有するリチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物等が実用化されている。

【0004】

リチウム・コバルト複合酸化物は、充電容量や熱的安定性等の物理的性質とコストのバランスが最も良く、幅広く利用されている。しかしながら、リチウム・コバルト複合酸化物は、コバルトの採掘量が少ないため高価格である。その為、リチウム・コバルト複合酸化物には、より安価でかつ高容量の代替物質が求められている。スピネル構造のリチウム・マンガン複合酸化物は、他のコバルト酸化物やニッケル酸化物と比べて充電容量が低く、高温保存特性も若干悪いといったことがある。

20

【0005】

リチウム・ニッケル複合酸化物は、原料の価格や供給安定性の面ではリチウム・コバルト複合酸化物より優れており期待されている。しかしながら、リチウム・ニッケル複合酸化物は、結晶構造の安定性が低いため、充放電容量及びエネルギー密度の低下や高温環境下での充放電サイクル特性の劣化といった問題がある。従って、リチウム・ニッケル複合酸化物は、結晶構造の安定性を図り、充放電容量及びエネルギー密度の低下を抑制することができれば、上述したように原料の価格や供給安定性の面で優れているため今後有望な材料である。

【0006】

リチウム・ニッケル複合酸化物の結晶構造の安定化に関しては、異種元素を固溶置換する方法等が提案されている。また、リチウム・ニッケル複合酸化物は、安定な結晶構造を形成しているスピネル構造のリチウム・マンガン複合酸化物を混合する方法が提案されている。

30

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年の電子機器等の高密度化や集積回路等の高速化、又は携帯機器等に求められる耐環境性に対応するためには、上述した固溶置換による安定化よりも、更に安定した結晶構造を形成する必要がある。また、スピネル構造のリチウム・マンガン複合酸化物は、結晶構造は安定しているが充電容量が低いため、リチウム・ニッケル複合酸化物の高容量が活かされず正極の充放電容量を低下させてしまうといった問題がある。

40

【0008】

従って、本発明は、このような従来の事情に鑑みて提案されたものであり、正極の充放電容量及びエネルギー密度の向上、更には常温に限らず高温環境下においても良好な充放電サイクル特性が得られる正極活物質及びこの正極活物質を用いた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

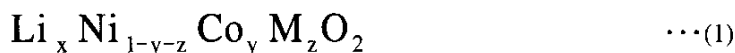
上述した目的を達成する本発明に係る正極活物質は、式1で示される層状構造の第1のリチウム遷移金属複合酸化物からなる第1の正極材料と、式2で示される層状構造の第2

50

の遷移金属複合酸化物からなる第2の正極材料との混合物を有することを特徴とする。

【0010】

【化5】

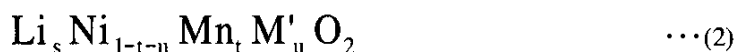


(Mは、遷移金属、或いは元素周期表の2族、3族、4族の元素のうち  
1種若しくは複数種であり、  
x,y,zの範囲は、  
0.9 ≤ x < 1.1, 0.05 ≤ y ≤ 0.50, 0.01 ≤ z ≤ 0.10である)

10

【0011】

【化6】



(M'は、遷移金属、或いは元素周期表の2族、3族、4族の元素のうち  
1種若しくは複数種であり、  
s,t,uの範囲は、  
0.9 ≤ s < 1.1, 0.05 ≤ t ≤ 0.50, 0.01 ≤ u ≤ 0.30である)

20

【0012】

以上のような正極活物質では、少なくともNi及びCoを含有し、式1で示される層状構造の第1のリチウム遷移金属複合酸化物からなる第1の正極材料と、少なくともNi及びMnを含有し、式2に示される層状構造の第2のリチウム遷移金属複合酸化物からなる第2の正極材料とが混合されており、第1の正極材料は高容量を有し、第2の正極材料は結晶構造が安定であることから、充放電容量の高容量化及びエネルギー密度の向上が図られ、高温環境下においても良好な充放電サイクル特性が得られる。

【0013】

また、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極集電体上に正極活物質を含有する正極合剤層が形成されてなる正極と、負極集電体上に負極活物質を含有する負極合剤層が形成されてなる負極と、非水電解質とを備える。正極活物質は、上記式1で示される層状構造の第1のリチウム遷移金属複合酸化物からなる第1の正極材料と、上記式2で示される層状構造の第2の遷移金属複合酸化物からなる第2の正極材料との混合物を有することを特徴とする。

30

【0014】

この非水電解質二次電池では、少なくともNi及びCoを含有し、式1で示される層状構造の第1のリチウム遷移金属複合酸化物からなる第1の正極材料と、少なくともNi及びMnを含有し、式2に示される層状構造の第2のリチウム遷移金属複合酸化物からなる第2の正極材料とを混合した混合物を含有する正極活物質を用いることによって、第1の正極材料は高容量であり、第2の正極活物質は結晶構造が安定であることから、正極の充放電容量の高容量化及びエネルギー密度の向上が図られ、高温環境下においても良好な充放電サイクル特性が得られる。

40

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態として示す正極活物質及びこの正極活物質を用いた非水電解質二次電池について、図面を参照して詳細に説明する。図1に示すように、非水電解質二次電池1は、帯状の正極2と、帯状の負極3とがセパレータ4を介して密着状態で巻回された電極体が、電池缶5の内部に充填されてなる。

【0016】

正極2は、正極活物質と結合剤と導電剤とからなる正極合剤を正極集電体上に層状に塗

50

布して形成される。結合剤には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いる。導電剤には、人工黒鉛やカーボンブラック等を用いる。なお、正極集電体としては、アルミニウム箔等の金属箔を用いる。

【0017】

そして、正極活物質は、第1の正極材料と第2の正極材料とを混合した混合物を含有する。第1の正極材料は、層状構造を有し、化学式  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (但し、Mは、遷移金属、或いは長周期型元素周期表の2族、3族、4族の元素のうち1種の元素若しくは複数種であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の範囲は、 $0.90 < x < 1.1$ 、 $0.05 < y < 0.50$ 、 $0.01 < z < 0.10$ である。) で表される第1のリチウム遷移金属複合酸化物である。化学式  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  中のMは、具体的に第1のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶中で均一に分散できる元素を表しているが、特に好ましくはFe、Co、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Gaの中から1種或いは複数種からなる。

10

【0018】

第2の正極材料は、層状構造を有し、化学式  $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$  (但し、M'は、遷移金属、或いは長周期型元素周期表の2族、3族、4族の元素のうち1種若しくは複数種であり、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ は各々 $0.90 < s < 1.1$ 、 $0.05 < t < 0.50$ 、 $0.01 < u < 0.30$ である。) で表される第2のリチウム遷移金属複合酸化物である。化学式  $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$  中のM'は、具体的に第2のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶中を均一に分散できる元素を表しているが、特に好ましくは、Fe、Co、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Gaの中から1種或いは複数種からなる。

20

【0019】

第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比は、正極活物質全体に対して15重量%以上、85重量%以下含有することが好ましく、更に好ましくは30重量%以上、70重量%以下を含有するようにする。正極活物質は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比が15重量%未満になると、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比が85重量%を越え、正極活物質全体に対して低容量の第2のリチウム遷移複合酸化物の占める割合が多くなり、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の高容量が活かされず正極活物質の初期容量が低下してしまう。また、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比が85重量%を越えると、第2のリチウム遷移複合酸化物の混合比が15重量%未満となり、正極活物質の結晶構造が不安定となるため、充放電を繰り返す度に結晶構造の劣化が進み高温環境下での充放電サイクル容量維持率が著しく低下してしまう。

30

【0020】

この為、正極活物質は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の各々の混合比を15重量%以上、85重量%の範囲で混合することによって、充放電容量及び充放電に伴う結晶構造の変化を互いに第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物とが相殺し合うことにより、結晶構造の変化が小さくなるため充放電サイクル容量維持率の向上が図られる。

40

【0021】

また、正極活物質は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の平均粒径を30 $\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、更に好ましくは2 $\mu\text{m}$ 以上、30 $\mu\text{m}$ 以下である。正極活物質は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の平均粒径を2 $\mu\text{m}$ 未満にすると、正極活物質と電解質との接触面積が大きくなるため、電解液の分解が進行して高温環境下の特性が低下してしまう。逆に、正極活物質は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の平均粒径が30 $\mu\text{m}$ を越えると、第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物との混合が不十分となり、高温環境下での初期容量の低下や充放電サイクル容量維持率の劣化が起こってしまう

50

## 【0022】

この為、正極活物質は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の平均粒径を30 μm以下にすることによって、正極活物質と電解液との接触面積が小さくなり、また、第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物とが十分に混合され、高温環境下での初期容量の高容量化及び充放電サイクル容量維持率の向上が図られる。

## 【0023】

更に、正極活物質は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物中のCoの比率及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物のMnの比率を0.05以上、0.50以下にすることが好ましい。正極活物質は、Co及びMnの比率を0.05未満にすることによって、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の各結晶構造が不安定となり、充放電を繰り返す度に正極活物質の結晶構造が劣化して充放電サイクル特性が低下してしまう。逆に、正極活物質は、Co及びMnの比率を0.50以上にすることによって、充放電容量の低下を招く結晶構造を形成するため充放電容量が低下してしまう。

10

## 【0024】

この為、正極活物質は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物中のCoの比率及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物のMnの比率を0.05以上、0.50以下にすることによって、結晶構造の劣化が抑制され充放電サイクル特性の向上が図られる。また、正極活物質は、Co及びMnの比率を0.05以上、0.50以下にすることによって、高容量の結晶構造を形成することにより充放電容量の高容量化が図られる。

20

## 【0025】

第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物は、リチウム、ニッケル、コバルト、マンガン等の炭酸塩を各組成に応じて混合し、空気雰囲気又は酸素雰囲気中で600～1100の温度範囲で焼成することにより得られる。なお、出発原料は、炭酸塩に限定されず、水酸化物、酸化物、硝酸塩、有機酸塩等からも同様に生成可能である。また、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物は、リチウム、ニッケル、コバルト、マンガン等を含有する複合水酸化物や複合炭酸塩等を原料として用いることも可能である。

## 【0026】

以上のような正極活物質は、高容量な第1のリチウム遷移金属複合酸化物と安定な結晶構造を形成している第2のリチウム遷移金属複合酸化物とを混合した混合物からなることにより、充放電容量の高容量化及び結晶構造の安定化が図られる。従って、正極活物質は、充放電容量の高容量化、高エネルギー密度化、及び高温環境下における充放電サイクル容量維持率の向上が図られる。また、正極活物質は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物との混合比、平均粒径、及び第1のリチウム遷移金属複合酸化物中のCo及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物中のMnの比率、或いは第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物中の添加元素の有無を上述したように規定することによって、より優れた初期容量及び充放電サイクル容量維持率が得られる。

30

## 【0027】

負極3は、負極活物質と結合剤とを含有する負極合剤を負極集電体上に塗布して形成される。負極活物質には、対リチウム金属2.0V以下の電位で電気化学的にリチウムをドープ・脱ドープできる材料を用いる。例えば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等の炭素質材料を使用することができる。

40

## 【0028】

また、負極活物質としては、リチウムと合金を形成可能な金属及びリチウムと合金を形成可能な金属からなる合金化合物も利用可能である。リチウムと合金形成可能な金属とし

50

ては、半導体元素も含めることとして、例えば、Mg、B、Al、Ga、In、Si、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Yである。更には、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ等の比較的電位が低電位で、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブする酸化物やその他の窒化物なども同様に使用可能である。なお、負極集電体としては、銅箔等の金属を用いる。また、導電剤としては、正極2を作製する際に用いた導電剤と同様の人工黒鉛やカーボンブラック等を用いる。

【0029】

上述した正極2及び負極3の作製方法は、正極活物質及び負極活物質に結合剤、導電剤等を添加し溶剤を加えて塗布する方法、正極活物質及び負極活物質に結合剤等を添加し加熱して塗布する方法、正極活物質及び負極活物質を単独或いは導電剤、更には結合剤と混合して成型等の処理を施して成型体電極を作成する方法等がとられているが、それらに限定されるものではない。

10

【0030】

例えば、正極2の作製方法は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物とを混合して得られた正極活物質に、上述した導電剤と結合剤とを所定の割合で混合して正極合剤を作製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒に分散させてスラリー状にする。次に、スラリー状とした正極合剤を正極集電体上に均一に塗布して正極合剤層を形成し、乾燥後、成型して正極2が得られる。

【0031】

また、負極3の作製方法としては、上述した負極活物質と結合剤とを所定の割合で混合した負極合剤をスラリー状とする。次に、スラリー状とした負極合剤を負極集電体上に均一に塗布して負極合剤層を形成し、乾燥後、成型して負極3が得られる。なお、上述した正極2及び負極3の作製方法において、結合剤の有無にかかわらず、正極活物質及び負極活物質に熱を加えたまま加圧成型することにより強度を有した正極2及び負極3を作製することもできる。

20

【0032】

上述した正極2及び負極3を用いた非水電解質二次電池1の作製方法には、正極2と負極3との間にセパレータ4を介して巻芯の周囲を捲回する作製方法、又は正極2と負極3との間にセパレータ4を挟み正極2及び負極3を積層する積層方法等がある。

【0033】

電解質には、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液、電解質塩を含有させた固体電解質、或いは非水溶媒と電解質塩とからなる非水電解液をマトリックス高分子に含浸させてゲル状としたゲル状電解質のいずれも用いることができる。

30

【0034】

非水電解液は、有機溶媒と電解質塩とを適宜組み合わせで調製される。有機溶媒は、非水電解液系の電池に使用されているものであればいずれも用いることができる。有機溶媒には、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4メチル1,3ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等がある。電解質塩には、非水電解液系の電池に用いられるものであればいずれも用いることができ、例えば、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>SOLi、CF<sub>3</sub>SOLi、LiCl、LiBr等がある。

40

【0035】

固体電解質には、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質のいずれも用いられる。無機固体電解質には、例えば窒化リチウム、よう化リチウム等がある。高分子固体電解質は、上述した電解質塩を含有する高分子化合物からなる。高分子化合物には、ポリエチレンオキサイド、図架橋体などのエーテル系高分子、ポ

50

リメタクリレートエステル系及びアクリレート系などを単独或いは分子中に共重合、又は混合して用いることができる。

【0036】

ゲル状電解質のマトリックス高分子には、上記非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の有機高分子を使用できる。マトリックス高分子には、例えば、ポリビニリデンフルオロライドやポリビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素系高分子、ポリエチレンオキサイドや図架橋体等のエーテル系高分子、又はポリアクリロニトリル等がある。特に、ゲル状電解質のマトリックス高分子には、酸化還元安定性からフッ素系高分子を用いることが望ましい。また、ゲル状電解質のマトリックスは、非水電解液中の電解質塩を含有させることによりイオン導電性が付与されている。

10

【0037】

円筒型の非水電解質二次電池1の作製方法は、先ず、上述したように作製された正極2と負極3とを多孔性ポリオレフィンフィルムからなるセパレータ4を介して多数回巻回して、渦巻き型の電極体を作製する。渦巻き型の電極体の上下両面に絶縁板6を配置して、ニッケルめっき処理を施した鉄製の電池缶5に収納する。正極2の集電をとるために、アルミニウム製正極リード7の一端を正極集電体から導出して、他端を電流遮断用薄板8に溶接して電池蓋9と電氣的に接続する。また、負極3の集電をとるために、ニッケル負極リード10の一端を負極集電体から導出して、他端を電池缶5の底部に溶接する。

【0038】

次に、上述した電極体が組み込まれた電池缶5内に、調製した非水電解液を注入後、絶縁封口ガasket 11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋9が固定される。なお、非水電解質二次電池1において、正極リード7及び負極リード10に接続するセンターピン12が設けられているとともに、非水電解質二次電池1内部の圧力が所定の値よりも高くなった場合に、非水電解質電池1内部の気体を抜くための安全弁13、及び非水電解質二次電池1内部の温度上昇を防止するためのPTC(positive temperature coefficient)素子14が設けられている。

20

【0039】

以上のように構成された非水電解質二次電池は、正極2を形成する正極活物質に高容量な第1のリチウム遷移金属複合酸化物と安定な結晶構造を形成している第2のリチウム遷移金属複合酸化物とを混合した混合物からなることにより、充放電容量の高容量化及び結晶構造の安定性が図られる。従って、この非水電解質二次電池1は、充放電容量の高容量化及び高エネルギー密度の向上と共に、常温及び高温環境下における充放電サイクル容量維持率の向上が図られる。

30

【0040】

また、非水電解質二次電池1の形状は、特に限定されないため、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネートシール型等の種々の形状にすることができるが、角形電池の場合に捲回する方式で本発明を適用すると有効である。その場合には、巻芯の内径を電池製造の捲回時に使用される楕円形状の芯の中でも、最も曲率の大きい部分の直径に合わせて作製する。

【0041】

40

【実施例】

以下、本発明を適用した正極活物質を用いた非水電解質二次電池の実施例及び比較例について具体的に説明する。ここでは、非水電解質二次電池の形状を円筒型の非水電解質二次電池とした。

【0042】

実施例1

先ず、第1のリチウム遷移金属複合酸化物を次のようにして作製した。第1のリチウム遷移金属複合酸化物の原料には、市販の水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトを用いた。第1のリチウム遷移金属複合酸化物は、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトを次のような配合で混合した。なお、実施例1では、遷移金属、或いは長周期

50



型元素周期表の2族、3族、4族の元素のうち1種の元素若しくは複数種からなる添加物Mを第1のリチウム遷移金属複合酸化物に添加せずに作製した。従って、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Co}_y \text{M}_z \text{O}_2$  のLi、Ni、Co、M元素の比x、 $1-y-z$ 、y、zが、 $x = 1.02$ 、 $1-y-z = 0.70$ 、 $y = 0.30$ 、 $z = 0$ となるように配合した。

【0043】

次に、第1のリチウム遷移金属複合酸化物は、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトを上述した配合で混合したものを800の酸素気流中で10時間焼成した後、粉碎して得られる。そして、得られた粉末を原子吸光分析機器により分析した結果、第1のリチウム遷移金属複合酸化物は化学式  $\text{Li}_{1.02} \text{Ni}_{0.70} \text{Co}_{0.3} \text{O}_2$  で表されることが確認された。また、この粉末の平均粒径をレーザー図析法により測定した結果、 $15 \mu\text{m}$ と確認された。また、この粉末のX線回析測定を行った結果、得られた回析パターンは、International Centre for Diffraction Data (以下ICDD)の09-0063にある  $\text{LiNiO}_2$  の回析パターンに類似しており、 $\text{LiNiO}_2$  と同様の層状構造を形成していることが確認された。

10

【0044】

次に、第2のリチウム遷移金属複合酸化物を次のようにして作製した。第2のリチウム遷移金属複合酸化物の原料には、市販の水酸化リチウム、一酸化ニッケル、二酸化マンガンをを用いた。第2のリチウム遷移金属複合酸化物は、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、二酸化マンガンを次のような配合で混合した。なお、第1のリチウム遷移金属複合酸化物と同様に第2のリチウム遷移金属複合酸化物に、遷移金属、或いは長周期型元素周期表の2族、3族、4族の元素のうち1種の元素若しくは複数種からなる添加物M'を第2のリチウム遷移金属複合酸化物に添加せずに作製した。第2のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $\text{Li}_s \text{Ni}_{1-t-u} \text{Mn}_t \text{M}'_u \text{O}_2$  のLi、Ni、Mn、M'元素の比s、 $1-t-u$ 、t、uが、 $s = 1.02$ 、 $1-t-u = 0.65$ 、 $t = 0.35$ 、 $u = 0$ となるように混合した。

20

【0045】

次に、第2のリチウム遷移金属複合酸化物は、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、二酸化マンガンを上述した比になるように混合したものを800の酸素気流中で10時間焼成した後、粉碎して得られた。そして、得られた粉末を原子吸光分析機器により分析した結果、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $\text{Li}_{1.02} \text{Ni}_{0.65} \text{Mn}_{0.35} \text{O}_2$  で表されることが確認された。また、この粉末の平均粒径をレーザー図析法により測定した結果、 $15 \mu\text{m}$ が確認された。また、この粉末のX線回析測定を行った結果、得られた回析パターンは、ICDDの09-0063にある  $\text{LiNiO}_2$  の回析パターンに類似しており、 $\text{LiNiO}_2$  と同様の層状構造を形成していることが確認された。

30

【0046】

次に、正極を作製した。まず、上述した第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物とを混合して正極活物質を作製した。正極活物質は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物との混合比が第1のリチウム遷移金属複合酸化物対第2のリチウム遷移金属複合酸化物 = 50重量%対50重量%となるように混合して作製した。次に、第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物を混合して得られた正極活物質86重量%、導電剤としてグラファイト10重量%、結合剤としてポリフッ化ビニリデン(以下、PVdFと称する)4重量%を混合し、有機溶媒N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと称する)に分散させて得られた正極合剤をスラリー状とした。次に、スラリー状にした正極合剤を厚さ $20 \mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布して正極合剤層を形成し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮して帯状の正極を得た。

40

【0047】

次に、負極を作製した。負極は、負極活物質に粉末状の人造黒鉛を用い、人工黒鉛90重量%にPVdF10重量%を混合し、NMPに分散させて得られた負極合剤をスラリー

50

状とした。このスラリー状にした負極合剤を厚さ10 μmの銅箔の両面に均一に塗布して負極合剤層を形成し、乾燥後にローラープレス機で圧縮して負極を得た。

【0048】

次に、非水電解液を作製した。非水電解液は、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積混合比を1対1とする混合溶液を、濃度1 mol/dm<sup>3</sup>となるように溶媒LiPFに溶解させて得られた。

【0049】

次に、円筒型の非水電解質二次電池を作製した。先ず、以上のように作製された正極と負極とを多孔性ポリオレフィンフィルムからなるセパレータを介して多数回巻回して、渦巻き型の電極体を作製した。渦巻き型の電極体の上下両面に絶縁板を配置して、ニッケルめっき処理を施した鉄製の電池缶に収納した。正極の集電をとるために、アルミニウム製正極リードの一端を正極集電体から導出して、他端を電流遮断用薄板に溶接することで電流遮断用薄板を介して電池蓋と電氣的に接続した。また、負極の集電をとるために、ニッケル負極リードの一端を負極集電体から導出して、他端を電池缶の底部に溶接した。

10

【0050】

次に、上述した電極体が組み込まれた電池缶内に、調製した非水電解液を注入後、絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより電池蓋が固定されて、外径18 mm、高さ65 mmの円筒型の非水電解質二次電池が作製された。なお、非水電解質二次電池において、正極リード及び負極リードに接続するセンターピンが設けられているとともに、非水電解質二次電池内部の圧力が所定の値よりも高くなった場合に、非水電解質電池内部の気体を抜くための安全弁、及び非水電解質二次電池内部の温度上昇を防止するためのPTC (positive temperature coefficient) 素子が設けた。

20

【0051】

実施例2

実施例2では、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムを用いて、これらの原料を次のような割合で混合した。第1のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_x Ni_{1-y-z} Co_y Al_z O_2$  のLi、Ni、Co、Al元素の比x、1-y-z、y、zが、x=1.02、1-y-z=0.70、y=0.25、z=0.05となるように混合した以外は実施例1と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.70} Co_{0.25} Al_{0.05} O_2$  の第1のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。そして、この第1のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

30

【0052】

実施例3

実施例3では、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムを用いて、これらの原料を次のような割合で混合した。第2のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_s Ni_{1-t-u} Mn_t Al_u O_2$  のLi、Ni、Mn、Al元素の比s、1-t-u、t、uがs=1.02、1-t-u=0.65、t=0.30、u=0.05となるように配合し混合した以外は実施例1と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} Al_{0.05} O_2$  の第2のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。その第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した

40

【0053】

実施例4

実施例4では、第1のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例2の第1のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして、化学式  $Li_{1.02} Ni_{0.70} Co_{0.25} Al_{0.05} O_2$  の第1のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。第2のリチウム遷移金属複合酸化物は、実施例3の第2のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして、化学式  $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} Al_{0.05} O_2$  の第2のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。これら第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物とを

50

用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0054】

実施例 5

実施例 5 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて水酸化鉄を用いて、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_xNi_{1-y-z}Co_yFe_zO_2$  の Li、Ni、Co、Fe 元素の比  $x$ 、 $1-y-z$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $x=1.02$ 、 $1-y-z=0.70$ 、 $y=0.25$ 、 $z=0.05$  となるように混合した以外は実施例 4 と同様にして、 $Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Fe_{0.05}O_2$  の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した

10

【0055】

実施例 6

実施例 6 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて酸化スズを用いて、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_xNi_{1-y-z}Co_ySn_zO_2$  の Li、Ni、Co、Sn 元素の比  $x$ 、 $1-y-z$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $x=1.02$ 、 $1-y-z=0.70$ 、 $y=0.25$ 、 $z=0.05$  となるように混合した以外は実施例 4 と同様にして、 $Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Sn_{0.05}O_2$  の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

20

【0056】

実施例 7

実施例 7 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて酸化クロムを用いて、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_xNi_{1-y-z}Co_yCr_zO_2$  の Li、Ni、Cr、Al 元素の比  $x$ 、 $1-y-z$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $x=1.02$ 、 $1-y-z=0.70$ 、 $y=0.25$ 、 $z=0.05$  となるように混合した以外は実施例 4 と同様にして、 $Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Cr_{0.05}O_2$  の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

30

【0057】

実施例 8

実施例 8 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて五酸化バナジウムを用いて、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_xNi_{1-y-z}Co_yV_zO_2$  の Li、Ni、Co、V 元素の比  $x$ 、 $1-y-z$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $x=1.02$ 、 $1-y-z=0.70$ 、 $y=0.25$ 、 $z=0.05$  となるように混合した以外は実施例 4 と同様にして、 $Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}V_{0.05}O_2$  の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

40

【0058】

実施例 9

実施例 9 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて酸化チタンを用いて、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_xNi_{1-y-z}Co_yTi_zO_2$  の Li、Ni、Co、Ti 元素の比  $x$ 、 $1-y-z$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $x=1.02$ 、 $1-y-z=0.70$ 、 $y=0.25$ 、 $z=0.05$  となるように混合した以外は実施例 4 と同様にして、 $Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Ti_{0.05}O_2$  の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例

50

4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0059】

実施例10

実施例10は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて酸化マグネシウムを用いて、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_x Ni_{1-y-z} Co_y Mg_z O_2$  のLi、Ni、Co、Mg元素の比x、1-y-z、y、zが、 $x=1.02$ 、 $1-y-z=0.70$ 、 $y=0.25$ 、 $z=0.05$ となるように混合した以外は実施例4と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.70} Co_{0.25} Mg_{0.05} O_2$ の第1のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第1のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

10

【0060】

実施例11

実施例11は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて硝酸ガリウムを用いて、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_x Ni_{1-y-z} Co_y Ga_z O_2$  のLi、Ni、Co、Ga元素の比x、1-y-z、y、zが、 $x=1.02$ 、 $1-y-z=0.70$ 、 $y=0.25$ 、 $z=0.05$ となるように混合した以外は実施例4と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.70} Co_{0.25} Ga_{0.05} O_2$ の第1のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第1のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

20

【0061】

実施例12

実施例12は、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて水酸化鉄を用いて、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_s Ni_{1-t-u} Mn_t Fe_u O_2$  のLi、Ni、Mn、Fe元素の比s、1-t-u、t、uが $s=1.02$ 、 $1-t-u=0.65$ 、 $t=0.30$ 、 $u=0.05$ となるように配合し混合した以外は実施例4と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} Fe_{0.05} O_2$ の第2のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第1のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

30

【0062】

実施例13

実施例13は、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて酸化コバルトを用いて、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_s Ni_{1-t-u} Mn_t Co_u O_2$  のLi、Ni、Mn、Co元素の比s、1-t-u、t、uが $s=1.02$ 、 $1-t-u=0.65$ 、 $t=0.30$ 、 $u=0.05$ となるように配合し混合した以外は実施例4と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} Co_{0.05} O_2$ の第2のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

40

【0063】

実施例14

実施例14は、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて水酸化亜鉛を用いて、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_s Ni_{1-t-u} Mn_t Zn_u O_2$  のLi、Ni、Mn、Zn元素の比s、1-t-u、t、uが $s=1.02$ 、 $1-t-u=0.65$ 、 $t=0.30$ 、 $u=0.05$ となるように配合し混合した以外は実施例4と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} Zn_{0.05} O_2$ の第2のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は

50

実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 6 4 】

実施例 1 5

実施例 1 5 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて酸化スズを用いて、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_s Ni_{1-t-u} Mn_t Sn_u O_2$  の Li、Ni、Mn、Sn 元素の比  $s$ 、 $1-t-u$ 、 $t$ 、 $u$  が  $s = 1.02$ 、 $1-t-u = 0.65$ 、 $t = 0.30$ 、 $u = 0.05$  となるように配合し混合した以外は実施例 4 と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} Sn_{0.05} O_2$  の第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

10

【 0 0 6 5 】

実施例 1 6

実施例 1 6 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて酸化クロムを用いて、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_s Ni_{1-t-u} Mn_t Cr_u O_2$  の Li、Ni、Mn、Cr 元素の比  $s$ 、 $1-t-u$ 、 $t$ 、 $u$  が  $s = 1.02$ 、 $1-t-u = 0.65$ 、 $t = 0.30$ 、 $u = 0.05$  となるように配合し混合した以外は実施例 1 と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} Cr_{0.05} O_2$  の第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

20

【 0 0 6 6 】

実施例 1 7

実施例 1 7 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて五酸化バナジウムを用いて、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_s Ni_{1-t-u} Mn_t V_u O_2$  の Li、Ni、Mn、V 元素の比  $s$ 、 $1-t-u$ 、 $t$ 、 $u$  が  $s = 1.02$ 、 $1-t-u = 0.65$ 、 $t = 0.30$ 、 $u = 0.05$  となるように配合し混合した以外は実施例 4 と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} V_{0.05} O_2$  の第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

30

【 0 0 6 7 】

実施例 1 8

実施例 1 8 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて酸化チタンを用いて、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_s Ni_{1-t-u} Mn_t Ti_u O_2$  の Li、Ni、Mn、Ti 元素の比  $s$ 、 $1-t-u$ 、 $t$ 、 $u$  が  $s = 1.02$ 、 $1-t-u = 0.65$ 、 $t = 0.30$ 、 $u = 0.05$  となるように配合し混合した以外は実施例 4 と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} Ti_{0.05} O_2$  の第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

40

【 0 0 6 8 】

実施例 1 9

実施例 1 9 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて酸化マグネシウムを用いて、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_s Ni_{1-t-u} Mn_t Mg_u O_2$  の Li、Ni、Mn、Mg 元素の比  $s$ 、 $1-t-u$ 、 $t$ 、 $u$  が  $s = 1.02$ 、 $1-t-u = 0.65$ 、 $t = 0.30$ 、 $u = 0.05$  となるように配合し混合した以外は実施例 4 と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} Mg_{0.05} O_2$  の第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと

50

以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0069】

実施例 20

実施例 20 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトの他に、水酸化アルミニウムに換えて硝酸ガリウムを用いて、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $Li_s Ni_{1-t-u} Mn_t Ga_u O_2$  の Li、Ni、Mn、Ga 元素の比 s、1-t-u、t、u が s = 1.02、1-t-u = 0.65、t = 0.30、u = 0.05 となるように配合し混合した以外は実施例 4 と同様にして、 $Li_{1.02} Ni_{0.65} Mn_{0.30} Ga_{0.05} O_2$  の第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。この第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたこと以外

10

【0070】

実施例 21

実施例 21 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物及び第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比を第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物：第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 = 15 重量%：85 重量%として混合した以外は実施例 4 と同様にして正極活物質を作製した。この正極活物質を用いた以外は、実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0071】

実施例 22

実施例 22 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物及び第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比を第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物：第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 = 30 重量%：70 重量%となるように混合した以外は実施例 4 と同様にして正極活物質を作製した。この正極活物質を用いた以外は、実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

20

【0072】

実施例 23

実施例 23 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物及び第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比を第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物：第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 = 70 重量%：30 重量%となるように混合した以外は実施例 4 と同様にして正極活物質

30

【0073】

実施例 24

実施例 24 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物及び第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比を第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物：第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物 = 85 重量%：15 重量%となるように混合した以外は実施例 4 と同様にして正極活物質

【0074】

実施例 25

実施例 25 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物は、作製条件を変えて平均平均粒径  $2 \mu m$  の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例 4 と同様にして作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池

40

【0075】

実施例 26

実施例 26 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物は、作製条件を変えて平均平均粒径  $8 \mu m$  の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例 4 と同様にして作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いる以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池

50

を作製した。

【0076】

実施例27

実施例27は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物は、作製条件を変えて平均平均粒径20 $\mu\text{m}$ の第1のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した以外は実施例4と同様にして作製した。これ以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0077】

実施例28

実施例28は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の作製条件を変えて、平均平均粒径30 $\mu\text{m}$ の第1のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例4と同様にして作製した。この第1のリチウム遷移金属複合酸化物を用いる以外実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

10

【0078】

実施例29

実施例29は、実施例4において第2のリチウム遷移金属複合酸化物の作製条件を換えて、平均粒径2 $\mu\text{m}$ の第2のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例4の第2のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして作製した。この第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いる以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0079】

実施例30

実施例30は、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の作製条件を換えて、平均平均粒径9 $\mu\text{m}$ の第2のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例4の第2のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして作製した。この第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いる以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

20

【0080】

実施例31

実施例31は、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の作製条件を換えて、平均平均粒径18 $\mu\text{m}$ の第2のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例4の第2のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして作製した。この第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いる以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

30

【0081】

実施例32

実施例32は、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の作製条件を換えて、平均粒径30 $\mu\text{m}$ の第2のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例4の第2のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして作製した。この第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いる以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0082】

実施例33

実施例33は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物中のコバルトの組成の比 $y$ を0.05に換えて第1のリチウム遷移金属複合酸化物中のLi、Ni、Co、Al元素の組成の比 $x$ 、 $1 - y - z$ 、 $y$ 、 $z$ が、 $x = 1.02$ 、 $1 - y - z = 0.90$ 、 $y = 0.05$ 、 $z = 0.05$ となるように混合して、第1のリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。これ以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

40

【0083】

実施例34

実施例34は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物中のコバルトの組成の比 $y$ を0.50に変えて、Li、Ni、Co、Al元素の組成の比 $x$ 、 $1 - y - z$ 、 $y$ 、 $z$ が、 $x = 1.02$ 、 $1 - y - z = 0.45$ 、 $y = 0.50$ 、 $z = 0.05$ となるように混合して、第1のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例4の第1のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして作製した。この第1のリチウム遷移金属複合酸化物を用いる以外は実施例4と同様

50

にして非水電解質二次電池を作製した。

【0084】

実施例35

実施例35は、第2のリチウム遷移金属複合酸化物中のマンガンの組成の比  $t$  を0.05に変えて、Li、Ni、Mn、Al元素の組成の比  $s$ 、 $1-t-u$ 、 $t$ 、 $u$  が、 $s=1.02$ 、 $1-t-u=0.90$ 、 $t=0.05$ 、 $u=0.05$ となるように混合して、第2のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例4の第2のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして作製した。この第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いること以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0085】

実施例36

実施例36は、第2のリチウム遷移金属複合酸化物中のマンガンの組成の比  $t$  を0.50に変えて第2のリチウム遷移金属複合酸化物中のLi、Ni、Mn、Al元素の組成の比が  $s$ 、 $1-t-u$ 、 $t$ 、 $u$  が、 $s=1.02$ 、 $1-t-u=0.45$ 、 $t=0.50$ 、 $u=0.05$ となるように混合して、第2のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例4と同様にして作製した。この第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いる以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0086】

比較例1

比較例1は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として水酸化リチウム、一酸化ニッケル、酸化コバルトを次のような配合で混合した。第1のリチウム遷移金属複合酸化物の化学式  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  のLi、Ni、Co、M元素の比  $x$ 、 $1-y-z$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $x=1.02$ 、 $1-y-z=0.70$ 、 $y=0.30$ 、 $z=0$ となるように配合した。第1のリチウム遷移金属複合酸化物は、化学式  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$  で表され、実施例4の第1のリチウム遷移金属複合酸化物と同様に作製した。比較例1では、第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いずに第1のリチウム遷移金属複合酸化物を単独で正極活物質を作製した。この正極活物質を用いること以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0087】

比較例2

比較例2は、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の原料として、市販の水酸化リチウム、一酸化ニッケル、二酸化マンガンを用いた。第2のリチウム遷移金属複合酸化物は、化学式  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  で表される第1のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例4と同様にして作製した。比較例2では、第1のリチウム遷移複合酸化物を用いずに第2のリチウム遷移金属複合酸化物を単独で正極活物質を作製した。この正極活物質を用いる以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0088】

比較例3

比較例3は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比を、第1のリチウム遷移金属複合酸化物：第2のリチウム遷移金属複合酸化物 = 10重量%：90重量%として混合した以外は実施例4と同様にして正極活物質を作製した。この正極活物質を用いる以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0089】

比較例4

比較例4は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比を、第1のリチウム遷移金属複合酸化物：第2のリチウム遷移金属複合酸化物 = 90重量%：10重量%として混合した以外は実施例4と同様にして正極活物質を作製した。こ以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0090】

10

20

30

40

50



比較例 5

比較例 5 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の作製条件を変えて、平均粒径  $1 \mu\text{m}$  の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例 4 と同様にして作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 9 1 】

比較例 6

比較例 6 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の作製条件を変えて、平均粒径  $40 \mu\text{m}$  の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例 4 と同様にして作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

10

【 0 0 9 2 】

比較例 7

比較例 7 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の作製条件を変えて、平均粒径  $1 \mu\text{m}$  の第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例 4 と同様にして作製した。この第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 9 3 】

比較例 8

比較例 8 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の作製条件を変えて、平均粒径  $40 \mu\text{m}$  の第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例 4 と同様にして作製した。この第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

20

【 0 0 9 4 】

比較例 9

比較例 9 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物中のコバルトの組成の比  $y$  を  $0.01$  に変えて、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$  元素の組成の比  $x$ 、 $1 - y - z$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $x = 1.02$ 、 $1 - y - z = 0.94$ 、 $y = 0.01$ 、 $z = 0.05$  となるように混合して、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例 4 の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いる以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

30

【 0 0 9 5 】

比較例 10

比較例 10 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物中のコバルトの組成の比  $y$  を  $0.60$  に変えて、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$  元素の組成の比  $x$ 、 $1 - y - z$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $x = 1.02$ 、 $1 - y - z = 0.35$ 、 $y = 0.60$ 、 $z = 0.05$  となるように混合して、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例 4 の第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして作製した。この第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いる以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 9 6 】

比較例 11

比較例 11 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物中のマンガンの組成の比  $t$  を  $0.01$  に変えて、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$  元素の組成の比  $s$ 、 $1 - t - u$ 、 $t$ 、 $u$  が、 $s = 1.02$ 、 $1 - t - u = 0.94$ 、 $t = 0.01$ 、 $u = 0.05$  となるように混合して、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例 4 の第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして作製した。この第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を用いること以外は実施例 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

40

【 0 0 9 7 】

比較例 12

比較例 12 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物中のマンガンの組成の比  $t$  を  $0.6$

50

0 に変えて、Li、Ni、Mn、Al 元素の組成の比 s、1 - t - u、t、u が、s = 1.02、1 - t - u = 0.35、t = 0.60、u = 0.05 となるように混合して、第2のリチウム遷移金属複合酸化物を実施例4の第2のリチウム遷移金属複合酸化物と同様にして作製した。この第2のリチウム遷移金属複合酸化物を用いること以外は実施例4と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0098】

次に、以上のように作製した実施例及び比較例の非水電解質二次電池について、環境温度23℃、充電電圧4.20V、充電電流1000mA、充電時間2.5時間の条件で充電を行った後、充電電流1500mA、終止電圧2.75Vで放電を行い初期容量を測定した。更に、同条件で充放電を繰り返し、23℃における100サイクル目の放電容量を測定して、初期容量に対する100サイクル目の容量維持率を求めた。また、環境温度を50℃に設定して、他の条件を環境温度23℃の場合と同様にして、50℃での充放電を繰り返した時の100サイクル目の容量維持率の測定を行った。

【0099】

以下に、実施例1乃至実施例20、比較例1及び比較例2における初期容量、23℃における100サイクル容量維持率及び50℃における100サイクル容量維持率の評価結果を表1に示す。

【0100】

【表1】

実施例	第1のリチウム遷移金属複合酸化物添加物	第2のリチウム遷移金属複合酸化物添加物	混合比率		初期容量 [mAh]	23℃ 100サイクル容量維持率 [%]	50℃ 100サイクル容量維持率 [%]
			第1	第2			
実施例1	添加なし	添加なし	50	50	1720	91.3	81.9
実施例2	Al	添加なし	50	50	1710	93.1	82.9
実施例3	添加なし	Al	50	50	1690	93.4	83.1
実施例4	Al	Al	50	50	1700	95.2	84.5
実施例5	Fe	Al	50	50	1690	94.4	84.4
実施例6	Sn	Al	50	50	1710	94.8	83.8
実施例7	Cr	Al	50	50	1710	95.0	84.6
実施例8	V	Al	50	50	1720	93.9	84.3
実施例9	Ti	Al	50	50	1680	94.9	85.0
実施例10	Mg	Al	50	50	1680	94.1	85.1
実施例11	Ga	Al	50	50	1670	94.5	84.0
実施例12	Al	Fe	50	50	1690	93.6	84.3
実施例13	Al	Co	50	50	1710	94.1	83.9
実施例14	Al	Zn	50	50	1700	94.0	84.2
実施例15	Al	Sn	50	50	1700	94.2	84.9
実施例16	Al	Cr	50	50	1710	94.4	84.3
実施例17	Al	V	50	50	1710	93.3	84.6
実施例18	Al	Ti	50	50	1680	94.1	84.4
実施例19	Al	Mg	50	50	1690	94.7	84.5
実施例20	Al	Ga	50	50	1670	94.2	84.7
比較例1	添加なし	-	100	0	1820	88.1	59.2
比較例2	-	添加なし	0	100	1510	95.9	86.0

【0101】

10

20

30

40

50

表 1 に示す評価結果から、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物と第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を混合した混合物を正極活物質に用いた実施例 1 乃至実施例 20 では、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を単独で正極活物質を形成している比較例 1 と比べて、23 及び 50 における 100 サイクル容量維持率の向上が図られていることが分かる。

【0102】

比較例 1 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を単独で正極活物質に用いた場合であり、遷移金属、或いは元素周期表の 2 族、3 族、4 族の元素のうち 1 種若しくは複数種からなるものが添加されていないため、結晶構造が不安定であるため充放電を繰り返す度に結晶構造が劣化している。その為、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を単独で正極活物質に用いた場合は、充放電サイクル容量維持率が低下してしまう。特に、高温環境下における充放電サイクル容量維持率は、高温により結晶構造の劣化が促進され、更に電解質の分解によって著しく低下している。

10

【0103】

一方、実施例 1 乃至実施例 20 は、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物の他に第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を混合することによって、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造が安定であることから、充放電に伴う正極活物質の結晶構造の変化が小さくなり、充放電に伴う正極活物質全体の結晶構造の劣化が抑制される。その為、正極活物質は、23 及び 50 における 100 サイクル容量維持率が向上が図られている。

【0104】

また、表 1 に示す評価結果から、実施例 1 乃至実施例 20 では、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を単独で正極活物質を形成している比較例 2 と比べて、初期容量の高容量化が図られていることが分かる。

20

【0105】

比較例 2 では、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物を単独で正極活物質に用いた場合であり、遷移金属、或いは元素周期表の 2 族、3 族、4 族の元素のうち 1 種若しくは複数種からなるものが添加されていないため、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物が低容量であるため初期容量が低下している。

【0106】

一方、実施例 1 乃至実施例 20 は、第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物の他に第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物を混合することによって、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物が高容量であることから、正極活物質全体の初期容量が向上している。

30

【0107】

以上のことから、非水電解質二次電池を作製する際に、正極活物質に第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物と第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物とを混合した混合物を用いることによって、初期容量の高容量化、高エネルギー密度化及び充放電サイクル容量維持率の向上に有効であることが明らかである。なお、実施例 1 のように、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物及び第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物に、遷移金属、或いは元素周期表の 2 族、3 族、4 族中から選ばれる元素を加えなくても、初期容量の高容量化及び充放電サイクル容量維持率の向上が図られる。

【0108】

40

次に、実施例 4、実施例 21 乃至実施例 24、比較例 3 及び比較例 4 における初期容量、23 における 100 サイクル容量維持率及び 50 における 100 サイクル容量維持率の評価結果を表 2 に示す。なお、第 1 のリチウム遷移金属複合酸化物及び第 2 のリチウム遷移金属複合酸化物に添加する添加物 M 及び添加物 M' は、実施例 4、実施例 21 乃至実施例 24、比較例 3 及び比較例 4 すべて A1 である。

【0109】

【表 2】

	第1のリチウム遷移 金属複合酸化物 混合比[%]	第2のリチウム遷移 金属複合酸化物 混合比[%]	初期容量 [mAh]	23°C 100サイクル 容量維持率[%]	50°C 100サイクル 容量維持率[%]
実施例 4	50	50	1700	95.2	84.5
実施例 21	15	85	1610	95.4	85.5
実施例 22	30	70	1680	95.5	84.5
実施例 23	70	30	1710	93.3	83.3
実施例 24	85	15	1720	91.8	73.9
比較例 3	10	90	1540	96.1	86.8
比較例 4	90	10	1740	89.3	61.3

10

20

30

## 【0110】

表2に示す評価結果から、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比を正極活物質全体に対して15重量%以上、85重量%以下にした実施例1、実施例21乃至実施例24では、第1のリチウム遷移金属複合酸化物を10%、第2のリチウム遷移金属複合酸化物を90%とした比較例3と比べて、初期容量の高容量化が図られていることが分かる。

40

## 【0111】

比較例3は、正極活物質全体に対して第1のリチウム遷移金属複合酸化物10重量%と第2のリチウム遷移金属複合酸化物90重量%とを混合した混合物を正極活物質に用いることによって、低容量の第2のリチウム遷移金属複合酸化物が正極活物質の多くを占めているため、実施例4及び実施例21乃至実施例24に比べて初期容量が著しく低下している。

## 【0112】

一方、実施例4、及び実施例21乃至実施例24は、正極活物質全体に対して第2のリ

50

チウム遷移金属複合酸化物の混合比を15重量%以上、85重量%以下の範囲で混合することによって、高容量の第1のリチウム遷移金属複合酸化物が正極活物質全体に対して適切な重量%で含有されているため初期容量の高容量化が図られている。また、実施例1、及び実施例21乃至実施例24では、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比が増加するに従って初期容量の高容量化が図られている。

【0113】

また、表2に示す評価結果から、実施例4、及び実施例21乃至実施例24は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物90%、第2のリチウム遷移金属複合酸化物10%とした比較例4に比べて、23及び50における100サイクル容量維持率の向上が図られていることが分かる。

10

【0114】

比較例4は、正極活物質全体に対して第1のリチウム遷移金属複合酸化物90%と第2のリチウム遷移金属複合酸化物10%とを混合した混合物を正極活物質に用いることによって、結晶構造の不安定な第1のリチウム遷移金属複合酸化物が正極活物質の多くを占めているため、充放電を繰り返す度に結晶構造の劣化が促進されて充放電サイクル容量維持率が低下している。また、特に、正極活物質は、高温環境下において結晶構造の劣化が促進され、更に電解質の劣化も伴い50における100サイクル容量維持率が著しく低下している。

【0115】

一方、実施例4、及び実施例21乃至実施例24は、正極活物質全体に対して第1のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比を15重量%以上、85重量%以下の範囲で混合し、正極活物質全体に対して適当な重量%で混合されることによって、充放電に伴う正極活物質の結晶構造の変化が抑制され、充放電サイクル容量維持率が向上している。

20

【0116】

以上のことから、正極活物質は、非水電解質二次電池を作製する際に、全体に対して第1のリチウム遷移金属複合酸化物の混合比を15重量%以上、85重量%以下の範囲で混合することによって、初期容量の高容量化及び充放電サイクル容量維持率の向上が図られることが分かる。

【0117】

次に、実施例4、実施例27乃至実施例32、及び比較例5乃至比較例8における初期容量、23における100サイクル容量維持率及び50における100サイクル容量維持率の評価結果を表3に示す。なお、第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物との混合比は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物：第2のリチウム遷移金属複合酸化物 = 50重量%：50重量%である。

30

【0118】

【表3】

	第1のリチウム遷移 金属複合酸化物 平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	第2のリチウム遷移 金属複合酸化物 平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	初期容量 [mAh]	23°C 100 サイクル 容量維持率[%]	50°C 100 サイクル 容量維持率[%]
実施例 4	15	15	1700	95.2	84.5
実施例 25	2	15	1730	92.9	83.2
実施例 26	8	15	1690	94.8	85.1
実施例 27	20	15	1710	95.4	84.6
実施例 28	30	15	1700	91.7	80.0
実施例 29	15	2	1720	93.3	84.5
実施例 30	15	9	1720	94.5	83.9
実施例 31	15	18	1710	92.9	85.3
実施例 32	15	30	1700	93.0	82.1
比較例 5	1	15	1720	87.9	78.4
比較例 6	40	15	1710	84.7	62.2
比較例 7	15	1	1730	89.2	79.1
比較例 8	15	40	1690	81.5	60.5

10

20

30

## 【0119】

表3の評価結果から、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の各々の平均粒径を2  $\mu\text{m}$ 以上、30  $\mu\text{m}$ 以下の範囲とした実施例4、実施例27乃至実施例32と、第1のリチウム遷移金属複合酸化物或いは第2のリチウム遷移金属複合酸化物のどちらか一方を1  $\mu\text{m}$ 若しくは40  $\mu\text{m}$ とし、他方を15  $\mu\text{m}$ とした比較例5乃至比較例8とを比べると、50 100サイクル容量維持率の向上が図られていることが分かる。

40

## 【0120】

比較例5乃至比較例8では、第1のリチウム遷移金属複合酸化物或いは第2のリチウム遷移金属複合酸化物のどちらか一方の平均粒径が2  $\mu\text{m}$ 未満、他方が15  $\mu\text{m}$ とすると、正極活物質と電解液との接触面積が大きくなりすぎるため、電解質の分解が進行して、実施例4、実施例27乃至実施例32と比較すると50におけるサイクル容量維持率が低下している。また、平均粒径が30  $\mu\text{m}$ を越えると、第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物の混合が不十分となり、サイクル容量維持率が低下し

50

て、特に50におけるサイクル容量維持率が低下している。

【0121】

一方、実施例4、実施例25乃至実施例28では、第1のリチウム遷移金属複合酸化物の平均粒径を2 $\mu\text{m}$ 以上、30 $\mu\text{m}$ 以下の範囲として、第2のリチウム遷移金属複合酸化物の平均粒径を15 $\mu\text{m}$ と一定にして混合した混合物を正極活物質に用いることで、正極活物質と電解液との接触面積が小さくなり、また第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物とが十分に混合される。従って、実施例4、実施例25乃至実施例28では、比較例5乃至比較例8と比較すると50における100サイクル容量維持率の向上が図られる。

【0122】

以上のことから、正極活物質は、非水電解質二次電池を作製する際に、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物の平均粒径を2 $\mu\text{m}$ 以上、30 $\mu\text{m}$ 以下の範囲にすることより、50における100サイクル容量維持率が向上する。

【0123】

次に、実施例4、実施例33乃至実施例36、及び比較例9乃至比較例12における初期容量、23における100サイクル容量維持率及び50における100サイクル容量維持率の評価結果を表4に示す。なお、第1のリチウム遷移金属複合酸化物と第2のリチウム遷移金属複合酸化物との混合比は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物対第2のリチウム遷移金属複合酸化物 = 50重量%対50重量%である。

【0124】

【表4】

10

20

	第1のリチウム遷移 金属複合酸化物 Co 比率 y	第2のリチウム遷移 金属複合酸化物 Mn 比率 t	初期容量 [mAh]	23°C 100 サイクル 容量維持率[%]	50°C 100 サイクル 容量維持率[%]
実施例 4	0.25	0.30	1700	95.2	84.5
実施例 33	0.05	0.30	1750	91.9	82.4
実施例 34	0.50	0.30	1640	96.3	85.7
実施例 35	0.25	0.05	1770	93.4	83.1
実施例 36	0.25	0.50	1630	96.0	86.3
比較例 9	0.01	0.30	1810	82.2	53.9
比較例 10	0.60	0.30	1310	96.8	85.1
比較例 11	0.25	0.01	1820	81.7	56.8
比較例 12	0.25	0.60	1290	95.8	87.2

10

20

30

## 【0125】

表4の評価結果から、第1のリチウム遷移金属複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ) 中のCoの比率y及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物 ( $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ ) 中のMnの比率tの範囲を0.05以上、0.50以下とした実施例1及び実施例33乃至実施例36は、比率y或いはtの範囲を0.05以下とし、一方を0.05以上、0.50以下の範囲とした比較例9乃至比較例11とを比べて、50-100サイクル容量維持率の向上が図られていることが分かる。

40

## 【0126】

比較例9では、1のリチウム遷移金属複合酸化物のCoの比率yを0.01として、比較例12は、第2のリチウム遷移金属複合酸化物のMnの比率tを0.01とした場合である。このように比較例9乃至比較例11では、第1のリチウム遷移金属複合酸化物中のCoの比率yを0.01、若しくは第2のリチウム遷移金属複合酸化物中のMnの比率tを0.01にすることによって、各々の結晶構造が不安定となり充放電を繰り返す度に正極活物質の結晶構造が劣化して充放電サイクル容量維持率が低下している。また、特に、

50



正極活物質は、高温環境下において結晶構造の劣化が促進されて50における100サイクル容量維持率が著しく低下している。

【0127】

一方、実施例4及び実施例33乃至実施例36では、第1のリチウム遷移金属複合酸化物中のCoの比率y及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ )中のMnの比率tの範囲を0.05以上、0.50以下とすることによって、第1のリチウム遷移金属複合酸化物及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物中の各結晶構造が安定して高温環境下においても優れた充放電サイクル容量維持率が得られる。

【0128】

また、表4に示す評価結果から、実施例4及び実施例33乃至実施例36は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ )中のCoの比率y或いは第2のリチウム遷移金属複合酸化物( $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ )中のMnの比率tの範囲を0.50を超え、一方を0.05以上、0.50未満とした比較例10乃至比較例12と比べて、初期容量の高容量化が図られていることが分かる。

【0129】

比較例10は、Coの比率yを0.60とする第1のリチウム遷移金属複合酸化物であり、比較例12は、Mnの比率tを0.60とする第2のリチウム遷移金属複合酸化物とした場合である。これら比較例10乃至比較例12のように、Co及びMnの比率を0.5よりも大とすることにより、正極活物質全体の容量が低下したため初期容量が低下した。

【0130】

一方、実施例4及び実施例33乃至実施例36は、第1のリチウム遷移金属複合酸化物中のCoの比率y及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物中のMnの比率tの範囲を0.05以上、0.50以下にすることによって、結晶構造が安定して初期容量の高容量化が図られた。

【0131】

以上のように、非水電解質二次電池を作製する際には、第1のリチウム遷移金属複合酸化物中のCo及び第2のリチウム遷移金属複合酸化物中のMnの比率を0.05以上、0.50以下の範囲とすることによって、初期容量の高容量化及び充放電サイクル特性の向上が図られることが分かった。

【0132】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように本発明によれば、高容量を有する第1の正極材料と、結晶構造が安定な第2の正極材料とを混合した混合物を含有する正極活物質を用いることによって、初期容量の高容量化及び高エネルギー密度の向上が図られ、常温に限らず高温環境下においても良好な充放電サイクル容量維持率を有する非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の縦断面図である。

【符号の説明】

1 非水電解質二次電池、2 正極、3 負極、4 セパレータ、5 電池缶、6 絶縁板、7 正極リード、8 電流遮断用薄板、9 電池蓋、10 負極リード、11 絶縁封口ガasket、12 センターピン、13 安全弁、14 PTC素子

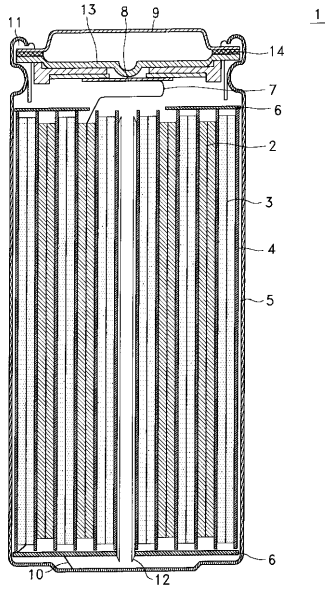
10

20

30

40

【 図 1 】



---

フロントページの続き

審査官 新居田 知生

- (56)参考文献 特開2000-251892(JP,A)  
特開2000-231937(JP,A)  
特開平05-299092(JP,A)  
特開2001-357851(JP,A)  
特開平11-162466(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/52