

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5695373号
(P5695373)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int. Cl.		F I
HO 1 M 4/525 (2010.01)		HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010.01)		HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/131 (2010.01)		HO 1 M 4/131
HO 1 G 11/24 (2013.01)		HO 1 G 11/24
HO 1 G 11/46 (2013.01)		HO 1 G 11/46

請求項の数 10 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2010-198924 (P2010-198924)	(73) 特許権者	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号
(22) 出願日	平成22年9月6日(2010.9.6)	(72) 発明者	河野 聡 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(65) 公開番号	特開2011-82150 (P2011-82150A)	(72) 発明者	岸見 光浩 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(43) 公開日	平成23年4月21日(2011.4.21)		
審査請求日	平成25年4月19日(2013.4.19)		
(31) 優先権主張番号	特願2009-207857 (P2009-207857)		
(32) 優先日	平成21年9月9日(2009.9.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	青木 千歌子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用電極及びそれを用いた電気化学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般組成式(1)



で表されるリチウム含有複合酸化物を活物質として含む電極合剤層を備えた電気化学素子用電極であって、

前記一般組成式(1)において、

- 0.3 < x < 0.3 であり、且つ、Mは、Ni、Mn及びMgと、Nb、Mo、Ga、WおよびVより選択される少なくとも1種の元素とを含む4元素以上の元素群を表し、

前記元素群Mの全元素量に対するNi、Mn及びMgの割合を、それぞれmol%単位でa、b及びcとしたとき、70 < a < 97、0.5 < b < 30、0.5 < c < 30、-10 < b - c < 10 及び -8 < (b - c) / c < 8 であり、

前記Niの平均価数が3.0価、前記Mnの平均価数が4.0価及び前記Mgの平均価数が2.0価であり、

前記リチウム含有複合酸化物のX線回折測定における、(003)面及び(104)面での回折線の積分強度をそれぞれI₍₀₀₃₎及びI₍₁₀₄₎としたとき、その比の値I₍₀₀₃₎ / I₍₁₀₄₎が1.2以上であることを特徴とする電気化学素子用電極。

【請求項2】

前記一般組成式(1)において、x < 0である請求項1に記載の電気化学素子用電極。

【請求項3】

10

20

前記一般組成式(1)において、前記元素群Mは、更にCoを含み、
前記元素群Mの全元素量に対するCoの割合をmol%単位でdとしたとき、 $0 < d < 30$ である請求項1~2のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

【請求項4】

Coの平均価数が、3.0価である請求項3に記載の電気化学素子用電極。

【請求項5】

前記リチウム含有複合酸化物の粒子は、主として一次粒子が集合して形成される二次粒子からなり、

前記一次粒子の全体積に対する、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の一次粒子の体積割合が30体積%以下である請求項1~4のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

10

【請求項6】

前記リチウム含有複合酸化物のBET比表面積が、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1~5のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

【請求項7】

前記リチウム含有複合酸化物のタップ密度が、 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項1~6のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

【請求項8】

前記電極合剤層の密度が、 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項1~7のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

【請求項9】

20

前記リチウム含有複合酸化物のX線回折測定における、結晶格子のa軸とc軸の格子定数の比 c/a の値が4.92以上である請求項1~8のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

【請求項10】

正極と、負極と、非水電解質とを含む電気化学素子であって、前記正極が、請求項1~9のいずれかに記載の電気化学素子用電極であることを特徴とする電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池、キャパシタなどの電気化学素子に用い得る電極と、その電極を用いた電気化学素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

特に高容量の電池やキャパシタを構成し得る正極活物質として、 LiNiO_2 が挙げられるが、これは充電状態での結晶構造の安定性が LiCoO_2 よりも低く、そのままでは電池やキャパシタの安全性を満足することが困難であった。また、 LiNiO_2 は、充電電サイクル寿命についても、結晶構造の可逆性の低さから、満足のいくものではなかった。

40

【0004】

このような事情を受けて、 LiNiO_2 の充電状態の結晶構造を保持させるために、Co、Al、Mgなどの元素でNiの一部を置換したりリチウム含有複合酸化物が提案されており、これにより、安全性や可逆性の改良が試みられている(例えば、特許文献1。)

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】特開2007-273108号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

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

【課題を解決するための手段】

10

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高容量で安定性が高い電気化学素子用電極、及びその電気化学素子用電極を備え、高容量で、充放電サイクル特性及び安全性に優れた電気化学素子を提供する。

【 0 0 0 8 】

本発明の電気化学素子用電極は、下記一般組成式(1)



で表されるリチウム含有複合酸化物を活物質として含む電極合剤層を備えた電気化学素子用電極であって、前記一般組成式(1)において、 $-0.3 < x < 0.3$ であり、且つ、Mは、Ni、Mn及びMgと、Nb、Mo、Ga、WおよびVより選択される少なくとも1種の元素とを含む4元素以上の元素群を表し、前記元素群Mの全元素量に対するNi、Mn及びMgの割合を、それぞれmol%単位でa、b及びcとしたとき、 $70 < a < 97$ 、 $0.5 < b < 30$ 、 $0.5 < c < 30$ 、 $-10 < b - c < 10$ 及び $-8 < (b - c) / c < 8$ であり、前記Niの平均価数が $2.5 \sim 3.2$ 価、前記Mnの平均価数が $3.5 \sim 4.2$ 価及び前記Mgの平均価数が $1.8 \sim 2.2$ 価であることを特徴とする。

20

【 0 0 0 9 】

また、本発明の電気化学素子は、正極と、負極と、非水電解質とを含む電気化学素子であって、前記正極が、前記電気化学素子用電極であることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

30

本発明によれば、高容量で安定性が高い電気化学素子用電極を提供でき、また、その電気化学素子用電極を備え、高容量で、充放電サイクル特性及び安全性に優れた電気化学素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図1】図1(a)は、本発明に係るリチウム二次電池の平面概略図であり、図1(b)は、図1(a)の断面概略図である。

【図2】図2は、本発明に係るリチウム二次電池の外観概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

40

(実施形態1)

先ず、本発明の電気化学素子用電極(以下、単に「電極」という場合がある。)を説明する。本発明の電気化学素子用電極は、一般組成式(1): $Li_{1+x}MO_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を活物質として含む電極合剤層を備えている。また、上記一般組成式(1)において、 $-0.3 < x < 0.3$ であり、且つ、Mは、Ni、Mn及びMgを含む元素群を表す。また、上記元素群Mの全元素量に対する、上記元素群Mに含まれるNi、Mn及びMgの割合を、それぞれmol%単位でa、b及びcとしたとき、 $70 < a < 97$ 、 $0.5 < b < 30$ 、 $0.5 < c < 30$ 、 $-10 < b - c < 10$ 及び $-8 < (b - c) / c < 8$ である。また、上記Niの平均価数は $2.5 \sim 3.2$ 価であり、上記Mnの平均価数は $3.5 \sim 4.2$ 価であり、上記Mgの平均価数は $1.8 \sim 2.2$ 価である。

50

【0013】

上記リチウム含有複合酸化物は、リチウム二次電池などの電気化学素子の正極活物質として作用し、上記リチウム含有複合酸化物を活物質として使用することにより、高容量で安定性が高い電気化学素子用電極を提供できる。

【0014】

<リチウム含有複合酸化物>

以下、本発明の電極に用いる上記リチウム含有複合酸化物について説明する。本発明の電極に用いる上記リチウム含有複合酸化物は、少なくともNi、Mn及びMgを含む元素群Mを含有している。

【0015】

上記Niは、リチウム含有複合酸化物の容量向上に寄与する成分である。上記リチウム含有複合酸化物を表す上記一般組成式(1)における元素群Mの全元素量を100mol%としたとき、Niの割合a(mol%)は、リチウム含有複合酸化物の容量向上を図る観点から、70mol%以上とする。但し、元素群M中のNiの割合が多すぎると、例えば、MnやMgの量が減って、これらによる効果が小さくなる。よって、上記Niの割合a(mol%)は、97mol%以下とする。

【0016】

本発明では、元素群M中のNiの割合を上記のように調整することで、上記リチウム含有複合酸化物の容量を、リチウム金属基準で駆動電圧が2.5~4.3Vの場合、185mAh/g以上とすることができる。

【0017】

また、上記Niの平均価数が小さくなるほど、リチウム含有複合酸化物の電気伝導性が低下する。よって、上記リチウム含有複合酸化物は、後記の実施例で示す方法により測定されるNiの平均価数(A)が、2.5~3.2価である。また、これにより、リチウム金属基準で駆動電圧が2.5~4.3Vとした場合に、高容量のリチウム含有複合酸化物とすることができる。

【0018】

また、上記リチウム含有複合酸化物は、元素群Mの全元素量を100mol%としたとき、Mnの割合b(mol%)及びMgの割合c(mol%)を、 $0.5 < b < 30$ 及び $0.5 < c < 30$ とし、且つ $-10 < b - c < 10$ 及び $-8 < (b - c) / c < 8$ として、その結晶格子中にMn及びMgを存在させている。これにより、Liの脱離及び挿入によってリチウム含有複合酸化物の相転移が起こる際に、 Mg^{2+} がLiサイトに転移することから不可逆反応が緩和され、空間群R3-mとして表されるリチウム含有複合酸化物の層状の結晶構造の可逆性が向上する。また、4価のMnが2価のMgを安定化させることから、充放電サイクル寿命の長い電気化学素子を構成することが可能となる。

【0019】

上記Mnによる2価のMgを安定化させる効果をより良好に確保する観点からは、元素群Mの全元素中におけるMnの割合bは、1mol%以上であることが好ましく、2mol%以上であることがより好ましく、一方、10mol%以下であることが好ましく、7mol%以下であることがより好ましい。また、Mgによる上記結晶構造の可逆性向上の効果より良好に確保する観点からは、元素群Mの全元素中におけるMgの割合cは、1mol%以上であることが好ましく、2mol%以上であることがより好ましい。但し、Mgは充放電容量への寄与が小さいために、添加量が多いと容量の低下を招く虞がある。よって、上記Mgの割合cは、15mol%以下であることが好ましく、10mol%以下であることがより好ましく、7mol%以下であることが更に好ましい。そして、MnとMgの組成比の差が小さいのが望ましく、 $-3 < b - c < 3$ であることが好ましく、また、 $-2 < (b - c) / c < 2$ であることが好ましい。

【0020】

上記リチウム含有複合酸化物において、Mgの平均価数は、リチウム含有複合酸化物の結晶構造の可逆性を高める観点から、後記の実施例で示す方法により測定される値で、1

10

20

30

40

50

． 8 ~ 2 . 2 価である。また、上記リチウム含有複合酸化物において、M n の平均価数は、M g を安定化させて、その作用を有効に発揮させ得るようにする観点から、後記の実施例で示す方法により測定される値で、3 . 5 ~ 4 . 2 価である。

【 0 0 2 1 】

上記リチウム含有複合酸化物を表す上記一般式 (1) における元素群Mは、少なくともN i、M n 及びM g を含むものであり、これら3種の元素のみからなる元素群であってもよい。

【 0 0 2 2 】

また、上記元素群Mは、N i、M n 及びM g に加えて、更にC o、T i、C r、F e、C u、Z n、A l、G e、S n、A g、T a、N b、M o、B、P、Z r、G a、B a、S r、C a、S i、W、V 及びS などの元素を含む4種以上の元素群であってもよい。元素群MがC oを含む場合には、C oがリチウム含有複合酸化物の結晶格子中に存在することで、電気化学素子の充放電でのL iの脱離及び挿入によってリチウム含有複合酸化物の相転位から起こる不可逆反応を更に緩和することができ、リチウム含有複合酸化物の結晶構造の可逆性を高めることができる。これにより、充放電サイクル寿命の長い電気化学素子を構成することが可能となる。

【 0 0 2 3 】

上記元素群MがC oを含む場合、元素群Mの全元素量を100mol%としたとき、C oの割合d (mol%)は、元素群Mを構成する他の元素 (N i、M n 及びM g) の量が少なくなることによって、これらの元素による効果が小さくなることを抑制する観点から、 $0 < d < 30$ であることが好ましい。上記C oによるリチウム含有複合酸化物の結晶構造の可逆性向上の効果をより良好に確保する観点からは、上記C oの割合dは、1mol%以上であることがより好ましい。

【 0 0 2 4 】

更に、上記リチウム含有複合酸化物におけるC oの平均価数は、C oによる上記効果を良好に確保する観点から、後記の実施例で示す方法により測定される値で、2 . 5 ~ 3 . 2 価であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

また、上記元素群Mが、T i、C r、F e、C u、Z n、A l、G e、S n、A g、T a、N b、M o、B、P、Z r、G a、B a、S r、C a、S i、W、V 及びS などの元素を含む場合、本発明の効果を十分に得るためには、元素群Mの全元素量を100mol%としたとき、N i、M n、M g 及びC o以外の元素の割合は、15mol%以下とすることが好ましく、7mol%以下とすることがより好ましく、3mol%以下とすることが特に好ましい。なお、元素群Mに、N i、M n、M g 及びC o以外の元素が複数含まれる場合は、その総量を15mol%以下とすることが好ましい。元素群MにおけるN i、M n、M g 及びC o以外の元素は、リチウム含有複合酸化物中に均一に分布していてもよく、また、粒子表面などに偏析していてもよい。

【 0 0 2 6 】

上記元素の中でも、元素群Mは、N b、M o、G a、W およびV より選択される少なくとも1種の元素を含んでいることが好ましい。N i、M n、およびC oと同様の配位環境で、よりイオン半径の大きいG a、V、W、M oまたはN bが固溶することにより、リチウム含有複合酸化物の結晶格子におけるc軸方向の層間距離を伸長させることができる。より具体的には、c軸の格子定数を1.416 ~ 1.428nmとし、さらにa軸とc軸の格子定数の比 c/a の値を4.92以上とすることができる。L i N i O₂は、空間群R3 - mに帰属される層状構造を有するが、充放電の過程で、その遷移金属層における層間距離が変化し、c軸方向に膨張・収縮することが、例えば、文献J . E l e c t r o c h e m . s o c . , v o l 1 4 0 , N o 7 (1 9 9 3) などで報告されている。この充放電での結晶の膨張・収縮は、サイクル特性を悪化させる一因となる。N b、M o、G a、W およびVのように、N iに比べイオン半径の大きな元素をリチウム含有複合酸化物に含有させることにより、初めから層間距離を伸長させて、充放電での結晶の膨張・収縮の割

10

20

30

40

50

合を低減させることができ、よりサイクル特性の優れた材料とすることができる。

【0027】

例えば、上記Ni、Mn及びMgを含むリチウム含有複合酸化物を正極に用い、黒鉛、リチウムと合金化可能な元素またはその化合物などを負極に用いたリチウム二次電池では、リチウム含有複合酸化物に更にNbなどの元素を含有させることにより、2.8Vから4.2Vの電圧範囲で電池を充放電させた場合に、空間群R3-mに帰属される正極材料のc軸方向の層間距離の変化率を1.5%以下に抑制することができる。

【0028】

同様に、チタン酸リチウム($Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$)を負極に用いたリチウム二次電池では、1.0Vから2.6Vの電圧範囲で電池を充放電させた場合に、空間群R3-mに帰属される正極材料のc軸方向の層間距離の変化率を1.5%以下に抑制することができる。

【0029】

すなわち、上記一般組成式： $Li_{1+x}MO_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物にNb、Mo、Ga、WおよびVより選択される少なくとも1種の元素を含有させることにより、 $Li_{1.00}MO_2$ から $Li_{0.25}MO_2$ までのLi量比の変化に対応する充放電において、空間群R3-mに帰属される正極材料のc軸方向の層間距離の変化率を1.5%以下に抑制することができる。

【0030】

ただし、上記元素は充放電容量に寄与しないため、含有量が多いと容量の低下を招く。よって、Nb、Mo、Ga、WおよびVの含有量は元素群Mの全元素量を100mol%としたときに15mol%以下であることが好ましく、7mol%以下であることがより好ましく、3mol%以下であることが特に好ましい。一方、前記効果をもたらすためには0.1mol%以上であることが好ましい。

【0031】

また、元素群Mは、Zr又はTiをさらに含有させることができる。これらの元素を含有することにより、充放電サイクル特性のより一層の向上が可能となる。Zr及びTiは、リチウム含有複合酸化物中に均一に存在していてもよいが、リチウム複合酸化物の表面に偏在させることがより好ましい。リチウム含有複合酸化物の電気化学特性を損なうことなく、その表面活性を抑制して、充放電サイクル特性、高温貯蔵特性及び熱的安定性に優れた活物質とする効果が発揮されやすくなるためである。従って、リチウム含有複合酸化物の表面を、Zr酸化物、Ti酸化物などの、Zr又はTiの化合物で被覆するものであってもよい。これにより、リチウム含有複合酸化物の粒子表面の不純物や副生成物を減少させることができ、リチウム含有複合酸化物を含むペースト、スラリーなどの組成物を用いて電極合剤層を形成する際に、組成物のゲル化などを抑制することができ、塗料安定性も向上することができる。

【0032】

上記Zr又はTiの含有量は、リチウム含有複合酸化物の容量低下を防ぐために、Zr及びTiを含むリチウム複合酸化物粒子全体(粒子表面にZr化合物又はTi化合物の被覆を有する場合は、上記被覆部も含めた粒子全体)の5質量%以下とするのが好ましく、1質量%以下とするのがより好ましい。一方、リチウム含有複合酸化物の表面活性を抑制する効果を十分に発揮させるためには、0.001質量%以上含有させることが好ましい。

【0033】

上記組成を有するリチウム含有複合酸化物では、その真密度が $4.55 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ と大きな値になり、活物質の質量あたりの容量を大きくすることができ、可逆性に優れた材料とすることができる。

【0034】

また、上記リチウム含有複合酸化物は、特に化学量論比に近い組成のときに、その真密度が大きくなるため、本発明では上記一般組成式(1)において、 -0.3×0.3

10

20

30

40

50

とする。xの値をこのように調整することで、真密度及び可逆性を高めることができる。xは、-0.1以上0.1以下であることがより好ましく、この場合には、リチウム含有複合酸化物の真密度を 4.6 g/cm^3 以上と、より高い値にすることができる。

【0035】

ここで、 $x < 0$ の場合、即ち化学量論比よりもLiが不足する場合には、リチウム含有複合酸化物の合成において、その層状構造を構成するLi層のLiサイトにNiが入り込み、構造不整を生じやすくなる。X線回折図形において、(003)面及び(104)面でのそれぞれの回折線の積分強度を $I_{(003)}$ 及び $I_{(104)}$ とすると、安定な構造とするためには、その比の値〔積分強度比： $I_{(003)}/I_{(104)}$ 〕は1.2以上であることが望ましいが、上記のような構造不整が生じた場合、積分強度比が1.2よりも小さくなり、充放電容量が減少してサイクル特性が低下してしまう。

10

【0036】

しかし、Mgを結晶中に固溶させることにより、 $x < 0$ の場合であってもLi層の形成が容易となり、Li層にNiが入り込むのを防ぐことができるので、積分強度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ を1.2以上とすることができ、結晶構造の可逆性が高まり、高容量で且つ優れたサイクル特性を有するリチウム含有複合酸化物を得ることができる。

【0037】

また、化学量論比よりもLi量比が少なくなるよう組成を設計することにより、リチウム含有複合酸化物の合成時に、Liの仕込み量を低減することができるので、余剰となる Li_2CO_3 や LiOH の生成あるいはそれらの残留を防止することができ、上記余剰化合物により生じる合剤塗料の質の低下が抑制され、塗料作製及びその品質維持が容易になる。

20

【0038】

上記リチウム含有複合酸化物は、その表面の活性を適度に抑えることで、本発明の電極を用いた電気化学素子において、ガス発生を抑制し、特に角形(角筒形)の外装体を有する電池とした場合に外装体の変形を抑えて、貯蔵性や寿命を向上させることができる。このような効果を確保する観点から、上記リチウム含有複合酸化物は、以下の形態を有することが好ましい。

【0039】

まず、上記リチウム含有複合酸化物の粒子は主として一次粒子が集合してなる二次粒子からなり、上記一次粒子の全体積に対する、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の一次粒子の体積割合が、30体積%以下であることが好ましく、15体積%以下であることがより好ましい。また、上記リチウム含有複合酸化物の粒子のBET比表面積は、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

30

【0040】

即ち、上記リチウム含有複合酸化物において、全一次粒子中における粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の一次粒子の割合が大きすぎたり、BET比表面積が大きすぎる場合には、リチウム含有複合酸化物の反応面積が大きくなり、活性点が多くなる。このため、(1)大気中の水分、(2)上記リチウム含有複合酸化物を活物質として使用する電極の電極合剤層の形成に用いる結着剤、及び(3)上記電極を有する電気化学素子の非水電解質と、リチウム含有複合酸化物との不可逆な反応が起こりやすくなる。これにより、電気化学素子内でガスが発生して外装体の変形したり、電極合剤層の形成に使用する溶剤を含む組成物(ペースト、スラリーなど)がゲル化したりする問題が発生しやすくなる。

40

【0041】

なお、上記リチウム含有複合酸化物は、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の一次粒子を全く含まなくてもよく、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の一次粒子の割合が0体積%であってもよい。また、上記リチウム含有複合酸化物のBET比表面積は、その反応性が必要以上に低下することを防ぐために、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。更に、凝集していない一次粒子と、一次粒子が凝集して形成された二次粒子とからなる上記リチウム含有複合酸化物の粒子全体の数平均粒子径は、 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この範囲内であれば、BET比

50

表面積を適切な範囲に制御できるからである。

【0042】

上記リチウム含有複合酸化物に含まれる、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の一次粒子の割合、及びリチウム含有複合酸化物の粒子全体の数平均粒子径、更には、後記の他の活物質の数平均粒子径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置、例えば、日機装社製「マイクロトラックHRA」などにより測定することができる。後記の実施例に示す値は、この方法により測定した値である。また、上記リチウム含有複合酸化物のBET比表面積は、多分子層吸着の理論式であるBET式を用いて測定したものである。具体的には、Moun tech社製の窒素吸着法による比表面積測定装置「Mac sorb HM mode le - 1201」を用いて、BET比表面積として得た値である。

10

【0043】

上記リチウム含有複合酸化物は、これを活物質として使用する電極に係る電極合剤層の密度を高め、電極の容量、ひいては電気化学素子の容量をより高める観点から、その粒子形状が、球状又は略球状であることが好ましい。これにより、電極作製時のプレス工程（詳しくは後述する）において、プレス処理によってリチウム含有複合酸化物の粒子を移動させて電極合剤層の密度を高める際に、粒子の移動が無理なく行われ、粒子がスムーズに再配列されるようになる。そのため、プレス荷重を小さくすることができることから、プレスに伴う集電体のダメージを軽減でき、電極の生産性を高めることが可能となる。また、上記リチウム含有複合酸化物の粒子が、球状又は略球状の場合には、粒子がより大きなプレス圧にも耐えることができるため、電極合剤層をより高密度とすることも可能となる。

20

【0044】

更に、上記リチウム含有複合酸化物は、電極合剤層における充填性を高める観点から、タップ密度が、 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましい。即ち、タップ密度が高く、粒子内部に空孔を有さないか、粒子の断面観察から測定される $1\mu\text{m}$ 以下の微小な空孔の面積比率が10%以下であるような、空孔の割合の少ない粒子とすることで、電極合剤層でのリチウム含有複合酸化物の充填性を高めることができる。

【0045】

上記リチウム含有複合酸化物のタップ密度は、ホソカワミクロン社製のタップ密度測定装置「パウダテスタPT-S型」を用い、以下のようにして求められる値である。即ち、測定用カップ 100cm^3 に測定粒子をすり切り一杯に入れ、体積が減少した分を適宜補充しながら180秒間タッピングを行う。タッピング終了後、余分な粒子をブレードですり切った後、測定粒子の質量：T(g)を測定し、次式にてタップ密度を求める。

30

【0046】

$$\text{タップ密度}(\text{g}/\text{cm}^3) = T / 100$$

【0047】

<リチウム含有複合酸化物の製造方法>

次に、上記リチウム含有複合酸化物の製造方法について説明する。上記リチウム含有複合酸化物は、Li含有化合物、Ni含有化合物、Mn含有化合物及びMg含有化合物などを単純に混合して焼成するだけでは、高い純度で得ることが非常に困難である。これは、Ni、Mn、Mgなどは、固体中での拡散速度が遅いため、リチウム含有複合酸化物の合成反応時に、これらを均一に拡散させることが困難であり、生成したリチウム含有複合酸化物中にNi、Mn、Mgなどが均一に分布し難いことが原因であると考えられる。

40

【0048】

本発明に係るリチウム含有複合酸化物を製造する際には、少なくとも、Ni、Mn及びMg（元素群MがCoも含む場合には、更にCo）を構成元素として含有する複合化合物と、Li含有化合物とを焼成する方法を採用することが好ましく、このような方法によって、上記リチウム含有複合酸化物を、高い純度で比較的容易に合成できる。即ち、あらかじめ、少なくともNi、Mn及びMg（更にはCo）を含有する複合化合物を製造してお

50

き、これをLi含有化合物と共に焼成することにより、酸化物形成反応において、Ni、Mn及びMg（更にはCo）が均一に分布し、リチウム含有複合酸化物がより高純度で合成される。

【0049】

本発明に係るリチウム含有複合酸化物の製造方法は、上記方法に限定されるものではないが、どのような製造過程を経るかによって、生成するリチウム複合酸化物の物性、即ち、構造の安定性や充放電の可逆性、真密度などが大きく変化するものと推測される。

【0050】

ここで、少なくともNi、Mn及びMg（更にはCo）を含有する複合化合物としては、例えば、Ni、Mn及びMg（更にはCo）を含む共沈化合物、水熱合成された化合物、メカニカル合成された化合物、及びそれらを熱処理して得られる化合物などが挙げられ、 $Ni_{0.7}Mn_{0.1}Mg_{0.2}(OH)_2$ 、 $Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.03}Mg_{0.02}(OH)_2$ などの、NiとMnとMgとの酸化物又は水酸化物や、NiとMnとMgとCoとの酸化物又は水酸化物が好ましい。

10

【0051】

上記共沈化合物は、例えば、Ni、Mn、Mg、Coなどの構成元素の硫酸塩、硝酸塩などを所定の割合で溶解させた水溶液を水酸化アルカリ水溶液に添加して反応させることにより、これら構成元素の共沈水酸化物として得ることができる。

【0052】

上記水酸化アルカリ水溶液の代わりに、水酸化アルカリによりpHをおよそ10～13の範囲に調整したアンモニア水を用いてもよい。即ち、アンモニア水の温度をおよそ40～60の範囲で一定に保ち、アンモニア水のpHが上記範囲で一定に保たれるようアルカリ水溶液を添加しながら、上記アンモニア水に上記硫酸塩、硝酸塩などを溶解させた水溶液を徐々に添加して共沈化合物を析出させる。これにより、共沈化合物の構成元素が均一に分布し、合成したリチウム含有複合酸化物のNi、Mn及びMg（更にはCo）の平均価数を前述の本発明の範囲に制御しやすくなる。

20

【0053】

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

30

【0054】

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

40

【0055】

以上より、上記リチウム含有複合酸化物を製造するには、先ず、少なくともNi、Mn及びMgを含有する複合化合物（更にはCoや元素M'を含有する複合化合物）と、Li含有化合物と、必要に応じて使用される元素M'を含有する化合物とを、目的とするリチウム含有複合酸化物の組成にほぼ応じた比率で混合する。そして、得られた原料混合物を

50

、例えば、600～1000 で1～24時間焼成することで、上記リチウム含有複合酸化物を得ることができる。

【0056】

例えば、ZrあるいはTiを含有するリチウム含有複合酸化物を製造する方法として、以下の方法を例示することができる。

【0057】

まず、Ni、Mn、Mg、Coなどの構成元素の硫酸塩、硝酸塩などを所定の割合で溶解させた水溶液を水酸化アルカリ水溶液に添加して反応させ、これら構成元素の共沈水酸化物を得る。次に、これを十分に水洗して乾燥した後、この共沈水酸化物に、リチウム塩とZrO₂又はTiO₂などの化合物とを加えて十分に混合する。その後、この混合物を所定の温度で焼成して反応させることによりリチウム含有複合酸化物が得られる。

10

【0058】

上記水酸化アルカリ水溶液の代わりに、前述のように水酸化アルカリによりpHをおよそ10～13の範囲に調整したアンモニア水を用いてもよい。

【0059】

また、共沈水酸化物とリチウム塩とZr化合物又はTi化合物とを混合し焼成する方法ではなく、共沈化合物を析出させた反応溶液に、更にZr化合物又はTi化合物を加えることにより、上記構成元素の共沈水酸化物をZr化合物又はTi化合物で被覆した複合体を形成することができるので、これをリチウム塩とともに焼成してリチウム含有複合酸化物とする方法であってもよい。

20

【0060】

また、リチウム含有複合酸化物の表面をZr化合物又はTi化合物で被覆する方法としては、リチウム含有複合酸化物とZr化合物又はTi化合物とを混合し、その混合物を100～1000程度の温度で焼成する方法を例示することができる。

【0061】

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

【0062】

これは、本発明に係る上記リチウム含有複合酸化物の生成過程において、3価のNiが不安定であるために非化学量論組成となりやすいことから、少なくともNi、Mn及びMgを含有する複合化合物（更にはCoや元素M'を含有する複合化合物）と、Li含有化合物と、必要に応じて使用される元素M'を含有する化合物との反応を段階的に生じさせて、生成するリチウム含有複合酸化物の均質性を高め、また、生成したリチウム含有複合酸化物を安定して結晶成長させるためである。即ち、一度に焼成温度まで昇温した場合や、焼成環境の酸素濃度が焼成途中で低下するような場合には、少なくともNi、Mn及びMgを含有する複合化合物（更にはCoや元素M'を含有する複合化合物）と、Li含有化合物と、必要に応じて使用される元素M'を含有する化合物との反応が不均一になりやすく、生成したリチウム含有複合酸化物がLiを放出しやすいなど、組成の均一性が損なわれやすい。

30

40

【0063】

上記予備加熱の時間については特に制限はないが、通常、0.5～30時間程度とすればよい。

【0064】

また、上記原料混合物の焼成時の雰囲気は、酸素を含むガス雰囲気とする。例えば、大気雰囲気、不活性ガス（アルゴン、ヘリウム、窒素など）と酸素ガスとの混合ガス雰囲気、酸素ガス雰囲気などとしてすることができる。焼成時の雰囲気の酸素濃度（体積基準）は、15%以上であることが好ましく、18%以上であることが好ましい。また、焼成時の雰囲気の酸素濃度を一定に維持するために、上記酸素を含むガスを連続的にフローさせた雰

50

囲気中で上記原料混合物の焼成を行うことが好ましい。リチウム含有複合酸化物の製造コストを低減して、その生産性、ひいては電極の生産性を高める観点からは、大気フロー中で上記原料混合物の焼成を行うことが、より好ましい。

【0065】

上記原料混合物の焼成時における上記酸素を含むガスの流量は、上記原料混合物100gあたり 2 dm^3 /分以上とすることが好ましい。上記ガスの流量が少なすぎる場合、即ちガス流速が遅すぎる場合には、上記リチウム含有複合酸化物の組成の均質性が損なわれる虞がある。また、上記原料混合物の焼成時における上記ガスの流量は、上記原料混合物100gあたり 5 dm^3 /分以下とすることが好ましい。これにより酸素を含むガスを効率よく使用できる。

10

【0066】

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

【0067】

<電極合剤層>

次に、本発明の電極に用いる電極合剤層について説明する。本発明の電極は、上記本発明に係るリチウム含有複合酸化物を活物質として含有する電極合剤層を備えているが、電極合剤層は、他の活物質を含んでいてもよい。本発明に係るリチウム含有複合酸化物以外の他の活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ などのリチウムコバルト酸化物； LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガニ酸化物； LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ などのリチウムニッケル酸化物；のほか、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ などのスピネル構造のリチウム含有複合酸化物； LiFePO_4 などのオリビン構造のリチウム含有複合酸化物；上記の酸化物を基本組成としその構成元素を各種元素で置換した酸化物；などを用いることができる。特に、本発明に係るリチウム含有複合酸化物に比べて作動電圧の高い LiCoO_2 などの層状構造の活物質や、 LiMn_2O_4 などのスピネル構造の活物質を、本発明に係るリチウム含有複合酸化物と併用して電池を構成すれば、例えば、放電深度が10%程度の範囲での充放電の繰り返し、即ち、電池を組み込んだ機器が実際に使用される際の条件に相当する、短時間での使用(=放電)と充電の繰り返しにおける充放電サイクル特性を高めることが可能となる。本発明に係るリチウム含有複合酸化物以外の他の活物質を用いる場合、他の活物質の割合は質量比で活物質全体の1%以上とするのが望ましく、5%以上とするのがより望ましい。一方、本発明の効果を明確にするために、他の活物質の割合は質量比で活物質全体の30%以下とすることが望ましく、20%以下とすることがより望ましい。

20

30

【0068】

上記他の活物質のうち、リチウムコバルト酸化物としては、上記例示の LiCoO_2 の他、 LiCoO_2 のCoの一部をTi、Cr、Fe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg、Ga、W、Ba及びZrよりなる群から選択される少なくとも1種の元素で置換した酸化物(但し、本発明に係る上記リチウム含有複合酸化物は除く)が好ましい。これらのリチウムコバルト酸化物は、その導電率が $1.0 \times 10^{-3}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上と高く、電極の負荷特性をより高め得るからである。

40

【0069】

また、上記他の活物質のうち、スピネル構造のリチウム含有複合酸化物としては、上記例示の LiMn_2O_4 及び $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の他、 LiMn_2O_4 のMnの一部を、Ti、Cr、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg、Ga、W、Ba及びZrよりなる群から選択される少なくとも1種の元素で置換した酸化物が好ましい。これらのスピネル構造のリチウム含有複合酸化物は、リチウムの引き抜き可能量が、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムなどのリチウム含有酸化物の1/2であるため

50

、過充電時などの安全性に優れており、電気化学素子の安全性を更に高めることができるからである。

【0070】

本発明に係るリチウム含有複合酸化物と、他の活物質とを併用する場合には、これらを単に混合して用いてもよいが、これらの粒子を造粒などにより一体化した複合粒子として使用することがより好ましく、この場合には、電極合剤層における活物質の充填密度が向上し、活物質粒子相互間の接触をより確実にすることができる。そのため、本発明の電極を用いた電気化学素子の容量及び負荷特性を更に高めることができる。

【0071】

また、両者を乾式混合し、更に結着剤などと共に二軸混練機を用いて塗料化する工程により合剤層を形成するのであってもよい。

10

【0072】

また、本発明に係るリチウム含有複合酸化物において、上記リチウムコバルト酸化物との複合粒子の使用に際し、上記リチウム含有複合酸化物の表面に上記リチウムコバルト酸化物が存在することで、複合粒子から溶出したMnとCoとが、複合粒子の表面に速やかに析出して被膜を形成するため、複合粒子が化学的に安定化する。これにより、複合粒子による電気化学素子内の非水電解質の分解を抑制でき、また、更なるMnの溶出を抑えることができるため、貯蔵性及び充放電サイクル特性がより優れた電気化学素子を構成することができるようになる。

【0073】

20

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

【0074】

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

30

【0075】

本発明に係るリチウム含有複合酸化物と他の活物質との複合粒子は、例えば、上記リチウム含有複合酸化物の粒子と他の活物質の粒子とを、一般的な一軸混練機や二軸混練機などの種々の混練機を用いて混合し、粒子同士を摺り合せてシエアをかけることで複合化して得ることができる。また、上記混練は、複合粒子の生産性を考慮すれば、原料を連続的に供給する連続混練方式が好ましい。

【0076】

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

40

【0077】

上記複合粒子の製造時に添加する結着剤としては、電気化学素子内で化学的に安定なものであれば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用できる。例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン（PHFP）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデ

50

ン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体 (E T F E)、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E)、フッ化ビニリデン - ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体 (E C T F E)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体 ; 又は、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体及びそれら共重合体の N a イオン架橋体などが挙げられ、これらを 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、電気化学素子内での安定性や電気化学素子の特性などを考慮すると、P V D F、P T F E、P H F P が好ましい。

10

【 0 0 7 8 】

上記複合粒子を形成する場合の結着剤の添加量は、複合粒子を安定化できれば少ないほど好ましく、例えば、全活物質 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 3 ~ 2 質量部であることが好ましい。

【 0 0 7 9 】

上記複合粒子の製造時に添加する導電助剤としては、電気化学素子内で化学的に安定なものであればよい。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック (商品名)、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック ; 炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維 ; アルミニウム粉などの金属粉末 ; フッ化炭素 ; 酸化亜鉛 ; チタン酸カリウムなどからなる導電性ウイスキー ; 酸化チタンなどの導電性金属酸化物 ; ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料 ; などが挙げられ、これらを 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、導電性の高いグラファイトと、吸液性に優れたカーボンブラックが好ましい。また、上記導電助剤の形態としては、一次粒子に限定されず、二次凝集体や、チェーンストラクチャーなどの集合体の形態のものも用いることができる。このような集合体の方が、取り扱いが容易であり、生産性が良好となる。

20

【 0 0 8 0 】

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

30

【 0 0 8 1 】

また、上記複合粒子の空孔率は、5 ~ 1 5 % であることが好ましい。このような空孔率を有する複合粒子であれば、非水電解質 (非水電解液) との接触や、非水電解質の複合粒子への浸透が適度となるからである。

【 0 0 8 2 】

更に、上記複合粒子の形状も、本発明に係るリチウム含有複合酸化物と同様に、球状又は略球状であることが好ましい。これにより、電極合剤層の更なる高密度化が可能となる。

【 0 0 8 3 】

< 電気化学素子用電極の製造方法 >

次に、本発明の電極の製造方法について説明する。本発明の電極は、例えば、上記リチウム含有複合酸化物や上記複合粒子を活物質として含む電極合剤層を、集電体の片面又は両面に形成することにより製造することができる。

40

【 0 0 8 4 】

上記電極合剤層は、例えば、上記リチウム含有複合酸化物又は上記複合粒子と、結着剤と、導電助剤とを溶剤に添加してペースト状やスラリー状の電極合剤含有組成物を調製し、これを種々の塗工方法によって集電体表面に塗布し、乾燥し、更にプレス工程によって電極合剤層の厚さや密度を調整することにより形成することができる。

【 0 0 8 5 】

50

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

【0086】

上記電極合剤含有組成物の調製に用い得る結着剤及び導電助剤としては、前述の複合粒子の形成に用い得るものとして例示した各種結着剤及び各種導電助剤と同様のものを使用できる。

【0087】

上記電極合剤層においては、上記リチウム含有複合酸化物を含む全活物質を、80～99質量%とし、結着剤（複合粒子中に含有されるものを含む）を、0.5～10質量%とし、導電助剤（複合粒子中に含有されるものを含む）を、0.5～10質量%とすることが好ましい。

10

【0088】

また、プレス処理後において、上記電極合剤層の厚さは、集電体の片面あたり、15～200 μm であることが好ましい。更に、プレス処理後において、上記電極合剤層の密度は、3.1 g/cm^3 以上であることが好ましく、3.52 g/cm^3 以上であることがより好ましい。このような高密度の電極合剤層を有する電極とすることで、より高容量化を図ることができる。但し、電極合剤層の密度が大きすぎると、空孔率が小さくなって、非水電解質の浸透性が低下する虞があることから、プレス処理後における電極合剤層の密度は、4.0 g/cm^3 以下であることが好ましい。プレス処理としては、例えば、1～100 kN/cm 程度の線圧でロールプレスすることができ、このような処理によって、上記密度を有する電極合剤層とすることができる。

20

【0089】

また、本明細書でいう電極合剤層の密度は、以下の方法により測定される値である。まず、電極を所定面積に切り取り、その質量を最小目盛0.1 mg の電子天秤を用いて測定し、集電体の質量を差し引いて電極合剤層の質量を算出する。一方、電極の全厚を最小目盛1 μm のマイクロメーターで10点測定し、これらの測定値から集電体の厚みを差し引いた値の平均値と、面積とから、電極合剤層の体積を算出する。そして、上記電極合剤層の質量を上記体積で割ることにより電極合剤層の密度を算出する。

30

【0090】

上記電極の集電体の材質は、構成された電気化学素子において化学的に安定な電子伝導体であれば特に限定されない。例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウム、アルミニウム合金又はステンレス鋼の表面に炭素層又はチタン層を形成した複合材などを用いることができる。これらの中でも、アルミニウム又はアルミニウム合金が特に好ましい。これらは、軽量で電子伝導性が高いからである。上記集電体には、例えば、上記材質からなるフォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維状物の成形体などが使用される。また、集電体の表面に、表面処理を施して凹凸を付けることもできる。集電体の厚さは特に限定されないが、通常1～500 μm である。

40

【0091】

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

【0092】

また、本発明の電極には、必要に応じて、電気化学素子内の他の部材と電氣的に接続するためのリード体を、常法に従って形成してもよい。

【0093】

（実施形態2）

50

次に、本発明の電気化学素子について説明する。本発明の電気化学素子は、正極として実施形態1の電気化学素子用電極と、負極と、セパレータと、非水電解質とを備えている。

【0094】

本発明の電気化学素子は、正極として実施形態1の電気化学素子用電極を備えているので、高容量で、優れた充放電サイクル特性と高い安全性とを備えた電気化学素子とすることができる。

【0095】

本発明の電気化学素子は、特に限定されるものではなく、非水電解質を用いるリチウム二次電池の他、リチウム一次電池やスーパーキャパシタなどが含まれる。以下、特に主要な用途であるリチウム二次電池の構成を例示して説明する。

10

【0096】

上記負極には、例えば、負極活物質及び結着剤、更には必要に応じて導電助剤を含有する負極合剤からなる負極合剤層を、集電体の片面又は両面に有する構造のものが使用できる。

【0097】

上記負極活物質としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、炭素繊維などの、Liイオンを吸蔵・放出可能な炭素系材料の1種又は2種以上の混合物が用いられる。また、Si、Sn、Ge、Bi、Sb、Inなどの単体及びその合金；リチウム含有窒化物；又は $Li_4Ti_5O_{12}$ などの酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物；もしくはリチウム金属やリチウム/アルミニウム合金も負極活物質として用いることができる。

20

【0098】

上記負極は、これらの負極活物質に導電助剤や必要に応じて結着剤などを適宜添加した負極合剤を、負極集電体を芯材として成形体(負極合剤層)に仕上げたもの、又は上記各種合金やリチウム金属の箔を単独もしくは負極集電体の表面に積層したものなどが用いられる。

【0099】

上記結着剤及び上記導電助剤としては、実施形態1で例示した各種結着剤及び各種導電助剤と同様のものを使用できる。

30

【0100】

上記負極集電体の材質は、構成された電池において化学的に安定な電子伝導体であれば特に限定されない。例えば、銅又は銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅、銅合金又はステンレス鋼の表面に炭素層又はチタン層を形成した複合材などを用いることができる。これらの中でも、銅又は銅合金が特に好ましい。これらは、リチウムと合金化せず、電子伝導性も高いからである。上記負極集電体には、例えば、上記の材質からなるフォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維状物の成形体などが使用できる。また、上記負極集電体の表面に、表面処理を施して凹凸を付けることもできる。上記負極集電体の厚みは特に限定されないが、通常1~500 μ mである。

40

【0101】

上記負極は、例えば、負極活物質及び結着剤、更には必要に応じて導電助剤を含有する負極合剤を溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の負極合剤含有組成物を、負極集電体の片面又は両面に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成することにより得ることができる。上記結着剤は溶剤に溶解していてもよい。上記負極は上記製造方法により得られたものに限定されず、他の方法により製造したものであってもよい。上記負極合剤層の厚さは、負極集電体の片面あたり10~300 μ mであることが好ましい。

【0102】

上記セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体な

50

どのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、共重合ポリエステルなどのポリエステル；などで構成された多孔質膜であることが好ましい。上記セパレータは、100～140において、その孔が閉塞する性質、即ちシャットダウン機能を有していることが好ましい。そのため、セパレータの材質としては、融点、即ち、日本工業規格（JIS）K7121の規定に準じて、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される融解温度が、100～140の熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。例えば、ポリエチレンを主成分とする単層の多孔質膜、又は、ポリエチレンとポリプロピレンとを2～5層積層した積層多孔質膜などをセパレータとして使用できる。ポリエチレンなどの融点が100～140の樹脂と、ポリプロピレンなどのポリエチレンより融点の高い樹脂とを混合又は積層して用いる場合には、多孔質膜を構成する樹脂としてポリエチレンが30質量%以上であることが望ましく、50質量%以上であることがより望ましい。

10

【0103】

このような樹脂多孔質膜としては、例えば、従来から知られているリチウム二次電池などで使用されている上記例示の熱可塑性樹脂で構成された多孔質膜、即ち、溶剤抽出法、乾式又は湿式延伸法などにより作製されたイオン透過性の多孔質膜を用いることができる。

【0104】

上記セパレータの平均孔径は、好ましくは0.01 μ m以上、より好ましくは0.05 μ m以上であって、好ましくは1 μ m以下、より好ましくは0.5 μ m以下である。

【0105】

ガーレー値で示される上記セパレータの透気度は、10～500secであることが好ましい。ここでガーレー値とは、JIS P 8117に準拠した方法で測定されるもので、0.879g/mm²の圧力下で100mLの空気が膜を透過する秒数で示される。上記透気度が大きすぎると、イオン透過性が小さくなる傾向があり、他方、上記透気度が小さすぎると、セパレータの強度が小さくなる傾向がある。

20

【0106】

また、上記セパレータの強度は、直径が1mmのニードルを用いた突き刺し強度で50g以上であることが好ましい。セパレータの突き刺し強度が小さすぎると、例えば、リチウムのデンドライト結晶が発生した場合に、セパレータの突き破れによる短絡が発生するおそれがある。

30

【0107】

本発明に係るリチウム二次電池は、その内部が150以上となった場合でも、本発明に係る上記リチウム含有複合酸化物が、熱的安定性に優れているため、その安全性を保つことができる。

【0108】

上記非水電解質には、電解質塩を溶媒に溶解させた溶液（非水電解液）を使用することができる。上記溶媒としては、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）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、磷酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、これらの2種以上を併用してもよい。また、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウ系又は含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。これらの中でも、ECとMECとDECとの混合溶媒が好ましく、この場合、混合溶媒の全容量に対して、DECを15容量%以上80容量%以下の量で含むことがより好ましい。このような混合溶媒であれば、電池の低温特性や充放電サイクル特性を高く維持しつつ、高電圧充

40

50

電時における溶媒の安定性を高めることができるからである。

【0109】

上記非水電解質に係る電解質塩としては、リチウムの過塩素酸塩；有機ホウ素リチウム塩；トリフロロメタンスルホン酸塩などの含フッ素化合物の塩；又はイミド塩などが好適に用いられる。このような電解質塩の具体例としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3(2 \leq n \leq 5)$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}_3\text{OSO}_2)_2$ 〔ここで、Rfはフルオロアルキル基を表す。〕、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 〔リチウムビスオキサレートボレート(LiBOB)〕などが挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、これらの2種以上を併用してもよい。これらの中でも、 LiPF_6 や LiBF_4 などが、充放電特性が良好なことからより好ましい。上記溶媒中における上記電解質塩の濃度は特に限定されないが、通常0.5~1.7mol/Lである。

10

【0110】

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

20

【0111】

本実施形態のリチウム二次電池は、例えば、本発明の電極(正極)と上記負極とを、上記のセパレータを介して積層した電極積層体や、更にこれを渦巻状に巻回した電極巻回体を作製し、このような電極体と、上記非水電解質とを、常法に従い外装体内に封入して構成される。電池の形態としては、従来から知られているリチウム二次電池と同様に、筒形(円筒形や角筒形)の外装缶を使用した筒形電池や、扁平形(平面視で円形や角形の扁平形)の外装缶を使用した扁平形電池、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池などとすることができる。また、外装缶には、スチール製やアルミニウム製のものが使用できる。

【実施例】

30

【0112】

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

【0113】

(参考例1)

<リチウム含有複合酸化物の合成>

水酸化ナトリウムの添加によってpHを約12に調整したアンモニア水を反応容器に入れ、これを強攪拌しながら、この中に、硫酸ニッケル、硫酸マンガン及び硫酸マグネシウムを、それぞれ、 3.95mol/dm^3 、 0.13mol/dm^3 、 0.13mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液と、25質量%濃度のアンモニア水とを、それぞれ、 $23\text{cm}^3/\text{分}$ 、 $6.6\text{cm}^3/\text{分}$ の割合で、定量ポンプを用いて滴下して、NiとMnとMgとの共沈化合物(球状の共沈化合物)を合成した。この際、反応液の温度は50に保持し、また、反応液のpHが12付近に維持されるように、 6.4mol/dm^3 濃度の水酸化ナトリウム水溶液の滴下も同時に行い、更に窒素ガスを $1\text{dm}^3/\text{分}$ の流量でバブリングした。

40

【0114】

上記共沈化合物を水洗、濾過及び乾燥させて、NiとMnとMgとを94:3:3のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0.196mol と、 0.204mol の $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ とをエタノール中に分散させてスラリー状にした後、遊星型ボールミルで40分間混合し、室温で乾燥させて混合物を得た。次いで、上記混合物をアルミナ製の

50

るつぼに入れ、 2 dm^3 / 分のドライエアフロー中で 600 まで加熱し、その温度で 2 時間保持して予備加熱を行い、更に 700 に昇温して酸素雰囲気中で 12 時間焼成することにより、リチウム含有複合酸化物を合成した。得られたリチウム含有複合酸化物は、乳鉢で粉碎して粉体とした後、デシケーター中で保存した。

【0115】

上記リチウム含有複合酸化物の粉体について、原子吸光分析装置で組成を測定したところ、 $\text{Li}_{1.02} \text{Ni}_{0.94} \text{Mn}_{0.03} \text{Mg}_{0.03} \text{O}_2$ で表される組成であることが判明した。

【0116】

また、上記リチウム含有複合酸化物の状態分析を行うために、立命館大学 SR センターにおいて、住友電工製の超伝導小型放射光源「オーロラ」の BL4 ビームポートを用いて、X 線吸収分光 (XAS) 分析を行った。得られたデータの解析は、文献 [Journal of the Electrochemical Society, 146 p 2799-2809 (1999)] に基づき、リガク電機社製の解析ソフト「REX」を用いて行った。

10

【0117】

まず、上記状態分析に基づき、上記リチウム含有複合酸化物の Ni、Mn 及び Mg の K 吸収端位置をそれぞれ求めた。

【0118】

次に、上記リチウム含有複合酸化物の Ni の平均価数を決定するために、標準サンプルとして、 NiO 及び $\text{LiNi}_{0.5} \text{Mn}_{1.5} \text{O}_4$ (いずれも平均価数が 2 価の Ni を含有する化合物の標準サンプル)、並びに $\text{LiNi}_{0.82} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.03} \text{O}_2$ (平均価数が 3 価の Ni を含有する化合物の標準サンプル) を用いてリチウム含有複合酸化物と同様の状態分析を行い、各標準サンプルの Ni の K 吸収端位置と Ni の価数との関係を表す回帰直線を作成した。上記リチウム含有複合酸化物の Ni の K 吸収端位置と上記回帰線から、Ni の平均価数は、 3.02 価と求まった。

20

【0119】

また、上記リチウム含有複合酸化物の Mn の平均価数を決定するために、標準サンプルとして、 MnO_2 、 $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ 及び $\text{LiNi}_{0.5} \text{Mn}_{1.5} \text{O}_4$ (いずれも平均価数が 4 価の Mn を含有する化合物の標準サンプル)、 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ (平均価数が 3.5 価の Mn を含有する化合物の標準サンプル)、 LiMnO_2 及び $\text{Mn}_2 \text{O}_3$ (いずれも平均価数が 3 価の Mn を含有する化合物の標準サンプル)、並びに MnO (平均価数が 2 価の Mn を含有する化合物の標準サンプル) を用いてリチウム含有複合酸化物と同様の状態分析を行い、各標準サンプルの Mn の K 吸収端位置と Mn の価数との関係を表す回帰直線を作成した。上記リチウム含有複合酸化物の Mn の K 吸収端位置と上記回帰線から、Mn の平均価数は、 4.02 価と求まった。

30

【0120】

更に、上記リチウム含有複合酸化物の Mg の平均価数を決定するために、標準サンプルとして、 MgO 及び $\text{MgAl}_2 \text{O}_4$ (いずれも平均価数が 2 価の Mg を含有する化合物の標準サンプル)、並びに Mg (平均価数が 0 価の Mg の標準サンプル) を用いてリチウム含有複合酸化物と同様の状態分析を行い、各標準サンプルの Mg の K 吸収端位置と Mg の価数との関係を表す回帰直線を作成した。上記リチウム含有複合酸化物の Mg の K 吸収端位置と上記回帰線から、Mg の平均価数は、 2.01 価と求まった。

40

【0121】

また、上記リチウム含有複合酸化物粉体の BET 比表面積は $0.24 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、タップ密度は $2.75 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。更に、「JIS R1622 ファインセラミックス原料粒子径分布測定のための試料調整通則」に従って、上記リチウム含有複合酸化物粉体を一次粒子になるまで解砕し、日機装社製のレーザー回折散乱式粒度分布測定装置「マイクロトラック HRA」により粒度分布を測定したところ、一次粒子の全体積に対する、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の一次粒子の割合は 10 体積% であった。但し、誤差を低減するため

50

、解砕回数は20回とした。

【0122】

また、上記リチウム含有複合酸化物のX線回折測定を行った。具体的には、リガク社製のX線回折測定装置「RINT-2500V/PC」を用いてCuK線によりX線回折の測定を行い、得られたデータの解析はリガク社製の解析ソフト「JADE」を用いて行った。ここで、X線回折図形における、(003)面及び(104)面での回折線の積分強度をそれぞれ $I_{(003)}$ 及び $I_{(104)}$ とし、 $I_{(003)}$ 及び $I_{(104)}$ は、それぞれの回折線のピーク面積から求め、その比の値 $I_{(003)}/I_{(104)}$ を計算により求めた。

【0123】

<正極の作製>

上記リチウム含有複合酸化物100質量部と、結着剤であるPVDFを10質量%の濃度で含むN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液20質量部と、導電助剤である人造黒鉛1質量部及びケッチェンブラック1質量部とを、二軸混練機を用いて混練し、更にNMPを加えて粘度を調節して、正極合剤含有ペーストを調製した。

【0124】

上記正極合剤含有ペーストを、厚さが15 μm のアルミニウム箔(正極集電体)の両面に塗布した後、120で12時間の真空乾燥を行って、アルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成した。その後、プレス処理を行って、正極合剤層の厚さ及び密度を調節し、アルミニウム箔の露出部にニッケル製のリード体を溶接して、長さ375mm、幅43mmの帯状の正極を作製した。得られた正極における正極合剤層は、片面あたりの厚さが55 μm であり、正極合剤層の密度は、3.5g/cm³であった。

【0125】

<負極の作製>

負極活物質である数平均粒子径が10 μm の天然黒鉛97.5質量部と、結着剤であるスチレンブタジエンゴム1.5質量部と、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース1質量部とに、水を加えて混合し、負極合剤含有ペーストを調製した。

【0126】

上記負極合剤含有ペーストを、厚さが8 μm の銅箔(負極集電体)の両面に塗布した後、120で12時間の真空乾燥を行って、銅箔の両面に負極合剤層を形成した。その後、プレス処理を行って、負極合剤層の厚さ及び密度を調節し、銅箔の露出部にニッケル製のリード体を溶接して、長さ380mm、幅44mmの帯状の負極を作製した。得られた負極における負極合剤層は、片面あたりの厚さが65 μm であった。

【0127】

<非水電解質の調製>

ECとMECとDECとの容積比2:3:1の混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させて、非水電解質を調製した。

【0128】

<電池の組み立て>

上記帯状の正極を、厚さが16 μm の微孔性ポリエチレン製セパレータ(空孔率:41%)を介して上記帯状の負極に重ね、渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状巻回構造の電極巻回体とし、この電極巻回体をポリプロピレン製の絶縁テープで固定した。次に、外寸が厚さ4.0mm、幅34mm、高さ50mmのアルミニウム合金製の角形の電池ケースに上記電極巻回体を挿入し、リード体の溶接を行うとともに、アルミニウム合金製の蓋板を電池ケースの開口端部に溶接した。その後、蓋板に設けた注入口から上記非水電解質を注入し、1時間静置した後に注入口を封止して、図1(a)、(b)に示す構造で、図2に示す外観のリチウム二次電池を得た。上記リチウム二次電池の設計電気容量は、900mAhとした。

【0129】

ここで図1(a)、(b)及び図2に示す電池について説明すると、図1(a)は上記

10

20

30

40

50

リチウム二次電池の平面概略図、図1(b)は図1(a)の断面概略図であって、図1(b)に示すように、正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状の電極巻回体6として、角筒形の電池ケース4に非水電解質とともに収容されている。但し、図1(b)では、煩雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や非水電解質などは図示していない。

【0130】

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

10

【0131】

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

20

【0132】

この参考例1の電池では、正極リード体7を蓋板9に直接溶接することによって電池ケース4と蓋板9とが正極端子として機能し、負極リード体8をリード板13に溶接し、そのリード板13を介して負極リード体8と端子11とを導通させることによって端子11が負極端子として機能するようになっている。電池ケース4の材質などによっては、その正負が逆になるよう電池が構成される場合もある。

30

【0133】

図2は図1(a)に示す電池の外観を模式的に示す外観概略図であり、この図2は上記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものである。この図2では電池を概略的に示しており、電池の構成部材のうち特定のものしか図示していない。また、図1(b)においても、電極体の内周側の部分は断面にしていない。

【0134】

(参考例2)

硫酸ニッケル、硫酸マンガン及び硫酸マグネシウムを、それぞれ、 3.87 mol/dm^3 、 0.21 mol/dm^3 、 0.13 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液を使用した以外は、参考例1と同様にして共沈化合物を合成した。そして、上記共沈化合物を用いた以外は、参考例1と同様にしてNiとMnとMgとを92:5:3のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを用いた以外は、参考例1と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。このリチウム含有複合酸化物は、BET比表面積が $0.24\text{ m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度は 2.7 g/cm^3 であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、実施例1と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の一次粒子の割合は12体積%であった。

40

【0135】

そして、上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例1と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池に使用した正極における正極合剤層

50

の密度は、 3.45 g/cm^3 であった。

【0136】

(参考例3)

硫酸ニッケル、硫酸マンガン、硫酸マグネシウム及び硫酸アルミニウムを、それぞれ、 3.96 mol/dm^3 、 0.12 mol/dm^3 、 0.08 mol/dm^3 、 0.04 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液を使用した以外は、参考例1と同様にして共沈化合物を合成した。そして、上記共沈化合物を用いた以外は、参考例1と同様にしてNiとMnとMgとAlとを94:3:2:1のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを用いた以外は、参考例1と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。このリチウム含有複合酸化物は、BET比表面積が $0.22 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度は 2.82 g/cm^3 であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例1と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合は8体積%であった。

10

【0137】

そして、上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例1と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池に使用した正極における正極合剤層の密度は、 3.50 g/cm^3 であった。

【0138】

(参考例4)

硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン及び硫酸マグネシウムを、それぞれ、 3.87 mol/dm^3 、 0.25 mol/dm^3 、 0.04 mol/dm^3 、 0.04 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液を使用した以外は、参考例1と同様にして共沈化合物を合成した。そして、上記共沈化合物を用いた以外は、参考例1と同様にしてNiとCoとMnとMgとを92:6:1:1のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを用いた以外は、参考例1と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。このリチウム含有複合酸化物は、BET比表面積が $0.18 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度は 2.84 g/cm^3 であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例1と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合は7体積%であった。

20

【0139】

そして、上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例1と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池に使用した正極における正極合剤層の密度は、 3.55 g/cm^3 であった。

30

【0140】

(参考例5)

上記共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を変更した以外は、参考例4と同様にしてNiとCoとMnとMgとを90:5:3:2のモル比で含有する水酸化物を合成し、この水酸化物を用いた以外は、参考例4と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。このリチウム含有複合酸化物は、BET比表面積が $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度は 2.78 g/cm^3 であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例1と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の一次粒子の割合は8体積%であった。

40

【0141】

そして、上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例1と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池に使用した正極における正極合剤層の密度は、 3.54 g/cm^3 であった。

【0142】

(参考例6)

硫酸ニッケル、硫酸マンガン及び硫酸マグネシウムを、それぞれ、 3.87 mol/dm^3 、 0.21 mol/dm^3 、 0.13 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液を

50

使用した以外は、参考例 1 と同様にして共沈化合物を合成した。そして、上記共沈化合物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして Ni と Mn と Mg とを 9 2 : 5 : 3 のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0 . 1 9 6 m o l と、0 . 1 9 0 m o l の L i O H · H₂ O とを用いた以外は、参考例 1 と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。このリチウム含有複合酸化物は、B E T 比表面積が 0 . 2 2 m² / g であり、タップ密度は 2 . 5 g / c m³ であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例 1 と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が 1 μ m 以下の一次粒子の割合は 1 2 体積 % であった。上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 4 3 】

(参考例 7)

上記共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を変更した以外は、参考例 4 と同様にして Ni と Co と Mn と Mg とを 9 0 : 5 : 3 : 2 のモル比で含有する水酸化物を合成し、この水酸化物を用いた以外は、参考例 6 と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。このリチウム含有複合酸化物は、B E T 比表面積が 0 . 2 0 m² / g であり、タップ密度は 2 . 7 5 g / c m³ であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例 1 と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が 1 μ m 以下の一次粒子の割合は 8 体積 % であった。上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 4 4 】

(参考例 8)

上記共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を変更した以外は、参考例 4 と同様にして Ni と Co と Mn と Mg とを 9 3 : 3 : 2 : 2 のモル比で含有する水酸化物を合成し、この水酸化物を用いた以外は、参考例 4 と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。

【 0 1 4 5 】

このリチウム含有複合酸化物は、B E T 比表面積が 0 . 1 9 m² / g であり、タップ密度は 2 . 8 0 g / c m³ であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例 1 と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が 1 μ m 以下の一次粒子の割合は 8 体積 % であった。

【 0 1 4 6 】

そして、上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池に使用した正極における正極合剤層の密度は、3 . 5 0 g / c m³ であった。

【 0 1 4 7 】

(実施例 1)

参考例 8 と同様にして合成した Ni と Co と Mn と Mg とを 9 3 : 3 : 2 : 2 のモル比で含有する水酸化物 : 0 . 1 9 0 m o l と、Ga₂O₃ 粉末 : 0 . 0 0 3 m o l と、0 . 2 0 4 m o l の L i O H · H₂ O とを乾式混合した後、参考例 8 と同様にして、元素群 M における Ga の割合が 3 m o l % であるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【 0 1 4 8 】

このリチウム含有複合酸化物は、B E T 比表面積が 0 . 2 0 m² / g であり、タップ密度は 2 . 8 3 g / c m³ であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例 1 と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が 1 μ m 以下の一次粒子の割合は 8 体積 % であった。

【 0 1 4 9 】

そして、上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池に使用した正極における正極合剤層の密度は、3 . 5 2 g / c m³ であった。

【 0 1 5 0 】

10

20

30

40

50

(実施例2)

Ga₂O₃粉末に代えてV₂O₅粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして、元素群MにおけるVの割合が3mol%であるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0151】

このリチウム含有複合酸化物は、BET比表面積が0.18m²/gであり、タップ密度は2.85g/cm³であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例1と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が1μm以下の一次粒子の割合は8体積%であった。

【0152】

そして、上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例1と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池に使用した正極における正極合剤層の密度は、3.54g/cm³であった。

【0153】

(実施例3)

Ga₂O₃粉末に代えてWO₃粉末を0.006mol混合した以外は、実施例1と同様にして、元素群MにおけるWの割合が3mol%であるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0154】

このリチウム含有複合酸化物は、BET比表面積が0.16m²/gであり、タップ密度は2.86g/cm³であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例1と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が1μm以下の一次粒子の割合は8体積%であった。

【0155】

そして、上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例1と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池に使用した正極における正極合剤層の密度は、3.55g/cm³であった。

【0156】

(実施例4)

Ga₂O₃粉末に代えてMoO₃粉末を0.006mol混合した以外は、実施例1と同様にして、元素群MにおけるMoの割合が3mol%であるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0157】

このリチウム含有複合酸化物は、BET比表面積が0.16m²/gであり、タップ密度は2.86g/cm³であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例1と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が1μm以下の一次粒子の割合は8体積%であった。

【0158】

そして、上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例1と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池に使用した正極における正極合剤層の密度は、3.55g/cm³であった。

【0159】

(実施例5)

Ga₂O₃粉末に代えてNb₂O₅粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして、元素群MにおけるNbの割合が3mol%であるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0160】

このリチウム含有複合酸化物は、BET比表面積が0.20m²/gであり、タップ密度は2.89g/cm³であった。また、上記リチウム含有複合酸化物粉体において、参考例1と同様にして測定される、一次粒子の全体積に対する、粒径が1μm以下の一次粒子の割合は8体積%であった。

【0161】

10

20

30

40

50

そして、上記リチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池に使用した正極における正極合剤層の密度は、 3.52 g/cm^3 であった。

【0162】

(実施例 6)

実施例 1 で合成したリチウム含有複合酸化物(数平均粒子径: $8 \mu\text{m}$) 90 質量部と、 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.95}\text{Al}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$ (数平均粒子径: $5 \mu\text{m}$) 10 質量部とを乾式混合した後、ここに、結着剤である P V D F を 10 質量% の濃度で含む N M P 溶液 10 質量部を加えて混合し、複合粒子を得た。

【0163】

この複合粒子を、リチウム含有複合酸化物に代えて使用した以外は、実施例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【0164】

(実施例 7)

$\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.95}\text{Al}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$ に代えて、 $\text{LiCo}_{0.975}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ (数平均粒子径: $6 \mu\text{m}$) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして複合粒子を調製し、この複合粒子を用いた以外は、実施例 6 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【0165】

(実施例 8)

$\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.95}\text{Al}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$ に代えて、 $\text{LiMn}_{0.315}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ (数平均粒子径: $6 \mu\text{m}$) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして複合粒子を調製し、この複合粒子を用いた以外は、実施例 6 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【0166】

(比較例 1)

硫酸ニッケル及び硫酸コバルトを、それぞれ、 3.79 mol/dm^3 、 0.42 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液を使用した以外は、参考例 1 と同様にして共沈化合物を合成した。そして、上記共沈化合物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして Ni と Co とを 90 : 10 のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを用いた以外は、参考例 1 と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。更に、このリチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【0167】

(比較例 2)

硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マグネシウムを、それぞれ、 3.79 mol/dm^3 、 0.38 mol/dm^3 、 0.04 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液を使用した以外は、参考例 1 と同様にして共沈化合物を合成した。そして、上記共沈化合物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして Ni と Co と Mg とを 90 : 9 : 1 のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを用いた以外は、参考例 1 と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。更に、このリチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【0168】

(比較例 3)

硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンを、それぞれ、 3.79 mol/dm^3 、 0.21 mol/dm^3 、 0.21 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液を使用した以外は、参考例 1 と同様にして共沈化合物を合成した。そして、上記共沈化合物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして Ni と Co と Mn とを 90 : 5 : 5 のモル比で含有す

10

20

30

40

50

る水酸化物を合成し、この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを用いた以外は、参考例 1 と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。更に、このリチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【0169】

(比較例 4)

硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸アルミニウムを、それぞれ、 3.79 mol/dm^3 、 0.21 mol/dm^3 、 0.21 mol/dm^3 の濃度で含有する混合水溶液を使用した以外は、参考例 1 と同様にして共沈化合物を合成した。そして、上記共沈化合物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして Ni と Co と Al とを $90:5:5$ のモル比で含有する水酸化物を得た。この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを用いた以外は、参考例 1 と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。更に、このリチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

10

【0170】

(比較例 5)

リチウム含有複合酸化物として市販の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【0171】

(比較例 6)

上記共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を変更した以外は、比較例 3 と同様にして Ni と Co と Mn とを $60:20:20$ のモル比で含有する水酸化物を合成し、この水酸化物を用いた以外は、比較例 3 と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成し、このリチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

20

【0172】

(比較例 7)

上記共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を変更した以外は、参考例 1 と同様にして Ni と Mn と Mg とを $70:20:10$ のモル比で含有する水酸化物を合成し、この水酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成し、このリチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

30

【0173】

(比較例 8)

上記共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を変更した以外は、参考例 1 と同様にして Ni と Mn と Mg とを $94:3:3$ のモル比で含有する水酸化物を合成し、この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とをエタノール中に分散させてスラリー状にした後、遊星型ボールミルで 40 分間混合し、室温で乾燥させて混合物を得た。次いで、上記混合物をアルミナ製のるつぼに入れ、 2 dm^3 / 分のドライエアフロー中で 600°C まで加熱し、その温度で 2 時間保持して予備加熱を行い、更に 1000°C に昇温して大気雰囲気中、12 時間焼成することにより、リチウム含有複合酸化物を合成した。そして、このリチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例 1 と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

40

【0174】

(比較例 9)

上記共沈化合物の合成に使用する混合水溶液中の原料化合物の濃度を変更した以外は、参考例 4 と同様にして Ni と Co と Mn と Mg とを $92:6:1:1$ のモル比で含有する水酸化物を合成し、この水酸化物 0.196 mol と、 0.204 mol の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とをエタノール中に分散させてスラリー状にした後、遊星型ボールミルで 40 分間混合し、室温で乾燥させて混合物を得た。次いで、上記混合物をアルミナ製のるつぼに入れ

50

、 2 dm^3 /分のドライエアフロー中で600 まで加熱し、その温度で2時間保持して予備加熱を行い、更に1000 に昇温して大気雰囲気中、12時間焼成することにより、リチウム含有複合酸化物を合成した。そして、このリチウム含有複合酸化物を用いた以外は、参考例1と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【0175】

(比較例10)

NiとCoとを90：10のモル比で含有する水酸化物0.196molと、0.190molのLiOH・H₂Oとを用いた以外は、比較例1と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。更に、このリチウム含有複合酸化物を用いた以外は、比較例1と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

10

【0176】

(比較例11)

NiとCoとMnとを90：5：5のモル比で含有する水酸化物0.196molと、0.190molのLiOH・H₂Oとを用いた以外は、比較例3と同様にしてリチウム含有複合酸化物を合成した。更に、このリチウム含有複合酸化物を用いた以外は、比較例3と同様にして正極及びリチウム二次電池を作製した。

【0177】

上記実施例1～5、参考例2～8及び比較例1～11の正極に用いたリチウム含有複合酸化物についても参考例1と同様にして、構成元素であるNi、Co、Mn及びMgの平均価数及びX線回折における積分強度比〔I(003) / I(104)〕を測定した。

20

【0178】

表1及び表2に、実施例1～5、参考例1～8及び比較例1～11の正極に用いたリチウム含有複合酸化物の組成を、また、表3及び表4に、実施例1～5、参考例1～8及び比較例1～11の正極に用いたリチウム含有複合酸化物の構成元素である、Ni、Co、Mn及びMgの平均価数、及びX線回折における積分強度比〔I(003) / I(104)〕を、それぞれ示す。

【0179】

【表1】

	リチウム含有複合酸化物の組成							
	組成式	x	a	b	c	d	b-c	(b-c)/c
実施例1	Li _{1.02} Ni _{0.90} Co _{0.03} Mn _{0.02} Mg _{0.02} Ga _{0.03} O ₂	0.02	90	2	2	3	0	0
実施例2	Li _{1.02} Ni _{0.90} Co _{0.03} Mn _{0.02} Mg _{0.02} V _{0.03} O ₂	0.02	90	2	2	3	0	0
実施例3	Li _{1.02} Ni _{0.90} Co _{0.03} Mn _{0.02} Mg _{0.02} W _{0.03} O ₂	0.02	90	2	2	3	0	0
実施例4	Li _{1.02} Ni _{0.90} Co _{0.03} Mn _{0.02} Mg _{0.02} Mo _{0.03} O ₂	0.02	90	2	2	3	0	0
実施例5	Li _{1.02} Ni _{0.90} Co _{0.03} Mn _{0.02} Mg _{0.02} Nb _{0.03} O ₂	0.02	90	2	2	3	0	0
参考例1	Li _{1.02} Ni _{0.94} Mn _{0.03} Mg _{0.03} O ₂	0.02	94	3	3	0	0	0
参考例2	Li _{1.02} Ni _{0.92} Mn _{0.05} Mg _{0.03} O ₂	0.02	92	5	3	0	2	0.67
参考例3	Li _{1.02} Ni _{0.94} Mn _{0.03} Mg _{0.02} Al _{0.01} O ₂	0.02	94	3	2	0	1	0.5
参考例4	Li _{1.02} Ni _{0.92} Co _{0.06} Mn _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	0.02	92	1	1	6	0	0
参考例5	Li _{1.02} Ni _{0.90} Co _{0.05} Mn _{0.03} Mg _{0.02} O ₂	0.02	90	3	2	5	1	0.5
参考例6	Li _{0.95} Ni _{0.92} Mn _{0.05} Mg _{0.03} O ₂	-0.05	92	5	3	0	2	0.67
参考例7	Li _{0.95} Ni _{0.90} Co _{0.05} Mn _{0.03} Mg _{0.02} O ₂	-0.05	90	3	2	5	1	0.5
参考例8	Li _{1.02} Ni _{0.93} Co _{0.03} Mn _{0.02} Mg _{0.02} O ₂	0.02	93	2	2	3	0	0

30

40

【0180】

【表 2】

	リチウム含有複合酸化物の組成							
	組成式	x	a	b	c	d	b-c	(b-c)/c
比較例 1	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$	0.02	90	0	0	10	0	—
比較例 2	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	0.02	90	0	1	9	-1	-1
比較例 3	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	0.02	90	5	0	5	5	—
比較例 4	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	0.02	90	2	2	3	0	0
比較例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	0.02	80	0	0	15	0	—
比較例 6	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	0.02	60	20	0	20	20	—
比較例 7	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$	0.02	70	20	10	0	10	1
比較例 8	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.94}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	0.02	94	3	3	0	0	0
比較例 9	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	0.02	92	1	1	6	0	0
比較例 10	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$	-0.05	90	0	0	10	0	—
比較例 11	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	-0.05	90	5	0	5	5	—

10

20

【0181】

【表 3】

	構成元素の平均価数				積分強度比 $I_{(003)} / I_{(104)}$
	Ni	Co	Mn	Mg	
実施例 1	3.00	3.02	4.02	2.01	1.24
実施例 2	2.98	3.00	4.02	2.01	1.24
実施例 3	2.95	3.00	3.98	2.01	1.22
実施例 4	2.95	3.00	3.98	2.01	1.20
実施例 5	3.00	3.02	4.02	2.01	1.24
参考例 1	3.02	—	4.02	2.01	1.24
参考例 2	2.98	—	4.02	2.01	1.22
参考例 3	2.99	—	4.02	2.01	1.22
参考例 4	3.02	3.02	4.02	2.01	1.22
参考例 5	2.99	3.02	4.02	2.01	1.22
参考例 6	2.85	—	3.98	2.01	1.22
参考例 7	2.88	3.02	3.98	2.01	1.22
参考例 8	3.00	3.00	3.98	2.01	1.22

30

40

【0182】

【表 4】

	構成元素の平均価数				積分強度比 $I_{(003)} / I_{(104)}$
	Ni	Co	Mn	Mg	
比較例 1	2.95	3.02	—	—	1.26
比較例 2	2.98	3.02	—	2.01	1.22
比較例 3	2.94	3.02	4.02	—	1.22
比較例 4	2.95	3.02	—	—	1.15
比較例 5	3.02	3.02	—	—	1.28
比較例 6	2.68	3.02	4.02	—	1.25
比較例 7	2.78	—	4.02	2.01	1.05
比較例 8	2.35	—	3.32	2.01	0.82
比較例 9	2.40	2.64	3.44	2.01	0.82
比較例 10	2.80	3.02	—	—	1.05
比較例 11	2.84	3.02	4.02	—	1.10

10

【0183】

さらに、実施例 1～8、参考例 1～8 及び比較例 1～11 のリチウム二次電池について、以下の各評価を行った。それらの結果を表 5 に示す。

【0184】

20

< 標準容量 >

実施例 1～8、参考例 1～8 及び比較例 1～11 の各電池を、60 で 7 時間保存した後、20 で、200 mA の電流値で 5 時間充電し、200 mA の電流値で電池電圧が 2.5 V に低下するまで放電する充放電サイクルを、放電容量が一定になるまで繰り返した。次いで、定電流 - 定電圧充電（定電流：500 mA、定電圧：4.2 V、総充電時間：3 時間）を行い、1 時間休止後に 200 mA の電流値で電池電圧が 2.5 V となるまで放電して標準容量を求めた。標準容量は各電池とも 100 個の電池について測定し、その平均値を各実施例、比較例の標準容量とした。

【0185】

また、上記標準容量を、正極に含まれるリチウム含有複合酸化物の質量で割って、正極放電容量を算出した。

30

【0186】

< 充放電サイクル特性 >

実施例 1～8、参考例 1～8 及び比較例 1～11 の各電池を標準容量測定時と同じ条件で定電流 - 定電圧充電した後、1 分休止後に 200 mA の電流値で電池電圧が 2.5 V になるまで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が 1 サイクル目の放電容量の 80 % に低下するまでのサイクル数を求めて、各電池の充電サイクル特性を評価した。充放電サイクル特性における上記サイクル数は、各電池とも 10 個の電池について測定し、その平均値を各実施例、参考例、比較例のサイクル数とした。

【0187】

40

< 安全性の評価 >

実施例 1～8、参考例 1～8 及び比較例 1～11 の各電池を、定電流 - 定電圧充電（定電流：600 mA、定電圧：4.25 V、総充電時間：3 時間）を行った後に恒温槽に入れ、2 時間休止後、30 から 170 まで、毎分 5 の割合で昇温し、引き続き 170 で 3 時間放置して、電池の表面温度を測定した。このときの最高到達温度が 180 以下であった電池を A、180 を超えた電池を B、と評価した。

【0188】

【表 5】

	標準容量 (mA h)	正極放電容量 (mA h / g)	サイクル数 (回)	安全性
実施例 1	874	197	616	A
実施例 2	868	197	574	A
実施例 3	852	192	586	A
実施例 4	859	194	588	A
実施例 5	870	195	620	A
実施例 6	850	194	610	A
実施例 7	837	192	616	A
実施例 8	864	197	605	A
参考例 1	911	205	502	A
参考例 2	898	202	508	A
参考例 3	894	202	514	A
参考例 4	914	205	526	A
参考例 5	894	200	532	A
参考例 6	882	198	505	A
参考例 7	875	196	530	A
参考例 8	885	198	555	A
比較例 1	931	210	150	B
比較例 2	914	208	224	B
比較例 3	826	195	272	A
比較例 4	792	178	464	A
比較例 5	805	180	473	A
比較例 6	770	171	426	A
比較例 7	544	125	218	A
比較例 8	423	96	88	A
比較例 9	444	102	94	A
比較例 10	840	190	120	B
比較例 11	780	180	220	B

10

20

30

【0189】

また、実施例 1 ~ 5 及び参考例 1 ~ 8 のリチウム二次電池について、以下の評価を行った。その結果を表 6 に示す。

【0190】

< 充放電における正極活物質の c 軸方向の層間距離の変化率 >

各実施例、参考例及び比較例の電池について、上記標準容量の測定条件における 2.5 V に放電した状態、および、4.2 V に充電した状態の電池をアルゴンガス雰囲気中で分解し、正極を取出し、大気に曝すことなくアルゴンガス雰囲気中にて Cu - K 線を用いて X 線回折測定を行った。得られた回折図形は空間群 R3 - m に帰属され、この回折図形より a 軸および c 軸の格子定数を求めた。上記「充電状態での c 軸の格子定数」と「放電状態での c 軸の格子定数」との差を、「放電状態での c 軸の格子定数」で割った値を、充放電における正極活物質の c 軸方向の層間距離の変化率とした。また、得られた a 軸および c 軸の格子定数から、格子定数の比 c / a の値を求めた。

40

【0191】

【表 6】

	c 軸方向の層間 距離の変化率 (%)	格子定数の比 c / a
実施例 1	1.39	4.94
実施例 2	1.35	4.95
実施例 3	1.46	4.94
実施例 4	1.36	4.95
実施例 5	1.32	4.96
参考例 1	1.55	4.93
参考例 2	1.53	4.92
参考例 3	1.54	4.93
参考例 4	1.57	4.94
参考例 5	1.56	4.95
参考例 6	1.51	4.92
参考例 7	1.54	4.92
参考例 8	1.57	4.93

10

【0192】

20

表 5 から明らかなように、組成、並びに Ni、Mn 及び Mg の平均価数（更には Co の平均価数）が適正なりチウム含有複合酸化物を含有し、容量が大きく、熱安定性に優れた正極を備えた実施例 1～8 および参考例 1～8 のリチウム二次電池は、c 軸方向の層間距離を伸長させ、a 軸と c 軸の格子定数の比 c / a の値を 4.92 以上とすることができ、標準容量が大きく、安全性が優れており、また、充放電サイクル特性も良好である。

【0193】

特に、実施例 1～8 の電池では、Nb、Mo、Ga、W または V を含有することにより、c 軸方向の層間距離の変化率を 1.5% 以下に抑制することができたため、参考例 1～8 の電池よりさらに充放電サイクル特性を良好なものとすることができた。

30

【0194】

また、一般組成式(1)における x を 0 未満とし、リチウム含有複合酸化物の Li の量比を化学量論比よりも少なくした参考例 6 及び参考例 7 では、正極の作製において、参考例 1～5 のリチウム含有複合酸化物を用いた場合よりも、正極合剤含有ペーストのゲル化などを抑制することができ、塗料安定性を向上させることができた。さらに、x < 0 であっても安定な結晶構造を保つことができたことにより、参考例 6 及び参考例 7 では、x = 0 であるリチウム含有複合酸化物を用いてリチウム二次電池を構成した参考例 1～5 と同等の優れた特性を得ることができた。

【0195】

これに対し、組成が上記一般式(1)を満たさないリチウム含有複合酸化物を含有する正極を備えた比較例 1～7、比較例 10 及び比較例 11 のリチウム二次電池は、充放電サイクル特性が低く、また、安全性が劣っているか、標準容量が小さい。また、Ni や Mn の平均価数が適正でないリチウム含有複合酸化物を含有する正極を備えた比較例 8 及び比較例 9 のリチウム二次電池は、リチウム含有複合酸化物の結晶構造の可逆性が低いため、標準容量が小さく、充放電サイクル特性が低い。

40

【0196】

更に、実施例 1 及び実施例 6～8 のリチウム二次電池について、以下の評価を行った。その結果を表 7 に示す。

【0197】

< DOD 10% サイクル特性 >

50

実施例 1 及び実施例 6 ~ 8 の各電池について、標準容量測定時と同じ条件で定電流 - 定電圧充電した後、1 分間休止後に 1 0 0 0 m A の電流値で 6 分間放電させる充放電サイクルを繰り返した。即ち、放電深度 (D O D : D e p t h O f D i s c h a r g e) が約 1 0 % となる放電条件 (放電電気量 : 1 0 0 m A h) で電池の充放電を繰り返し、電池の内部抵抗が初期の 1 . 5 倍に上昇するまでのサイクル数を測定した。各実施例とも 1 0 個ずつの電池について試験を行い、その平均値を表 7 に示すサイクル数とし、この値により各電池の D O D 1 0 % サイクル特性を評価した。

【 0 1 9 8 】

【表 7】

	サイクル数 (回)
実施例 1	1450
実施例 6	1540
実施例 7	1490
実施例 8	1575

10

【 0 1 9 9 】

表 7 から、本発明に係るリチウム含有複合酸化物に加え、上記リチウム含有複合酸化物よりも作動電圧が高い他の活物質を混合した正極を備えた実施例 6 ~ 8 の電池は、放電深度が浅い領域での充放電において、優れたサイクル特性を示すことが分かる。

20

【 0 2 0 0 】

本発明に係るリチウム含有複合酸化物は、D O D が 1 0 % 程度までの放電領域において、それよりも放電深度が深くなった場合よりも結晶構造の安定性が劣るため、放電深度が浅い領域で充放電を繰り返す場合は、その優れた特性が発揮されにくい。一方、作動電圧が高い活物質を併用すると、D O D が 1 0 % 程度までの放電領域では、作動電圧が高い活物質が主として放電に寄与するため、本発明に係るリチウム含有複合酸化物における上記結晶構造の不安定性に起因する電極の分極を低減できると考えられる。

【 0 2 0 1 】

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

30

【産業上の利用可能性】

【 0 2 0 2 】

本発明によれば、高容量で安定性が高い電気化学素子用電極を提供でき、また、その電気化学素子用電極を備え、高容量で、充放電サイクル特性及び安全性に優れた電気化学素子を提供できる。また、本発明の電気化学素子は、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどのポータブル電子機器などの各種電子機器の電源用途を始めとして、安全性が重視される電動工具、自動車、自転車、電力貯蔵用などの用途にも適用することができる。

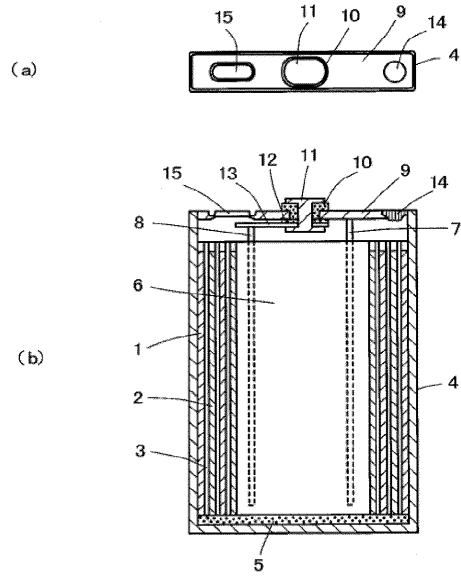
40

【符号の説明】

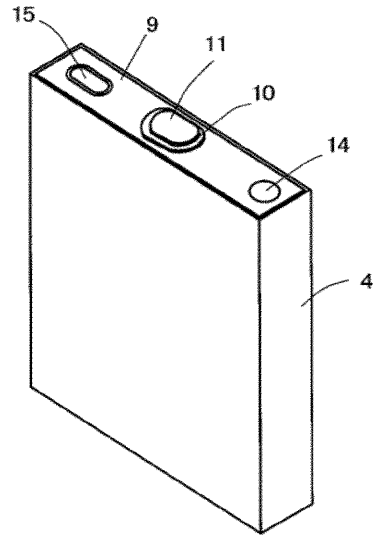
【 0 2 0 3 】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-256975(JP,A)
特開2003-178759(JP,A)
特開平11-135119(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62
H01G 11/00 - 11/86