



DECLARATION OF TRANSLATOR

We, Nicholas Abraham, David Takata, and Eric Vance hereby declare as follows:

1. We personally performed the attached translation from Japanese into English of the patent number JP2013211096A that is entitled “リチウム二次電池用正極およびそれを用いたリチウム二次電池” in Japanese and “POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERY AND LITHIUM RECHARGEABLE BATTERY USING SUCH” in English (also attached).
2. The attached translation is, to the best of our knowledge, a true, full and accurate translation of the attached Japanese document.
3. We are competent to perform this translation, because we have: over six years of Japanese to English patent translation experience; a baccalaureate degree in Japanese and over four years of Japanese to English patent translation experience; and a baccalaureate degree in Japanese and over seven years of Japanese to English patent translation experience.
4. We declare under the penalty of perjury under the laws of the United States that the foregoing is true and correct; and further declare that we are aware that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 1001 of Title 18 of the United States Code.

Dated: 1/22/2025

136 Madison Avenue, 6th Floor
New York, NY 10016
212.581.8870

Zhuhai CosMX Battery Co. - EX1004
Zhuhai CosMX Battery Co. v. Ningde Ampere Tech. Ltd.



David Takata

(Abstract, claims, bibliographic info, Specifications
from par. [0001] to [0154])



Nicholas Abraham

(Specifications from par. [0155] to [0222])



Eric Vance

(Specifications from par. [0223] to [0384, Drawings])

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Japanese Unexamined Patent
Application Publication (A)(11) Patent Application
Publication No.JP 2013-211096 A
(P2013-211096A)

(43) Publication Date: October 10, 2013 (Heisei 25)

(51) Int.Cl.	FI	Theme Code (Reference)
HO1M 4/13 (2010.01)	HO1M 4/02 101	5HO17
HO1M 4/70 (2006.01)	HO1M 4/70 A	5HO29
HO1M 4/485 (2010.01)	HO1M 4/48 102	5HO50
HO1M 4/62 (2006.01)	HO1M 4/62 Z	
HO1M 4/505 (2010.01)	HO1M 4/50 102	

Examination Request: Not Yet Total No. of Claims: 11 OL (Total 85 pages) Continued on last page

(21) Application No.	JP 2012-74404 (P2012-74404)	(71) Applicant 000005968
(22) Date of Filing	March 28, 2012 (Heisei 24)	Mitsubishi Chemical Corporation
(31) Priority No.	JP2012-42184 (P2012-42184)	1-1-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo-to
(32) Priority Date	February 28, 2012 (Heisei 24)	(72) Inventor Kenichi Ishigaki
(33) Country of Priority	Japan(JP)	c/o Mitsubishi Chemical Science and Technology Research Center, 1000 Kamoshida- cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken
		(72) Inventor Yasuyuki Yamauchi
		c/o Mitsubishi Chemical Science and Technology Research Center, 1000 Kamoshida- cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken
		(72) Inventor Tatsuya Fujii
		c/o Mitsubishi Chemical Science and Technology Research Center, 1000 Kamoshida- cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

Continued on last page

(54)[Title of Invention]POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERY AND LITHIUM RECHARGEABLE BATTERY USING SUCH

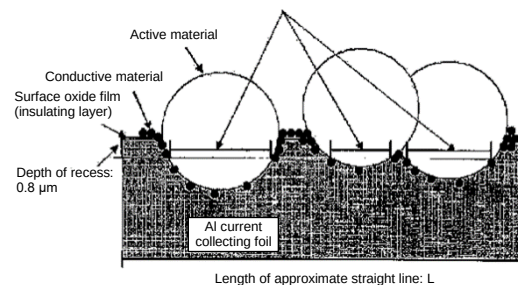
(57) [Abstract]

[Problem]To provide a positive electrode for lithium rechargeable batteries that ensures a high level of safety against internal short circuits in the battery and has excellent battery characteristics such as high output and high capacity, and a lithium rechargeable battery that uses the positive electrode for lithium rechargeable batteries.

[Resolution Means]A positive electrode is used having a mixture density of 2.0 g/cm³ or more of an electrode, wherein the collector foil has recessed portions,

a line segment connecting portions on the collector foil surface to which the mixture adheres and which do not form the recessed portions is approximated to a straight line, a length of the obtained approximate straight line is L, a parallel line having a depth of 0.8 μm is taken from the approximate straight line, a total length of the recessed portions of the parallel line is ΔL, and a ratio of the recessed portions per unit length is ΔL/L, where ΔL/L is 5% or less.

[Selected Drawing] FIG. 1



[Scope of Patent Claims]

[Claim 1]

A positive electrode for lithium rechargeable batteries comprising:

on a current collecting foil, a mixture of an electrode made by including a positive electrode active material of a compound capable of absorbing and releasing lithium, a conductive material, and a binder, wherein:

a mixture density of an electrode is 2.0 g/cm^3 or more;

the current collecting foil has recessed portions; and

10 a line segment connecting portions on the collector foil surface to which the mixture adheres and which do not form the recessed portions is approximated to a straight line, a length of the obtained approximate straight line is L , a parallel line having a depth of $0.8 \mu\text{m}$ is taken from the approximate straight line, a total length of the recessed portions of the parallel line is ΔL , and a ratio of the recessed portions per unit length is $\Delta L/L$, where $\Delta L/L$ is 5% or less.

[Claim 2]

The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to claim 1, wherein the average depth of the recessed portions is $0.8 \mu\text{m}$ or less.

[Claim 3]

20 The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to claim 1 or 2, wherein the median diameter of the positive electrode active material is 0.1 to $5 \mu\text{m}$

[Claim 4]

The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of claims 1 through 3, wherein a volume ratio of the positive electrode active material having a particle diameter of $5 \mu\text{m}$ or more is 10 vol% or less.

[Claim 5]

The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of claims 1 through 4, wherein

30 the positive electrode active material uses, as a main component, a lithium transition metal compound having a function that allows lithium ions to be inserted and removed,
at least one or more type of additive that suppresses grain growth and sintering during firing is added to the main component raw material at a ratio of 0.01 mole% or more and less than 2 mole% relative to the total moles of transition metal elements in the main component raw material, and
then is fired.

[Claim 6]

The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of claims 1 through 5, wherein

40 a content of conductive material in the positive electrode compound material is 15 mass% or less.

[Claim 7]

The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of claims 1 through 6, wherein

a first positive electrode mixture layer comprising a first positive electrode active material and

a second positive electrode mixture layer comprising a second positive electrode active material having a larger particle diameter than the first positive electrode active material are sequentially laminated and formed on the current collector.

[Claim 8]

50 The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of claims 1 through 7, wherein a median diameter of the second positive electrode active material

(lithium transition metal compound powder) is 6 μm or more and 20 μm or less.

[Claim 9]

The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of claims 1 through 8, wherein

the first and second positive electrode active materials use a lithium nickel manganese cobalt complex oxide having a layered structure as a main component.

[Claim 10]

A lithium rechargeable battery using the positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of claims 1 through 9.

10 [Claim 11]

The lithium rechargeable battery according to claim 10, wherein a capacitance when performing a constant current discharge test with a 5-hour-rate current is 500 mAh or greater.

[Detailed Description of Invention]

[Technical Field]

[0001]

The present invention relates to a positive electrode for lithium rechargeable batteries used in lithium rechargeable batteries and the like, and to a lithium rechargeable battery using the positive electrode for lithium rechargeable batteries.

20 [Background Art]

[0002]

In recent years, with the trend toward smaller, lighter and more sophisticated electronic devices, the development of lithium rechargeable batteries for use in these devices has progressed. These lithium rechargeable batteries usually use a high energy density active material having a function capable of storing and releasing electrons, and a nonaqueous electrolyte using a nonaqueous solvent, and there is a demand for improved safety.

Conventionally, in order to prevent such a phenomenon, the safety of a battery has been ensured by a method of preventing current flow using an external circuit including a PTC or fuse, or a mechanism of suppressing the discharge current of the battery by utilizing a shutdown function of a separator.

30 [0003]

However, as batteries have increased in capacity, power output, and size in recent years, an extremely large current flows locally in the event of an internal short circuit, which is incomparable to that in conventional batteries, and therefore there is a demand for more reliable safety mechanisms than before.

The effect of protecting a battery from an internal short circuit by an external circuit is small, so there is a demand for improving safety within the battery.

Furthermore, there continues to be a demand for improved battery performance, and active research is being conducted into increasing capacity and power output, including into active materials, conductive materials, and binders.

40 [0004]

A lithium rechargeable battery will be described below as an example, but the type of the lithium rechargeable battery of the present invention is not limited as long as the effect of the conductive material is not impaired.

Among lithium rechargeable batteries, rechargeable batteries known as lithium rechargeable batteries or lithium ion rechargeable batteries have excellent energy density and power density, and may be made smaller and lighter, and are therefore used as power sources for portable devices such as notebook computers, mobile phones, and handheld video cameras, as well as hybrid electric vehicles, and research into improving their performance is thriving.

50

[0005]

A compound capable of absorbing and releasing lithium is used as a positive electrode active material of a lithium rechargeable battery. More specifically, for the positive electrode active material, lithium transition metal oxides such as lithium manganese oxide having a spinel structure and lithium cobalt oxide having a layered structure are usually used. These positive electrode active materials, due to the high operating potential of the active material, are used in batteries in combination with flammable nonaqueous electrolytes as represented by ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC), and diethyl ethyl carbonate (DEC).

10 [0006]

In such a battery, when an internal short circuit occurs, a large current flows at the short circuit point, causing localized abnormal heat generation, which may lead to fire or battery destruction.

Conventionally, in order to prevent such a phenomenon, a fuse or PTC element has been used in electric circuits to prevent the passage of a large current, and safety valves have been used to reduce the gas pressure inside the battery. In addition, to deal with abnormally large currents within the battery, a separator called a shutdown mechanism is used, which has an action of operating at a specific temperature to reduce the battery's discharge current.

20 [0007]

In recent years, with the demand for lighter weight electronic devices and higher performance such as longer operation time, there is also a demand for lithium rechargeable batteries having higher capacity and output.

Increasing the capacity of a battery is packing a positive electrode active material, conductive material, and binder as densely as possible into an electrode plate when producing the positive electrode of the battery.

Increasing the output of a battery is making it such that high capacity may be drawn out with less polarization, even when the battery is charged and discharged at a higher current than conventional. To achieve this, it is important that the conductive material forms an effective conductive path in the positive electrode and fully draws out the inherent performance of the active material.

30 However, such high capacity batteries increase the risk of an internal short circuit occurring within the battery. Furthermore, as the output of batteries increases, the short circuit current increases in the event of an internal short circuit, and the amount of abnormal heat generated increases, increasing the risk of fire or battery destruction before the shutdown mechanism of the separator activates.

[0008]

40 In order to solve the problem as taught in Patent Document 1 of improving powder properties while improving load characteristics such as rate and output characteristics, the present applicant has conducted extensive research to improve bulk density and optimize specific surface area, and as a result, discovered that by adding together one or more each of a compound containing at least one element selected from B and Bi and a compound containing at least one element selected from Mo and W in a specified ratio, and then firing the mixture, it is possible to obtain a lithium-containing transition metal compound powder that is easy to handle and to prepare a positive electrode without impairing the above-mentioned improving effect, and that it is possible to obtain a lithium transition metal compound powder capable of reducing costs that exhibits excellent powder physical properties, high load characteristics, high voltage resistance, and high safety as a lithium rechargeable battery positive electrode material, and that such a lithium transition metal compound powder has a characteristic peak in a surface-enhanced Raman spectroscopy

50

spectrum.

Patent Document 2 teaches that by introducing a resistor layer having a higher resistance value than the conductive substrate onto the surface of a current collector, it is possible to create an electrode for a lithium rechargeable battery in which the short circuit current that flows in the event of an internal short circuit in the battery is suppressed.

[0009]

Patent Document 3 teaches that a positive electrode for lithium rechargeable batteries with improved safety may be created by making an electrode that uses a material having a characteristic such that resistance increases as temperature increases for an active material and an electron conductive material in contact with the active material.

Patent Document 4 proposes an electrode that enhances safety by improving the adhesion between the mixture and the current collecting foil, thereby minimizing exposure of the current collector even under severe conditions in which the electrode plate may be destroyed, such as due to an internal short circuit.

Patent Documents 5, 6, and 7 propose a positive electrode that has high capacity, good cycle characteristics, reduced internal characteristics, and excellent high-rate characteristics by simply laminating different active materials on a current collector.

[Prior Art Documents]

[Patent Documents]

[0010]

[Patent Document 1] JP 2008-270161 A

[Patent Document 2] JP H10-199574 A

[Patent Document 3] JP H10-30566 A

[Patent Document 4] JP 2007-59387 A

[Patent Document 5] JP H11-25955 A

[Patent Document 6] JP 2003-17037 A

[Patent Document 7] JP 2010-135272 A

[Summary of Invention]

[Problem to Be Solved by Invention]

[0011]

As described above, recent lithium rechargeable batteries demand have higher capacity, higher output, and larger size, while also being safer. However, when attempting to achieve higher capacity, higher output, and larger size, there is a risk of abnormal heat generation resulting in fire or battery destruction when a short circuit occurs in the event of an internal short circuit due to a short circuit or misuse of the battery. Conversely, when trying to increase safety against internal short circuits, there is a tendency for capacity and output to decrease.

More specifically, the problems with the prior art related to the inventions described in the above-mentioned patent documents are as follows.

[0012]

When a positive electrode active material such as in Patent Document 1 is used in a positive electrode, electronic resistance becomes high and maintaining a conductive path becomes important, so further improvement in cycle characteristics is desired.

A method of forming a high resistance layer on a current collecting foil surface to reduce short circuit current as in Patent Document 2 causes a decrease in volumetric capacitance density. Furthermore, the complicated structure leads to increased costs.

A method of incorporating a thermoresponsive material into the active material layer as in Patent Document 3 has problems such as a decrease in volumetric capacitance density, a decrease in output, and increased costs. Also, the safety against rapid localized heating is insufficient.

[0013]

An attempt to actively bring the active material into close contact with the current collector and inhibit detachment of the active material in the event of an abnormality, as in Patent Document 4, is insufficient in terms of safety against internal short circuits.

In electrodes in which different active materials are simply stacked, as in Patent Documents 5, 6, and 7, even when the battery performance is improved, no effort is made to reduce the recessed portions of the electrode plate, and safety against rapid localized heat generation is insufficient.

10 In contrast, by reducing the particle diameter of the active material compared to a positive electrode active material such as in Patent Document 1 and controlling the degree of adhesion to the current collector, a high-output active material layer and a high-resistance interface on the surface of the current collecting foil can be obtained at low cost. Furthermore, by laminating a positive electrode active material layer having other excellent battery characteristics on the active material layer, a high level of safety against internal short circuits can be imparted to the conventional battery characteristics.

Furthermore, in order to overcome the above problems, the present invention has an object to provide a positive electrode for lithium rechargeable batteries that ensures a high level of safety against internal short circuits in the battery and has excellent battery characteristics such as high output and high capacity, and a lithium rechargeable battery that uses the positive electrode for lithium rechargeable batteries.

[Means for Solving Problem]

[0014]

The present inventors have discovered that in order to satisfy the requirements for both high capacity and high safety of lithium rechargeable batteries, it is possible to achieve high capacity and high safety of the positive electrode by improving the mixture density of the positive electrode while adjusting the amount of recesses in the positive electrode current collecting foil, and have thus completed the present invention.

That is, the present invention has the following as the main points.

30 (1) A positive electrode for lithium rechargeable batteries
on a current collecting foil, a mixture of an electrode made by including a positive electrode active material of a compound capable of absorbing and releasing lithium, a conductive material, and a binder, wherein

a mixture density of an electrode is 2.0 g/cm^3 or more,

the current collecting foil has recessed portions,

40 a line segment connecting portions on the collector foil surface to which the mixture adheres and which do not form the recessed portions is approximated to a straight line, a length of the obtained approximate straight line is L , a parallel line having a depth of $0.8 \mu\text{m}$ is taken from the approximate straight line, a total length of the recessed portions of the parallel line is ΔL , and a ratio of the recessed portions per unit length is $\Delta L/L$, where $\Delta L/L$ is 5% or less.

(2) The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to (1), characterized in that

the average depth of the recessed portions is $0.8 \mu\text{m}$ or less.

(3) The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to (1) or (2), characterized in that

the median diameter of the positive electrode active material is 0.1 to $5 \mu\text{m}$

(4) The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of (1) through (3), characterized in that

50 a volume ratio of the positive electrode active material having a particle diameter of $5 \mu\text{m}$ or more is 10 vol% or less.

(5) The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of (1) through (4), characterized in that

the positive electrode active material uses, as a main component, a lithium transition metal compound having a function that allows lithium ions to be inserted and removed,

at least one or more type of additive that suppresses grain growth and sintering during firing is added to the main component raw material at a ratio of 0.01 mole% or more and less than 2 mole% relative to the total moles of transition metal elements in the main component raw material, and

then is fired.

10 (6) The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of (1) through (5), characterized in that

a content of conductive material in the positive electrode compound material is 15 mass% or less.

(7) The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of (1) through (6), characterized in that

a first positive electrode mixture layer containing a first positive electrode active material and

20 a second positive electrode mixture layer containing a second positive electrode active material having a larger particle diameter than the first positive electrode active material are sequentially laminated and formed on the current collector.

(8) The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of (1) through (7), characterized in that a median diameter of the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) is 6 μm or more and 20 μm or less.

(9) The positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of (1) through (8), characterized in that

the first and second positive electrode active materials use a lithium nickel manganese cobalt complex oxide having a layered structure as a main component.

(10) A lithium rechargeable battery using the positive electrode for lithium rechargeable batteries according to any one of (1) through (9).

30 (11) The lithium rechargeable battery according to (10), characterized in that a capacitance when performing a constant current discharge test with a 5-hour-rate current is 500 mAh or greater.

[Effect of Invention]

[0015]

According to the present invention, in a positive electrode for lithium rechargeable batteries made by containing, on a current collecting foil, a mixture of an electrode made by including a positive electrode active material of a compound capable of absorbing and releasing lithium, a conductive material, and a binder, wherein

40 on a current collecting foil, a mixture of an electrode made by including a positive electrode active material of a compound capable of absorbing and releasing lithium, a conductive material, and a binder, wherein

a mixture density of an electrode is 2.0 g/cm^3 or more,

a line segment connecting portions on the collector foil surface to which the mixture adheres and which do not form the recessed portions is approximated to a straight line, a length of the obtained approximate straight line is L, a parallel line having a depth of 0.8 μm is taken from the approximate straight line, a total length of the recessed portions of the parallel line is ΔL , and a ratio of the recessed portions per unit length is $\Delta L/L$, where $\Delta L/L$ is 5% or less, it is possible to improve the performance of a positive electrode for lithium rechargeable batteries using this, and ultimately to improve the performance of the lithium rechargeable battery, and in particular, when this positive electrode for lithium rechargeable

50

batteries is used as the positive electrode of a lithium rechargeable battery, it becomes possible to simultaneously achieve high capacity, high output, and high safety of the lithium rechargeable battery, which was conventionally considered difficult to achieve.

[Brief Description of Drawings]

[0016]

[FIG. 1] A schematic diagram of a method for calculating $\Delta L/L$

[Embodiments of Invention]

[0017]

10 Embodiments of the present invention will be described in detail below, but the description of the configuration requirements described below is an example (representative example) of an embodiment of the present invention, and the present invention is not particular to the following so long as the gist thereof is not exceeded.

[0018]

[Lithium Rechargeable Battery]

The lithium rechargeable battery in the present invention is, for example, a small lithium rechargeable battery used mainly in electronic devices and the like, or a lithium rechargeable battery for automobiles, which has recently been the subject of vigorous research.

20 As described above, the positive electrodes used in these lithium rechargeable batteries usually require an active material having a function of being able to store and release electrons, but the active material does not necessarily have high electronic conductivity, or the electronic conductivity decreases during use, so it is often the case that the active material alone does not function well. Therefore, in order to provide a conductive path between active materials and between the active materials and the current collecting foil, generally, a conductive material having an electron transfer function is mixed with a binder in a solvent to form an electrode mixture slurry, which is then applied on the current collecting foil to produce a positive electrode.

By taking the above configuration, the positive electrode of the present invention provides a positive electrode and thus a lithium rechargeable battery having high performance characteristics, particularly high capacity and high safety, when used in a battery.

30 [0019]

[Positive Electrode for Lithium Rechargeable Batteries]

40 As described above, the positive electrode for lithium rechargeable batteries of the present invention is a positive electrode for lithium rechargeable batteries made by containing, on a current collecting foil, a mixture of an electrode made by including a positive electrode active material of a compound capable of absorbing and releasing lithium, a conductive material, and a binder, wherein a mixture density of an electrode is 2.0 g/cm^3 or more, the current collecting foil has recesses, a line segment connecting on the collector foil surface to which the mixture adheres and which do not form the recessed portions is approximated to a straight line, a length of the obtained approximate straight line is L , a parallel line having a depth of $0.8 \text{ }\mu\text{m}$ is taken from the approximate straight line, a total length of the recessed portions of the parallel line is ΔL , and a ratio of the recessed portions per unit length is $\Delta L/L$, where $\Delta L/L$ is 5% or less, and is able to obtain favorable performance.

[0020]

<Surface Portions and Recessed Portions of Current Collecting Foil>

50 In the present specification, the surface of the current collecting foil refers to an interface between the electrode mixture and the current collector, which is a surface of the current collector that does not have any recessed portions due to scratches or the like. Note that when the current collector has an exposed portion that does not support the mixture, this is not included in the length L of the approximation curve of the surface of the current collecting foil.

In addition, in the present specification, recessed portions of the current collecting foil include, for example, scratches that are present before the electrode mixture is applied to the current collecting foil, scratches that are formed when the electrode mixture is applied to the current collecting foil, and scratches that are formed by the positive electrode active material biting into the current collecting foil when the electrode mixture is pressed.

[0021]

<Ratio $\Delta L/L$ of Recessed Portions per Unit Length of Current Collecting Foil>

The ratio $\Delta L/L$ of recessed portions per unit length of the current collecting foil may be found, for example, by the following method.

10 First, a cross section in which the positive electrode mixture and current collecting foil are simultaneously cut perpendicular to the electrode surface is enlarged and observed. In the enlarged cross section, a line segment connecting portions on the current collecting foil surface to which the mixture adheres and which do not form the recessed portions is approximated to a straight line, and the length of the obtained approximate straight line is defined as L . When a parallel line having a recess depth of $0.8\ \mu\text{m}$ is drawn from the approximate straight line and the total length of the recessed portions of the parallel lines is ΔL , the ratio of the recessed portions per unit length may be calculated as $\Delta L/L$. Alternatively, it may be calculated by another method as follows.

[0022]

20 The mixture is removed from the current collecting foil surface of the positive electrode using a solvent or the like from the electrode surface of the positive electrode. The cross-sectional shape of the surface of the current collecting foil is observed using a surface roughness tester. A line segment connecting portions on the current collecting foil surface which do not form the recessed portions is approximated to a straight line, and the length of the obtained approximate straight line is defined as L . When a parallel line to a recess depth of $0.8\ \mu\text{m}$ is drawn from the approximate straight line and the total length of the recessed portions of the parallel lines is ΔL , the ratio of the recessed portions per unit length may be calculated as $\Delta L/L$.

[0023]

30 The present invention is characterized in that $\Delta L/L$ is 5% or less, and since the amount of concavity greatly contributes to narrowing down short circuit current, it is usually 5% or less, more preferably 3% or less, and particularly preferably 1% or less. The lower limit is 0% or more since the lower the better for improved safety and there is no particular restriction.

In the present invention, since the depth of the recessed portions greatly contributes to narrowing short circuit current, the average depth of the recessed portions is usually $0.8\ \mu\text{m}$ or less, more preferably $0.5\ \mu\text{m}$ or less, and particularly preferably $0.2\ \mu\text{m}$ or less. The lower limit is not particularly limited, but is preferably $0.01\ \mu\text{m}$ or more, and particularly preferably $0.02\ \mu\text{m}$ or more, in order to improve peeling strength of the electrode.

[0024]

40 The positive electrode active material layer is usually produced by dry-mixing a conductive material, a positive electrode active material, a binder, and further, a thickener or the like as necessary into a sheet form, which is then pressed onto the positive electrode current collecting foil, or these materials are usually dissolved or dispersed in a liquid medium such as an organic solvent to form a slurry, which is then coated on the positive electrode current collecting foil and dried.

Note that the positive electrode active material layer obtained by coating and drying is preferably compressed by a hand press, a roller press, or the like in order to increase the packing density of the positive electrode active material.

[0025]

50 The mixture density of the electrode of the present invention is characterized as $2.0\ \text{g/cm}^3$

or more, and from the viewpoint of increasing capacitance density, it is preferably 2.0 g/cm³ or more, and particularly preferably 2.5 g/cm³ or more. The upper limit is not particularly limited, but since space is required in the positive electrode plate to hold the electrolyte in the electrode plate and to supply lithium ions, the upper limit is preferably 3.6 g/cm³ or less, more preferably 3.5 g/cm³ or less, and particularly preferably 3.4 g/cm³ or less.

The thickness of the positive electrode active material layer is usually about 10 to 200 μ m.
[0026]

[Active Material]

10 <Lithium Transition Metal Compound Powder>

The lithium transition metal compound powder for a lithium rechargeable battery positive electrode material of the present invention (hereinafter, may be referred to as "positive electrode active material") preferably uses, as a main component, a transition metal compound having a function that allows lithium ions to be inserted and removed, adds at least one or more type of additive that suppresses grain growth and sintering during firing to the main component raw material at a ratio of 0.01 mole% or more and less than 2 mole% relative to the total moles of transition metal elements in the main component raw material, and then is fired.

[0027]

20 <Lithium Transition Metal Compound>

In the present invention, a "lithium transition metal compound" is a compound having a structure capable of removing and inserting a Li ion, and examples thereof include sulfides, phosphate compounds, lithium transition metal complex oxides, and the like. Examples of sulfides include compounds with two-dimensional layered structures such as TiS₂ and MoS₂, and Chevrel compounds with strong three-dimensional framework structures expressed by the general formula Me_xMo₆S₈ (Me is any transition metal including Pb, Ag, and Cu). Examples of phosphate compounds include those that belong to an olivine structure, which are generally expressed as LiMePO₄ (Me being at least one or more transition metals), and specific examples include LiFePO₄, LiCoPO₄, LiNiPO₄, LiMnPO₄ and the like. Examples of lithium transition metal complex oxides include those having a spinel structure that allows for three-dimensional diffusion, and those having a layered structure that allows for two-dimensional diffusion of lithium ions. Those having a spinel structure are generally expressed as LiMe₂O₄ (Me is at least one or more transition metals), and specific examples include LiMn₂O₄, LiCoMnO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, CoLiVO₄, and the like. Those that have a layered structure are generally expressed as LiMeO₂ (Me is at least one or more transition metals), and the following may be given as specific examples: LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂, LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂, Li_{1.2}Cr_{0.4}Mn_{0.4}O₂, Li_{1.2}Cr_{0.4}Ti_{0.4}O₂, LiMnO₂.

[0028]

40 From the perspective of lithium ion dispersion, the lithium transition metal compound powder of the present invention is preferably constituted including a crystal structure attributable to an olivine structure, spinel structure, or layered structure. Among these, compounds containing a crystal structure attributable to a layered structure are particularly preferred.

In addition, the lithium transition metal compound powder of the present invention may be introduced by different elements. The different elements are selected from one or more type of any of: B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, N, F, P, S, Cl, Br, and I. These different elements may be incorporated into the crystal structure of the lithium transition metal compound, or

50

may be not incorporated into the crystal structure of the lithium transition metal compound, and unevenly distributed as a single body or a compound on the particle surface, crystal grain boundary, or the like.

[0029]

<Additive that Suppresses Grain Growth and Sintering During Firing>

In the present invention, an "additive that suppresses grain growth and sintering during firing" refers to an additive that has an effect of suppressing the growth of active material particles by, for example, suppressing sintering between primary particles or secondary particles of the positive electrode active material during high-temperature firing, thereby achieving high crystallization and obtaining powder properties that are fine and have numerous voids.

For example, when producing a lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder in a composition region defined by a composition formula (I) described below that is suitable for the present invention, by firing an aggregate of solid powder raw materials at a temperature of 970°C or higher, it is possible to obtain a positive electrode active material of a highly developed crystallinity and a crystal structure that is favorable for battery performance. On the other hand however, grain growth and sintering tend to proceed significantly, resulting in powder properties that are unfavorable for battery performance. In other words, it is extremely difficult to achieve and improve both, but by adding an "additive that suppresses grain growth and sintering during firing" and then firing, it is possible to overcome this trade-off relationship.

[0030]

In the present invention, the mechanism by which a specific compound added as an additive that suppresses grain growth and sintering during firing exhibits the effect of suppressing grain growth and sintering during firing is not clear, but as examples, compounds composed of metal elements that may have a valence of five or six exhibit the effect in common, so these may stably assume a high valence state, such as five to seven, which is different from any of the cationic elements that constitute lithium transition metal compounds, and as a result of hardly forming a solid solution through a solid-phase reaction, they end up being unevenly distributed on the surface or grain boundaries of the lithium transition metal compound particles. Therefore, it is inferred that material movement caused by contact between the positive electrode material active material particles is hindered, and growth and sintering of the particles are suppressed.

[0031]

The type of additive is not particularly limited as long as it exhibits the above-mentioned effect, but a compound containing an element selected from elements such as Mo, W, Nb, Ta, and Re whose high valence state is stable is preferable, and two or more of these elements may be appropriately combined and used. Oxide materials are usually used for additives containing these elements.

Example compounds of the additive include: MoO, MoO₂, MoO₃, MoO_x, Mo₂O₃, Mo₂O₅, Li₂MoO₄, WO, WO₂, WO₃, WO_x, W₂O₃, W₂O₅, W₁₈O₄₉, W₂₀O₅₈, W₂₄O₇₀, W₂₅O₇₃, W₄₀O₁₁₈, Li₂WO₄, NbO, NbO₂, Nb₂O, Nb₂O₅, Nb₄O, Nb₆O, LiNbO₃, TaO, TaO₂, Ta₂O₅, LiTaO₃, ReO₂, ReO₃, Re₂O₃, and the like, wherein MoO₃, Li₂MoO₄, WO₃, Li₂WO₄, LiNbO₃, Ta₂O₅, LiTaO₃, and ReO₃ are preferable, and WO₃, Li₂WO₄, and ReO₃ are particularly preferable.

[0032]

As far as the range of the amount of these additives added, with respect to a total molar quantity of the transition metal element configuring a primary component raw material, the lower limit is normally 0.01 mol% or more, preferably 0.03 mol% or more, more preferably 0.04 mol% or more, and particularly preferably 0.05 mol% or more; and normally less than

2 mol%, preferably 1.8 mol% or less, further preferably 1.5 mol% or less, and particularly preferably 1.3 mol% or less. If the amount falls below this lower limit, the effect described above may no longer be obtainable, and if the upper limit is exceeded, battery performance may decrease.

[0033]

10 The lithium transition metal compound powder of the present invention preferably has at least one or more types of elements selected from elements derived from the additive (added element), that is, preferably Mo, W, Nb, Ta, and Re, in a surface portion of the primary particles thereof. Specifically, the total molar ratio of the added element to the total of the metal elements apart from Li and the added element (that is, metal elements other than Li and the added element) of the surface portion of the primary particles is normally 5x or more the atomic ratio of the overall particles. The lower limit of this ratio is preferably 7x or more, more preferably 8x or more, and particularly preferably 9x or more. The upper limit is usually not particularly limited, but is preferably 150x or less, more preferably 100x or less, particularly preferably 50x or less, and most preferably 30x or less. If this ratio is too small, the effect of improving the battery properties is small, whereas if this ratio is too large, such may lead to deterioration of the battery performance.

[0034]

20 The composition of the surface portion of the primary particle of the lithium transition metal compound powder is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using monochromatic AlK α as the X-ray source under the conditions of an analysis area of 0.8 mm in diameter and a take-off angle of 65°. The analyzable range (depth) varies depending on the composition of the primary particles, but is usually 0.1 nm or more and 50 nm or less, and in positive electrode active materials in particular, is usually 1 nm or more and 10 nm or less. Therefore, in the present invention, the surface portion of the primary particle of the lithium transition metal compound powder refers to the range that can be measured under these conditions.

[0035]

<Form of Presence of Added Elements>

30 The lithium transition metal compound powder of the present invention preferably has a continuous composition gradient structure in which an added element is present having a concentration gradient from the particle surface in the depth direction.

The composition of the lithium transition metal compound powder from the particle surface in the depth direction may be analyzed by alternately performing Ar ion gun sputtering and the same XPS measurement as above. Atoms near the surface are removed by sputtering so that subsequent XPS measurements reflect the composition inside the particles better than before sputtering. Here, since it is difficult to accurately know the thickness of the surface layer removed by sputtering, the thickness is substituted by the thickness of the SiO₂ surface layer removed by sputtering a thin SiO₂ film under the same conditions.
40 Therefore, in the present invention, the depth from the particle surface of the lithium transition metal compound refers to the depth estimated by this method.

[0036]

A ratio R_0/R_{10} of an atomic ratio R_0 , being the total of the added element to the total of metal elements other than Li and the added element (that is, metal elements other than Li and the added element) at the particle outermost surface of the lithium transition metal compound powder of the present invention, and an atomic ratio R_{10} , being a total of the added element to the total of metal elements other than Li and the added element (that is, metal elements other than Li and the added element) at a depth of 10 nm from the particle surface, is usually 3x or more, preferably 3.2x or more, and usually 50x or less, preferably 30x or less, more preferably 10x or less, even more preferably 8x or less, and most

preferably 6x or less.

[0037]

<Median Diameter and 90% Cumulative Diameter (D_{90})>

The median diameter at the positive electrode preparation stage of the lithium transition metal compound powder of the present invention is normally 0.1 μm or more, preferably 0.3 μm or more, more preferably 0.6 μm or more, even more preferably 0.8 μm or more, and most preferably 1.2 μm or more; and normally 5 μm or less, preferably 4 μm or less, more preferably 3 μm or less, even more preferably 2.8 μm or less, and most preferably 2.5 μm or less. So long as the median diameter is within this range, the coating property during the formation of the positive electrode active material layer is favorable, and the ratio of recessed portions per unit area of the current collecting foil is low, so that safety against internal short circuits is high.

[0038]

Note that in the examples and comparative examples, the median diameter at the synthesis stage is maintained as it is when stirring in a planetary centrifugal mixer and no shearing is applied.

In addition, a 90% cumulative diameter (D_{90}) of the secondary particles of the lithium transition metal compound powder of the present invention is normally 10 μm or less, preferably 8 μm or less, more preferably 6 μm or less, and most preferably 5 μm or less; and normally 0.5 μm or more, preferably 0.8 μm or more, more preferably 1 μm or more, and most preferably 1.5 μm or more. If the 90% cumulative diameter (D_{90}) exceeds the upper limit, a reduction in battery performance may be brought about, whereas if the lower limit is exceeded, an issue may arise in the coating properties when forming the positive electrode active material layer.

[0039]

Note that, in the present invention, the median diameter, as the average particle diameter, and the 90% cumulative diameter (D_{90}) are measured by a well-known laser diffraction/scattering particle size distribution measuring device, with a set refractive index of 1.60a 0.10i, and a particle diameter standard as a volume standard. In the present invention, for the dispersion medium used during measurement, measurement was performed using a 0.1 wt% sodium hexametaphosphate aqueous solution.

[0040]

<Positive Electrode Active Material with Particle Diameter of 5 μm or More>

It is preferable that the active material having a particle size of 5 μm or more at the positive electrode preparation stage of the lithium transition metal compound powder of the present invention is 10 vol% or less, and since particles having a large particle diameter are likely to form recesses, the upper limit is preferably 10 vol% or less, more preferably 8 vol% or less, and particularly preferably 5 vol% or less. The lower limit is not particularly limited, but since production of uniform particles having a small particle diameter is expensive, it is preferably 1 vol% or more, more preferably 1.5 vol% or more, and particularly preferably 2 vol% or more.

[0041]

<Average Primary Particle Diameter>

The average diameter of the primary particles (average primary particle diameter) of the lithium transition metal compound powder of the present invention is not particularly limited, however, the lower limit is preferably 0.1 μm or more, more preferably 0.15 μm or more, even more preferably 0.2 μm or more, and most preferably 0.25 μm or more; and the upper limit is preferably 2 μm or less, more preferably 1.8 μm or less, even more preferably 1.7 μm or less, and most preferably 1.5 μm or less. If the average primary particle diameter exceeds the upper limit, powder packing properties may be adversely affected and the

specific surface area may be reduced, which may increase the possibility of a decrease in battery performance such as rate characteristics and output characteristics. If the lower limit is exceeded, crystals do not fully develop, which may result in issues such as poor reversibility of charging and discharging.

Note that the average primary particle diameter in the present invention is an average diameter observed using a scanning electron microscope (SEM), which may be determined as an average value of a particle diameter of approximately 10 to 30 primary particles using a 30,000x SEM image.

10 [0042]

<BET Specific Surface Area>

Also, a BET specific surface area of the lithium transition metal compound powder of the present invention is normally $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ or more, preferably $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ or more, more preferably $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ or more, and most preferably $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ or more; and normally $5 \text{ m}^2/\text{g}$ or less, preferably $4 \text{ m}^2/\text{g}$ or less, more preferably $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ or less, and most preferably $3 \text{ m}^2/\text{g}$ or less. If the BET specific surface area is smaller than this range, the battery performance readily decreases, and if larger, the bulk density is difficult to increase and issues may more readily form in the coating properties when forming the positive electrode active material.

[0043]

20 Note that the BET specific surface area may be measured by a well-known BET-type powder specific surface area measuring device. An AMS8000-type fully automatic powder specific surface area measuring device, manufactured by Okura Riken, was used in the present invention, nitrogen was used as the adsorption gas, helium was used as the carrier gas, and measurement by the single-point BET method was performed by a continuous flow method. Specifically, a powder sample was heated and degassed with a mixed gas at 150°C , then cooled to liquid nitrogen temperature to adsorb the mixed gas, and then heated to room temperature with water to desorb the adsorbed nitrogen gas. The desorbed amount of nitrogen gas was detected by a thermal conductivity detector, and the specific surface area of the sample was calculated from this.

30 [0044]

<Pore Characteristics by Mercury Intrusion Porosimetry>

The lithium transition metal compound powder for a lithium rechargeable battery positive electrode material of the present invention preferably satisfies specific conditions when measured by mercury intrusion porosimetry.

The mercury intrusion porosimetry used in the evaluation of the lithium transition metal compound powder of the present invention will be described below.

Mercury intrusion porosimetry is a technique in which mercury is forced into the pores of a sample such as porous particles while applying pressure, and information such as the specific surface area and pore size distribution can be obtained from the relationship between the pressure and the amount of mercury intrusion.

40

[0045]

Specifically, first, a container containing a sample is evacuated to a vacuum, and then the container is filled with mercury. Mercury has a high surface tension and will not penetrate the pores on the surface of the sample if left as is. However, if pressure is applied to the mercury and the pressure is gradually increased, the mercury will gradually penetrate into the pores, starting with diametrically larger pores and moving to diametrically smaller pores. If, while continuously increasing the pressure, a change in the mercury liquid level (that is, an amount of mercury intruded into the pores) is detected, a mercury intrusion curve can be obtained, which represents the relationship between the pressure applied to the mercury and the mercury intrusion amount.

50

[0046]

Here, assuming that the shape of the pores is cylindrical, with the radius as r , the surface tension of the mercury as δ , and the contact angle as θ , the magnitude in the direction in which the mercury is pushed out of the pores is expressed as $-2\pi r\delta (\cos \theta)$ (this value is positive if $\theta > 90^\circ$). Furthermore, since the magnitude of the force in the direction in which mercury is pushed into the pores under a pressure P is represented by $\pi r^2 P$, the following formulas (1) and (2) can be derived from the balance of these forces.

[0047]

$$-2\pi r\delta (\cos \theta) = \pi r^2 P \quad \dots (1)$$

$$Pr = -2\delta (\cos \theta) \quad \dots (2)$$

In the case of mercury, the generally used values are a surface tension δ of approximately 480 dyn/cm and a contact angle θ of approximately 140° . When these values are used, the radius of a pore into which mercury intrudes under the pressure P is expressed by the following formula (3).

[0048]

[Math. 1]

$$r(\text{nm}) = \frac{7.5 \times 10^8}{P(\text{Pa})} \quad \dots (3)$$

20

[0049]

In other words, since there is a correlation between the pressure P applied to the mercury and the radius r of the pores into which the mercury is forced, a pore distribution curve that represents the relationship between the radius size of the pores of the sample and the volume thereof can be obtained based on the obtained mercury intrusion curve. For example, when the pressure P is changed from 0.1 MPa to 100 MPa, pores in the range of approximately 7,500 nm to approximately 7.5 nm can be measured.

[0050]

Note that the approximate measurement limits of pore radius by mercury intrusion porosimetry are approximately 2 nm or more at the lower limit and approximately 200 μm or less at the upper limit, and it can be said that this method is more suitable for analyzing pore distribution in a relatively large pore radius range than the nitrogen adsorption method described below.

Measurement by mercury intrusion porosimetry may be carried out using an apparatus such as a mercury porosimeter. Specific examples of a mercury porosimeter include: AutoPore, manufactured by Micromeritics, PoreMaster, manufactured by Quantachrome, and the like.

[0051]

The lithium transition metal compound powder of the present invention preferably has a mercury intrusion amount of 0.7 cm^3/g or more and 1.5 cm^3/g or less on a mercury intrusion curve via mercury intrusion porosimetry during an increase in pressure from 3.86 kPa to 413 MPa. The mercury intrusion amount is more preferably 0.74 cm^3/g or more, even more preferably 0.8 cm^3/g or more, and most preferably 0.9 cm^3/g or more; and more preferably 1.4 cm^3/g or less, even more preferably 1.3 cm^3/g or less, and most preferably 1.2 cm^3/g or less. If the upper limit of this range is exceeded, the voids become overly large, and when the lithium transition metal compound powder of the present invention is used as the positive electrode material, a packing ratio of the positive electrode active material to the positive electrode plate (current collecting foil of the positive electrode) becomes low, leading to a restricted battery capacity. On the other hand, if the lower limit of this range is exceeded, the voids between particles become overly small, and when a battery is produced using the

10

30

40

50

lithium transition metal compound powder of the present invention as the positive electrode material, lithium diffusion between the particles is inhibited, and load characteristics are reduced.

[0052]

Furthermore, for the lithium transition metal compound powder of the present invention, when the pore distribution curve is measured by the mercury intrusion porosimetry described above, normally, the specific main peaks described below are expressed.

10 Note that, in the present specification, "pore distribution curve" is a curve obtained by plotting the radius of a pore on the horizontal axis and the total pore volume per unit weight (usually 1 g) of pores having a radius equal to or more than that radius, differentiated by the logarithm of the pore radius, on the vertical axis, and is normally represented as a graph connecting the plotted points. In particular, the pore distribution curve obtained by measuring the lithium transition metal compound powder of the present invention by mercury intrusion porosimetry is hereinafter referred to as the "pore distribution curve according to the present invention" as appropriate.

[0053]

In addition, in the present specification, the term "main peak" refers to the largest peak among the peaks in the pore distribution curve, and the term "subpeak" refers to a peak other than the main peak in the pore distribution curve.

20 Moreover, in the present specification, the term "peak top" refers to the point on the vertical axis that has the largest value in each peak of the pore distribution curve.

[0054]

(Main Peak)

30 In the main peak of the pore distribution curve according to the present invention, the peak top has a pore radius in a range, normally, of 300 nm or more, preferably 350 nm or more, and most preferably 400 nm or more; and normally 1,000 nm or less, preferably 980 nm or less, more preferably 970 nm or less, even more preferably 960 nm or less, and most preferably 950 nm or less. If the upper limit of this range is exceeded, and when a battery is created using the lithium transition metal compound powder of the present invention as the positive electrode material, lithium diffusion within the positive electrode material is inhibited, or the conduction path is insufficient and may potentially reduce load characteristics. Meanwhile, if the lower limit of this range is exceeded, and when a positive electrode is produced using the lithium transition metal compound powder of the present invention, the required quantity of conductive material or binder increases, and the packing ratio of positive electrode active material to the positive electrode plate (current collecting foil of the positive electrode) may be restricted and battery capacity may be restricted. Furthermore, as the particles become finer, the mechanical properties of the coating film when made into a paint become harder or more brittle, which may make the coating film more susceptible to peeling during the winding step in assembling the battery.

40 [0055]

50 Furthermore, the pore capacity of a peak having a peak top whose pore radius is 300 nm or more and 1,000 nm or less, which is contained in the pore distribution curve according to the present invention, is suitably: normally 0.4 cm³/g or more, preferably 0.41 cm³/g or more, more preferably 0.42 cm³/g or more, and most preferably 0.43 cm³/g or more; and normally 1 cm³/g or less, preferably 0.8 cm³/g or less, more preferably 0.7 cm³/g or less, and most preferably 0.6 cm³/g or less. If the upper limit of this range is exceeded, the voids become overly large, and when the lithium transition metal compound powder of the present invention is used as the positive electrode material, a packing ratio of the positive electrode active material to the positive electrode plate may be low, leading to a restricted battery capacity. On the other hand, if the lower limit of this range is exceeded, the voids between

particles become overly small, and when a battery is produced using the lithium transition metal compound powder of the present invention as the positive electrode material, lithium diffusion between secondary particles is inhibited, and load characteristics may be reduced. [0056]

(Subpeaks)

The pore distribution curve according to the present invention may have a plurality of sub-peaks in addition to the above-mentioned main peak, but it is preferable that they do not exist within the pore radius range of 80 nm or more and 300 nm or less.

<Bulk Density>

10 The bulk density of the lithium transition metal compound powder of the present invention is normally 0.5 g/cc or more, preferably 0.6 g/cc or more, more preferably 0.7 g/cc or more, and most preferably 0.8 g/cc or more; and normally 1.7 g/cc or less, preferably 1.6 g/cc or less, more preferably 1.5 g/cc or less, and most preferably 1.3 g/cc or less. A bulk density exceeding this upper limit is preferable for improving powder packing properties and electrode density, but may result in an excessively low specific surface area, which may result in reduced battery performance. When the bulk density falls below this lower limit, there is a possibility of the powder packing properties and electrode preparation being adversely affected.

20 Note that, in the present invention, the bulk density is determined as the powder packing density (tap density) g/cc when 5 to 10 g of the lithium transition metal compound powder is placed in a 10 mL glass measuring cylinder and tapped 200x with a stroke of about 20 mm. [0057]

<Volume Resistivity>

For the value of volume resistivity, when the lithium transition metal compound powder of the present invention is compressed at a pressure of 40 MPa, the lower limit is preferably $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, more preferably $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ or more, and even more preferably $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ or more. The upper limit is preferably $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ or less, more preferably $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ or less, even more preferably $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ or less. If the volume resistivity exceeds this upper limit, the load characteristics when making a battery may be reduced. On the other hand, if the volume resistivity falls below this lower limit, safety when making a battery may be reduced. [0058]

Note that, in the present invention, the volume resistivity of the lithium transition metal compound powder is a volume resistivity measured in a state where the lithium transition metal compound powder is compressed at a pressure of 40 MPa, with a four-probe ring electrode, an electrode interval of 5.0 mm, an electrode radius of 1.0 mm, a sample radius of 12.5 mm, and an applied voltage limiter at 90 V. The volume resistivity may be measured, for example, using a powder resistivity measuring device (for example, Loresta GP Powder Resistivity Measuring System manufactured by Dia Instruments) using a powder probe unit on the powder under a predetermined pressure. [0059]

<Crystal Structure>

40 The lithium transition metal compound powder of the present invention preferably has, as a primary component, a lithium nickel manganese cobalt complex oxide configured by including a crystal structure attributable to a layered structure. Here, the layered structure will be described in more detail. Representative crystal systems having a layered structure include those belonging to an $\alpha\text{-NaFeO}_2$ type, such as LiCoO_2 and LiNiO_2 , which are hexagonal crystal systems, and belong to a space group given their symmetry [0060]

50 [Math. 2]

$\overline{R3m}$

[0061]

(hereinafter, this may be denoted as the “layered R(-3)m structure”).

However, layered LiMeO_2 is not limited to the layered R(-3)m structure. Additionally, LiMnO_2 , which is called layered Mn, is an orthorhombic crystal system and a layered compound of the space group Pm2m, and Li_2MnO_3 , referred to as the so-called 213 phase, may also be denoted as $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$, which has the space group C2/m structure of a monoclinic crystal system, but is ultimately a layered compound formed by layering an Li layer, a $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$ layer, and an oxygen layer. <Composition>

In addition, the lithium transition metal compound powder of the present invention is preferably a lithium transition metal system complex oxide powder represented by the following composition formula (I).

[0062]



However, M is an element constituted from Li, Ni, and Mn, or from Li, Ni, Mn, and Co, and the molar ratio of Mn/Ni is normally 0.3 or more, preferably 0.5 or more, more preferably 0.6 or more, even more preferably 0.7 or more, even further preferably 0.8 or more, and most preferably 0.9 or more; and normally 5 or less, preferably 4 or less, more preferably 3 or less, even more preferably 2.5 or less, and most preferably 1.5 or less. The molar ratio of Co/(Mn + Ni + Co) is normally 0 or more, preferably 0.01 or more, more preferably 0.02 or more, even more preferably 0.03 or more, and most preferably 0.05 or more; and normally 0.30 or less, preferably 0.20 or less, more preferably 0.15 or less, even more preferably 0.10 or less, and most preferably 0.099 or less. The molar ratio of Li in M is 0.001 or more, preferably 0.01 or more, more preferably 0.02 or more, even more preferably 0.03 or more, and most preferably 0.05 or more; and normally 0.2 or less, preferably 0.19 or less, more preferably 0.18 or less, even more preferably 0.17 or less, and most preferably 0.15 or less.

[0063]

Note that in the above composition formula (I), the atomic ratio of the oxygen amount is described as 2 for convenience, but as small degree of non-stoichiometry is acceptable. When non-stoichiometric, the atomic ratio of oxygen is normally in the range of 2 ± 0.2 , preferably in the range of 2 ± 0.15 , more preferably in the range of 2 ± 0.12 , even more preferably in the range of 2 ± 0.10 , and particularly preferably in the range of 2 ± 0.05 .

Furthermore, the lithium transition metal compound powder of the present invention is preferably fired by performing high-temperature firing in an oxygen-containing gas atmosphere in order to raise crystallinity of the positive electrode active material. In particular, for a lithium nickel manganese cobalt complex oxide having a composition represented by the composition formula (I), the lower limit of the firing temperature is normally 900°C or more, preferably 925°C or more, more preferably 950°C or more, even more preferably 975°C or more, and most preferably 990°C or more; and the upper limit is normally $1,200^\circ\text{C}$ or less, preferably $1,175^\circ\text{C}$ or less, more preferably $1,150^\circ\text{C}$ or less, and most preferably $1,125^\circ\text{C}$ or less. If the firing temperature is too low, different phases will be intermixed, and the crystal structure will not develop and lattice distortion will increase. The specific surface area also becomes overly large. Conversely, if the firing temperature is too high, the primary particles will grow excessively, over-firing between the particles will develop, and the specific surface area will become overly small.

[0064]

<Carbon Concentration C>

The carbon concentration C (wt%) value of the lithium transition metal compound powder of the present invention is normally 0.005 wt% or more, preferably 0.01 wt% or more, more

preferably 0.015 wt% or more, and most preferably 0.02 wt% or more; and normally 0.25 wt% or less, preferably 0.2 wt% or less, more preferably 0.15 wt% or less, even more preferably 0.1 wt% or less, and most preferably 0.07 wt% or less. If the concentration falls below this lower limit, the battery performance may be reduced, whereas if the concentration exceeds the upper limit, expansion due to gas generation may occur when making a battery, and battery performance may be reduced.

[0065]

10 In the present invention, the carbon concentration C contained in the lithium transition metal compound powder is determined by measurement using an oxy-combustion (high frequency furnace-type) infrared absorption method as indicated in the examples described below.

Note that a carbon component contained by the lithium transition metal compound powder, which is determined according to the carbon analysis described below, may be viewed as indicating information regarding an adhered quantity of the carbonate compound, particularly lithium carbonate. This is because, when the numerical value assumes that the quantity of carbon determined by carbon analysis is derived entirely from the carbonate ions, such essentially coincides with the carbonate ion concentration analyzed by ion chromatography.

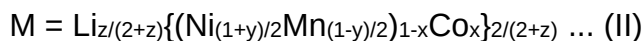
[0066]

20 On the other hand, when a composite treatment with conductive carbon is performed as a method for increasing electronic conductivity, a C amount exceeding the above-mentioned specified range may be detected, but the C value when such a treatment is performed is not limited to the above-mentioned defined range.

<Preferred Composition>

It is particularly preferable that the lithium transition metal compound powder for a lithium rechargeable battery positive electrode material of the present invention have an atomic structure at the M site in the composition formula (I) that is represented by formula (II).

[0067]



30 (However, in the above formula (II),

$$0 \leq x \leq 0.1$$

$$-0.1 \leq y \leq 0.1,$$

$$(1-x)(0.05-0.98y) \leq z \leq (1-x)(0.20-0.88y))$$

[0068]

40 In the above formula (II), the value of x is normally 0 or more, preferably 0.01 or more, more preferably 0.02 or more, even more preferably 0.03 or more, and most preferably 0.04 or more; and normally 0.1 or less, preferably 0.099 or less, more preferably 0.098 or less, even more preferably 0.08 or less, still more preferably 0.06 or less and most preferably 0.05 or less. The value of y is normally -0.1 or more, preferably -0.05 or more, more preferably -0.03 or more, and most preferably -0.02 or more; and normally 0.1 or less, preferably 0.05 or less, more preferably 0.03 or less, and most preferably 0.02 or less.

[0069]

50 The value of z is normally (1-x)(0.05-0.98y) or more, preferably (1-x)(0.06-0.98y) or more, more preferably (1-x)(0.07-0.98y) or more, even more preferably (1-x)(0.08-0.98y) or more, and most preferably (1-x)(0.10-0.98y) or more; and normally (1-x)(0.20-0.88y) or less, preferably (1-x)(0.18-0.88y) or less, more preferably (1-x)(0.17-0.88y), and most preferably (1-x)(0.16-0.88y) or less. If z falls below this lower limit, as electrical conductivity decreases, and if it exceeds the upper limit, the amount of substitution at the transition metal site becomes overly large, resulting in a decrease in battery capacity. These and other such problems may lead to a decrease in the performance of the lithium rechargeable battery

using this. Furthermore, when z is too large, the carbon dioxide gas absorptivity of the active material powder increases, so that the powder readily absorbs carbon dioxide gas in the atmosphere. As a result, it is presumed that the contained carbon concentration increases.
[0070]

In the composition range of the above formula (II), a trend is seen in which the closer the z value is to the lower limit, which is a constant ratio, the lower the rate characteristics and output characteristics when making a battery, and conversely, a trend is seen in which the closer the z value is to the upper limit, the higher the rate characteristics and output characteristics when making a battery, but the lower the capacity. In addition, a trend can be seen in which for the y value, the smaller the lower limit, that is, the manganese/nickel atomic ratio, the greater the capacity at a lower charging voltage, but the lower the cycle characteristics and safety of the battery set at a high charging voltage, and conversely, a trend is seen in which the closer the y value is to the upper limit, the higher the cycle characteristics and safety of the battery set at a high charging voltage, but the lower the discharge capacity, rate characteristics, and output characteristics. In addition, a trend is seen in which the closer the x value is to the lower limit the lower the load characteristics, that is, rate characteristics and output characteristics, when making a battery, and conversely, a trend is seen in which the closer the x value is to the upper limit, the higher the rate characteristics and output characteristics when making a battery, but when the upper limit is exceeded, cycle characteristics and safety decrease when set at a high charging voltage, and material costs increase. Setting the composition parameters x, y, and z within the specified ranges is an important constituent element of the present invention.
[0071]

The chemical meaning of the Li composition (z and x) in the lithium nickel manganese cobalt complex oxide, which is a suitable composition for the lithium transition metal compound powder of the present invention, will now be described in more detail.

As described above, the layered structure is not necessarily limited to the R(-3)m structure, but is preferable from the standpoint of electrochemical performance that it is one which is attributable to the R(-3)m structure.
[0072]

To determine x, y, and z in the composition formula of the lithium nickel manganese cobalt complex oxide, each transition metal and Li are analyzed using an inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy device (ICP-AES) to determine the Li/Ni/Mn/Co ratio.

From a structural viewpoint, it is considered that the Li related to z are substituted into the same transition metal site. Here, due to Li related to z, the average valence of Ni becomes greater than two (trivalent Ni is generated) due to the principle of charge neutrality. Since z increases the average Ni valence, it is an index of Ni valence (ratio of Ni(III)).

Note that when calculating Ni valence (m) according to the change in z from the above composition formula, assuming a Co valence of 3 and an Mn valence of 4 gives:
[0073]
[Math. 3]

$$m=2 \left[2 - \frac{1-x-z}{(1-x)(1+y)} \right]$$

[0074]

This calculation result means that the Ni valence is not determined only by z, but is a function of x and y. When z is 0 and y is 0, the Ni valence remains at 2 regardless of the value of x. When z is a negative value, it means that the amount of Li contained in the active

material is less than the stoichiometric amount, and when z has a too large negative value, the effect of the present invention may not be obtained. On the other hand, even at the same z value, the Ni valence is higher as the composition becomes Ni-rich (larger y value) and/or Co-rich (larger x value), and when used in a battery, the rate characteristics and output characteristics increase, but on the other hand, the capacity is more likely to decrease. From this, it can be said that it is more preferable to define the upper and lower limits of the z value as functions of x and y .

Furthermore, when the x value is in the range of $0 \leq x \leq 0.1$, that is, the amount of Co is small and cost is reduced; in addition, when used as a lithium rechargeable battery designed to be charged at a high charging potential, the charge/discharge capacity, cycle characteristics, and safety are improved.

[0075]

<Powder X-ray Diffraction Peak>

In the present invention, the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder having a composition satisfying the composition formulas (I) and (II) preferably has a FWHM(110) of $0.01 \leq \text{FWHM}(110) \leq 0.2$, where FWHM(110) is the half-width of the (110) diffraction peak at a diffraction angle 2θ of approximately 64.5° in a powder X-ray diffraction pattern using $\text{CuK}\alpha$ radiation.

[0076]

Generally, the half-width of an X-ray diffraction peak is used as a measure of crystallinity, and therefore the present inventors have conducted extensive research into the correlation between crystallinity and battery performance. As a result, it was found that a half-width value of a (110) diffraction peak present at a diffraction angle 2θ of approximately 64.5° exhibits favorable battery performance in a defined range.

In the present invention, FWHM(110) is normally 0.01 or more, preferably 0.05 or more, more preferably 0.10 or more, even more preferably 0.12 or more, and most preferably 0.14 or more; and 0.2 or less, more preferably 0.198 or less, even more preferably 0.196 or less, and most preferably 0.194 or less.

[0077]

Furthermore, in the present invention, the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder having a composition satisfying the composition formulas (I) and (II) does not have a diffraction peak derived from a different phase at a higher angle than the peak tops of the (018) diffraction peak present at a diffraction angle 2θ of approximately 64° , the (110) diffraction peak present at about 64.5° , and the (113) diffraction peak present at about 68° in powder X-ray diffraction measurement using $\text{CuK}\alpha$ rays, or when there is a diffraction peak derived from a different phase, it is preferable that the integrated intensity ratio of the different phase peak to the diffraction peak of the original crystal phase is within the following ranges.

[0078]

$0 \leq I_{018}^*/I_{018} \leq 0.30$ $0 \leq I_{110}^*/I_{110} \leq 0.250$ $0 \leq I_{113}^*/I_{113} \leq 0.30$ (wherein I_{018} , I_{110} , and I_{113} represent the integrated intensities of the (018), (110), and (113) diffraction peaks, respectively, and I_{018}^* , I_{110}^* , and I_{113}^* represent the integrated intensities of diffraction peaks derived from different phases that appear on the higher angle side than the peak tops of the (018), (110), and (113) diffraction peaks, respectively).

[0079]

Although the details of the substance causing the diffraction peaks derived from the different phases are not clear, when different phases are included, capacity, rate characteristics, cycle characteristics, and the like are reduced when making a battery. For this reason, the diffraction peak may have a diffraction peak that does not adversely affect battery performance of the present invention, but the ratio is preferably in the above-

mentioned range, and the integrated intensity ratio of the diffraction peak derived from the different phase to each diffraction peak is normally $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.30$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.25$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.30$, preferably $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.25$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.20$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.25$, more preferably $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.20$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.15$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.20$, even more preferably $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.15$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.10$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.15$, and most preferably, there is no diffraction peak derived from a different phase.

[0080]

10 [Method for a Producing Lithium Transition Metal Compound Powder for a Lithium Rechargeable Battery Positive Electrode Material]

A method for producing the lithium transition metal compound powder of the present invention is not limited to a specific production method, but production is suitably by a method for producing the lithium transition metal compound powder for a lithium rechargeable battery positive electrode material of the present invention, which includes a slurry preparation step of pulverizing, in a liquid medium, a lithium compound, at least one or more transition metal compounds selected from V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu, and an additive that suppresses grain growth and sintering during firing to obtain a slurry in which these are uniformly dispersed, a spray drying step of spray-drying the obtained slurry, and a firing step of firing the obtained spray-dried powder.

20 [0081]

For example, in the case of a lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder, such may be produced by firing, in an oxygen-containing gas atmosphere, a spray dried body obtained by spray drying a slurry in which a lithium compound, a nickel compound, a manganese compound, a cobalt compound, and an additive that suppresses grain growth and sintering during firing are dispersed in a liquid medium.

A method for producing the lithium transition metal compound powder of the present invention will be described in detail below by taking as an example the method for producing the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder, which is a preferred embodiment of the present invention.

30 [0082]

<Slurry Preparation Step>

In producing a lithium transition metal compound powder by the method of the present invention, examples of lithium compounds among the raw material compounds used in preparing the slurry include Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3OOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , Li dicarboxylate, Li citrate, Li fatty acid, alkyl lithium, and the like. Among these lithium compounds, preferred are those that do not contain nitrogen atoms, sulfur atoms, or halogen atoms, since they do not generate harmful substances such as SO_x and NO_x during the firing process, and those that, for example, generate decomposition gases during firing and thus tend to form voids such as by generating decomposition gases in the secondary particles of the spray dried powder. Taking these points into consideration, Li_2CO_3 , LiOH , and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ are particularly preferred, and among these, Li_2CO_3 because it is easy to handle and relatively inexpensive. These lithium compounds may be used alone or in combination of two or more.

40 [0083]

Furthermore, examples of nickel compounds include $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , NiCO_3 , $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fatty acid nickel, and nickel halides. Among these, nickel compounds such as $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , NiCO_3 , $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are preferred because they do not generate harmful substances such as SO_x and NO_x during the firing treatment. Furthermore, from the viewpoints of being inexpensively available as industrial raw materials

50

and having high reactivity, Ni(OH)_2 , NiO , NiOOH , and NiCO_3 are preferred, and from the viewpoint of easily forming voids in the secondary particles of the spray-dried powder due to the generation of decomposition gases during firing or the like, Ni(OH)_2 , NiOOH , and NiCO_3 are particularly preferred. These nickel compounds may be used alone or in combination of two or more.

[0084]

10 Furthermore, examples of manganese compounds include manganese oxides such as Mn_2O_3 , MnO_2 , and Mn_3O_4 , manganese salts such as MnCO_3 , $\text{Mn(NO}_3)_2$, MnSO_4 , manganese acetate, manganese dicarboxylate, manganese citrate, and manganese fatty acid, and halides such as oxyhydroxides and manganese chloride. Among these manganese compounds, MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , and MnCO_3 are preferred because they do not generate gases such as SO_x and NO_x during the firing treatment and are available inexpensively as industrial raw materials. These manganese compounds may be used alone or in combination of two or more.

[0085]

20 Furthermore, examples of cobalt compounds include Co(OH)_2 , CoOOH , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , $\text{Co(OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 , $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co(SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, and CoCO_3 . Among these, Co(OH)_2 , CoOOH , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , and CoCO_3 are preferred because they do not generate harmful substances such as SO_x and NO_x during the firing step, and Co(OH)_2 and CoOOH are more preferred because they are industrially available at low cost and have high reactivity. In addition, from the viewpoint of voids being easily formed in the secondary particles of the spray-dried powder due to decomposition gas being generated during firing or the like, Co(OH)_2 , CoOOH , and CoCO_3 are particularly preferable. These cobalt compounds may be used alone or in combination of two or more.

[0086]

30 In addition to the above Li, Ni, Mn, and Co raw material compounds, it is also possible to use a group of compounds having an object of introducing the above-mentioned foreign elements by performing element substitution, or efficiently forming voids in the secondary particles formed by spray drying, which will be described later. Note that the stage at which the compound used here with an object of efficiently forming voids in the secondary particles is added may be selected to be either before or after mixing of the raw materials, depending on the properties of the compound. In particular, compounds that are easily decomposed such as by the application of mechanical shear stress during the mixing step are preferably added after the mixing step.

As described above, the type of additive that suppresses grain growth and sintering during firing is not particularly limited as long as it exhibits the object effect, but a compound containing an element selected from elements such as Mo, W, Nb, Ta, and Re whose high valence state is stable is preferable, and normally an oxide material is used.

[0087]

40 Example compounds of the additive that suppresses grain growth and sintering during firing include: MoO , MoO_2 , MoO_3 , MoO_x , Mo_2O_3 , Mo_2O_5 , Li_2MoO_4 , WO , WO_2 , WO_3 , WO_x , W_2O_3 , W_2O_5 , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{24}\text{O}_{70}$, $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$, $\text{W}_{40}\text{O}_{118}$, Li_2WO_4 , NbO , NbO_2 , Nb_2O , Nb_2O_5 , Nb_4O , Nb_6O , LiNbO_3 , TaO , TaO_2 , Ta_2O_5 , LiTaO_3 , ReO_2 , ReO_3 , Re_2O_3 , and the like, wherein MoO_3 , Li_2MoO_4 , WO_3 , Li_2WO_4 , LiNbO_3 , Ta_2O_5 , LiTaO_3 , and ReO_3 are preferable, and WO_3 , Li_2WO_4 , and ReO_3 are particularly preferable. These additives may be used alone or in combination of two or more.

[0088]

50 The method for mixing the raw materials is not particularly limited, and may be a wet method or a dry method. For example, a method using a device such as a ball mill, a

vibration mill, or a bead mill may be mentioned. Wet mixing, in which the raw material compounds are mixed in a liquid medium such as water or alcohol, is preferred because it allows for more uniform mixing and may increase the reactivity of the mixture in the firing step.

The mixing time varies depending on the mixing method, but it is sufficient so long as the raw materials are mixed uniformly at the particle level, and for example, in a ball mill (wet or dry), is normally about 1 hour to 2 days, and in a bead mill (wet continuous method), the residence time is normally about 0.1 hours to 6 hours.

[0089]

10 Note that it is preferable that the raw materials are pulverized in parallel with the mixing step of the raw materials. The degree of pulverization is indicated by the particle diameter of the raw material particles after pulverization, and the average particle diameter (median diameter) is normally 0.4 μm or less, preferably 0.3 μm or less, more preferably 0.25 μm or less, and most preferably 0.2 μm or less. When the average particle diameter of the raw material particles after pulverization is too large, not only will the reactivity in the firing step decrease, but it will also be difficult to achieve a uniform composition. However, making the particles smaller than necessary leads to increased costs for pulverization, so pulverization should be carried out so that the average particle diameter is normally 0.01 μm or more, preferably 0.02 μm or more, and more preferably 0.05 μm or more. The means for achieving
20 such a degree of pulverization is not particularly limited, but a wet pulverization method is preferred. Specifically, a Dyno Mill may be mentioned.

[0090]

Note that, in the present invention, the median diameter of the pulverized particles in the slurry is measured by a well-known laser diffraction/scattering particle size distribution measuring device, with a set refractive index of 1.24, and a particle diameter standard as a volume standard. In the present invention, for the dispersion medium used during measurement, measurement was performed after 5 minutes of ultrasonic dispersion (output 30 W, frequency 22.5 kHz) using a 0.1 wt% sodium hexametaphosphate aqueous solution. The median diameter of the spray-dried powder described below was measured after
30 ultrasonic dispersion for 0, 1, 3, and 5 minutes, respectively, under the same conditions.

[0091]

<Spray Drying Step>

After wet mixing, the mixture is usually subjected to a drying step. The drying method is not particularly limited, but spray drying is preferred from the viewpoints of uniformity of the resulting particulate matter, powder flowability, powder handling properties, efficient production of dried particles, and the like. In this case, the spraying method is not particularly limited, but examples include methods using a nozzle type atomizer (two-fluid nozzle, three-fluid nozzle, four-fluid nozzle), a rotating disk type atomizer, and the like.

[0092]

40 (Spray-dried Powder)

In the method for producing a lithium transition metal compound powder such as a lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder of the present invention, a slurry obtained by wet-pulverizing a raw material compound and additive is spray-dried to obtain a powder in which primary particles are aggregated to form secondary particles. The spray-dried powder made by primary particles aggregating and forming secondary particles is characterized in the shape of the spray-dried powder of the present invention. Methods for checking the shape include, for example, SEM observation and cross-sectional SEM observation.

[0093]

50 The median diameter (here, the value measured without ultrasonic dispersion) of the

powder obtained by spray drying, which is also a firing precursor of the lithium transition metal compound powder such as the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder of the present invention, is normally 15 μm or less, more preferably 12 μm or less, even more preferably 9 μm or less, and most preferably 7 μm or less. However, since it tends to be difficult to obtain a particle diameter that is too small, the particle diameter is normally 3 μm or more, preferably 5 μm or more, and more preferably 6 μm or more. When producing a particulate material by spray drying, the particle diameter may be controlled by appropriately selecting the spray type, pressurized gas flow supply rate, slurry supply rate, drying temperature, and the like.

10 [0094]

That is, for example, in producing a lithium transition metal compound powder such as a lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder by spray-drying a slurry in which a lithium compound, a nickel compound, a manganese compound, a cobalt compound, and an additive that suppresses grain growth and sintering during firing are dispersed in a liquid medium, and then firing the resulting powder, the spray drying is performed under conditions in which the slurry viscosity V is $50 \text{ cp} \leq V \leq 4,000 \text{ cp}$ and the gas-liquid ratio G/S is $500 \leq G/S \leq 10,000$, where V is the slurry viscosity during spray drying (cp), S is the slurry supply rate (L/min), and G is the gas supply rate (L/min).

[0095]

20 If the slurry viscosity V (cp) is too low, it may become difficult to obtain a powder made by the primary particles aggregating to form secondary particles, whereas if it is too high, the supply pump may break down or the nozzle may become clogged. Therefore, the lower limit of the slurry viscosity V (cp) is normally 50 cp or more, preferably 100 cp or more, more preferably 300 cp or more, and most preferably 500 cp, and the upper limit is normally 4,000 cp or less, preferably 3,500 cp or less, more preferably 3,000 cp or less, and most preferably 2,500 cp or less.

[0096]

30 Furthermore, if the gas-liquid ratio G/S falls below the lower limit, the secondary particle size tends to become coarse and drying properties tend to decrease, whereas if it exceeds the upper limit, productivity may decrease. Accordingly, the lower limit value of the gas/liquid ratio G/S is normally 500 or higher, preferably 800 or higher, more preferably 1,000 or higher, and most preferably 1,500 or more, and the upper limit value is normally 10,000 or lower, preferably 9,000 or lower, more preferably 8,000 or lower, and most preferably 7,500 or lower.

[0097]

The slurry supply amount S and the gas supply amount G are appropriately set depending on the viscosity of the slurry to be subjected to spray drying, the specifications of the spray-drying device to be used, and the like.

40 In the method of the present invention, it is sufficient that spray drying be performed within a range that satisfies the above-mentioned slurry viscosity V (cp) and that satisfies the above-mentioned gas-liquid ratio G/S by controlling the slurry supply amount and gas supply amount suited to the specifications of the spray-drying device to be used, and other conditions are appropriately set depending on the type of device to be used, and the like, but it is preferable to further select the following conditions.

[0098]

50 That is, the spray drying of the slurry is preferably carried out at a temperature of normally 50°C or higher, preferably 70°C or higher, more preferably 120°C or higher, and most preferably 140°C or higher, and normally 300°C or lower, preferably 250°C or lower, more preferably 200°C or lower, and most preferably 180°C or lower. If this temperature is too high, the resulting granulated particles may have a hollow structure, and the packing density

of the powder may decrease. On the other hand, if it is too low, problems such as powder adhesion and clogging due to moisture condensation at the powder outlet part may occur.
[0099]

Furthermore, the spray-dried powder of the lithium transition metal compound powder such as the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder according to the present invention is characterized by a weak aggregating force between primary particles, which may be confirmed by examining the change in median diameter accompanying ultrasonic dispersion. Here, the upper limit of the median diameter of the spray-dried particles measured after 5 minutes of ultrasonic dispersion "Ultra Sonic" (output 30 W, frequency 22.5 kHz) is normally 4 μm or less, preferably 3.5 μm or less, more preferably 3 μm or less, even more preferably 2.5 μm or less, and most preferably 2 μm or less, and the lower limit is normally 0.01 μm or more, preferably 0.05 μm or more, more preferably 0.1 μm or more, and most preferably 0.2 μm or more. Lithium transition metal compound particles fired using spray-dried particles having a median diameter after ultrasonic dispersion larger than the above value have few voids between the particles, and the load characteristics are not improved. On the other hand, lithium transition metal compound particles fired using spray-dried particles having a median diameter after ultrasonic dispersion smaller than the above value may be prone to problems such as excessive voids between particles, reduced bulk density, and poor coating properties.

[0100]

Furthermore, the bulk density of the spray-dried powder of the lithium transition metal compound powder such as the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder of the present invention is normally 0.1 g/cc or more, preferably 0.3 g/cc or more, more preferably 0.5 g/cc or more, and most preferably 0.7 g/cc or more. Below this lower limit, there is a possibility that the powder packing property and the powder handling are adversely affected, and the density is normally 1.7 g/cc or less, preferably 1.6 g/cc or less, more preferably 1.5 g/cc or less, and most preferably 1.4 g/cc or less. A bulk density exceeding this upper limit is preferable for powder packing properties and powder handling, but may result in an excessively low specific surface area, which may result in reduced reactivity in the firing step.

[0101]

Furthermore, if the powder obtained by spray drying has a small specific surface area, the reactivity between the raw material compounds decreases during the subsequent firing step, and therefore, as described above, it is preferable to increase the specific surface area as much as possible by means of pulverizing the starting raw materials before spray drying, or the like. On the other hand, if attempting to excessively increase the specific surface area, not only is it industrially disadvantageous, but there is also a possibility that a lithium transition metal compound such as the lithium nickel manganese cobalt complex oxide of the present invention cannot be obtained. Therefore, the spray-dried powder obtained in this way has a BET specific surface area of normally 10 m^2/g or more, preferably 20 m^2/g or more, more preferably 30 m^2/g or more, and most preferably 50 m^2/g or more; and normally 100 m^2/g or less, preferably 80 m^2/g or less, more preferably 70 m^2/g or less, and most preferably 65 m^2/g or less.

[0102]

<Firing Step>

The firing precursor thus obtained is then subjected to a firing treatment.

Here, in the present invention, the term "firing precursor" refers to a precursor of a lithium transition metal compound such as a lithium nickel manganese cobalt complex oxide before firing, which is obtained by treating a spray-dried powder. For example, a compound that generates a decomposition gas or sublimates during the above-mentioned firing to form

voids in the secondary particles may be contained in the above-mentioned spray-dried powder to form a firing precursor.

[0103]

10 The firing conditions depend on the composition and the lithium compound raw material used, but generally, if the firing temperature is too high, the primary particles will grow excessively and sintering between particles will progress too far, resulting in an excessively small specific surface area. Conversely, if it is too low, different phases will be intermixed, and the crystal structure will not develop and lattice distortion will increase. The specific surface area also becomes overly large. Therefore, the firing temperature is normally 700°C or more, but in production of a lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder having a composition represented by the composition formulas (I) and (II), is normally 970°C or more, more preferably 975°C or more, even more preferably 980°C or more, and most preferably 990°C or more; and normally 1,200°C or less, preferably 1,175°C or less, more preferably 1,150°C or less, and most preferably 1,125°C or less.

[0104]

20 For firing, for example, a box furnace, a tubular furnace, a tunnel furnace, a rotary kiln, or the like may be used. The firing step is normally divided into three parts: heating, maximum temperature holding, and cooling. The second maximum temperature holding part is not necessarily limited to being performed once, but may undergone in two or more stages depending on the object, and a crushing step for removing aggregates to an extent that does not destroy secondary particles, or a pulverizing step for crushing to primary particles or an even finer powder may be inserted and the heating, maximum temperature holding, and cooling steps repeated two or more times.

[0105]

30 In the heating step, the temperature inside the furnace is normally increased at a heating rate of 1°C/min or more to 10°C/min or less. If the heating rate is too slow, too much time is taken, which is industrially disadvantageous, but if it is too fast, the temperature inside the furnace may not follow the set temperature depending on the furnace. The heating rate is preferably 2°C/min or more, more preferably 3°C/min or more, and is preferably 7°C/min or less, more preferably 5°C/min or less.

[0106]

The holding time in the maximum temperature holding step varies depending on the temperature, but is normally, within the above-mentioned temperature range, 30 minutes or more, preferably 1 hour or more, more preferably 3 hours or more, and most preferably 5 hours or more, and is 50 hours or less, preferably 25 hours or less, more preferably 20 hours or less, and most preferably 15 hours or less. If the firing time is too short, it becomes difficult to obtain a lithium transition metal compound powder having good crystallinity, whereas if the firing time is too long, it is not practical. If the firing time is too long, it is disadvantageous since subsequent crushing may be required or may be difficult to carry out.

40 [0107]

In the cooling step, the temperature inside the furnace is normally decreased at a cooling rate of 0.1°C/min or more to 10°C/min or less. If the cooling rate is too slow, too much time is taken, which is industrially disadvantageous, but if it is too fast, the uniformity of the target product tends to be lacking and deterioration of the container tends to be accelerated. The cooling rate is preferably 1°C/min or more, more preferably 3°C/min or more, and is preferably 7°C/min or less, more preferably 5°C/min or less.

[0108]

50 Regarding the atmosphere during firing, since there is a suitable oxygen partial pressure range depending on the composition of the lithium transition metal compound powder to be obtained, various suitable gas atmospheres are used to satisfy that range. Examples of the

gas atmosphere include oxygen, air, nitrogen, argon, hydrogen, carbon dioxide, and mixtures of these. For the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder specifically embodied in the present invention, an oxygen-containing gas atmosphere such as air may be used. Normally, the atmosphere has an oxygen concentration of 1 vol% or more, preferably 10 vol% or more, and more preferably 15 vol% or more, and 100 vol% or less, preferably 50 vol% or less, and more preferably 25 vol% or less.

[0109]

10 In such a production method, to produce the lithium transition metal compound powder of the present invention, for example, the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder having the above-mentioned specific composition, when production conditions are kept constant, the molar ratio of the object Li/Ni/Mn/Co may be controlled by adjusting the mixing ratio of each compound when preparing a slurry in which a lithium compound, a nickel compound, a manganese compound, and a cobalt compound and an additive that suppresses grain growth and sintering during firing are dispersed in a liquid medium.

The lithium transition metal compound powder of the present invention, such as the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder thus obtained, provides a positive electrode material for lithium rechargeable batteries having high capacity, excellent load characteristics such as rate and output, and well-balanced performance.

[0110]

20 [Conductive Material]

The positive electrode active material layer of the present invention is characterized in that it contains a conductive material to increase electrical conductivity. There are no particular limitations on the type, but specific examples include metal materials such as copper and nickel, graphite (graphite) such as natural graphite and artificial graphite, carbon black such as acetylene black, and carbon materials such as amorphous carbon such as needle coke. Note that these substances may be used alone or in any combination of two or more in any ratio. The ratio of the conductive material in the positive electrode active material layer is normally 1 mass% or more, preferably 2 mass% or more, and more preferably 3 mass% or more, and is normally 15 mass% or less, preferably 10 mass% or less, and more preferably 8 mass% or less. If the ratio of the conductive material is too low, the conductivity may be insufficient, whereas if it is too high, the battery capacity may decrease.

30 [0111]

Furthermore, in the present invention, the conductive material is preferably carbon black having a nitrogen adsorption specific surface area (N_2SA) of 80 m^2/g or more. Here, with conventionally known carbonaceous materials as conductive materials, including carbon black, the amount of dehydrogenation increases when an attempt is made to increase the nitrogen adsorption specific surface area, and conversely, when an attempt is made to keep the amount of dehydrogenation low, the specific surface area decreases, and the amount of 24M4DBP absorption also decreases, making it difficult to increase the electrical conductivity of the conductive material itself while also improving lifespan. However, since carbon black having a specific 24M4DBP absorption is used, it is preferable to adjust the production conditions of the carbon black and adjust the nitrogen adsorption specific surface area and 24M4DBP absorption within a specific range, thereby increasing the electrical conductivity to accommodate high output and achieving a positive electrode having an improved electrochemical lifespan, and thus a lithium rechargeable battery having a high output and long lifespan.

40 Physical property parameters of the conductive material in the present invention will be described below.

50 [0112]

<Nitrogen Adsorption Specific Surface Area (N₂SA)>

The nitrogen adsorption specific surface area (N₂SA) is defined in accordance with JIS K6217 (unit: m²/g).

The lower limit of the nitrogen adsorption specific surface area (N₂SA) of the carbon black used in the present invention is normally 80 m²/g or more, preferably 100 m²/g or more, and more preferably 150 m²/g or more. The upper limit is normally 300 m²/g or less, preferably 290 m²/g or less, and more preferably 280 m²/g or less.

10 In order to ensure a conductive path between active materials in the positive electrode of a lithium rechargeable battery and to obtain high performance at high output, it is preferable that the specific surface area of the conductive material is large. On the other hand, when the specific surface area is too large, problems may occur in molding when preparing the positive electrode, and irreversible reactions due to electrochemical side reactions easily occur, which may result in a reduced lifespan.

Therefore, it is preferable that the nitrogen adsorption specific surface area (N₂SA) of carbon black as a conductive material is within the above range.

Note that the average particle diameter in the present invention is an average diameter observed by a scanning electron microscope (SEM).

[0113]

20 Furthermore, the average particle diameter of the carbon black of the present invention normally has a lower limit of 10 nm or more, preferably 12 nm or more, and particularly preferably 15 nm or more, and an upper limit of normally 35 nm or less, preferably 33 nm or less, and particularly preferably 31 nm or less. If the average particle diameter is too small, the solids concentration will be low when dispersed in the positive electrode mixture, and a large amount of solvent will be required when preparing the electrode mixture. Conversely, if it is too large, adhesion to the positive electrode active material may decrease.

[0114]

<24M4DBP Absorption Amount and DBP Absorption Amount>

The DBP absorption amount is an amount defined in accordance with JIS K6217 (unit: cm³/100 g).

30 The 24M4DBP absorption amount is a parameter separate from the DBP absorption amount, but like the DBP absorption amount, is a DBP absorption amount for a compressed sample in accordance with JIS K6217 (the unit is also cm³/100 g).

The carbon black in the present invention preferably has a 24M4DBP absorption amount of normally 100 cm³/100g or more, preferably 105 cm³/100g or more, and more preferably 110 cm³/100g or more.

[0115]

40 When the 24M4DBP absorption amount is less than the above lower limit, the structure is easily damaged by stress during preparation of the positive electrode or by stress during cycling or storage, and therefore sufficient conductive paths may not be formed, resulting in reduced capacity and output, or the formed conductive paths may be damaged, resulting in reduced lifespan. The upper limit of the 24M4DBP absorption amount is not particularly limited, but from the viewpoint of ease of handling during preparation of the positive electrode, is usually 200 cm³/100 g or less.

[0116]

50 Generally, carbon black forms secondary particles consisting of chains in which primary particles are linked together like a grape vine, which is called a unique structure (aggregate structure). However, from the viewpoint of making it easier to ensure a conductive path, it is preferable that the carbon black has a developed structure. Furthermore, the electrical conductivity may also be improved by reducing the primary particle diameter of the carbon black. Moreover, the electrical conductivity is also improved by reducing the amount of

functional groups (oxygen compounds) on the surface of the primary particles of carbon black.

[0117]

Since DBP (dibutyl phthalate) is absorbed into the void portions of the grape vine-like chain of the carbon black structure, the 24M4DBP absorption amount and the DBP absorption amount are important indicators showing the degree of development of the structure of the carbon black.

10 Unlike a normal DBP absorption amount, which is measured by allowing carbon black in its original state to absorb DBP, 24M4DBP absorption amount is measured by applying stress to carbon black to break easily breakable parts and then allowing DBP to be absorbed. When carbon black is used in a positive electrode, the carbon black is normally subjected to various stresses during the process of mixing with an active material and during molding of the positive electrode, and therefore the 24M4DBP absorption amount is considered to be more important than the DBP absorption amount in terms of indicating the structure of the carbon black.

[0118]

20 Furthermore, since the 24M4DBP absorption amount of the carbon black correlates to the amount of effective structure that forms the conductive path in the positive electrode, there is a correlation with battery improvement, and furthermore, because it is thought to represent the amount of structure present that is not easily destroyed when expansion and contraction of the active material or the positive electrode occurs due to the cycle characteristics, storage characteristics, or the like of the lithium rechargeable battery, there is also a correlation with lifespan. In other words, it is believed that unless the 24M4DBP absorbed amount is relatively large, it is difficult to bring out these electrochemical properties.

For this reason, in the present invention, the 24M4DBP absorption amount of carbon black is set to be equal to or greater than the above-mentioned predetermined value.

[0119]

<(1,500°C × 30 minutes) Dehydrogenation Amount>

30 (1,500°C × 30 min) the amount of dehydrogenation is the amount of hydrogen in the gas generated while carbon black is heated in a vacuum at 1,500°C for 30 minutes, and is specifically measured as described below.

The dehydrogenation amount of carbon black, which is the conductive material in the present invention (hereinafter, also referred to simply as "carbon black") is normally 1.8 mg/g or less, preferably 1.7 mg/g or less, and more preferably 1.6 mg/g or less.

[0120]

40 The amount of dehydrogenation is closely related to the heat history that the carbon black is subjected to, and when the heat treatment is insufficient, a large amount of hydrogen remains, which is thought to be closely related to the electrical conductivity. It is believed that when the amount of dehydrogenation is large, the carbonization of the surface of the carbon black is not advanced, so the electrical conductivity in the electrode cannot be improved, and therefore no output can be obtained. In addition, when used in batteries, it is thought to affect electrochemical stability and thus lifespan. For these reasons, it is normally considered preferable for carbon black to have a smaller amount of dehydrogenation. However, when the amount is too small, this leads to an increase in costs during industrial production, so it is normally 0.1 mg/g or more, and more preferably 0.3 mg/g or more.

[0121]

(Measurement Method)

50 Approximately 0.5 g of carbon black is weighed out and placed in an alumina tube, this is depressurized to 0.01 Torr (1.3 Pa), after which the depressurization system is closed and held in an electric furnace at 1,500°C for 30 minutes to decompose and volatilize oxygen compounds and hydrogen compounds present in the carbon black. The volatile components

are collected in a gas collection tube of a fixed volume via a constant volume suction pump. The amount of gas is determined from the pressure and temperature, and the composition is analyzed by gas chromatography to determine the amount of hydrogen (H₂) generated (mg), and a value converted into the amount of hydrogen per gram of carbon black (unit: mg/g) is calculated.

[0122]

<Crystallite Size Lc>

10 In the carbon black used in the present invention, the lower limit of the crystallite size Lc is normally 10 Å or more, more preferably 13 Å or more, and the upper limit is normally 40 Å or less, preferably 25 Å or less, and more preferably 17 Å or less. By setting the crystallite size Lc of carbon black within this specific range, the conductivity of the positive electrode may be maximized. When this value is too large or too low, sufficient conductivity may not be obtained.

[0123]

20 Note that the crystallite size Lc according to the present invention is measured using an X-ray diffraction device (RINT-1500 manufactured by Rigaku Corporation). The measurement conditions using Cu in the tube are a tube voltage of 40 KV, and a tube current of 250 mA. The carbon black sample is filled into a sample plate attached to the device, the measurement angle (2θ) is 10° to 60°, the measurement speed is 0.5°/min, and the peak position and half width are calculated by the device software. In addition, X-ray standard silicon is used to calibrate the measurement angle. Using the results thus obtained, the crystallite size Lc is determined according to Scherrer's equation: $(Lc \text{ (Å)} = K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta))$, (where K is a form factor constant of 0.9, λ is the wavelength of characteristic X-rays CuKα 1.5418 (Å), β is the half-width (radian), and θ is the peak position (degrees))).

[0124]

30 In the present invention, carbon black having a Dmod/24M4DBP in the range of 0.6 to 0.9 is further preferred. As described above, carbon black is composed of secondary particles (aggregates) in which a plurality of primary particles are connected together, and the 24M4DBP absorption amount is used as an index of the degree of development of the aggregate structure (structure). The Stokes diameter is also known as another index for measuring the properties of carbon black. For the Stokes diameter, generally, a diameter found by a centrifugal sedimentation method (DCP) assuming that carbon black aggregates are pseudo-spherical according to Stokes' law (mode diameter; Dmod) is used, and the half-value width (D1/2) of Dmod is used as a distribution index of Dmod.

[0125]

40 Conventionally, these indices, their ratio (D1/2/Dmod), and other physical property values have been used as physical property indices of carbon black to improve the physical properties, processability, and the like of carbon black itself, rubber, and resin compositions. However, conventionally, these values were merely evaluated individually, and the properties of carbon black were not fully understood. For example, a degree of development of the structure cannot be uniquely determined only by the Stokes mode diameter (Dmod) of carbon black, and therefore there are problems such as that there is a difference in electrical conductivity even for carbon blacks having the same Dmod, and that sufficient improvements have not been made, particularly for carbon blacks added to conductive resin compositions.

[0126]

50 Therefore, as a result of intensive research, the present inventors have found that a conductive resin composition having an extremely excellent balance between conductivity and fluidity can be realized by using, as a filler in a conductive resin composition, carbon black in which Dmod is in a specific numerical range relative to the 24M4DBP absorption

amount, which indicates the degree of development of the structure, that is, carbon black in which the Dmod/24M4DBP value is in a specific range.

[0127]

10 The value represented by Dmod/24M4DBP indicates the size of the aggregate diameter relative to the degree of development of the carbon black structure. The lower this value, that is, the higher the degree of structure development for the same size aggregate diameter, the more densely packed the primary particles of carbon black. If this value is too low, a decrease in the electrical conductivity of the resin composition may result due to a decrease in the fluidity of the resin composition from a decrease in compatibility with the resin, or a decrease in the dispersibility of the carbon black in the resin composition. Conversely, if the value is too high, the conductivity of the carbon black itself decreases, and an increase in the amount of carbon black added to the conductive resin composition in order to impart the desired conductivity may result in a decrease in the mechanical properties or the like of the resin composition. Therefore, in the carbon black of the present invention, Dmod/24M4DBP is preferably 0.6 or more and 0.9 or less.

[0128]

20 Furthermore, in the carbon black of the present invention, it is preferable that the aggregate diameter distribution is narrow relative to the degree of structure development. Specifically, it is preferable that the ratio of the Stokes mode half-width (D1/2) to the 24M4DBP absorption amount (D1/2/24M4DBP) is small. When this value is too high, the conductivity of the carbon black itself decreases, and an increase in the amount of carbon black added to the conductive resin composition in order to impart the desired conductivity may result in a decrease in the mechanical properties or the like of the resin composition. Therefore, in the carbon black of the present invention, Dmo1/2/24M4DBP is preferably 0.9 or less. Furthermore, the lower limit is not particularly limited, but it is preferably 0.45 or more for reasons of production economy and the like.

[0129]

30 Furthermore, in the present invention, the CTAB adsorption specific surface area of the carbon black is normally 120 to 220 m²/g, and particularly preferably 150 to 200 m²/g. By setting within this specific range, it is possible to further increase both the electrical conductivity and the fluidity of the resin composition. If the CTAB specific surface area is too small, the electrical conductivity may decrease, whereas if it is too large, the dispersibility in the resin composition may decrease.

In addition to the above, in the present invention, it is preferable that the density of oxygen-containing functional groups defined by the following formula is 3 μmol/m² or less.

[0130]

Oxygen-containing functional group density (μmol/m²)

= [CO generation amount (μmol/g) + CO₂ generation amount (μmol/g)] / nitrogen adsorption specific surface area (m²/g)

40 Here, this value will be explained. Carbon black has a certain degree of surface functional groups, and when heated, carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO₂) are generated. For example, when a carbonyl group (ketone, quinone, or the like) is present, then mainly CO is generated by decomposition, and when a carboxyl group and a derivative thereof (ester, lactone, or the like) are present, then CO₂ is similarly generated. In other words, the amount of functional groups present on the surface of the carbon black may be estimated by determining the amount of gas generated. On the other hand, it is conventionally known that in order to improve the electrical conductivity of carbon black, it is desirable for the amount of these functional groups to be small. However, for these functional groups, values based on the amount of gas generated per weight of carbon black have conventionally been used. In other words, it was conventionally believed that the amount of functional groups

50

relative to the weight of carbon black affects electrical conductivity.

[0131]

In regards to this, the present inventors have found, as a result of further intensive research, that, from a concept separate from dispersibility, in terms of electrical conductivity as well, it is not the amount of these functional groups per weight of carbon black, but rather the number of functional groups per unit surface area that is effective in determining the electrical conductivity of a resin composition, and ultimately in achieving both electrical conductivity and fluidity.

10 Although the details of the reason for this are not clear, it is believed that when electric current flows within the resin composition, functional groups localized on the surface of the carbon black inhibit electron transfer between secondary particles of the carbon black, so that the number per unit surface area (density) rather than the absolute amount per weight has an effect on electrical conductivity.

[0132]

20 That is, since the density of oxygen-containing functional groups indicates the number of functional groups per unit surface area of carbon black, it is preferable that this value is low. If this value is high, the electrical conductivity of the resin composition containing carbon black decreases for this reason. Note that the lower this value, the better from the viewpoint of electrical conductivity, but, if the value is too low, as described above, there is a risk that dispersibility will decrease and electrical conductivity and fluidity will instead worsen, and, as in the case of the amount of dehydrogenation, it is also disadvantageous for reasons of industrial economy and the like. Therefore, the density of oxygen-containing functional groups is preferably $0.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ or more.

[0133]

<Production Method>

An oil furnace carbon black may be produced by any method, and examples include Ketjen black by an oil furnace method, an acetylene method, or an activation method. Among these, the oil furnace method is preferred since it allows production at low cost and with a high yield.

30 A specific method for synthesizing carbon black having the above-mentioned specific physical properties is as taught in Patent Document: JP 2006-52237 A.

[0134]

A device for producing carbon black by the oil furnace method is provided with a first reaction zone in which fuel is combusted to generate a high-temperature combustion gas flow, a second reaction zone arranged following from the first reaction zone in which a carbon black raw material hydrocarbon (hereinafter sometimes referred to as "oil") is introduced to cause a carbon black generating reaction, and a third reaction zone arranged following from the second reaction zone that has cooling means for terminating the carbon black generating reaction.

40 [0135]

To produce carbon black using this carbon black production device, a high-temperature combustion gas flow is generated in the first reaction zone, a carbon black raw material hydrocarbon (oil) is sprayed into the second reaction zone, and carbon black is produced in the second reaction zone. A gas stream containing this carbon black is introduced into the third reaction zone and is rapidly cooled in the third reaction zone by being sprayed with water from a spray nozzle. The gas stream containing the carbon black in the third reaction zone is then introduced via a flue to collection means such as a cyclone or bag filter, where the carbon black is collected.

[0136]

50 Oil furnace carbon black may be produced by controlling the design of such production

equipment and production conditions, and physical properties may be controlled relatively easily, and is more advantageous than other conductive materials in terms of physical property design when used in the positive electrode of a lithium rechargeable battery.

For example, by adjusting the position of the carbon black raw material introduction nozzle in the second reaction zone and the position of the cooling water supply nozzle in the third reaction zone to set the residence time of the carbon black in the furnace within a specific range, it is possible to set the 24M4DBP absorption amount and specific surface area of the carbon black to a value within a specified range, to set the crystallite size L_c at a specific small value without being excessively large, and to achieve a state in which dehydrogenation of the carbon black particle surfaces has progressed, as described above. More specifically, the temperature in the furnace is normally 1,500°C to 2,000°C, preferably 1,600°C to 1,800°C, and the residence time of the carbon black in the furnace, that is, the time required to move from the raw material introduction point to the reaction stop position (the time required to move the distance between the carbon black raw material introduction position and the reaction stop position distance), is normally 40 milliseconds to 500 milliseconds, preferably 50 milliseconds to 200 milliseconds. Furthermore, when the temperature inside the furnace is low, such as below 1,500°C, the residence time inside the furnace may be set to more than 500 milliseconds and not more than 5 seconds, preferably 1 to 3 seconds.

[0137]

Oil furnace carbon black has a particularly small amount of dehydrogenation, and therefore, in order to produce such, a method of raising the temperature of the high-temperature combustion gas flow in the furnace to a high temperature of 1,700°C or higher, or introducing oxygen into the furnace downstream of the carbon black raw material supply nozzle to combust hydrogen and the like on the surface of the carbon black, and use the reaction heat to extend the residence time at high temperatures is preferable. Such a method is preferable because it effectively enables crystallization near the surface of the carbon black and dehydrogenation inside the carbon black.

[0138]

[Method of Making Positive Electrode]

The positive electrode active material layer is usually made by dry-mixing a positive electrode material used in the present invention, a conductive material used in the present invention, a binder, a thickener, and the like into a sheet form, which is then pressed onto the positive electrode current collecting foil, or these materials are dissolved or dispersed in a liquid medium to form a slurry, which is then coated on the positive electrode current collecting foil and dried.

[0139]

<Mixing Ratio of Positive Electrode Active Material and Conductive Material>

The mixing ratio of the positive electrode active material and the conductive material in the present invention (that is, mass of conductive material/mass of positive electrode active material) is normally 0.1% or more, preferably 0.5% or more, more preferably 1% or more, and particularly preferably 1.5% or more, and is normally 15% or less, preferably 13% or less, and more preferably 10% or less. This range is preferable because it is possible to maintain the charge/discharge capacity while ensuring a sufficient conductive path.

[0140]

There are no particular limitations on the type of solvent, and either an aqueous solvent or an organic solvent may be used as long as the solvent is capable of dissolving or dispersing the lithium transition metal compound powder, which is the positive electrode material, the binder, and the conductive material and thickener used as needed. Examples of aqueous solvents include water and alcohol, and examples of organic solvents include N-methylpyrrolidone (NMP), dimethylformamide, dimethylacetamide, methyl ethyl ketone,

cyclohexanone, methyl acetate, methyl acrylate, diethyltriamine, N,N-dimethylaminopropylamine, ethylene oxide, tetrahydrofuran (THF), toluene, acetone, dimethyl ether, dimethylacetamide, hexamethylphosphatamide, dimethylsulfoxide, benzene, xylene, quinoline, pyridine, methylnaphthalene, hexane, and the like. In particular, when an aqueous solvent is used, a dispersant is added together with a thickener, and an electrode mixture is formed using a latex such as SBR. Note that these solvents may be used alone or in any combination of two or more in any ratio.

[0141]

<Binder>

10 In the present invention, the binder used in the production of the positive electrode active material layer is not particularly limited as long as it is commonly used, examples including resin polymers such as polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, polymethyl methacrylate, aromatic polyamide, cellulose, and nitrocellulose, rubber polymers such as SBR (styrene-butadiene rubber), NBR (acrylonitrile-butadiene rubber), fluororubber, isoprene rubber, butadiene rubber, and ethylene-propylene rubber, styrene-butadiene-styrene block copolymers and hydrogenated products thereof, thermoplastic elastomer polymers such as EPDM (ethylene-propylene-diene ternary copolymer), styrene-ethylene-butadiene-ethylene copolymers, styrene-isoprene styrene block copolymer, and hydrogenated products thereof, soft resinous polymers such as syndiotactic-1,2-
20 polybutadiene, polyvinyl acetate, ethylene-vinyl acetate copolymers, and propylene- α -olefin copolymers, fluorine-based polymers such as polyvinylidene fluoride (PVdF), polytetrafluoroethylene, fluorinated polyvinylidene fluoride, and polytetrafluoroethylene-ethylene copolymers, polyacrylonitrile, and polymer compositions having ionic conductivity for alkali metal ions (particularly lithium ions).

[0142]

Among these, from the viewpoint of oxidation resistance, fluorine-based polymers such as polypropylene, SBR (styrene-butadiene rubber), polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride (PVdF), polytetrafluoroethylene, fluorinated polyvinylidene fluoride, and polytetrafluoroethylene-ethylene copolymers are preferred, with polyacrylonitrile,
30 polyvinylidene fluoride (PVdF), and SBR (styrene-butadiene rubber) being particularly preferred.

Furthermore, from the viewpoint of adhesion to the current collecting foil, it is preferable that these polymers have functional groups that have affinity with the surface of the current collecting foil.

[0143]

Specific examples include polymers having, as functional groups, hydroxyl groups, carboxyl groups, carboxyl anhydride groups, epoxy groups, glycidyl groups, isocyanate groups, vinyl groups, allyl groups, amino groups, sulfo groups, sulfonyl groups, phosphonyl groups, and the like, and among these, from the viewpoint of adhesiveness, those having
40 carboxyl anhydride groups, epoxy groups, glycidyl groups, isocyanate groups, vinyl groups, allyl groups, sulfonyl groups, or phosphonyl groups are particularly preferred.

Note that these substances may be used alone or in any combination of two or more in any ratio.

[0144]

The ratio of the binder in the positive electrode active material layer is normally 0.1 mass% or more, preferably 1 mass% or more, and more preferably 3 mass% or more, and is normally 80 mass% or less, preferably 60 mass% or less, more preferably 40 mass% or less, and most preferably 10 mass% or less. If the ratio of the binder is too low, the positive electrode active material cannot be sufficiently held, resulting in a lack of mechanical
50 strength of the positive electrode, which may deteriorate battery performance such as cycle characteristics. On the other hand, if the proportion is too high, it may lead to a decrease in

the battery capacity and conductivity.

[0145]

<Current Collecting Foil>

As described above, the current collecting foil of the present invention is characterized in that $\Delta L/L$ is 5% or less.

Note that measurement of recessed portions will be described in detail below.

First, a cross section is made in which the mixture and current collecting foil are simultaneously cut perpendicular to the electrode surface. An argon ion beam may be used to make the cross section.

10 The cross section is observed in a visual field of a magnification of, for example, 2,000x to observe the interface between the mixture and the current collecting foil. When the maximum depth of the recess is less than 2 μm , it is preferable to observe the interface at a magnification of 10,000 times. In the magnified cross section, a line segment formed by the portions of the surface of the current collecting foil that do not form recesses is approximated to a straight line. The length of the obtained approximate straight line is defined as L. When the total length of portions in which the depth of the recess from the approximate straight line is 0.8 μm is ΔL , the ratio of recesses per unit length may be calculated as $\Delta L/L$.

[0146]

20 When observing in a visual field of a magnification of 2,000 times, the length L may be set to 50 μm or 100 μm . When observing in a visual field at a magnification of 10,000 times, the length L may be set to 10 μm . It is also preferable to carry out the same operation at five different points in the visual field and use the average value of the five values to judge whether the above-mentioned characteristics are present.

As another method, the mixture from the electrode surface is removed from the current collecting foil surface using ultrasonic cleaning by a solvent or the like. The cross-sectional shape of the surface of the obtained current collecting foil may be observed using a surface roughness tester.

30 [0147]

A line segment formed by the portions of the surface of the current collecting foil that do not form recesses is approximated to a straight line.

The obtained approximate straight line is defined as L. When the total length of portions in which the depth of the recess from the approximate straight line is 0.8 μm is ΔL , the ratio of recesses per unit length may be calculated as $\Delta L/L$. The length L may be set to 50 μm or 100 μm .

It is also preferable to carry out the same operation at five different points in the visual field and use the average value of the five values to judge whether the above-mentioned characteristics are present.

40 [0148]

As a material of the positive electrode current collecting foil, normally, a metal material such as aluminum, stainless steel, nickel plating, titanium, or tantalum, or a carbon material such as carbon cloth or carbon paper. Among these, a metal material is preferred, and aluminum is particularly preferred. In addition, examples of the shape include a metal foil, metal cylinder, metal coil, metal plate, metal thin film, expanded metal, punched metal, and foamed metal when using a metal material, and carbon plate, carbon thin film, and carbon cylinder when using a carbon material. Among these, metal thin films are preferred because they are currently used in industrialized products. Note that a thin film may be formed in an appropriate mesh shape.

50 [0149]

When a thin film is used as the positive electrode current collecting foil, it may have any thickness, but a suitable range is normally 1 μm or more, preferably 3 μm or more, more preferably 5 μm or more, and is normally 100 μm or less, preferably 1 mm or less, more preferably 50 μm or less. If the thickness is less than the above range, the strength required for a current collecting foil may be insufficient, whereas if the thickness is more than the above range, handling may be impaired.

[0150]

The contained ratio of the lithium transition metal compound powder of the present invention as the positive electrode material in the positive electrode active material layer is normally 10 mass% or more, preferably 30 mass% or more, and more preferably 50 mass% or more, and is normally 99.9 mass% or less, preferably 99 mass% or less. If the ratio of the lithium transition metal compound powder in the positive electrode active material layer is too high, the strength of the positive electrode tends to be insufficient, whereas if the proportion is too low, the capacity may be insufficient.

[0151]

Furthermore, the thickness of the positive electrode active material layer is usually about 10 to 200 μm .

The electrode density of the positive electrode after pressing has a lower limit of normally 2.0 g/cm^3 or more, preferably 2.4 g/cm^3 or more, and particularly preferably 2.6 g/cm^3 or more, and an upper limit of normally 4.2 g/cm^3 or less, preferably 4.0 g/cm^3 or less, and particularly preferably 3.8 g/cm^3 or less.

Note that the positive electrode active material layer obtained by coating and drying is preferably compressed by a roller press or the like in order to increase the packing density of the positive electrode active material.

Thus, the positive electrode for lithium rechargeable batteries of the present invention can be prepared.

[0152]

<Reasons the Present Invention Provides the Above-mentioned Effects>

Reasons why the present invention provides the above-mentioned effects are believed to be as follows.

That is, by controlling the shape between the mixture and the current collecting foil to have few recesses as specified in the claims of the present application, it is expected the electrode plate of the present invention achieves high safety by generating resistance at the interface between the mixture layer and the current collecting foil, limiting short circuit current in the event of an internal short circuit, and suppressing heat generation.

In particular, because the active material used in the present invention is a highly uniform fine particle material, the shape described above may be realized using a same electrode manufacturing method as is used conventionally, and the capacity and output are presumed to be favorable.

[0153]

<Electrode Plate Laminate>

Likewise, with a positive electrode for lithium rechargeable batteries—which is characterized by having laminated: a first positive electrode mixture layer containing a first positive electrode active material possessing the current collecting foil surface structure described above, and a second positive electrode mixture layer containing a second positive electrode active material whose particle diameter is larger than that of the first positive electrode active material—suitable performance can be obtained while safety is maintained, and is therefore preferable.

Moreover, the positive electrode active material stated above may be used here for the first positive electrode mixture layer. Furthermore, the following lithium transition metal

compound is preferable for the second positive electrode active material.

[0154]

[Lithium Transition Metal Compound Powder (Second Positive Electrode Active Material)]

The second positive electrode active material of the present invention has a lithium transition metal compound having a lithium ion insertion/removal capability as a primary component, and for the primary component source, a compound (referred to as “additive 1” below) containing at least one type of element selected from B and Bi (referred to as “additive element 1” below), and a compound (referred to as “additive 2” below) containing at least one type of element selected from Mo, W, Nb, Ta, and Re (referred to as “additive element 2” below) are, as one type each or more thereof, added in combination, after which a fired powder is formed, and on a mercury intrusion curve via mercury intrusion porosimetry on the powder, a mercury intrusion amount during an elevated pressure from 3.86 kPa to 413 MPa is preferably less than 0.4 cm³/g.

[0155]

Alternatively, a lithium transition metal compound having a lithium ion insertion/removal capability is used as a primary component, and for the primary component source, a compound (referred to as “additive 1” below) containing at least one type of element selected from B and Bi (referred to as “additive element 1” below), and a compound (referred to as “additive 2” below) containing at least one type of element selected from Mo, W, Nb, Ta, and Re (referred to as “additive element 2” below) are, as one type each or more thereof, added in combination, after which a fired powder is formed, and on a pore distribution curve via mercury intrusion porosimetry on the powder possesses a main peak whose peak top is present at a pore radius of 1,600 nm or more and 4,000 nm or less, and a subpeak whose peak top is present at a pore radius of 80 nm or more and less than 1,600 nm.

[0156]

<Lithium Transition Metal Compound>

The second positive electrode active material (lithium transition metal compound) of the present invention is a compound having a structure capable of removing and inserting a Li ion, and examples thereof include sulfides, phosphate compounds, lithium transition metal complex oxides, and the like. Examples of sulfides include compounds with two-dimensional layered structures such as TiS₂ and MoS₂, and Chevrel compounds with strong three-dimensional framework structures expressed by the general formula Me_xMo₆S₈ (Me is any transition metal including Pb, Ag, and Cu). Examples of phosphate compounds include those that belong to an olivine structure, which are generally expressed as LiMePO₄ (Me being at least one transition metal), and specific examples include LiFePO₄, LiCoPO₄, LiNiPO₄, LiMnPO₄ and the like. Examples of lithium transition metal complex oxides include those having a spinel structure that allows for three-dimensional diffusion, and those having a layered structure that allows for two-dimensional diffusion of lithium ions. Those having a spinel structure are generally expressed as LiMe₂O₄ (Me is at least one transition metal), and specific examples include LiMn₂O₄, LiCoMnO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, CoLiVO₄, and the like. Those that have a layered structure are generally expressed as LiMeO₂ (Me is at least one transition metal), and the following may be given as specific examples: LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂, LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂, Li_{1.2}Cr_{0.4}Mn_{0.4}O₂, Li_{1.2}Cr_{0.4}Ti_{0.4}O₂, LiMnO₂, and the like.

[0157]

The second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is preferably constituted by the inclusion of a crystal structure attributable to a layer structure. Among these, compounds containing a crystal structure

attributable to a layered structure are particularly preferred.

In addition, the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention may be introduced by different elements. The different element are selected from one or more type of any of: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, N, F, P, S, Cl, Br, and I. These different elements may be incorporated into the crystal structure of the lithium nickel manganese cobalt complex oxide, or may not be incorporated into the crystal structure of the lithium nickel manganese cobalt complex oxide, and may be unevenly distributed as a single body or a compound on the particle surface or the crystal grain boundary.

[0158]

The present invention characteristically uses at least one type selected from B and Bi for the additive element 1. Among these additive elements 1, it is preferable that the additive element 1 be B, since B is industrially available as a raw material at low cost, and is a light element.

The type of compound (additive 1) containing the additive element 1 is not particularly limited so long as the effect of the present invention is expressed, however, normally, a boric acid or oxoacid salt, an oxide, hydroxide, or the like is used. Among these additive elements 1, boric acid and oxides are preferable from the standpoint of being industrially available as a raw material at low cost, and boric acid is particularly preferable.

[0159]

Example compounds of the additive₁ include: BO, B₂O₂, B₂O₃, B₄O₅, B₆O, B₇O, B₁₃O₂, LiBO₂, LiB₅O₈, Li₂B₄O₇, HBO₂, H₃BO₃, B(OH)₃, B(OH)₄, BiBO₃, Bi₂O₃, Bi₂O₅, Bi(OH)₃ and the like, wherein, from the standpoint of being industrially available as a raw material at a relatively low cost, B₂O₃, H₃BO₃, and Bi₂O₃ are given as preferable examples, and H₃BO₃ is given as a particularly preferable example. One type of these additives 1 may be used alone, or a blend of two or more types may be used.

[0160]

The present invention characteristically uses at least one type selected from Mo, W, Nb, Ta, and Re for the additive element 2. Among these additive elements 2, it is preferable that the additive element 2 be Mo or W, from the standpoint of a large effect, wherein W is most preferable.

The type of compound (additive 2) containing the additive element 2 is not particularly limited so long as the effect of the present invention is expressed, however, normally, an oxide is used.

[0161]

Example compounds of the additive 2 include: MoO, MoO₂, MoO₃, MoO_x, Mo₂O₃, Mo₂O₅, Li₂MoO₄, WO, WO₂, WO₃, WO_x, W₂O₃, W₂O₅, W₁₈O₄₉, W₂₀O₅₈, W₂₄O₇₀, W₂₅O₇₃, W₄₀O₁₁₈, Li₂WO₄, NbONBO₂, Nb₂O₃, Nb₂O₅, Nb₂O₅·nH₂O, LiNbO₃, Ta₂O, Ta₂O₅, LiTaO₃, ReO₂, ReO₃, Re₂O₃, Re₂O₇, and the like, wherein MoO₃, Li₂MoO₄, WO₃, and Li₂WO₄, are preferable due to being industrially available as a raw material at a relatively low cost or due to including lithium, and WO₃ is particularly preferable. One type of these additives 2 may be used alone, or a blend of two or more types may be used.

[0162]

As far as the range of the total added amount of additive 1 and additive 2, suitably, with respect to a total molar amount of the transition metal element configuring a primary component, the lower limit is normally 0.01 mol% or more, preferably 0.03 mol% or more, more preferably 0.04 mol% or more, and particularly preferably 0.05 mol% or more; and the upper limit is normally less than 2 mol%, preferably 1.9 mol% or less, more preferably 1.8

mol% or less, and particularly preferably 1.6 mol% or less. If the added amount is within the above range, the effect of the present invention can be readily obtained and is preferable.

The range of the added ratio between the additive 1 and the additive 2 is, as a molar ratio, normally 10:1 or more and 1:40 or less, preferably 5:1 or more and 1:20 or less, more preferably 2:1 or more and 1:20 or less, and particularly preferably 1:1 or more and 1:10 or less. The effect of the present invention may be difficult to obtain when this range is deviated from.

[0163]

10 The lithium transition metal compound powder of the present invention characteristically has at least one type of element selected from elements derived from the additives (added elements), that is, B and Bi (added element 1), and Mo, W, Nb, Ta, and Re (added element 2). Specifically, the total molar ratio of the added element 1 to the total of the metal elements apart from Li, the added element 1, and the added element 2 (that is, metal elements other than Li, the added element 1, and the added element 2) is normally 20x the atomic ratio of the overall particles or more. The lower limit of this ratio is preferably 30x or more, more preferably 40x or more, and particularly preferably 50x or more. The upper limit is usually not particularly limited, but is preferably 500x or less, more preferably 400x or less, particularly preferably 300x or less, and most preferably 200x or less. When this ratio is too small, the effect of improving the physical properties of the powder is small, whereas when this ratio is too large, such may lead to deterioration of the battery performance.

[0164]

20 In addition, the molar ratio of the added element 2 to the total of the metal elements apart from Li, the added element 1, and the added element 2 (that is, metal elements other than Li, the added element 1, and the added element 2) is normally 3x the atomic ratio of the overall particles or more. The lower limit of this ratio is preferably 4x or more, more preferably 5x or more, and particularly preferably 6x or more. The upper limit is usually not particularly limited, but is preferably 150x or less, more preferably 100x or less, particularly preferably 50x or less, and most preferably 30x or less. If this ratio is too small, the effect of improving the battery properties is small, whereas if this ratio is too large, such may lead to deterioration of the battery performance.

[0165]

30 The composition of the surface portion of the primary particle of the lithium transition metal compound powder is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using monochromatic AlK α as the X-ray source under the conditions of an analysis area of 0.8 mm in diameter and a take-off angle of 65°. The analyzable range (depth) varies depending on the composition of the primary particles, but is usually 0.1 nm or more and 50 nm or less, and in positive electrode active materials in particular, is usually 1 nm or more and 10 nm or less. Therefore, in the present invention, the surface portion of the primary particle of the lithium transition metal compound powder refers to the range that can be measured under these conditions.

[0166]

<Pore Characteristics by Mercury Intrusion Porosimetry>

The lithium transition metal compound powder for a lithium rechargeable battery positive electrode material of the present invention preferably satisfies specific conditions when measured by mercury intrusion porosimetry.

The mercury intrusion porosimetry used in the evaluation of the lithium transition metal compound powder of the present invention will be described below.

40 Mercury intrusion porosimetry is a technique in which mercury is forced into the pores of a sample such as porous particles while applying pressure, and information such as the specific surface area and pore size distribution can be obtained from the relationship

between the pressure and the amount of mercury intrusion.

[0167]

Specifically, first, a container containing a sample is evacuated to a vacuum, and then the container is filled with mercury. Mercury has a high surface tension and will not penetrate the pores on the surface of the sample if left as is. However, if pressure is applied to the mercury and the pressure is gradually increased, the mercury will gradually penetrate into the pores, starting with diametrically larger pores and moving to diametrically smaller pores. If, while continuously increasing the pressure, a change in the mercury liquid level (that is, an amount of mercury intruded into the pores) is detected, a mercury intrusion curve can be obtained, which represents the relationship between the pressure applied to the mercury and the mercury intrusion amount.

[0168]

Here, assuming that the shape of the pores is cylindrical, with the radius as r , the surface tension of the mercury as δ , and the contact angle as θ , the magnitude in the direction in which the mercury is pushed out of the pores is expressed as $-2\pi r\delta (\cos \theta)$ (this value is positive if $\theta > 90^\circ$). Furthermore, since the magnitude of the force in the direction in which mercury is pushed into the pores under a pressure P is represented by $\pi r^2 P$, the following formulas (1) and (2) can be derived from the balance of these forces.

[0169]

$$-2\pi r\delta (\cos \theta) = \pi r^2 P \quad \dots (1)$$

$$Pr = -2\delta (\cos \theta) \quad \dots (2)$$

In the case of mercury, the generally used values are a surface tension δ of approximately 480 dyn/cm and a contact angle θ of approximately 140° . When these values are used, the radius of a pore into which mercury intrudes under the pressure P is expressed by the following formula (3).

[0170]

[Math. 4]

$$r \text{ (nm)} = \frac{7.5 \times 10^8}{P \text{ (Pa)}} \quad \dots (3)$$

[0171]

In other words, since there is a correlation between the pressure P applied to the mercury and the radius r of the pores into which the mercury is forced, a pore distribution curve that represents the relationship between the radius size of the pores of the sample and the volume thereof can be obtained based on the obtained mercury intrusion curve. For example, when the pressure P is changed from 0.1 MPa to 100 MPa, pores in the range of approximately 7,500 nm to approximately 7.5 nm can be measured.

[0172]

Note that the approximate measurement limits of pore radius by mercury intrusion porosimetry are approximately 2 nm or more at the lower limit and approximately 200 μm or less at the upper limit, and it can be said that this method is more suitable for analyzing pore distribution in a relatively large pore radius range than the nitrogen adsorption method described below.

Measurement by mercury intrusion porosimetry may be carried out using an apparatus such as a mercury porosimeter. Specific examples of a mercury porosimeter include: AutoPore, manufactured by Micromeritics, PoreMaster, manufactured by Quantachrome, and the like.

[0173]

The second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder)

of the present invention preferably has a mercury intrusion amount of less than $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ on a mercury pressure curve via mercury intrusion porosimetry during an increase in pressure from 3.86 kPa to 413 MPa. As for the mercury intrusion amount, the lower limit is normally $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ or more, more preferably $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ or more, and most preferably $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ or more, and the upper limit is normally less than $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferably $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ or less, more preferably $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ or less, and even more preferably $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ or less, and most preferably $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ or less. If the upper limit of this range is exceeded, the voids become overly large, and when the lithium transition metal compound powder of the present invention is used as the positive electrode material, a packing ratio of the positive electrode active material to the positive electrode plate is low, leading to a restricted battery capacity. On the other hand, if the lower limit of this range is exceeded, the voids between particles become overly small, and when a battery is produced using the lithium transition metal compound powder of the present invention as the positive electrode material, lithium diffusion between the particles is inhibited, and load characteristics are reduced.

[0174]

For the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention, when the pore distribution curve is measured by the mercury intrusion porosimetry described above, normally, the specific main peaks described below are expressed.

Note that, in the present specification, "pore distribution curve" is a curve obtained by plotting the radius of a pore on the horizontal axis and the total pore volume per unit weight (usually 1 g) of pores having a radius equal to or more than that radius, differentiated by the logarithm of the pore radius, on the vertical axis, and is normally represented as a graph connecting the plotted points. In particular, the pore distribution curve obtained by measuring the lithium transition metal compound powder of the present invention by mercury intrusion porosimetry is hereinafter referred to as the "pore distribution curve according to the present invention" as appropriate.

[0175]

In addition, in the present specification, the term "main peak" refers to the largest peak among the peaks in the pore distribution curve, and the term "subpeak" refers to a peak other than the main peak in the pore distribution curve.

Moreover, in the present specification, the term "peak top" refers to the point on the vertical axis that has the largest value in each peak of the pore distribution curve.

[0176]

<Main Peak>

In the main peak of the pore distribution curve according to the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention, the peak top has a pore radius, normally, of 1,600 nm or more, more preferably 1,700 nm or more, and most preferably 1,800 nm or more; and normally 4,000 nm or less, preferably 3,600 nm or less, more preferably 3,400 nm or less, even more preferably 3,200 nm or less, and most preferably 3,000 nm or less. When the upper limit of this range is exceeded, and when a battery is created using the lithium transition metal compound powder of the present invention as the positive electrode material, lithium diffusion within the positive electrode material is inhibited, or the conduction path is insufficient and may potentially reduce load characteristics. Meanwhile, when the lower limit of this range is exceeded, and when a positive electrode is produced using the lithium transition metal compound powder of the present invention, the required amount of conductive agent or binder increases, and the ratio of filling of active material to positive electrode (positive electrode current collector) may be restricted. Furthermore, as the particles become finer, the mechanical properties of the coating film when made into a paint become harder or more brittle, which may make the

coating film more susceptible to peeling during the winding step in assembling the battery.
[0177]

10 In addition, the pore capacity of a peak having a peak top whose pore radius is 1,600 nm or more and 3,000 nm or less, which is contained in the pore distribution curve according to the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is suitably: normally 0.10 cm³/g or more, preferably 0.15 cm³/g or more, more preferably 0.18 cm³/g or more, and most preferably 0.20 cm³/g or more; and normally less than 0.4 cm³/g, preferably 0.39 cm³/g or less, more preferably 0.35 cm³/g or less, even more preferably 0.32 cm³/g or less, and most preferably 0.30 cm³/g or less. If the upper limit of this range is exceeded, the voids become overly large, and when the lithium transition metal compound powder of the present invention is used as the positive electrode material, a packing ratio of the positive electrode active material to the positive electrode plate may be low, leading to a restricted battery capacity. On the other hand, if the lower limit of this range is exceeded, the voids between particles become overly small, and when a battery is produced using the lithium transition metal compound powder of the present invention as the positive electrode material, lithium diffusion between secondary particles is inhibited, and load characteristics may be reduced.

[0178]

<Subpeaks>

20 The pore distribution curve according to the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention may have, in addition to the main peak described above, a plurality of subpeaks, and in particular, it is preferable for the subpeak to have a peak top present within a pore radius range of 80 nm or more and less than 1,600 nm. The peak top of a subpeak has a pore radius, normally, of 80 nm or more, more preferably 100 nm or more, and most preferably 120 nm or more; and normally less than 1,600 nm, preferably 1,400 nm or less, more preferably 1,200 nm or less, even more preferably 1,000 nm or less, and most preferably 800 nm or less. Within this range, the electrolyte solution penetrates to the inside of the particles, improving the rate characteristics. When the pore radius exceeds this range, the volume also increases, which may result in a decreased tapped density.

30

[0179]

The pore capacity of a subpeak having a peak top whose pore radius is 80 nm or more and less than 1,600 nm, which is contained in the pore distribution curve according to the present invention, is suitably: normally 0.001 cm³/g or more, preferably 0.003 cm³/g or more, more preferably 0.005 cm³/g or more, most preferably 0.007 cm³/g or more, 0.20 cm³/g or less, preferably 0.18 cm³/g or less, more preferably 0.16 cm³/g or less, and most preferably 0.15 cm³/g or less. When the upper limit of this range is exceeded, the voids between the secondary particles become overly large, and when the lithium transition metal compound powder of the present invention is used as the positive electrode material, a packing ratio of the positive electrode active material to the positive electrode plate may be low, leading to a restricted battery capacity. On the other hand, when the lower limit of this range is exceeded, the voids in the secondary particles become overly small, and when a battery is produced using the lithium transition metal compound powder of the present invention as the positive electrode material, the amount that an electrolyte solution penetrates into the secondary particles is low, and load characteristics may be reduced.

40

[0180]

Note that, in the present invention, the lithium transition metal compound powder for a lithium rechargeable battery positive electrode material is given as preferable example, wherein the pore distribution curve via mercury intrusion porosimetry has at least one main peak whose peak top is present at a pore radius of 1,600 nm or more and 4,000 nm or less,

50

and a subpeak whose peak top is present at a pore radius of 80 nm or more and less than 1,600 nm.

[0181]

<Bulk Density>

10 The bulk density of the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is normally 2.1 g/cc or more, preferably 2.2 g/cc or more, more preferably 2.3 g/cc or more, and most preferably 2.4 g/cc or more; and normally 3.0 g/cc or less, preferably 2.9 g/cc or less, more preferably 2.8 g/cc or less, and most preferably 2.7 g/cc or less. A bulk density exceeding this upper limit is preferable for improving powder packing properties and electrode density, but may result in an excessively low specific surface area, which may result in reduced battery performance. When the bulk density falls below this lower limit, there is a possibility of the powder packing properties and electrode preparation being adversely affected.

Note that, in the present invention, the bulk density is determined as the powder packing density (tap density) g/cc when 5 to 10 g of the lithium transition metal compound powder is placed in a 10 mL glass measuring cylinder and tapped 200x with a stroke of about 20 mm.

[0182]

<Median Diameter and 90% Cumulative Diameter (D_{90})>

20 The median diameter of the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is normally 6 μm or more, preferably 7 μm or more, more preferably 8 μm or more, and most preferably 9 μm or more; and normally 20 μm or less, preferably 19 μm or less, more preferably 18 μm or less, even more preferably 17 μm or less, and most preferably 15 μm or less. When the median diameter falls below this lower limit, there is a possibility of an issue arising in coating properties when forming a positive electrode active material layer, and when the upper limit is exceeded, there is a possibility of the battery properties being reduced.

[0183]

30 In addition, a 90% cumulative diameter (D_{90}) of the secondary particles of the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is normally 30 μm or less, preferably 25 μm or less, more preferably 22 μm or less, and most preferably 20 μm or less; and normally 10 μm or more, preferably 11 μm or more, more preferably 12 μm or more, and most preferably 13 μm or more. If the 90% cumulative diameter (D_{90}) exceeds the upper limit, a reduction in battery performance may be brought about, whereas if the lower limit is exceeded, an issue may arise in the coating properties when forming the positive electrode active material layer.

[0184]

40 Note that, in the present invention, the median diameter, as the average particle diameter, and the 90% cumulative diameter (D_{90}) are measured by a well-known laser diffraction/scattering particle size distribution measuring device, with a set refractive index of 1.60, and a particle diameter standard as a volume standard. In the present invention, for the dispersion medium used during measurement, measurement was performed after 5 minutes of ultrasonic dispersion (output 30 W, frequency 22.5 kHz) using a 0.1 wt% sodium hexametaphosphate aqueous solution.

[0185]

<Average Primary Particle Diameter>

50 The average diameter (average primary particle diameter) of the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is not particularly limited, however, the lower limit is preferably 0.1 μm or more, more preferably 0.2 μm or more, and most preferably 0.3 μm or more; and the upper limit is preferably 3 μm or less, more preferably 2 μm or less, even more preferably 1.5 μm or less,

and most preferably 1.2 μm or less. If the average primary particle diameter exceeds the upper limit, powder packing properties may be adversely affected and the specific surface area may be reduced, which may increase the possibility of a decrease in battery performance such as rate characteristics and output characteristics. If the lower limit is exceeded, crystals do not fully develop, which may result in issues such as poor reversibility of charging and discharging.

Note that the average primary particle diameter in the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is an average diameter observed using a scanning electron microscope (SEM), which may be determined as an average value of a particle diameter of approximately 10 to 30 primary particles using a 30,000x SEM image.

[0186]

<BET Specific Surface Area>

Also, the BET specific surface area of the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is normally $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ or more, preferably $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ or more, more preferably $0.45 \text{ m}^2/\text{g}$ or more, and most preferably $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ or more; and normally $3 \text{ m}^2/\text{g}$ or less, preferably $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ or less, more preferably $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ or less, and most preferably $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ or less. If the BET specific surface area is smaller than this range, the battery performance readily decreases, and if larger, the bulk density is difficult to increase and issues may more readily form in the coating properties when forming the positive electrode active material.

[0187]

Note that the BET specific surface area may be measured by a well-known BET-type powder specific surface area measuring device. An AMS8000-type fully automatic powder specific surface area measuring device, manufactured by Okura Riken, was used in the present invention, nitrogen was used as the adsorption gas, helium was used as the carrier gas, and measurement by the single-point BET method was performed by a continuous flow method. Specifically, a powder sample was heated and degassed with a mixed gas at 150°C , then cooled to liquid nitrogen temperature to adsorb the mixed gas, and then heated to room temperature with water to desorb the adsorbed nitrogen gas. The desorbed amount of nitrogen gas was detected by a thermal conductivity detector, and the specific surface area of the sample was calculated from this.

[0188]

<Volume Resistivity>

For the value of volume resistivity, when the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is compressed at a pressure of 40 MPa, the lower limit is preferably $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ or more, more preferably $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ or more, even more preferably $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ or more, and most preferably $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ or more. The upper limit is preferably $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ or less, more preferably $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ or less, even more preferably $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ or less, and most preferably $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ or less. If the volume resistivity exceeds this upper limit, the load characteristics, when made into a battery, may be reduced. On the other hand, if the volume resistivity falls below this lower limit, safety, when made into a battery, may be reduced.

[0189]

Note that, in the present invention, the volume resistivity of the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) is a volume resistivity measured in a state where the lithium transition metal compound powder is compressed at a pressure of 40 MPa, with a four-probe ring electrode, an electrode interval of 5.0 mm, an electrode radius of 1.0 mm, a sample radius of 12.5 mm, and an applied voltage limiter at 90 V. The volume resistivity may be measured, for example, using a powder resistivity measuring

device (for example, Loresta GP Powder Resistivity Measuring System manufactured by Dia Instruments) using a powder probe unit on the powder under a predetermined pressure. [0190]

<Crystal Structure>

The second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention preferably has, as a primary component, a lithium nickel manganese cobalt complex oxide configured by including a crystal structure attributable to a layered structure.

10 Here, the layered structure will be described in more detail. Representative crystal systems having a layered structure include those belonging to an α -NaFeO₂ type, such as LiCoO₂ and LiNiO₂, which are hexagonal crystal systems, and belong to a space group given their symmetry

[0191]

[Math 5]



[0192]

(hereinafter, this may be denoted as the “layered R(-3)m structure”).

20 However, layered LiMeO₂ is not limited to the layered R(-3)m structure. Additionally, LiMnO₂, which is called layered Mn, is an orthorhombic system and a lamellar compound of the space group Pm2m, and Li₂MnO₃, referred to as the so-called 213 phase, may also be denoted Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂, which has the space group C2/m structure of a monoclinic system, but is naturally a lamellar compound formed by layering an Li layer, a [Li_{1/3}Mn_{2/3}] layer, and an oxygen layer.

[0193]

<Composition>

30 In addition, the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is preferably a lithium transition metal system complex oxide powder represented by the following composition formula (I).



40 However, M is an element primarily composed of Li, Ni, and Mn, or Li, Ni, Mn, and Co, and the additive element 1 and the additive element 2 stated above, or an element different than the aforementioned, may be partially introduced. The molar ratio of Mn/Ni is normally 0.1 or more, preferably 0.3 or more, more preferably 0.5 or more, even more preferably 0.6 or more, even further preferably 0.7 or more, still more preferably 0.8 or more, and most preferably 0.9 or more; and normally 5 or less, preferably 4 or less, more preferably 3 or less, even more preferably 2.5 or less, and most preferably 1.5 or less. The molar ratio of Co/(Mn + Ni + Co) is normally 0 or more, preferably 0.01 or more, more preferably 0.02 or more, even more preferably 0.03 or more, and most preferably 0.05 or more; and normally 0.35 or less, preferably 0.20 or less, more preferably 0.15 or less, even more preferably 0.10 or less, and most preferably 0.099 or less. The molar ratio of Li in M is normally 0.001 or more, preferably 0.01 or more, more preferably 0.02 or more, even more preferably 0.03 or more, even further preferably 0.03 or more, and most preferably 0.05 or more; and normally 0.2 or less, preferably 0.19 or less, more preferably 0.18 or less, even more preferably 0.17 or less, and most preferably 0.15 or less.

[0194]

50 Note that in the above composition formula (I), the atomic ratio of the oxygen amount is described as 2 for convenience, but some degree of non-stoichiometry is acceptable. When non-stoichiometric, the atomic ratio of oxygen is normally in the range of 2 ± 0.2 , preferably

in the range of 2 ± 0.15 , more preferably in the range of 2 ± 0.12 , even more preferably in the range of 2 ± 0.10 , and particularly preferably in the range of 2 ± 0.05 .

Furthermore, the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is preferably fired by performing high-temperature firing in an oxygen-containing gas atmosphere in order to raise crystallinity of the positive electrode active material. In particular, for a lithium nickel manganese cobalt complex oxide having a composition represented by the composition formula (I), the lower limit of the firing temperature is normally $1,050^{\circ}\text{C}$ or more, preferably $1,060^{\circ}\text{C}$ or more, more preferably $1,070^{\circ}\text{C}$ or more, even more preferably $1,080^{\circ}\text{C}$ or more, and most preferably $1,090^{\circ}\text{C}$ or more; and the upper limit is $1,200^{\circ}\text{C}$ or less, preferably $1,190^{\circ}\text{C}$ or less, more preferably $1,180^{\circ}\text{C}$ or less, and most preferably $1,170^{\circ}\text{C}$ or less. If the firing temperature is too low, different phases will be intermixed, and the crystal structure will not develop and lattice distortion will increase. The specific surface area also becomes overly large. Conversely, if the firing temperature is too high, the primary particles will grow excessively, over-firing between the particles will develop, and the specific surface area will become overly small.

[0195]

<Carbon Concentration C>

The carbon concentration C (wt%) value of the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is normally 0.005 wt% or more, preferably 0.01 wt% or more, more preferably 0.015 wt% or more, and most preferably 0.02 wt% or more; and normally 0.25 wt% or less, preferably 0.2 wt% or less, more preferably 0.15 wt% or less, even more preferably 0.1 wt% or less, and most preferably 0.07 wt% or less. If the concentration falls below this lower limit, the battery performance may be reduced, whereas if the concentration exceeds the upper limit, expansion due to gas generation may occur when made into a battery, and battery performance may be reduced.

[0196]

In the present invention, the carbon concentration C contained in the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder is determined by measurement using an oxy-combustion (high frequency furnace-type) infrared absorption method as illustrated in the examples described below.

Note that a carbon component contained by the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder, which is determined according to the carbon analysis described below, can be viewed as indicating information regarding an adhered amount of the carbon dioxide compound, particularly lithium carbonate. This is because it is presumed that the numerical amount of carbon determined by carbon analysis is derived from all of the carbonate ions, and that such substantially coincides with the carbonate ion concentration analyzed by ion chromatography.

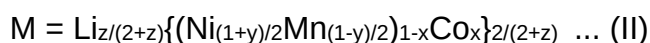
On the other hand, when a composite treatment with conductive carbon is performed as a method for increasing electronic conductivity, a C amount exceeding the above-mentioned defined range may be detected, but the C value when such a treatment is performed is not limited to the above-mentioned defined range.

[0197]

<Preferred Composition>

It is particularly preferable that the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention have an atomic structure at the M site in the composition formula (I) that is represented by formula (II) or formula (II').

[0198]



(However, In the above formula (II),

$$0 \leq x \leq 0.1,$$

$$-0.1 \leq y \leq 0.1, \text{ and}$$

$$(1-x)(0.05-0.98y) \leq z \leq (1-x)(0.20-0.88y).$$

$$M = \text{Li}_{z/(2+z)}\{(\text{Ni}_{(1+y)/2}\text{Mn}_{(1-y)/2})_{1-x}\text{Co}_x\}_{2/(2+z)} \quad \dots (\text{II}')$$

(However, In the composition formula (II),

$$0.1 < x' \leq 0.35,$$

$$-0.1 \leq y' \leq 0.1, \text{ and}$$

$$(1-x')(0.02-0.98y') \leq z' \leq (1-x')(0.20-0.88y')$$

10 In the formula (II), the value of x is normally 0 or more, preferably 0.01 or more, more preferably 0.02 or more, even more preferably 0.03 or more, and most preferably 0.04 or more; and normally 0.1 or less, preferably 0.099 or less, and most preferably 0.098 or less. [0199]

The value of y is normally -0.1 or more, preferably -0.05 or more, more preferably -0.03 or more, and most preferably -0.02 or more; and normally 0.1 or less, preferably 0.05 or less, more preferably 0.03 or less, and most preferably 0.02 or less.

20 The value of z is normally $(1-x)(0.05-0.98y)$ or more, preferably $(1-x)(0.06-0.98y)$ or more, more preferably $(1-x)(0.07-0.98y)$ or more, even more preferably $(1-x)(0.08-0.98y)$ or more, and most preferably $(1-x)(0.10-0.98y)$ or more; and normally $(1-x)(0.20-0.88y)$ or less, preferably $(1-x)(0.18-0.88y)$ or less, more preferably $(1-x)(0.17-0.88y)$, and most preferably $(1-x)(0.16-0.88y)$ or less. If z falls below this lower limit, the electrical conductivity decreases, and if it exceeds the upper limit, the amount of substitution at the transition metal site becomes overly large, resulting in a decrease in battery capacity. These and other such problems may lead to a decrease in the performance of lithium rechargeable batteries using this. Furthermore, when z is overly large, the carbon dioxide gas absorptivity of the active material powder increases, so that the powder readily absorbs carbon dioxide gas in the atmosphere. As a result, it is presumed that the contained carbon concentration increases. [0200]

30 In the formula (II'), the value of x' is normally greater than 0.1 , preferably 0.15 or more, more preferably 0.2 or more, even more preferably 0.25 or more, and most preferably 0.30 or more; and normally 0.35 or less, preferably 0.345 or less, and most preferably 0.34 or less.

The value of y' is normally -0.1 or more, preferably -0.05 or more, more preferably -0.03 or more, and most preferably -0.02 or more; and normally 0.1 or less, preferably 0.05 or less, more preferably 0.03 or less, and most preferably 0.02 or less. [0201]

40 The value of z' is normally $(1-x')(0.02-0.98y')$ or more, preferably $(1-x')(0.03-0.98y)$ or more, more preferably $(1-x')(0.04-0.98y')$, and most preferably $(1-x')(0.05-0.98y')$ or more; and normally $(1-x')(0.20-0.88y')$ or less, preferably $(1-x')(0.18-0.88y')$ or less, more preferably $(1-x')(0.17-0.88y')$, and most preferably $(1-x')(0.16-0.88y')$ or less. When z' falls below this lower limit, the electrical conductivity decreases, and when the upper limit is exceeded, the amount of substitution at the transition metal site becomes too large, resulting in a decrease in battery capacity, and may lead to a decrease in the performance of the lithium rechargeable battery, which uses this. In addition, when z' is overly large, the carbon dioxide gas absorptivity of the active material powder increases, and carbon dioxide gas in the atmosphere is readily absorbed. As a result, it is presumed that the contained carbon concentration increases. [0202]

50 [0202]

In the composition range of the above formulas (II) and (II'), a trend is seen in which the closer the z and z' values are to the lower limit, which is a constant ratio, the lower the rate characteristics and output characteristics when making a battery, and conversely, a trend is seen in which the closer the z and z' values are to the upper limit, the higher the rate characteristics and output characteristics when making a battery, but the lower the capacity. In addition, a trend can be seen in which for the y and y' values, the smaller the lower limit, that is, the manganese/nickel atomic ratio, the greater the capacity at a lower charging voltage, but the lower the cycle characteristics and safety of the battery set at a high charging voltage, and conversely, a trend is seen in which the closer the y and y' values are to the upper limit, the higher the cycle characteristics and safety of the battery set at a high charging voltage, but the lower the discharge capacity, rate characteristics, and output characteristics. In addition, a trend is seen in which the closer the x and x' values are to the lower limit the load characteristics, that is, rate characteristics and output characteristics, when making a battery, and conversely, a trend is seen in which the closer the x and x' values are to the upper limit, the higher the rate characteristics and output characteristics when making a battery, but when the upper limit is exceeded, cycle characteristics and safety decrease when set at a high charging voltage, and material costs increase. Setting the composition parameters x, x', y, y', z, and z' within the defined ranges is an important constituent element of the present invention.

[0203]

Here, the chemical meaning of the Li composition (z, z', and x, x') in the lithium nickel manganese cobalt complex oxide, which is a suitable composition for the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention, will now be described in more detail.

As described above, the layered structure is not necessarily limited to the R(-3)m structure, but is preferable from the standpoint of electrochemical performance that it is one which is attributable to the R(-3)m structure.

[0204]

To determine x, x', y, y', z, and z' in the transition metal compound, each transition metal and Li are analyzed using an inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) device to determine the Li/Ni/Mn/Co ratio.

From a structural viewpoint, it is considered that the Li related to z and z' are substituted into the same transition metal site. Here, due to Li related to z and z', the average valence of Ni becomes greater than two (trivalent Ni is generated) due to the principle of charge neutrality. Since z and z' increases the average Ni valence, it is an index of Ni valence (proportion of Ni(III)).

[0205]

Note that when calculating the Ni valence (m) according to the change in z and z' from the above composition formula, and a Co valence of 3 and an Mn valence of 4 are presupposed:

[0206]

[Math 6]

$$m = 2 \left[2 - \frac{1 - x - z}{(1 - x)(1 + y)} \right]$$

$$m = 2 \left[2 - \frac{1 - x' - z'}{(1 - x')(1 + y')} \right]$$

[0207]

This calculation result means that the Ni valence is not determined only by z, z' , but is a function of x, x' and y, y' . When z, z' is 0 and y, y' is 0, the Ni valence remains at 2 regardless of the value of x, x' . When z, z' is a negative value, it means that the amount of Li contained in the active material is less than the stoichiometric amount, and when z, z' has an overly large negative value, the effect of the present invention may not be obtained. On the other hand, even at the same z, z' value, the Ni valence is higher as the composition becomes Ni-rich (large y, y' value) and/or Co-rich (large x, x' value), and when used in a battery, the rate characteristics and output characteristics increase, but on the other hand, the capacity is more likely to decrease. From this, it can be said that it is more preferable to define the upper and lower limits of the z, z' value as functions of x, x' and y, y' .

[0208]

Furthermore, when the x value is in the range of $0 \leq x \leq 0.1$, and when the amount of Co is small and cost is reduced; in addition, when used as a lithium rechargeable battery designed to be charged at a high charging potential, the charge/discharge capacity, cycle characteristics, and safety are improved.

Meanwhile, when the x' value is $0.10 < x' \leq 0.35$, when the amount of Co is in a relatively large range, and when used as lithium rechargeable battery, the charge/discharge capacity or cycle characteristics, load characteristics, safety, and the like are improved in a well-balanced manner.

[0209]

<Powder X-ray Diffraction Peak>

In the present invention, the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder having a composition satisfying the composition formulas (I) and (II) preferably has a FWHM(110) of $0.1 \leq \text{FWHM}(110) \leq 0.3$, where FWHM(110) is the half-width of the (110) diffraction peak at a diffraction angle 2θ of approximately 64.5° in a powder X-ray diffraction pattern using $\text{CuK}\alpha$ radiation.

[0210]

Generally, the half-width of an X-ray diffraction peak is used as a measure of crystallinity, and therefore the present inventors have conducted extensive research into the correlation between crystallinity and battery performance. As a result, it was found that a half-width value of a (110) diffraction peak present at a diffraction angle 2θ of approximately 64.5° exhibits favorable battery performance in a defined range.

In the present invention, FWHM(110) is normally 0.01 or more, preferably 0.05 or more, more preferably 0.10 or more, even more preferably 0.12 or more, and most preferably 0.14 or more; and normally 0.3 or less, preferably 0.28 or less, more preferably 0.26 or less, even more preferably 0.24 or less, and most preferably 0.22 or less.

[0211]

Furthermore, in the present invention, the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder having a composition satisfying the composition formulas (I) and (II) does not have a diffraction peak derived from a different phase at a higher angle than the peak tops of the (018) diffraction peak present at a diffraction angle 2θ of approximately 64° , the (110) diffraction peak present at about 64.5° , and the (113) diffraction peak present at about 68° in powder X-ray diffraction measurement using $\text{CuK}\alpha$ rays, or when there is a diffraction peak derived from a different phase, it is preferable that the integrated intensity ratio of the different phase peak to the diffraction peak of the original crystal phase is within the following ranges.

[0212]

$$0 \leq I_{018}^*/I_{018} \leq 0.20$$

$$0 \leq I_{110}^*/I_{110} \leq 0.25$$

$$0 \leq I_{113}^*/I_{113} \leq 0.30$$

(wherein I_{018} , I_{110} , and I_{113} represent the integrated intensities of the (018), (110), and (113) diffraction peaks, respectively, and I_{018}^* , I_{110}^* , and I_{113}^* represent the integrated intensities of diffraction peaks derived from different phases that appear on the higher angle side than the peak tops of the (018), (110), and (113) diffraction peaks, respectively.)

[0213]

10 Although the details of the substance causing the diffraction peaks derived from the different phases are not clear, when different phases are included, capacity, rate characteristics, cycle characteristics, and the like are reduced when made into a battery. For this reason, the diffraction peak may have a diffraction peak that does not adversely affect battery performance of the present invention, but the ratio is preferably in the above-mentioned range, and the integrated intensity ratio of the diffraction peak derived from the different phase to each diffraction peak is normally $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.20$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.25$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.30$, preferably $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.15$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.20$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.25$, more preferably $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.10$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.15$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.20$, even more preferably $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.05$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.10$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.15$, and most preferably, there is no diffraction peak derived from a different phase.

20 [0214]

(The reason is that the second positive electrode active material of the present invention (lithium transition metal compound powder) is preferable)

(It is conceivable that, as follows, the reason is that the second positive electrode active material of the present invention (lithium transition metal compound powder) is preferable)

30 That is, in the second positive electrode active material of the present invention (lithium transition metal compound powder), a crystalline secondary particle retains a spherical skeleton, the mercury intrusion amount is large where there is an increase in the mercury intrusion curve, and because the pore capacity between crystalline particle is great, the surface of contact between the positive electrode active material surface and the electrolyte solution can be caused to increase when this is used to produce a battery, and in addition, a surface state forms such as brings about an increase in the load characteristics (particularly reduced temperature output characteristics), an even higher degree of crystallinity is achieved, and the ratio of the presence of different phases is suppressed to an extremely low level, and is assumed to have a characteristic balance, which is excellent as a positive electrode active material, wherein powder handling properties are achieved.

[0215]

40 In addition, the reason that, in the second positive electrode active material of the invention of the present application (lithium transition metal compound powder), a lithium rechargeable battery having superior high density and high capacity is able to be achieved is that the lithium transition metal compound powder of the present application has, on the mercury intrusion curve via mercury intrusion porosimetry, a mercury intrusion amount when the pressure increases from 3.86 kPa to 413 MPa which is less than 0.4 cm³/g, or a pore distribution curve via mercury intrusion porosimetry whose main peak is present at a pore radius of 1,600 nm or more and 4,000 nm or less, and therefore, when an electrode is compacted, a high density can be achieved because a void amount necessary for penetrating the electrolyte solution can be ensured while unnecessary space is reduced on the other hand, and such is assumed to exhibit the effect of the present application.

[0216]

50 [METHOD FOR MANUFACTURING SECOND POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL (LITHIUM TRANSITION METAL COMPOUND POWDER)]

The method for producing the second positive electrode active material (lithium transition metal compound powder) of the present invention is not limited to the defined production method, but may be suitably manufactured using a production method for a lithium transition metal compound powder for the lithium rechargeable battery positive electrode material described above. Note that the additives described above are used as the additives 1 and 2, and are mixed with the raw material in a slurry preparation step.

[Ratio of Thickness of First Positive Electrode Active Material Layer and Second Positive Electrode Active Material Layer]

10 The thickness ratio of the first positive electrode active material layer and the second positive electrode active material layer is normally 60:40, and because the second positive electrode active material has a higher bulk density than the first active material, in order to obtain a high energy density, the thickness ratio is preferably 70:30, more preferably 80:20, and particularly preferably 90:10.

[0217]

[Negative Electrode for Lithium Rechargeable Batteries]

Next, the positive electrode for lithium rechargeable batteries of the present invention will be described.

20 The negative electrode for lithium rechargeable batteries in the present invention is normally configured by forming a negative electrode active material layer on a negative electrode current collecting foil, similarly to the positive electrode for lithium rechargeable batteries described above.

The negative electrode active material layer may normally be produced in the same manner as the positive electrode active material layer by coating a slurry of the negative electrode active material, a conductive material, as well as a binder and, if necessary, a thickener in a liquid medium on the negative electrode current collecting foil, and drying the slurry. A liquid medium, binder, thickener, other conductive material, and the like which form the slurry may be used at the same ratio as that described above for the positive electrode active material layer.

[0218]

30 <Active Material>

The type of negative electrode active material is not limited as long as it is capable of electrochemically absorbing and releasing lithium ions, but normally, from the standpoint of elevated safety, carbon materials capable of absorbing and releasing lithium are used.

40 The type of carbon material is not particularly limited, but examples thereof include graphite (graphite), such as artificial graphite and natural graphite, and a product produced by the pyrolysis of organic matter under various pyrolysis conditions. Examples of pyrolysis products of organic matter include coal-based coke, petroleum-based coke, carbonized coal-based pitch, carbonized petroleum-based pitch, or carbonized products of these pitches that have been oxidized, needle coke, pitch coke, phenolic resin, carbonized products of crystalline cellulose, and the like, carbon materials obtained by partially graphitizing these, pitch-based carbon fibers, and the like. Among these, graphite is preferred, and particularly preferably the following are primarily used: artificial graphite—produced by subjecting graphitizable pitch obtained from various raw materials to high-temperature heat treatment—, refined natural graphite, graphite materials containing pitch in these graphites, or the like, which have been subjected to various surface treatments. These carbon materials may each be used individually, or two or more types may be used in combination.

[0219]

50 When a graphite material is used as the negative electrode active material, it is preferable that the lattice plane (002 plane) d value (interlayer distance) determined by X-ray diffraction

according to the Gakushin method is normally 0.335 nm or more and normally 0.340 nm or less, and in particular, is 0.337 nm or less.

The ash content of the graphite material is normally preferably 1% by mass or less, more preferably 0.5% by mass or less, and even more preferably 0.1% by mass or less, with respect to the weight of the graphite material.

[0220]

Furthermore, the crystallite size (L_c) of the graphite material, as determined by X-ray diffraction according to the Gakushin method, is preferably normally 30 nm or more, more preferably 50 nm or more, and even more preferably 100 nm or more.

10 In addition, it is preferable that the median diameter of the graphite material determined by a laser diffraction/scattering method is normally 1 μm or more, preferably 3 μm or more, further 5 μm or more, and particularly 7 μm or more, and is normally 100 μm or less, preferably 50 μm or less, further 40 μm or less, and particularly 30 μm or less.

[0221]

20 The BET specific surface area of the graphite material is normally 0.5 m^2/g or more, preferably 0.7 m^2/g or more, more preferably 1.0 m^2/g or more, and even more preferably 1.5 m^2/g or more, and normally 25.0 m^2/g or less, preferably 20.0 m^2/g or less, more preferably 15.0 m^2/g or less, and even more preferably 10.0 m^2/g or less. Furthermore, when the graphite material is subjected to Raman spectrum analysis using argon laser light, it is preferable that an intensity ratio I_A/I_B of an intensity I_A of peak P_A detected in the range of 1580 to 1620 cm^{-1} and an intensity I_B of peak P_B detected in the range of 1350 to 1370 cm^{-1} is 0 or more and 0.5 or less. The half width of the peak P_A is preferably 26 cm^{-1} or less, and more preferably 25 cm^{-1} or less.

[0222]

30 In addition to the various carbon materials described above, other materials capable of absorbing and releasing lithium may also be used as the negative electrode active material. Specific examples of negative electrode active materials other than carbon materials include elements such as tin and silicon that form alloys with lithium, and compounds thereof, lithium alone, and lithium alloys such as lithium aluminum alloys. These materials other than carbon materials may each be used individually, or two or more types may be used in combination. Moreover, these may be used in combination with the carbon materials described above.

[0223]

<Current collecting foil>

40 A metal material such as copper, nickel, stainless steel, or nickel-plated copper or a carbon material such as carbon cloth or carbon paper is used as the material of the positive electrode current collecting foil. Among these, examples include a metal foil, metal cylinder, metal coil, metal plate, and metal thin film when using a metal material, and carbon plate, carbon thin film, and carbon cylinder when using a carbon material. Among these, metal thin films are preferable because they are currently used in industrialized products. Note that a thin film may be formed in an appropriate mesh shape.

When a metal thin film is used as the negative electrode current collecting foil, the suitable thickness range is the same as the range described above for the positive electrode current collecting foil.

[0224]

[Lithium Rechargeable Battery]

Next, the lithium rechargeable battery of the present invention will be described.

50 The lithium rechargeable battery is provided with a positive electrode, a negative electrode, and a non-aqueous electrolyte containing a lithium salt as an electrolytic salt, wherein the positive electrode is the positive electrode for lithium rechargeable batteries of the present invention described above.

The lithium rechargeable battery of the present invention may further include a separator for holding a non-aqueous electrolyte between the positive electrode and the negative electrode. In order to effectively prevent a short circuit due to contact between the positive electrode and the negative electrode, it is desirable to interpose a separator in this manner. [0225]

The positive electrode for lithium rechargeable batteries of the present invention is normally produced by assembling, in an appropriate shape, the positive electrode and/or negative electrode for lithium rechargeable batteries of the present invention described above, an electrolyte, and a separator that is used as needed. Furthermore, other constituent elements such as an outer case may be used as necessary. [0226]

<Electrolyte>

The type of electrolytic salt is not particularly limited, and any conventionally known solute may be used. Specific examples include LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCl , LiBr , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, and the like. These electrolytic salts may be used alone or in any combination of two or more in any ratio. The non-aqueous electrolyte solution used in the lithium rechargeable battery of the present invention may contain a non-aqueous solvent, LiPF_6 , and one or more fluorosulfonates represented by formula (1): $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$, [in the formula, M is a metal atom, $\text{N}(\text{R})_4$, or $\text{P}(\text{R})_4$ (wherein R is an organic group having 1 to 12 carbon atoms or a hydrogen atom (but not all four Rs are hydrogen atoms), and multiple Rs may be the same or different from one another, and some or all of the four Rs may form a ring together with the nitrogen atom or phosphorus atom to which they are bonded), when M is a metal atom, x is the valence of the metal atom M and is an integer of 1 or more, and when M is $\text{N}(\text{R})_4$ or $\text{P}(\text{R})_4$, x is 1.]. The above fluorosulfonates may be used alone or in combination of two or more. [0227]

In formula (1), M represents any one of a metal atom, a quaternary ammonium represented by $\text{N}(\text{R})_4$, and a quaternary phosphonium represented by $\text{P}(\text{R})_4$.

In formula (1), when M is a metal atom, x is the valence of the metal atom and is an integer of 1 or more, specifically 1, 2, or 3. Examples of the metal atom include alkali metals such as lithium, sodium, and potassium, alkaline earth metals such as magnesium and calcium, and transition metals such as iron and copper, with lithium being particularly preferable. [0228]

Preferred fluorosulfonates include LiFSO_3 , NaFSO_3 , KFSO_3 , $\text{Mg}(\text{FSO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{FSO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{FSO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{FSO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{FSO}_3)_3$, and the like. Among these, LiFSO_3 , NaFSO_3 , and KFSO_3 are particularly preferable, with LiFSO_3 being most preferable from the viewpoint of solubility in the electrolyte solution. In formula (1), when M is a quaternary ammonium represented by $\text{N}(\text{R})_4$ or a quaternary phosphonium represented by $\text{P}(\text{R})_4$, x is 1.

In $\text{N}(\text{R})_4$ or $\text{P}(\text{R})_4$, R is an organic group having 1 to 12 carbon atoms or a hydrogen atom (however, all four of the Rs cannot be hydrogen atoms), and may be the same or different from one another, and some or all of the four Rs may form a ring together with the nitrogen atom or phosphorus atom to which they are bonded. [0229]

Examples of the organic group having 1 to 12 carbon atoms include a straight or branched chain alkyl group, a cyclic alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, an aryl group, and an aralkyl group. These groups may be substituted with a halogen atom. These groups may also contain heteroatoms such as oxygen, nitrogen, sulfur, phosphorus, silicon, and the like, and each group may be bonded through saturated or unsaturated bonds with these atoms. Specific examples of the alkyl group include: chain alkyl groups such as a methyl group,

ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group, t-butyl group, or sec-butyl group; cyclic alkyl groups such as a cyclohexyl group or norbornanyl group; alkenyl groups such as a vinyl group, 1-propenyl group, allyl group, butenyl group, or 1,3-butadienyl group; alkynyl groups such as an ethynyl group, propynyl group, or butynyl group; aryl groups such as a phenyl group which may have a substituent such as an alkyl group; aralkyl groups such as a benzyl group or phenylethyl group; halogenated alkyl groups such as a trifluoromethyl group, trifluoroethyl group, or hexafluoropropyl group; carbonyl group-containing alkyl groups such as an ethoxycarbonyl group; ether group-containing alkyl groups such as a methoxyethyl group, phenoxymethyl group, ethoxyethyl group, allyloxyethyl group, methoxyethoxyethyl group, or ethoxyethoxyethyl group; sulfonyl group-containing alkyl groups such as a sulfonylmethyl group; and the like. Further examples include trialkylsilyl groups such as a trimethylsilyl group. Preferred are a methyl group, an ethyl group, an n-propyl group, an n-butyl group, a trifluoromethyl group, a trifluoroethyl group, a methoxyethyl group, a methoxyethoxyethyl group, a trimethylsilyl group, and the like.

[0230]

Preferred molecular structures of $N(R)_4$ include:

- quaternary ammonium cations such as tetramethylammonium, tetraethylammonium, and tetrabutylammonium;
- pyrrolidinium cations such as dimethylpyrrolidinium, methylethylpyrrolidinium, diethylpyrrolidinium, and the like;
- piperidinium cations such as dimethylpiperidinium, methylethylpiperidinium, diethylpiperidinium, and the like;
- morpholinium cations such as dimethylmorpholinium, methylethylmorpholinium, diethylmorpholinium, and the like;
- pyridinium cations such as 1-methylpyridinium, 1-ethylpyridinium, and the like;
- pyridazinium cations such as 1-methylpyridazinium, 1-ethylpyridazinium, and the like;
- pyrimidinium cations such as 1-methylpyrimidinium, 1-ethylpyrimidinium, and the like;

[0231]

- pyrazinium cations such as 1-methylpyrazinium, 1-ethylpyrazinium, and the like;
- imidazolium cations such as 1,3-dimethylimidazolium, 1-ethyl-3-methylimidazolium, and 1,2,3-trimethylimidazolium;
- oxazolium cations such as 1-methyloxazolium and 1-ethyloxazolium;
- thiazolium cations such as 1-methylthiazolium and 1-ethylthiazolium;
- pyrazolium cations such as 1-methylpyrazolium and 1-ethylpyrazolium; and
- triazolium cations such as 1-methyltriazolium and 1-ethyltriazolium.

[0232]

- Examples of preferable ammonium cation structures include tetramethylammonium, trimethylethylammonium, trimethylpropylammonium, trimethylbutylammonium, trimethylpentylammonium, trimethylhexylammonium, dimethyldiethylammonium, dimethylethylpropylammonium, dimethylethylbutylammonium, dimethylethylpentylammonium, dimethylethylhexylammonium, dimethyldipropylammonium, dimethylpropylbutylammonium, dimethylpropylpentylammonium, dimethylpropylhexylammonium, dimethyldibutylammonium, dimethylbutylpentylammonium, dimethylbutylhexylammonium, dimethyldipentylammonium, dimethylpentyhexylammonium, dimethyldihexylammonium, methyldiethylpropylammonium, methyldiethylbutylammonium, methyldiethylpentylammonium, methyldiethylhexylammonium, methylethyldipropylammonium, methylethylpropylbutylammonium, methylethylpropylpentylammonium, methylethylpropylhexylammonium,

methylethyltributylammonium, methylethylbutylpentylammonium, methylethylbutylhexylammonium, methylethylpentylhexylammonium, methyltripropylammonium, methyldipropylpentylammonium, methylpropyldibutylammonium, methylpropylbutylhexylammonium, methylpropylpentylhexylammonium, methyltributylammonium, methyldibutylpentylammonium, methylbutyldipentylammonium, methylbutyldihexylammonium, methyltripentylammonium, methyldipentylhexylammonium, methylpentyldihexylammonium, methyltriethylammonium, triethylpropylammonium, triethylbutylammonium, triethylpentylammonium, triethylhexylammonium, or cations of compounds in which one or more hydrogen atoms in these alkyl groups are substituted with fluorine atoms, trimethylallylammonium, trimethylbutenylammonium, trimethylmethoxymethylammonium, trimethylmethoxyethylammonium, trimethylmethoxyethoxyethylammonium, and the like.

[0233]

Preferred pyrrolidinium cation structures include dimethylpyrrolidinium, methylethylpyrrolidinium, diethylpyrrolidinium, methylpropylpyrrolidinium, ethylpropylpyrrolidinium, dipropylpyrrolidinium, methylbutylpyrrolidinium, ethylbutylpyrrolidinium, propylbutylpyrrolidinium, dibutylpyrrolidinium, or cations of compounds in which one or more hydrogen atoms in the alkyl groups are substituted with fluorine atoms, methylvinylpyrrolidinium, ethylvinylpyrrolidinium, propylvinylpyrrolidinium, butylvinylpyrrolidinium, methylallylpyrrolidinium, ethylallylpyrrolidinium, propylallylpyrrolidinium, butylallylpyrrolidinium, diallylpyrrolidinium, methylbutenylpyrrolidinium, ethylbutenylpyrrolidinium, propylbutenylpyrrolidinium, butylbutenylpyrrolidinium, dibutenylpyrrolidinium, methyl Examples of the methoxymethylpyrrolidinium include ethyl methoxymethylpyrrolidinium, methyl methoxyethylpyrrolidinium, methyl ethoxyethylpyrrolidinium, methyl methoxyethoxyethylpyrrolidinium, methyl ethoxyethoxyethylpyrrolidinium, ethyl methoxymethylpyrrolidinium, ethyl methoxyethylpyrrolidinium, ethyl ethoxyethylpyrrolidinium, ethyl methoxyethoxyethylpyrrolidinium, ethyl ethoxyethoxyethylpyrrolidinium, propyl methoxymethylpyrrolidinium, propyl methoxyethylpyrrolidinium, propyl ethoxyethylpyrrolidinium, propyl methoxyethoxyethylpyrrolidinium, propyl ethoxyethoxyethylpyrrolidinium, butyl methoxymethylpyrrolidinium, butyl methoxyethylpyrrolidinium, butyl ethoxyethylpyrrolidinium, and butyl ethoxyethoxyethylpyrrolidinium.

[0234]

Examples of preferable piperidinium cation structures include dimethyl piperidinium, methylethyl piperidinium, diethyl piperidinium, methylpropyl piperidinium, ethylpropyl piperidinium, dipropyl piperidinium, methylbutyl piperidinium, ethylbutyl piperidinium, propylbutyl piperidinium, dibutyl piperidinium, butylethoxyethoxyethylpiperidinium, or cations of compounds in which one or more hydrogen atoms in these alkyl groups have been replaced with fluorine atoms, methylvinylpiperidinium, ethylvinylpiperidinium, propylvinylpiperidinium, butylvinylpiperidinium, methylallylpiperidinium, ethylallylpiperidinium, propylallylpiperidinium, butylallylpiperidinium, diallylpiperidinium, methylbutenylpiperidinium, ethylbutenylpiperidinium, propylbutenylpiperidinium,

butylbutenyl piperidinium, dibutenyl piperidinium, methyl methoxymethyl piperidinium, methyl methoxyethyl piperidinium, methyl ethoxyethyl piperidinium, methyl methoxyethoxyethyl piperidinium, methyl ethoxyethoxyethyl piperidinium, ethyl methoxymethyl piperidinium, ethyl methoxyethyl piperidinium, ethyl ethoxyethyl piperidinium, ethyl methoxyethoxyethyl piperidinium, ethyl methoxyethoxyethyl piperidinium, propyl methoxymethyl piperidinium, propyl methoxyethyl piperidinium, propyl ethoxyethyl piperidinium, propyl methoxyethoxyethyl piperidinium, propyl ethoxyethoxyethyl piperidinium, butyl methoxymethyl piperidinium, butyl methoxyethyl piperidinium, butyl ethoxyethyl piperidinium, butyl methoxyethoxyethyl piperidinium, butyl ethoxyethoxyethyl piperidinium, and the like.

[0235]

Examples of preferable morpholinium cation structures include dimethyl morpholinium, methylethyl morpholinium, diethyl morpholinium, methylpropyl morpholinium, ethylpropyl morpholinium, dipropyl morpholinium, methylbutyl morpholinium, ethylbutyl morpholinium, propylbutyl morpholinium, dibutyl morpholinium, butylethoxyethoxyethylmorpholinium, or cations of compounds in which one or more hydrogen atoms in these alkyl groups have been replaced with fluorine atoms, methylvinylmorpholinium, ethylvinylmorpholinium, propylvinylmorpholinium, butylvinylmorpholinium, methylallylmorpholinium, ethylallylmorpholinium, propylallylmorpholinium, butylallylmorpholinium, diallylmorpholinium, methylbutenylmorpholinium, ethylbutenylmorpholinium, propylbutenylmorpholinium, butylbutenyl morpholinium, dibutenyl morpholinium, methyl methoxymethyl morpholinium, methyl methoxyethyl morpholinium, methyl ethoxyethyl morpholinium, methyl methoxyethoxyethyl morpholinium, methyl ethoxyethoxyethyl morpholinium, ethyl methoxymethyl morpholinium, ethyl methoxyethyl morpholinium, ethyl ethoxyethyl morpholinium, ethyl methoxyethoxyethyl morpholinium, ethyl ethoxyethoxyethyl morpholinium, propyl methoxymethyl morpholinium, propyl methoxyethyl morpholinium, propyl ethoxyethyl morpholinium, propyl methoxyethoxyethyl morpholinium, propyl ethoxyethoxyethyl morpholinium, butyl methoxymethyl morpholinium, butyl methoxyethyl morpholinium, butyl ethoxyethyl morpholinium, butyl methoxyethoxyethyl morpholinium, butyl ethoxyethoxyethyl morpholinium, and the like.

[0236]

Examples of preferable pyridinium cation structures include 1-ethylpyridinium, 1-propylpyridinium, 1-butylpyridinium, 1-pentylpyridinium, 1-hexylpyridinium, 1-allylpyridinium, 1-butenylpyridinium, 1-methoxymethylpyridinium, and 1-methoxyethylpyridinium, and the like.

Examples of preferable pyridazinium cation structures include 1-ethylpyridazinium, 1-propylpyridazinium, 1-butylpyridazinium, 1-pentylpyridazinium, 1-hexylpyridazinium, 1-allylpyridazinium, 1-butenylpyridazinium, 1-methoxymethylpyridazinium, 1-methoxyethylpyridazinium, and the like.

[0237]

Examples of preferable pyrimidinium cation structures include 1-ethylpyrimidinium, 1-propylpyrimidinium, 1-butylpyrimidinium, 1-pentylpyrimidinium, 1-hexylpyrimidinium, 1-allylpyrimidinium, 1-butenylpyrimidinium, 1-methoxymethylpyrimidinium, 1-methoxyethylpyrimidinium, and the like.

Examples of preferable pyrazinium cation structures include 1-ethylpyrazinium, 1-propylpyrazinium, 1-butylpyrazinium, 1-pentylpyrazinium, 1-hexylpyrazinium, 1-allylpyrazinium, 1-butenylpyrazinium, 1-methoxymethylpyrazinium, 1-methoxyethylpyrazinium, and the like.

[0238]

Examples of preferable imidazolium cation structures include 1,3-dimethylimidazolium, 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-propyl-3-methylimidazolium, 1-butyl-3-methylimidazolium, 1-pentyl-3-methylimidazolium, 1-hexyl-3-methylimidazolium, 1,3-diethylimidazolium, 1-ethyl-3-propylimidazolium, 1-ethyl-3-butylimidazolium, 1-ethyl-3-pentylimidazolium, 1-ethyl-3-hexylimidazolium, 1,3-dipropylimidazolium, 1-propyl-3-butylimidazolium, 1-propyl-3-pentylimidazolium, 1-hexyl-3-butylimidazolium, 1,2,3-trimethylimidazolium, 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-pentyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium, 1,3-diethyl-2-methylimidazolium, 1-propyl-2-methyl-3-ethylimidazolium, 1-butyl-2-methyl-3-ethylimidazolium, 1-pentyl-2-methyl-3-ethylimidazolium, 1-hexyl-2-methyl-3-ethylimidazolium, 1,2,3,4,5-hexamethylimidazolium, 1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium, 1-propyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium, 1-butyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium, 1-pentyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium, 1-hexyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium, or cations of compounds in which one or more hydrogen atoms in these alkyl groups have been replaced with fluorine atoms, 1-allyl-3-methylimidazolium, 1-allyl-3-ethylimidazolium, 1-allyl-3-propylimidazolium, 1-allyl-3-butylimidazolium, 1-allyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-allyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium, 1-butenyl-3-methylimidazolium, 1-butenyl-3-ethylimidazolium, 1-butenyl-3-propylimidazolium, 1-butenyl-3-butylimidazolium, 1-butenyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-butenyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium, 1-methoxymethyl-3-methylimidazolium, 1-methoxymethyl-3-ethylimidazolium, 1-methoxymethyl-3-propylimidazolium, 1-methoxymethyl-3-butylimidazolium, 1-methoxymethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-methoxymethyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium, 1-methoxyethyl-3-methylimidazolium, 1-methoxyethyl-3-ethylimidazolium, 1-methoxyethyl-3-propylimidazolium, 1-methoxyethyl-3-butylimidazolium, 1-methoxyethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-methoxyethyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium, and the like.

[0239]

Examples of preferable oxazolium cation structures include 1-ethyloxazolium, 1-propyloxazolium, 1-butyloxazolium, 1-pentyloxazolium, 1-hexyloxazolium, 1-allyloxazolium, 1-butenyloxazolium, 1-methoxymethyloxazolium, 1-methoxyethyloxazolium, 1-ethyl-2,4,5-trimethyloxazolium, 1-propyl-2,4,5-trimethyloxazolium, 1-butyl-2,4,5-trimethyloxazolium, 1-pentyl-2,4,5-trimethyloxazolium, 1-hexyl-2,4,5-trimethyloxazolium, 1-allyl-2,4,5-trimethyloxazolium, 1-butenyl-2,4,5-trimethyloxazolium, 1-methoxymethyl-2,4,5-trimethyloxazolium, 1-methoxyethyl-2,4,5-trimethyloxazolium, and the like.

[0240]

Examples of preferable thiazolium cation structures include 1-ethylthiazolium, 1-propylthiazolium, 1-butylthiazolium, 1-pentylthiazolium, 1-hexylthiazolium, 1-allylthiazolium, 1-butenylthiazolium, 1-methoxymethylthiazolium, 1-methoxyethylthiazolium, 1-ethyl-2,4,5-trimethylthiazolium, 1-propyl-2,4,5-trimethylthiazolium, 1-butyl-2,4,5-trimethylthiazolium, 1-pentyl-2,4,5-trimethylthiazolium, 1-hexyl-2,4,5-trimethylthiazolium, 1-allyl-2,4,5-trimethylthiazolium, 1-butenyl-2,4,5-trimethylthiazolium, 1-methoxymethyl-2,4,5-trimethylthiazolium, 1-methoxyethyl-2,4,5-trimethylthiazolium, and the like.

[0241]

Examples of preferable pyrazolium cation structures include 1-ethylpyrazolium, 1-propylpyrazolium, 1-butylpyrazolium, 1-pentylpyrazolium, 1-hexylpyrazolium, 1-allylpyrazolium, 1-butenylpyrazolium, 1-methoxymethylpyrazolium, 1-methoxyethylpyrazolium, 1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylpyrazolium, 1-propyl-2,3,4,5-tetramethylpyrazolium, 1-butyl- Examples of the pyrazolium include 2,3,4,5-tetramethylpyrazolium, 1-pentyl-2,3,4,5-tetramethylpyrazolium, 1-hexyl-2,3,4,5-

tetramethylpyrazolium, 1-allyl-2,3,4,5-tetramethylpyrazolium, 1-butenyl-2,3,4,5-tetramethylpyrazolium, 1-methoxymethyl-2,3,4,5-tetramethylpyrazolium, 1-methoxyethyl-2,3,4,5-tetramethylpyrazolium, and the like.

[0242]

Examples of preferable triazolium cation structures include 1-ethyltriazolium, 1-propyltriazolium, 1-butyltriazolium, 1-pentyltriazolium, 1-hexyltriazolium, 1-allyltriazolium, 1-butenyltriazolium, 1-methoxymethyltriazolium, 1-methoxyethyltriazolium, 1-ethyl-2,3,4,5-tetramethyltriazolium, 1-propyl-2,3,4,5-tetramethyltriazolium, 1-butyl-2,3,4,5-tetramethyltriazolium, 1-pentyl-2,3,4,5-tetramethyltriazolium, 1-hexyl-2,3,4,5-tetramethyltriazolium, 1-allyl-2,3,4,5-tetramethyltriazolium, 1-butenyl-2,3,4,5-tetramethyltriazolium, 1-methoxymethyl-2,3,4,5-tetramethyltriazolium, 1-methoxyethyl-2,3,4,5-tetramethyltriazolium, and the like.

[0243]

Among these fluorosulfonates having $N(R)_4$ as a cationic structure, tetramethylammonium fluorosulfonate, tetraethylammonium fluorosulfonate, tetrabutylammonium fluorosulfonate, dimethylpyrrolidinium fluorosulfonate, methylethylpyrrolidinium fluorosulfonate, diethylpyrrolidinium fluorosulfonate, dimethylpiperidinium fluorosulfonate, methylethylpiperidinium fluorosulfonate, diethylpiperidinium fluorosulfonate, dimethylmorpholinium fluorosulfonate, methylethylmorpholinium fluorosulfonate, and diethylmorpholinium fluorosulfonate are particularly preferable in terms of availability and ease of handling, and in terms of reducing the internal impedance of the battery and improving the input/output characteristics.

[0244]

Examples of preferable cationic structures of $P(R)_4$ include triethylbutylphosphonium, triethylpentylphosphonium, triethylhexylphosphonium, triethylheptylphosphonium, triethyloctylphosphonium, diethylpropylbutylphosphonium, diethylpropylpentylphosphonium, diethylpropylhexylphosphonium, diethylpropylheptylphosphonium, diethylpropyloctylphosphonium, diethylbutylpentylphosphonium, diethylbutylhexylphosphonium, diethylbutylheptylphosphonium, diethylbutyloctylphosphonium, diethylpentylhexylphosphonium, diethylpentylheptylphosphonium, diethylpentyloctylphosphonium, diethylhexylheptylphosphonium, diethylhexyloctylphosphonium, diethylheptyloctylphosphonium, diethyldioctylphosphonium, ethyldipropylbutylphosphonium, ethyldipropylpentylphosphonium, ethyldipropylhexylphosphonium, ethyldipropylheptylphosphonium, ethyldipropyloctylphosphonium, ethylpropyldibutylphosphonium, ethylpropylbutylpentylphosphonium, ethylpropylbutylhexylphosphonium, ethylpropylbutylheptylphosphonium, ethylpropylbutyloctylphosphonium, ethylpropyldipentylphosphonium, ethylpropylpentylhexylphosphonium, ethylpropylpentylheptylphosphonium, ethylpropylpentyloctylphosphonium, ethylpropyldihexylphosphonium, ethylpropylhexylheptylphosphonium, ethylpropylhexyloctylphosphonium, ethylpropyldiheptylphosphonium, ethylpropylheptyloctylphosphonium, ethylpropyldioctylphosphonium, ethyltributylphosphonium, ethyldibutylpentylphosphonium, ethyldibutylhexylphosphonium, ethyldibutylheptylphosphonium, ethyldibutyloctylphosphonium, ethylbutyldipentylphosphonium, ethylbutylpentylhexylphosphonium, ethylbutylpentylheptylphosphonium, ethylbutylpentyloctylphosphonium, ethylbutyldihexylphosphonium, ethylbutylhexylheptylphosphonium, ethylbutylhexyloctylphosphonium, ethylbutylheptyloctylphosphonium, ethylbutyldioctylphosphonium, ethyltripentylphosphonium, ethyldipentylhexylphosphonium,

ethyldipentylheptylphosphonium, ethyldipentylheptylphosphonium,
 ethylpentylhexylphosphonium, ethylpentylhexylphosphonium,
 ethylpentylhexyloctylphosphonium, ethylpentylheptylphosphonium,
 ethylpentylheptyloctylphosphonium, ethylpentyldioctylphosphonium,
 ethyltriethylphosphonium, ethyldihexylheptylphosphonium, ethyldihexyloctylphosphonium,
 ethylhexyldiheptylphosphonium, ethylhexylheptyloctylphosphonium,
 ethylhexyldioctylphosphonium, ethyltriheptylphosphonium, ethyldiheptyloctylphosphonium,
 ethylheptyldioctylphosphonium, ethyltrioctylphosphonium, tripropylbutylphosphonium,
 tripropylpentylphosphonium, tripropylhexylphosphonium, tripropylheptylphosphonium,
 tripropyloctylphosphonium, dipropylbutylphosphonium, dipropylbutylpentylphosphonium,
 dipropylbutylhexylphosphonium, dipropylbutylheptylphosphonium,
 dipropylbutyloctylphosphonium, dipropylpentylphosphonium,
 dipropylpentylhexylphosphonium, dipropylpentylheptylphosphonium,
 dipropylpentyloctylphosphonium, dipropylpentylphosphonium,
 dipropylhexylheptylphosphonium, dipropylhexyloctylphosphonium,
 dipropyldiheptylphosphonium, dipropylheptyloctylphosphonium,
 dipropyldioctylphosphonium, propyltributylphosphonium, propyldibutylpentylphosphonium,
 propyldibutylhexylphosphonium, propyldibutylheptylphosphonium,
 propyldibutyloctylphosphonium, propylbutyldipentylphosphonium,
 propylbutylpentylhexylphosphonium, propylbutylpentylheptylphosphonium,
 propylbutylpentyloctylphosphonium, propylbutyldiheptylphosphonium,
 propylbutylheptyloctylphosphonium, propylbutyldioctylphosphonium,
 propyltripentylphosphonium, propyldipentylhexylphosphonium,
 propyldipentylheptylphosphonium, propyldipentylheptyloctylphosphonium,
 propyldipentylhexylheptylphosphonium, propylpentylhexylheptylphosphonium,
 propylpentylhexyloctylphosphonium, propylpentyldiheptylphosphonium,
 propylpentylheptyloctylphosphonium, propylpentyldioctylphosphonium,
 propyltrihexylphosphonium, propyldihexylheptylphosphonium,
 propyldihexyloctylphosphonium, propylhexyldiheptylphosphonium,
 propylhexylheptyloctylphosphonium, propylhexyldioctylphosphonium,
 propyltriheptylphosphonium, propyldiheptyloctylphosphonium,
 propylheptyldioctylphosphonium, propyltrioctylphosphonium, tetrabutylphosphonium,
 tributylpentylphosphonium, tributylhexylphosphonium, tributylheptylphosphonium,
 tributyloctylphosphonium, tetrapentylphosphonium, tripentylhexylphosphonium,
 tripentylheptylphosphonium, tripentyloctylphosphonium, tetrahexylphosphonium,
 trihexylheptylphosphonium, trihexyloctylphosphonium, tetraheptylphosphonium,
 triheptyloctylphosphonium, tetraoctylphosphonium, or cations of compounds in which one
 or more hydrogen atoms in these alkyl groups have been substituted with fluorine atoms,
 triethylallylphosphonium, triethylbutenylphosphonium, tripropylallylphosphonium,
 tripropylbutenylphosphonium, tributylallylphosphonium, tributylbutenylphosphonium, triethyl
 methoxyethylphosphonium, triethyl methoxyethoxyethylphosphonium, tripropyl
 methoxyethylphosphonium, tripropylmethoxyethoxyethylphosphonium,
 tributylmethoxyethylphosphonium, tributylmethoxyethoxyethylphosphonium, and the like.
 [0245]

Among these fluorosulfonates having $P(R)_4$ as a cationic structure, tetramethylphosphonium fluorosulfonate, tetraethylphosphonium fluorosulfonate, and tetrabutylphosphonium fluorosulfonate are particularly preferable in terms of availability and ease of handling.

The fluorosulfonate represented by formula (1) may be synthesized, for example, by a method of reacting a metal fluoride with SO_3 , a method of obtaining such by ion exchange

of fluorosulfonic acid, a method of obtaining it by an alkylation reaction of a tertiary amine or a phosphine using a fluorosulfonic acid ester, or the like, but the method of synthesizing and obtaining the fluorosulfonate represented by formula (1) used in the non-aqueous electrolyte solution according to the present invention is not particularly limited, and any method synthesized or obtained may be used.

[0246]

10 In the non-aqueous electrolyte solution of the present invention, it is sufficient that at least one type of fluorosulfonate represented by formula (1) is included, and one type may be used alone, or two or more types may be used in combination. When two or more types are used, it is preferable that one type thereof is LiFSO_3 . In particular, a combination of LiFSO_3 with one or more selected from NaFSO_3 , KFSO_3 , tetraalkylammonium fluorosulfonate (for example, methylammonium, tetraethylammonium fluorosulfonate, tetrabutylammonium fluorosulfonate), dimethylpyrrolidinium fluorosulfonate, methylethylpyrrolidinium fluorosulfonate, diethylpyrrolidinium fluorosulfonate, dimethylpiperidinium fluorosulfonate, methylethylpiperidinium fluorosulfonate, diethylpiperidinium fluorosulfonate, dimethylmorpholinium fluorosulfonate, methylethylmorpholinium fluorosulfonate, diethylmorpholinium fluorosulfonate, tetramethylphosphonium fluorosulfonate, tetraethylphosphonium fluorosulfonate, and tetrabutylphosphonium fluorosulfonate is preferable.

20 [0247]

Specifically, combinations of LiFSO_3 and NaFSO_3 , LiFSO_3 and KFSO_3 , LiFSO_3 and tetramethylammonium fluorosulfonate, LiFSO_3 and tetraethylammonium fluorosulfonate, LiFSO_3 and tetrabutylammonium fluorosulfonate, LiFSO_3 and dimethylpyrrolidinium fluorosulfonate, LiFSO_3 and methylethylpyrrolidinium fluorosulfonate, LiFSO_3 and diethylpyrrolidinium fluorosulfonate, LiFSO_3 and diethylpyrrolidinium fluorosulfonate, LiFSO_3 and ethylpiperidinium fluorosulfonate, LiFSO_3 and triethylpiperidinium fluorosulfonate, LiFSO_3 and triethyldiethylpyrrolidinium fluorosulfonate, LiFSO_3 and methylethylmorpholinium fluorosulfonate, LiFSO_3 and diethylmorpholinium fluorosulfonate, LiFSO_3 and tetramethylphosphonium fluorosulfonate, LiFSO_3 and tetraethylphosphonium fluorosulfonate, and LiFSO_3 and tetrabutylphosphonium fluorosulfonate are preferable in terms of increasing the lithium concentration of the non-aqueous electrolyte.

30 [0248]

<Fluorosulfonate represented by formula (1) and LiPF_6 >

In the present invention, the ratio of the molar content of FSO_3 [FSO_3] to the molar content of PF_6 [PF_6] in the non-aqueous electrolyte solution ($[\text{FSO}_3]/[\text{PF}_6]$) is 0.001 to 1.2.

40 When the ratio of $[\text{FSO}_3]/[\text{PF}_6]$ is below the above range, the input/output characteristics and durability that are characteristic of fluorosulfonates may not be exhibited. Conversely, when the ratio of the fluorosulfonate exceeds the above range, the internal impedance of the battery increases, and the input/output characteristics may deteriorate. In order to more significantly exert the effects of the present invention, $[\text{FSO}_3]/[\text{PF}_6]$ is preferably 0.01 or more, more preferably 0.02 or more, and is preferably 1.1 or less, more preferably 1.0 or less, and further preferably 0.7 or less. Also, the range of $[\text{FSO}_3]/[\text{PF}_6]$ is preferably 0.01 to 1.1, more preferably 0.01 to 1.0, and further preferably 0.01 to 0.7.

[0249]

50 In the non-aqueous electrolyte solution of the present invention, the molar content of FSO_3 in the non-aqueous electrolyte solution [FSO_3] is preferably 0.0005 mol/L or more, more preferably 0.01 mol/L or more, and particularly preferably 0.02 mol/L or more, as a lower limit. Furthermore, as an upper limit, this is preferably 0.5 mol/L or less, more preferably 0.45 mol/L or less, and particularly preferably 0.4 mol/L or less. When the concentration of

[FSO₃] is within the above range, the internal impedance of the battery is low, and input/output characteristics and durability are more easily exhibited. The concentration of [FSO₃] is preferably in a range of 0.0005 mol/L to 0.5 mol/L, more preferably 0.01 mol/L to 0.5 mol/L, further preferably 0.01 mol/L to 0.45 mol/L, and particularly preferably 0.01 mol/L to 0.40 mol/L.

[0250]

The molar content of FSO₃ ([FSO₃]) in the non-aqueous electrolyte solution can be determined, for example, by the amount of M(FSO₃)_x used in preparing the non-aqueous electrolyte. In formula (1), when x is 1, the molar content of M(FSO₃) and the molar content of [FSO₃] in the non-aqueous electrolyte solution are equal; when x is 2, the molar content of [FSO₃] is twice the molar content of M(FSO₃); and when x is 3, the molar content of [FSO₃] is three times the molar content of M(FSO₃).

[0251]

In the non-aqueous electrolyte solution of the present invention, the molar content of PF₆ ([PF₆]) in the non-aqueous electrolyte solution is preferably 0.5 mol/L or more, more preferably 0.6 mol/L or more, and particularly preferably 0.7 mol/L or more, as a lower limit. Furthermore, as an upper limit, this is preferably 3.0 mol/L or less, more preferably 2.0 mol/L or less, and particularly preferably 1.5 mol/L or less. The concentration range of [PF₆] is preferably 0.5 mol/L to 3.0 mol/L, more preferably 0.5 mol/L to 2.0 mol/L, and further preferably 0.5 mol/L to 1.5 mol/L.

When the concentration of [PF₆] is within the above range, the total ion content in the non-aqueous electrolyte solution and the viscosity of the electrolyte are appropriately balanced, so that the internal impedance of the battery is low without decreasing the ionic conductivity, and the input/output characteristics are easily improved.

[0252]

<Other lithium salt>

In the non-aqueous electrolyte solution of the present invention, LiPF₆ is used together with M(FSO₃)_x as an electrolyte, but one or more other lithium salts may be further contained. The other lithium salt is not particularly limited as long as it is a lithium salt other than LiPF₆ and lithium fluorosulfonate (when M is Li in formula (1)) and is known to be used for this application, and specific examples thereof include the following.

[0253]

Examples include: inorganic lithium salts such as LiBF₄, LiClO₄, LiAlF₄, LiSbF₆, LiTaF₆, LiWF₇, and the like;

lithium fluorophosphate salts other than LiPF₆, such as LiPO₃F and LiPO₂F₂; lithium tungstate salts, such as LiWOF₅;

lithium carboxylate salts such as HCO₂Li, CH₃CO₂Li, CH₂FCO₂Li, CHF₂CO₂Li, CF₃CO₂Li, CF₃CH₂CO₂Li, CF₃CF₂CO₂Li, CF₃CF₂CF₂CO₂Li, and CF₃CF₂CF₂CF₂CO₂Li; lithium sulfonate salts such as CH₃SO₃Li, CH₂FSO₃Li, CHF₂SO₃Li, CF₃SO₃Li, CF₃CF₂SO₃Li, CF₃CF₂CF₂SO₃Li, and CF₃CF₂CF₂CF₂SO₃Li;

[0254]

lithium imide salts such as LiN(FCO₂)₂, LiN(FCO)(FSO₂), LiN(FSO₂)₂, LiN(FSO₂)(CF₃SO₂), LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, lithium cyclic 1,2-perfluoroethane disulfonylimide, lithium cyclic 1,3-perfluoropropane disulfonylimide, and LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂);

lithium methide salts such as LiC(FSO₂)₃, LiC(CF₃SO₂)₃, LiC(C₂F₅SO₂)₃;

lithium oxalate salts such as lithium difluorooxalatoborate, lithium bis(oxalato)borate, lithium tetrafluorooxalatophosphate, lithium difluorobis(oxalato)phosphate, and lithium tris(oxalato)phosphate;

[0255]

other fluorine-containing organic lithium salts, such as $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiBF_3CF_3 , $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, and $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$; and the like.

[0256]

Among the above, LiBF_4 , LiSbF_6 , LiTaF_6 , LiPO_2F_2 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, lithium cyclic 1,2-perfluoroethane disulfonylimide, lithium cyclic 1,3-perfluoropropane disulfonylimide, $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, lithium bisoxalatoborate, lithium difluorooxalatoborate, lithium tetrafluorooxalatophosphate, lithium difluorobisoxalatophosphate, LiBF_3CF_3 , $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ and the like are preferable.

[0257]

In addition, from the viewpoint of improving the output characteristics, high-rate charge/discharge characteristics, high-temperature storage characteristics, cycle characteristics, and the like, it is preferable to use a material selected from lithium fluorophosphate salts other than LiPF_6 , lithium imide salts, and lithium oxalate salts, and more preferably a lithium salt, specifically, one selected from LiPO_2F_2 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, lithium bisoxalatoborate, and lithium difluorobisoxalatophosphate.

[0258]

The content of other lithium salts is not particularly limited as long as the effects of the present invention are not impaired, but from the viewpoint of keeping the electrical conductivity of the electrolyte in a favorable range and ensuring favorable battery performance, it is preferable to use such so that the total molar concentration of lithium in the non-aqueous electrolyte solution $[\text{Li}]$ is 0.3 mol/L or more and 3 mol/L or less. The total molar concentration of lithium $[\text{Li}]$ includes lithium derived from LiPF_6 and the fluorosulfonate represented by formula (1) when they are lithium salts, and means the total molar concentration of lithium $[\text{Li}]$ in the non-aqueous electrolyte. The total molar concentration of lithium $[\text{Li}]$ is more preferably 0.4 mol/L or more, even more preferably 0.5 mol/L or more, and is more preferably 2.0 mol/L or less, even more preferably 1.8 mol/L or less, and particularly preferably 1.7 mol/L or less.

[0259]

<1-2. Non-aqueous solvent>

<Ethylene carbonate>

The non-aqueous solvent in the non-aqueous electrolyte solution of the present invention is not particularly limited, but it is preferable to use ethylene carbonate.

It is preferable that the ethylene carbonate is 10% by volume or more in 100% by volume of the non-aqueous solvent. By setting the content to 10% by volume or more, a decrease in electrical conductivity resulting from a decrease in the dielectric constant of the non-aqueous electrolyte solution can be avoided, and the large current discharge characteristics, stability with respect to the negative electrode, and cycle characteristics of the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery can be easily kept within favorable ranges. The ethylene carbonate is preferably 50% by volume or less in 100% by volume of non-aqueous solvent. By setting the content to 50% by volume or less, the viscosity of the non-aqueous electrolyte solution can be set in an appropriate range, a decrease in ion conductivity can be suppressed, and the large current discharge characteristics of the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery can be easily set in a favorable range. The added amount of ethylene carbonate added is more preferably 15% by volume or more, and even more preferably 20% by volume or more, and more preferably 45% by volume or less, and

even more preferably 40% by volume or less in 100% by volume of the non-aqueous solvent.
[0260]

It is also possible to use chain carbonates, cyclic carbonates other than ethylene carbonate, cyclic and chain carboxylic acid esters, ether compounds, sulfone compounds, and the like as the non-aqueous solvent. Preferable non-aqueous solvents other than ethylene carbonate include the following.

[0261]

<Chain carbonate>

The chain carbonate preferably has 3 to 7 carbon atoms.

- 10 Specific examples of chain carbonates having 3 to 7 carbon atoms include dimethyl carbonate, diethyl carbonate, di-n-propyl carbonate, diisopropyl carbonate, n-propyl isopropyl carbonate, ethyl methyl carbonate, methyl-n-propyl carbonate, n-butyl methyl carbonate, isobutyl methyl carbonate, t-butyl methyl carbonate, ethyl-n-propyl carbonate, n-butyl ethyl carbonate, isobutyl ethyl carbonate, and t-butyl ethyl carbonate.

[0262]

- 20 Of these, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, di-n-propyl carbonate, diisopropyl carbonate, n-propyl isopropyl carbonate, ethyl methyl carbonate, and methyl-n-propyl carbonate are preferable, and dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate are particularly preferable.

Furthermore, chain carbonates having fluorine atoms (hereinafter sometimes abbreviated as "fluorinated chain carbonates") may also be suitably used. The number of fluorine atoms in the fluorinated chain carbonate is not particularly limited as long as it is 1 or more, but is normally 6 or less, and preferably 4 or less. When the fluorinated chain carbonate has a plurality of fluorine atoms, they may be bonded to the same carbon or to different carbons. Examples of the fluorinated chain carbonate include a fluorinated dimethyl carbonate derivative, a fluorinated ethyl methyl carbonate derivative, and a fluorinated diethyl carbonate derivative.

[0263]

- 30 Examples of the fluorinated dimethyl carbonate derivative include fluoromethyl methyl carbonate, difluoromethyl methyl carbonate, trifluoromethyl methyl carbonate, bis(fluoromethyl)carbonate, bis(difluoro)methyl carbonate, and bis(trifluoromethyl)carbonate.

Examples of fluorinated ethyl methyl carbonate derivatives include 2-fluoroethyl methyl carbonate, ethyl fluoromethyl carbonate, 2,2-difluoroethyl methyl carbonate, 2-fluoroethyl fluoromethyl carbonate, ethyldifluoromethyl carbonate, 2,2,2-trifluoroethyl methyl carbonate, 2,2-difluoroethyl fluoromethyl carbonate, 2-fluoroethyldifluoromethyl carbonate, and ethyltrifluoromethyl carbonate.

[0264]

- 40 Examples of fluorinated diethyl carbonate derivatives include Ethyl (2-fluoroethyl) carbonate, ethyl (2,2-difluoroethyl) carbonate, bis (2-fluoroethyl) carbonate, ethyl (2,2,2-trifluoroethyl) carbonate, 2,2-difluoroethyl-2'-fluoroethyl carbonate, bis (2,2-difluoroethyl) carbonate, 2,2,2-trifluoroethyl-2'-fluoroethyl carbonate, 2,2,2-trifluoroethyl-2',2'-difluoroethyl carbonate, bis (2,2,2-trifluoroethyl) carbonate, and the like.

[0265]

Chain carbonates may be used alone or in any combination of two or more in any ratio.

- 50 It is preferable that the chain carbonate is 15% by volume or more in 100% by volume of the non-aqueous solvent. By setting the content to 15% by volume or more, the viscosity of the non-aqueous electrolyte solution can be set in an appropriate range, a decrease in ion conductivity can be suppressed, and the large current discharge characteristics of the non-

aqueous electrolyte solution rechargeable battery can be easily set in a favorable range. The chain carbonate is preferably 90% by volume or less in 100% by volume of non-aqueous solvent. By setting the electrical conductivity to 90% by volume or less, a decrease in the electrical conductivity due to a decrease in the dielectric constant of the non-aqueous electrolyte solution is avoided, and the large current discharge characteristics of the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery can be easily kept within a favorable range. The added amount of chain carbonate added is more preferably 20% by volume or more, more preferably 25% by volume or more, and more preferably 85% by volume or less, and even more preferably 80% by volume or less.

10 Furthermore, by combining a specific chain carbonate with ethylene carbonate in a specific added amount, the battery performance can be significantly improved.
[0266]

For example, when dimethyl carbonate and ethyl methyl carbonate are selected as the specific chain carbonates, it is preferable that the added amount of ethylene carbonate is 15% by volume or more and 40% by volume or less, the added amount of dimethyl carbonate is 20% by volume or more and 50% by volume or less, and the added amount of ethyl methyl carbonate is 20% by volume or more and 50% by volume or less. By selecting such an added amount, it is possible to lower the low-temperature deposition temperature of the electrolyte while also lowering the viscosity of the non-aqueous electrolyte solution, thereby improving ionic conductivity and obtaining high output even at low temperatures. Particularly preferably, the added amount of ethylene carbonate is 25% by volume or more and 35% by volume or less, the added amount of dimethyl carbonate is 30% by volume or more and 40% by volume or less, and the added amount of ethyl methyl carbonate is 30% by volume or more and 40% by volume or less.

[0267]

<Saturated cyclic carbonate>

Aside from ethylene carbonate, the saturated cyclic carbonate may be one having an alkylene group having 3 to 4 carbon atoms.

Specifically, examples of saturated cyclic carbonates having 3 to 4 carbon atoms include propylene carbonate and butylene carbonate. Among these, propylene carbonate is particularly preferable from the viewpoint of improving the battery characteristics resulting from the improvement in the degree of dissociation of lithium ions.

[0268]

It is preferable that the saturated chain carbonate other than ethylene carbonate is 5% by volume or more in 100% by volume of the non-aqueous solvent. By setting the content to 5% by volume or more, the electrical conductivity of the non-aqueous electrolyte solution is improved, and the large current discharge characteristics of the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery are easily improved. Also, the saturated cyclic carbonate other than ethylene carbonate is preferably 40% by volume or less. By setting the content to 40% by volume or less, the viscosity of the non-aqueous electrolyte solution is kept within an appropriate range, a decrease in electrical conductivity is avoided, and consequently, the large current discharge characteristics of the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery can easily be kept within a favorable range. The added amount of the saturated cyclic carbonate other than ethylene carbonate is more preferably 10% by volume or more and more preferably 35% by volume or less in 100% by volume of the non-aqueous solvent.

[0269]

<Cyclic carbonate having fluorine atom>

The cyclic carbonate having a fluorine atom (hereinafter sometimes abbreviated as "fluorinated cyclic carbonate") is not particularly limited as long as it is a cyclic carbonate having a fluorine atom.

50

The fluorinated cyclic carbonate may be a derivative of a cyclic carbonate having an alkylene group having 2 to 6 carbon atoms, such as an ethylene carbonate derivative. Examples of ethylene carbonate derivatives include fluorinated ethylene carbonate or ethylene carbonate substituted with an alkyl group (for example, an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms), and among these, those having 1 to 8 fluorine atoms are preferable.

[0270]

Specific examples include monofluoroethylene carbonate, 4,4-difluoroethylene carbonate, 4,5-difluoroethylene carbonate, 4-fluoro-4-methylethylene carbonate, 4,5-difluoro-4-methylethylene carbonate, 4-fluoro-5-methylethylene carbonate, 4,4-difluoro-5-methylethylene carbonate, 4-(fluoromethyl)-ethylene carbonate, 4-(difluoromethyl)-ethylene carbonate, 4-(trifluoromethyl)-ethylene carbonate, 4-(fluoromethyl)-4-fluoroethylene carbonate, 4-(fluoromethyl)-5-fluoroethylene carbonate, 4-fluoro-4,5-dimethylethylene carbonate, 4,5-difluoro-4,5-dimethylethylene carbonate, 4,4-difluoro-5,5-dimethylethylene carbonate

Among these, at least one selected from the group consisting of monofluoroethylene carbonate, 4,4-difluoroethylene carbonate, 4,5-difluoroethylene carbonate, and 4,5-difluoro-4,5-dimethylethylene carbonate is more preferable in that it provides high ion conductivity and favorably forms an interface protective coating.

[0271]

Fluorinated cyclic carbonates may be used alone or in any combination of two or more in any ratio. The added amount of the fluorinated cyclic carbonate is not particularly limited and may be any amount as long as it does not significantly impair the effects of the present invention; however, the amount is preferably 0.001% by mass or more, more preferably 0.1% by mass or more, even more preferably 0.2% by mass or more, and is preferably 40% by mass or less, more preferably 35% by mass or less, even more preferably 30% by mass or less, and most preferably 5% by mass or less in 100% by mass of the non-aqueous electrolyte solution. The concentration of the fluorinated cyclic carbonate is preferably in the range of 0.001% by mass to 40% by mass, more preferably 0.001% by mass to 35% by mass, even more preferably 0.001% by mass to 30% by mass, and most preferably 0.001% by mass to 5% by mass.

Within the above range, the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery more readily exhibits a sufficient effect of improving the cycle characteristics, and it is easy to avoid a decrease in the discharge capacity retention rate due to a decrease in high-temperature storage characteristics or an increase in the amount of gas generated.

[0272]

<Chain carboxylic acid ester>

Examples of the chain carboxylic acid ester include those having a total of 3 to 7 carbon atoms in their structural formula.

Specific examples thereof include methyl acetate, ethyl acetate, n-propyl acetate, isopropyl acetate, n-butyl acetate, isobutyl acetate, t-butyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, n-propyl propionate, isopropyl propionate, n-butyl propionate, isobutyl propionate, t-butylpropionate, methyl butyrate, ethyl butyrate, n-propyl butyrate, isopropyl butyrate, methyl isobutyrate, ethyl isobutyrate, n-propyl isobutyrate, and isopropyl isobutyrate.

Among these, methyl acetate, ethyl acetate, n-propyl acetate, n-butyl acetate, methylpropionate, ethylpropionate, n-propylpropionate, isopropylpropionate, methylbutyrate, ethylbutyrate, and the like are preferable from the viewpoint of improving ionic conductivity due to a decrease in viscosity.

[0273]

It is preferable that the chain carboxylic acid ester is 10% by volume or more in 100% by

volume of the non-aqueous solvent. By setting the content to 10% by volume or more, the electrical conductivity of the non-aqueous electrolyte solution is improved, and the large current discharge characteristics of the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery are easily improved. It is preferable that the chain carboxylic acid ester is 60% by volume or less in 100% by volume of the non-aqueous solvent. By setting the content to 60% by volume or less, an increase in the negative electrode resistance is suppressed, and the large current discharge characteristics and cycle characteristics of the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery can be easily set within favorable ranges. The added amount of the chain carboxylic acid ester is more preferably 15% by volume or more, and more preferably 50% by volume or less.

[0274]

<Cyclic carboxylic acid ester>

Examples of cyclic carboxylic acid esters include those having 3 to 12 total carbon atoms in their structural formula.

Specific examples include gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, gamma-caprolactone, and epsilon-caprolactone. Among these, gamma butyrolactone is particularly preferable from the perspective of improving battery characteristics due to an improvement in the degree of lithium ion dissociation.

The cyclic carboxylic acid ester is preferably 5% by volume or more in 100% by volume of non-aqueous solvent. By setting the content to 5% by volume or more, the electrical conductivity of the non-aqueous electrolyte solution is improved, and the large current discharge characteristics of the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery are easily improved. Also, the cyclic carboxylic acid ester content is preferably 40% by volume or less. By setting the content to 40% by volume or less, the viscosity of the non-aqueous electrolyte solution is kept within an appropriate range, a decrease in electrical conductivity is avoided, an increase in negative electrode resistance is suppressed, consequently the large current discharge characteristics of the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery can easily be kept within a favorable range. The added amount of the cyclic carboxylic acid ester is more preferably 10% by volume or more, and more preferably 35% by volume or less.

[0275]

<Ether compound>

A chain ether having 3 to 10 carbon atoms and a cyclic ether having 3 to 6 carbon atoms are preferable as the ether-based compound.

Examples of chain ethers having 3 to 10 carbon atoms include diethyl ether, di-n-propyl ether, di-n-butyl ether, dimethoxymethane, diethoxymethane, ethoxymethoxymethane, ethylene glycol di-n-propyl ether, ethylene glycol di-n-butyl ether, and diethylene glycol dimethyl ether.

Examples of cyclic ethers having 3 to 6 carbon atoms include tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, 3-methyltetrahydrofuran, 1,3-dioxane, 2-methyl-1,3-dioxane, 4-methyl-1,3-dioxane, 1,4-dioxane, and fluorinated compounds thereof.

[0276]

Among these, dimethoxymethane, diethoxymethane, ethoxymethoxymethane, ethylene glycol di-n-propyl ether, ethylene glycol di-n-butyl ether, and diethylene glycol dimethyl ether are preferable in that they have a high ability to solvate lithium ions and improve ion dissociation properties, and dimethoxymethane, diethoxymethane, and ethoxymethoxymethane are particularly preferable because they have a low viscosity and provide high ionic conductivity.

[0277]

The amount of the ether compound is preferably 5% by volume or more and 70% by volume or less in 100% by volume of the non-aqueous solvent. Within this range, the effect of improving ion conductivity resulting from the improvement in the degree of lithium ion dissociation of the chain ether and the reduction in viscosity is easily ensured, and when the negative electrode active material is a carbonaceous material, it is easy to avoid a situation in which the chain ether is co-inserted together with lithium ions, resulting in a decrease in capacity. The ether compound is more preferably 10% by volume or more and further preferably 15% by volume or more, and more preferably 60% by volume or less and further preferably 50% by volume or less.

10 Furthermore, by combining a specific amount of ethylene carbonate and a specific chain carbonate with a specific ether compound, battery performance can be remarkably improved.

[0278]

For example, when dimethoxyethane is selected as the specific ether compound, it is preferable to select ethyl methyl carbonate as the specific chain carbonate. In this case, it is preferable that the added amount of ethylene carbonate be 15% by volume or more and 40% by volume or less, the added amount of dimethoxyethane be 10% by volume or more and 40% by volume or less, and the added amount of ethylmethyl carbonate be 30% by volume or more and 60% by volume or less. By selecting ethyl methyl carbonate as the chain carbonate and the above added amount, the temperature compatibility region can be widened, and the low-temperature precipitation temperature of the lithium salt can be lowered.

20 [0279]

Furthermore, when diethoxyethane is selected as the specific ether compound, it is preferable to select dimethyl carbonate as the specific chain carbonate. In this case, it is preferable that the added amount of ethylene carbonate be 15% by volume or more and 40% by volume or less, the added amount of diethoxyethane be 20% by volume or more and 60% by volume or less, and the added amount of dimethyl carbonate be 15% by volume or more and 60% by volume or less. By selecting dimethyl carbonate as the chain carbonate and selecting the above added amount, it is possible to lower the low-temperature precipitation temperature of the lithium salt while also reducing the viscosity of the non-aqueous electrolyte, thereby improving ionic conductivity and enabling high output to be obtained even at low temperatures.

30 [0280]

<Sulfone-based compound>

Cyclic sulfones having 3 to 6 carbon atoms and chain sulfones having 2 to 6 carbon atoms are preferable as the sulfone-based compound. The number of sulfonyl groups in one molecule is preferably 1 or 2.

40 Examples of cyclic sulfones include monosulfone compounds such as trimethylene sulfones, tetramethylene sulfones, and hexamethylene sulfones and disulfone compounds such as trimethylene disulfones, tetramethylene disulfones, and hexamethylene disulfones. Among these, from the viewpoint of dielectric constant and viscosity, tetramethylene sulfones, tetramethylene disulfones, hexamethylene sulfones, and hexamethylene disulfones are more preferable, and tetramethylene sulfones (sulfolanes) are particularly preferable.

[0281]

50 Sulfolane and/or a sulfolane derivative (hereinafter, sometimes abbreviated to "sulfolanes", including sulfolane) is preferable as the sulfolane. As the sulfolane derivative, one or more of the hydrogen atoms bonded to the carbon atoms constituting the sulfolane ring are preferably substituted with a fluorine atom or an alkyl group.

[0282]

Among these, 2-methylsulfolane, 3-methylsulfolane, 2-fluorosulfolane, 3-fluorosulfolane, 2,2-difluorosulfolane, 2,3-difluorosulfolane, 2,4-difluorosulfolane, 2,5-difluorosulfolane, 3,4-difluorosulfolane, 2-fluoro-3-methylsulfolane, 2-fluoro-2-methylsulfolane, 3-fluoro-3-methylsulfolane, 3-fluoro-2-methylsulfolane, 4-fluoro-3-methylsulfolane, 4-fluoro-2-methylsulfolane, 5-fluoro-3-methylsulfolane, 5-fluoro-2-methylsulfolane, 2-fluoromethylsulfolane, 3-fluoromethylsulfolane, 2-difluoromethylsulfolane, 3-difluoromethylsulfolane, 2-trifluoromethylsulfolane, 3-trifluoromethylsulfolane, 2-fluoro-3-(trifluoromethyl)sulfolane, 3-fluoro-3-(trifluoromethyl)sulfolane, 4-fluoro-3-(trifluoromethyl)sulfolane, 5-fluoro-3-(trifluoromethyl)sulfolane, and the like are preferable in terms of high ionic conductivity and high input/output.

[0283]

Examples of the chain sulfone include dimethyl sulfone, ethyl methyl sulfone, diethyl sulfone, n-propyl methyl sulfone, n-propyl ethyl sulfone, di-n-propyl sulfone, isopropyl methyl sulfone, isopropyl ethyl sulfone, diisopropyl sulfone, n-butyl methyl sulfone, n-butyl ethyl sulfone, t-butyl methyl sulfone, t-butyl ethyl sulfone, monofluoromethyl methyl sulfone, difluoromethyl methyl sulfone, trifluoromethyl methyl sulfone, monofluoroethyl methyl sulfone, difluoroethyl methyl sulfone, trifluoroethyl methyl sulfone, pentafluoroethyl methyl sulfone, ethyl monofluoromethyl sulfone, ethyl difluoromethyl sulfone, ethyl trifluoromethyl sulfone, perfluoroethyl methyl sulfone, ethyl trifluoroethyl sulfone, ethyl pentafluoroethyl sulfone, di(trifluoroethyl)sulfone, perfluorodiethyl sulfone, fluoromethyl-n-propyl sulfone, difluoromethyl-n-propyl sulfone, trifluoromethyl-n-propyl sulfone, fluoromethyl isopropyl sulfone, difluoromethyl isopropyl sulfone, trifluoromethyl isopropyl sulfone, trifluoroethyl-n-propyl sulfone, trifluoroethyl isopropyl sulfone, pentafluoroethyl-n-propyl sulfone, pentafluoroethyl isopropyl sulfone, trifluoroethyl-n-butyl sulfone, trifluoroethyl-t-butyl sulfone, pentafluoroethyl-n-butyl sulfone, pentafluoroethyl-t-butyl sulfone, and the like

[0284]

Among these, dimethyl sulfone, ethyl methyl sulfone, diethyl sulfone, n-propyl methyl sulfone, isopropyl methyl sulfone, n-butyl methyl sulfone, t-butyl methyl sulfone, monofluoromethyl methyl sulfone, difluoromethyl methyl sulfone, trifluoromethyl methyl sulfone, monofluoroethyl methyl sulfone, difluoroethyl methyl sulfone, trifluoroethyl methyl sulfone, pentafluoroethyl methyl sulfone, ethyl monofluoromethyl sulfone, ethyl difluoromethyl sulfone, ethyl trifluoromethyl sulfone, ethyl trifluoroethyl sulfone, ethyl pentafluoroethyl sulfone, trifluoromethyl-n-propyl sulfone, trifluoromethyl isopropyl sulfone, trifluoroethyl-n-butyl sulfone, trifluoroethyl-t-butyl sulfone, trifluoromethyl-n-butyl sulfone, trifluoromethyl-t-butyl sulfone, and the like are preferable in terms of high ionic conductivity and high input/output.

[0285]

The sulfone compound is preferably 0.3% by volume or more and 40% by volume or less in 100% by volume of the non-aqueous solvent. Within this range, the effect of improving durability such as cycle characteristics and storage characteristics can be easily obtained, and the viscosity of the non-aqueous electrolyte solution can be set within an appropriate range, making it possible to avoid a decrease in electrical conductivity, and making it easy to avoid a situation in which the charge/discharge capacity retention rate decreases when charging/discharging the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery at a high current density. The added amount of sulfone compound added is more preferably 0.5% by volume or more, more preferably 1% by volume or more, more preferably 35% by volume or less, and even more preferably 30% by volume or less.

[0286]

50 1-3. Adjuvants

<Cyclic carbonate having carbon-carbon unsaturated bond>

In the non-aqueous electrolyte solution of the present invention, a cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond (hereinafter, sometimes abbreviated as "unsaturated cyclic carbonate") may be used to form a coating on the negative electrode surface of a non-aqueous electrolyte solution battery and achieve a longer battery lifespan.

10 The cyclic carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond is not particularly limited as long as it is a cyclic carbonate having a carbon-carbon double bond, and any carbonate having a carbon-carbon unsaturated bond may be used. In addition, cyclic carbonates having a substituent with an aromatic ring are also included in the cyclic carbonates having a carbon-carbon unsaturated bond.

[0287]

Examples of the unsaturated cyclic carbonate include vinylene carbonates, ethylene carbonates substituted with a substituent having an aromatic ring or a carbon-carbon unsaturated bond, phenyl carbonates, vinyl carbonates, and allyl carbonates.

Examples of vinylene carbonates include vinylene carbonate, methylvinylene carbonate, 4,5-dimethylvinylene carbonate, phenylvinylene carbonate, 4,5-diphenylvinylene carbonate, vinylvinylene carbonate, and allylvinylene carbonate.

20 Specific examples of ethylene carbonates substituted with a substituent having an aromatic ring or a carbon-carbon unsaturated bond include vinyl ethylene carbonate, 4,5-divinyl ethylene carbonate, phenyl ethylene carbonate, 4,5-diphenyl ethylene carbonate, ethynyl ethylene carbonate, and 4,5-diethynyl ethylene carbonate.

[0288]

Among these, vinylene carbonates and ethylene carbonate substituted with a substituent having an aromatic ring or a carbon-carbon unsaturated bond are preferable, and in particular, vinylene carbonate, 4,5-diphenylvinylene carbonate, 4,5-dimethylvinylene carbonate, vinyl ethylene carbonate, and ethynylethylene carbonate are more preferably used since they form a stable interface protective coating.

[0289]

30 The molecular weight of the unsaturated cyclic carbonate is not particularly limited, and may be any amount as long as it does not significantly impair the effects of the present invention. The molecular weight is preferably 50 or more and 250 or less. Within this range, the solubility of the unsaturated cyclic carbonate in the non-aqueous electrolyte solution is easily ensured, and the effects of the present invention are sufficiently easily achieved. The molecular weight of the unsaturated cyclic carbonate is more preferably 80 or more and more preferably 150 or less. The method for producing the unsaturated cyclic carbonate is not particularly limited, and any known method may be selected for production.

[0290]

40 Unsaturated cyclic carbonates may be used alone or in any combination of two or more in any ratio. Furthermore, the added amount of the unsaturated cyclic carbonate is not particularly limited, and may be any amount as long as it does not significantly impair the effects of the present invention. The unsaturated cyclic carbonate is preferably 0.001% by mass or more, more preferably 0.01% by mass or more, even more preferably 0.1% by mass or more, and particularly preferably 0.2% by mass or more, preferably 5% by mass or less, more preferably 4% by mass or less, and even more preferably 3% by mass or less in 100% by mass of the non-aqueous electrolyte solution. The concentration range of the unsaturated cyclic carbonate is preferably 0.001 to 5% by mass, more preferably 0.001 to 4% by mass, and further preferably 0.001 to 3% by mass.

50 Within the above range, it is easy for the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery to exhibit a sufficient cycle characteristics improvement effect, and it is also easy to avoid situations such as a drop in high-temperature storage characteristics, a large amount

of gas generated, and a drop in discharge capacity retention rate.

[0291]

<Fluorinated unsaturated cyclic carbonate>

It is also preferable to use a cyclic carbonate having an unsaturated bond and a fluorine atom (hereinafter, sometimes abbreviated as "fluorinated unsaturated cyclic carbonate") as the fluorinated cyclic carbonate. The fluorinated unsaturated cyclic carbonate is not particularly limited. Among these, those having one or two fluorine atoms are preferable.

10 Examples of the fluorinated unsaturated cyclic carbonate include vinylene carbonate derivatives and ethylene carbonate derivatives substituted with a substituent having an aromatic ring or a carbon-carbon unsaturated bond.

Examples of vinylene carbonate derivatives include 4-fluorovinylene carbonate, 4-fluoro-5-methylvinylene carbonate, 4-fluoro-5-phenylvinylene carbonate, and 4,5-difluoroethylene carbonate.

[0292]

20 Examples of ethylene carbonate derivatives substituted with a substituent having an aromatic ring or a carbon-carbon unsaturated bond include 4-fluoro-4-vinylethylene carbonate, 4-fluoro-5-vinylethylene carbonate, 4,4-difluoro-4-vinylethylene carbonate, 4,5-difluoro-4-vinylethylene carbonate, 4-fluoro-4,5-divinylethylene carbonate, 4,5-difluoro-4,5-divinylethylene carbonate, 4-fluoro-4-phenylethylene carbonate, 4-fluoro-5-phenylethylene carbonate, 4,4-difluoro-5-phenylethylene carbonate, and 4,5-difluoro-4-phenylethylene carbonate.

[0293]

30 The molecular weight of the unsaturated fluorinated cyclic carbonate is not particularly limited, and may be any amount as long as it does not significantly impair the effects of the present invention. The molecular weight is preferably 50 or more and 250 or less. Within this range, the solubility of the fluorinated cyclic carbonate in the non-aqueous electrolyte solution is easily ensured, and the effects of the present invention are easily achieved. The method for producing a fluorinated unsaturated cyclic carbonate is not particularly limited, and such may be produced by selecting any known method. The molecular weight is more preferably 80 or more, and more preferably 150 or less.

[0294]

40 Fluorinated unsaturated cyclic carbonates may be used alone or in any combination of two or more in any ratio. Furthermore, the added amount of fluorinated unsaturated cyclic carbonate is not particularly limited, and is optional so long as the effect of the present invention is not significantly impaired. The content of the fluorinated unsaturated cyclic carbonate is preferably 0.01% by mass or more and 5% by mass or less in 100% by mass of the non-aqueous electrolyte solution. Within this range, it is easy for the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery to exhibit a sufficient cycle characteristics improvement effect, and it is also easy to avoid situations such as a drop in high-temperature storage characteristics, a large amount of gas generated, and a drop in discharge capacity retention rate. The amount of the fluorinated unsaturated cyclic carbonate is more preferably 0.1% by mass or more and even more preferably 0.2% by mass or more, and is more preferably 4% by mass or less and even more preferably 3% by mass or less.

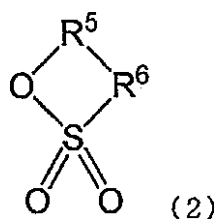
[0295]

<Cyclic sulfonate compound>

The cyclic sulfonate compound that may be used in the non-aqueous electrolyte solution of the present invention is not particularly limited, but is preferably a compound represented by the general formula (2).

[0296]

50 [Chem. 1]



[0297]

10 (In the formula, R⁵ and R⁶ each independently represent an organic group composed of atoms selected from the group consisting of carbon atoms, hydrogen atoms, nitrogen atoms, oxygen atoms, sulfur atoms, phosphorus atoms and halogen atoms, and R⁵ and R⁶ may each contain an unsaturated bond together with -O-SO₂-.) R⁵ and R⁶ are preferably organic groups composed of atoms consisting of carbon atoms, hydrogen atoms, oxygen atoms, and sulfur atoms, and in particular are preferably organic groups having a hydrocarbon group having 1 to 3 carbon atoms or -O-SO₂-.

[0298]

20 The molecular weight of the cyclic sulfonate compound is not particularly limited, and may be any amount as long as it does not significantly impair the effects of the present invention. The molecular weight is preferably 100 or more and 250 or less. Within this range, the solubility of the cyclic sulfonic acid ester compound in the non-aqueous electrolyte solution is easily ensured, and the effect of the present invention is easily demonstrated. The method for producing the cyclic sulfonic acid ester compound is not particularly limited, and such may be produced by selecting any known method.

[0299]

Specific examples of the compound represented by formula (2) include, for example: sultone compounds such as

1,3-propane sultone,
 1-fluoro-1,3-propane sultone,
 2-fluoro-1,3-propane sultone,
 30 3-fluoro-1,3-propane sultone,
 1-methyl-1,3-propane sultone,
 2-methyl-1,3-propane sultone,
 3-methyl-1,3-propane sultone,
 1-propene-1,3-sultone,
 2-propene-1,3-sultone,
 1-fluoro-1-propene-1,3-sultone,
 2-fluoro-1-propene-1,3-sultone,
 3-fluoro-1-propene-1,3-sultone,
 1-fluoro-2-propene-1,3-sultone,
 40 2-fluoro-2-propene-1,3-sultone,
 3-fluoro-2-propene-1,3-sultone,

[0300]

1-methyl-1-propene-1,3-sultone,
 2-methyl-1-propene-1,3-sultone,
 3-methyl-1-propene-1,3-sultone,
 1-methyl-2-propene-1,3-sultone,
 2-methyl-2-propene-1,3-sultone,
 3-methyl-2-propene-1,3-sultone,
 1,4-butane sultone,
 50 1-fluoro-1,4-butane sultone,

- 2-fluoro-1,4-butane sultone,
3-fluoro-1,4-butane sultone,
4-fluoro-1,4-butane sultone,
1-methyl-1,4-butane sultone,
2-methyl-1,4-butane sultone,
3-methyl-1,4-butane sultone,
4-methyl-1,4-butane sultone,
[0301]
1-butene-1,4-sultone,
10 2-butene-1,4-sultone,
3-butene-1,4-sultone,
1-fluoro-1-butene-1,4-sultone,
2-fluoro-1-butene-1,4-sultone,
3-fluoro-1-butene-1,4-sultone,
4-fluoro-1-butene-1,4-sultone,
1-fluoro-2-butene-1,4-sultone,
2-fluoro-2-butene-1,4-sultone,
3-fluoro-2-butene-1,4-sultone,
4-fluoro-2-butene-1,4-sultone,
20 1-fluoro-3-butene-1,4-sultone,
2-fluoro-3-butene-1,4-sultone,
3-fluoro-3-butene-1,4-sultone,
4-fluoro-3-butene-1,4-sultone,
[0302]
1-methyl-1-butene-1,4-sultone,
2-methyl-1-butene-1,4-sultone
3-methyl-1-butene-1,4-sultone,
4-methyl-1-butene-1,4-sultone,
1-methyl-2-butene-1,4-sultone,
30 2-methyl-2-butene-1,4-sultone,
3-methyl-2-butene-1,4-sultone,
4-methyl-2-butene-1,4-sultone,
1-methyl-3-butene-1,4-sultone,
2-methyl-3-butene-1,4-sultone,
3-methyl-3-butene-1,4-sultone,
4-methyl-3-butene-1,4-sultone,
1,5-pentane sultone,
1-fluoro-1,5-pentanesultone,
2-fluoro-1,5-pentanesultone,
40 [0303]
3-fluoro-1,5-pentanesultone,
4-fluoro-1,5-pentanesultone,
5-fluoro-1,5-pentanesultone,
1-methyl-1,5-pentanesultone,
2-methyl-1,5-pentanesultone,
3-methyl-1,5-pentanesultone,
4-methyl-1,5-pentanesultone,
5-methyl-1,5-pentanesultone,
1-pentene-1,5-sultone,
50 2-pentene-1,5-sultone,

- 3-pentene-1,5-sultone,
4-pentene-1,5-sultone,
1-fluoro-1-pentene-1,5-sultone,
2-fluoro-1-pentene-1,5-sultone,
3-fluoro-1-pentene-1,5-sultone,
[0304]
4-fluoro-1-pentene-1,5-sultone,
5-fluoro-1-pentene-1,5-sultone,
1-fluoro-2-pentene-1,5-sultone,
10 2-fluoro-2-pentene-1,5-sultone,
3-fluoro-2-pentene-1,5-sultone,
4-fluoro-2-pentene-1,5-sultone,
5-fluoro-2-pentene-1,5-sultone,
1-fluoro-3-pentene-1,5-sultone,
2-fluoro-3-pentene-1,5-sultone,
3-fluoro-3-pentene-1,5-sultone,
4-fluoro-3-pentene-1,5-sultone,
5-fluoro-3-pentene-1,5-sultone,
1-fluoro-4-pentene-1,5-sultone,
20 2-fluoro-4-pentene-1,5-sultone,
[0305]
3-fluoro-4-pentene-1,5-sultone,
4-fluoro-4-pentene-1,5-sultone,
5-fluoro-4-pentene-1,5-sultone,
1-methyl-1-pentene-1,5-sultone,
2-methyl-1-pentene-1,5-sultone,
3-methyl-1-pentene-1,5-sultone,
4-methyl-1-pentene-1,5-sultone,
5-methyl-1-pentene-1,5-sultone,
30 1-methyl-2-pentene-1,5-sultone,
2-methyl-2-pentene-1,5-sultone,
3-methyl-2-pentene-1,5-sultone,
4-methyl-2-pentene-1,5-sultone,
5-methyl-2-pentene-1,5-sultone,
1-methyl-3-pentene-1,5-sultone,
[0306]
2-methyl-3-pentene-1,5-sultone,
3-methyl-3-pentene-1,5-sultone,
4-methyl-3-pentene-1,5-sultone,
40 5-methyl-3-pentene-1,5-sultone,
1-methyl-4-pentene-1,5-sultone,
2-methyl-4-pentene-1,5-sultone,
3-methyl-4-pentene-1,5-sultone,
4-methyl-4-pentene-1,5-sultone, and
5-methyl-4-pentene-1,5-sultone;
sulfate compounds such as methylene sulfate,
ethylene sulfate, and
propylene sulfate;
disulfonate compounds such as methylenemethane disulfonate and
50 ethylene methane disulfonate;

- nitrogen-containing compounds such as 1,2,3-oxathiazolidine-2,2-dioxide,
[0307]
3-methyl-1,2,3-oxathiazolidine-2,2-dioxide,
3H-1,2,3-oxathiazole-2,2-dioxide,
5H-1,2,3-oxathiazole-2,2-dioxide,
1,2,4-oxathiazolidine-2,2-dioxide,
4-methyl-1,2,4-oxathiazolidine-2,2-dioxide,
3H-1,2,4-oxathiazole-2,2-dioxide,
5H-1,2,4-oxathiazole-2,2-dioxide,
10 1,2,5-oxathiazolidine-2,2-dioxide,
5-methyl-1,2,5-oxathiazolidine-2,2-dioxide,
3H-1,2,5-oxathiazole-2,2-dioxide,
5H-1,2,5-oxathiazole-2,2-dioxide,
1,2,3-oxathiazinane-2,2-dioxide,
3-methyl-1,2,3-oxathiazinane-2,2-dioxide,
5,6-dihydro-1,2,3-oxathiazine-2,2-dioxide,
1,2,4-oxathiazinane-2,2-dioxide,
[0308]
4-methyl-1,2,4-oxathiazinane-2,2-dioxide,
20 5,6-dihydro-1,2,4-oxathiazine-2,2-dioxide,
3,6-dihydro-1,2,4-oxathiazine-2,2-dioxide,
3,4-dihydro-1,2,4-oxathiazine-2,2-dioxide,
1,2,5-oxathiazinane-2,2-dioxide,
5-methyl-1,2,5-oxathiazinane-2,2-dioxide,
5,6-dihydro-1,2,5-oxathiazine-2,2-dioxide,
3,6-dihydro-1,2,5-oxathiazine-2,2-dioxide,
3,4-dihydro-1,2,5-oxathiazine-2,2-dioxide,
1,2,6-oxathiazinane-2,2-dioxide,
6-methyl-1,2,6-oxathiazinane-2,2-dioxide,
30 5,6-dihydro-1,2,6-oxathiazine-2,2-dioxide,
3,4-dihydro-1,2,6-oxathiazine-2,2-dioxide, and
5,6-dihydro-1,2,6-oxathiazine-2,2-dioxide; and
[0309]
phosphorus-containing compounds such as 1,2,3-oxathiaphoslane-2,2-dioxide,
3-methyl-1,2,3-oxathiaphoslane-2,2-dioxide,
3-methyl-1,2,3-oxathiaphoslane-2,2,3-trioxide,
3-methoxy-1,2,3-oxathiaphoslane-2,2,3-trioxide,
1,2,4-oxathiaphoslane-2,2-dioxide,
4-methyl-1,2,4-oxathiaphoslane-2,2-dioxide,
40 4-methyl-1,2,4-oxathiaphoslane-2,2,4-trioxide,
4-methoxy-1,2,4-oxathiaphoslane-2,2,4-trioxide,
1,2,5-oxathiaphoslane-2,2-dioxide,
5-methyl-1,2,5-oxathiaphoslane-2,2-dioxide,
5-methyl-1,2,5-oxathiaphoslane-2,2,5-trioxide,
5-methoxy-1,2,5-oxathiaphoslane-2,2,5-trioxide,
1,2,3-oxathiaphosphinane-2,2-dioxide,
3-methyl-1,2,3-oxathiaphosphinane-2,2-dioxide,
3-methyl-1,2,3-oxathiaphosphinane-2,2,3-trioxide,
[0310]
50 3-methoxy-1,2,3-oxathiaphosphinane-2,2,3-trioxide,

1,2,4-oxathiaphosphinane-2,2-dioxide,
 4-methyl-1,2,4-oxathiaphosphinane-2,2-dioxide,
 4-methyl-1,2,4-oxathiaphosphinane-2,2,3-trioxide,
 4-methyl-1,5,2,4-dioxathiaphosphinane-2,4-dioxide,
 4-methoxy-1,5,2,4-dioxathiaphosphinane-2,4-dioxide,
 3-methoxy-1,2,4-oxathiaphosphinane-2,2,3-trioxide
 1,2,5-oxathiaphosphinane-2,2-dioxide,
 5-methyl-1,2,5-oxathiaphosphinane-2,2-dioxide
 5-methyl-1,2,5-oxathiaphosphinane-2,2,3-trioxide
 10 5-methoxy-1,2,5-oxathiaphosphinane-2,2,3-trioxide
 1,2,6-oxathiaphosphinane-2,2-dioxide
 6-methyl-1,2,6-oxathiaphosphinane-2,2-dioxide
 6-methyl-1,2,6-oxathiaphosphinane-2,2,3-trioxide, and
 6-methoxy-1,2,6-oxathiaphosphinane-2,2,3-trioxide.
 [0311]

Among these,
 from the viewpoint of improving storage properties, 1,3-propane sultone, 1-fluoro-1,3-
 propane sultone, 2-fluoro-1,3-propane sultone, 3-fluoro-1,3-propane sultone, 1-propene-
 1,3-sultone, 1-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 2-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 3-fluoro-1-
 20 propene-1,3-sultone, 1,4-butane sultone, methylene methane disulfonate, and ethylene
 methane disulfonate are preferable, and 1,3-propane sultone, 1-fluoro-1,3-propane sultone,
 2-fluoro-1,3-propane sultone, 3-fluoro-1,3-propane sultone, and 1-propene-1,3-sultone are
 more preferable.

[0312]

Cyclic sulfonic ester compounds may be used alone or in any combination of two or more
 in any ratio. The added amount of the cyclic sulfonate ester compound with respect to the
 entire non-aqueous electrolyte solution of the present invention is not limited, and may be
 any amount as long as it does not significantly impair the effects of the present invention,
 but the cyclic sulfonate ester compound is normally contained in the non-aqueous electrolyte
 30 solution of the present invention at a concentration of 0.001% by mass or more, preferably
 0.1% by mass or more, and more preferably 0.3% by mass or more, and normally 10% by
 mass or less, preferably 5% by mass or less, and more preferably 3% by mass or less.
 When the above range is satisfied, the effects of the output characteristics, load
 characteristics, low-temperature characteristics, cycle characteristics, high-temperature
 storage characteristics, and the like are further improved.

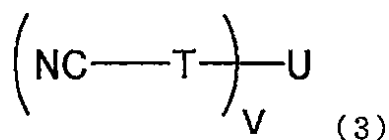
[0313]

<Compound having cyano group>

In the non-aqueous electrolyte solution of the present invention, the compound having a
 cyano group that may be used is not particularly limited as long as it is a compound having
 40 a cyano group in the molecule, but a compound represented by general formula (3) is more
 preferable.

[0314]

[Chem. 2]



[0315]

50 (In the formula, T represents an organic group composed of atoms selected from the

group consisting of carbon atoms, hydrogen atoms, nitrogen atoms, oxygen atoms, sulfur atoms, phosphorus atoms, and halogen atoms, and U represents a pentavalent organic group having 1 to 10 carbon atoms which may have a substituent; V is an integer of 1 or more, and when V is 2 or more, T's may be the same or different)

The molecular weight of the compound having a cyano group is not particularly limited, and may be any amount as long as it does not significantly impair the effects of the present invention. The molecular weight is preferably 50 or more, more preferably 80 or more, and further preferably 100 or more and 200 or less. Within this range, the solubility of the compound having a cyano group in relation to the non-aqueous electrolyte solution is easily ensured, and the effect of the present invention is easily demonstrated. The method for producing a compound having a cyano group is not particularly limited, and such may be produced by selecting any known method.

[0316]

Specific examples of compounds expressed by general formula (3) include: compounds having one cyano group, such as

acetonitrile,
propionitrile,
butyronitrile,
isobutyronitrile,
valeronitrile,
isovaleronitrile,
lauronitrile,
2-methylbutyronitrile,
trimethylacetonitrile,
hexanenitrile,
cyclopentanecarbonitrile,
cyclohexanecarbonitrile,
acrylonitrile,
methacrylonitrile,
crotononitrile,

[0317]

3-methylcrotononitrile,
2-methyl-2-butenenitrile,
2-pentenitrile,
2-methyl-2-pentenitrile,
3-methyl-2-pentenitrile,
2-hexenenitrile,
fluoroacetonitrile,
difluoroacetonitrile,
trifluoroacetonitrile,
2-fluoropropionitrile,
3-fluoropropionitrile,
2,2-difluoropropionitrile,
2,3-difluoropropionitrile,
3,3-difluoropropionitrile,
2,2,3-trifluoropropionitrile,

[0318]

3,3,3-trifluoropropionitrile,
3,3'-oxydipropionitrile,
3,3'-thiodipropionitrile,

- 1,2,3-propanetricarbonitrile,
1,3,5-pentanetricarbonitrile, and
pentafluoropropionitrile;
compounds having two cyano groups, such as malononitrile,
succinonitrile,
glutaronitrile,
adiponitrile,
pimelonitrile,
suberonitrile,
10 azelanitrile,
sebaconitrile,
undecanedinitrile,
[0319]
dodecanedinitrile,
methylmalononitrile,
ethylmalononitrile,
isopropylmalononitrile,
tert-butylmalononitrile,
methyl succinonitrile,
20 2,2-dimethylsuccinonitrile,
2,3-dimethylsuccinonitrile,
trimethylsuccinonitrile,
tetramethylsuccinonitrile,
3,3'-(ethylenedioxy)dipropionitrile, and
3,3'-(ethylenedithio)dipropionitrile;
compounds having three cyano groups, such as 1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane and
tris(2-cyanoethyl)amine;
[0320]
cyanate compounds such as methyl cyanate,
30 ethyl cyanate
propyl cyanate,
butyl cyanate
pentyl cyanate
hexyl cyanate, and
heptyl cyanate;
sulfur-containing compounds such as methyl thiocyanate,
ethyl thiocyanate,
propyl thiocyanate,
butyl thiocyanate,
40 pentyl thiocyanate,
hexyl thiocyanate,
heptyl thiocyanate,
methanesulfonyl cyanide,
[0321]
ethanesulfonyl cyanide,
propanesulfonyl cyanide,
butanesulfonyl cyanide,
pentanesulfonyl cyanide,
hexanesulfonyl cyanide,
50 heptanesulfonyl cyanide,

methyl sulfurocyanidate,
ethyl sulfurocyanidate,
propyl sulfurocyanidate,
butyl sulfurocyanidate,
pentyl sulfurocyanidate,
hexyl sulfurocyanidate, and
heptyl sulfurocyanidate;

[0322]

10 Phosphorus-containing compounds such as cyanodimethylphosphine,
cyanodimethylphosphine oxide,
methyl cyanomethylphosphinate,
methyl cyanomethylphosphinite,
cyanide dimethylphosphinate,
cyanide dimethylphosphinite,
dimethyl cyanophosphonate,
dimethyl cyanophosphonite,
cyanomethyl methylphosphonate,
cyanomethyl methylphosphonite,
20 dimethyl cyanophosphate, and
dimethyl cyanophosphite;
and the like.

[0323]

Among these,
acetonitrile, propionitrile, butyronitrile, isobutyronitrile, valeronitrile, isovaleronitrile,
lauronitrile, crotononitrile, 3-methylcrotononitrile, malononitrile, succinonitrile, glutaronitrile,
adiponitrile, pimelonitrile, suberonitrile, azelanitrile, sebaconitrile, undecanedinitrile, and
dodecanedinitrile are preferable from the viewpoint of improving storage characteristics, and
compounds having two cyano groups such as malononitrile, succinonitrile, glutaronitrile,
adiponitrile, pimelonitrile, suberonitrile, azelanitrile, sebaconitrile, undecanedinitrile, and
30 dodecanedinitrile are more preferable.

[0324]

Compounds having cyano groups may be used alone or in any combination of two or
more in any ratio. The added amount of the compound having a cyano group with respect
to the entire non-aqueous electrolyte solution of the present invention is not limited, and may
be any amount as long as it does not significantly impair the effects of the present invention,
but the cyclic sulfonate ester compound is normally contained in the non-aqueous electrolyte
solution of the present invention at a concentration of 0.001% by mass or more, preferably
0.1% by mass or more, and more preferably 0.3% by mass or more, and normally 10% by
mass or less, preferably 5% by mass or less, and more preferably 3% by mass or less.
40 When the above range is satisfied, the effects of the output characteristics, load
characteristics, low-temperature characteristics, cycle characteristics, high-temperature
storage characteristics, and the like are further improved.

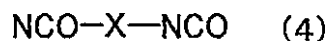
[0325]

<Diisocyanate>

The diisocyanate that may be used in the non-aqueous electrolyte solution of the present
invention is not particularly limited as long as it is a compound having two isocyanato groups
in the molecule, but is preferably one represented by the following general formula (4).

[0326]

[Chem. 3]



[0327]

(in the formula, X is a hydrocarbon group having 1 to 16 carbon atoms which may be substituted with fluorine)

In general formula (4), X is a hydrocarbon group having 1 to 16 carbon atoms and is optionally substituted with fluorine. X has preferably 2 or more, more preferably 3 or more, particularly preferably 4 or more carbon atoms, and preferably 14 or less, more preferably 12 or less, particularly preferably 10 or less, and most preferably 8 or less carbon atoms. The type of X is not particularly limited as long as it is a hydrocarbon group. Although any one of an aliphatic chain alkylene group, an aliphatic cyclic alkylene group, and an aromatic ring-containing hydrocarbon group may be used, an aliphatic chain alkylene group or an aliphatic cyclic alkylene group is preferable.

[0328]

Specific examples of the diisocyanate in the present invention include:

linear polymethylene diisocyanates such as ethylene diisocyanate, trimethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, heptamethylene diisocyanate, octamethylene diisocyanate, decamethylene diisocyanate, dodecamethylene diisocyanate, and tetradecamethylene diisocyanate; branched alkylene diisocyanates such as methyl tetramethylene diisocyanate, dimethyl tetramethylene diisocyanate, trimethyl tetramethylene diisocyanate, methyl hexamethylene diisocyanate, dimethyl hexamethylene diisocyanate, trimethyl hexamethylene diisocyanate, methyl octamethylene diisocyanate, dimethyl octamethylene diisocyanate, and trimethyl octamethylene diisocyanate; diisocyanatoalkenes such as 1,4-diisocyanato-2-butene, 1,5-diisocyanato-2-pentene, 1,5-diisocyanato-3-pentene, 1,6-diisocyanato-2-hexene, 1,6-diisocyanato-3-hexene, 1,8-diisocyanato-2-octene, 1,8-diisocyanato-3-octene, and 1,8-diisocyanato-4-octene; fluorine-substituted diisocyanatoalkanes such as 1,3-diisocyanato-2-fluoropropane, 1,3-diisocyanato-2,2-difluoropropane, 1,4-diisocyanato-2-fluorobutane, 1,4-diisocyanato-2,2-difluorobutane, 1,4-diisocyanato-2,3-difluorobutane, 1,6-diisocyanato-2-fluorohexane, 1,6-diisocyanato-3-fluorohexane, 1,6-diisocyanato-2,2-difluorohexane, 1,6-diisocyanato-2,3-difluorohexane, 1,6-diisocyanato-2,4-difluorohexane, 1,6-diisocyanato-2,5-difluorohexane, 1,6-diisocyanato-3,3-difluorohexane, 1,6-diisocyanato-3,4-difluorohexane, 1,8-diisocyanato-2-fluorooctane, 1,8-diisocyanato-3-fluorooctane, 1,8-diisocyanato-4-fluorooctane, 1,8-diisocyanato-2,2-difluorooctane, 1,8-diisocyanato-2,3-difluorooctane, 1,8-diisocyanato-2,4-difluorooctane, 1,8-diisocyanato-2,5-difluorooctane, 1,8-diisocyanato-2,6-difluorooctane, and 1,8-diisocyanato-2,7-difluorooctane; cycloalkane ring-containing diisocyanates such as 1,2-diisocyanatocyclopentane, 1,3-diisocyanatocyclopentane, 1,2-diisocyanatocyclohexane, 1,3-diisocyanatocyclohexane, 1,4-diisocyanatocyclohexane, 1,2-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, dicyclohexylmethane-2,2'-diisocyanate, dicyclohexylmethane-2,4'-diisocyanate, dicyclohexylmethane-3,3'-diisocyanate, and dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate; aromatic ring-containing diisocyanates such as 1,2-phenylene diisocyanate, 1,3-phenylene diisocyanate, 1,4-phenylene diisocyanate, tolylene-2,3-diisocyanate, tolylene-2,4-diisocyanate, tolylene-2,5-diisocyanate, tolylene-2,6-diisocyanate, tolylene-3,4-diisocyanate, tolylene-3,5-diisocyanate, 1,2-bis(isocyanatomethyl)benzene, 1,3-bis(isocyanatomethyl)benzene, 1,4-bis(isocyanatomethyl)benzene, 2,4-diisocyanatobiphenyl, 2,6-diisocyanatobiphenyl, 2,2'-diisocyanatobiphenyl, 3,3'-diisocyanatobiphenyl, 4,4'-diisocyanato-2-methylbiphenyl, 4,4'-diisocyanato-3-methylbiphenyl, 4,4'-diisocyanato-3,3'-dimethylbiphenyl, 4,4'-

diisocyanatodiphenylmethane, 4,4'-diisocyanato-2-methyldiphenylmethane, 4,4'-diisocyanato-3-methyldiphenylmethane, 4,4'-diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenylmethane, 1,5-diisocyanatonaphthalene, 1,8-diisocyanatonaphthalene, 2,3-diisocyanatonaphthalene, 1,5-bis(isocyanatomethyl)naphthalene, 1,8-bis(isocyanatomethyl)naphthalene, and 2,3-bis(isocyanatomethyl)naphthalene;
and the like.

[0329]

Among these:

10 linear polymethylene diisocyanates such as ethylene diisocyanate, trimethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, heptamethylene diisocyanate, octamethylene diisocyanate, decamethylene diisocyanate, dodecamethylene diisocyanate, and tetradecamethylene diisocyanate; methyl tetramethylene diisocyanate, dimethyl tetramethylene diisocyanate, trimethyl tetramethylene diisocyanate, methylhexamethylene diisocyanate, dimethylhexamethylene diisocyanate, trimethylhexamethylene diisocyanate, methyloctamethylene diisocyanate, dimethyloctamethylene diisocyanate, Branched alkylene diisocyanates such as trimethyloctamethylene diisocyanate; cycloalkane ring-containing diisocyanates such as 1,2-diisocyanatocyclopentane, 1,3-diisocyanatocyclopentane, 1,2-diisocyanatocyclohexane, 1,3-diisocyanatocyclohexane, 1,4-diisocyanatocyclohexane, 1,2-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, dicyclohexylmethane-2,2'-diisocyanate, dicyclohexylmethane-2,4'-diisocyanate, dicyclohexylmethane-3,3'-diisocyanate, and dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate;
are preferable.

[0330]

Furthermore,

30 linear polymethylene diisocyanates selected from tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, heptamethylene diisocyanate, and octamethylene diisocyanate and cycloalkane ring-containing diisocyanates selected from 1,2-diisocyanatocyclopentane, 1,3-diisocyanatocyclopentane, 1,2-diisocyanatocyclohexane, 1,3-diisocyanatocyclohexane, 1,4-diisocyanatocyclohexane, 1,2-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, dicyclohexylmethane-2,2'-diisocyanate, dicyclohexylmethane-2,4'-diisocyanate, dicyclohexylmethane-3,3'-diisocyanate, and dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate
are particularly preferable.

[0331]

Diisocyanates in the present invention may be used alone or in any combination of two or more in any ratio.

40 The content of the diisocyanate that may be used in the non-aqueous electrolyte solution of the present invention is normally 0.001% by mass or more, preferably 0.01% by mass or more, more preferably 0.1% by mass or more, and even more preferably 0.3% by mass or more, with respect to the total mass of the non-aqueous electrolyte solution, and is normally 5% by mass or less, preferably 4.0% by mass or less, more preferably 3.0% by mass or less, and even more preferably 2% by mass or less. When the content is too high, the negative electrode resistance tends to increase and the capacity tends to decrease. When the content is too small, the effect of the present invention may not be fully achieved.

[0332]

<Overcharge prevention agent>

50 In the non-aqueous electrolyte solution of the present invention, an overcharge inhibitor

may be used to effectively prevent the non-aqueous electrolyte solution rechargeable battery from exploding or catching fire when the battery is overcharged or the like.

Examples of the overcharge inhibitor include: aromatic compounds such as biphenyl, alkylbiphenyl, terphenyl, partially hydrogenated terphenyl, cyclohexylbenzene, t-butylbenzene, t-amylbenzene, diphenyl ether, and dibenzofuran; partially fluorinated compounds of the above aromatic compounds such as 2-fluorobiphenyl, o-cyclohexylfluorobenzene, and p-cyclohexylfluorobenzene; and fluorine-containing anisole compounds such as 2,4-difluoroanisole, 2,5-difluoroanisole, 2,6-difluoroanisole, and 3,5-difluoroanisole. Among these, aromatic compounds such as biphenyl, alkylbiphenyl, terphenyl

, partially hydrogenated terphenyl, cyclohexylbenzene, t-butylbenzene, t-amylbenzene, diphenyl ether, and dibenzofuran are preferable. These may be used alone or in a combination of two or more types. When two or more kinds are used in combination, it is particularly preferable to use a combination of cyclohexylbenzene with t-butylbenzene or t-amylbenzene, or a combination of at least one kind selected from aromatic compounds not containing oxygen, such as biphenyl, alkylbiphenyl, terphenyl, partially hydrogenated terphenyl, cyclohexylbenzene, t-butylbenzene, and t-amylbenzene, and at least one kind selected from oxygen-containing aromatic compounds, such as diphenyl ether and dibenzofuran, in terms of the balance between overcharge prevention properties and high-temperature storage properties.

[0333]

The added amount of the overcharge inhibitor is not particularly limited, and may be any amount as long as it does not significantly impair the effects of the present invention. The content of the overcharge inhibitor is preferably 0.1% by mass or more and 5% by mass or less in 100% by mass of the non-aqueous electrolyte solution. Within this range, the effect of the overcharge inhibitor is easily exhibited, and it is also easy to avoid a situation in which the battery characteristics, such as high-temperature storage characteristics, decrease. The content of the overcharge inhibitor is more preferably 0.2% by mass or more, further preferably 0.3% by mass or more, particularly preferably 0.5% by mass or more, and is more preferably 3% by mass or less, further preferably 2% by mass or less.

[0334]

<Other adjuvants>

In the non-aqueous electrolyte solution of the present invention, other known adjuvants may be used. Other adjuvants include: carbonate compounds such as erythritan carbonate, spiro-bis-dimethylene carbonate, and methoxyethyl-methyl carbonate; carboxylic acid anhydrides such as succinic anhydride, glutaric anhydride, maleic anhydride, citraconic anhydride, glutaconic anhydride, itaconic anhydride, diglycolic anhydride, cyclohexanedicarboxylic anhydride, cyclopentanetetracarboxylic dianhydride, and phenylsuccinic anhydride; spiro compounds such as 2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane and 3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane; sulfur-containing compounds such as ethylene sulfite, methyl fluorosulfonate, ethyl fluorosulfonate, methyl methanesulfonate, ethyl methanesulfonate, busulfan, sulfolene, diphenyl sulfone, N,N-dimethylmethanesulfonamide, and N,N-diethylmethanesulfonamide; nitrogen-containing compounds such as 1-methyl-2-pyrrolidinone, 1-methyl-2-piperidone, 3-methyl-2-oxazolidinone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, and N-methylsuccinimide; hydrocarbon compounds such as heptane, octane, nonane, decane, and cycloheptane; fluorine-containing aromatic compounds such as fluorobenzene, difluorobenzene, hexafluorobenzene, and benzotrifluoride; and the like. These may be used alone or in a combination of two or more types. The addition of these adjuvants can improve the capacity retention characteristics and cycle characteristics after high-temperature storage.

[0335]

The amount of other adjuvants added is not particularly limited, and may be any amount as long as it does not significantly impair the effects of the present invention. Other adjuvants are preferably 0.01% by mass or more and 5% by mass or less in 100% by mass of the non-aqueous electrolyte solution. Within this range, the effect of the other adjuvants is easily sufficiently expressed, and a situation where the characteristics of the battery such as high load discharge characteristics decrease is easily avoided. The other adjuvants are more preferably 0.1% by mass or more and even more preferably 0.2% by mass or more, and more preferably 3% by mass or less and even more preferably 1% by mass or less.

10 [0336]

<Separator>

When the organic electrolyte solution described above is used as the electrolyte, a separator is interposed between the positive electrode and the negative electrode to prevent short-circuiting between the electrodes. The material and shape of the separator are not particularly limited, but it is preferable that the separator is stable with respect to the organic electrolyte used, has excellent liquid retention properties, and can reliably prevent short circuits between the electrodes. Preferred examples include microporous films, sheets, non-woven fabrics, and the like made of various polymer materials. As specific examples of polymeric materials, polyolefin polymers such as nylon, cellulose acetate, nitrocellulose, polysulfone, polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, polypropylene, polyethylene, and polybutene are used. In particular, from the viewpoint of chemical and electrochemical stability, which are important factors for a separator, polyolefin polymers are preferable, and from the viewpoint of the self-closing temperature, which is one of the purposes for which separators are used in batteries, polyethylene is particularly desirable.

20 [0337]

When a separator made of polyethylene is used, from the viewpoint of high temperature shape retention, it is preferable to use ultra-high molecular weight polyethylene, and the lower limit of the molecular weight is preferably 500,000, more preferably 1,000,000, and most preferably 1,500,000. Conversely, the upper limit of the molecular weight is preferably 5 million, more preferably 4 million, and most preferably 3 million. When the molecular weight is too large, the fluidity will be too low, and the pores of the separator may not be blocked when heated.

30 [0338]

<Shape>

The shape of the lithium rechargeable battery of the present invention is not particularly limited and may be appropriately selected from various commonly used shapes depending on the application. Examples of commonly used shapes include a cylindrical type in which a sheet electrode and a separator are spirally wound, a cylindrical type with an inside-out structure that combines a pellet electrode and a separator, and a coin type in which pellet electrodes and separators are stacked. The method for assembling the battery is not particularly limited and may be appropriately selected from various commonly used methods according to the desired shape of the battery.

40 [0339]

<Charging potential of positive electrode in fully charged state>

In the following examples, the lithium rechargeable battery of the present invention is used with a charging potential of the positive electrode in a fully charged state of less than 4.4 V, but it may also be used in a battery designed to have a charging potential of 4.4 V (vs. Li/Li⁺) or higher. In other words, the lithium nickel manganese cobalt complex oxide powder for a lithium rechargeable battery positive electrode material of the present invention should effectively exhibit the effects of the present invention even when used in a lithium

50

rechargeable battery designed to be charged at a high charging potential.

Although a general embodiment of the lithium rechargeable battery of the present invention has been described above, the lithium rechargeable battery of the present invention is not limited to the above embodiment, and various modifications may be made without departing from the essence thereof.

[Examples]

[0340]

10 The present invention will be described in more detail below with reference to examples and comparative examples, but the present invention is not limited to the following examples as long as it does not depart from the essence of the present invention.

[Methods for measuring physical properties]

The physical properties of the lithium transition metal compound powders produced in the examples and comparative examples described below were measured as follows.

[0341]

<Median diameter of secondary particles>

20 A known laser diffraction/scattering type particle diameter distribution measuring device was used, the refractive index was set to 1.60, and the particle diameter was measured on a volume basis. Furthermore, measurement was performed using a 0.1% by mass sodium hexametaphosphate aqueous solution as the dispersion medium after ultrasonic dispersion (output 30 W, frequency 22.5 kHz) for 5 minutes.

[0342]

<Bulk density>

4 to 10 g of the sample powder was placed in a 10 ml glass measuring cylinder, and the powder packing density was determined when the cylinder was tapped 200 times with a stroke of about 20 mm.

<Specific surface area>

This was determined by the BET method.

[0343]

<Measurement of ratio of recesses of current collecting foil>

30 The mixture and the current collecting foil are simultaneously cut perpendicularly to the electrode surface to prepare a cross section using an argon ion beam sample cross section preparation device (JEOL: Cross Section Polisher).

The cross section was observed by magnifying the interface between the mixture and the current collecting foil with an electron microscope at a magnification of 2000 times.

In the magnified cross section, a line segment formed by the portions of the surface of the current collecting foil that do not form recesses is approximated to a straight line.

The length of the obtained approximate straight line is defined as L.

The length L was set to 100 μm . The total length of the portion of the recess having a depth of 0.8 μm or more from the approximate straight line was defined as ΔL .

40 When the maximum depth of the recess was less than 2 μm , the interface was observed at a magnification of 10,000 times.

[0344]

The length L of the approximated straight line was set to 1 μm , and ΔL was calculated in the same manner as when the magnification was 2000 times.

The same operation was carried out at five different points of view, and $\Delta L/L$, which is the ratio of recesses per unit length, was found.

Similarly, the depths of the recesses were measured from the approximate straight line over the length L at five different points of view to obtain an average depth d.

50 [0345]

[Example 1]

(Synthesis of active material 1)

Li_2CO_3 , NiCO_3 , Mn_3O_4 , CoOOH , and WO_3 were weighed and mixed in a molar ratio of $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{W} = 1.12:0.45:0.45:0.10:0.015$, and then pure water was added to prepare a slurry. While stirring this slurry, the solid content in the slurry was pulverized to a median diameter of $0.5\ \mu\text{m}$ using a circulating media stirring type wet pulverizer.

[0346]

10 Next, this slurry (solid content: 50% by mass) was spray-dried using a four-fluid nozzle type spray dryer (made by Fujisaki Electric Co., Ltd.: MDP-50 model). Furthermore, the drying inlet temperature was set to 200°C . A particulate powder obtained by spray drying using a spray dryer had a median diameter of $7\ \mu\text{m}$. This powder was calcined in an air atmosphere at 650°C for 2 hours (temperature increase/decrease rate $7.7^\circ\text{C}/\text{min}$), and then further calcined at 1050°C for 2.5 hours (temperature increase/decrease rate $7.7^\circ\text{C}/\text{min}$), and then crushed to obtain a lithium nickel manganese cobalt composite oxide ($x = 0.1$, $y = 0.00$, $z = 0.12$) having a layered structure of composition $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$. The lithium nickel manganese cobalt composite oxide as synthesized had an average primary particle diameter of $1\ \mu\text{m}$, a median size of $2.0\ \mu\text{m}$, an accumulated percentage of particles with a particle diameter of $5\ \mu\text{m}$ or more of 4.4%, a bulk density of $1.1\ \text{g/cc}$, and a BET specific surface area of $2.6\ \text{m}^2/\text{g}$.

20

[0347]

(Preparation of positive electrode 1)

As the positive electrode active material, (active material 1) was used. The active material (active material 1) was stirred in a planetary centrifugal mixer (AR300, made by Thinky) and subjected to shearing to obtain a small particle diameter positive electrode active material (lithium nickel manganese cobalt composite oxide) with a median diameter of $1.7\ \mu\text{m}$ at the positive electrode preparation stage.

30 The active material, conductive material (HS100 made by Denki Kagaku Kogyo), and binder PVdF (Kureha Corporation: KF Polymer L#1120) were weighed and mixed in a weight ratio of 87:8 (as solid content):5, and N-methylpyrrolidone (NMP) was further added so that the solid content ratio was 50% by mass, and a uniform slurry was prepared using a planetary centrifugal mixer.

[0348]

Next, the slurry was applied onto both sides of aluminum foil (thickness $15\ \mu\text{m}$) serving as a current collecting foil using a roll coater, and then dried. The weight was $34.79\ \text{mg}/\text{cm}^2$.

This coating film was pressed to $2.55\ \text{g}/\text{cm}^3$ mixture density using a roll press. The pressed coating film was slit into a size of $54\ \text{mm} \times 615\ \text{mm}$ to form a positive electrode.

A portion of the prepared positive electrode was used to perform an interface evaluation (measurement of the ratio and average depth of the recesses of the current collecting foil).

40 [0349]

(Preparation of one-sided positive electrode 1)

As the positive electrode active material, (active material 1) was used. The active material (active material 1) was stirred in a planetary centrifugal mixer (AR300, made by Thinky) and subjected to shearing to obtain a small particle diameter positive electrode active material (lithium nickel manganese cobalt composite oxide) with a median diameter of $1.7\ \mu\text{m}$ at the positive electrode preparation stage.

50 The active material, conductive material (HS100 made by Denki Kagaku Kogyo), and binder PVdF (Kureha Corporation: KF Polymer L#1120) were weighed and mixed in a weight ratio of 87:8 (as solid content):5, and N-methylpyrrolidone (NMP) was further added so that the solid content ratio was 45% by mass, and a uniform slurry was prepared using a

planetary centrifugal mixer.

Next, the slurry was applied and dried on one side of aluminum foil (thickness 15 μm) of the current collecting foil using a doctor blade. The weight of the mixture was 16 mg/cm^2 .

This coating film was pressed to 2.6 g/cm^3 mixture density using a roll press to produce a one-sided positive electrode.

[0350]

<Preparation of negative electrode 1>

10 Graphite powder ($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$) having an average particle diameter of 8 to 10 μm was used as the negative electrode active material, and carboxymethyl cellulose and styrene-butadiene copolymer were used as the binder, and these were weighed out in a weight ratio of 98:1:1 and mixed in water to prepare a negative electrode mixture slurry. This slurry was applied to both sides of a copper foil having a thickness of 10 μm . At this time, the weight of the negative electrode active material on the electrode was adjusted to 12.3 mg/cm^2 .

After drying to evaporate the solvent, the mixture was pressed to a density of 1.41 g/cm^3 and slit into a size of 56 mm $\times$ 666 mm to obtain a negative electrode.

[0351]

(Preparation of electrolyte solution 1)

20 The electrolyte solution used was an electrolyte solution in which LiPF_6 was dissolved at 1 mol/L in a solvent of EC (ethylene carbonate):DMC (dimethyl carbonate):EMC (ethyl methyl carbonate) = 3:3:4 (volume ratio).

(Preparation of test cylindrical cell 1)

The positive electrode 1 and the negative electrode 1 were wound sandwiching a separator to create a spiral-shaped electrode plate group.

For the separator, a composite film of polyethylene and polypropylene, #2325 made by Celgard was used.

[0352]

An aluminum tab for current collection was attached to the positive electrode, and a nickel tab for current collection was attached to the negative electrode.

30 Insulating plates were attached to the top and bottom of this electrode assembly, after which such was inserted into a battery case, and the bottom of the case was welded to the nickel tab.

A neck was created at the opening of the battery case, after which the sealing plate and aluminum tab were welded.

The electrolyte solution 1 was poured, and the opening was sealed with a sealing plate. Thus, a cylindrical 18650 type lithium ion rechargeable battery was completed.

[0353]

(Preparation of electrode plate laminate 1)

40 First, six pieces of the single-sided positive electrode 1 were prepared by cutting into pieces of 2 cm $\times$ 6 cm. The coated layer was scraped off leaving a 2 cm $\times$ 2 cm coated surface on each end part to form a positive electrode for testing.

Next, three pieces of the negative electrode 1 that were cut into 2 cm $\times$ 6 cm were prepared. The coated layer was scraped off leaving a 2 cm $\times$ 2 cm coated surface on each end part to form a negative electrode for testing.

The positive electrode and negative electrode, each measuring 2 cm $\times$ 2 cm, were stacked on a 9 mm thick silicon plate so that the coated surfaces faced each other.

50 The positive electrodes were stacked on a silicon plate in the following order, so that the coated surfaces did not face each other at the portions where the positive electrodes were to be stacked, to complete the electrode plate stack 1: positive electrode, separator, negative electrode, separator, positive electrode, separator, negative electrode, separator, positive electrode, separator, negative electrode, separator, positive electrode, separator.

For the separator, a composite film of polyethylene and polypropylene, #2325 made by Celgard was used.

The produced electrode stack was used to carry out a short circuit test on the electrode stack.

[0354]

[Comparative Example 1]

(Synthesis of active material 2)

10 NiO, Mn₃O₄ and CoOOH were used as starting materials, weighed out so as to have a molar ratio of Ni:Mn:Co = 0.33:0.33:0.33, and pure water was added thereto to prepare a slurry. This slurry was pulverized while stirring using a circulating media stirring type wet pulverizer (Dyno Mill KDLA model made by Shinmaru Enterprises) until the average particle diameter of the solid content in the slurry was 0.2 μm.

Next, this slurry (solid content 17% by mass) was spray dried using a two fluid nozzle type spray dryer (made by Ohkawara Kakohki Co., Ltd.: LT-8). In this case, air was used as the drying gas, a drying gas introduction rate G was 25 L/min, and a slurry introduction rate S was 39 g/min (gas-liquid ratio G/S = 0.64). Furthermore, the drying inlet temperature was set to 120°C.

[0355]

20 LiOH powder was added to the granulated particles obtained by spray drying so that the molar ratio of Li was 1.05, and the mixture was thoroughly mixed. Approximately 13 g of this mixed powder was placed in an alumina crucible and fired at 950°C for 10 hours (temperature increase/decrease rate 5°C /min) under an air flow of 9 L/min to obtain a lithium nickel manganese cobalt composite oxide powder having a layered structure of the composition Li_{1.05}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂. Phase identification was performed using a powder X-ray diffraction pattern.

About 10 g of this powder was placed in a 10 ml glass measuring cylinder and tapped 200 times to measure the powder packing density (tap density), and the results were as shown in Table 4. The BET specific surface area and median diameter of secondary particles (ultrasonic dispersion for 5 minutes) of this powder were as shown in Table 4.

30

[0356]

(Preparation of positive electrode 2)

As the positive electrode active material, (active material 2) was used.

This active material: L#1120 of HS100:KF polymer was weighed and mixed so that the weight ratio was 85:10 (as solid content):5, and then NMP was added so that the solid content ratio was 50% by mass, and a uniform slurry was made using a rotation and revolution type mixer.

Next, the slurry was applied onto both sides of aluminum foil (thickness 15 μm) serving as a current collecting foil using a roll coater, and then dried. The weight was 28.2 mg/cm².

40

This coating film was pressed to 2.54 g/cm³ mixture density using a roll press. The pressed coating film was slit into a size of 54 mm x 720 mm to form a positive electrode.

A portion of the prepared positive electrode was used to perform an interface evaluation (measurement of the ratio and average depth of the recesses of the current collecting foil).

[0357]

(Production of one-sided positive electrode 2)

As the positive electrode active material, (active material 2) was used.

This active material: L#1120 of HS100:KF polymer was weighed and mixed so that the weight ratio was 85:10 (as solid content):5, and then NMP was added so that the solid content ratio was 45% by mass, and a uniform slurry was made using a rotation and revolution type mixer.

50

Next, the slurry was applied and dried on one side of aluminum foil (thickness 15 μm) of the current collecting foil using a doctor blade. The weight of the mixture was 16 mg/cm^2 .

This coating film was pressed to 2.6 g/cm^3 mixture density using a roll press to produce a one-sided positive electrode.

[0358]

(Preparation of test cylindrical cell 2)

The positive electrode 2 and the negative electrode 1 were wound sandwiching a separator to create a spiral-shaped electrode plate group similarly to the test cylindrical cell 1.

10 After inserting this into a battery can in the same manner as the test cylindrical cell 1, the electrolyte 1 was poured therein to complete a cylindrical 18650 type lithium ion rechargeable battery.

The cylindrical battery thus produced was evaluated in the same manner as the test cylindrical cell 1.

(Preparation of electrode plate laminate 2)

Similarly to the electrode plate stack 1, a single-sided positive electrode 2 and a negative electrode 1 were processed and laminated sandwiching a to complete an electrode plate stack 2.

20 The prepared electrode plate stack 2 was evaluated in the same manner as the electrode plate stack 1.

[0359]

[Comparative Example 2]

(Active material 3)

Li_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , CoOOH , H_3BO_3 , and WO_3 were weighed and mixed in a molar ratio of $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{B}:\text{W} = 1.15:0.45:0.45:0.10:0.0025:0.015$, and then pure water was added to prepare a slurry. While stirring this slurry, the solid content in the slurry was pulverized to a median diameter of 0.5 μm using a circulating media stirring type wet pulverizer.

[0360]

30 Next, this slurry (solid content 35% by mass) was spray dried using a two fluid nozzle type spray dryer (made by Ohkawara Kakohki Co., Ltd.: LT-8). In this case, air was used as the drying gas, a drying gas introduction rate G was 45 L/min, and a slurry introduction rate S was 7×10^{-3} L/min (gas-liquid ratio $G/S = 6429$). Furthermore, the drying inlet temperature was set to 150°C. About 15 g of the granulated particle powder obtained by spray drying using a spray dryer was placed in an alumina crucible and fired at 650°C for 5 hours in an air atmosphere (heating rate: 5°C/min.) and then crushed to obtain a lithium nickel manganese cobalt composite oxide ($x = 0.10$, $y = 0.000$, $z = 0.15$) having a volume resistivity of $2.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, a carbon content C of 0.064% by mass and a layered structure of $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$. When defining the total molar ratio of (Ni, Mn, Co) as 1, the molar ratios of B and W were 0.39 mol% and 0.96 mol%, respectively. The average primary particle diameter was 0.3 μm , the median secondary particle diameter (ultrasonic dispersion for 5 minutes) was 5.0 μm , the 90% cumulative diameter (D_{90}) was 9.9 μm , the bulk density was 1.7 g/cc, and the BET specific surface area was 1.2 m^2/g . Furthermore, the atomic ratio of B on the primary particle surface was 69x the atomic ratio of B (boron) in the entire particle ($B/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$), and the atomic ratio of W on the primary particle surface was 6.0x the atomic ratio of W (tungsten) in the entire particle ($W/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$).

40

[0361]

(Preparation of positive electrode 3)

50 As the positive electrode active material, (active material 3) was used.

This active material: L#1120 of HS100:KF polymer was weighed and mixed so that the weight ratio was 85:10 (as solid content):5, and then NMP was added so that the solid content ratio was 50% by mass, and a uniform slurry was made using a rotation and revolution type mixer.

Next, the slurry was applied onto both sides of aluminum foil (thickness 15 μm) serving as a current collecting foil using a roll coater, and then dried. The weight was 28.2 mg/cm^2 .

This coating film was pressed to 2.54 g/cm^3 mixture density using a roll press. The pressed coating film was slit into a size of 54 mm x 615 mm to form a positive electrode.

10 A portion of the prepared positive electrode was used to perform an interface evaluation (measurement of the ratio and average depth of the recesses of the current collecting foil).

[0362]

(Preparation of test cylindrical cell 3)

The positive electrode 3 and the negative electrode 1 were wound sandwiching a separator to create a spiral-shaped electrode plate group similarly to the test cylindrical cell 1.

After inserting this into a battery can in the same manner as the test cylindrical cell 1, the electrolyte 1 was poured thereinto to complete a cylindrical 18650 type lithium ion rechargeable battery.

20 The cylindrical battery thus produced was evaluated in the same manner as the test cylindrical cell 1.

[0363]

(Production of one-sided positive electrode 3)

As the positive electrode active material, (active material 3) was used.

The active material, HS100, and KF polymer L#1120 were weighed and mixed in a weight ratio of 85:10 (as solid content):5.

Further, NMP was added so that the solid content ratio was 45% by mass, and a uniform slurry was prepared using a planetary centrifugal mixer.

Next, the slurry was applied and dried on one side of aluminum foil (thickness 15 μm) of the current collecting foil using a doctor blade.

30 The weight was 1.6 mg/cm^2 .

This coating film was pressed to 2.6 g/cm^3 mixture density using a roll press to produce a one-sided positive electrode.

[0364]

(Preparation of test cylindrical cell 3)

The positive electrode 3 and the negative electrode 1 were wound sandwiching a separator to create a spiral-shaped electrode plate group similarly to the test cylindrical cell 1.

40 After inserting this into a battery can in the same manner as the test cylindrical cell 1, the electrolyte 1 was poured thereinto to complete a cylindrical 18650 type lithium ion rechargeable battery.

The cylindrical battery thus produced was evaluated in the same manner as the test cylindrical cell 1.

[0365]

(Preparation of electrode plate laminate 3)

Similarly to the electrode plate stack 1, a single-sided positive electrode 3 and a negative electrode 1 were processed and laminated sandwiching a to complete an electrode plate stack 3.

The prepared electrode plate stack 3 was evaluated in the same manner as the electrode plate stack 1.

50 [0366]

[Example 2]

(Production of one-sided positive electrode 4)

As the active material of the positive electrode for the first layer, (active material 1) was used.

The active material (active material 1) was stirred in a planetary centrifugal mixer (AR300, made by Thinky) and subjected to shearing to obtain a small particle diameter positive electrode active material (lithium nickel manganese cobalt composite oxide) with a median diameter of 1.7 μm at the positive electrode preparation stage.

10 The active material, conductive material (HS100 made by Denki Kagaku Kogyo), and binder PVdF (Kureha Corporation: KF Polymer L#1120) were weighed and mixed in a weight ratio of 87:8 (as solid content):5, and N-methylpyrrolidone (NMP) was further added so that the solid content ratio was 45% by mass, and a uniform slurry 1 was prepared using a planetary centrifugal mixer.

As the active material of the positive electrode for the second layer, (active material 3) was used.

This active material: L#1120 of HS100:KF polymer was weighed and mixed so that the weight ratio was 85:10 (as solid content):5, and then NMP was added so that the solid content ratio was 45% by mass, and a uniform slurry 2 was made using a rotation and revolution type mixer.

20 Next, the slurry 1 was applied and dried on one side of aluminum foil (thickness 15 μm) of the current collecting foil using a doctor blade.

Then, the slurry 2 was applied to one side of the substrate using a doctor blade and dried.

This coating film was made into a test positive electrode using a roll press.

The first layer was 35 μm thick and the second layer was 34 μm thick.

The total weight of the mixture was 17 mg/cm^2 , and the mixture density was 2.4 g/cm^3 .

A portion of the prepared positive electrode was used to perform an interface evaluation (measurement of the ratio and average depth of the recesses of the current collecting foil).

[0367]

(Preparation of electrode plate laminate 4)

30 Similarly to the electrode plate stack 1, a single-sided positive electrode 4 and a negative electrode 1 were processed and laminated sandwiching a to complete an electrode plate stack 4.

The prepared electrode plate stack 4 was evaluated in the same manner as the electrode plate stack 1.

<Initial capacity measurement of test cylindrical cell>

From the weight of the positive electrode active material used in the test cylindrical cell, the provisional capacity C_k [Ah] of the cylindrical battery was set to 1.220 [Ah].

This was set as the provisional capacity C_k [Ah], and the provisional charge/discharge current I_{tk} [A] was set as C_k [Ah]/1 [h].

40 After the injection, the cylindrical test cell was placed in a thermostatic chamber at 25°C, and the initial capacity was measured. At the start of the measurement, the surface temperature was 25°C $\pm$ 2°C.

[0368]

The test cylindrical cells were charged at a constant voltage of 4100 mV for 6 hours at a maximum current of 0.25 $\times I_{tk}$.

After a 10-minute rest, the battery is discharged at a constant current of 0.33 $\times I_{tk}$ to 3000 mV, and then the battery is allowed to rest for 10 minutes.

50 The battery was then continuously charged three times at a constant voltage of 4100 mV for two hours at a maximum current I_{tk} , followed by a 10-minute rest, followed by a constant

current discharge to 3000 mV at the current I_{tk} , followed by a 10-minute rest.

Finally this was charged at a constant voltage of 4100 mV for 2.5 hours at a maximum current I_{tk} , followed by a 10-minute rest, followed by a constant current discharge to 3000 mV at a current $0.2 \times I_{tk}$, followed by a 120-minute rest.

The discharge capacity at this time was defined as the capacity C [Ah] of the test cylindrical cell.

[0369]

<Measurement of voltage of test cylindrical cell at 50% charge level>

10 The test cylindrical cell was placed in a thermostatic chamber at 25°C , and the voltage of the test cylindrical cell was measured at a charge level of 50%.

At the start of the measurement, the surface temperature was $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

The test cylindrical cell was discharged at a constant current of $0.33 \times I_t$ up to 3000 [mV], and after a 10-minute rest, the test cylindrical cell was subsequently charged at $0.33 \times I_t$ for 18 minutes and then rested for 10 minutes, which was repeated five times, after which the voltage was determined as the voltage at a charge level of 50%, or SOC50 [mV].

[0370]

< 25°C output measurement of test cylindrical cell>

The cylindrical test cell was placed in a thermostatic chamber at 25°C and left for 4 hours so that the surface temperature of the cylindrical test cell was $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

20 The test cylinder cell was discharged at 500 [mA] at a constant current until 3000 mV, and after a 10-minute rest, it was charged at 500 mA at SOC50 [mV], which was suspended for 1 hour.

Next, the current I_p [mA] was set to 200 [mA], 500 [mA], 1000 [mA], and 2000 [mA], and output measurements were performed.

At each of the above currents I_p [mA], constant current discharge is performed for 10 seconds, and the voltage V_{D10} [mV] after the constant current discharge is measured.

[0371]

30 After a 5-minute rest, constant current discharge was performed at a current I_p [mA] for 10 seconds, the voltage V_{C10} [mV] after constant current charging was measured, and then there was a 5-minute rest.

V_{D10} was plotted against current on a plane, and linear approximation was performed using the least squares method to determine the discharge current I_{pD25} [A] at 3 V, and the 25°C discharge output W_{D25} [W] was calculated as $3 \text{ [V]} \times I_{pD25} \text{ [A]}$.

V_{C10} was also similarly plotted on a plane with respect to the current, and a straight line approximation is performed by a least square method to obtain the discharge current I_{pC25} [A] in the 4.1V, and the 25°C charge output W_{C25} [W] was set to $4.1 \text{ [V]} \times I_{pC25} \text{ [A]}$.

[0372]

<Measurement of -30°C output of test cylindrical cell>

40 The output of the test cylindrical cell 1 was measured in a constant temperature bath. The test cylindrical cell was placed in a thermostatic chamber set at 25°C , and the surface temperature of the test cylindrical cell was $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ when the measurement was started. The test cylinder cell was discharged at 500 mA at a constant current until 3000 mV, and after a 10-minute rest, it was charged at 500 [mA] at SOC50 [mV], which was suspended for 1 hour.

Subsequently, the temperature of the thermostatic chamber was lowered to -30°C , and the test cell was left for 4 hours so that the surface temperature of the test cell was $-30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

[0373]

50 Next, the output measurement was performed with the current I_p [mA] as 200 [mA], 300 [mA], 400 [mA], 600 [mA], 800 [mA], 1000 [mA], 1200 [mA], 1400 [mA], and 1600 [mA]. At

each of the above currents I_p [mA], constant current discharge is performed for 2 seconds, and the voltage V_2 [mV] after the constant current discharge is measured.

After a 5-minute rest, constant current charging was performed at a current I_p [mA] for 2 seconds, and then the battery was allowed to rest for 5 minutes.

V_2 was plotted against current on a plane, and the discharge current I_{pD30} [A] at 3 V was calculated from the intersection point where a straight line passing through 3 V passes through the point where V_{2L} [mV] is the smallest V_2 among V_2 s greater than 3 V and V_{2S} [mV] is the largest V_2 among V_2 s less than 3 V.

From the above values, the -30°C discharge output WD_{30} [W] was calculated as $3 \text{ [V]} \times I_{pD30} \text{ [A]}$.

[0374]

<Internal short circuit test for test cylindrical cell>

The capacity of the test cylindrical cell was defined as C [Ah], and a charge/discharge current I_t [A] was defined as $C \text{ [Ah]} / 1 \text{ [h]}$.

Discharging was performed at a constant current of $0.2 \times I_t$ [A] until 3000 [mV] to bring the cylindrical test cell into a discharged state.

After a 10-minute rest, charging was performed at a constant current of $0.2 \times I_t$ [A] up to 4100 [mV], and then constant voltage charging at 4100 [mV] was performed for 150 minutes.

The nail used for short circuit had a diameter of $\phi 2.5$ mm and a tip angle of 30 degrees.

Lead wires were connected to the positive and negative electrodes of the cylindrical test cell and connected to a voltage logger to record the time and voltage.

Thermocouples were attached to both sides of the nail insertion position, and the test cylindrical cell temperature was recorded by a temperature logger.

[0375]

Heated nitrogen was allowed to flow at 10 L/min for 30 minutes so that the ambient temperature of the cylindrical test cell was 30°C , and then the test was started.

A nail was driven through at a speed of 50 mm/s, causing an internal short circuit in the battery.

The voltage and temperature were recorded until the cell surface temperature, measured by a thermocouple, began to drop.

[0376]

<Short circuit test of electrode plate stack>

A 4.2 V constant voltage power supply (maximum 100 A, PWR1600L made by Kikusui Electronics Corporation) was connected to the positive and negative electrodes of the electrode plate laminate.

After a voltage was applied between the positive and negative electrodes, a nail was driven into the electrode stack at a speed of 320 mm/s to short-circuit the positive and negative electrodes. The nail used for short circuit had a diameter of $\phi 2.5$ mm and a tip angle of 30 degrees.

The electrode stack was observed 5 minutes after the short circuit, and the performance of the positive electrode was evaluated based on the occurrence of events in which the separator pores shut down.

The evaluation results regarding the powder properties and various battery performances are summarized in Tables 1 to 5.

[0377]

[Table 1]

Table 1 Powder properties of active material

	Median	Bulk density	Specific surface area
	μm	g/cm^3	m^2/g
Example 1	2.0	1.1	2.6

[0378]

[Table 2]

10

Table 2 Depression ratio of current collecting foil

	$\Delta L/L$
Example 1	0%
Example 2	0%
Comparative Example 1	6%
Comparative Example 2	81%

[0379]

[Table 3]

20

Table 3 Average depth of depressions in current collecting foil

	Average depth
Example 1	0.02 μm
Example 2	0.12 μm
Comparative Example 1	0.54 μm
Comparative Example 2	1.75 μm

[0380]

[Table 4]

30

Table 4 Battery characteristics per active material weight

	Capacity [Ah]	25°C output [W]	-30°C output [W]
Example 1	1.32	119	6.9
Comparative Example 1	1.30	63	3.8
Comparative Example 2	1.28	118	5.6

[0381]

[Table 5]

40

Table 5 Internal short circuit test results

	Maximum temperature °C	Arrival time Seconds	Average heating rate °C/min	Event
Example 1	125	111	54	None
Comparative Example 1	113	34	155	Fuming
Comparative Example 2	350	41	476	Fuming

[0382]

[Table 6]

Table6 Short circuit test results for electrode laminate

	Event
Example 1	None
Example 2	None
Comparative Example 1	Shutdown
Comparative Example 2	Shutdown

[0383]

As shown in Tables 2 and 4, example 1, which has a smaller ratio of recessed portions, has an output at 25°C that is equal to or higher than comparative examples 2 and 3 in a cylindrical battery of the same capacity, and the output at -30°C is higher in the example than in the comparative examples.

Concerning safety against internal short circuits, it is apparent from Table 5 that the temperature rise rate of the example is slower than that of the comparative examples, and therefore safety against internal short circuits is improved.

From the short circuit test results of the electrode plate laminate in Table 6, in examples 1 and 2, the short circuit current was suppressed, and thus the temperature rise due to heat generation around the short circuit point was suppressed to below the shutdown temperature of the separator. It can be seen that example 2 has a current collector surface structure similar to that of example 1, and thus has a high level of safety against internal short circuits, even though a positive electrode active material different from that of example 1 is laminated therein.

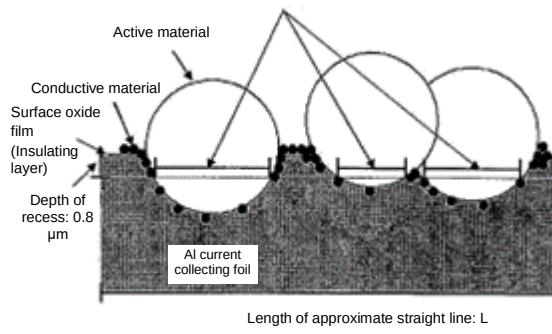
That is, it is understood that the positive electrode for lithium rechargeable batteries according to the present invention has a higher output than conventional positive electrodes, and simultaneously, the safety against internal short circuits is improved.

[Industrial Applicability]

[0384]

The applications of the lithium rechargeable battery using the lithium transition metal composite oxide powder of the present invention are not particularly limited, and the battery may be used for various known applications. Specific examples include laptop computers, pen-input computers, mobile computers, electronic book players, mobile phones, portable fax machines, portable copiers, portable printers, headphone stereos, video movie machines, liquid crystal televisions, handheld cleaners, portable CDs, mini discs, walkie-talkies, electronic organizers, calculators, memory cards, portable tape recorders, radios, backup power sources, motors, lighting equipment, toys, game equipment, clocks, strobes, cameras, pacemakers, electric tools, automotive power sources, orbital vehicle power sources, and satellite power sources.

[FIG. 1]



Continued from front page

(51) Int.Cl.	FI			Theme Code (Reference)		
H01M	4/525	(2010.01)	H01M	4/52	102	
H01M	10/052	(2010.01)	H01M	10/00	102	
H01M	4/131	(2010.01)	H01M	4/02	102	

(72) Inventor Kenji Shizuka
Mitsubishi Chemical Science and Technology Research Center 8-3-1 Chuo, Ami-machi,
Inashiki-gun, Ibaraki-ken

F-Term (Reference)	5H017	AA03	CC01	DD01	HH01	HH03					
	5H029	AJ02	AJ03	AJ12	AK03	AK18	AL06	AL07	AL11	AM02	AM03
		AM04	AM05	AM07	BJ12	CJ02	CJ08	DJ07	DJ08	DJ17	HJ01
		HJ04	HJ05	HJ08							
	5H050	AA02	AA08	AA15	BA16	BA17	CA07	CA08	CA09	CA29	CB07
		CB08	CB09	CB11	DA04	DA10	EA08	FA02	GA02	GA10	HA01
		HA04	HA05	HA08							

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-211096

(P2013-211096A)

(43) 公開日 平成25年10月10日 (2013. 10. 10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H O 1 7
HO 1 M 4/70 (2006.01)	HO 1 M 4/70 A	5 H O 2 9
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 85 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-74404 (P2012-74404)
 (22) 出願日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-42184 (P2012-42184)
 (32) 優先日 平成24年2月28日 (2012. 2. 28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (72) 発明者 石垣 憲一
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 ー内
 (72) 発明者 山内 康之
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 ー内
 (72) 発明者 藤井 達也
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 ー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極およびそれを用いたリチウム二次電池

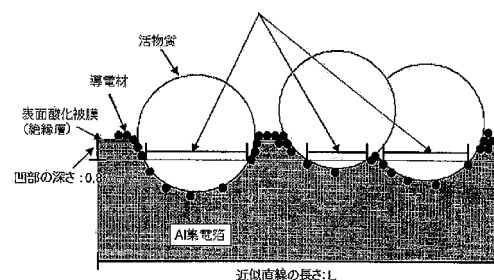
(57) 【要約】

【課題】 電池の内部短絡に対して高度な安全性を確保し、かつ、高出力、高容量の電池特性に優れたリチウム二次電池用正極と、このリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 電極の合剤密度が 2.0 g/cm^3 以上であり、前記集電箔が凹み部分を有し、

集電箔表面のうち合剤が付着しており凹み部分を形成していない部分を結んだ線分を直線に近似し、得られた近似直線の長さを L とし、近似直線から深さが $0.8 \mu\text{m}$ となった平行線を取り、該平行線の凹み部分の長さの合計を ΔL とし、単位長さあたりの凹み部分の割合を $\Delta L/L$ としたとき、 $\Delta L/L$ が 5% 以下である正極を用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を正極活物質、導電材およびバインダーを含んでなる電極の合剤を、集電箔上に含有してなるリチウム二次電池用正極であって、
電極の合剤密度が 2.0 g/cm^3 以上であり、
前記集電箔が凹み部分を有し、
集電箔表面のうち合剤が付着しており凹み部分を形成していない部分を結んだ線分を直線に近似し、得られた近似直線の長さを L とし、近似直線から深さが $0.8 \mu\text{m}$ となった平行線を取り、該平行線の凹み部分の長さの合計を ΔL とし、単位長さあたりの凹み部分の割合を $\Delta L/L$ としたとき、 $\Delta L/L$ が 5% 以下であることを特徴とする
リチウム二次電池用正極。

10

【請求項 2】

凹み部分の平均深さが、 $0.8 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする
請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 3】

正極活物質のメジアン径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする
請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用正極

【請求項 4】

粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上の正極活物質の体積割合が 10 体積% 以下であることを特徴とする
請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

20

【請求項 5】

正極活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を主成分とし、
該主成分原料に、焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤の少なくとも 1 種以上を、主成分原料中の遷移金属元素の合計モル量に対して 0.01 モル% 以上、2 モル% 未満の割合で添加した後、
焼成されたものであることを特徴とする
請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 6】

正極合材中の導電材の含有量が、15 質量% 以下であることを特徴とする
請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

30

【請求項 7】

前記集電体上に、第 1 の正極活物質を含有する第 1 の正極合剤層と、
第 1 の正極活物質よりも粒径の大きい第 2 の正極活物質を含有する第 2 の正極合剤層とが順次積層形成されていることを特徴とする
請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 8】

第 2 の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）のメジアン径が $6 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

40

【請求項 9】

第 1 および第 2 の正極活物質が、層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を主成分としたことを特徴とする
請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池。

【請求項 11】

5 時間率電流で定電流放電試験をしたときの容量が 500 mAh 以上であることを特徴とする請求項 10 に記載のリチウム二次電池。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池等に用いられるリチウム二次電池用正極と、このリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型軽量化や高機能化に伴い、これらに用いるリチウム二次電池の開発が進められている。これらリチウム二次電池は通常、電子を蓄えたり放出できる機能を有するエネルギー密度の高い活物質と非水溶媒を用いた非水電解質が使用されており安全性の向上が求められている。

10

従来、このような現象を防ぐために、PTCやヒューズを含む外部回路を用いて通電を防止する方法や、セパレータのシャットダウン機能を利用して電池の放電電流を抑制する機構により、電池の安全性を確保してきた。

【0003】

しかしながら近年の電池の高容量化、高出力化、大型化に伴い、内部短絡時は従来の電池とは比較にならないような局所的に極めて大電流が流れるために従来よりも信頼性の高い安全機構が求められている。

内部短絡は外部回路による電池の保護の効果が小さいため電池内部での安全性の向上が求められている。

20

また電池性能の向上も引き続き求められ続けており高容量化や高出力化について活物質、導電材、結着剤を含めて活発に研究が行われている。

【0004】

以下に、例としてリチウム二次電池について説明するが、本発明のリチウム二次電池は、導電材の効果が損なわれない限り、その種類が限定されるものではない。

リチウム二次電池の中で、リチウム二次電池ないしリチウムイオン二次電池と呼ばれる二次電池は、エネルギー密度及び出力密度等に優れ、小型化・軽量化が可能であるため、ノート型パソコン、携帯電話及びハンディビデオカメラなどの携帯機器やハイブリッド電気自動車用の電源として使用されており、さらに高性能化の研究が盛んである。

【0005】

30

リチウム二次電池の正極活物質には、リチウムを吸蔵・放出可能な化合物が用いられる。より具体的には、正極活物質には通常スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物や、層状構造を有するリチウムコバルト酸化物等のリチウム遷移金属酸化物が用いられる。

これらの正極活物質は、活物質の高い動作電位のため、エチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルチルカーボネート（DEC）に代表される可燃性の非水電解液と組み合わせて電池として用いられる。

【0006】

このような電池は、内部短絡が発生すると、短絡点に大電流が流れることで局所的に異常発熱を生じて発火や電池破壊の恐れがあった。

40

従来、このような現象を防止するため、電気回路にヒューズやPTC素子を用いて大電流の通電の防止や、電池内部のガス圧力を下げるための安全弁が使用されていた。また、電池内での異常な大電流に対してはシャットダウン機構と呼ばれる、ある特定温度で作動して電池の放電電流を減少させる作用のあるセパレータを用いていた。

【0007】

近年、電子機器のさらなる軽量化や、長時間作動等の高性能化の要求により、リチウム二次電池にもより一層の高容量化、高出力化が求められている。

電池の高容量化とは、電池の正極を作成する際に、正極活物質、導電材および結着剤を極板にできるだけ密に詰め込むことである。

電池の高出力化とは、従来より高い電流で電池を充放電させても、分極が少なく、高い

50

容量を引き出せるようにすることであり、これには導電材が正極の中で有効な導電パスを形成し、活物質本来の性能を十分に引き出すことが重要である。

しかしながら、このような高容量電池は電池内での内部短絡時発生を生じるおそれを高くする。また、電池の高出力化が進むと内部短絡時の短絡電流が大きくなり、異常発熱量が増えることで、セパレータのシャットダウン機構が働く前に発火や電池破壊をおこすおそれが高くなる。

【0008】

本出願人は、特許文献1のとおり、レート・出力特性といった負荷特性の向上を図りつつ粉体物性の改善を図るという課題を解決するために、嵩密度の向上や比表面積の最適化をはかるべく鋭意検討を重ねた結果、B、Biから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有する化合物と、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有する化合物をそれぞれ1種以上、規定の割合で併用添加した後、焼成することにより、前述の改善効果を損なうことなく、取り扱いや正極調製の容易なりチウム含有遷移金属系化合物粉体を得ることができ、リチウム二次電池正極材料として、優れた粉体物性と高い負荷特性、耐高電圧性、高安全性を示し、低コスト化が可能なりチウム遷移金属系化合物粉体を得ることができること、また、このようなリチウム遷移金属系化合物粉体は、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて特長的なピークを有することを見出した。

特許文献2には、集電体の表面に導電性基体より高い抵抗値を有する抵抗体層を導入することで、電池の内部短絡時に流れる短絡電流が抑制されるリチウム二次電池用電極を作成できることが記載されている。

【0009】

特許文献3には、活物質とこれに接触する電子伝導性材料に温度上昇とともに抵抗が上昇する特性を持つ材料を使用した電極とすることで安全性を向上したりチウム二次電池用正極を作成できることが記載されており、電子伝導性材料にカーボンとポリエチレンの混合物が提案されている。

特許文献4には、合剤と集電箔との密着性を向上することにより、内部短絡のような極板が破壊されるような過酷な条件においても、集電体の露出を最小限に抑制することにより安全性を高める電極が提案されている。

特許文献5、特許文献6および特許文献7には、単純に異なる活物質を集電体に積層し高容量でサイクル特性がよく、内部特性が低減されてハイレート特性が高い正極であることが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-270161号公報

【特許文献2】特開平10-199574号公報

【特許文献3】特開平10-30566号公報

【特許文献4】特開2007-59387号公報

【特許文献5】特開平11-25955号公報

【特許文献6】特開2003-17037号公報

【特許文献7】特開2010-135272号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

前述の如く、最近のリチウム二次電池にはさらなる高容量化、高出力化、大型化を達成しつつ、さらなる高安全化も求められている。ここで、高容量化、高出力化、大型化を達成しようとした場合、電池の短絡や誤使用による内部短絡時に短絡発生時に、異常な発熱を生じて発火や電池破壊の恐れがあった。逆に内部短絡に対する安全性を高めようとすると容量、出力が低下する傾向があった。

より具体的には、前述の特許文献に記載の発明に関する従来技術の問題点は以下のとお

10

20

30

40

50

りである。

【0012】

特許文献1のような正極活物質は、正極としたときに電子抵抗が高くなり導電パス維持が重要となるため、サイクル特性のさらなる向上が望まれていた。

特許文献2のような高抵抗層を集電箔表面に形成し短絡電流を低減する方法は、体積容量密度低下を引き起こす。また構造が複雑になるため高コスト化が問題となる。

特許文献3のような熱応答性の物質を活物質層に組み込む方法は体積容量密度低下、出力低下、高コスト化が問題となる。また局所的に高速な発熱に対して安全性が不十分である。

【0013】

特許文献4のように、積極的に活物質を集電体と密着させ、異常時に活物質の脱離を抑制する試みは内部短絡に対する安全性が不十分である。

特許文献5、特許文献6、特許文献7のように、単純に異なる活物質を積層した電極では、電池性能が向上しても、極板の凹み部分を低減するような工夫がなされておらず、局所的に高速な発熱に対して安全性が不十分である。

これに対し、特許文献1のような正極活物質に対し、活物質を小粒径化し集電体との密着度を制御することで、高出力な活物質層と集電箔体表面に高抵抗界面が低コストで得られる。さらに、その活物質層の上に、他の電池特性に優れた正極活物質層を積層することで、従来の電池特性に内部短絡に対して高度な安全性を付与できる。

また、本発明は、前述の課題を克服するため、電池の内部短絡に対して高度な安全性を確保し、かつ、高出力、高容量の電池特性に優れたリチウム二次電池用正極と、このリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、リチウム二次電池の高容量化を達成しつつ、高安全化の両方の要求を満たすために、正極の合剤密度を向上させつつ、正極集電箔の凹部の量を調整することにより、正極の高容量化および高安全化を達成できることを見出し、本願発明を完成させた。

すなわち、本発明は、以下を要旨とするものである。

(1) リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を正極活物質、導電材およびバインダーを含んでなる電極の合剤を、集電箔上に含有してなるリチウム二次電池用正極であって、

電極の合剤密度が 2.0 g/cm^3 以上であり、

前記集電箔が凹み部分を有し、

集電箔表面のうち合剤が付着しており凹み部分を形成していない部分を結んだ線分を直線に近似し、得られた近似直線の長さを L とし、近似直線から深さが $0.8 \mu\text{m}$ となった平行線を取り、該平行線の凹み部分の長さの合計を ΔL とし、単位長さあたりの凹み部分の割合を $\Delta L/L$ としたとき、 $\Delta L/L$ が 5% 以下であることを特徴とする

リチウム二次電池用正極。

(2) 凹み部分の平均深さが、 $0.8 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする

(1) に記載のリチウム二次電池用正極。

(3) 正極活物質のメジアン径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする

(1) または (2) に記載のリチウム二次電池用正極

(4) 粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上の正極活物質の体積割合が 10 体積% 以下であることを特徴とする

(1) ～ (3) のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

(5) 正極活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を主成分とし、

該主成分原料に、焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤の少なくとも 1 種以上を、主成分原料中の遷移金属元素の合計モル量に対して 0.01 モル% 以上、2 モル% 未満の割合で添加した後、

焼成されたものであることを特徴とする

10

20

30

40

50

(1)～(4)のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

(6)正極合材中の導電材の含有量が、15質量%以下であることを特徴とする

(1)～(5)のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

(7)前記集電体上に、第1の正極活物質を含有する第1の正極合剤層と、

第1の正極活物質よりも粒径の大きい第2の正極活物質を含有する第2の正極合剤層とが順次積層形成されていることを特徴とする

(1)～(6)のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

(8)第2の正極活物質(リチウム遷移金属系化合物粉体)のメジアン径が $6\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(1)～(7)のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

10

(9)第1および第2の正極活物質が、層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を主成分としたことを特徴とする

(1)～(8)のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

(10)(1)～(9)のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池。

(11)5時間率電流で定電流放電試験をしたときの容量が 500mAh 以上であることを特徴とする(10)に記載のリチウム二次電池。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を正極活物質、導電材およびバインダーを含んでなる電極の合剤を、集電箔上に含有してなるリチウム二次電池用正極であって、

20

電極の合剤密度が $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、

前記集電箔が凹み部分を有し、

集電箔表面のうち合剤が付着しており凹み部分を形成していない部分を結んだ線分を直線に近似し、得られた近似直線の長さを L とし、近似直線から深さが $0.8\mu\text{m}$ となった平行線を取り、該平行線の凹み部分の長さの合計を ΔL とし、単位長さあたりの凹み部分の割合を $\Delta L/L$ としたとき、 $\Delta L/L$ が5%以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極、これを用いたリチウム二次電池用正極の性能の向上、ひいてはそのリチウム二次電池の高性能化を達成することができ、特に、このリチウム二次電池用正極をリチウム二次電池の正極として用いる場合において、従来困難とされていたリチウム二次電池の高容量化と高出力化と高安全化を同時に達成することが可能となる。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】 $\Delta L/L$ の算出方法の模式図

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に特定はされない。

40

【0018】

[リチウム二次電池]

本発明におけるリチウム二次電池とは、主に電子機器等に用いられる小型のリチウム二次電池や、最近研究が盛んになってきている自動車用のリチウム二次電池などがある。

前述の如く、これらのリチウム二次電池に用いられる正極には、通常、電子を蓄えたり放出できる機能を有する活物質が必要であるが、その活物質は電子伝導性が必ずしも高くなかったり、使用中に電子伝導性の低下が生じるため、活物質単独だけではうまく機能しない場合が多い。そこで、活物質同士の間や活物質と集電箔との間の導電パスをとるため、電子伝達機能を有する導電材を結着材を溶媒中で混合して電極合剤スラリーとし、集電箔上に塗布して正極を製造するのが一般的である。

50

本発明の正極は、前述の構成にすることにより、電池としたときの特性、特には高容量化および高安全化された高性能の正極ひいてはリチウム二次電池を提供する。

【0019】

〔リチウム二次電池用正極〕

本発明のリチウム二次電池用正極は、前述のとおり、リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を正極活物質、導電材およびバインダーを含んでなる電極の合剤を、集電箔上に含有してなるリチウム二次電池用正極であって、

電極の合剤密度が 2.0 g/cm^3 以上であり、

前記集電箔が凹部を有し、

集電箔表面のうち合剤が付着しており凹み部分を形成していない部分を結んだ線分を直線に近似し、得られた近似直線の長さを L とし、近似直線から深さが $0.8 \mu\text{m}$ となった平行線を取り、該平行線の凹み部分の長さの合計を ΔL とし、単位長さあたりの凹み部分の割合を $\Delta L/L$ としたとき、 $\Delta L/L$ が 5 % 以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極であり、好適な性能を得ることができる。

【0020】

〈集電箔の表面部分と凹み部分〉

本願明細書では、集電箔の表面とは、電極の合剤と集電体の界面であり、集電体が傷などにより凹み部分を有していない面を意味する。なお、集電体が合剤を担持しない露出部を有する場合、集電箔の表面の近似曲線の長さ L には含めない。

また、本願明細書では集電箔の凹み部分とは、例えば、電極の合剤を集電箔へ塗布する前についている傷、電極の合剤が集電箔に塗布された際にできた傷、電極の合剤をプレスした際に正極活物質が集電箔に食い込むことなどによりできた傷などが挙げられる。

【0021】

〈集電箔の単位長さあたりの凹み部分の割合 $\Delta L/L$ 〉

集電箔の単位長さあたりの凹み部分の割合 $\Delta L/L$ は、例えば、以下の方法で求められる。

まず、正極の合剤と集電箔を電極面に垂直に同時に切断した断面を拡大して観察する。拡大断面において、集電箔表面のうち合剤が付着しており凹み部分を形成していない部分を結んだ線分を直線に近似し、得られた近似直線の長さを L とする。近似直線から凹部の深さが $0.8 \mu\text{m}$ である平行線を取り、該平行線の凹み部分の長さの合計を ΔL とすると、単位長さあたりの凹み部分の割合は $\Delta L/L$ で求めることができる。

また、別の方法としては、以下のとおり求められる。

【0022】

正極の電極面から溶剤などを使用し、合剤を正極の集電箔表面から除去する。集電箔の表面を表面粗さ計により断面の形状を観察する。集電箔表面のうち凹み部を形成しない部分を結んだ線分を直線に近似し、得られた近似直線の長さを L とする。近似直線から凹部の深さが $0.8 \mu\text{m}$ に平行線を取り、該平行線の凹み部分の長さの合計を ΔL とすると、単位長さあたりの凹み部分の割合は $\Delta L/L$ で求めることができる。

【0023】

本願発明においては、 $\Delta L/L$ が 5 % 以下であることを特徴としており、凹の量が短絡電流の絞込みへの寄与が大きい点から、通常 5 % 以下、さらに好ましくは 3 % 以下、特に好ましくは 1 % 以下である。下限としては、安全性向上のため、低ければ低いほど良く、特に制限されないため、0 % 以上である。

本願発明においては、凹み部分の深さが短絡電流の絞込みへの寄与が大きい点から凹み部分の平均深さとしては、通常 $0.8 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下である。下限としては、特に制限されないが、電極の剥離強度が向上するため、好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上である。

【0024】

正極活物質層は、通常、導電材と正極活物質と結着剤と更に必要に応じて用いられる増

粘剤等を、乾式で混合してシート状にしたものを正極集電箔に圧着するか、或いはこれらの材料を通常、有機溶媒などの液体媒体中に溶解又は分散させてスラリー状にして、正極集電箔に塗布、乾燥することによって作製される。

なお、塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ハンドプレス、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

【0025】

本願の電極の合剤密度としては、 2.0 g/cm^3 以上であることを特徴としており、容量密度を高くする点から、好ましくは 2.0 g/cm^3 以上、特に好ましくは 2.5 g/cm^3 以上である。上限としては、特に制限されないが、正極板内に電解液を保持しリチウムイオン供給するための空間が必要である点から、好ましくは 3.6 g/cm^3 以下、さらに好ましくは 3.5 g/cm^3 以下、特に好ましくは 3.4 g/cm^3 以下である。

正極活物質層の厚さは、通常 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度である。

【0026】

[活物質]

<リチウム遷移金属系化合物粉体>

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体（以下「正極活物質」と称す場合がある。）は、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有する遷移金属化合物を主成分とし、該主成分原料に焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤の少なくとも1種以上を、主成分原料中の遷移金属元素の合計モル量に対して 0.01 モル%以上、 2 モル%未満の割合で添加した後、焼成されたものであることが好ましい。

【0027】

<リチウム遷移金属系化合物>

本発明において、「リチウム遷移金属系化合物」とは、 Li イオンを脱離、挿入することが可能な構造を有する化合物であり、例えば、硫化物やリン酸塩化合物、リチウム遷移金属複合酸化物などが挙げられる。硫化物としては、 TiS_2 や MoS_2 などの二次元層状構造をもつ化合物や、一般式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Me は Pb , Ag , Cu をはじめとする各種遷移金属) で表される強固な三次元骨格構造を有するシュブレル化合物などが挙げられる。リン酸塩化合物としては、オリビン構造に属するものが挙げられ、一般的には LiMePO_4 (Me は少なくとも1種以上の遷移金属) で表され、具体的には LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 などが挙げられる。リチウム遷移金属複合酸化物としては、三次元的拡散が可能なスピネル構造や、リチウムイオンの二次元的拡散を可能にする層状構造に属するものが挙げられる。スピネル構造を有するものは、一般的に LiMe_2O_4 (Me は少なくとも1種以上の遷移金属) と表され、具体的には LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 CoLiVO_4 などが挙げられる。層状構造を有するものは、一般的に LiMeO_2 (Me は少なくとも1種以上の遷移金属) と表され、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 などが挙げられる。

【0028】

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、リチウムイオン拡散の点からオリビン構造、スピネル構造、層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるものが好ましい。中でも層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるものが特に好ましい。

また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、異元素が導入されてもよい。異元素としては、 B , Na , Mg , Al , Si , K , Ca , Ti , V , Cr , Fe , Mn , Co , Ni , Cu , Zn , Ga , Ge , Sr , Y , Zr , Nb , Mo , Ru , Rh , Pd , Ag , In , Sn , Sb , Te , Ba , Ta , W , Re , Os , Ir , Pt , Au , Pb , Bi , La , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu , N , F , P , S , Cl , Br , I の何れか1種以上の中から選択される。これ

らの異元素は、リチウム遷移金属系化合物の結晶構造内に取り込まれていてもよく、或いは、リチウム遷移金属系化合物の結晶構造内に取り込まれず、その粒子表面や結晶粒界などに単体もしくは化合物として偏在していてもよい。

【0029】

〈焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤〉

本発明において、「焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤」とは、高温焼成時における正極活物質の一次粒子間又は二次粒子間の焼結を抑制するなどして、活物質粒子の成長を抑制し、高結晶化を図りつつ、微細で多数空隙を有する粉体性状を得る効果があるものをいう。

例えば、本発明に好適な後述の組成式（I）で規定する組成領域のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体を製造する場合、固体粉末原料の集合体を970℃以上の温度で焼成することにより、結晶性が高度に発達し、電池性能にとって好ましい結晶構造の正極活物質を得ることができる。しかし、一方では粒成長、焼結も著しく進行しやすくなるため、電池性能にとって好ましくない粉体性状となってしまう。つまり、双方を両立して改善することが極めて困難な状況となるが、「焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤」を添加して焼成することにより、このトレードオフの関係を克服することが可能となる。

【0030】

本発明において、焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤として添加する特定の化合物が、焼成時の粒成長や焼結を抑制する効果を発現する機構は明らかではないが、実施例として原子価が5価又は6価をとり得る金属元素から構成される化合物が共通して効果を発現することから、これらが、リチウム遷移金属系化合物を構成するカチオン元素のいずれとも異なる、5～7価といった高価数状態を安定にとり得るものであり、固相反応によって殆ど固溶しない結果、リチウム遷移金属系化合物粒子の表面又は粒界に偏在することになる。そのため、正極材活物質粒子同士の接触による物質移動が阻害され、粒子の成長や焼結が抑制されたものと推察している。

【0031】

添加剤の種類としては、前記効果を発現するものであればその種類に格別の制限はないが、高価数状態が安定なMo、W、Nb、Ta、Reといった元素から選ばれる元素を含有する化合物が好ましく、これらの元素を適宜2種以上組合せて用いても良い。通常これらの元素を含有する添加剤は酸化物材料が用いられる。

添加剤としての例示化合物としては、 MoO 、 MoO_2 、 MoO_3 、 MoO_x 、 Mo_2O_3 、 Mo_2O_5 、 Li_2MoO_4 、 WO 、 WO_2 、 WO_3 、 WO_x 、 W_2O_3 、 W_2O_5 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 、 $\text{W}_{24}\text{O}_{70}$ 、 $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ 、 $\text{W}_{40}\text{O}_{118}$ 、 Li_2WO_4 、 NbO 、 NbO_2 、 Nb_2O 、 Nb_2O_5 、 Nb_4O 、 Nb_6O 、 LiNbO_3 、 TaO 、 TaO_2 、 Ta_2O_5 、 LiTaO_3 、 ReO_2 、 ReO_3 、 Re_2O_3 などが挙げられ、好ましくは MoO_3 、 Li_2MoO_4 、 WO_3 、 Li_2WO_4 、 LiNbO_3 、 Ta_2O_5 、 LiTaO_3 、 ReO_3 が挙げられ、特に好ましくは WO_3 、 Li_2WO_4 、 ReO_3 が挙げられる。

【0032】

これらの添加剤の添加量の範囲としては、主成分原料を構成する遷移金属元素の合計モル量に対して、通常0.01モル%以上、好ましくは0.03モル%以上、より好ましくは0.04モル%以上、特に好ましくは0.05モル%以上、通常2モル%未満、好ましくは1.8モル%以下、さらに好ましくは1.5モル%以下、特に好ましくは1.3モル%以下である。この下限を下回ると、前記効果が得られなくなる可能性があり、上限を超えると電池性能の低下を招く可能性がある。

【0033】

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、その一次粒子の表面部分に、添加剤由来の元素（添加元素）、即ち、好ましくはMo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種以上の元素が濃化して存在していることが好ましい。具体的には、一次粒子の表

10

20

30

40

50

面部分のLi及び添加元素以外の金属元素（即ち、Liと添加元素、以外の金属元素）の合計に対する添加元素の合計のモル比が、通常、粒子全体の該原子比の5倍以上である。この比率の下限は7倍以上であることが好ましく、8倍以上であることがより好ましく、9倍以上であることが特に好ましい。上限は通常、特に制限されないが、150倍以下であることが好ましく、100倍以下であることがより好ましく、50倍以下であることが特に好ましく、30倍以下であることが最も好ましい。この比率が小さすぎると電池性能の改善効果が小さく、反対に大きすぎると電池性能の悪化を招く場合がある。

【0034】

リチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子の表面部分の組成の分析は、X線光電子分光法（XPS）により、X線源として単色光AlK α を用い、分析面積0.8mm径、取り出し角65°の条件で行う。一次粒子の組成により、分析可能な範囲（深さ）は異なるが、通常0.1nm以上50nm以下、特に正極活物質においては通常1nm以上10nm以下となる。従って、本発明において、リチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子の表面部分とは、この条件において測定可能な範囲を示す。

【0035】

＜添加元素の存在形態＞

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、前記添加元素が粒子表面から深さ方向に濃度勾配を持って存在する連続的組成傾斜構造を有していることが好ましい。

リチウム遷移金属系化合物粉体の粒子表面からの深さ方向に対する組成は、Arイオン銃スパッタリングと上記と同様のXPS測定とを交互に行うことで分析することができる。スパッタリングによって表面付近の原子が取り除かれるため、その後のXPS測定はスパッタリング前より粒子内部の組成を反映したものとなる。ここで、スパッタリングによって除去される表面層の厚さを正確に知ることは困難であるため、同条件でSiO₂薄膜のスパッタリングを行って除去されるSiO₂表面層の厚さをもって代用する。従って、本発明において、リチウム遷移金属系化合物の粒子表面からの深さとは、この方法によって推測された深さを示す。

【0036】

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の粒子最表面におけるLi及び前記添加元素以外の金属元素（即ち、Liと添加元素、以外の金属元素）の合計に対する該添加元素の合計の原子比R₀と、粒子表面から深さ10nmにおけるLi及び前記添加元素以外の金属元素（即ち、Liと添加元素、以外の金属元素）の合計に対する該添加元素の合計の原子比R₁₀との割合R₀/R₁₀は、通常3倍以上、好ましくは3.2倍以上であり、通常50倍以下、好ましくは30倍以下、より好ましくは10倍以下、さらに好ましくは8倍以下、最も好ましくは6倍以下である。

【0037】

＜メジアン径及び90%積算径（D₉₀）＞

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の正極作成段階でのメジアン径は通常0.1μm以上、好ましくは0.3μm以上、より好ましくは0.6μm以上、更に好ましくは0.8μm以上、最も好ましくは1.2μm以上で、通常5μm以下、好ましくは4μm以下、より好ましくは3μm以下、更に好ましくは2.8μm以下、最も好ましくは2.5μm以下である。メジアン径がこの範囲であれば、正極活物質層形成時の塗布性がよく、また、集電箔の単位面積あたりの凹み部分の比率が低く、内部短絡に対する安全性が高い。

【0038】

なお、実施例および比較例において、自転公転式混合機内で攪拌し、せん断をかけていないものは、合成段階でのメジアン径がそのまま維持される。

また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の二次粒子の90%積算径（D₉₀）は通常10μm以下、好ましくは8μm以下、より好ましくは6μm以下、最も好ましくは5μm以下で、通常0.5μm以上、好ましくは0.8μm以上、より好ましくは1μm以上、最も好ましくは1.5μm以上である。90%積算径（D₉₀）が上記上限を超え

ると電池性能の低下を来す可能性があり、下限を下回ると正極活物質層形成時の塗布性に問題を生ずる可能性がある。

【0039】

なお、本発明において、平均粒子径としてのメジアン径及び90%積算径(D_{90})は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率1.60a0.10iを設定し、粒子径基準を体積基準として測定されたものである。本発明では、測定の際に用いる分散媒として、0.1質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い測定を行った。

【0040】

〈粒径が5 μm 以上の正極活物質〉

10

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の正極作成段階での5 μm 以上の活物質が10体積%以下であるが好ましく、粒径の大きい粒子が凹部を形成しやすい点から、上限としては、好ましくは10体積%以下、さらに好ましくは8体積%以下、特に好ましくは5体積%以下である。下限としては、特に制限されないが、小粒径の均質な粒子の製造が高コストである点から、好ましくは1体積%以上、さらに好ましくは1.5体積%以上、特に好ましくは2体積%以上である。

【0041】

〈平均一次粒子径〉

20

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子の平均径(平均一次粒子径)としては、特に限定されないが、下限としては、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは0.15 μm 以上、更に好ましくは0.2 μm 以上、最も好ましくは0.25 μm 以上、また、上限としては、好ましくは2 μm 以下、より好ましくは1.8 μm 以下、さらに好ましくは1.7 μm 以下、最も好ましくは1.5 μm 以下である。平均一次粒子径が、上記上限を超えると、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が低下したりするために、レート特性や出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる可能性がある。上記下限を下回ると結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる可能性がある。

なお、本発明における平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した平均径であり、30,000倍のSEM画像を用いて、10~30個程度の一次粒子の粒子径の平均値として求めることができる。

30

【0042】

〈BET比表面積〉

本発明のリチウムリチウム遷移金属系化合物粉体はまた、BET比表面積が、通常1.5 m^2/g 以上、好ましくは1.6 m^2/g 以上、更に好ましくは1.7 m^2/g 以上、最も好ましくは1.8 m^2/g 以上で、通常5 m^2/g 以下、好ましくは4 m^2/g 以下、更に好ましくは3.5 m^2/g 以下、最も好ましくは3 m^2/g 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいと嵩密度が上がりにくくなり、正極活物質形成時の塗布性に問題が発生しやすくなる可能性がある。

【0043】

40

なお、BET比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置によって測定できる。本発明では、大倉理研製：AMS8000型全自動粉体比表面積測定装置を用い、吸着ガスに窒素、キャリアガスにヘリウムを使用し、連続流動法によるBET1点式法測定を行った。具体的には粉体試料を混合ガスにより150℃の温度で加熱脱気し、次いで液体窒素温度まで冷却して混合ガスを吸着させた後、これを水により室温まで加温して吸着された窒素ガスを脱着させ、その量を熱伝導検出器によって検出し、これから試料の比表面積を算出した。

【0044】

〈水銀圧入法による細孔特性〉

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、好ましくは水銀圧入法による測定において、特定の条件を満たす。

50

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の評価で採用する水銀圧入法について以下に説明する。

水銀圧入法は、多孔質粒子等の試料について、圧力を加えながらその細孔に水銀を浸入させ、圧力と圧入された水銀量との関係から、比表面積や細孔径分布などの情報を得る手法である。

【0045】

具体的には、まず、試料の入った容器内を真空排気した上で、容器内に水銀を満たす。水銀は表面張力が高く、そのままでは試料表面の細孔には水銀は浸入しないが、水銀に圧力をかけ、徐々に昇圧していくと、径の大きい細孔から順に径の小さい孔へと、徐々に細孔の中に水銀が浸入していく。圧力を連続的に増加させながら水銀液面の変化（つまり細孔への水銀圧入量）を検出していけば、水銀に加えた圧力と水銀圧入量との関係を表す水銀圧入曲線が得られる。

10

【0046】

ここで、細孔の形状を円筒状と仮定し、その半径を r 、水銀の表面張力を δ 、接触角を θ とすると、細孔から水銀を押し出す方向への大きさは $-2\pi r \delta (\cos \theta)$ で表される（ $\theta > 90^\circ$ なら、この値は正となる）。また、圧力 P 下で細孔へ水銀を押し込む方向への力の大きさは $\pi r^2 P$ で表されることから、これらの力の釣り合いから以下の数式（1）、数式（2）が導かれることになる。

【0047】

$$-2\pi r \delta (\cos \theta) = \pi r^2 P \quad \dots (1)$$

20

$$P r = -2 \delta (\cos \theta) \quad \dots (2)$$

水銀の場合、表面張力 $\delta = 480 \text{ dy n} / \text{cm}$ 程度、接触角 $\theta = 140^\circ$ 程度の値が一般的に良く用いられる。これらの値を用いた場合、圧力 P 下で水銀が圧入される細孔の半径は以下の数式（3）で表される。

【0048】

【数1】

$$r(\text{nm}) = \frac{7.5 \times 10^8}{P(\text{Pa})} \quad \dots (3)$$

30

【0049】

すなわち、水銀に加えた圧力 P と水銀が浸入する細孔の半径 r との間には相関があることから、得られた水銀圧入曲線に基づいて、試料の細孔半径の大きさとその体積との関係を表す細孔分布曲線を得ることができる。例えば、圧力 P を 0.1 MP a から 100 MP a まで変化させると、 7500 nm 程度から 7.5 nm 程度までの範囲の細孔について測定が行えることになる。

【0050】

なお、水銀圧入法による細孔半径のおおよその測定限界は、下限が約 2 nm 以上、上限が約 $200 \mu \text{m}$ 以下であり、後述する窒素吸着法に比べて、細孔半径が比較的大きな範囲における細孔分布の解析に向いていると言える。

40

水銀圧入法による測定は、水銀ポロシメータ等の装置を用いて行うことができる。水銀ポロシメータの具体例としては、Micromeritics社製オートポア、Quantachrome社製ポアマスター等が挙げられる。

【0051】

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、この水銀圧入法による水銀圧入曲線において、圧力 3.86 kPa から 413 MP a までの昇圧時における水銀圧入量が $0.7 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、 $1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。水銀圧入量はより好ましくは $0.74 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.8 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であり、より好ましくは $1.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下、更に好ましくは $1.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下、最も好ましくは $1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下である。この範囲の上限を超えると

50

空隙が過大となり、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として用いる際に、正極板（正極の集電箔）への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう。一方、この範囲の下限を下回ると、粒子間の空隙が過小となってしまうため、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作製した場合に、粒子間のリチウム拡散が阻害され、負荷特性が低下する。

【0052】

また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、上述の水銀圧入法によって細孔分布曲線を測定した場合に、通常、以下に説明する特定のメインピークが現れる。

なお、本明細書において「細孔分布曲線」とは、細孔の半径を横軸に、その半径以上の半径を有する細孔の単位重量（通常は1g）当たりの細孔体積の合計を、細孔半径の対数で微分した値を縦軸にプロットしたものであり、通常はプロットした点を結んだグラフとして表す。特に本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を水銀圧入法により測定して得られた細孔分布曲線を、以下の記載では適宜「本発明にかかる細孔分布曲線」という。

10

【0053】

また、本明細書において「メインピーク」とは、細孔分布曲線が有するピークの中で最も大きいピークをいい、「サブピーク」とは、細孔分布曲線が有するメインピーク以外のピークを表す。

また、本明細書において「ピークトップ」とは、細孔分布曲線が有する各ピークにおいて縦軸の座標値が最も大きい値をとる点をいう。

【0054】

20

（メインピーク）

本発明に係る細孔分布曲線が有するメインピークは、そのピークトップが、細孔半径が通常300nm以上、好ましくは350nm以上、最も好ましくは400nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは980nm以下、より好ましくは970nm以下、更に好ましくは960nm以下、最も好ましくは950nm以下の範囲に存在する。この範囲の上限を超えると、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作成した場合に、正極材料内でのリチウム拡散が阻害され、又は導電パスが不足して、負荷特性が低下する可能性がある。一方、この範囲の下限を下回ると、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を用いて正極を作製した場合に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極板（正極の集電箔）への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される可能性がある。また、微粒子化に伴い、塗料化時の塗膜の機械的性質が硬く、又は脆くなり、電池組立て時の捲回工程で塗膜の剥離が生じ易くなる可能性がある。

30

【0055】

また、本発明に係る細孔分布曲線が有する、細孔半径300nm以上、1000nm以下にピークトップが存在するピークの細孔容量は、好適には、通常 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、また、通常 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。この範囲の上限を超えると空隙が過大となり、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として用いる際に、正極板への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう可能性がある。一方、この範囲の下限を下回ると、粒子間の空隙が過小となってしまうため、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作製した場合に、二次粒子間のリチウム拡散が阻害され、負荷特性が低下する可能性がある。

40

【0056】

（サブピーク）

本発明に係る細孔分布曲線は、上述のメインピークに加えて、複数のサブピークを有していてもよいが、80nm以上、300nm以下の細孔半径の範囲内には存在しないことが好ましい。

〈高密度〉

50

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の嵩密度は通常 0.5 g/cc 以上、好ましくは 0.6 g/cc 以上、より好ましくは 0.7 g/cc 以上、最も好ましくは 0.8 g/cc 以上で、通常 1.7 g/cc 以下、好ましくは 1.6 g/cc 以下、より好ましくは 1.5 g/cc 以下、最も好ましくは 1.3 g/cc 以下である。嵩密度がこの上限を上回ると、粉体充填性や電極密度向上にとって好ましい一方、比表面積が低くなり過ぎる可能性があり、電池性能が低下する可能性がある。嵩密度がこの下限を下回ると粉体充填性や電極調製に悪影響を及ぼす可能性がある。

なお、本発明では、嵩密度は、リチウム遷移金属系化合物粉体 $5 \sim 10 \text{ g}$ を 10 ml のガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約 20 mm で 200 回タップした時の粉体充填密度（タップ密度） g/cc として求める。

10

【0057】

〈体積抵抗率〉

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を 40 MPa の圧力で圧密した時の体積抵抗率の値は、下限としては、 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましく、 $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上がより好ましく、 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上がさらに好ましい。上限としては、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましく、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がさらに好ましい。この体積抵抗率がこの上限を超えると電池とした時の負荷特性が低下する可能性がある。一方、体積抵抗率がこの下限を下回ると、電池とした時の安全性などが低下する可能性がある。

20

【0058】

なお、本発明において、リチウム遷移金属系化合物粉体の体積抵抗率は、四探針・リング電極、電極間隔 5.0 mm 、電極半径 1.0 mm 、試料半径 12.5 mm で、印加電圧リミッタを 90 V として、リチウム遷移金属系化合物粉体を 40 MPa の圧力で圧密した状態で測定した体積抵抗率である。体積抵抗率の測定は、例えば、粉体抵抗測定装置（例えば、ダイアインスツルメンツ社製、ロレスター G P 粉体抵抗測定システム）を用い、粉体用プローブユニットにより、所定の加圧下の粉体に対して行うことができる。

【0059】

〈結晶構造〉

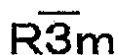
本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を主成分としたものが好ましい。

30

ここで、層状構造に関してさらに詳しく述べる。層状構造を有するものの代表的な結晶系としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 のような $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型に属するものがあり、これらは六方晶系であり、その対称性から空間群

【0060】

【数2】



【0061】

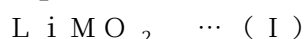
（以下「層状 $R(-3)m$ 構造」と表記することがある。）に帰属される。

ただし、層状 LiMeO_2 とは、層状 $R(-3)m$ 構造に限るものではない。これ以外にもいわゆる層状 Mn と呼ばれる LiMnO_2 は斜方晶系で空間群 $\text{Pm}2m$ の層状化合物であり、また、いわゆる 213 相と呼ばれる Li_2MnO_3 は、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}] \text{O}_2$ と表記でき、単斜晶系の空間群 $\text{C}2/m$ 構造であるが、やはり Li 層と $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$ 層および酸素層が積層した層状化合物である。〈組成〉

40

また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、下記組成式 (I) で表されるリチウム遷移金属系化合物粉体であることが好ましい。

【0062】



ただし、 M は、 Li 、 Ni 及び Mn 、或いは、 Li 、 Ni 、 Mn 及び Co から構成される元素であり、 Mn/Ni モル比は、通常 0.3 以上、好ましくは 0.5 以上、より好ま

50

しくは0.6以上、更に好ましくは0.7以上、より一層好ましくは0.8以上、最も好ましくは0.9以上、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2.5以下、最も好ましくは1.5以下である。 $\text{Co} / (\text{Mn} + \text{Ni} + \text{Co})$ モル比は通常0以上、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.03以上、最も好ましくは0.05以上、通常0.30以下、好ましくは0.20以下、より好ましくは0.15以下、更に好ましくは0.10以下、最も好ましくは0.099以下である。 M 中の Li モル比は0.001以上、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、さらに好ましくは0.03以上、最も好ましくは0.05以上、通常0.2以下、好ましくは0.19以下、より好ましくは0.18以下、さらに好ましくは0.17以下、最も好ましくは0.15以下である。

10

【0063】

なお、上記組成式(I)においては、酸素量の原子比は便宜上2と記載しているが、多少の不定比性があってもよい。不定比性がある場合、酸素の原子比は通常 2 ± 0.2 の範囲、好ましくは 2 ± 0.15 の範囲、より好ましくは 2 ± 0.12 の範囲、さらに好ましくは 2 ± 0.10 の範囲、特に好ましくは 2 ± 0.05 の範囲である。

また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、正極活物質の結晶性を高めるために酸素含有ガス雰囲気下で高温焼成を行って焼成されたものであることが好ましい。特に、上記組成式(I)で示される組成を持つリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物においては、焼成温度の下限は通常900℃以上、好ましくは925℃以上、より好ましくは950℃以上、更に好ましくは975℃以上、最も好ましくは990℃以上であり、上限は通常1200℃以下、好ましくは1175℃以下、更に好ましくは1150℃以下、最も好ましくは1125℃以下である。焼成温度が低すぎると異相が混在し、また結晶構造が発達せずに格子歪が増大する。また比表面積が大きくなりすぎるものとなる。逆に焼成温度が高すぎると一次粒子が過度に成長し、粒子間の焼結が進行し過ぎ、比表面積が小さくなり過ぎる。

20

【0064】

〈含有炭素濃度C〉

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の含有炭素濃度C(質量%)値は、通常0.005質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.015質量%以上、最も好ましくは0.02質量%以上であり、通常0.25質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、より好ましくは0.15質量%以下、一層好ましくは0.1質量%以下、最も好ましくは0.07質量%以下である。この下限を下回ると電池性能が低下する可能性があり、上限を超えると電池としての時のガス発生による膨れが増大したり電池性能が低下したりする可能性がある。

30

【0065】

本発明において、リチウム遷移金属系化合物粉体の含有炭素濃度Cは、後述の実施例の項で示すように、酸素気流中燃焼(高周波加熱炉式)赤外吸収法による測定で求められる。

なお、後述の炭素分析により求めたリチウム遷移金属系化合物粉体の含有炭素成分は、炭酸化合物、特に炭酸リチウムの付着量についての情報を示すものとみなすことができる。これは、炭素分析により求めた炭素量を、全て炭酸イオン由来と仮定した数値と、イオンクロマトグラフィーにより分析した炭酸イオン濃度が概ね一致することによる。

40

【0066】

一方、電子伝導性を高めるための手法として導電性カーボンと複合化処理をしたりする場合には、前記規定範囲を超えるC量が検出されることがあるが、そのような処理が施された場合におけるC値は、前記規定範囲に限定されるものではない。

〈好適組成〉

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、前記組成式(I)におけるMサイト中の原子構成が下記式(II)で示されるものが特に好ましい。

【0067】

50

$$M = Li_z / (2 + z) \{ (Ni_{(1+y)} / 2 Mn_{(1-y)} / 2)^{1-x} Co_x \}^{2/(2+z)} \dots (II)$$

(ただし、上記式 (II) 中、

$$0 \leq x \leq 0.1 \\ -0.1 \leq y \leq 0.1、$$

$(1-x)(0.05-0.98y) \leq z \leq (1-x)(0.20-0.88y)$ である。)

【0068】

上記 (II) 式において、 x の値は通常 0 以上、好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.02 以上、更に好ましくは 0.03 以上、最も好ましくは 0.04 以上、通常 0.1 以下、好ましくは 0.099 以下、より好ましくは 0.098 以下、更に好ましくは 0.08 以下、一層好ましくは 0.06 以下、最も好ましくは 0.05 以下である。

y の値は通常 -0.1 以上、好ましくは -0.05 以上、より好ましくは -0.03 以上、最も好ましくは -0.02 以上、通常 0.1 以下、好ましくは 0.05 以下、より好ましくは 0.03 以下、最も好ましくは 0.02 以下である。

【0069】

z の値は通常 $(1-x)(0.05-0.98y)$ 以上、好ましくは $(1-x)(0.06-0.98y)$ 以上、より好ましくは $(1-x)(0.07-0.98y)$ 以上、さらに好ましくは $(1-x)(0.08-0.98y)$ 以上、最も好ましくは $(1-x)(0.10-0.98y)$ 以上、通常 $(1-x)(0.20-0.88y)$ 以下、好ましくは $(1-x)(0.18-0.88y)$ 以下、より好ましくは $(1-x)(0.17-0.88y)$ 、最も好ましくは $(1-x)(0.16-0.88y)$ 以下である。 z がこの下限を下回ると導電性が低下し、上限を超えると遷移金属サイトに置換する量が多くなり過ぎて電池容量が低くなる等、これを使用したリチウム二次電池の性能低下を招く可能性がある。また、 z が大きすぎると、活物質粉体の炭酸ガス吸収性が増大するため、大気中の炭酸ガスを吸収しやすくなる。その結果、含有炭素濃度が大きくなると推定される。

【0070】

上記 (II) 式の組成範囲において、 z 値が定比である下限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が低くなる傾向が見られ、逆に z 値が上限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が高くなるが、一方で容量が低下するという傾向が見られる。また、 y 値が下限、つまりマンガン／ニッケル原子比が小さい程、低い充電電圧で容量が出るが、高い充電電圧を設定した電池のサイクル特性や安全性が低下する傾向が見られ、逆に y 値が上限に近い程、高い充電電圧で設定した電池のサイクル特性や安全性が向上する一方で、放電容量やレート特性、出力特性が低下する傾向が見られる。また、 x 値が下限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性といった負荷特性が低くなるという傾向が見られ、逆に、 x 値が上限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が高くなるが、この上限を超えると、高い充電電圧で設定した場合のサイクル特性や安全性が低下し、また原料コストが高くなる。前記組成パラメータ x 、 y 、 z を規定範囲とすることは、本発明の重要な構成要素である。

【0071】

ここで本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の好適組成であるリチウムニッケルマンガニコバルト系複合酸化物における Li 組成 (z および x) の化学的な意味について、以下により詳細に説明する。

前述のように層状構造は必ずしも $R(-3)m$ 構造に限られるものではないが、 $R(-3)m$ 構造に帰属しうるものであることが電気化学的な性能面から好ましい。

【0072】

上記リチウムニッケルマンガニコバルト系複合酸化物の組成式の x 、 y 、 z を求めるには、各遷移金属と Li を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) で分析して、 $Li/Ni/Mn/Co$ の比を求める事で計算される。

構造的視点では、 z に係る Li は、同じ遷移金属サイトに置換されて入っていると考えられる。ここで、 z に係る Li によって、電荷中性の原理により Ni の平均価数が 2 価より大きくなる（3 価の Ni が生成する）。 z は Ni 平均価数を上昇させるため、 Ni 価数（ $Ni(III)$ の割合）の指標となる。

なお、上記組成式から、 z の変化に伴う Ni 価数（ m ）を計算すると、 Co 価数は 3 価、 Mn 価数は 4 価であるとの前提で、

【0073】

【数3】

$$m=2 \left[2 - \frac{1-x-z}{(1-x)(1+y)} \right] \quad 10$$

【0074】

となる。この計算結果は、 Ni 価数は z のみで決まるのではなく、 x 及び y の関数となっていることを意味している。 $z=0$ かつ $y=0$ であれば、 x の値に関係なく Ni 価数は 2 価のままである。 z が負の値になる場合は、活物質中に含まれる Li 量が化学量論量より不足していることを意味し、あまり大きな負の値を有するものは本発明の効果が出ない可能性がある。一方、同じ z 値であっても、 Ni リッチ（ y 値が大きい）及び／又は Co リッチ（ x 値が大きい）な組成ほど Ni 価数は高くなるということの意味し、電池に用いた場合、レート特性や出力特性が高くなるが、反面、容量低下しやすくなる結果となる。このことから、 z 値の上限と下限は x 及び y の関数として規定するのがより好ましいと言える。

また、 x 値が $0 \leq x \leq 0.1$ と、 Co 量が少ない範囲にあると、コストが低減されることに加え、高い充電電位で充電するように設計されたリチウム二次電池として使用した場合において、充放電容量やサイクル特性、安全性が向上する。

【0075】

〈粉末 X 線回折ピーク〉

本発明において、前記組成式（I）及び（II）を満たす組成を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体は、 $Cu K\alpha$ 線を使用した粉末 X 線回折パターンにおいて、回折角 2θ が 64.5° 付近に存在する（110）回折ピークの半価幅を FWHM（110）とした時に、 $0.01 \leq FWHM(110) \leq 0.2$ の範囲にあることが好ましい。

【0076】

一般に、結晶性の尺度として X 線回折ピークの半価幅が用いられることから、本発明者らは、結晶性と電池性能の相関について鋭意検討を行った。その結果、回折角 2θ が 64.5° 付近に存在する（110）回折ピークの半価幅の値が、規定した範囲内にあるものが良好な電池性能を発現することを見出した。

本発明において、FWHM（110）は通常 0.01 以上、好ましくは 0.05 以上、より好ましくは 0.10 以上、更に好ましくは 0.12 以上、最も好ましくは 0.14 以上、 0.2 以下、より好ましくは 0.198 以下、更に好ましくは 0.196 以下、最も好ましくは 0.194 以下である。

【0077】

また、本発明において、前記組成式（I）及び（II）を満たす組成を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体は、 $Cu K\alpha$ 線を使用した粉末 X 線回折測定において、回折角 2θ が 64° 付近に存在する（018）回折ピーク、 64.5° 付近に存在する（110）回折ピーク、及び 68° 付近に存在する（113）回折ピークにおいて、それぞれのピークトップよりも高角側に、異相由来の回折ピークを持たないか、或いは異相由来の回折ピークを有する場合、本来の結晶相の回折ピークに対する異相ピークの積分強度比が、各々、以下の範囲内にあることが好ましい。

【0078】

10

20

30

40

50

$0 \leq I_{018}^* / I_{018} \leq 0.30$ $0 \leq I_{110}^* / I_{110} \leq 0.25$
 $0 \leq I_{113}^* / I_{113} \leq 0.30$ (ここで、 I_{018} 、 I_{110} 、 I_{113} は、それぞれ (018)、(110)、(113) 回折ピークの積分強度を表し、 I_{018}^* 、 I_{110}^* 、 I_{113}^* は、それぞれ (018)、(110)、(113) 回折ピークのピークトップよりも高角側に現れる異相由来の回折ピークの積分強度を表す。)

【0079】

ところで、この異相由来の回折ピークの原因物質の詳細は明らかではないが、異相が含まれると、電池としての容量やレート特性、サイクル特性等が低下する。このため、回折ピークは本発明の電池性能に悪影響を与えない程度の回折ピークを有していてもよいが、前記範囲の割合であることが好ましく、それぞれの回折ピークに対する異相由来の回折ピークの積分強度比は、通常 $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.30$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.25$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.30$ 、好ましくは $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.25$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.20$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.25$ 、より好ましくは $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.20$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.15$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.20$ 、更に好ましくは $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.15$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.10$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.15$ であり、最も好ましくは異相由来の回折ピークが無いことが特に好ましい。

【0080】

[リチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法]

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を製造する方法は、特定の製法に限定されるものではないが、リチウム化合物と、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、及びCuから選ばれる少なくとも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含む本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法により、好適に製造される。

【0081】

例えば、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体を例にあげて説明すると、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、及び焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤を液体媒体中に分散させたスラリーを噴霧乾燥して得られた噴霧乾燥体を、酸素含有ガス雰囲気中で焼成して製造することができる。

以下に、本発明の好適態様であるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の製造方法を例にあげて、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法について詳細に説明する。

【0082】

<スラリー調製工程>

本発明の方法により、リチウム遷移金属系化合物粉体を製造するに当たり、スラリーの調製に用いる原料化合物のうち、リチウム化合物としては、 Li_2CO_3 、 $LiNO_3$ 、 $LiNO_2$ 、 $LiOH$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 LiH 、 LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 CH_3OOLi 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 、ジカルボン酸 Li 、クエン酸 Li 、脂肪酸 Li 、アルキルリチウム等が挙げられる。これらリチウム化合物の中で好ましいのは、焼成処理の際に SO_x 、 NO_x 等の有害物質を発生させない点で、窒素原子や硫黄原子、ハロゲン原子を含有しないリチウム化合物であり、また、焼成時に分解ガスを発生することなどから、噴霧乾燥粉体の二次粒子内に分解ガスを発生するなどして空隙を形成しやすい化合物であり、これらの点を勘案すると、とりわけ Li_2CO_3 、 $LiOH$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ が、なかでも取り扱い易く、比較的安価であることから Li_2CO_3 が好ましい。これらのリチウム化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

【0083】

また、ニッケル化合物としては、 $Ni(OH)_2$ 、 NiO 、 $NiOOH$ 、 $NiCO_3$ 、 $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2$

$\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸ニッケル、ニッケルハロゲン化物等が挙げられる。この中でも、焼成処理の際に SO_x 、 NO_x 等の有害物質を発生させない点で、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 NiCO_3 、 $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のようなニッケル化合物が好ましい。また、更に工業原料として安価に入手できる観点、及び反応性が高い、という観点から $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 NiCO_3 、さらに焼成時に分解ガスを発生することなどから、噴霧乾燥粉体の二次粒子内に空隙を形成しやすい、という観点から、特に好ましいのは $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiOOH 、 NiCO_3 である。これらのニッケル化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

【0084】

また、マンガン化合物としては Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 等のマンガン酸化物、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、酢酸マンガン、ジカルボン酸マンガン、クエン酸マンガン、脂肪酸マンガン等のマンガン塩、オキシ水酸化物、塩化マンガン等のハロゲン化物等が挙げられる。これらのマンガン化合物の中でも、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnCO_3 は、焼成処理の際に SO_x 、 NO_x 等のガスを発生せず、更に工業原料として安価に入手できるため好ましい。これらのマンガン化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

【0085】

また、コバルト化合物としては、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OCCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCO_3 等が挙げられる。中でも、焼成工程の際に SO_x 、 NO_x 等の有害物質を発生させない点で、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 CoCO_3 が好ましく、更に好ましくは、工業的に安価に入手できる点及び反応性が高い点で $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH である。加えて焼成時に分解ガスを発生する等して、噴霧乾燥粉体の二次粒子内に空隙を形成しやすい、という観点から、特に好ましいのは $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 CoCO_3 である。これらのコバルト化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

【0086】

また、上記の Li 、 Ni 、 Mn 、 Co 原料化合物以外にも他元素置換を行って前述の異元素を導入したり、後述する噴霧乾燥にて形成される二次粒子内の空隙を効率よく形成させたりすることを目的とした化合物群を使用することが可能である。なお、ここで使用する、二次粒子の空隙を効率よく形成させることを目的として使用する化合物の添加段階は、その性質に応じて、原料混合前又は混合後の何れかを選択することが可能である。特に、混合工程によって機械的剪断応力が加わるなどして分解しやすい化合物は混合工程後に添加することが好ましい。

焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤としては、前述の如く、目的とする効果を発現するものであればその種類に格別の制限はないが、高価数状態が安定な Mo 、 W 、 Nb 、 Ta 、 Re といった元素から選ばれる元素を含有する化合物が好ましく、通常は酸化物材料が用いられる。

【0087】

焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤の例示化合物としては、 MoO 、 MoO_2 、 MoO_3 、 MoO_x 、 Mo_2O_3 、 Mo_2O_5 、 Li_2MoO_4 、 WO 、 WO_2 、 WO_3 、 WO_x 、 W_2O_3 、 W_2O_5 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 、 $\text{W}_{24}\text{O}_{70}$ 、 $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ 、 $\text{W}_{40}\text{O}_{118}$ 、 Li_2WO_4 、 NbO 、 NbO_2 、 Nb_2O 、 Nb_2O_5 、 Nb_4O 、 Nb_6O 、 LiNbO_3 、 TaO 、 TaO_2 、 Ta_2O_5 、 LiTaO_3 、 ReO_2 、 ReO_3 、 Re_2O_3 などが挙げられ、好ましくは MoO_3 、 Li_2MoO_4 、 WO_3 、 Li_2WO_4 、 LiNbO_3 、 Ta_2O_5 、 LiTaO_3 、 ReO_3 が挙げられ、特に好ましくは WO_3 、 Li_2WO_4 、 ReO_3 が挙げられる。これらの添加剤は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

【0088】

原料の混合方法は特に限定されるものではなく、湿式でも乾式でも良い。例えば、ボールミル、振動ミル、ビーズミル等の装置を使用する方法が挙げられる。原料化合物を水、アルコール等の液体媒体中で混合する湿式混合は、より均一な混合が可能であり、かつ焼成工程において混合物の反応性を高めることができるので好ましい。

混合の時間は、混合方法により異なるが、原料が粒子レベルで均一に混合されていれば良く、例えばボールミル（湿式又は乾式）では通常1時間から2日間程度、ビーズミル（湿式連続法）では滞留時間が通常0.1時間から6時間程度である。

【0089】

なお、原料の混合段階においてはそれと並行して原料の粉碎が為されていることが好ましい。粉碎の程度としては、粉碎後の原料粒子の粒径が指標となるが、平均粒子径（メジアン径）として通常0.4 μm 以下、好ましくは0.3 μm 以下、より好ましくは0.25 μm 以下、最も好ましくは0.2 μm 以下とする。粉碎後の原料粒子の平均粒子径が大きすぎると、焼成工程における反応性が低下するのに加え、組成が均一化し難くなる。ただし、必要以上に小粒子化することは、粉碎のコストアップに繋がるので、平均粒子径が通常0.01 μm 以上、好ましくは0.02 μm 以上、さらに好ましくは0.05 μm 以上となるように粉碎すれば良い。このような粉碎程度を実現するための手段としては特に限定されるものではないが、湿式粉碎法が好ましい。具体的にはダイノミル等を挙げる
ことができる。

【0090】

なお、本発明においてスラリー中の粉碎粒子のメジアン径は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率1.24を設定し、粒子径基準を体積基準に設定して測定されたものである。本発明では、測定の際に用いる分散媒として、0.1質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散（出力30W、周波数22.5kHz）後に測定を行った。後述の噴霧乾燥粉体のメジアン径については、それぞれ0、1、3、5分間の超音波分散後に測定を行った他は同様の条件である。

【0091】

<噴霧乾燥工程>

湿式混合後は、次いで通常乾燥工程に供される。乾燥方法は特に限定されないが、生成する粒子状物の均一性や粉体流動性、粉体ハンドリング性能、乾燥粒子を効率よく製造できる等の観点から噴霧乾燥が好ましい。その際、噴霧方法は特に限定されないが、例えば、ノズル型アトマイザー（二流体ノズル、三流体ノズル、四流体ノズル）、回転円盤形アトマイザーなどを用いた方法を挙げることができる。

【0092】

（噴霧乾燥粉体）

本発明のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体等のリチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法においては、原料化合物と添加剤とを湿式粉碎して得られたスラリーを噴霧乾燥することにより、一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなる粉体を得る。一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなる噴霧乾燥粉体は、本発明の噴霧乾燥粉体の形状的特徴である。形状の確認方法としては、例えば、SEM観察、断面SEM観察が挙げられる。

【0093】

本発明のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体等のリチウム遷移金属系化合物粉体の焼成前駆体でもある噴霧乾燥により得られる粉体のメジアン径（ここでは超音波分散をかけずに測定した値）は通常15 μm 以下、より好ましくは12 μm 以下、更に好ましくは9 μm 以下、最も好ましくは7 μm 以下となるようにする。ただし、あまりに小さな粒径は得にくい傾向にあるので、通常は3 μm 以上、好ましくは5 μm 以上、より好ましくは6 μm 以上である。噴霧乾燥法で粒子状物を製造する場合、その粒子径は、噴霧形式、加圧気体流供給速度、スラリー供給速度、乾燥温度等を適宜選定することによって制御することができる。

【0094】

即ち、例えば、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、及び焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤を液体媒体中に分散させたスラリーを噴霧乾燥後、得られた粉体を焼成してリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体等のリチウム遷移金属系化合物粉体を製造するに当たり、噴霧乾燥時のスラリー粘度を V (c p)、スラリー供給量を S (L/min)、ガス供給量を G (L/min)とした際、スラリー粘度 V が、 $50 \text{ c p} \leq V \leq 4000 \text{ c p}$ であって、かつ、気液比 G/S が、 $500 \leq G/S \leq 10000$ となる条件で噴霧乾燥を行う。

【0095】

スラリー粘度 V (c p) が低すぎると一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなる粉体を得にくくなる虞があり、高過ぎると供給ポンプが故障したり、ノズルが閉塞する虞がある。従って、スラリー粘度 V (c p) は、下限値として通常 50 c p 以上、好ましくは 100 c p 以上、更に好ましくは 300 c p 以上、最も好ましくは 500 c p であり、上限値としては通常 4000 c p 以下、好ましくは 3500 c p 以下、更に好ましくは 3000 c p 以下、最も好ましくは 2500 c p 以下である。

【0096】

また、気液比 G/S が上記下限を下回ると二次粒子サイズが粗大化したり乾燥性が低下しやすく、上限を超えると生産性が低下する虞がある。従って、気液比 G/S は、下限値として通常 500 以上、好ましくは 800 以上、更に好ましくは 1000 以上、最も好ましくは 1500 以上であり、上限値としては通常 10000 以下、好ましくは 9000 以下、更に好ましくは 8000 以下、最も好ましくは 7500 以下である。

【0097】

スラリー供給量 S やガス供給量 G は、噴霧乾燥に供するスラリーの粘度や用いる噴霧乾燥装置の仕様等によって適宜設定される。

本発明の方法においては、前述のスラリー粘度 V (c p) を満たし、かつ用いる噴霧乾燥装置の仕様に適したスラリー供給量とガス供給量を制御して、前述の気液比 G/S を満たす範囲で噴霧乾燥を行えばよく、その他の条件については、用いる装置の種類等に応じて適宜設定されるが、更に次のような条件を選択することが好ましい。

【0098】

即ち、スラリーの噴霧乾燥は、通常、 50°C 以上、好ましくは 70°C 以上、更に好ましくは 120°C 以上、最も好ましくは 140°C 以上で、通常 300°C 以下、好ましくは 250°C 以下、更に好ましくは 200°C 以下、最も好ましくは 180°C 以下の温度で行うことが好ましい。この温度が高すぎると得られた造粒粒子が中空構造の多いものとなる可能性があり、粉体の充填密度が低下する虞がある。一方、低すぎると粉体出口部分での水分結露による粉体固着・閉塞等の問題が生じる可能性がある。

【0099】

また、本発明に係るリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体等のリチウム遷移金属系化合物粉体の噴霧乾燥粉体は、一次粒子間の凝集力が弱いのが特徴であり、これは超音波分散に伴うメジアン径の変化を調べることによって確認できる。ここで5分間の超音波分散“Ultra Sonic” (出力 30 W 、周波数 22.5 kHz) をかけた後で測定したときの噴霧乾燥粒子のメジアン径の上限は、通常 $4 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3.5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $2.5 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下であり、下限は、通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上である。この超音波分散後のメジアン径が上記の値より大きい噴霧乾燥粒子を用いて焼成されたりリチウム遷移金属系化合物粒子は、粒子間の空隙が少なく、負荷特性が改善されない。一方、超音波分散後のメジアン径が上記の値より小さい噴霧乾燥粒子を用いて焼成されたりリチウム遷移金属系化合物粒子は、粒子間の空隙が多くなりすぎ、嵩密度が低下したり、塗布特性が悪くなったりするなどの問題が生じやすくなる可能性がある。

【0100】

また、本発明のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体等のリチウム遷移金

属系化合物粉体の噴霧乾燥粉体の嵩密度は通常 0.1 g/cc 以上、好ましくは 0.3 g/cc 以上、より好ましくは 0.5 g/cc 以上、最も好ましくは 0.7 g/cc 以上である。この下限を下回ると粉体充填性や粉体の取り扱いに悪影響を及ぼす可能性があり、また、通常 1.7 g/cc 以下、好ましくは 1.6 g/cc 以下、より好ましくは 1.5 g/cc 以下、最も好ましくは 1.4 g/cc 以下である。嵩密度がこの上限を上回るとは、粉体充填性や粉体の取り扱いにとって好ましい一方、比表面積が低くなり過ぎる可能性があり、焼成工程での反応性が低下する可能性がある。

【0101】

また、噴霧乾燥により得られる粉体は、比表面積が小さいと、次の焼成工程に際して、原料化合物間の反応性が低下してしまうため、前記の如く、噴霧乾燥前に出発原料を粉砕するなどの手段により、できるだけ高比表面積化されていることが好ましい。一方で、過度に高比表面積化しようとする、工業的に不利となるだけでなく、本発明のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物等のリチウム遷移金属系化合物が得られなくなる可能性がある。従って、これによって得られた噴霧乾燥粉体は、BET比表面積にして通常 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、通常 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $65 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることが好ましい。

【0102】

<焼成工程>

このようにして得られた焼成前駆体は、次いで焼成処理される。

ここで、本発明において「焼成前駆体」とは、噴霧乾燥粉体を処理して得られる焼成前のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物等のリチウム遷移金属系化合物の前駆体を意味する。例えば、前述の焼成時に分解ガスを発生又は昇華して、二次粒子内に空隙を形成させる化合物を、上述の噴霧乾燥粉体に含有させて焼成前駆体としてもよい。

【0103】

この焼成条件は、組成や使用するリチウム化合物原料にも依存するが、傾向として、焼成温度が高すぎると一次粒子が過度に成長したり、粒子間の焼結が進行し過ぎ、比表面積が小さくなり過ぎる。逆に低すぎると異相が混在し、また結晶構造が発達せずに格子歪が増大する。また比表面積が大きくなり過ぎる。従って、焼成温度としては、通常 700°C 以上であるが、前記組成式 (I) 及び (II) で示される組成のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の製造においては、通常 970°C 以上が好ましく、より好ましくは 975°C 以上、さらに好ましくは 980°C 以上、最も好ましくは 990°C 以上であり、通常 1200°C 以下、好ましくは 1175°C 以下、更に好ましくは 1150°C 以下、最も好ましくは 1125°C 以下である。

【0104】

焼成には、例えば、箱形炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等を使用することができる。焼成工程は、通常、昇温・最高温度保持・降温の三部分に分けられる。二番目の最高温度保持部分は必ずしも一回とは限らず、目的に応じて二段階又はそれ以上の段階をふませてもよく、二次粒子を破壊しない程度に凝集を解消することを意味する解砕工程又は、一次粒子或いはさらに微小粉末まで砕くことを意味する粉砕工程を挟んで、昇温・最高温度保持・降温の工程を二回又はそれ以上繰り返しても良い。

【0105】

昇温工程は通常 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下の昇温速度で炉内を昇温させる。この昇温速度があまり遅すぎても時間がかかって工業的に不利であるが、あまり速すぎても炉によっては炉内温度が設定温度に追従しなくなる。昇温速度は、好ましくは $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上、より好ましくは $3^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上で、好ましくは $7^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下、より好ましくは $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下である。

【0106】

最高温度保持工程での保持時間は、温度によっても異なるが、通常前述の温度範囲であ

10

20

30

40

50

れば30分以上、好ましくは1時間以上、更に好ましくは3時間以上、最も好ましくは5時間以上で、50時間以下、好ましくは25時間以下、更に好ましくは20時間以下、最も好ましくは15時間以下である。焼成時間が短すぎると結晶性の良いリチウム遷移金属系化合物粉体が得られ難くなり、長すぎるのは実用的ではない。焼成時間が長すぎると、その後解砕が必要になったり、解砕が困難になったりするので、不利である。

【0107】

降温工程では、通常0.1℃/分以上10℃/分以下の降温速度で炉内を降温させる。降温速度があまり遅すぎても時間がかかって工業的に不利であるが、あまり速すぎても目的物の均一性に欠けたり、容器の劣化を早めたりする傾向にある。降温速度は、好ましくは1℃/分以上、より好ましくは3℃/分以上で、好ましくは7℃/分以下、より好ましくは5℃/分以下である。

10

【0108】

焼成時の雰囲気は、得ようとするリチウム遷移金属系化合物粉体の組成によって適切な酸素分圧領域があるため、それを満足するための適切な種々ガス雰囲気が用いられる。ガス雰囲気としては、例えば、酸素、空気、窒素、アルゴン、水素、二酸化炭素、及びそれらの混合ガス等を挙げることができる。本発明において具体的に実施しているリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体については、空気等の酸素含有ガス雰囲気を用いることができる。通常は酸素濃度が1体積%以上、好ましくは10体積%以上、より好ましくは15体積%以上で、100体積%以下、好ましくは50体積%以下、より好ましくは25体積%以下の雰囲気とする。

20

【0109】

このような製造方法において、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体、例えば前記特定の組成を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体を製造するには、製造条件を一定とした場合には、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、及びコバルト化合物と、焼成時の粒成長や焼結を抑制する添加剤とを液体媒体中に分散させたスラリーを調製する際、各化合物の混合比を調整することで、目的とするLi/Ni/Mn/Coのモル比を制御することができる。

このようにして得られたリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体等の本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体によれば、容量が高く、レート・出力等の負荷特性に優れ、性能バランスの良いリチウム二次電池用正極材料が提供される。

30

【0110】

[導電材]

本願の正極活物質層には、導電性を高めるために導電材を含有させることを特徴としている。その種類に特に制限はないが、具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料や、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料などを挙げることができる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。正極活物質層中の導電材の割合は、通常1質量%以上、好ましくは2質量%以上であり、さらに好ましくは3質量%以上であり、また、通常15質量%以下、好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは8質量%以下である。導電材の割合が低すぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高すぎると電池容量が低下することがある。

40

【0111】

さらに、本願発明においては、導電材が、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $80m^2/g$ 以上であるカーボンブラックであることが好ましい。ここで、従来知られているカーボンブラックをはじめとする導電材としての炭素質材料は、窒素吸着比表面積を大きくしようとすると脱水素量が大きくなり、逆に脱水素量を低く抑えようとすると、比表面積が小さくなるため、24M4DBP吸収量も小さくなり、導電材自体の電導度を高めつつ、寿命も向上させることが難しかった。しかし、24M4DBP吸収量が特定のカーボンブラックを用いるため、カーボンブラックの製造条件を調節し、窒素吸着比表面積と24M4DBP吸収量を特定の範囲に調節することにより、電導度を高めて高出力に対応すると共

50

に、電気化学的な寿命も高めた正極、ひいては高出力かつ長寿命のリチウム二次電池を実現することができるため、好ましい。

以下に、本発明における導電材の物性パラメータについて説明する。

【0112】

〈窒素吸着比表面積 (N_2 SA)〉

窒素吸着比表面積 (N_2 SA) は、JIS K 6217 に準拠して定義される (単位は m^2/g)。

本発明で用いるカーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2 SA) については、下限は、通常 $80 m^2/g$ 以上であり、好ましくは $100 m^2/g$ 以上、さらに好ましくは $150 m^2/g$ 以上である。また上限は、通常 $300 m^2/g$ 以下であり、好ましくは $290 m^2/g$ 以下、さらに好ましくは $280 m^2/g$ 以下であることが好ましい。

リチウム二次電池の正極中の活物質間の導電パスを確保し、高出力時の性能を出すには、導電材の比表面積が大きい方が好ましい。一方、比表面積が大きすぎると、正極作成時の成形上不都合が生じるおそれがあり、電気化学的副反応等による不可逆的な反応が起きやすくなり、寿命が低下するおそれがある。

従って、導電材としてのカーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2 SA) は上記範囲内にあることが好ましい。

なお、本発明における平均粒径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した平均径である。

【0113】

また、本発明のカーボンブラックの平均粒径は、下限は、通常 $10 nm$ 以上、好ましくは $12 nm$ 以上、特に好ましくは $15 nm$ 以上、上限は、通常 $35 nm$ 以下、好ましくは $33 nm$ 以下、特に好ましくは $31 nm$ 以下である。この平均粒径が小さすぎると、正極電極合剤中での分散時に固形分濃度が低くなり、電極合剤調整時に溶媒が多く必要となる。逆に大きすぎると正極活物質への密着性が低下する場合がある。

【0114】

〈24M4DBP吸収量及びDBP吸収量〉

DBP吸収量は、JIS K 6217 に準拠して定義される量である (単位は $cm^3/100g$)。

24M4DBP吸収量は、DBP吸収量とは別のパラメータであるが、DBP吸収量と同様に JIS K 6217 に準拠した、圧縮試料についての DBP 吸収量である (単位は同じく $cm^3/100g$)。

本発明におけるカーボンブラックは、24M4DBP吸収量が、通常 $100 cm^3/100g$ 以上、好ましくは $105 cm^3/100g$ 、より好ましくは $110 cm^3/100g$ 以上のものであることが好ましい。

【0115】

24M4DBP吸収量が、上記下限未満では、正極作成時のストレスやサイクルや保存時のストレスによってストラクチャーが壊れやすいために、十分な導電パスが形成されず容量や出力が低下したり、形成された導電パスが壊れて寿命が低下する場合がある。24M4DBP吸収量の上限は特に制限はないが、正極作成時の取り扱い易さの点から、通常 $200 cm^3/100g$ 以下である。

【0116】

一般に、カーボンブラックは一次粒子が葡萄房状に連なった独特のストラクチャー (凝集体構造) と称される連鎖体よりなる二次粒子を形成している。しかして、導電パスを確保しやすい点から、カーボンブラックは、ストラクチャーが発達したものであることが好ましい。また、カーボンブラックの一次粒子径を小さくすることによっても導電性が向上する。さらに、カーボンブラックの一次粒子の表面における官能基 (酸素化合物) 量を少なくすることによっても導電性が向上する。

【0117】

DBP (ジブチルフタレート) は、カーボンブラックのストラクチャーの葡萄房状連鎖

10

20

30

40

50

体の空隙部分等に吸収されるので、24M4DBP吸収量やDBP吸収量はカーボンブラックが有するストラクチャーの発達度合を示す重要な指標値である。

通常のDBP吸収量がカーボンブラックそのままの状態にDBPを吸収させて測定するのとは違い、24M4DBP吸収量はカーボンブラックにストレスをかけて容易に壊れる部分を壊してからDBPを吸収させて測定するものである。正極にカーボンブラックを用いる場合、通常活物質との混合過程や正極の成形時等にカーボンブラックは種々ストレスを受けるため、DBP吸収量よりも24M4DBP吸収量のほうがカーボンブラックのストラクチャーを示す上で重要と考えられる。

【0118】

そして、カーボンブラックの24M4DBP吸収量は正極の中で導電パスを形成する有効なストラクチャーの量と相関があるため、電池の向上と相関が・BR>り、しかも、リチウム二次電池のサイクル特性や保存特性などで活物質や正極の膨張収縮等が起きる際にも破壊されにくいストラクチャーの存在量を表していると考えられるので、寿命とも相関がある。つまり24M4DBP吸収量がある程度大きくないとこれら電気化学特性を引き出しにくいと考えられる。

このようなことから、本発明においては、カーボンブラックの24M4DBP吸収量を上記所定値以上とする。

【0119】

〈(1500℃×30分)脱水素量〉

(1500℃×30分)脱水素量は、カーボンブラックを真空中にて1500℃で30分間加熱し、この間に発生したガス中の水素量であり、具体的には後述のようにして測定される。

本発明における導電材であるカーボンブラック（以下、単に「カーボンブラック」とも言う。）の脱水素量は、通常1.8mg/g以下、好ましくは1.7mg/g以下、より好ましくは1.6mg/g以下であることが好ましい。

【0120】

脱水素量は、カーボンブラックが受ける熱履歴と大きく関わっており、熱処理が不十分であると水素が多く残り、これが導電性と大きく関わると考えられる。脱水素量が多いものはカーボンブラック表面の炭素化が進んでいないため、電極中で導電性を向上させることができず、ひいては出力を出すことができないと考えられる。また、電池に用いられる場合は電気化学的安定性にも影響し、寿命を左右すると考えられる。これらのことから、通常、カーボンブラックの脱水素量は小さいほうが好ましいと考えられる。ただし、小さすぎると工業的に製造する際のコスト上昇につながることから、一般的には、通常0.1mg/g以上、より好ましくは0.3mg/g以上が良い。

【0121】

（測定法）

カーボンブラックを約0.5g精秤し、アルミナ管に入れ、0.01Torr（1.3Pa）まで減圧した後、減圧系を閉じ、1500℃の電気炉内に30分間保持してカーボンブラックに存在する酸素化合物や水素化合物を分解・揮発させる。揮発成分は定量吸引ポンプを通じて、一定容量のガス捕集管に採取する。圧力と温度からガス量を求めると共に、ガスクロマトグラフにて組成分析し、水素（H₂）の発生量（mg）を求め、カーボンブラック1g当たりからの水素量に換算した値を計算する（単位はmg/g）。

【0122】

〈結晶子サイズLc〉

本発明で用いるカーボンブラックは、結晶子サイズLcの下限が、通常10Å以上、より好ましくは13Å以上であり、上限が、通常40Å以下、好ましくは25Å以下、さらに好ましくは17Å以下であることが好ましい。カーボンブラックでは結晶子サイズLcをこの特定の範囲とすることで、正極の導電性を最も高めることができる。この値が大きすぎても低すぎても、十分な導電性が得られないおそれがある。

【0123】

なお、本発明に係る結晶子サイズ L_c は、X線回折装置（RINT-1500型 理学電機社製）を用いて測定される。測定条件は、管球にCuを用い、管電圧40KV、管電流250mAである。カーボンブラック試料は装置付属の試料板に充填し、測定角度（ 2θ ） $10^\circ \sim 60^\circ$ 、測定速度 $0.5^\circ/\text{分}$ とし、ピーク位置と半価幅は装置のソフトにより算出する。また測定角度の校正にはX線標準用シリコンを用いる。この様にして得られた結果を用いて、Scherrerの式； $(L_c (\text{\AA})) = K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta)$ （但しK：形状因子定数0.9、 λ ：特性X線の波長CuK α 1.5418（ $\text{\AA}$ ）、 β ：半価幅（ラジアン）、 θ ：ピーク位置（度））により結晶子サイズ L_c を求める。

【0124】

本発明では、さらに $D_{mod}/24M4DBP$ が0.6～0.9の範囲にあるカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックは、前述の如く、1次粒子が複数繋がった2次粒子（凝集体）からなっており、その凝集体構造（ストラクチャー）の発達度合の指標として、24M4DBP吸収量を用いられている。また、カーボンブラックの特性を測る他の指標として、ストークス径が知られている。このストークス径は、一般的に、カーボンブラック凝集体をストークスの法則に従う疑似球状と見なして遠心沈降法（DCP）により求めた直径（モード径； D_{mod} ）が用いられており、そして D_{mod} の分布指標として、 D_{mod} の半値幅（ $D1/2$ ）が用いられている。

【0125】

従来、これらの指標やその比（ $D1/2/D_{mod}$ ）、そして他の物性値等をカーボンブラックの物性指標として、カーボンブラック自体や、ゴム、樹脂組成物における物性、加工性等の改善がなされてきた。しかし、従来においては、これらの数値は各々個別に評価するに留まっており、カーボンブラックの特性を十分に把握するには到っていなかった。例えば、カーボンブラックのストークスモード径（ D_{mod} ）のみでは、そのストラクチャーの発達具合が一義的に決定されないので、 D_{mod} が同じカーボンブラックであっても導電性に差がある等、特に導電性樹脂組成物へ添加するカーボンブラックにおいては十分な改良が成されていないという課題があった。

【0126】

そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、 D_{mod} が、ストラクチャーの発達度合いを示す24M4DBP吸収量に対して特定の数値範囲にあるカーボンブラック、つまり $D_{mod}/24M4DBP$ の値が特定範囲にあるカーボンブラックを、導電性樹脂組成物のフィラーとして用いることで、極めて優れた導電性と流動性のバランスを有する導電性樹脂組成物を実現し得ることを見出した。

【0127】

この $D_{mod}/24M4DBP$ で示される数値は、カーボンブラックのストラクチャーの発達度合いに対する凝集体径の大きさを示すものである。この数値が低いほど、つまり同一サイズの凝集体径に対するストラクチャーの発達度が高いほど、カーボンブラック1次粒子がより密集していることを示す。この数値が低すぎると樹脂との馴染みの低下により樹脂組成物の流動性低下や、樹脂組成物中でのカーボンブラックの分散性低下による樹脂組成物の導電性の低下が起こる場合がある。逆に、高過ぎるとカーボンブラック自体の導電性が低下し、所望の導電性を付与するための導電性樹脂組成物へのカーボンブラック添加量の増加により、樹脂組成物の機械的物性等が低下する場合がある。よって、本発明のカーボンブラックにおいては、 $D_{mod}/24M4DBP$ が0.6以上、0.9以下であることが好ましい。

【0128】

更に、本発明のカーボンブラックにおいては、ストラクチャーの発達度合いに対する凝集体径分布が狭い方が好ましい。具体的には、24M4DBP吸収量に対するストークスモード半値幅（ $D1/2$ ）の比（ $D1/2/24M4DBP$ ）で示される数値が、小さい方が好ましい。この数値が高過ぎるとカーボンブラック自体の導電性が低下し、所望の導電性を付与するための導電性樹脂組成物へのカーボンブラック添加量の増加により、樹脂組成物の機械的物性等が低下する場合がある。よって、本発明のカーボンブラックにおけ

る $D1/2/24M4DBP$ は 0.9 以下であることが好ましい。またその下限は特に制限はないが、製造の経済性等の理由から 0.45 以上であることが好ましい。

【0129】

さらに、本発明では、カーボンブラックの C T A B 吸着比表面積を、通常 $120 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $150 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ とすることが好ましい。この特定範囲にすることにより、樹脂組成物の導電性及び流動性の双方をより一層高めることができる。C T A B 比表面積が小さ過ぎると導電性が低下する場合があります、逆に大き過ぎると、樹脂組成物中での分散性が低下する場合があります。

上記に加えて、本発明では、以下の式で定義される、含酸素官能基密集度を $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下とすることが好ましい。

【0130】

含酸素官能基密集度 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)

$$= [\text{CO 発生量} (\mu\text{mol}/\text{g}) + \text{CO}_2 \text{ 発生量} (\mu\text{mol}/\text{g})] / \text{窒素吸着比表面積} (\text{m}^2/\text{g})$$

ここで、この数値について説明する。カーボンブラックには、ある程度の表面官能基が存在するが、これを加熱することによって、一酸化炭素 (CO) ・二酸化炭素 (CO_2) が発生する。例えば、カルボニル基 (ケトン、キノン等) が存在すれば、分解によって主に CO が発生し、カルボキシル基およびその誘導体 (エステル、ラクトン等) が存在すれば同様に CO_2 が発生する。つまり、発生したガス量を求めることで、カーボンブラックの表面に存在する官能基の量が推定できる。一方で、カーボンブラックの導電性向上においては、これらの官能基量が少ないことが望ましいことは、従来から知られている。しかしながら、これらの官能基は、従来はカーボンブラックの重量あたりの発生ガス量に基づいた数値が用いられてきた。言い換えれば、カーボンブラック重量に対する官能基の量が、導電性に影響するというのが従来の通説であった。

【0131】

これに対して、本発明者らは、さらなる鋭意検討の結果、分散性とは別個の概念から、導電性においても、これら官能基量はカーボンブラックの重量あたりの数値ではなく、むしろ単位表面積あたりの数が樹脂組成物の導電性、しいては導電性と流動性との両立に効果があることを見出した。

その理由の詳細は明らかなではないが、樹脂組成物内を電流が流れる際、カーボンブラックの表面に局在する官能基が、カーボンブラック 2 次粒子間の電子移動を阻害するため、重量あたりの絶対量よりも、単位表面積あたりの数 (密集度) が導電性に影響するためと考えられる。

【0132】

即ち、含酸素官能基密集度とは、カーボンブラック単位表面積あたりの官能基の数を示すものであるため、この数値は低いのが好ましい。この数値が高い場合には、かかる理由によりカーボンブラックを含む樹脂組成物の導電性が低下する。なお、この数値は低いほど導電性の観点では好ましいが、あまりに低すぎると上述の如く、分散性が低下して導電性や流動性が却って悪化する恐れがあり、また脱水素量の場合と同様、工業的な経済性などの理由により不利である。従って、含酸素官能基密集度は、 $0.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上とするのが好ましい。

【0133】

<製造方法>

オイルファーネスカーボンブラックの製造方法は任意であり、例えばオイルファーネス法やアセチレン法、賦活法によるケッチェンブラックが挙げられる。中でもオイルファーネス法は、安価に、且つ歩留まり良く製造できるので好ましい。

上記特定の物性を有するカーボンブラックの具体的な合成法については、特許文献：特開 2006-52237 に記載する通りである。

【0134】

オイルファーネス法によるカーボンブラックの製造装置は、燃料を燃焼させて高温燃焼

10

20

30

40

50

ガス流を生じさせる第1反応帯域と、該第1反応帯域に引き続いて設置され、カーボンブラック原料炭化水素（以下、「オイル」ということがある。）を導入してカーボンブラック生成反応をさせる第2反応帯域と、該第2反応帯域に引き続いて設置され、カーボンブラック生成反応を停止させるための冷却手段を有した第3反応帯域とを備えている。

【0135】

このカーボンブラック製造装置によってカーボンブラックを製造するには、第1反応帯域内に高温の燃焼ガス流を生じさせ、第2反応帯域内にカーボンブラック原料炭化水素（オイル）を噴霧し、該第2反応帯域内でカーボンブラックを生成させる。このカーボンブラックを含むガス流は、第3反応帯域内に導入され、該第3反応帯域内でスプレーノズルから水噴霧を受けて急冷される。第3反応帯域内のカーボンブラックを含むガス流は、その後煙道を経由してサイクロン又はバグフィルター等の捕集手段に導入され、カーボンブラックが捕集される。

10

【0136】

オイルファーネスカーボンブラックは、このような製造装置の設計や製造条件を制御することにより製造することができ、物性の制御を比較的容易に行うことができ、リチウム二次電池の正極に用いる場合の物性設計上、他の導電材よりも有利である。

例えば、上述の第2反応帯域におけるカーボンブラック原料導入ノズルの位置と、第3反応帯域における冷却水供給ノズルの位置とを調整して炉内におけるカーボンブラックの滞留時間を特定範囲とすることによって、上述した様にカーボンブラックの24M4DBP吸収量と比表面積を特定範囲の値とし、結晶子サイズ L_c を過度に大きくせず特定の小さな値とし、且つカーボンブラック粒子表面の脱水素が進行した状態とすればよい。より具体的には、炉内温度を、通常1500℃～2000℃、好ましくは1600℃～1800℃とし、カーボンブラックの炉内滞留時間、即ち原料導入点から反応停止位置までの移動に要する時間（カーボンブラック原料導入位置距離と反応停止位置距離を移動するに要する時間）が、通常40ミリ秒～500ミリ秒、好ましくは50ミリ秒～200ミリ秒とすれば良い。また、炉内温度が1500℃を下回るような低温の場合には、炉内滞留時間が500ミリ秒を越えて5秒以下、好ましくは1秒～3秒とすればよい。

20

【0137】

オイルファーネスカーボンブラックは、特に脱水素量が少ないので、その製造には炉内での高温燃焼ガス流の温度を1700℃以上の高温とする方法や、カーボンブラック原料供給ノズルよりも下流側で更に炉内に酸素を導入してカーボンブラック表面の水素等を燃焼させ、この反応熱で高温下の滞留時間を長くすることが好ましい。このような方法によって、カーボンブラックの表面近傍の結晶化とカーボンブラック内部の脱水素が効果的に行えるので好ましい。

30

【0138】

〔正極の作成方法〕

正極活物質層は、通常、本発明で用いる正極材料、本発明で用いる導電材、結着剤及び増粘剤等を、乾式で混合してシート状にしたものを正極集電箔に圧着するか、或いはこれらの材料を液体媒体中に溶解又は分散させてスラリー状にして、正極集電箔に塗布、乾燥することにより作成される。

40

【0139】

〈正極活物質と導電材の混合割合〉

本願発明の正極活物質と導電材の混合割合（＝導電材の質量／正極活物質の質量）としては、通常0.1%以上、好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは1%以上、特に好ましくは1.5%以上、通常15%以下、好ましくは13%以下、さらに好ましくは10%以下である。この範囲であれば、充放電容量を維持しつつ十分に導電パスを確保できるため、好ましい。

【0140】

正極材料であるリチウム遷移金属系化合物粉体、結着剤、並びに必要なに応じて使用される導電材及び増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限

50

はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いても良い。水系溶媒の例としては水、アルコールなどが挙げられ、有機系溶媒の例としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N，N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジメチルエーテル、ジメチルアセタミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等を挙げることができる。特に水系溶媒を用いる場合、増粘剤に併せて分散剤を加え、SBR等のラテックスを用いて電極合剤化する。なお、これらの溶媒は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

10

【0141】

〈結着剤〉

本願発明において、正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、通常用いられるものであれば、特に制限されないが中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック-1，2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、ポリアクリロニトリル、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等）が挙げられる。

20

【0142】

これらの中でも、耐酸化性の点から、ポリプロピレン、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、が好ましく、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、が特に好ましい。

30

また、集電箔への接着性の点から、これらの高分子が集電箔表面と親和性を持つ官能基を有することが好ましい。

【0143】

具体例としては、官能基に、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、エポキシ基、グリシジル基、イソシアネート基、ビニル基、アリル基、アミノ基、スルホ基、スルホニル基、ホスホニル基などを有する高分子が挙げられ、これらの中でも、接着性の点から、無水カルボキシル基、エポキシ基、グリシジル基、イソシアネート基、ビニル基、アリル基、スルホニル基、ホスホニル基を持つことが特に好ましい。

40

なお、これらの物質は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0144】

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまうおそれがある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながるおそれがある。

【0145】

50

〈集電箔〉

本願発明の集電箔としては、上述のとおり、 $\Delta L / L$ が5%以下であることを特徴としている。

なお、この凹部分の測定については、次に詳述する。

まず、合剤と集電箔を電極面に垂直に同時に切断した断面を作成する。断面の作成にはアルゴンイオンビームが使用できる。

この断面を、例えば倍率2000倍の視野で、合剤と集電箔との界面を観察する。凹部の最大深さが2 μm に満たない場合は倍率10000倍に拡大して界面を観察することが好ましい。拡大した断面において、集電箔表面のうち凹部を形成しない部分が形成する線分を直線に近似する。得られた近似直線の長さをLとする。近似直線から凹部の深さが0.8 μm 以上の部分の長さの合計を ΔL とすると単位長さあたりの凹部の割合は $\Delta L / L$ で求めることができる。

10

【0146】

倍率2000倍の視野で観察する場合は長さLを50 μm もしくは100 μm に設定すればよい。倍率10000倍の視野で観察する場合は長さLを10 μm に設定すればよい。また、同様の操作を異なる5点の視野で行い、5つの値の平均値を用いて上記の特性を有するか否かを判断することが望ましい。

また、別の方法として電極面から合剤を溶剤などにより超音波洗浄を使用して集電箔表面から除去する。得られた集電箔の表面を表面粗さ計により断面の形状を観察してもよい。

20

【0147】

集電箔表面のうち凹部を形成しない部分が形成する線分を直線に近似する。

得られた近似直線をLとする。近似直線から凹部の深さが0.8 μm 以上の部分の長さの合計を ΔL とすると単位長さあたりの凹部の割合は $\Delta L / L$ で求めることができる。長さLは50 μm もしくは100 μm に設定すればよい。

また同様の操作を異なる5点の視野で行い、5つの値の平均値を用いて蒸気の特徴を有するか否かを判断することが望ましい。

【0148】

正極集電箔の材質としては、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料や、カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。中でも金属材料が好ましく、アルミニウムが特に好ましい。また、形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。中でも、金属薄膜が、現在工業化製品に使用されているため好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成しても良い。

30

【0149】

正極集電箔として薄膜を使用する場合、その厚さは任意であるが、通常1 μm 以上、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは5 μm 以上、また通常100 μm 以下、好ましくは1 mm 以下、より好ましくは50 μm 以下の範囲が好適である。上記範囲よりも薄いと、集電箔として必要な強度が不足するおそれがある一方で、上記範囲よりも厚いと、取り扱い性が損なわれるおそれがある。

40

【0150】

正極活物質層中の正極材料としての本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の含有割合は、通常10質量%以上、好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、通常99.9質量%以下、好ましくは99質量%以下である。正極活物質層中のリチウム遷移金属系化合物粉体の割合が多すぎると正極の強度が不足する傾向にあり、少なすぎると容量の面で不十分となることがある。

【0151】

また、正極活物質層の厚さは、通常10～200 μm 程度である。

正極のプレス後の電極密度としては、下限としては、通常、2.0 g / cm^3 以上、好

50

ましくは 2.4 g/cm^3 以上、特に好ましくは 2.6 g/cm^3 以上、上限としては、通常、 4.2 g/cm^3 以下、好ましくは 4.0 g/cm^3 以下、特に好ましくは 3.8 g/cm^3 以下である。

なお、塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

かくして、本発明のリチウム二次電池用正極が調製できる。

【0152】

〈本発明が上述の効果をもたらす理由〉

本発明が上述の効果をもたらす理由としては次のように推察される。

即ち、本発明の極板は合剤と集電箔の間の形状を本願の請求項で規定するような凹部の少ない状態に制御することで、合剤層と集電箔の界面に抵抗を生成し、内部短絡時の短絡電流を制限し、発熱を抑制することで高い安全性を発現するものと予想される。

特に、本発明に用いる活物質は均一性の高い微粒子であるため、従来と同じ電極製造方法で、上記の形状を実現することができ、かつ、容量や出力が良好と推察される。

【0153】

〈極板積層体〉

また、上記の集電箔表面構造を持つ第1の正極活物質を含有する第1の正極合剤層と、第1の正極活物質よりも粒径の大きい第2の正極活物質を含有する第2の正極合剤層を積層したことを特徴とするリチウム二次電池用正極でも、安全性を保ったまま、好適な性能を得ることができるため、好ましい。

また、その際、第1の正極合剤層としては、前述の正極活物質を用いることができる。また、第2の正極活物質としては、以下のリチウム遷移金属系化合物が好ましい。

【0154】

〔リチウム遷移金属系化合物粉体（第2の正極活物質）〕

本発明の第2の正極活物質は、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を主成分とし、該主成分原料に、B及びBiから選ばれる少なくとも1種の元素（以下「添加元素1」と称す。）を含有する化合物（以下「添加剤1」と称す。）と、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種の元素（以下「添加元素2」と称す。）を含有する化合物（以下「添加剤2」と称す。）をそれぞれ1種以上併用添加した後、焼成されてなる粉体であり、該粉体の水銀圧入法による水銀圧入曲線において、圧力 3.86 kPa から 413 MPa までの昇圧時における水銀圧入量が、 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満であることが好ましい。

【0155】

または、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を主成分とし、該主成分原料に、B及びBiから選ばれる少なくとも1種の元素（以下「添加元素1」と称す。）を含有する化合物（以下「添加剤1」と称す。）と、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種の元素（以下「添加元素2」と称す。）を含有する化合物（以下「添加剤2」と称す。）をそれぞれ1種以上併用添加した後、焼成されてなる粉体であり、該粉体の水銀圧入法による細孔分布曲線が、細孔半径 1600 nm 以上、 4000 nm 以下にピークトップが存在するメインピークを有し、かつ細孔半径 80 nm 以上、 1600 nm 未満にピークトップが存在するサブピークを有することであることが好ましい。

【0156】

〈リチウム遷移金属系化合物〉

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物）とは、Liイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有する化合物であり、例えば、硫化物やリン酸塩化合物、リチウム遷移金属複合酸化物などが挙げられる。硫化物としては、 TiS_2 や MoS_2 などの二次元層状構造をもつ化合物や、一般式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ （MeはPb, Ag, Cuをはじめとする各種遷移金属）で表される強固な三次元骨格構造を有するシュブレル化合物などが挙げられる。リン酸塩化合物としては、オリビン構造に属するものが挙げられ、一般

的には LiMePO_4 (Me は少なくとも 1 種の遷移金属) で表され、具体的には LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 などが挙げられる。リチウム遷移金属複合酸化物としては、三次元的拡散が可能なスピネル構造や、リチウムイオンの二次元的拡散を可能にする層状構造に属するものが挙げられる。スピネル構造を有するものは、一般的に LiMe_2O_4 (Me は少なくとも 1 種の遷移金属) と表され、具体的には LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 CoLiVO_4 などが挙げられる。層状構造を有するものは、一般的に LiMeO_2 (Me は少なくとも 1 種の遷移金属) と表され、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 などが挙げられる。

10

【0157】

本発明の第 2 の正極活物質 (リチウム遷移金属系化合物粉体) は、リチウムイオン拡散の点からオリビン構造、スピネル構造、層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるものが好ましい。中でも層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるものが特に好ましい。

また、本発明の第 2 の正極活物質 (リチウム遷移金属系化合物粉体) は、異元素が導入されてもよい。異元素としては、 Na 、 Mg 、 Al 、 Si 、 K 、 Ca 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Te 、 Ba 、 Ta 、 Re 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Pb 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 N 、 F 、 P 、 S 、 Cl 、 Br 、 I の何れか 1 種以上の中から選択される。これらの異元素は、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物の結晶構造内に取り込まれていてもよく、あるいは、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物の結晶構造内に取り込まれず、その粒子表面や結晶粒界などに単体もしくは化合物として偏在していてもよい。

20

【0158】

本発明では、添加元素 1 として、 B 及び Bi から選ばれる少なくとも 1 種を用いることを特徴としている。これらの添加元素 1 の中でも、工業原料として安価に入手でき、かつ軽元素である点から、添加元素 1 が B であることが好ましい。

添加元素 1 を含有する化合物 (添加剤 1) の種類としては、本発明の効果を発現するものであればその種類に格別の制限はないが、通常はホウ酸、オキソ酸の塩類、酸化物、水酸化物などが用いられる。これらの添加剤 1 の中でも、工業原料として安価に入手できる点から、ホウ酸、酸化物であることが好ましく、ホウ酸であることが特に好ましい。

30

【0159】

添加剤 1 の例示化合物としては、 BO 、 B_2O_2 、 B_2O_3 、 B_4O_5 、 B_6O 、 B_7O 、 B_{13}O_2 、 LiBO_2 、 LiB_5O_8 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 HBO_2 、 H_3BO_3 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4$ 、 BiBO_3 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_5 、 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ などが挙げられ、工業原料として比較的安価かつ容易に入手できる点から、好ましくは B_2O_3 、 H_3BO_3 、 Bi_2O_3 が挙げられ、特に好ましくは、 H_3BO_3 が挙げられる。これらの添加剤 1 は 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を混合して用いても良い。

40

【0160】

本発明では、添加元素 2 として、 Mo 、 W 、 Nb 、 Ta 及び Re から選ばれる少なくとも 1 種を用いることを特徴としている。これらの添加元素 2 の中でも、効果が大きい点から、添加元素 2 が Mo または W であることが好ましく、 W であることが最も好ましい。

添加元素 2 を含有する化合物 (添加剤 2) の種類としては、本発明の効果を発現するものであればその種類に格別の制限はないが、通常は酸化物が用いられる。

【0161】

添加剤 2 の例示化合物としては、 MoO 、 MoO_2 、 MoO_3 、 MoO_x 、 Mo_2O_3 、 Mo_2O_5 、 Li_2MoO_4 、 WO 、 WO_2 、 WO_3 、 WO_x 、 W_2O_3 、 W_2O_5 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 、 $\text{W}_{24}\text{O}_{70}$ 、 $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ 、 $\text{W}_{40}\text{O}_{118}$ 、 Li_2W

50

O_4 、 NbO 、 NbO_2 、 Nb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 LiNbO_3 、 Ta_2O_5 、 Ta_2O_5 、 LiTaO_3 、 ReO_2 、 ReO_3 、 Re_2O_3 、 Re_2O_7 などが挙げられ、工業原料として比較的入手し易い、又はリチウムを包含するといった点から、好ましくは MoO_3 、 Li_2MoO_4 、 WO_3 、 Li_2WO_4 が挙げられ、特に好ましくは WO_3 が挙げられる。これらの添加剤2は1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

【0162】

添加剤1と添加剤2の合計の添加量の範囲としては、主成分を構成する遷移金属元素の合計モル量に対して、好適には、下限としては、通常0.01モル%以上、好ましくは0.03モル%以上、より好ましくは0.04モル%以上、特に好ましくは0.05モル%以上、上限としては、通常2モル%未満、好ましくは1.9モル%以下、より好ましくは1.8モル%以下、特に好ましくは1.6モル%以下である。添加量が上記範囲であれば、本発明の効果が得られやすく好ましい。

添加剤1と添加剤2の添加割合の範囲としては、モル比で、通常10:1以上、1:40以下、好ましくは5:1以上、1:20以下、より好ましくは2:1以上、1:20以下、特に好ましくは1:1以上、1:10以下である。この範囲を逸脱すると、本発明の効果を得にくくなる虞がある。

【0163】

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、その一次粒子の表面部分に、添加剤由来の元素（添加元素）、即ち、B、Bi（添加元素1）並びにMo、W、Nb、Ta及びRe（添加元素2）から選ばれる少なくとも1種の元素が濃化して存在していることが特徴である。具体的には、一次粒子の表面部分の、Liと添加元素1及び添加元素2以外の金属元素（即ち、Liと添加元素1と添加元素2以外の金属元素）の合計に対する添加元素1の合計のモル比が、通常、粒子全体の該原子比の20倍以上である。この比率の下限は30倍以上であることが好ましく、40倍以上であることがより好ましく、50倍以上であることが特に好ましい。上限は通常、特に制限されないが、500倍以下であることが好ましく、400倍以下であることがより好ましく、300倍以下であることが特に好ましく、200倍以下であることが最も好ましい。この比率が小さすぎると粉体物性の改善効果が小さく、反対に大きすぎると電池性能の悪化を招く場合がある。

【0164】

また、一次粒子の表面部分のLiと添加元素1及び添加元素2以外の金属元素（即ち、Liと添加元素1と添加元素2以外の金属元素）の合計に対する添加元素2のモル比は、通常、粒子全体の該原子比の3倍以上である。この比率の下限は4倍以上であることが好ましく、5倍以上であることがより好ましく、6倍以上であることが特に好ましい。上限は通常、特に制限されないが、150倍以下であることが好ましく、100倍以下であることがより好ましく、50倍以下であることが特に好ましく、30倍以下であることが最も好ましい。この比率が小さすぎると電池性能の改善効果が小さく、反対に大きすぎると電池性能の悪化を招く場合がある。

【0165】

リチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子の表面部分の組成の分析は、X線光電子分光法（XPS）により、X線源として単色光AlK α を用い、分析面積0.8mm ϕ 径、取り出し角65°の条件で行う。一次粒子の組成により、分析可能な範囲（深さ）は異なるが、通常0.1nm以上50nm以下、特に正極活物質においては通常1nm以上10nm以下となる。従って、本発明において、リチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子の表面部分とは、この条件において測定可能な範囲を示す。

【0166】

〈水銀圧入法による細孔特性〉

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、好ましくは水銀圧入法による測定において、特定の条件を満たす。

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の評価で採用する水銀圧入法について以下に説

明する。

水銀圧入法は、多孔質粒子等の試料について、圧力を加えながらその細孔に水銀を浸入させ、圧力と圧入された水銀量との関係から、比表面積や細孔径分布などの情報を得る手法である。

【0167】

具体的には、まず、試料の入った容器内を真空排気した上で、容器内に水銀を満たす。水銀は表面張力が高く、そのままでは試料表面の細孔には水銀は浸入しないが、水銀に圧力をかけ、徐々に昇圧していくと、径の大きい細孔から順に径の小さい孔へと、徐々に細孔の中に水銀が浸入していく。圧力を連続的に増加させながら水銀液面の変化（つまり細孔への水銀圧入量）を検出していけば、水銀に加えた圧力と水銀圧入量との関係を表す水銀圧入曲線が得られる。

10

【0168】

ここで、細孔の形状を円筒状と仮定し、その半径を r 、水銀の表面張力を δ 、接触角を θ とすると、細孔から水銀を押し出す方向への大きさは $-2\pi r \delta (\cos \theta)$ で表される ($\theta > 90^\circ$ なら、この値は正となる)。また、圧力 P 下で細孔へ水銀を押し込む方向への力の大きさは $\pi r^2 P$ で表されることから、これらの力の釣り合いから以下の数式 (1)、数式 (2) が導かれることになる。

【0169】

$$-2\pi r \delta (\cos \theta) = \pi r^2 P \quad \dots (1)$$

$$P r = -2 \delta (\cos \theta) \quad \dots (2)$$

20

水銀の場合、表面張力 $\delta = 480 \text{ dyne/cm}$ 程度、接触角 $\theta = 140^\circ$ 程度の値が一般的に良く用いられる。これらの値を用いた場合、圧力 P 下で水銀が圧入される細孔の半径は以下の数式 (3) で表される。

【0170】

【数4】

$$r \text{ (nm)} = \frac{7.5 \times 10^8}{P \text{ (Pa)}} \quad \dots (3)$$

【0171】

30

すなわち、水銀に加えた圧力 P と水銀が浸入する細孔の半径 r との間には相関があることから、得られた水銀圧入曲線に基づいて、試料の細孔半径の大きさとその体積との関係を表す細孔分布曲線を得ることができる。例えば、圧力 P を 0.1 MPa から 100 MPa まで変化させると、 7500 nm 程度から 7.5 nm 程度までの範囲の細孔について測定が行えることになる。

【0172】

なお、水銀圧入法による細孔半径のおおよその測定限界は、下限が約 2 nm 以上、上限が約 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、後述する窒素吸着法に比べて、細孔半径が比較的大きな範囲における細孔分布の解析に向いていると言える。

水銀圧入法による測定は、水銀ポロシメータ等の装置を用いて行うことができる。水銀ポロシメータの具体例としては、Micromeritics 社製オートポア、Quantachrome 社製ポアマスター等が挙げられる。

40

【0173】

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）は、水銀圧入法による水銀圧入曲線において、圧力 3.86 kPa から 413 MPa までの昇圧時における水銀圧入量が、 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満であることが好ましい。水銀圧入量は、下限としては、通常 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、上限としては、通常 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満、好ましくは $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。この範囲の上限を超える

50

と空隙が過大となり、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として用いる際に、正極板への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう。一方、この範囲の下限を下回ると、粒子間の空隙が過小となってしまうため、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作製した場合に、粒子間のリチウム拡散が阻害され、負荷特性が低下する。

【0174】

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）は、上述の水銀圧入法によって細孔分布曲線を測定した場合に、通常、以下に説明する特定のメインピークが現れる。

なお、本明細書において「細孔分布曲線」とは、細孔の半径を横軸に、その半径以上の半径を有する細孔の単位重量（通常は1 g）当たりの細孔体積の合計を、細孔半径の対数で微分した値を縦軸にプロットしたものであり、通常はプロットした点を結んだグラフとして表す。特に本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を水銀圧入法により測定して得られた細孔分布曲線を、以下の記載では適宜「本発明にかかる細孔分布曲線」という。

【0175】

また、本明細書において「メインピーク」とは、細孔分布曲線が有するピークの内でも大きいピークをいい、「サブピーク」とは、細孔分布曲線が有するメインピーク以外のピークを表す。

また、本明細書において「ピークトップ」とは、細孔分布曲線が有する各ピークにおいて縦軸の座標値が最も大きい値をとる点をいう。

【0176】

〈メインピーク〉

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）に係る細孔分布曲線が有するメインピークは、そのピークトップが、細孔半径が通常1600 nm以上、より好ましくは1700 nm以上、最も好ましくは1800 nm以上、また、通常4000 nm以下、好ましくは3600 nm以下、より好ましくは3400 nm以下、更に好ましくは3200 nm以下、最も好ましくは3000 nm以下の範囲に存在する。この範囲の上限を超えると、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作成した場合に、正極材内でのリチウム拡散が阻害され、又は導電パスが不足して、負荷特性が低下する可能性がある。一方、この範囲の下限を下回ると、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を用いて正極を作製した場合に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極板（正極の集電体）への活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される可能性がある。また、微粒子化に伴い、塗料化時の塗膜の機械的性質が硬く、又は脆くなり、電池組立て時の捲回工程で塗膜の剥離が生じ易くなる可能性がある。

【0177】

また、本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）に係る細孔分布曲線が有する、細孔半径1600 nm以上、3000 nm以下にピークトップが存在するピークの細孔容量は、好適には、通常 $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、また、通常 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満、好ましくは $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。この範囲の上限を超えると空隙が過大となり、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として用いる際に、正極板への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう可能性がある。一方、この範囲の下限を下回ると、粒子間の空隙が過小となってしまうため、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作製した場合に、二次粒子間のリチウム拡散が阻害され、負荷特性が低下する可能性がある。

【0178】

〈サブピーク〉

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）に係る細孔分布曲線は、

上述のメインピークに加えて、複数のサブピークを有していてもよく、特に80 nm以上、1600 nm未満の細孔半径の範囲内にピークトップが存在するサブピークを有することが好ましい。サブピークのピークトップは、細孔半径が通常80 nm以上、より好ましくは100 nm以上、最も好ましくは120 nm以上、また、通常1600 nm未満、好ましくは1400 nm以下、より好ましくは1200 nm以下、更に好ましくは1000 nm以下、最も好ましくは800 nm以下の範囲に存在する。この範囲内であれば、電解液が粒子内部に浸透し、レート特性が向上する。細孔半径がこれを越えて大きい場合、容積も大きくなり、タップ密度の低下を招いてしまう可能性がある。

【0179】

本発明に係る細孔分布曲線が有する細孔半径80 nm以上、1600 nm未満にピークトップが存在するサブピークの細孔容量は、好適には、通常 $0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.003 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.007 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、また、通常 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。この範囲の上限を超えると二次粒子内の空隙が過大となり、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として用いる際に、正極板への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう可能性がある。一方、この範囲の下限を下回ると、二次粒子内の空隙が過小となってしまうため、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作製した場合に、二次粒子内への電解液の浸透量が少なく、負荷特性が低下する可能性がある。

【0180】

なお、本発明においては、水銀圧入法による細孔分布曲線が、細孔半径1600 nm以上、4000 nm以下にピークトップが存在するメインピークを少なくとも1つ以上有し、かつ細孔半径80 nm以上、1600 nm未満にピークトップが存在するサブピークを有するリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体が好ましいものとして挙げられる。

【0181】

〈嵩密度〉

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）の嵩密度は通常 2.1 g/cc 以上、好ましくは 2.2 g/cc 以上、より好ましくは 2.3 g/cc 以上、最も好ましくは 2.4 g/cc 以上で、通常 3.0 g/cc 以下、好ましくは 2.9 g/cc 以下、より好ましくは 2.8 g/cc 以下、最も好ましくは 2.7 g/cc 以下である。嵩密度がこの上限を上回ると、粉体充填性や電極密度向上にとって好ましい一方、比表面積が低くなり過ぎる可能性があり、電池性能が低下する可能性がある。嵩密度がこの下限を下回ると粉体充填性や電極調製に悪影響を及ぼす可能性がある。

なお、本発明では、嵩密度は、リチウム遷移金属系化合物粉体5~10 gを10 mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20 mmで200回タップした時の粉体充填密度（タップ密度） g/cc として求める。

【0182】

〈メジアン径及び90%積算径（ D_{90} ）〉

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）のメジアン径は通常 $6 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $9 \mu\text{m}$ 以上で、通常 $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $19 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $18 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $17 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下である。メジアン径がこの下限を下回ると、正極活物質層形成時の塗布性に問題を生ずる可能性があり、上限を超えると電池性能の低下を来す可能性がある。

【0183】

また、本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）の二次粒子の90%積算径（ D_{90} ）は通常 $30 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $22 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下で、通常 $10 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $11 \mu\text{m}$ 以上

、より好ましくは $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。 90% 積算径(D_{90})が上記上限を超えると電池性能の低下を来す可能性があり、下限を下回ると正極活物質層形成時の塗布性に問題を生ずる可能性がある。

【0184】

なお、本発明において、平均粒子径としてのメジアン径及び 90% 積算径(D_{90})は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率 1.60 を設定し、粒子径基準を体積基準として測定されたものである。本発明では、測定の際に用いる分散媒として、 0.1 重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、 5 分間の超音波分散(出力 30 W 、周波数 22.5 kHz)後に測定を行った。

【0185】

〈平均一次粒子径〉

本発明の第2の正極活物質(リチウム遷移金属系化合物粉体)の平均径(平均一次粒子径)としては、特に限定されないが、下限としては、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、また、上限としては、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均一次粒子径が、上記上限を超えると、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が低下したりするために、レート特性や出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる可能性がある。上記下限を下回ると結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる可能性がある。

なお、本発明の第2の正極活物質(リチウム遷移金属系化合物粉体)における平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した平均径であり、 $30,000$ 倍のSEM画像を用いて、 $10\sim 30$ 個程度の一次粒子の粒子径の平均値として求めることができる。

【0186】

〈BET比表面積〉

本発明の第2の正極活物質(リチウム遷移金属系化合物粉体)はまた、BET比表面積が、通常 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.45\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、通常 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $2.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいと嵩密度が上がりにくくなり、正極活物質形成時の塗布性に問題が発生しやすくなる可能性がある。

【0187】

なお、BET比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置によって測定できる。本発明では、大倉理研製：AMS8000型全自動粉体比表面積測定装置を用い、吸着ガスに窒素、キャリアガスにヘリウムを使用し、連続流動法によるBET1点式法測定を行った。具体的には粉体試料を混合ガスにより 150°C の温度で加熱脱気し、次いで液体窒素温度まで冷却して混合ガスを吸着させた後、これを水により室温まで加温して吸着された窒素ガスを脱着させ、その量を熱伝導検出器によって検出し、これから試料の比表面積を算出した。

【0188】

〈体積抵抗率〉

本発明の第2の正極活物質(リチウム遷移金属系化合物粉体)を 40 MPa の圧力で圧密した時の体積抵抗率の値は、下限としては、 $1\times 10^3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上が好ましく、 $1\times 10^4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上がより好ましく、 $1\times 10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上がさらに好ましく、 $5\times 10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上が最も好ましい。上限としては、 $1\times 10^7\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、 $8\times 10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以下がより好ましく、 $5\times 10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以下がさらに好ましく、 $3\times 10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以下が最も好ましい。この体積抵抗率がこの上限を超えると電池とした時の負荷特性が低下する可能性がある。一方、体積抵抗率がこの下限を下回ると、電池とした時の安全性などが低下する可能性がある。

【0189】

なお、本発明において、第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）の体積抵抗率は、四探針・リング電極、電極間隔5.0mm、電極半径1.0mm、試料半径12.5mmで、印加電圧リミッタを90Vとして、リチウム遷移金属系化合物粉体を40MPaの圧力で圧密した状態で測定した体積抵抗率である。体積抵抗率の測定は、例えば、粉体抵抗測定装置（例えば、ダイアインスツルメンツ社製、ロレスターGP粉体抵抗測定システム）を用い、粉体用プローブユニットにより、所定の加圧下の粉体に対して行うことができる。

【0190】

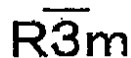
〈結晶構造〉

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）は、層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を主成分としたものが好ましい。

ここで、層状構造に関してさらに詳しく述べる。層状構造を有するものの代表的な結晶系としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 のような $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型に属するものがあり、これらは六方晶系であり、その対称性から空間群

【0191】

【数5】



【0192】

（以下「層状R（-3）m構造」と表記することがある。）に帰属される。

ただし、層状 LiMeO_2 とは、層状R（-3）m構造に限るものではない。これ以外にもいわゆる層状Mnと呼ばれる LiMnO_2 は斜方晶系で空間群 $\text{Pm}2\text{m}$ の層状化合物であり、また、いわゆる213相と呼ばれる Li_2MnO_3 は、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ とも表記でき、単斜晶系の空間群 $\text{C}2/\text{m}$ 構造であるが、やはりLi層と $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$ 層及び酸素層が積層した層状化合物である。

【0193】

〈組成〉

また、本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）は、下記組成式（I）で示されるリチウム遷移金属系複合酸化物粉体であることが好ましい。



ただし、Mは、主に、Li、Ni及びMn、或いは、Li、Ni、Mn及びCoから構成される元素であり、一部、前述の添加元素1、添加元素2、前述の異元素が導入されてもよい。Mn/Niモル比は通常0.1以上、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは0.6以上、より一層好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.8以上、最も好ましくは0.9以上、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2.5以下、最も好ましくは1.5以下である。Co/(Mn+Ni+Co)モル比は通常0以上、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.03以上、最も好ましくは0.05以上、通常0.35以下、好ましくは0.20以下、より好ましくは0.15以下、更に好ましくは0.10以下、最も好ましくは0.099以下である。M中のLiモル比は通常0.001以上、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、さらに好ましくは0.03以上、最も好ましくは0.05以上、通常0.2以下、好ましくは0.19以下、より好ましくは0.18以下、さらに好ましくは0.17以下、最も好ましくは0.15以下である。

【0194】

なお、上記組成式（I）においては、酸素量の原子比は便宜上2と記載しているが、多少の不定比性があってもよい。不定比性がある場合、酸素の原子比は通常 2 ± 0.2 の範囲、好ましくは 2 ± 0.15 の範囲、より好ましくは 2 ± 0.12 の範囲、さらに好まし

10

20

30

40

50

くは 2 ± 0.10 の範囲、特に好ましくは 2 ± 0.05 の範囲である。

また、本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）は、正極活物質の結晶性を高めるために酸素含有ガス雰囲気下で高温焼成を行って焼成されたものであることが好ましい。焼成温度の下限は特に、上記組成式（I）で示される組成を持つリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物においては、通常 1050°C 以上、好ましくは 1060°C 以上、より好ましくは 1070°C 以上、更に好ましくは 1080°C 以上、最も好ましくは 1090°C 以上であり、上限は 1200°C 以下、好ましくは 1190°C 以下、更に好ましくは 1180°C 以下、最も好ましくは 1170°C 以下である。焼成温度が低すぎると異相が混在し、また結晶構造が発達せずに格子歪が増大する。また比表面積が大きくなりすぎる。逆に焼成温度が高すぎると一次粒子が過度に成長し、粒子間の焼結が進行し過ぎ、比表面積が小さくなり過ぎる。

10

【0195】

〈含有炭素濃度C〉

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）の含有炭素濃度C（重量％）値は、通常 0.005 重量％以上、好ましくは 0.01 重量％以上、更に好ましくは 0.015 重量％以上、最も好ましくは 0.02 重量％以上であり、通常 0.25 重量％以下、好ましくは 0.2 重量％以下、より好ましくは 0.15 重量％以下、更に好ましくは 0.1 重量％以下、最も好ましくは 0.07 重量％以下である。この下限を下回ると電池性能が低下する可能性があり、上限を超えると電池とした時のガス発生による膨れが増大したり電池性能が低下したりする可能性がある。

20

【0196】

本発明において、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の含有炭素濃度Cは、後述の実施例の項で示すように、酸素気流中燃焼（高周波加熱炉式）赤外吸収法による測定で求められる。

なお、後述の炭素分析により求めたリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の含有炭素成分は、炭酸化合物、特に炭酸リチウムの付着量についての情報を示すものとみなすことができる。これは、炭素分析により求めた炭素量を、全て炭酸イオン由来と仮定した数値と、イオンクロマトグラフィーにより分析した炭酸イオン濃度が概ね一致することによる。

一方、電子伝導性を高めるための手法として導電性カーボンと複合化処理をしたりする場合には、前記規定範囲を超えるC量が検出されることがあるが、そのような処理が施された場合におけるC値は、前記規定範囲に限定されるものではない。

30

【0197】

〈好適組成〉

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）は、前記組成式（I）におけるMサイト中の原子構成が下記式（II）又は下記式（II'）で示されるものが特に好ましい。

【0198】

$$M = L i_{z/(2+z)} \{ (N i_{(1+y)/2} M n_{(1-y)/2})_{1-x} C o_x \}_{2/(2+z)} \quad \cdots (II)$$

40

（ただし、上記式（II）中、

$$0 \leq x \leq 0.1, \\ -0.1 \leq y \leq 0.1,$$

$(1-x)(0.05-0.98y) \leq z \leq (1-x)(0.20-0.88y)$ である。）

$$M = L i_{z'/(2+z')} \{ (N i_{(1+y')/2} M n_{(1-y')/2})_{1-x'} C o_{x'} \}_{2/(2+z')} \quad \cdots (II')$$

（ただし、組成式（II'）中、

$$0.1 < x' \leq 0.35 \\ -0.1 \leq y' \leq 0.1$$

50

$$(1-x')(0.02-0.98y') \leq z' \leq (1-x')(0.20-0.88y')$$

上記 (II) 式において、 x の値は通常 0 以上、好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.02 以上、更に好ましくは 0.03 以上、最も好ましくは 0.04 以上、通常 0.1 以下、好ましくは 0.099 以下、最も好ましくは 0.098 以下である。

【0199】

y の値は通常 -0.1 以上、好ましくは -0.05 以上、より好ましくは -0.03 以上、最も好ましくは -0.02 以上、通常 0.1 以下、好ましくは 0.05 以下、より好ましくは 0.03 以下、最も好ましくは 0.02 以下である。

z の値は通常 $(1-x)(0.05-0.98y)$ 以上、好ましくは $(1-x)(0.06-0.98y)$ 以上、より好ましくは $(1-x)(0.07-0.98y)$ 以上、さらに好ましくは $(1-x)(0.08-0.98y)$ 以上、最も好ましくは $(1-x)(0.10-0.98y)$ 以上、通常 $(1-x)(0.20-0.88y)$ 以下、好ましくは $(1-x)(0.18-0.88y)$ 以下、より好ましくは $(1-x)(0.17-0.88y)$ 、最も好ましくは $(1-x)(0.16-0.88y)$ 以下である。 z がこの下限を下回ると導電性が低下し、上限を超えると遷移金属サイトに置換する量が多くなり過ぎて電池容量が低くなる等、これを使用したりチウム二次電池の性能低下を招く可能性がある。また、 z が大きすぎると、活物質粉体の炭酸ガス吸収性が增大するため、大気中の炭酸ガスを吸収しやすくなる。その結果、含有炭素濃度が大きくなると推定される。

【0200】

上記 (II') 式において、 x' の値は通常 0.1 より大きく、好ましくは 0.15 以上、より好ましくは 0.2 以上、更に好ましくは 0.25 以上、最も好ましくは 0.30 以上、通常 0.35 以下、好ましくは 0.345 以下、最も好ましくは 0.34 以下である。

y' の値は通常 -0.1 以上、好ましくは -0.05 以上、より好ましくは -0.03 以上、最も好ましくは -0.02 以上、通常 0.1 以下、好ましくは 0.05 以下、より好ましくは 0.03 以下、最も好ましくは 0.02 以下である。

【0201】

z' の値は通常 $(1-x')(0.02-0.98y')$ 以上、好ましくは $(1-x')(0.03-0.98y')$ 以上、より好ましくは $(1-x')(0.04-0.98y')$ 以上、最も好ましくは $(1-x')(0.05-0.98y')$ 以上、通常 $(1-x')(0.20-0.88y')$ 以下、好ましくは $(1-x')(0.18-0.88y')$ 以下、より好ましくは $(1-x')(0.17-0.88y')$ 、最も好ましくは $(1-x')(0.16-0.88y')$ 以下である。 z' がこの下限を下回ると導電性が低下し、上限を超えると遷移金属サイトに置換する量が多くなり過ぎて電池容量が低くなる等、これを使用したりチウム二次電池の性能低下を招く可能性がある。また、 z' が大きすぎると、活物質粉体の炭酸ガス吸収性が增大するため、大気中の炭酸ガスを吸収しやすくなる。その結果、含有炭素濃度が大きくなると推定される。

【0202】

上記 (II), (II') 式の組成範囲において、 z, z' 値が定比である下限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が低くなる傾向が見られ、逆に z, z' 値が上限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が高くなるが、一方で容量が低下するという傾向が見られる。また、 y, y' 値が下限、つまりマンガン／ニッケル原子比が小さい程、低い充電電圧で容量が出るが、高い充電電圧を設定した電池のサイクル特性や安全性が低下する傾向が見られ、逆に y, y' 値が上限に近い程、高い充電電圧で設定した電池のサイクル特性や安全性が向上する一方で、放電容量やレート特性、出力特性が低下する傾向が見られる。また、 x, x' 値が下限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性といった負荷特性が低くなるという傾向が見られ、逆に、 x, x' 値が上限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が高くなるが、この上限を超えると、高い充電電圧で設定した場合のサイクル特性や安全性が低下し、また原料コストが高くなる。前記組成パラメータ x, x', y, y', z, z' を規定範囲とすることは、本発明の重要な構成

10

20

30

40

50

要素である。

【0203】

ここで本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）の好適組成であるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物におけるLi組成（ z 、 z' 及び x 、 x' ）の化学的な意味について、以下により詳細に説明する。

前述のように層状構造は必ずしもR（-3）m構造に限られるものではないが、R（-3）m構造に帰属しうるものであることが電気化学的な性能面から好ましい。

【0204】

上記リチウム遷移金属系化合物の組成式の x 、 x' 、 y 、 y' 、 z 、 z' を求めるには、各遷移金属とLiを誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）で分析して、Li/Ni/Mn/Coの比を求める事で計算される。

構造的視点では、 z 、 z' に係るLiは、同じ遷移金属サイトに置換されて入っていると考えられる。ここで、 z 、 z' に係るLiによって、電荷中性の原理によりNiの平均価数が2価より大きくなる（3価のNiが生成する）。 z 、 z' はNi平均価数を上昇させるため、Ni価数（Ni（III）の割合）の指標となる。

【0205】

なお、上記組成式から、 z 、 z' の変化に伴うNi価数（ m ）を計算すると、Co価数は3価、Mn価数は4価であるとの前提で、

【0206】

【数6】

$$m = 2 \left[2 - \frac{1 - x - z}{(1 - x)(1 + y)} \right]$$

$$m = 2 \left[2 - \frac{1 - x' - z'}{(1 - x')(1 + y')} \right]$$

【0207】

となる。この計算結果は、Ni価数は z 、 z' のみで決まるのではなく、 x 、 x' 及び y 、 y' の関数となっていることを意味している。 z 、 $z' = 0$ かつ y 、 $y' = 0$ であれば、 x 、 x' の値に関係なくNi価数は2価のままである。 z 、 z' が負の値になる場合は、活物質中に含まれるLi量が化学量論量より不足していることを意味し、あまり大きな負の値を有するものは本発明の効果がでない可能性がある。一方、同じ z 、 z' 値であっても、Niリッチ（ y 、 y' 値が大きい）及び／又はCoリッチ（ x 、 x' 値が大きい）な組成ほどNi価数は高くなるということの意味し、電池に用いた場合、レート特性や出力特性が高くなるが、反面、容量低下しやすくなる結果となる。このことから、 z 、 z' 値の上限と下限は x 、 x' 及び y 、 y' の関数として規定するのがより好ましいと言える。

【0208】

また、 x 値が $0 \leq x \leq 0.1$ と、Co量が少ない範囲にあると、コストが低減されることに加え、高い充電電位で充電するように設計されたリチウム二次電池として使用した場合において、充放電容量やサイクル特性、安全性が向上する。

他方、 x' 値が $0.10 < x' \leq 0.35$ と、Co量が比較的多い範囲にあると、リチウム二次電池として使用した場合において、充放電容量やサイクル特性、負荷特性、安全性などがバランスよく向上する。

【0209】

〈粉末X線回折ピーク〉

本発明において、前記組成式（I）及び（II）を満たす組成を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体は、Cu K α 線を使用した粉末X線回折パターンにお

いて、回折角 2θ が 64.5° 付近に存在する (110) 回折ピークの半価幅を FWHM (110) とした時に、 $0.1 \leq \text{FWHM}(110) \leq 0.3$ の範囲にあることを特徴とする。

【0210】

一般に、結晶性の尺度として X 線回折ピークの半価幅が用いられることから、本発明者らは結晶性と電池性能の相関について鋭意検討を行った。その結果、回折角 2θ が 64.5° 付近に存在する (110) 回折ピークの半価幅の値が、規定した範囲内にあるものが良好な電池性能を発現することを見出した。

本発明において、FWHM (110) は通常 0.01 以上、好ましくは 0.05 以上、より好ましくは 0.10 以上、更に好ましくは 0.12 以上、最も好ましくは 0.14 以上、通常 0.3 以下、好ましくは 0.28 以下、より好ましくは 0.26 以下、更に好ましくは 0.24 以下、最も好ましくは 0.22 以下である。

【0211】

また、本発明において、前記組成式 (I) 及び (II) を満たす組成を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体は、Cu K α 線を使用した粉末 X 線回折測定において、回折角 2θ が 64° 付近に存在する (018) 回折ピーク、 64.5° 付近に存在する (110) 回折ピーク、及び 68° 付近に存在する (113) 回折ピークにおいて、それぞれのピークトップよりも高角側に、異相由来の回折ピークを持たないか、あるいは異相由来の回折ピークを有する場合、本来の結晶相の回折ピークに対する異相ピークの積分強度比が、各々、以下の範囲内にあることが好ましい。

【0212】

$$0 \leq I_{018}^* / I_{018} \leq 0.20$$

$$0 \leq I_{110}^* / I_{110} \leq 0.25$$

$$0 \leq I_{113}^* / I_{113} \leq 0.30$$

(ここで、 I_{018} 、 I_{110} 、 I_{113} は、それぞれ (018) 、 (110) 、 (113) 回折ピークの積分強度を表し、 I_{018}^* 、 I_{110}^* 、 I_{113}^* は、それぞれ (018) 、 (110) 、 (113) 回折ピークのピークトップよりも高角側に現れる異相由来の回折ピークの積分強度を表す。)

【0213】

ところで、この異相由来の回折ピークの原因物質の詳細は明らかではないが、異相が含まれると、電池とした時の容量やレート特性、サイクル特性等が低下する。このため、回折ピークは本発明の電池性能に悪影響を与えない程度の回折ピークを有していてもよいが、前記範囲の割合であることが好ましく、それぞれの回折ピークに対する異相由来の回折ピークの積分強度比は、通常 $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.20$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.25$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.30$ 、好ましくは $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.15$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.20$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.25$ 、より好ましくは $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.10$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.15$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.20$ 、更に好ましくは $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.05$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.10$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.15$ であり、最も好ましくは異相由来の回折ピークが無いことが特に好ましい。

【0214】

〈本発明の第 2 の正極活物質 (リチウム遷移金属系化合物粉体) が好ましい理由〉

本発明の第 2 の正極活物質 (リチウム遷移金属系化合物粉体) が好ましい理由としては次のように考えられる。

即ち、本発明の第 2 の正極活物質 (リチウム遷移金属系化合物粉体) は、結晶二次粒子が球状の形骸を維持しており、水銀圧入曲線における昇圧時の水銀圧入量が多く、結晶粒子間の細孔容量が大きいために、これを用いて電池を作製した場合に正極活物質表面と電解液との接触面積を増加させることが可能となることに加え、負荷特性 (特に低温出力特性) の向上をもたらすような表面状態となり、さらに結晶性が高度に発達し、また異相の存在比率が極めて少なく抑えられた結果、正極活物質として優れた特性バランスと粉体取

り扱い性を達成できたものと推定される。

【0215】

また、本願発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）が、高密度・高容量化に優れたリチウム二次電池を実現することができる理由としては、本願のリチウム遷移金属系化合物粉体が、水銀圧入法による水銀圧入曲線において、圧力3.86kPaから413MPaまでの昇圧時における水銀圧入量が、0.4cm³/g未満であるか、または、水銀圧入法による細孔分布曲線が、細孔半径1600nm以上、4000nm以下にピークトップが存在するメインピークを有するため、電極を圧密化する際、電解液を浸透させるために必要な空隙量を確保する一方で不必要な空間を少なくすることができるために高密度化が可能であり、本願の効果を奏するものと推察される。

10

【0216】

〔第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）の製造方法〕

本発明の第2の正極活物質（リチウム遷移金属系化合物粉体）を製造する方法は、特定の製法に限定されるものではないが、上述のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法により、好適に製造される。なお、添加剤1および添加剤2としては、前述のものを用いて、スラリー調整工程において、原料と混合される。

〔第1の正極活物質層と第2の正極活物質層の厚さの比〕

第1の正極活物質層と第2の正極活物質層の厚さの比としては、通常、60：40であり、第1の活物質より第2の正極活物質が充填密度が高い活物質であるため、高いエネルギー密度を得るためには、70：30が好ましく、80：20がさらに好ましい、90：10がとくに好ましい。

20

【0217】

〔リチウム二次電池用負極〕

次に、本発明のリチウム二次電池用正極のうち、リチウム二次電池用負極について説明する。

本発明におけるリチウム二次電池用負極は、通常、上述のリチウム二次電池用正極と同様に、負極集電箔上に負極活物質層を形成して構成される。

負極活物質層は、通常は正極活物質層の場合と同様に、負極活物質と導電材、さらには結着剤と、必要に応じて増粘剤とを液体媒体でスラリー化したものを負極集電箔に塗布し、乾燥することにより製造することができる。スラリーを形成する液体媒体や結着剤、増粘剤、その他の導電材等としては、正極活物質層について上述したものと同様のものを同様の割合で使用することができる。

30

【0218】

〈活物質〉

負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、その種類に他に制限はないが、通常は安全性の高さの面から、リチウムを吸蔵、放出できる炭素材料が用いられる。

炭素材料としては、その種類に特に制限はないが、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）や、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物が挙げられる。有機物の熱分解物としては、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、或いはこれらピッチを酸化処理したものの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、結晶セルロース等の炭化物等及びこれらを一部黒鉛化した炭素材料、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。中でも黒鉛が好ましく、特に好適には、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチに高温熱処理を施すことによって製造された、人造黒鉛、精製天然黒鉛、又はこれらの黒鉛にピッチを含む黒鉛材料等であって、種々の表面処理を施したものが主として使用される。これらの炭素材料は、それぞれ1種を単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

40

【0219】

負極活物質として黒鉛材料を用いる場合、学振法によるX線回折で求めた格子面（002面）のd値（層間距離）が、通常0.335nm以上、また、通常0.340nm以下

50

、特に 0.337 nm 以下であるものが好ましい。

また、黒鉛材料の灰分が、黒鉛材料の重量に対して通常 $1\text{ 質量}\%$ 以下、中でも $0.5\text{ 質量}\%$ 以下、特に $0.1\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましい。

【0220】

更に、学振法による X 線回折で求めた黒鉛材料の結晶子サイズ (L_c) が、通常 30 nm 以上、中でも 50 nm 以上、特に 100 nm 以上であることが好ましい。

また、レーザー回折・散乱法により求めた黒鉛材料のメジアン径が、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、中でも $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更には $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、中でも $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更には $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0221】

また、黒鉛材料の BET 法比表面積は、通常 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、また、通常 $25.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $20.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $15.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $10.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。更に、黒鉛材料についてアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析を行った場合に、 $1580\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲で検出されるピーク P_A の強度 I_A と、 $1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲で検出されるピーク P_B の強度 I_B との強度比 I_A/I_B が、 0 以上 0.5 以下であるものが好ましい。また、ピーク P_A の半価幅は 26 cm^{-1} 以下が好ましく、 25 cm^{-1} 以下がより好ましい。

【0222】

なお、上述の各種の炭素材料の他に、リチウムの吸蔵及び放出が可能なその他の材料を負極活物質として用いることもできる。炭素材料以外の負極活物質の具体例としては、リチウムと合金を作る錫やケイ素等の元素およびその化合物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金などが挙げられる。これらの炭素材料以外の材料は、それぞれ 1 種を単独で用いても良いし、 2 種以上を組み合わせ用いても良い。また、上述の炭素材料と組み合わせ用いても良い。

【0223】

〈集電箔〉

負極集電箔の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料や、カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。中でも金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜等が、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。中でも、金属薄膜が、現在工業化製品に使用されていることから好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成しても良い。

負極集電箔として金属薄膜を使用する場合、その好適な厚さの範囲は、正極集電箔について上述した範囲と同様である。

【0224】

〔リチウム二次電池〕

次に、本発明のリチウム二次電池について説明する。

リチウム二次電池は、正極、負極、リチウム塩を電解質とする非水電解質とを備え、正極が、上述した本発明のリチウム二次電池用正極であることを特徴とする。

本発明のリチウム二次電池はさらに正極と負極との間に、非水電解質を保持するセパレータを備えていても良い。正極と負極との接触による短絡を効果的に防止するには、このようにセパレータを介在させるのが望ましい。

【0225】

本発明のリチウム二次電池は通常、上述した本発明のリチウム二次電池用正極および／または負極と、電解質と、必要に応じて用いられるセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて外装ケース等の他の構成要素を用いることも可能である。

【0226】

〈電解質〉

電解塩の種類も特に限定されず、従来公知の任意の溶質を使用することができる。具体例としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられる。これらの電解塩は任意の1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。本発明のリチウム二次電池に用いる非水電解液が、非水溶媒、 LiPF_6 及び、式(1): $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ で表されるフルオロスルホン酸塩の1種以上を含んでもよい〔式中、Mは、金属原子、 $\text{N}(\text{R})_4$ 又は $\text{P}(\text{R})_4$ (ここで、Rは、炭素数1~12の有機基又は水素原子であり(ただし、4つのRの全部が水素原子であることはない)、複数のRは互いに同一であっても異なってもよく、4つのRの一部又は全部は、それらが結合している窒素原子又はリン原子と共に環を形成してもよい)であり、Mが金属原子の場合、xは金属原子Mの価数であって1以上の整数であり、Mが $\text{N}(\text{R})_4$ 又は $\text{P}(\text{R})_4$ の場合、xは1である。〕。上記フルオロスルホン酸塩は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0227】

式(1)において、Mは金属原子、 $\text{N}(\text{R})_4$ で表される第4級アンモニウム、 $\text{P}(\text{R})_4$ で表される第4級ホスホニウムのいずれかを表す。

式(1)において、Mが金属原子の場合、xは金属原子の価数であって、1以上の整数であり、具体的には1、2又は3が挙げられる。金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、鉄、銅等の遷移金属等が挙げられ、リチウムであることが特に好ましい。

【0228】

好ましいフルオロスルホン酸塩としては、 LiFSO_3 、 NaFSO_3 、 KFSO_3 、 $\text{Mg}(\text{FSO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{FSO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{FSO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{FSO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{FSO}_3)_3$ 等が挙げられる。中でも、 LiFSO_3 、 NaFSO_3 、 KFSO_3 が特に好ましく、 LiFSO_3 が電解液への溶解性の観点から最も好ましい。式(1)において、Mが $\text{N}(\text{R})_4$ で表される第4級アンモニウム又は $\text{P}(\text{R})_4$ で表される第4級ホスホニウムの場合、xは1である。

$\text{N}(\text{R})_4$ 又は $\text{P}(\text{R})_4$ において、Rは、炭素数1~12の有機基又は水素原子であり(ただし、4つのRの全部が水素原子であることはない)、互いに同一であっても異なってもよく、4つのRの一部又は全部は、それらが結合している窒素原子又はリン原子と一緒に環を形成してもよい。

【0229】

上記炭素数1~12の有機基としては、直鎖又は分岐の鎖状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。これらの基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。また、これらの基は、酸素、窒素、硫黄、リン、ケイ素等のヘテロ原子を含むこともでき、これらの原子による飽和若しくは不飽和結合で各基が結合していてもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、sec-ブチル基等の鎖状アルキル基；シクロヘキシル基、ノルボルナニル基等の環状アルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、ブテニル基、1,3-ブタジエニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基；アルキル基等の置換基を有していてもよいフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；エトキシカルボニルエチル基等のカルボニル基含有アルキル基；メトキシエチル基、フェノキシメチル基、エトキシエチル基、アリロキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基等のエーテル基含有アルキル基；スルホニルメチル基等のスルホニル基含有アルキル基等が挙げられる。また、トリメチルシリル基等のトリアルキルシリル基も挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、メトキシエチル基、

メトキシエトキシエチル基、トリメチルシリル基等である。

【0230】

N(R)₄の好ましい分子構造としては、

テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等に代表される第4級アンモニウムカチオン；

ジメチルピロリジニウム、メチルエチルピロリジニウム、ジエチルピロリジニウム等に代表されるピロリジニウムカチオン；

ジメチルピペリジニウム、メチルエチルピペリジニウム、ジエチルピペリジニウム等に代表されるピペリジニウムカチオン；

ジメチルモルホリニウム、メチルエチルモルホリニウム、ジエチルモルホリニウム等に代表されるモルホリニウムカチオン；

1-メチルピリジニウム、1-エチルピリジニウム等に代表されるピリジニウムカチオン；

1-メチルピリダジニウム、1-エチルピリダジニウム等に代表されるピリダジニウムカチオン；

1-メチルピリミジニウム、1-エチルピリミジニウム等に代表されるピリミジニウムカチオン；

【0231】

1-メチルピラジニウム、1-エチルピラジニウム等に代表されるピラジニウムカチオン；

1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム等のイミダゾリウムカチオン；

1-メチルオキサゾリウム、1-エチルオキサゾリウム等のオキサゾリウムカチオン；

1-メチルチアゾリウム、1-エチルチアゾリウム等のチアゾリウムカチオン；

1-メチルピラゾリウム、1-エチルピラゾリウム等のピラゾリウムカチオン；

1-メチルトリアゾリウム、1-エチルトリアゾリウム等のトリアゾリウムカチオン等が挙げられる。

【0232】

好ましいアンモニウムカチオン構造としては、テトラメチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウム、トリメチルペンチルアンモニウム、トリメチルヘキシルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム、ジメチルエチルプロピルアンモニウム、ジメチルエチルブチルアンモニウム、ジメチルエチルペンチルアンモニウム、ジメチルエチルヘキシルアンモニウム、ジメチルジプロピルアンモニウム、ジメチルプロピルブチルアンモニウム、ジメチルプロピルペンチルアンモニウム、ジメチルプロピルヘキシルアンモニウム、ジメチルジブチルアンモニウム、ジメチルブチルペンチルアンモニウム、ジメチルブチルヘキシルアンモニウム、ジメチルジペンチルアンモニウム、ジメチルペンチルヘキシルアンモニウム、ジメチルジヘキシルアンモニウム、メチルジエチルプロピルアンモニウム、メチルジエチルブチルアンモニウム、メチルジエチルペンチルアンモニウム、メチルジエチルヘキシルアンモニウム、メチルエチルジプロピルアンモニウム、メチルエチルプロピルブチルアンモニウム、メチルエチルプロピルペンチルアンモニウム、メチルエチルプロピルヘキシルアンモニウム、メチルエチルジブチルアンモニウム、メチルエチルブチルペンチルアンモニウム、メチルエチルブチルヘキシルアンモニウム、メチルエチルジペンチルアンモニウム、メチルエチルペンチルヘキシルアンモニウム、メチルエチルジヘキシルアンモニウム、メチルトリプロピルアンモニウム、メチルジプロピルブチルアンモニウム、メチルジプロピルペンチルアンモニウム、メチルジプロピルヘキシルアンモニウム、メチルプロピルジブチルアンモニウム、メチルプロピルブチルペンチルアンモニウム、メチルプロピルペンチルヘキシルアンモニウム、メチルプロピルジヘキシルアンモニウム、メチルトリブチルアンモニウム、メチルジブチルペンチルアンモニウム、メチルジブチルヘキシルアンモニウム

、メチルブチルジペンチルアンモニウム、メチルブチルペンチルヘキシルアンモニウム、メチルブチルジヘキシルアンモニウム、メチルトリペンチルアンモニウム、メチルジペンチルヘキシルアンモニウム、メチルペンチルジヘキシルアンモニウム、メチルトリヘキシルアンモニウム、トリエチルプロピルアンモニウム、トリエチルブチルアンモニウム、トリエチルペンチルアンモニウム、トリエチルヘキシルアンモニウム等、又はこれらのアルキル基中の水素原子の1つ以上がフッ素原子で置換された化合物のカチオン、トリメチルアリルアンモニウム、トリメチルブテニルアンモニウム、トリメチルメトキシメチルアンモニウム、トリメチルメトキシエチルアンモニウム、トリメチルメトキシエトキシエチルアンモニウム等が挙げられる。

【0233】

好ましいピロリジニウムカチオン構造としては、ジメチルピロリジニウム、メチルエチルピロリジニウム、ジエチルピロリジニウム、メチルプロピルピロリジニウム、エチルプロピルピロリジニウム、ジプロピルピロリジニウム、メチルブチルピロリジニウム、エチルブチルピロリジニウム、プロピルブチルピロリジニウム、ジブチルピロリジニウム、又はこれらのアルキル基中の水素原子の1つ以上がフッ素原子で置換された化合物のカチオン、メチルビニルピロリジニウム、エチルビニルピロリジニウム、プロピルビニルピロリジニウム、ブチルビニルピロリジニウム、メチルアリルピロリジニウム、エチルアリルピロリジニウム、プロピルアリルピロリジニウム、ブチルアリルピロリジニウム、ジアリルピロリジニウム、メチルブテニルピロリジニウム、エチルブテニルピロリジニウム、プロピルブテニルピロリジニウム、ブチルブテニルピロリジニウム、ジブテニルピロリジニウム、メチルメトキシメチルピロリジニウム、メチルメトキシエチルピロリジニウム、メチルエトキシエチルピロリジニウム、メチルメトキシエトキシエチルピロリジニウム、メチルエトキシエトキシエチルピロリジニウム、エチルメトキシメチルピロリジニウム、エチルメトキシエチルピロリジニウム、エチルエトキシエチルピロリジニウム、エチルメトキシエトキシエチルピロリジニウム、エチルエトキシエトキシエチルピロリジニウム、プロピルメトキシメチルピロリジニウム、プロピルメトキシエチルピロリジニウム、プロピルエトキシエチルピロリジニウム、プロピルメトキシエトキシエチルピロリジニウム、ブチルメトキシメチルピロリジニウム、ブチルメトキシエチルピロリジニウム、ブチルエトキシエチルピロリジニウム、ブチルメトキシエトキシエチルピロリジニウム、ブチルエトキシエトキシエチルピロリジニウム等が挙げられる。

【0234】

好ましいピペリジニウムカチオン構造としては、ジメチルピペリジニウム、メチルエチルピペリジニウム、ジエチルピペリジニウム、メチルプロピルピペリジニウム、エチルプロピルピペリジニウム、ジプロピルピペリジニウム、メチルブチルピペリジニウム、エチルブチルピペリジニウム、プロピルブチルピペリジニウム、ジブチルピペリジニウム、又はこれらのアルキル基中の水素原子の1つ以上がフッ素原子で置換された化合物のカチオン、メチルビニルピペリジニウム、エチルビニルピペリジニウム、プロピルビニルピペリジニウム、ブチルビニルピペリジニウム、メチルアリルピペリジニウム、エチルアリルピペリジニウム、プロピルアリルピペリジニウム、ブチルアリルピペリジニウム、ジアリルピペリジニウム、メチルブテニルピペリジニウム、エチルブテニルピペリジニウム、プロピルブテニルピペリジニウム、ブチルブテニルピペリジニウム、ジブテニルピペリジニウム、メチルメトキシメチルピペリジニウム、メチルメトキシエチルピペリジニウム、メチルエトキシエチルピペリジニウム、メチルメトキシエトキシエチルピペリジニウム、メチルエトキシエトキシエチルピペリジニウム、エチルメトキシメチルピペリジニウム、エチルメトキシエチルピペリジニウム、エチルエトキシエチルピペリジニウム、エチルメトキシエトキシエチルピペリジニウム、エチルエトキシエトキシエチルピペリジニウム、プロピルメトキシメチルピペリジニウム、プロピルメトキシエチルピペリジニウム、プロピルエトキシエチルピペリジニウム、プロピルメトキシエトキシエチルピペリジニウム、プロピルエトキシエトキシエチルピペリジニウム、ブチルメトキシメチルピペリジニウム、ブ

チルメトキシエチルピペリジニウム、ブチルエトキシエチルピペリジニウム、ブチルメトキシエトキシエチルピペリジニウム、ブチルエトキシエトキシエチルピペリジニウム等が挙げられる。

【0235】

好ましいモルホリニウムカチオン構造としては、ジメチルモルホリニウム、メチルエチルモルホリニウム、ジエチルモルホリニウム、メチルプロピルモルホリニウム、エチルプロピルモルホリニウム、ジプロピルモルホリニウム、メチルブチルモルホリニウム、エチルブチルモルホリニウム、プロピルブチルモルホリニウム、ジブチルモルホリニウム、又はこれらのアルキル基中の水素原子の1つ以上がフッ素原子で置換された化合物のカチオン、メチルビニルモルホリニウム、エチルビニルモルホリニウム、プロピルビニルモルホリニウム、ブチルビニルモルホリニウム、メチルアリルモルホリニウム、エチルアリルモルホリニウム、プロピルアリルモルホリニウム、ブチルアリルモルホリニウム、ジアリルモルホリニウム、メチルブテニルモルホリニウム、エチルブテニルモルホリニウム、プロピルブテニルモルホリニウム、ブチルブテニルモルホリニウム、ジブテニルモルホリニウム、メチルメトキシメチルモルホリニウム、メチルメトキシエチルモルホリニウム、メチルエトキシエチルモルホリニウム、メチルメトキシエトキシエチルモルホリニウム、メチルエトキシエトキシエチルモルホリニウム、エチルメトキシメチルモルホリニウム、エチルメトキシエチルモルホリニウム、エチルエトキシエチルモルホリニウム、エチルメトキシエトキシエチルモルホリニウム、エチルエトキシエトキシエチルモルホリニウム、プロピルメトキシメチルモルホリニウム、プロピルメトキシエチルモルホリニウム、プロピルエトキシエチルモルホリニウム、プロピルメトキシエトキシエチルモルホリニウム、プロピルエトキシエトキシエチルモルホリニウム、ブチルメトキシメチルモルホリニウム、ブチルメトキシエチルモルホリニウム、ブチルエトキシエチルモルホリニウム、ブチルメトキシエトキシエチルモルホリニウム、ブチルエトキシエトキシエチルモルホリニウム等が挙げられる。

【0236】

好ましいピリジニウムカチオン構造としては、1-エチルピリジニウム、1-プロピルピリジニウム、1-ブチルピリジニウム、1-ペンチルピリジニウム、1-ヘキシルピリジニウム、1-アリルピリジニウム、1-ブテニルピリジニウム、1-メトキシメチルピリジニウム、1-メトキシエチルピリジニウム等が挙げられる。

好ましいピリダジニウムカチオン構造としては、1-エチルピリダジニウム、1-プロピルピリダジニウム、1-ブチルピリダジニウム、1-ペンチルピリダジニウム、1-ヘキシルピリダジニウム、1-アリルピリダジニウム、1-ブテニルピリダジニウム、1-メトキシメチルピリダジニウム、1-メトキシエチルピリダジニウム等が挙げられる。

【0237】

好ましいピリミジニウムカチオン構造としては、1-エチルピリミジニウム、1-プロピルピリミジニウム、1-ブチルピリミジニウム、1-ペンチルピリミジニウム、1-ヘキシルピリミジニウム、1-アリルピリミジニウム、1-ブテニルピリミジニウム、1-メトキシメチルピリミジニウム、1-メトキシエチルピリミジニウム等が挙げられる。

好ましいピラジニウムカチオン構造としては、1-エチルピラジニウム、1-プロピルピラジニウム、1-ブチルピラジニウム、1-ペンチルピラジニウム、1-ヘキシルピラジニウム、1-アリルピラジニウム、1-ブテニルピラジニウム、1-メトキシメチルピラジニウム、1-メトキシエチルピラジニウム等が挙げられる。

【0238】

好ましいイミダゾリウムカチオン構造としては、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウム、1-エチル-3-ブチルイミダゾリウム、1-エチル-3-ペンチルイミダゾリウム、1-エチル-3-ヘキシルイミダゾリウム、1, 3-ジプロピ

10

20

30

40

50

ルイミダゾリウム、1-プロピル-3-ブチルイミダゾリウム、1-プロピル-3-ペンチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-ブチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-プロピル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ペンチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリウム、1-プロピル-2-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1-ブチル-2-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1-ペンチル-2-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-2-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4, 5-ヘキサメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、1-プロピル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、1-ブチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、1-ペンチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、又はこれらのアルキル基中の水素原子の1つ以上がフッ素原子で置換された化合物のカチオン、1-アリル-3-メチルイミダゾリウム、1-アリル-3-エチルイミダゾリウム、1-アリル-3-プロピルイミダゾリウム、1-アリル-3-ブチルイミダゾリウム、1-アリル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-アリル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、1-ブテニル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブテニル-3-エチルイミダゾリウム、1-ブテニル-3-プロピルイミダゾリウム、1-ブテニル-3-ブチルイミダゾリウム、1-ブテニル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ブテニル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、1-メトキシメチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メトキシメチル-3-エチルイミダゾリウム、1-メトキシメチル-3-プロピルイミダゾリウム、1-メトキシメチル-3-ブチルイミダゾリウム、1-メトキシメチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-メトキシメチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム、1-メトキシエチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メトキシエチル-3-エチルイミダゾリウム、1-メトキシエチル-3-プロピルイミダゾリウム、1-メトキシエチル-3-ブチルイミダゾリウム、1-メトキシエチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-メトキシエチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリウム等が挙げられる。

10

20

【0239】

好ましいオキサゾリウムカチオン構造としては、1-エチルオキサゾリウム、1-プロピルオキサゾリウム、1-ブチルオキサゾリウム、1-ペンチルオキサゾリウム、1-ヘキシルオキサゾリウム、1-アリルオキサゾリウム、1-ブテニルオキサゾリウム、1-メトキシメチルオキサゾリウム、1-メトキシエチルオキサゾリウム、1-エチル-2, 4, 5-トリメチルオキサゾリウム、1-プロピル-2, 4, 5-トリメチルオキサゾリウム、1-ブチル-2, 4, 5-トリメチルオキサゾリウム、1-ペンチル-2, 4, 5-トリメチルオキサゾリウム、1-ヘキシル-2, 4, 5-トリメチルオキサゾリウム、1-アリル-2, 4, 5-トリメチルオキサゾリウム、1-ブテニル-2, 4, 5-トリメチルオキサゾリウム、1-メトキシメチル-2, 4, 5-トリメチルオキサゾリウム、1-メトキシエチル-2, 4, 5-トリメチルオキサゾリウム等が挙げられる。

30

【0240】

好ましいチアゾリウムカチオン構造としては、1-エチルチアゾリウム、1-プロピルチアゾリウム、1-ブチルチアゾリウム、1-ペンチルチアゾリウム、1-ヘキシルチアゾリウム、1-アリルチアゾリウム、1-ブテニルチアゾリウム、1-メトキシメチルチアゾリウム、1-メトキシエチルチアゾリウム、1-エチル-2, 4, 5-トリメチルチアゾリウム、1-プロピル-2, 4, 5-トリメチルチアゾリウム、1-ブチル-2, 4, 5-トリメチルチアゾリウム、1-ペンチル-2, 4, 5-トリメチルチアゾリウム、1-ヘキシル-2, 4, 5-トリメチルチアゾリウム、1-アリル-2, 4, 5-トリメチルチアゾリウム、1-ブテニル-2, 4, 5-トリメチルチアゾリウム、1-メトキシメチル-2, 4, 5-トリメチルチアゾリウム、1-メトキシエチル-2, 4, 5-トリメチルチアゾリウム等が挙げられる。

40

50

【0241】

好ましいピラゾリウムカチオン構造としては、1-エチルピラゾリウム、1-プロピルピラゾリウム、1-ブチルピラゾリウム、1-ペンチルピラゾリウム、1-ヘキシルピラゾリウム、1-アシルピラゾリウム、1-ブテニルピラゾリウム、1-メトキシメチルピラゾリウム、1-メトキシエチルピラゾリウム、1-エチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルピラゾリウム、1-プロピル-2, 3, 4, 5-テトラメチルピラゾリウム、1-ブチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルピラゾリウム、1-ペンチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルピラゾリウム、1-ヘキシル-2, 3, 4, 5-テトラメチルピラゾリウム、1-アシル-2, 3, 4, 5-テトラメチルピラゾリウム、1-ブテニル-2, 3, 4, 5-テトラメチルピラゾリウム、1-メトキシメチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルピラゾリウム、1-メトキシエチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルピラゾリウム、等が挙げられる。

10

【0242】

好ましいトリアゾリウムカチオン構造としては、1-エチルトリアゾリウム、1-プロピルトリアゾリウム、1-ブチルトリアゾリウム、1-ペンチルトリアゾリウム、1-ヘキシルトリアゾリウム、1-アシルトリアゾリウム、1-ブテニルトリアゾリウム、1-メトキシメチルトリアゾリウム、1-メトキシエチルトリアゾリウム、1-エチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルトリアゾリウム、1-プロピル-2, 3, 4, 5-テトラメチルトリアゾリウム、1-ブチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルトリアゾリウム、1-ペンチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルトリアゾリウム、1-ヘキシル-2, 3, 4, 5-テトラメチルトリアゾリウム、1-アシル-2, 3, 4, 5-テトラメチルトリアゾリウム、1-ブテニル-2, 3, 4, 5-テトラメチルトリアゾリウム、1-メトキシメチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルトリアゾリウム、1-メトキシエチル-2, 3, 4, 5-テトラメチルトリアゾリウム等が挙げられる。

20

【0243】

これらのN(R)₄をカチオン構造とするフルオロスルホン酸塩の中でも、フルオロスルホン酸テトラメチルアンモニウム、フルオロスルホン酸テトラエチルアンモニウム、フルオロスルホン酸テトラブチルアンモニウム、フルオロスルホン酸ジメチルピロリジニウム、フルオロスルホン酸メチルエチルピロリジニウム、フルオロスルホン酸ジエチルピロリジニウム、フルオロスルホン酸ジメチルピペリジニウム、フルオロスルホン酸メチルエチルピペリジニウム、フルオロスルホン酸ジエチルピペリジニウム、フルオロスルホン酸ジメチルモルホリニウム、フルオロスルホン酸メチルエチルモルホリニウム、フルオロスルホン酸ジエチルモルホリニウムが、入手及び取り扱いのしやすさや、電池内部インピーダンス低下及び入出力特性向上の点から特に好ましい。

30

【0244】

P(R)₄の好ましいカチオン構造としては、トリエチルブチルホスホニウム、トリエチルペンチルホスホニウム、トリエチルヘキシルホスホニウム、トリエチルヘブチルホスホニウム、トリエチルオクチルホスホニウム、ジエチルプロピルブチルホスホニウム、ジエチルプロピルペンチルホスホニウム、ジエチルプロピルヘキシルホスホニウム、ジエチルプロピルヘブチルホスホニウム、ジエチルプロピルオクチルホスホニウム、ジエチルブチルペンチルホスホニウム、ジエチルブチルヘキシルホスホニウム、ジエチルブチルヘブチルホスホニウム、ジエチルブチルオクチルホスホニウム、ジエチルペンチルヘキシルホスホニウム、ジエチルペンチルヘブチルホスホニウム、ジエチルペンチルオクチルホスホニウム、ジエチルヘキシルヘブチルホスホニウム、ジエチルヘキシルオクチルホスホニウム、ジエチルヘブチルオクチルホスホニウム、ジエチルジオクチルホスホニウム、エチルジプロピルブチルホスホニウム、エチルジプロピルペンチルホスホニウム、エチルジプロピルヘキシルホスホニウム、エチルジプロピルヘブチルホスホニウム、エチルジプロピルオクチルホスホニウム、エチルプロピルジブチルホスホニウム、エチルプロピルブチルペンチルホスホニウム、エチルプロピルブチルヘキシルホスホニウム、エチルプロピルブチルヘブチルホスホニウム、エチルプロピルブチルオクチルホスホニウム、エチルプロピル

40

50

ジペンチルホスホニウム、エチルプロピルペンチルヘキシルホスホニウム、エチルプロピ
 ルペンチルヘプチルホスホニウム、エチルプロピルペンチルオクチルホスホニウム、エチ
 ルプロピルジヘキシルホスホニウム、エチルプロピルヘキシルヘプチルホスホニウム、エ
 チルプロピルヘキシルオクチルホスホニウム、エチルプロピルジヘプチルホスホニウム、
 エチルプロピルヘプチルオクチルホスホニウム、エチルプロピルジオクチルホスホニウム
 、エチルトリブチルホスホニウム、エチルジブチルペンチルホスホニウム、エチルジブチ
 ルヘキシルホスホニウム、エチルジブチルヘプチルホスホニウム、エチルジブチルオクチ
 ルホスホニウム、エチルブチルジペンチルホスホニウム、エチルブチルペンチルヘキシル
 ホスホニウム、エチルブチルペンチルヘプチルホスホニウム、エチルブチルペンチルオク
 チルホスホニウム、エチルブチルジヘキシルホスホニウム、エチルブチルヘキシルヘプチ
 ルホスホニウム、エチルブチルヘキシルオクチルホスホニウム、エチルブチルヘプチルオ
 クチルホスホニウム、エチルブチルジオクチルホスホニウム、エチルトリペンチルホスホ
 ニウム、エチルジペンチルヘキシルホスホニウム、エチルジペンチルヘプチルホスホニウ
 ム、エチルジペンチルオクチルホスホニウム、エチルペンチルジヘキシルホスホニウム、
 エチルペンチルヘキシルヘプチルホスホニウム、エチルペンチルヘキシルオクチルホスホ
 ニウム、エチルペンチルジヘプチルホスホニウム、エチルペンチルヘプチルオクチルホス
 ホニウム、エチルペンチルジオクチルホスホニウム、エチルトリヘキシルホスホニウム、
 エチルジヘキシルヘプチルホスホニウム、エチルジヘキシルオクチルホスホニウム、エチ
 ルヘキシルジヘプチルホスホニウム、エチルヘキシルヘプチルオクチルホスホニウム、エ
 チルヘキシルジオクチルホスホニウム、エチルトリヘプチルホスホニウム、エチルジヘ
 プチルオクチルホスホニウム、エチルヘプチルジオクチルホスホニウム、エチルトリオクチ
 ルホスホニウム、トリプロピルブチルホスホニウム、トリプロピルペンチルホスホニウム
 、トリプロピルヘキシルホスホニウム、トリプロピルヘプチルホスホニウム、トリプロピ
 ルオクチルホスホニウム、ジプロピルジブチルホスホニウム、ジプロピルブチルペンチル
 ホスホニウム、ジプロピルブチルヘキシルホスホニウム、ジプロピルブチルヘプチルホス
 ホニウム、ジプロピルブチルオクチルホスホニウム、ジプロピルジペンチルホスホニウム
 、ジプロピルペンチルヘキシルホスホニウム、ジプロピルペンチルヘプチルホスホニウム
 、ジプロピルペンチルオクチルホスホニウム、ジプロピルジヘキシルホスホニウム、ジプ
 ロピルヘキシルヘプチルホスホニウム、ジプロピルヘキシルオクチルホスホニウム、ジプ
 ロピルジヘプチルホスホニウム、ジプロピルヘプチルオクチルホスホニウム、ジプロピル
 ジオクチルホスホニウム、プロピルトリブチルホスホニウム、プロピルジブチルペンチル
 ホスホニウム、プロピルジブチルヘキシルホスホニウム、プロピルジブチルヘプチルホス
 ホニウム、プロピルジブチルオクチルホスホニウム、プロピルブチルジペンチルホスホニ
 ム、プロピルブチルペンチルヘキシルホスホニウム、プロピルブチルペンチルヘプチル
 ホスホニウム、プロピルブチルペンチルオクチルホスホニウム、プロピルブチルジヘプチ
 ルホスホニウム、プロピルブチルヘプチルオクチルホスホニウム、プロピルブチルジオク
 チルホスホニウム、プロピルトリペンチルホスホニウム、プロピルジペンチルヘキシルホ
 スホニウム、プロピルジペンチルヘプチルホスホニウム、プロピルジペンチルヘオクチル
 ホスホニウム、プロピルペンチルヘキシルヘプチルホスホニウム、プロピルペンチルヘキ
 シルオクチルホスホニウム、プロピルペンチルジヘプチルホスホニウム、プロピルペンチ
 ルヘプチルオクチルホスホニウム、プロピルペンチルジオクチルホスホニウム、プロピル
 トリヘキシルホスホニウム、プロピルジヘキシルヘプチルホスホニウム、プロピルジヘキ
 シルオクチルホスホニウム、プロピルヘキシルジヘプチルホスホニウム、プロピルヘキシ
 ルヘプチルオクチルホスホニウム、プロピルヘキシルジオクチルホスホニウム、プロピル
 トリヘプチルホスホニウム、プロピルジヘプチルオクチルホスホニウム、プロピルヘプチ
 ルジオクチルホスホニウム、プロピルトリオクチルホスホニウム、テトラブチルホスホニ
 ム、トリブチルペンチルホスホニウム、トリブチルヘキシルホスホニウム、トリブチル
 ヘプチルホスホニウム、トリブチルオクチルホスホニウム、テトラペンチルホスホニウム
 、トリペンチルヘキシルホスホニウム、トリペンチルヘプチルホスホニウム、トリペンチ
 ルオクチルホスホニウム、テトラヘキシルホスホニウム、トリヘキシルヘプチルホスホニ

10

20

30

40

50

ウム、トリヘキシルオクチルホスホニウム、テトラヘプチルホスホニウム、トリヘプチルオクチルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム等、又はこれらのアルキル基中の水素原子の1つ以上がフッ素原子で置換された化合物のカチオン、トリエチルアリルホスホニウム、トリエチルブテニルホスホニウム、トリプロピルアリルホスホニウム、トリプロピルブテニルホスホニウム、トリブチルアリルホスホニウム、トリブチルブテニルホスホニウム、トリエチルメトキシエチルホスホニウム、トリエチルメトキシエトキシエチルホスホニウム、トリプロピルメトキシエチルホスホニウム、トリプロピルメトキシエトキシエチルホスホニウム、トリブチルメトキシエチルホスホニウム、トリブチルメトキシエトキシエチルホスホニウム等が挙げられる。

【0245】

これらの $P(R)_4$ をカチオン構造とするフルオロスルホン酸塩の中でも、フルオロスルホン酸テトラメチルホスホニウム、フルオロスルホン酸テトラエチルホスホニウム、フルオロスルホン酸テトラブチルホスホニウムが、入手及び取り扱いのしやすさの点から特に好ましい。

式(1)で表されるフルオロスルホン酸塩は、例えば、金属フッ化物と SO_3 との反応により得る方法、フルオロスルホン酸のイオン交換により得る方法、フルオロスルホン酸エステルを用いた三級アミンやホスフィン等のアルキル化反応等により合成することができるが、本発明に係る非水系電解液に用いられる式(1)で表されるフルオロスルホン酸塩の合成及び入手の方法は、特に制限されず、いかなる方法を用いて合成されたものであっても、又は入手されたものであっても使用することができる。

【0246】

本発明の非水系電解液において、式(1)で表されるフルオロスルホン酸塩は、少なくとも1種以上含まれていればよく、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を用いる場合、そのうちの1種が $LiFSO_3$ であることが好ましい。特に、 $LiFSO_3$ と、 $NaFSO_3$ 、 $KFSO_3$ 、フルオロスルホン酸テトラアルキルアンモニウム（例えば、メチルアンモニウム、フルオロスルホン酸テトラエチルアンモニウム、フルオロスルホン酸テトラブチルアンモニウム）、フルオロスルホン酸ジメチルピロリジニウム、フルオロスルホン酸メチルエチルピロリジニウム、フルオロスルホン酸ジエチルピロリジニウム、フルオロスルホン酸ジメチルピペリジニウム、フルオロスルホン酸メチルエチルピペリジニウム、フルオロスルホン酸ジエチルピペリジニウム、フルオロスルホン酸ジメチルモルホリニウム、フルオロスルホン酸メチルエチルモルホリニウム、フルオロスルホン酸ジエチルモルホリニウム、フルオロスルホン酸テトラメチルホスホニウム、フルオロスルホン酸テトラエチルホスホニウム及びフルオロスルホン酸テトラブチルホスホニウムから選ばれる1種以上との組み合わせであることが好ましい。

【0247】

具体的には、 $LiFSO_3$ と $NaFSO_3$ 、 $LiFSO_3$ と $KFSO_3$ 、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸テトラメチルアンモニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸テトラエチルアンモニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸テトラブチルアンモニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸ジメチルピロリジニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸メチルエチルピロリジニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸ジエチルピロリジニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸ジメチルピペリジニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸メチルエチルピペリジニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸ジエチルピペリジニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸ジメチルモルホリニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸メチルエチルモルホリニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸ジエチルモルホリニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸テトラメチルホスホニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸テトラエチルホスホニウム、 $LiFSO_3$ とフルオロスルホン酸テトラブチルホスホニウムの組み合わせが、非水系電解液中のリチウム濃度を増加させる点で好ましい。

【0248】

<式(1)で表されるフルオロスルホン酸塩及び $LiPF_6$ >

本発明において、非水電解液中の、 PF_6 のモル含有量 $[\text{PF}_6]$ に対する FSO_3 のモル含有量 $[\text{FSO}_3]$ の比 ($[\text{FSO}_3] / [\text{PF}_6]$) は、0.001~1.2である。

$[\text{FSO}_3] / [\text{PF}_6]$ の比率が上記範囲を下回ると、フルオロスルホン酸塩の特徴である入出力特性や耐久性が発現しない場合がある。一方、フルオロスルホン酸塩の比率が上記範囲を上回ると、電池内部インピーダンスが高くなり、入出力特性が低下する場合がある。本発明の効果をより顕著に発揮するためには、 $[\text{FSO}_3] / [\text{PF}_6]$ は好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上であり、また、好ましくは1.1以下、より好ましくは1.0以下、更に好ましくは0.7以下である。そして、 $[\text{FSO}_3] / [\text{PF}_6]$ の範囲としては、0.01以上1.1以下が好ましく、0.01以上1.0以下がより好ましく、0.01以上0.7以下が更に好ましい。

10

【0249】

本発明の非水系電解液においては、非水系電解液中の FSO_3 のモル含有量 $[\text{FSO}_3]$ が、下限値としては、0.0005mol/L以上であることが好ましく、0.01mol/L以上であることがより好ましく、0.02mol/L以上であることが特に好ましい。また、上限値としては、0.5mol/L以下であることが好ましく、0.45mol/L以下であることがより好ましく、0.4mol/L以下であることが特に好ましい。 $[\text{FSO}_3]$ の濃度が上記範囲内であると、電池内部インピーダンスが低くなり入出力特性や耐久性がより発現し易くなる。 $[\text{FSO}_3]$ の濃度の範囲としては、0.0005mol/L以上0.5mol/L以下が好ましく、0.01mol/L以上0.5mol/L以下が好ましく、0.01mol/L以上0.45mol/L以下が更に好ましく、0.01mol/L以上0.40mol/L以下が特に好ましい。

20

【0250】

なお、非水系電解液中の、 FSO_3 のモル含有量 ($[\text{FSO}_3]$) は、例えば、非水系電解液を調製するにあたって使用した $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ の量によって決定することができる。式(1)において x が1の場合、非水系電解液中の $\text{M}(\text{FSO}_3)$ のモル含有量と $[\text{FSO}_3]$ のモル含有量は等しく、 x が2の場合、 $\text{M}(\text{FSO}_3)$ のモル含有量に対して、 $[\text{FSO}_3]$ のモル含有量は2倍であり、 x が3の場合、 $\text{M}(\text{FSO}_3)$ のモル含有量に対して $[\text{FSO}_3]$ のモル含有量は3倍である。

【0251】

30

本発明の非水系電解液においては、非水系電解液中の PF_6 のモル含有量 ($[\text{PF}_6]$) が、下限値としては、0.5mol/L以上であることが好ましく、0.6mol/L以上であることがより好ましく、0.7mol/L以上であることが特に好ましい。また、上限値としては、3.0mol/L以下であることが好ましく、2.0mol/L以下であることがより好ましく、1.5mol/L以下であることが特に好ましい。 $[\text{PF}_6]$ の濃度範囲としては、0.5mol/L以上3.0mol/L以下であることが好ましく、0.5mol/L以上2.0mol/L以下であることがより好ましく、0.5mol/L以上1.5mol/L以下であることが更に好ましい。

$[\text{PF}_6]$ の濃度が上記範囲内であると、非水電解液中の総イオン含有量が存在量と電解液の粘性が適度なバランスとなるため、イオン伝導度が低下することなく電池内部インピーダンスが低くなり、入出力特性の効果発言し易くなる。

40

【0252】

<その他のリチウム塩>

本発明における非水系電解液は、電解質として、 $\text{M}(\text{FSO}_3)_x$ と共に LiPF_6 が用いられるが、さらにその他のリチウム塩を1種以上含有することができる。その他のリチウム塩としては、 LiPF_6 及びフルオロスルホン酸リチウム (式(1)において M が Li の場合) 以外のリチウム塩であって、この用途に用いることが知られているものであれば、特に制限はなく、具体的には以下のものが挙げられる。

【0253】

例えば、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 Li

50

i W F₇等の無機リチウム塩；

L i P O₃ F、L i P O₂ F₂等のL i P F₆以外のフルオロリン酸リチウム塩類；
L i W O F₅等のタングステン酸リチウム塩類；

H C O₂ L i、C H₃ C O₂ L i、C H₂ F C O₂ L i、C H F₂ C O₂ L i、C F₃ C O₂ L i、C F₃ C H₂ C O₂ L i、C F₃ C F₂ C O₂ L i、C F₃ C F₂ C F₂ C O₂ L i、C F₃ C F₂ C F₂ C F₂ C O₂ L i等のカルボン酸リチウム塩類； C H₃ S O₃ L i、C H₂ F S O₃ L i、C H F₂ S O₃ L i、C F₃ S O₃ L i、C F₃ C F₂ S O₃ L i、C F₃ C F₂ C F₂ S O₃ L i、C F₃ C F₂ C F₂ C F₂ S O₃ L i等のスルホン酸リチウム塩類；

【0254】

L i N (F C O₂)₂、L i N (F C O) (F S O₂)、L i N (F S O₂)₂、L i N (F S O₂) (C F₃ S O₂)、L i N (C F₃ S O₂)₂、L i N (C₂ F₅ S O₂)₂、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、L i N (C F₃ S O₂) (C₄ F₉ S O₂)等のリチウムイミド塩類；

L i C (F S O₂)₃、L i C (C F₃ S O₂)₃、L i C (C₂ F₅ S O₂)₃等のリチウムメチド塩類；

リチウムジフルオロオキサトボレート、リチウムビス（オキサト）ボレート、リチウムテトラフルオロオキサトフォスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサト）フォスフェート、リチウムトリス（オキサト）フォスフェート等のリチウムオキサレート塩類；

【0255】

その他、L i P F₄ (C F₃)₂、L i P F₄ (C₂ F₅)₂、L i P F₄ (C F₃ S O₂)₂、L i P F₄ (C₂ F₅ S O₂)₂、L i B F₃ C F₃、L i B F₃ C₂ F₅、L i B F₃ C₃ F₇、L i B F₂ (C F₃)₂、L i B F₂ (C₂ F₅)₂、L i B F₂ (C F₃ S O₂)₂、L i B F₂ (C₂ F₅ S O₂)₂等の含フッ素有機リチウム塩類；等が挙げられる。

【0256】

以上のなかでも、L i B F₄、L i S b F₆、L i T a F₆、L i P O₂ F₂、C F₃ S O₃ L i、L i N (F S O₂)₂、L i N (F S O₂) (C F₃ S O₂)、L i N (C F₃ S O₂)₂、L i N (C₂ F₅ S O₂)₂、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、L i C (F S O₂)₃、L i C (C F₃ S O₂)₃、L i C (C₂ F₅ S O₂)₃、リチウムビスオキサトボレート、リチウムジフルオロオキサトボレート、リチウムテトラフルオロオキサトホスフェート、リチウムジフルオロビスオキサトフォスフェート、L i B F₃ C F₃、L i B F₃ C₂ F₅、L i P F₃ (C F₃)₃、L i P F₃ (C₂ F₅)₃等が好ましい。

【0257】

また、出力特性やハイレート充放電特性、高温保存特性、サイクル特性等を向上させる効果がある点から、L i P F₆以外のフルオロリン酸リチウム塩類、リチウムイミド塩類、リチウムオキサレート塩類、の中から選ばれるものが好ましく、リチウム塩が好ましく、具体的には、L i P O₂ F₂、L i N (C F₃ S O₂)₂、リチウムビスオキサトボレート、リチウムジフルオロビスオキサトフォスフェート、の中から選ばれるものが特に好ましい。

【0258】

その他のリチウム塩は、本発明の効果を損なわない限り、その含有量は特に制限されないが、電解液の電気伝導率を良好な範囲とし、良好な電池性能を確保する点から、非水系電解液中のリチウムの総モル濃度 [L i] が、0. 3 m o l / L 以上、3 m o l / L 以下となるように使用することが好ましい。リチウムの総モル濃度 [L i] には、L i P F₆及び式(1)で表されるフルオロスルホン酸塩がリチウム塩の場合は、これらに由来する

10

20

30

40

50

リチウムも含み、非水系電解液中のリチウムの総モル濃度 $[Li]$ を意味する。リチウムの総モル濃度 $[Li]$ は、より好ましくは 0.4 mol/L 以上、さらに好ましくは 0.5 mol/L 以上であり、また、より好ましくは 2.0 mol/L 以下、さらに好ましくは 1.8 mol/L 以下、特に好ましくは 1.7 mol/L 以下である。

【0259】

<1-2. 非水溶媒>

<エチレンカーボネート>

本発明の非水系電解液における非水溶媒は、特に制限されないが、エチレンカーボネートを使用することが好ましい。

エチレンカーボネートは、非水溶媒 100 体積%中、10 体積%以上であることが好ましい。10 体積%以上とすることにより、非水系電解液の誘電率の低下に由来する電気伝導率の低下を回避し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性、負極に対する安定性、サイクル特性を良好な範囲としやすくなる。また、エチレンカーボネートは、非水溶媒 100 体積%中、50 体積%以下であることが好ましい。50 体積%以下とすることにより、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、イオン伝導度の低下を抑制し、ひいては非水系電解液二次電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。エチレンカーボネートの配合量は、非水溶媒 100 体積%中、より好ましくは 15 体積%以上、さらに好ましくは 20 体積%以上であり、また、より好ましくは 45 体積%以下、さらに好ましくは 40 体積%以下である。

【0260】

非水溶媒としては、鎖状カーボネート、エチレンカーボネート以外の環状カーボネート、環状及び鎖状カルボン酸エステル、エーテル化合物、スルホン系化合物等を使用することも可能である。エチレンカーボネート以外の好ましい非水溶媒については、以下が挙げられる。

【0261】

<鎖状カーボネート>

鎖状カーボネートとしては、炭素数 3~7 のものが好ましい。

具体的には、炭素数 3~7 の鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、t-ブチルメチルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、t-ブチルエチルカーボネート等が挙げられる。

【0262】

中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネートが好ましく、特に好ましくはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートである。

また、フッ素原子を有する鎖状カーボネート類（以下、「フッ素化鎖状カーボネート」と略記する場合がある）も好適に用いることができる。フッ素化鎖状カーボネートが有するフッ素原子の数は、1 以上であれば特に制限されないが、通常 6 以下であり、好ましくは 4 以下である。フッ素化鎖状カーボネートが複数のフッ素原子を有する場合、それらは互いに同一の炭素に結合していてもよく、異なる炭素に結合していてもよい。フッ素化鎖状カーボネートとしては、フッ素化ジメチルカーボネート誘導体、フッ素化エチルメチルカーボネート誘導体、フッ素化ジエチルカーボネート誘導体等が挙げられる。

【0263】

フッ素化ジメチルカーボネート誘導体としては、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス（フルオロメチル）カーボネート、ビス（ジフルオロ）メチルカーボネート、ビス（トリフ

ルオロメチル)カーボネート等が挙げられる。

フッ素化エチルメチルカーボネート誘導体としては、2-フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルメチルカーボネート、2-フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2-フルオロエチルジフルオロメチルカーボネート、エチルトリフルオロメチルカーボネート等が挙げられる。

【0264】

フッ素化ジエチルカーボネート誘導体としては、エチルー(2-フルオロエチル)カーボネート、エチルー(2, 2-ジフルオロエチル)カーボネート、ビス(2-フルオロエチル)カーボネート、エチルー(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネート、2, 2-ジフルオロエチルー2'-フルオロエチルカーボネート、ビス(2, 2-ジフルオロエチル)カーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルー2'-フルオロエチルカーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルー2', 2'-ジフルオロエチルカーボネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネート等が挙げられる。

【0265】

鎖状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

鎖状カーボネートは、非水溶媒100体積%中、15体積%以上であることが好ましい。15体積%以上とすることにより、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、イオン伝導度の低下を抑制し、ひいては非水系電解液二次電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。また、鎖状カーボネートは、非水溶媒100体積%中、90体積%以下であることが好ましい。90体積%以下とすることにより、非水系電解液の誘電率の低下に由来する電気伝導率の低下を回避し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。鎖状カーボネートの配合量は、より好ましくは20体積%以上、さらに好ましくは25体積%以上であり、また、より好ましくは85体積%以下、さらに好ましくは80体積%以下である。

さらに、特定の鎖状カーボネートに対して、エチレンカーボネートを特定の配合量で組み合わせることにより、電池性能を著しく向上させることができる。

【0266】

例えば、特定の鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを選択した場合、エチレンカーボネートの配合量が15体積%以上、40体積%以下、ジメチルカーボネートの配合量が20体積%以上、50体積%以下、エチルメチルカーボネートの配合量が20体積%以上、50体積%以下であることが好ましい。このような配合量を選択することで、電解質の低温析出温度を低下させながら、非水系電解液の粘度も低下させてイオン伝導度を向上させ、低温でも高出力を得ることができる。特に好ましくは、エチレンカーボネートの配合量が25体積%以上、35体積%以下、ジメチルカーボネートの配合量が30体積%以上、40体積%以下、エチルメチルカーボネートの配合量が30体積%以上、40体積%以下である。

【0267】

＜飽和環状カーボネート＞

飽和環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート以外に、炭素数3～4のアルキレン基を有するものが挙げられる。

具体的には、炭素数3～4の飽和環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。中でも、プロピレンカーボネートがリチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から特に好ましい。

【0268】

エチレンカーボネート以外の飽和環状カーボネートは、非水溶媒100体積%中、5体積%以上であることが好ましい。5体積%以上とすることにより、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性を向上させやすくなる。また、エ

チレンカーボネート以外の飽和環状カーボネートは、40体積%以下であることが好ましい。40体積%以下とすることにより、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避し、ひいては非水系電解液二次電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。エチレンカーボネート以外の飽和環状カーボネートの配合量は、非水溶媒100体積%中、より好ましくは10体積%以上であり、また、より好ましくは35体積%以下である。

【0269】

＜フッ素原子を有する環状カーボネート＞

フッ素原子を有する環状カーボネート（以下、「フッ素化環状カーボネート」と略記する場合がある）としては、フッ素原子を有する環状カーボネートであれば、特に制限はない。

10

フッ素化環状カーボネートとしては、炭素原子数2～6のアルキレン基を有する環状カーボネートの誘導体が挙げられ、例えばエチレンカーボネート誘導体である。エチレンカーボネート誘導体としては、例えば、エチレンカーボネート又はアルキル基（例えば、炭素原子数1～4個のアルキル基）で置換されたエチレンカーボネートのフッ素化物が挙げられ、中でもフッ素原子が1～8個のものが好ましい。

【0270】

具体的には、モノフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(ジフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(トリフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-4-フルオロエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-5-フルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-5,5-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。

20

中でも、モノフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート及び4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種が、高イオン伝導性を与え、かつ好適に界面保護被膜を形成する点でより好ましい。

30

【0271】

フッ素化環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。フッ素化環状カーボネートの配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液100質量%中、好ましくは0.001質量%以上であり、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.2質量%以上であり、また、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは35質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下であり、最も好ましくは5質量%以下である。そして、フッ素化環状カーボネートの濃度の範囲としては、0.001質量%以上40質量%以下が好ましく、0.001質量%以上35質量%以下がより好ましく、0.001質量%以上30質量%以下がさらに好ましく、0.001質量%以上5質量%以下が最も好ましい。

40

上記範囲内であれば、非水系電解液二次電池が十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、高温保存特性の低下や、ガス発生量の増加により、放電容量維持率が低下することを回避しやすい。

【0272】

＜鎖状カルボン酸エステル＞

鎖状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素数が3～7のものが挙げられる。

具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸

50

－*n*－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸－*t*－ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸－*n*－プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸－*n*－ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸－*t*－ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸－*n*－プロピル、酪酸イソプロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸－*n*－プロピル、イソ酪酸イソプロピル等が挙げられる。

中でも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸－*n*－プロピル、酢酸－*n*－ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸－*n*－プロピル、プロピオン酸イソプロピル、酪酸メチル、酪酸エチル等が、粘度低下によるイオン伝導度の向上の点から好ましい。

【0273】

鎖状カルボン酸エステルは、非水溶媒100体積%中、10体積%以上であることが好ましい。10体積%以上とすることにより、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性を向上させやすくなる。また、鎖状カルボン酸エステルは、非水溶媒100体積%中、60体積%以下であることが好ましい。60体積%以下とすることにより、負極抵抗の増大を抑制し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性、サイクル特性を良好な範囲としやすくなる。鎖状カルボン酸エステルの配合量は、より好ましくは15体積%以上であり、また、より好ましくは50体積%以下である。

【0274】

＜環状カルボン酸エステル＞

環状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素原子数が3～12のものが挙げられる。

具体的には、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン、ガンマカプロラクトン、イプシロンカプロラクトン等が挙げられる。中でも、ガンマブチロラクトンがリチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から特に好ましい。

環状カルボン酸エステルは、非水溶媒100体積%中、好ましくは5体積%以上である。5体積%以上とすることにより、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性を向上させやすくなる。また、環状カルボン酸エステルは、好ましくは40体積%以下である。40体積%以下とすることにより、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避し、負極抵抗の増大を抑制し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。環状カルボン酸エステルの配合量は、より好ましくは10体積%以上であり、また、より好ましくは35体積%以下である。

【0275】

＜エーテル系化合物＞

エーテル系化合物としては、炭素数3～10の鎖状エーテル、及び炭素数3～6の環状エーテルが好ましい。

炭素数3～10の鎖状エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジ－*n*－プロピルエーテル、ジ－*n*－ブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタン、エチレングリコールジ－*n*－プロピルエーテル、エチレングリコールジ－*n*－ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

炭素数3～6の環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2－メチルテトラヒドロフラン、3－メチルテトラヒドロフラン、1，3－ジオキサン、2－メチル－1，3－ジオキサン、4－メチル－1，3－ジオキサン、1，4－ジオキサン等、及びこれらのフッ素化化合物が挙げられる。

【0276】

中でも、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタン、エチレングリコールジ－*n*－プロピルエーテル、エチレングリコールジ－*n*－ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルが、リチウムイオンへの溶媒和能力が高く、イオン解離性を向上させる点で好ましく、特に好ましくは、粘性が低く、高いイオン伝導度を与えることから、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタンである。

【0277】

エーテル系化合物は、非水溶媒100体積%中、好ましくは、5体積%以上であり、また、70体積%以下である。この範囲であれば、鎖状エーテルのリチウムイオン解離度の向上と粘度低下に由来するイオン伝導度の向上効果を確保しやすく、負極活物質が炭素質材料の場合、鎖状エーテルがリチウムイオンと共に共挿入されて容量が低下するといった事態を回避しやすい。エーテル化合物は、より好ましくは10体積%以上、さらに好ましくは15体積%以上であり、また、より好ましくは60体積%以下、さらに好ましくは50体積%以下である。

さらに、特定のエーテル系化合物に対して、エチレンカーボネート及び特定の鎖状カーボネートを特定の配合量で組み合わせることで、電池性能を著しく向上させることができる。

10

【0278】

例えば、特定のエーテル系化合物としてジメトキシエタンを選択した場合、上記特定の鎖状カーボネートにエチルメチルカーボネートを選択することが好ましい。この場合、エチレンカーボネートの配合量が15体積%以上、40体積%以下、ジメトキシエタンの配合量が10体積%以上、40体積%以下、エチルメチルカーボネートの配合量が30体積%以上、60体積%以下であることが好ましい。鎖状カーボネートにエチルメチルカーボネートを選択し、かつ上記配合量を選択することで、温度相溶領域を広げることができ、リチウム塩の低温析出温度を低下させることができる。

【0279】

20

また、特定のエーテル系化合物にジエトキシエタンを選択した場合、上記特定の鎖状カーボネートにジメチルカーボネートを選択することが好ましい。この場合、エチレンカーボネートの配合量が15体積%以上、40体積%以下、ジエトキシエタンの配合量が20体積%以上、60体積%以下、ジメチルカーボネートの配合量が15体積%以上、60体積%以下であることが好ましい。鎖状カーボネートにジメチルカーボネートを選択し、かつ上記配合量を選択することで、リチウム塩の低温析出温度を低下させながら、非水系電解液の粘度も低下させてイオン伝導度を向上させ、低温でも高出力を得ることができる。

【0280】

<スルホン系化合物>

スルホン系化合物としては、炭素数3～6の環状スルホン、及び炭素数2～6の鎖状スルホンが好ましい。1分子中のスルホニル基の数は、1又は2であることが好ましい。

30

環状スルホンとしては、モノスルホン化合物であるトリメチレンスルホン類、テトラメチレンスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類；ジスルホン化合物であるトリメチレンジスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類等が挙げられる。中でも誘電率と粘性の観点から、テトラメチレンスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類がより好ましく、テトラメチレンスルホン類（スルホラン類）が特に好ましい。

【0281】

スルホラン類としては、スルホラン及び／又はスルホラン誘導体（以下、スルホランも含めて「スルホラン類」と略記する場合がある）が好ましい。スルホラン誘導体としては、スルホラン環を構成する炭素原子上に結合した水素原子の1以上がフッ素原子やアルキル基で置換されたものが好ましい。

40

【0282】

中でも、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2, 2-ジフルオロスルホラン、2, 3-ジフルオロスルホラン、2, 4-ジフルオロスルホラン、2, 5-ジフルオロスルホラン、3, 4-ジフルオロスルホラン、2-フルオロ-3-メチルスルホラン、2-フルオロ-2-メチルスルホラン、3-フルオロ-3-メチルスルホラン、3-フルオロ-2-メチルスルホラン、4-フルオロ-3-メチルスルホラン、4-フルオロ-2-メチルスルホラン、5-フルオロ-3-メチルスルホラン、5-フルオロ-2-メチルスルホラン、2-フルオロメチルス

50

ルホラン、3-フルオロメチルスルホラン、2-ジフルオロメチルスルホラン、3-ジフルオロメチルスルホラン、2-トリフルオロメチルスルホラン、3-トリフルオロメチルスルホラン、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、3-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、5-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン等がイオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

【0283】

また、鎖状スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、*n*-プロピルメチルスルホン、*n*-プロピルエチルスルホン、ジ-*n*-プロピルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、イソプロピルエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、*n*-ブチルメチルスルホン、*n*-ブチルエチルスルホン、*t*-ブチルメチルスルホン、*t*-ブチルエチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、パーフルオロエチルメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、ジ(トリフルオロエチル)スルホン、パーフルオロジエチルスルホン、フルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、ジフルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、トリフルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、フルオロメチルイソプロピルスルホン、ジフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル-*n*-プロピルスルホン、トリフルオロエチルイソプロピルスルホン、ペンタフルオロエチル-*n*-プロピルスルホン、ペンタフルオロエチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル-*n*-ブチルスルホン、トリフルオロエチル-*t*-ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル-*n*-ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル-*t*-ブチルスルホン等が挙げられる。

【0284】

中でも、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、*n*-プロピルメチルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、*n*-ブチルメチルスルホン、*t*-ブチルメチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、トリフルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル-*n*-ブチルスルホン、トリフルオロエチル-*t*-ブチルスルホン、トリフルオロメチル-*n*-ブチルスルホン、トリフルオロメチル-*t*-ブチルスルホン等がイオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

【0285】

スルホン系化合物は、非水溶媒100体積%中、好ましくは0.3体積%以上であり、また、40体積%以下である。この範囲であれば、サイクル特性や保存特性等の耐久性の向上効果が得られやすく、また、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避することができ、非水系電解液二次電池の充放電を高電流密度で行う場合に、充放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。スルホン系化合物の配合量は、より好ましくは0.5体積%以上、さらに好ましくは1体積%以上であり、また、より好ましくは35体積%以下、さらに好ましくは30体積%以下である。

【0286】

1-3. 助剤

<炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート>

本発明の非水系電解液において、非水系電解液電池の負極表面に皮膜を形成し、電池の長寿命化を達成するために、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート（以下、「

不飽和環状カーボネート」と略記する場合がある)を用いることができる。

炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートとしては、炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートであれば、特に制限はなく、任意の炭素－炭素不飽和結合を有するカーボネートを用いることができる。なお、芳香環を有する置換基を有する環状カーボネートも、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートに包含されることとする。

【0287】

不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート類、芳香環又は炭素－炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類、フェニルカーボネート類、ビニルカーボネート類、アリルカーボネート類等が挙げられる。

ビニレンカーボネート類としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、4, 5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート等が挙げられる。

芳香環又は炭素－炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類の具体例としては、ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフェニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、4, 5-ジエチニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

【0288】

中でも、ビニレンカーボネート類、芳香環又は炭素－炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネートが好ましく、特に、ビニレンカーボネート、4, 5-ジフェニルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートが、安定な界面保護被膜を形成するので、より好適に用いられる。

【0289】

不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、50以上、250以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する不飽和環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が十分に発現されやすい。不飽和環状カーボネートの分子量は、より好ましくは80以上であり、また、より好ましくは150以下である。不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

【0290】

不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。また、不飽和環状カーボネートの配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。不飽和環状カーボネートは、非水系電解液100質量%中、好ましくは0.001質量%以上であり、より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上であり、特に好ましくは0.2質量%以上であり、また、好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは4質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下である。そして、不飽和環状カーボネートの濃度の範囲としては、0.001質量%以上5質量%以下が好ましく、0.001質量%以上4質量%以下がより好ましく、0.001質量%以上3質量%以下がさらに好ましい。

上記範囲内であれば、非水系電解液二次電池が十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

【0291】

＜フッ素化不飽和環状カーボネート＞

フッ素化環状カーボネートとして、不飽和結合とフッ素原子とを有する環状カーボネート(以下、「フッ素化不飽和環状カーボネート」と略記する場合がある)を用いることも好ましい。フッ素化不飽和環状カーボネートは、特に制限されない。中でもフッ素原子が1個又は2個のものが好ましい。

フッ素化不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート誘導体、芳香環又は

炭素－炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート誘導体等が挙げられる。

ビニレンカーボネート誘導体としては、４－フルオロビニレンカーボネート、４－フルオロ－５－メチルビニレンカーボネート、４－フルオロ－５－フェニルビニレンカーボネート、４，５－ジフルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。

【０２９２】

芳香環又は炭素－炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート誘導体としては、４－フルオロ－４－ビニルエチレンカーボネート、４－フルオロ－５－ビニルエチレンカーボネート、４，４－ジフルオロ－４－ビニルエチレンカーボネート、４，５－ジフルオロ－４－ビニルエチレンカーボネート、４－フルオロ－４，５－ジビニルエチレンカーボネート、４，５－ジフルオロ－４，５－ジビニルエチレンカーボネート、４－フルオロ－４－フェニルエチレンカーボネート、４－フルオロ－５－フェニルエチレンカーボネート、４，４－ジフルオロ－５－フェニルエチレンカーボネート、４，５－ジフルオロ－４－フェニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

【０２９３】

フッ素化不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、５０以上であり、また、２５０以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対するフッ素化環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。フッ素化不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。分子量は、より好ましくは８０以上であり、また、より好ましくは１５０以下である。

【０２９４】

フッ素化不飽和環状カーボネートは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。また、フッ素化不飽和環状カーボネートの配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。フッ素化不飽和環状カーボネートは、非水系電解液１００質量％中、好ましくは、０．０１質量％以上であり、また、５質量％以下である。この範囲であれば、非水系電解液二次電池が十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。フッ素化不飽和環状カーボネートの配合量は、より好ましくは０．１質量％以上、さらに好ましくは０．２質量％以上であり、また、より好ましくは４質量％以下、さらに好ましくは３質量％以下である。

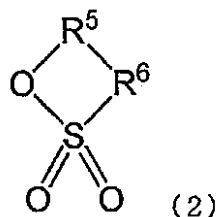
【０２９５】

<環状スルホン酸エステル化合物>

本発明の非水系電解液において、用いることができる環状スルホン酸エステル化合物としては、特にその種類は限定されないが、一般式（２）で表される化合物がより好ましい。

【０２９６】

【化１】



【０２９７】

（式中、 R^5 および R^6 は各々独立して、炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子およびハロゲン原子からなる群から選ばれる原子で構成された有機基を表し、 R^5 と R^6 は互いに $-O-SO_2-$ とともに不飽和結合を含んでいてもよい） R^5 および R^6 は、好ましくは炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子からなる原子で構成された有機基であることが好ましく、中でも炭素数１～３の炭化水素基、 $-O-SO_2-$

を有する有機基であることが好ましい。

【0298】

環状スルホン酸エステル化合物の分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、100以上であり、また、250以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する環状スルホン酸エステル化合物の溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。環状スルホン酸エステル化合物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

【0299】

一般式(2)で表される化合物の具体例としては、例えば、

- 1, 3-プロパンスルトン、
- 1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、
- 2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、
- 3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、
- 1-メチル-1, 3-プロパンスルトン、
- 2-メチル-1, 3-プロパンスルトン、
- 3-メチル-1, 3-プロパンスルトン、
- 1-プロペン-1, 3-スルトン、
- 2-プロペン-1, 3-スルトン、
- 1-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、
- 2-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、
- 3-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、
- 1-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、
- 2-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、
- 3-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、

10

【0300】

- 1-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、
- 2-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、
- 3-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、
- 1-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、
- 2-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、
- 3-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、
- 1, 4-ブタンスルトン、
- 1-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、
- 2-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、
- 3-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、
- 4-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、
- 1-メチル-1, 4-ブタンスルトン、
- 2-メチル-1, 4-ブタンスルトン、
- 3-メチル-1, 4-ブタンスルトン、
- 4-メチル-1, 4-ブタンスルトン、

20

30

40

【0301】

- 1-ブテン-1, 4-スルトン、
- 2-ブテン-1, 4-スルトン、
- 3-ブテン-1, 4-スルトン、
- 1-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、
- 2-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、
- 3-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、
- 4-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、
- 1-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、
- 2-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、

50

3－フルオロ－2－ブテン－1， 4－スルトン、
 4－フルオロ－2－ブテン－1， 4－スルトン、
 1－フルオロ－3－ブテン－1， 4－スルトン、
 2－フルオロ－3－ブテン－1， 4－スルトン、
 3－フルオロ－3－ブテン－1， 4－スルトン、
 4－フルオロ－3－ブテン－1， 4－スルトン、

【0302】

1－メチル－1－ブテン－1， 4－スルトン、
 2－メチル－1－ブテン－1， 4－スルトン、
 3－メチル－1－ブテン－1， 4－スルトン、
 4－メチル－1－ブテン－1， 4－スルトン、
 1－メチル－2－ブテン－1， 4－スルトン、
 2－メチル－2－ブテン－1， 4－スルトン、
 3－メチル－2－ブテン－1， 4－スルトン、
 4－メチル－2－ブテン－1， 4－スルトン、
 1－メチル－3－ブテン－1， 4－スルトン、
 2－メチル－3－ブテン－1， 4－スルトン、
 3－メチル－3－ブテン－1， 4－スルトン、
 4－メチル－3－ブテン－1， 4－スルトン、
 1， 5－ペンタンスルトン、

10

1－フルオロ－1， 5－ペンタンスルトン、
 2－フルオロ－1， 5－ペンタンスルトン、

20

【0303】

3－フルオロ－1， 5－ペンタンスルトン、
 4－フルオロ－1， 5－ペンタンスルトン、
 5－フルオロ－1， 5－ペンタンスルトン、
 1－メチル－1， 5－ペンタンスルトン、
 2－メチル－1， 5－ペンタンスルトン、
 3－メチル－1， 5－ペンタンスルトン、
 4－メチル－1， 5－ペンタンスルトン、
 5－メチル－1， 5－ペンタンスルトン、
 1－ペンテン－1， 5－スルトン、
 2－ペンテン－1， 5－スルトン、
 3－ペンテン－1， 5－スルトン、
 4－ペンテン－1， 5－スルトン、
 1－フルオロ－1－ペンテン－1， 5－スルトン、
 2－フルオロ－1－ペンテン－1， 5－スルトン、
 3－フルオロ－1－ペンテン－1， 5－スルトン、

30

【0304】

4－フルオロ－1－ペンテン－1， 5－スルトン、
 5－フルオロ－1－ペンテン－1， 5－スルトン、
 1－フルオロ－2－ペンテン－1， 5－スルトン、
 2－フルオロ－2－ペンテン－1， 5－スルトン、
 3－フルオロ－2－ペンテン－1， 5－スルトン、
 4－フルオロ－2－ペンテン－1， 5－スルトン、
 5－フルオロ－2－ペンテン－1， 5－スルトン、
 1－フルオロ－3－ペンテン－1， 5－スルトン、
 2－フルオロ－3－ペンテン－1， 5－スルトン、
 3－フルオロ－3－ペンテン－1， 5－スルトン、
 4－フルオロ－3－ペンテン－1， 5－スルトン、

40

50

5-フルオロ-3-ペンテン-1, 5-スルトン、
 1-フルオロ-4-ペンテン-1, 5-スルトン、
 2-フルオロ-4-ペンテン-1, 5-スルトン、

【0305】

3-フルオロ-4-ペンテン-1, 5-スルトン、
 4-フルオロ-4-ペンテン-1, 5-スルトン、
 5-フルオロ-4-ペンテン-1, 5-スルトン、
 1-メチル-1-ペンテン-1, 5-スルトン、
 2-メチル-1-ペンテン-1, 5-スルトン、
 3-メチル-1-ペンテン-1, 5-スルトン、
 4-メチル-1-ペンテン-1, 5-スルトン、
 5-メチル-1-ペンテン-1, 5-スルトン、
 1-メチル-2-ペンテン-1, 5-スルトン、
 2-メチル-2-ペンテン-1, 5-スルトン、
 3-メチル-2-ペンテン-1, 5-スルトン、
 4-メチル-2-ペンテン-1, 5-スルトン、
 5-メチル-2-ペンテン-1, 5-スルトン、
 1-メチル-3-ペンテン-1, 5-スルトン、

10

【0306】

2-メチル-3-ペンテン-1, 5-スルトン、
 3-メチル-3-ペンテン-1, 5-スルトン、
 4-メチル-3-ペンテン-1, 5-スルトン、
 5-メチル-3-ペンテン-1, 5-スルトン、
 1-メチル-4-ペンテン-1, 5-スルトン、
 2-メチル-4-ペンテン-1, 5-スルトン、
 3-メチル-4-ペンテン-1, 5-スルトン、
 4-メチル-4-ペンテン-1, 5-スルトン、
 5-メチル-4-ペンテン-1, 5-スルトンなどのスルトン化合物；
 メチレンスルフェート、
 エチレンスルフェート、
 プロピレンスルフェートなどのスルフェート化合物；
 メチレンメタンジスルホネート、
 エチレンメタンジスルホネートなどのジスルホネート化合物；

20

1, 2, 3-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、

30

【0307】

3-メチル-1, 2, 3-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、
 3H-1, 2, 3-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、
 5H-1, 2, 3-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、
 1, 2, 4-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、
 4-メチル-1, 2, 4-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、
 3H-1, 2, 4-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、
 5H-1, 2, 4-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、
 1, 2, 5-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、
 5-メチル-1, 2, 5-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、
 3H-1, 2, 5-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、
 5H-1, 2, 5-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、
 1, 2, 3-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、
 3-メチル-1, 2, 3-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、
 5, 6-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、
 1, 2, 4-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、

40

50

【0308】

4-メチル-1, 2, 4-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、
 5, 6-ジヒドロ-1, 2, 4-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、
 3, 6-ジヒドロ-1, 2, 4-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、
 3, 4-ジヒドロ-1, 2, 4-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、
 1, 2, 5-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、
 5-メチル-1, 2, 5-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、
 5, 6-ジヒドロ-1, 2, 5-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、
 3, 6-ジヒドロ-1, 2, 5-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、
 3, 4-ジヒドロ-1, 2, 5-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、
 1, 2, 6-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、
 6-メチル-1, 2, 6-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、
 5, 6-ジヒドロ-1, 2, 6-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、
 3, 4-ジヒドロ-1, 2, 6-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、
 5, 6-ジヒドロ-1, 2, 6-オキサチアジン-2, 2-ジオキシドなどの含窒素化合物；

10

【0309】

1, 2, 3-オキサチアホスラン-2, 2-ジオキシド、
 3-メチル-1, 2, 3-オキサチアホスラン-2, 2-ジオキシド、
 3-メチル-1, 2, 3-オキサチアホスラン-2, 2, 3-トリオキシド、
 3-メトキシ-1, 2, 3-オキサチアホスラン-2, 2, 3-トリオキシド、
 1, 2, 4-オキサチアホスラン-2, 2-ジオキシド、
 4-メチル-1, 2, 4-オキサチアホスラン-2, 2-ジオキシド、
 4-メチル-1, 2, 4-オキサチアホスラン-2, 2, 4-トリオキシド、
 4-メトキシ-1, 2, 4-オキサチアホスラン-2, 2, 4-トリオキシド、
 1, 2, 5-オキサチアホスラン-2, 2-ジオキシド、
 5-メチル-1, 2, 5-オキサチアホスラン-2, 2-ジオキシド、
 5-メチル-1, 2, 5-オキサチアホスラン-2, 2, 5-トリオキシド、
 5-メトキシ-1, 2, 5-オキサチアホスラン-2, 2, 5-トリオキシド、
 1, 2, 3-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、
 3-メチル-1, 2, 3-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、
 3-メチル-1, 2, 3-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、

20

30

【0310】

3-メトキシ-1, 2, 3-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、
 1, 2, 4-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、
 4-メチル-1, 2, 4-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、
 4-メチル-1, 2, 4-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、
 4-メチル-1, 5, 2, 4-ジオキサチアホスフィナン-2, 4-ジオキシド、
 4-メトキシ-1, 5, 2, 4-ジオキサチアホスフィナン-2, 4-ジオキシド、
 3-メトキシ-1, 2, 4-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、
 1, 2, 5-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、
 5-メチル-1, 2, 5-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、
 5-メチル-1, 2, 5-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、
 5-メトキシ-1, 2, 5-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、
 1, 2, 6-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、
 6-メチル-1, 2, 6-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、
 6-メチル-1, 2, 6-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、
 6-メトキシ-1, 2, 6-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシドどの含リン化合物；

40

【0311】

50

これらのうち、

1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、2-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、3-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネートが保存特性向上の点から好ましく、1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトンがより好ましい。

【0312】

環状スルホン酸エステル化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。本発明の非水系電解液全体に対する環状スルホン酸エステル化合物の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.001質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、また、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

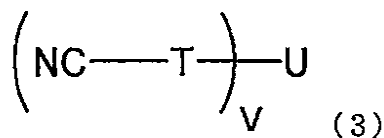
【0313】

＜シアノ基を有する化合物＞

本発明の非水系電解液において、用いることができるシアノ基を有する化合物としては、分子内にシアノ基を有している化合物であれば特にその種類は限定されないが、一般式(3)で表される化合物がより好ましい。

【0314】

【化2】



【0315】

(式中、Tは、炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子およびハロゲン原子からなる群から選ばれる原子で構成された有機基を表し、Uは置換基を有してもよい炭素数1から10のV価の有機基である。Vは1以上の整数であり、Vが2以上の場合は、Tは互いに同一であっても異なっていてもよい。)

シアノ基を有する化合物の分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、50以上であり、より好ましくは80以上、さらに好ましくは100以上であり、また、200以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対するシアノ基を有する化合物の溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。シアノ基を有する化合物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

【0316】

一般式(3)で表される化合物の具体例としては、例えば、

アセトニトリル、

プロピオニトリル、

ブチロニトリル、

イソブチロニトリル、

バレロニトリル、

イソバレロニトリル、

ラウロニトリル

2-メチルブチロニトリル、

トリメチルアセトニトリル、
 ヘキサンニトリル、
 シクロペンタンカルボニトリル、
 シクロヘキサンカルボニトリル、
 アクリロニトリル、
 メタクリロニトリル、
 クロトノニトリル、

【0317】

3-メチルクロトノニトリル、
 2-メチル-2-ブテンニトリル、
 2-ペンテンニトリル、
 2-メチル-2-ペンテンニトリル、
 3-メチル-2-ペンテンニトリル、
 2-ヘキセンニトリル、

フルオロアセトニトリル、

ジフルオロアセトニトリル、

トリフルオロアセトニトリル、

2-フルオロプロピオニトリル、

3-フルオロプロピオニトリル、

2, 2-ジフルオロプロピオニトリル、

2, 3-ジフルオロプロピオニトリル、

3, 3-ジフルオロプロピオニトリル、

2, 2, 3-トリフルオロプロピオニトリル、

【0318】

3, 3, 3-トリフルオロプロピオニトリル、

3, 3'-オキシジプロピオニトリル、

3, 3'-チオジプロピオニトリル、

1, 2, 3-プロパントリカルボニトリル、

1, 3, 5-ペンタントリカルボニトリル、

ペンタフルオロプロピオニトリル等のシアノ基を1つ有する化合物；

マロノニトリル、

スクシノニトリル、

グルタロニトリル、

アジポニトリル、

ピメロニトリル、

スベロニトリル、

アゼラニトリル、

セバコニトリル、

ウンデカンジニトリル、

【0319】

ドデカンジニトリル、

メチルマロノニトリル、

エチルマロノニトリル、

イソプロピルマロノニトリル、

tert-ブチルマロノニトリル、

メチルスクシノニトリル、

2, 2-ジメチルスクシノニトリル、

2, 3-ジメチルスクシノニトリル、

トリメチルスクシノニトリル、

テトラメチルスクシノニトリル

10

20

30

40

50

3, 3' - (エチレンジオキシ) ジプロピオニトリル、
 3, 3' - (エチレンジチオ) ジプロピオニトリル等のシアノ基を2つ有する化合物；
 1, 2, 3 - トリス (2 - シアノエトキシ) プロパン、
 トリス (2 - シアノエチル) アミン等々のシアノ基を3つ有する化合物；

【0320】

メチルシアネート、
 エチルシアネート、
 プロピルシアネート、
 ブチルシアネート、
 ペンチルシアネート、
 ヘキシルシアネート、
 ヘプチルシアネートなどのシアネート化合物；

10

メチルチオシアネート、
 エチルチオシアネート、
 プロピルチオシアネート、
 ブチルチオシアネート、
 ペンチルチオシアネート、
 ヘキシルチオシアネート、
 ヘプチルチオシアネート、
 メタンスルホニルシアニド、

20

【0321】

エタンスルホニルシアニド、
 プロパンスルホニルシアニド、
 ブタンスルホニルシアニド、
 ペンタンスルホニルシアニド、
 ヘキサンスルホニルシアニド、
 ヘプタンスルホニルシアニド、
 メチルスルフロシアニダート
 エチルスルフロシアニダート
 プロピルスルフロシアニダート
 ブチルスルフロシアニダート
 ペンチルスルフロシアニダート
 ヘキシルスルフロシアニダート
 ヘプチルスルフロシアニダートなどの含硫黄化合物；

30

【0322】

シアノジメチルホスフィン
 シアノジメチルホスフィンオキシド
 シアノメチルホスフィン酸メチル
 シアノメチル亜ホスフィン酸メチル
 ジメチルホスフィン酸シアニド
 ジメチル亜ホスフィン酸シアニド
 シアノホスホン酸ジメチル
 シアノ亜ホスホン酸ジメチル
 メチルホスホン酸シアノメチル
 メチル亜ホスホン酸シアノメチル
 リン酸シアノジメチル
 亜リン酸シアノジメチルなどの含リン化合物；
 等が挙げられる。

40

【0323】

これらのうち、

50

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、ラウロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリルが保存特性向上の点から好ましく、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル等のシアノ基を2つ有する化合物がより好ましい。

【0324】

シアノ基を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。本発明の非水系電解液全体に対するシアノ基を有する化合物の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.001質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、また、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

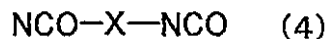
【0325】

<ジイソシアネート>

本発明の非水系電解液において、用いることができるジイソシアネートは、分子内にイソシアナト基を2つ有する化合物であれば特に制限はないが、下記一般式(4)で表されるものが好ましい。

【0326】

【化3】



【0327】

(式中、Xはフッ素で置換されていてもよい炭素数1~16の炭化水素基である)

上記一般式(4)において、Xはフッ素で置換されていてもよい炭素数1~16の炭化水素基である。Xの炭素数は好ましくは2以上、より好ましくは3以上、特に好ましくは4以上であり、また好ましくは14以下、より好ましくは12以下、特に好ましくは10以下、最も好ましくは8以下である。またXの種類については炭化水素基である限り特に限定されない。脂肪族鎖状アルキレン基、脂肪族環状アルキレン基及び芳香環含有炭化水素基のいずれであってもよいが、好ましくは脂肪族鎖状アルキレン基又は脂肪族環状アルキレン基である。

【0328】

本発明におけるジイソシアネートの具体例を挙げると、

エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、等の直鎖ポリメチレンジイソシアネート類；メチルテトラメチレンジイソシアネート、ジメチルテトラメチレンジイソシアネート、トリメチルテトラメチレンジイソシアネート、メチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチルオクタメチレンジイソシアネート、ジメチルオクタメチレンジイソシアネート、トリメチルオクタメチレンジイソシアネート、等の分岐アルキレンジイソシアネート類；1,4-ジイソシアナト-2-ブテン、1,5-ジイソシアナト-2-ペンテン、1,5-ジイソシアナト-3-ペンテン、1,6-ジイソシアナト-2-ヘキセン、1,6-ジイソシアナト-3-ヘキセン、1,8-ジイソシアナト-2-オクテン、1,8-ジイソシアナト-3-オクテン、1,8-ジイソシアナト-4-オクテン、等のジイソシアナトアルケン類；1,3-ジイソシアナト-2-フルオ

ロプロパン、1, 3-ジイソシアナト-2, 2-ジフルオロプロパン、1, 4-ジイソシアナト-2-フルオロブタン、1, 4-ジイソシアナト-2, 2-ジフルオロブタン、1, 4-ジイソシアナト-2, 3-ジフルオロブタン、1, 6-ジイソシアナト-2-フルオロヘキサン、1, 6-ジイソシアナト-3-フルオロヘキサン、1, 6-ジイソシアナト-2, 2-ジフルオロヘキサン、1, 6-ジイソシアナト-2, 3-ジフルオロヘキサン、1, 6-ジイソシアナト-2, 4-ジフルオロヘキサン、1, 6-ジイソシアナト-2, 5-ジフルオロヘキサン、1, 6-ジイソシアナト-3, 3-ジフルオロヘキサン、1, 6-ジイソシアナト-3, 4-ジフルオロヘキサン、1, 8-ジイソシアナト-2-フルオロオクタン、1, 8-ジイソシアナト-3-フルオロオクタン、1, 8-ジイソシアナト-4-フルオロオクタン、1, 8-ジイソシアナト-2, 2-ジフルオロオクタン、1, 8-ジイソシアナト-2, 3-ジフルオロオクタン、1, 8-ジイソシアナト-2, 4-ジフルオロオクタン、1, 8-ジイソシアナト-2, 5-ジフルオロオクタン、1, 8-ジイソシアナト-2, 6-ジフルオロオクタン、1, 8-ジイソシアナト-2, 7-ジフルオロオクタン、等のフッ素置換ジイソシアナトアルカン類；1, 2-ジイソシアナトシクロペンタン、1, 3-ジイソシアナトシクロペンタン、1, 2-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 2-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-2, 2'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-3, 3'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、等のシクロアルカン環含有ジイソシアネート類；1, 2-フェニレンジイソシアナート、1, 3-フェニレンジイソシアナート、1, 4-フェニレンジイソシアナート、トリレン-2, 3-ジイソシアナート、トリレン-2, 4-ジイソシアナート、トリレン-2, 5-ジイソシアナート、トリレン-2, 6-ジイソシアナート、トリレン-3, 4-ジイソシアナート、トリレン-3, 5-ジイソシアナート、1, 2-ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン、2, 4-ジイソシアナトビフェニル、2, 6-ジイソシアナトビフェニル、2, 2'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジイソシアナトビフェニル、4, 4'-ジイソシアナト-2-メチルビフェニル、4, 4'-ジイソシアナト-3-メチルビフェニル、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、4, 4'-ジイソシアナト-2-メチルジフェニルメタン、4, 4'-ジイソシアナト-3-メチルジフェニルメタン、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、1, 5-ジイソシアナトナフタレン、1, 8-ジイソシアナトナフタレン、2, 3-ジイソシアナトナフタレン、1, 5-ビス（イソシアナトメチル）ナフタレン、1, 8-ビス（イソシアナトメチル）ナフタレン、2, 3-ビス（イソシアナトメチル）ナフタレン等の芳香環含有ジイソシアネート類；
などが挙げられる。

【0329】

これらの中でも、

エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、等の直鎖ポリメチレンジイソシアネート類；メチルテトラメチレンジイソシアナート、ジメチルテトラメチレンジイソシアナート、トリメチルテトラメチレンジイソシアナート、メチルヘキサメチレンジイソシアナート、ジメチルヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、メチルオクタメチレンジイソシアナート、ジメチルオクタメチレンジイソシアナート、トリメチルオクタメチレンジイソシアナート、等の分岐アルキレンジイソシアネート類；1, 2-ジイソシアナトシクロペンタン、1, 3-

ジイソシアナトシクロペンタン、1, 2-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 2-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-2, 2'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-3, 3'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、等のシクロアルカン環含有ジイソシアネート類；

が好ましい。

【0330】

さらには、

テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、から選ばれる直鎖ポリメチレンジイソシアネート類；1, 2-ジイソシアナトシクロペンタン、1, 3-ジイソシアナトシクロペンタン、1, 2-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 2-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-2, 2'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-3, 3'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、から選ばれるシクロアルカン環含有ジイソシアネート類；

が特に好ましい。

【0331】

また上述した本発明におけるジイソシアネートは、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

本発明の非水系電解液において、用いることができるジイソシアネートの含有量は、該非水電解液の全体の質量に対して、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上、また、通常5質量%以下、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下である。含有量が多すぎると、負極抵抗が上昇して容量が低下する傾向がある。また、含有量が小さすぎると、本発明の効果を十分に発揮できない可能性がある。

【0332】

<過充電防止剤>

本発明の非水系電解液において、非水系電解液二次電池が過充電等の状態になった際に電池の破裂・発火を効果的に抑制するために、過充電防止剤を用いることができる。

過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、トープチルベンゼン、トームルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、オ-シクロヘキシルフルオロベンゼン、p-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の上記芳香族化合物の部分フッ素化物；2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソール、3, 5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。中でも、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、トープチルベンゼン、トームルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物が好ましい。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンとトープチルベンゼン又はトームルベンゼンとの組み合わせ、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、トープチルベンゼン、トームルベンゼン等の酸素を含有しない芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種と、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含

酸素芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種を併用するのが過充電防止特性と高温保存特性のバランスの点から好ましい。

【0333】

過充電防止剤の配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。過充電防止剤は、非水系電解液100質量%中、好ましくは、0.1質量%以上であり、また、5質量%以下である。この範囲であれば、過充電防止剤の効果を十分に発現させやすく、また、高温保存特性等の電池の特性が低下するといった事態も回避しやすい。過充電防止剤は、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上であり、また、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下である。

10

【0334】

＜その他の助剤＞

本発明の非水系電解液には、公知のその他の助剤を用いることができる。その他の助剤としては、エリスリタンカーボネート、スピロビスージメチレンカーボネート、メトキシエチルメチルカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及びフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ジビニル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等のスピロ化合物；エチレンサルファイト、フルオロスルホン酸メチル、フルオロスルホン酸エチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、スルホレン、ジフェニルスルホン、N, N-ジメチルメタンスルホンアミド、N, N-ジエチルメタンスルホンアミド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びN-メチルスクシンイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等の含フッ素芳香族化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの助剤を添加することにより、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる。

20

30

【0335】

その他の助剤の配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。その他の助剤は、非水系電解液100質量%中、好ましくは、0.01質量%以上であり、また、5質量%以下である。この範囲であれば、その他助剤の効果が十分に発現させやすく、高負荷放電特性等の電池の特性が低下するといった事態も回避しやすい。その他の助剤の配合量は、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.2質量%以上であり、また、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

【0336】

＜セパレータ＞

電解質として前述の有機電解液を用いる場合には、電極同士の短絡を防止するために、正極と負極との間にセパレータが介装される。セパレータの材質や形状は特に制限されないが、使用する有機電解液に対して安定で、保液性に優れ、且つ、電極同士の短絡を確実に防止できるものが好ましい。好ましい例としては、各種の高分子材料からなる微多孔性のフィルム、シート、不織布等が挙げられる。高分子材料の具体例としては、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子が用いられる。特に、セパレータの重要な因子である化学的及び電気化学的な安定性の観点からは、ポリオレフィン系高分子が好ましく、電池におけるセパレータの使用目的の一つである自己閉塞温度の点からは、ポリエチレンが特に望ましい。

40

50

【0337】

ポリエチレンからなるセパレータを用いる場合、高温形状維持性の点から、超高分子ポリエチレンを用いることが好ましく、その分子量の下限は好ましくは50万、更に好ましくは100万、最も好ましくは150万である。他方、分子量の上限は、好ましくは500万、更に好ましくは400万、最も好ましくは300万である。分子量が大きすぎると流動性が低くなりすぎてしまい、加熱された時にセパレータの孔が閉塞しない場合があるからである。

【0338】

〈形状〉

本発明のリチウム二次電池の形状は特に制限されず、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。一般的に採用されている形状の例としては、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプなどが挙げられる。また、電池を組み立てる方法も特に制限されず、目的とする電池の形状に合わせて、通常用いられている各種方法の中から適宜選択することができる。

【0339】

〈満充電状態における正極の充電電位〉

本発明のリチウム二次電池は、以下の実施例においては、満充電状態における正極の充電電位が4.4V未満で使用しているが、4.4V (vs. Li/Li⁺) 以上となるように設計されている電池で使用することも可能である。即ち、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体は、高い充電電位で充電するように設計されたリチウム二次電池として使用した場合においても、本願発明の効果を有効に発揮するはずである。

以上、本発明のリチウム二次電池の一般的な実施形態について説明したが、本発明のリチウム二次電池は上記実施形態に制限されるものではなく、その要旨を超えない限りにおいて、各種の変形を加えて実施することが可能である。

【実施例】

【0340】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。

〔物性の測定方法〕

後述の各実施例及び比較例において製造されたリチウム遷移金属系化合物粉体の物性等は、各々次のようにして測定した。

【0341】

〈二次粒子のメジアン径〉

公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用い、屈折率を1.60に設定し、粒子径基準を体積基準として測定した。また、分散媒としては0.1質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散（出力30W、周波数22.5kHz）後に測定を行った。

【0342】

〈嵩密度〉

試料粉体4～10gを10mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20mmで200回タップした時の粉体充填密度として求めた。

〈比表面積〉

BET法により求めた。

【0343】

〈集電箔の凹部分の比率の測定〉

合剤と集電箔を電極面に垂直に同時に切断した断面をアルゴンイオンビーム試料断面作成装置（JEOL：クロスセクションポリシャ）で作成する。

この断面を、倍率2000倍の視野で、合剤と集電箔との界面を電子顕微鏡写真により拡大し観察した。

拡大した断面において、集電箔表面のうち凹部を形成しない部分が形成する線分を直線に近似する。

得られた近似直線の長さをLとする。

長さLは100 μm に設定した。近似直線から凹部の深さが0.8 μm 以上の部分の長さの合計を ΔL とした。

凹部の最大深さが2 μm に満たない場合は倍率10000倍に拡大して界面を観察した。

【0344】

10

近似直線の長さLを1 μm に設定し、倍率2000倍の時と同様に ΔL を求めた。

同様の操作を異なる5点の視野で行い、単位長さあたりの凹部の割合である $\Delta L/L$ を求めた。

同様に操作を異なる5点の視野で長さLにわたって近似直線から凹部の深さを平均して平均深さdを求めた。

【0345】

[実施例1]

(活物質1の合成)

Li_2CO_3 、 NiCO_3 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 WO_3 を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{W}=1.12:0.45:0.45:0.10:0.015$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径0.5 μm に粉碎した。

20

【0346】

次に、このスラリー（固形分含有量50質量%）を、四流体ノズル型スプレードライヤー（藤崎電気（株）製：MDP-50型）を用いて噴霧乾燥した。また、乾燥入り口温度は200℃とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末のメジアン径は7 μm であった。この粉末を空気雰囲気下、650℃で2時間焼成（昇降温速度7.7℃/min.）した後、さらに1050℃で2.5時間焼成（昇降温速度7.7℃/min.）した後、解砕して、組成が $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x=0.1$ 、 $y=0.00$ 、 $z=0.12$ ）を得た。合成段階でのリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物は、平均一次粒径は1 μm で、メジアン径は2.0 μm 、粒径が5 μm 以上の粒子の積算分率は4.4%、嵩密度は1.1 g/cc、BET比表面積は2.6 m^2/g であった。

30

【0347】

(正極1の作成)

正極の活物質として（活物質1）を用いた。活物質は上記（活物質1）を自転公転式混合機（シンキー社製：AR300）内で攪拌し、せん断をかけることにより正極作成段階でのメジアン径1.7 μm の小粒径な正極活物質（リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物）を得た。

40

この活物質：導電材（電気化学工業製：HS100）：結着剤PVdF（株式会社クレハ：KFポリマーL#1120）を重量割合で87：8（固形分として）：5となるように秤量混合し、さらにN-メチルピロリドン（NMP）を固形分比率を50質量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。

【0348】

次にスラリーをロールコーターで集電箔のアルミ箔（厚さ15 μm ）上に両面塗布・乾燥を行った。目付は34.79 mg/cm^2 であった。

この塗布膜を、ロールプレスを用いて合剤密度を2.55 g/cm^3 にプレスした。プレスされた塗布膜を54 mm×615 mmにスリットし、正極とした。

50

作成された正極は一部を取って界面評価（集電箔の凹部分の比率と平均深さの測定）を行った。

【0349】

（片面正極1の作成）

正極の活物質として（活物質1）を用いた。活物質は上記（活物質1）を自転公転式混合機（シンキー社製：AR300）内で攪拌し、せん断をかけることにより正極作成段階でのメジアン径1.7 μm の小粒径な正極活物質（リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物）を得た。

この活物質：導電材（電気化学工業製：HS100）：結着剤PVdF（株式会社クレハ：KFポリマーL#1120）を重量割合で87：8（固形分として）：5となるように秤量混合し、さらにN-メチルピロリドン（NMP）を固形分比率が45質量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。

次にスラリーをドクターブレードで集電箔のアルミ箔（厚さ15 μm ）上に片面塗布・乾燥を行った。合剤目付は16 mg/cm^2 であった。

この塗布膜を、ロールプレスを用いて合剤密度を2.6 g/cm^3 にプレスし、片面正極とした。

【0350】

〈負極1の作成〉

負極活物質として平均粒子径8～10 μm の黒鉛粉末（ $d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$ ）、結着剤としてカルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエン共重合体をそれぞれ用い、これらを重量比で98：1：1の割合で秤量し、これを水中で混合し、負極合剤スラリーとした。このスラリーを10 μm の厚さの銅箔の両面に塗布した。この時、電極上の負極活物質の目付は12.3 mg/cm^2 になるように調節した。

乾燥して溶媒を蒸発させた後、密度が1.41 g/cm^3 となるようにプレス処理をし、56 mm×66 mmにスリットしたものを負極とした。

【0351】

（電解液1の調整）

電解液としてはEC（エチレンカーボネート）：DMC（ジメチルカーボネート）：EMC（エチルメチルカーボネート）＝3：3：4（体積比）の溶媒にLiPF₆を1 mol/Lで溶解した電解液を用いた。

（試験用円筒セル1の作成）

正極1と負極1とをセパレータを介して捲回し渦巻状の極板群を構成した。セパレータにはポリエチレンとポリプロピレンの複合フィルムであるセルガード社製#2325を使用した。

【0352】

正極は集電用のアルミタブを取り付け、負極は集電用のニッケルタブを取り付けた。

この極板群の上面、下面に絶縁板を取り付けた後、電池ケース内に挿入し、缶底とニッケルタブを溶接した。

電池ケースの開口部にネッキングを作成した後、封口板とアルミタブを溶接した。電解液1を注液し、開口部を封口板で封口した。こうして円筒型18650型リチウムイオン二次電池を完成させた。

【0353】

（極板積層体1の作成）

最初に片面正極1を2 cm×6 cmに切断したものを6枚用意した。それぞれ端部に2 cm×2 cmの塗工面を残して塗工層を削り取り、試験用の正極とした。

次に負極1を2 cm×6 cmに切断したものを3枚用意した。それぞれ端部に2 cm×2 cmの塗工面を残して塗工層を削り取り、試験用の負極とした。

9 mm厚のシリコン板の上に2 cm×2 cmの正極と負極の塗工面が向き合って重なるように積層した。

シリコン板の上に、正極と正極を重ねるところは塗工面同士が向き合わないよう、

10

20

30

40

50

正極、セパレータ、負極、セパレータ、正極、正極、セパレータ、負極、セパレータ、正極、正極、セパレータ、負極、セパレータ、正極、セパレータの順で積層し、極板積層体 1 を完成させた。

セパレータにはポリエチレンとポリプロピレンの複合フィルムであるセルガード社製 # 2 3 2 5 を使用した。

作成された極板積層体を使用して極板積層体の短絡試験を実施した。

【0 3 5 4】

〔比較例 1〕

（活物質 2 の合成）

NiO、 Mn_3O_4 、 $CoOOH$ を出発原料として用い、モル比にしてNi:Mn:Co = 0.33:0.33:0.33となるように秤量し、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機（シンマルエンタープライゼス社製：ダイノミルKDL A型）を用いて、スラリー中の固形分の平均粒子径が0.2 μm になるまで粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量17質量%）を、二流体ノズル型スプレードライヤー（大川原化工機（株）製：LT-8型）を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量Gは25 L/min、スラリー導入量Sは39 g/minとした（気液比G/S = 0.64）。また、乾燥入り口温度は120℃とした。

【0 3 5 5】

噴霧乾燥により得られた造粒粒子粉末にモル比にしてLiが1.05となるように、LiOH粉末を添加し、良く混合した。この混合粉末約13 gをアルミナ製るつぼに仕込み、9 L/minの空気流通下、950℃で、10時間焼成（昇降温速度5℃/min）することで、組成が $Li_{1.05}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体を得た。相の同定は粉末X線回折パターンにより行った。

この粉体約10 gを10 mlのガラス製メスシリンダーに入れ、200回タップした時の粉体充填密度（タップ密度）を測定した結果、表4に示す通りであった。また、この粉末のBET比表面積、二次粒子のメジアン径（超音波分散5分）表4に示す通りであった。

【0 3 5 6】

（正極 2 の作成）

正極の活物質として（活物質 2）を用いた。

この活物質：HS100：KFポリマーL#1120を重量割合で85：10（固形分として）：5となるように秤量混合し、さらにNMPを固形分比率を50質量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。

次にスラリーをロールコーターで集電箔のアルミ箔（厚さ15 μm ）上に両面塗布・乾燥を行った。目付は28.2 mg/cm²であった。

この塗布膜を、ロールプレスを用いて合剤密度を2.54 g/cm³にプレスした。プレスされた塗布膜を54 mm×720 mmにスリットし、正極とした。

作成された正極は一部を取って界面評価（集電箔の凹部分の比率と平均深さの測定）を行った。

【0 3 5 7】

（片面正極 2 の作成）

正極の活物質として（活物質 2）を用いた。

この活物質：HS100：KFポリマーL#1120を重量割合で85：10（固形分として）：5となるように秤量混合し、さらにNMPを固形分比率が45質量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。

次にスラリーをドクターブレードで集電箔のアルミ箔（厚さ15 μm ）上に片面塗布・乾燥を行った。合剤目付は16 mg/cm²であった。

この塗布膜を、ロールプレスを用いて合剤密度を2.6 g/cm³にプレスし、片面正

極とした。

【0358】

(試験用円筒セル2の作成)

試験用円筒セル1と同様に正極2と負極1とをセパレータを介して捲回し渦巻状の極板群を構成した。

試験用円筒セル1と同様に電池缶に挿入後、電解液1を注液し円筒型18650型リチウムイオン二次電池を完成させた。

作成された円筒電池は試験用円筒セル1と同様に評価を実施した。

(極板積層体2の作成)

極板積層体1と同様に片面正極2と負極1を加工し、セパレータを介して積層することで極板積層体2を完成させた。

作成された極板積層体2は極板積層体1と同様に評価を実施した。

【0359】

[比較例2]

(活物質3)

Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 H_3BO_3 、 WO_3 を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{B}:\text{W}=1.15:0.45:0.45:0.10:0.0025:0.015$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.5\mu\text{m}$ に粉碎した。

【0360】

次に、このスラリー(固形分含有量35質量%)を、二流体ノズル型スプレードライヤー(大川原化工機(株)製:LT-8型)を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量 G は $45\text{L}/\text{min}$ 、スラリー導入量 S は $7\times 10^{-3}\text{L}/\text{min}$ とした(気液比 $G/S=6429$)。また、乾燥入り口温度は 150°C とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた造粒粒子粉末、約 15g をアルミナ製るつばに仕込み、空気雰囲気下、 650°C で5時間焼成(昇降温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$)した後、解砕して、体積抵抗率が $2.5\times 10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 、含有炭素濃度 C は 0.064 質量%、組成が $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物($x=0.10$ 、 $y=0.000$ 、 $z=0.15$)を得た。また、(Ni 、 Mn 、 Co)トータルのモル比を1とした時、 B 及び W の含有モル比率はそれぞれ 0.39 モル%、 0.96 モル%であった。この平均一次粒径は $0.3\mu\text{m}$ で、二次粒子のメジアン径(超音波分散5分)は $5.0\mu\text{m}$ 、 90% 積算径(D_{90})は $9.9\mu\text{m}$ 、嵩密度は $1.7\text{g}/\text{cc}$ 、 BET 比表面積は $1.2\text{m}^2/\text{g}$ であった。さらに、粒子全体の B (ホウ素)の原子比($B/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$)に対して、一次粒子表面の B の原子比は 6.9 倍、粒子全体の W (タングステン)の原子比($W/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$)に対して、一次粒子表面の W の原子比は 6.0 倍となっていた。

【0361】

(正極3の作成)

正極の活物質として(活物質3)を用いた。

この活物質: $\text{HS100}:\text{KFポリマーL}\#1120$ を重量割合で $85:10$ (固形分として): 5 となるように秤量混合し、さらに NMP を固形分比率を 50 質量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。

次にスラリーをロールコーターで集電箔のアルミ箔(厚さ $15\mu\text{m}$)上に両面塗布・乾燥を行った。目付は $28.2\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

この塗布膜を、ロールプレスを用いて合剤密度を $2.54\text{g}/\text{cm}^3$ にプレスした。プレスされた塗布膜を $54\text{mm}\times 615\text{mm}$ にスリットし、正極とした。

作成された正極は一部を取って界面評価(集電箔の凹部分の比率と平均深さの測定)を行った。

【0362】

（試験用円筒セル3の作成）

試験用円筒セル1と同様に正極3と負極1とをセパレータを介して捲回し渦巻状の極板群を構成した。

試験用円筒セル1と同様に電池缶に挿入後、電解液1を注液し円筒型18650型リチウムイオン二次電池を完成させた。

作成された円筒電池は試験用円筒セル1と同様に評価を実施した。

【0363】

（片面正極3の作成）

正極の活物質として（活物質3）を用いた。

この活物質：HS100：KFポリマーL#1120を重量割合で85：10（固形分として）：5となるように秤量混合し、

さらにNMPを固形分比率が45質量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。

次にスラリーをドクターブレードで集電箔のアルミ箔（厚さ15 μ m）上に片面塗布・乾燥を行った。

目付は1.6mg/cm²であった。

この塗布膜を、ロールプレスを用いて合剤密度を2.6g/cm³にプレスし、片面正極とした。

【0364】

（試験用円筒セル3の作成）

試験用円筒セル1と同様に正極3と負極1とをセパレータを介して捲回し渦巻状の極板群を構成した。

試験用円筒セル1と同様に電池缶に挿入後、電解液1を注液し円筒型18650型リチウムイオン二次電池を完成させた。

作成された円筒電池は試験用円筒セル1と同様に評価を実施した。

【0365】

（極板積層体3の作成）

極板積層体1と同様に片面正極3と負極1を加工し、セパレータを介して積層することで極板積層体3を完成させた。

作成された極板積層体3は極板積層体1と同様に評価を実施した。

【0366】

〔実施例2〕

（片面正極4の作成）

第1層用の正極の活物質として（活物質1）を用いた。

活物質は上記（活物質1）を自転公転式混合機（シンキー社製：AR300）内で攪拌し、せん断をかけることにより正極作成段階でのメジアン径1.7 μ mの小粒径な正極活物質（リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物）を得た。

この活物質：導電材（電気化学工業製：HS100）：結着剤PVdF（株式会社クレハ：KFポリマーL#1120）を重量割合で87：8（固形分として）：5となるように秤量混合し、さらにN-メチルピロリドン（NMP）を固形分比率が45質量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリー1とした。

第2層用の正極の活物質として（活物質3）を用いた。

この活物質：HS100：KFポリマーL#1120を重量割合で85：10（固形分として）：5となるように秤量混合し、さらにNMPを固形分比率が45質量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリー2とした。

次にスラリー1をドクターブレードで集電箔のアルミ箔（厚さ15 μ m）上に片面塗布・乾燥を行った。

重ねてスラリー2をドクターブレードで片面塗布・乾燥を行った。

この塗布膜を、ロールプレスを用いて、試験正極とした。

10

20

30

40

50

第1層の厚さは $35\text{ }\mu\text{m}$ 、第2層の厚さは $34\text{ }\mu\text{m}$ であった。
 合計の合剤目付は 17 mg/cm^2 で、合剤密度を 2.4 g/cm^3 であった。

作成された正極は一部を取って界面評価（集電箔の凹部分の比率と平均深さの測定）を行った。

【0367】

（極板積層体4の作成）

極板積層体1と同様に片面正極4と負極1を加工し、セパレータを介して積層することで極板積層体4を完成させた。

作成された極板積層体4は極板積層体1と同様に評価を実施した。

＜試験用円筒セルの初期容量測定＞

試験用円筒セルに使用した正極活物質の重量から、円筒電池の仮容量 C_k [Ah]を 1.220 [Ah]とした。

これを仮容量 C_k [Ah]とし、仮充放電電流 I_{tk} [A]を C_k [Ah] / 1 [h]とした。

注液後の試験用円筒セルは 25°C の恒温槽内で初期容量測定をおこなった。測定開始のときに、表面温度は $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ とした。

【0368】

試験用円筒セルは最大電流 $0.25 \times I_{tk}$ として、6時間の間、 4100 mV で定電圧充電した。

10分の休止後、 $0.33 \times I_{tk}$ で 3000 mV まで定電流放電し、10分休止する。

続けて3回、最大電流 I_{tk} で2時間の間、 4100 mV で定電圧充電し、10分間の休止後に、電流 I_{tk} で 3000 mV まで定電流放電の後、10分間の休止をした。

最後に、最大電流 I_{tk} で2.5時間の間、 4100 mV で定電圧充電し、10分間の休止後に、電流 $0.2 \times I_{tk}$ で 3000 mV まで定電流放電を行いた後、120分間の休止をした。

このときの放電容量を試験用円筒セルの容量 C [Ah]とした。

【0369】

＜試験用円筒セルの充電レベル50%の電圧測定＞

試験用円筒セルは 25°C の恒温槽内で試験用円筒セルの充電レベル50%の電圧測定をおこなった。

測定開始のときに、表面温度は $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ とした。

試験用円筒セルを $0.33 \times I_{tk}$ で 3000 [mV]まで定電流放電し、10分間の休止後、続けて試験用円筒セルを $0.33 \times I_{tk}$ で18分間充電と10分間の休止を5回繰り返した後の電圧を充電レベル50%の電圧、SOC50 [mV]とした。

【0370】

＜試験用円筒セルの 25°C 出力測定＞

試験用円筒セルは 25°C の恒温槽に設置し、試験用円筒セルの表面温度が $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ となるよう4時間放置した。

試験用円筒セルを 500 [mA]で 3000 [mV]まで定電流放電し、10分間の休止後、 500 mA でSOC50 [mV]まで充電し、1時間休止した。

次に電流 I_p [mA]を、 200 [mA]、 500 [mA]、 1000 [mA]、 2000 [mA]として、出力測定を行った。

上記の各電流 I_p [mA]について10秒間の間、定電流放電を行い、定電流放電後の電圧VD10 [mV]を測定する。

【0371】

5分間の休止後、電流 I_p [mA]で10秒間の間、定電流放電を行い、定電流充電後の電圧VC10 [mV]を測定し、5分間の休止を行った。

VD10を電流に対して平面上にプロットし、最小二乗法によって直線近似を行って、 3 V における、放電電流 I_{pD25} [A]を求め、 25°C 放電出力WD25 [W]を

10

20

30

40

50

$[V] \times I_{pD25} [A]$ とした。

VC10に対しても同様に電流に対して平面上にプロットし、最小二乗法によって直線近似を行って、4.1 Vにおける、放電電流 $I_{pC25} [A]$ を求め、25℃充電出力 $W_{C25} [W]$ を $4.1 [V] \times I_{pC25} [A]$ とした。

【0372】

＜試験用円筒セルの−30℃出力測定＞

試験用円筒セルは恒温槽内で試験用円筒セル1の出力測定をおこなった。25℃に設定した恒温槽に試験用円筒セルを設置し、測定開始のとき試験用円筒セルの表面温度は25℃±2℃とした。試験用円筒セルを500 mAで3000 mVまで定電流放電し、10分間の休止後、500 [mA] でSOC50 [mV] まで充電し、1時間休止した。

続けて、恒温槽を−30℃に温度を下げ、試験用セルの表面温度が−30℃±2℃となるよう4時間放置した。

【0373】

次に、電流 $I_p [mA]$ を、200 [mA]、300 [mA]、400 [mA]、600 [mA]、800 [mA]、1000 [mA]、1200 [mA]、1400 [mA]、1600 [mA] として、出力測定を行った。上記の各電流 $I_p [mA]$ について2秒間の間、定電流放電を行い、定電流放電後の電圧 $V_2 [mV]$ を測定する。

5分間の休止後、電流 $I_p [mA]$ で2秒間の間、定電流充電を行い、5分間休止した。

V_2 を電流に対して平面上にプロットし、3 Vより大きい V_2 の中で最も小さい V_2 を $V_{2L} [mV]$ と、3 Vより小さい V_2 の中で最も大きい V_2 を $V_{2S} [mV]$ である点を通る直線が3 Vを通る交点から、3 Vにおける放電電流 $I_{pD30} [A]$ を求めた。

上記の値から−30℃放電出力 $W_{D30} [W]$ を $3 [V] \times I_{pD30} [A]$ とした。

【0374】

＜試験用円筒セルの内部短絡試験＞

試験用円筒セルの容量 $C [Ah]$ とし、充放電電流 $I_t [A]$ を $C [Ah] / 1 [h]$ とした。

定電流 $0.2 \times I_t [A]$ で3000 [mV] まで放電を行い、試験用円筒セルを放電状態にした。

10分間の休止の後、定電流 $0.2 \times I_t [A]$ で4100 [mV] まで充電を行い、続けて、4100 [mV] で定電圧充電を150分間行った。

短絡に用いる釘には径φ2.5 mm、先端角30度の物を用いた。

試験用円筒セルの正負極にリード線を接続し電圧ロガーに接続し、時間と電圧を記録した。

釘刺し位置の両側面に熱電対を取り付け、試験用円筒セル温度を温度ロガーに記録した。

【0375】

試験用円筒セルの周囲温度が30℃になるよう加熱室素を10 [L/分] で30分流した後に試験を開始した。

釘は50 [mm/s] の速度で貫通させ、電池を内部短絡した。

熱電対で測定する電池の表面温度が下降を始めるまで、電圧と温度を記録した。

【0376】

＜極板積層体の短絡試験＞

極板積層体の正極と負極に4.2 Vの定電圧電源（最大100 A、菊水電子工業株式会社PWR1600L）を接続した。

正極と負極の電極間に電圧をかけた後、釘を320 [mm/s] の速度で極板積層体を貫通させ、正負極を短絡した。短絡に用いる釘には径φ2.5 mm、先端角30度の物を用いた。

10

20

30

40

50

短絡から5分後に極板積層体を観察しセパレータの細孔がシャットダウンするイベントの発生の有無で正極の性能を評価した。

粉体物性と各種電池性能に係る評価結果を表1～表5にまとめて示す。

【0377】

【表1】

表1 活物質の粉体物性

	メジアン系	嵩密度	比表面積
	μm	g/cm^3	m^2/g
実施例1	2.0	1.1	2.6
比較例1	6.5	1.8	0.9
比較例2	5.0	1.7	1.1

【0378】

【表2】

表2 集電箔の凹み比率

	$\Delta L/L$
実施例1	0%
実施例2	0%
比較例1	6%
比較例2	81%

【0379】

【表3】

表3 集電箔の凹みの平均深さ

	平均深さ
実施例1	0.02 μm
実施例2	0.12 μm
比較例1	0.54 μm
比較例2	1.75 μm

【0380】

【表4】

表4 活物質重量当り電池特性

	容量 [Ah]	25℃出力 [W]	-30℃出力 [W]
実施例1	1.32	119	6.9
比較例1	1.30	63	3.8
比較例2	1.28	118	5.6

【0381】

【表5】

表5 内部短絡試験結果

	最高温度 ℃	到達時間 秒	平均昇温速度 ℃/min	イベン ト
実施例1	125	111	54	なし
比較例1	113	34	155	発煙
比較例2	350	41	476	発煙

10

20

30

40

50

【0382】

【表6】

表6 極板積層体の短絡試験結果

	イベント
実施例1	なし
実施例2	なし
比較例1	シャットダウン
比較例2	シャットダウン

10

【0383】

表2および表4より凹み部分の比率の小さい実施例1は同容量の円筒電池において25℃における出力が、比較例2、3よりも、同等もしくは高く、-30℃における出力は実施例の方が比較例に対して高い。

また内部短絡に対する安全性は表5より実施例の温度上昇速度は比較例よりも低く内部短絡に対して向上することが判る。

表6の極板積層体の短絡試験結果より実施例1および実施例2は、短絡電流が抑制されたことによって、短絡点周囲の発熱による温度上昇がセパレータのシャットダウン温度以下に抑制された。実施例2は、実施例1と同様の集電体表面の構造を持つことで、実施例1と異なる正極活物質を積層したにもかかわらず、内部短絡の安全性は高いことがわかる。

20

すなわち本発明におけるリチウム二次電池用正極は、従来の正極よりも出力が高くなり、内部短絡に対する安全性も同時に向上することが判る。

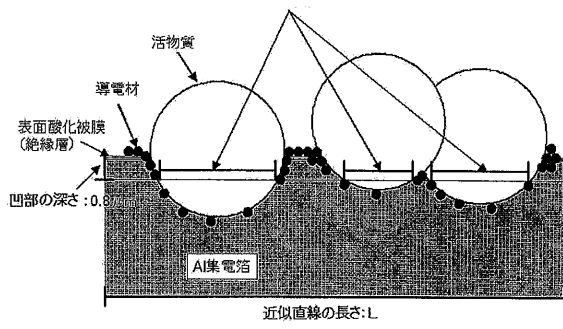
【産業上の利用可能性】

【0384】

本発明のリチウム遷移金属系複合酸化物粉体を用いたリチウム二次電池の用途は特に限定されず、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、ペースメーカー、電動工具、自動車用動力源、軌道車両動力源、人工衛星用動力源等を挙げることができる。

30

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/52 1 O 2	
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 O 2	
H O 1 M 4/131 (2010.01)	H O 1 M 4/02 1 O 2	

(72)発明者 志塚 賢治

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Fターム(参考) 5H017 AA03 CC01 DD01 HH01 HH03
5H029 AJ02 AJ03 AJ12 AK03 AK18 AL06 AL07 AL11 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ12 CJ02 CJ08 DJ07 DJ08 DJ17 HJ01
HJ04 HJ05 HJ08
5H050 AA02 AA08 AA15 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CA29 CB07
CB08 CB09 CB11 DA04 DA10 EA08 FA02 GA02 GA10 HA01
HA04 HA05 HA08