

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7692154号
(P7692154)

(45)発行日 令和7年6月13日(2025.6.13)

(24)登録日 令和7年6月5日(2025.6.5)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36
		C	
請求項の数 7 (全17頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号 特願2022-511984(P2022-511984)		(73)特許権者	314012076
(86)(22)出願日	令和3年3月23日(2021.3.23)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/011953		大阪府門真市元町2番6号
(87)国際公開番号	WO2021/200396	(74)代理人	110002745
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)		弁理士法人河崎特許事務所
審査請求日	令和6年1月17日(2024.1.17)	(72)発明者	鈴木 拓哲
(31)優先権主張番号	特願2020-65067(P2020-65067)		大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
(32)優先日	令和2年3月31日(2020.3.31)	(72)発明者	坂田 基浩
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
		審査官	式部 玲
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
正極と、負極と、非水電解質とを備え、
前記正極は、リチウムと遷移金属とを含有する複合酸化物と、前記複合酸化物の表面の少なくとも一部を覆う添加剤と、を備え、
前記添加剤は、環状の無機リン酸化合物を含み、
前記非水電解質は、リチウムイオンと、アニオンとを含み、
前記アニオンは、オキサレート錯体のアニオンを含む、非水電解質二次電池。

【請求項2】
前記オキサレート錯体のアニオンは、ジフルオロオキサレートボレートアニオンを含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】
前記リン酸化合物は、環状ポリリン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】
前記環状ポリリン酸は、ヘキサメタリン酸を含む、請求項3に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】
前記正極中のリンの含有量が、前記複合酸化物および前記添加剤の合計に対して、0.1質量%以上、0.75質量%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電

解質二次電池。

【請求項 6】

前記複合酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、かつ、

一般式： $LiNi_xCo_yM_{1-x-y}O_2$ で表わされる組成を有し、前記一般式中、 $0.3 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ および $0 < 1 - x - y < 0.35$ を満たし、MはAlおよびMnからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記負極は、少なくとも負極集電体を備え、

充電時に前記負極にリチウム金属が析出し、放電時に前記リチウム金属が前記非水電解質中に溶解する、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、高エネルギー密度および高出力を有し、スマートフォン等のモバイル機器の電源、電気自動車等の車両の動力源、太陽光等の自然エネルギーの貯蔵装置等として有望視されている。非水電解質二次電池の正極活物質には、リチウムと遷移金属とを含む複合酸化物が用いられる。

20

【0003】

特許文献1では、非水電解質二次電池の正極活物質である、リチウムとマンガンとを含む複合酸化物の表面に、リン化合物を含む被覆層を形成することが提案されている。上記のリン化合物には、 Li_3PO_4 、 $Li_4P_2O_7$ および $LiPO_3$ からなる群より選択される少なくとも1種（以下、 Li_3PO_4 等と称する。）が用いられる。上記の被覆層には、リン化合物とともに、Mg、AlおよびCuからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物またはフッ化物も含ませている。

【0004】

また、特許文献2では、非水電解質二次電池の正極活物質である、リチウムとマンガンとニッケルとを含むスピネル構造の複合酸化物の粒子表面に、有機リン酸化合物を付着させることが提案されている。上記の有機リン酸化合物は、 $PO(OR)_3$ （Rは、アルキル基、アリール基等の有機基である。）で表されるリン酸トリエステルである。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2011-187193号公報

【文献】国際公開第2016/084966号パンフレット

【発明の概要】

【0006】

特許文献1に記載の Li_3PO_4 等は、液相法による被覆時に凝集し、島状に分布することがある。これは、被覆過程（加熱乾燥工程）における、原料よりも最終生成物の方が密度が大きい場合の原料と最終生成物の密度差（焼き締め）や、原料の反応に伴うガス発生等の影響による。例えば、原料に $(NH_4)_2HPO_4$ と Li_2CO_3 を用いて、 $(NH_4)_2HPO_4$ よりも密度が大きい Li_3PO_4 を生成する場合、 $(NH_4)_2HPO_4$ と Li_3PO_4 の密度差が大きく、反応時に NH_3 や CO_2 のガスが生じ得るため、 Li_3PO_4 が凝集し易い。また、特許文献2に記載の有機リン酸化合物は、非水電解質中に流出し易い。

40

【0007】

Li_3PO_4 等が島状に分布したり、有機リン酸化合物が非水電解質中へ流出したりす

50

ることにより、複合酸化物の被覆が不十分となり、非水電解質の複合酸化物との接触による分解に伴いサイクル特性が低下することがある。

【 0 0 0 8 】

また、負極性能の改善等の目的で、非水電解質に $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 等のオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩を含ませることがある。しかし、充電電圧が 4.1V 以上に上昇すると、高電位の正極側でオキサレート錯体が複合酸化物と接触して副反応が生じ易くなる。当該副反応に伴い複合酸化物が劣化し、サイクル特性が低下する。

【 0 0 0 9 】

上記に鑑み、本開示の一側面は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、前記正極は、リチウムと遷移金属とを含有する複合酸化物と、前記複合酸化物の表面の少なくとも一部を覆う添加剤と、を備え、前記添加剤は、環状の無機リン酸化合物を含み、前記非水電解質は、リチウムイオンと、アニオンとを含み、前記アニオンは、オキサレート錯体のアニオンを含む、非水電解質二次電池に関する。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本開示によれば、非水電解質二次電池のサイクル特性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】図 1 は、本開示の一実施形態に係る非水電解質二次電池の一部を切り欠いた概略斜視図である。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

〔非水電解質二次電池〕

本開示の一実施形態に係る非水電解質二次電池用正極は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極は、リチウムと遷移金属とを含有する複合酸化物（正極活物質）と、複合酸化物の表面の少なくとも一部を覆う添加剤と、を備え、添加剤は、環状の無機リン酸化合物（以下、化合物 A とも称する。）を含み、非水電解質は、リチウムイオンと、アニオンとを含み、アニオンは、オキサレート錯体のアニオンを含む。

【 0 0 1 3 】

非水電解質にオキサレート錯体のアニオンを含ませることで、負極が負極活物質を含む場合、負極活物質の表面にオキサレート錯体由来の良質な被膜（SEI：Solid Electrolyte Interphase）が形成される。また、充電時に負極の表面にリチウム金属を析出させる場合、リチウム金属がデンドライト状に析出することが抑制される。オキサレート錯体のアニオンとリチウムとの相互作用により、リチウム金属が細かい粒子状で均一に析出し易くなる。そのため、リチウム金属の局所的な析出を抑制し易くなる。

30

【 0 0 1 4 】

その反面、充電電圧が 4.1V 以上に上昇すると、高電位の正極側でオキサレート錯体と複合酸化物との接触により副反応が生じ、それに伴い複合酸化物が劣化し、サイクル特性が低下することがある。

【 0 0 1 5 】

40

これに対して、本開示では、複合酸化物の表面を化合物 A を含む添加剤で被覆することで、オキサレート錯体と複合酸化物との接触が抑制され、当該接触に起因する複合酸化物の劣化およびそれによるサイクル特性の低下が抑制される。添加剤が化合物 A を含む場合、複合酸化物の表面が添加剤で十分にかつ安定して覆われる。化合物 A は、優れた耐酸性を有し、高電位の正極中で安定して存在する。高電位の正極での複合酸化物の劣化が抑制されることで、電池を高出力化し易い。

【 0 0 1 6 】

化合物 A は、液相法による被覆の過程で凝集しにくい。化合物 A の場合、液相法による被覆において、最終生成物との密度差が小さく、反応時にガスが発生しにくい原料を用いることができる。さらに、化合物 A は、複数の P 原子を含む環構造を有し得、アニオン化

50

により複数の P 原子にそれぞれ結合する複数の酸素原子が O^- となり得る。この場合、化合物 A のアニオンは、周囲の他の無機リン酸化合物の P と相互に作用し易く、結合し易い。よって、添加剤が化合物 A を含む場合、複合酸化物の表面を添加剤で広く層状に覆うことができる。

【0017】

化合物 A は、アニオン化して複合酸化物の遷移金属と結合し易く、非水電解質中に流出しにくい。よって、添加剤が化合物 A を含む場合、複合酸化物の表面を添加剤で安定して覆うことができる。化合物 A はリチウムイオン伝導性に優れており、化合物 A を含む被覆層を介して複合酸化物と非水電解質との間のリチウムイオンの移動がスムーズに行われる。

【0018】

環状の無機リン酸化合物（例えば環状ポリリン酸）は、鎖状の無機リン酸化合物（例えば鎖状ポリリン酸）と比べて、分子構造の観点から密になりにくく、密度が小さく、凝集しにくい。環状の無機リン酸化合物および鎖状の無機リン酸化合物よりも密度が小さい原料を用いる場合、鎖状の無機リン酸化合物よりも環状の無機リン酸化合物の方が、原料との密度差が小さく、凝集しにくい。

【0019】

添加剤は、少なくとも化合物 A を含み、化合物 A 以外の無機リン酸化合物を含んでもよい。化合物 A 以外の無機リン酸化合物は、 Li_3PO_4 、 $Li_4P_2O_7$ および $LiPO_3$ 等を含んでもよく、テトラポリリン酸等の鎖状のポリリン酸を含んでもよい。化合物 A 由来のリン (P) の含有量は、複合酸化物および添加剤の合計に対して、例えば 0.01 質量% 以上であり、0.01 質量% 以上、0.5 質量% 以下であってもよく、0.1 質量% 以上、0.5 質量% 以下であってもよい。

【0020】

添加剤は、非水電解質中に流出し易い有機リン酸化合物を実質的に含まない。例えば、原料溶液に H_3PO_4 および $LiOH$ を含む水溶液を用いる場合、添加剤は有機リン酸化合物を含まない。有機リン酸化合物を含む場合でも、複合酸化物 100 質量部あたりに付着している有機リン酸化合物に由来するリン量は、例えば、0.001 質量部以下である。よって、有機リン酸化合物の非水電解質中への流出により複合酸化物の添加剤による被覆が不十分となることが回避される。電池内での添加剤に含まれる有機リン酸化合物の非水電解質中への流出量は、非水電解質の調製時（電池内への非水電解質の注入前）において非水電解質が有機リン酸化合物を含まない場合、非水電解質中の有機リン酸化合物の含有量を求めることで推定できる。非水電解質中の有機リン酸化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) 等により求められる。

【0021】

化合物 A は、環状ポリリン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。環状ポリリン酸の塩は、例えば、リチウム塩等のアルカリ金属塩を含む。環状ポリリン酸のアニオンは、P に結合する O^- を複数有し、複合酸化物中の遷移金属等と結合し易い。環状ポリリン酸は、例えば、一般式： $(HPO_3)_n$ で表される組成を有し得る。n は、例えば、3 以上、6 以下である。中でも、環状ポリリン酸は、n = 6 の場合のヘキサメタリン酸 ($H_6P_6O_{18}$) を含むことが好ましい。

【0022】

化合物 A はアニオン化して、複合酸化物中の遷移金属、非水電解質中の Li^+ や H^+ 、周囲の無機リン酸化合物中の P（以下、複合酸化物中の遷移金属等と称する。）と、相互作用し易く、結合し得る。化合物 A のアニオンが周囲の無機リン酸化合物の P と結合することで、複合酸化物の表面が添加剤で層状に広く覆われ易い。化合物 A のアニオンが複合酸化物中の遷移金属と結合することで、複合酸化物の表面が添加剤で安定して覆われる。化合物 A のアニオンが非水電解質中の Li^+ と結合し易いことで、複合酸化物と非水電解質の間のリチウムイオンの移動がスムーズに行われる。

【0023】

ヘキサメタリン酸のアニオンは、下記の式 (I) で表される構造を有する。式 (I) 中

10

20

30

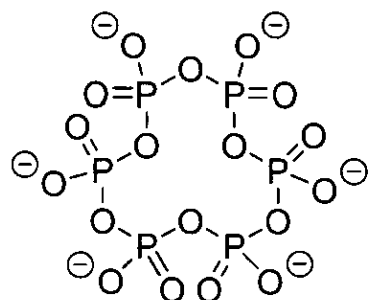
40

50

の P に結合する O⁻ は、複合酸化物中の遷移金属等と結合し得る。P と結合する O⁻ を多く有し、複合酸化物中の遷移金属等との結合を多数形成し易い。

【 0 0 2 4 】

【 化 1 】



(I)

10

【 0 0 2 5 】

複合酸化物の表面を被覆している添加剤の成分（化合物 A ）は、例えば、以下の方法により求めることができる。

【 0 0 2 6 】

電池を分解して、正極を取り出す。正極を非水溶媒で洗浄し、正極に付着した非水電解質を除去し、乾燥により非水溶媒を除去する。正極から正極合剤層を採取し、適度に粉碎し、水に分散させる。正極合剤の分散液をろ過し、ろ液を試料溶液として得る。また、正極材料（表面が添加剤で被覆された複合酸化物粒子）を水に分散させた後、正極材料の分散液をろ過し、ろ液を試料溶液として得てもよい。上記で得られた試料溶液に含まれる成分について、X 線回折（XRD）法による分析を行う。複合酸化物の表面を被覆している添加剤が化合物 A を含む場合、試料溶液（水）中に化合物 A が溶解しており、XRD パターンにおいて化合物 A に基づくピークが観測される。上記の試料溶液について、核磁気共鳴（NMR）分光法による分析を行ってもよい。

20

【 0 0 2 7 】

また、正極材料の XRD 法により得られる XRD パターンや透過型電子顕微鏡（TEM）により得られる電子線回折パターンに基づいて、複合酸化物の表面の被覆材料の分析を行ってもよい。

30

【 0 0 2 8 】

正極中のリン（P）の含有量（添加剤由来の P 量）は、複合酸化物および添加剤の合計に対して、0.1 質量%以上、0.75 質量%以下であってもよく、0.2 質量%以上、0.55 質量%以下であってもよい。P の含有量が、複合酸化物および添加剤の合計に対して 0.1 質量%以上である場合、複合酸化物が添加剤で十分に被覆され、サイクル特性が向上し易い。P の含有量が、複合酸化物および添加剤の合計に対して 0.75 質量%以下である場合、正極中に複合酸化物が十分に確保され、電池を高容量化し易い。

【 0 0 2 9 】

正極中の P の含有量（複合酸化物および添加剤の合計に対する質量比）は、以下の方法により求めることができる。

40

【 0 0 3 0 】

電池を分解して、正極を取り出す。正極を非水溶媒で洗浄し、正極に付着した非水電解質を除去し、乾燥により非水溶媒を除去する。正極から正極合剤を採取し、正極合剤の質量 W1 を測定する。正極合剤を所定の酸で溶液化し、ろ過により炭素材料（アセチレンブラック）や樹脂材料（ポリフッ化ビニリデン）の残渣をろ別し、試料溶液を得る。乾燥後の残渣の質量 W2 を測定する。（W1 - W2）を、複合酸化物および添加剤を合計した質量として求める。得られた試料溶液を用いて、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法により、試料溶液中の P の質量 W3 を求める。得られた（W1 - W2）および W3 を用

50

いて $W3 / (W1 - W2) \times 100$ を算出し、上記の P の含有量とする。

【0031】

また、正極材料（表面が添加剤で被覆された複合酸化物粒子）の質量 WA を測定後、所定の酸で正極材料を溶液化し、試料溶液を得、ICP 発光分光分析法により試料溶液中の P の質量 WB を求め、 $WB / WA \times 100$ を上記の P の含有量として求めてもよい。

【0032】

正極は、複合酸化物粒子と、複合酸化物粒子の表面を覆うとともに化合物 A を含む添加剤と、を備える正極材料を含んでもよい。この場合、正極は、正極集電体と、正極集電体に担持された正極合剤層とを備え、正極合剤層が、上記の正極材料を含んでもよい。

【0033】

正極材料における P の分布の状態は、正極合剤層または正極材料の断面について、電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）またはエネルギー分散型 X 線（EDX）分析装置を用いて元素分析（元素マッピング）を行うことにより確認することができる。

【0034】

正極材料の作製方法は、例えば、複合酸化物粒子の表面に原料溶液を付着させる第 1 工程と、表面に原料溶液が付着した複合酸化物粒子を加熱乾燥する第 2 工程と、を含む。

【0035】

複合酸化物は、共沈法等を利用して合成され、例えば、リチウム化合物と、共沈法等により得られたリチウム以外の金属 Me （遷移金属）を含む化合物とを混合し、得られた混合物を所定の条件で焼成することで得られる。複合酸化物は、通常、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を形成している。複合酸化物粒子の平均粒径（ $D50$ ）は、例えば、 $3 \mu m$ 以上、 $25 \mu m$ 以下である。なお、複合酸化物粒子の平均粒径（ $D50$ ）とは、レーザー回折散乱法で測定される体積基準の粒度分布において、体積積算値が 50% となる粒径（体積平均粒径）を意味する。第 1 工程は、合成した複合酸化物の粒子を洗浄する工程を兼ねてもよい。この場合、生産性の向上の面で有利である。

【0036】

第 1 工程では、例えば、原料溶液に複合酸化物粒子を加え、攪拌して、原料溶液中に複合酸化物粒子を分散させる。原料溶液は、例えば、 H_3PO_4 および $LiOH$ を含む水溶液であり、 H_3PO_4 の水溶液に $LiOH$ の水溶液を適量加えることにより得られる。原料溶液が H_3PO_4 等の酸成分を含む場合、 $LiOH$ 等のアルカリ成分を加えることで酸成分の一部が中和され、酸成分による複合酸化物への影響を小さくすることができる。原料溶液を調製し易い観点から、 $LiOH$ 水溶液を加える量は、原料溶液の pH が 8 未満となる範囲で調整することが望ましい。複合酸化物粒子の投入量は、例えば、原料溶液 1 L あたり 500 g 以上、2000 g 以下である。

【0037】

原料溶液（ H_3PO_4 および $LiOH$ の水溶液）中の原料組成を $Li_zH_{(3-z)}PO_4$ で表すとき、 z は 1.0 以上、1.8 以下であってもよく、1.2 以上、1.8 以下であってもよい。この場合、原料溶液の pH を約 6 以上、8 未満の範囲に調整し易い。酸成分による複合酸化物の影響が回避され、複合酸化物が正極活物質としての役割を十分に果たすことができる。原料溶液を調製し易く、化合物 A が効率的に得られる。

【0038】

なお、複合酸化物に、その合成時に用いたアルカリ成分（ $LiOH$ 等）が残留している場合、原料溶液が複合酸化物の表面に付着すると、当該アルカリ成分の影響により z 値は若干増大する方向にシフトする。例えば、アルカリ成分が残留している複合酸化物に原料組成の z 値が 1 である原料溶液が付着すると、 z 値は 1 よりも大きくなる。 z 値は、 H_3PO_4 に対する $LiOH$ のモル比率により変化する。例えば、 $LiOH$ 水溶液を加えない場合、 $z = 0$ である。

【0039】

第 2 工程（加熱工程）は、加熱乾燥により複合酸化物粒子の表面に付着している分散媒を除去する工程と、複合酸化物粒子の表面に付着している原料を反応させて化合物 A を生

10

20

30

40

50

成する工程とを兼ねる。加熱温度は、例えば、180 以上、450 以下である。この場合、複合酸化物粒子の表面の乾燥と、当該表面での化合物 A の生成とが、効率的に行われる。第 2 工程での加熱時に、生成した化合物 A は、アニオンとして、複合酸化物粒子の金属 Me (遷移金属等) と結合し得る。

【0040】

第 2 工程では、例えば、加熱により複合酸化物粒子の表面に付着している原料溶液 (H_3PO_4 および LiOH を含む水溶液) 中の水が減少し、 Li_3PO_4 および LiH_2PO_4 が生成し、析出する。さらに、 Li_3PO_4 および LiH_2PO_4 が反応してヘキサメタリン酸を生成する。反応時に生成する水も加熱により蒸発する。このとき、テトラメタリン酸等のヘキサメタリン酸以外の環状ポリリン酸や、テトラポリリン酸等の鎖状ポリリン酸も少量生成し得る。また、 Li_3PO_4 等の未反応の成分も少量残留し得る。ヘキサメタリン酸は、 Li_3PO_4 および LiH_2PO_4 よりも密度が小さいため、凝集しにくい。

10

【0041】

正極活物質は、リチウムと、リチウム以外の金属 Me と、を含有する複合酸化物を含む。金属 Me は、少なくとも遷移金属を含む。遷移金属は、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、クロム (Cr)、チタン (Ti)、ニオブ (Nb)、ジルコニウム (Zr)、バナジウム (V)、タンタル (Ta) およびモリブデン (Mo) からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を含んでもよい。

【0042】

金属 Me は、遷移金属以外の金属を含んでもよい。遷移金属以外の金属は、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、亜鉛 (Zn) およびシリコン (Si) からなる群より選択される少なくとも 1 種を含んでもよい。また、複合酸化物は、金属以外に、ホウ素 (B) 等を更にも含んでもよい。

20

【0043】

高容量化の観点から、遷移金属は、少なくとも Ni を含むことが好ましい。金属 Me は、Ni と、Co、Mn、Al、Ti および Fe からなる群より選択される少なくとも 1 種と、を含んでもよい。高容量化および高出力化の観点から、中でも、金属 Me は、Ni と、Co、Mn および Al からなる群より選択される少なくとも 1 種と、を含むことが好ましく、Ni と、Co と、Mn および / または Al と、を含むことがより好ましい。金属 Me が Co を含む場合、充放電時において、Li と Ni とを含む複合酸化物の相転移が抑制され、結晶構造の安定性が向上し、サイクル特性が向上し易い。金属 Me が Mn および / または Al を含む場合、熱安定性が向上する。

30

【0044】

高容量化し易い観点から、複合酸化物において、金属 Me に対する Ni の原子比: Ni / Me は、好ましくは 0.3 以上、1 未満であり、より好ましくは 0.5 以上、1 未満であり、更に好ましくは 0.75 以上、1 未満である。

【0045】

サイクル特性の向上および高出力化の観点から、正極活物質は、層状岩塩型の結晶構造を有する、Ni および / または Co を含有する複合酸化物を含んでもよく、スピネル型の結晶構造を有する、Mn を含有する複合酸化物を含んでもよい。中でも、高容量化の観点から、層状岩塩型の結晶構造を有し、Ni を含有し、金属 Me に対する Ni の原子比: Ni / Me が 0.3 以上の複合酸化物 (以下、ニッケル系複合酸化物とも称する。) が好ましい。

40

【0046】

複合酸化物の表面を覆う、化合物 A を含む添加剤は、リチウムイオン伝導性に優れており、複合酸化物によるリチウムイオンの吸蔵および放出がスムーズに行われる。また、化合物 A を含む添加剤の被覆において、原料溶液にアルカリ成分を含ませることにより、原料溶液中の酸成分による複合酸化物の劣化が抑制される。よって、ニッケル系複合酸化物の表面を化合物 A を含む添加剤で被覆する場合、ニッケル系複合酸化物を含む正極が有する高容量を十分に引き出すことができる。

50

【 0 0 4 7 】

ニッケル系複合酸化物は、結晶構造が比較的不安定であり、高電位の正極での非水電解質（オキサレートボレート錯体）との接触に起因してNiの溶出等により劣化し易く、サイクル特性が低下し易い。よって、ニッケル系複合酸化物の場合、化合物Aを含む添加剤での複合酸化物表面の被覆によるサイクル特性の改善効果が顕著に得られる。また、Ni系複合酸化物は、その合成に用いたアルカリ成分が残留することでアルカリ性を呈することがあり、複合酸化物表面の添加剤での被覆時に用いる原料溶液中の酸成分による複合酸化物の劣化が抑制され易い。

【 0 0 4 8 】

複合酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、かつ、一般式（1）： $LiNi_{\alpha}M_{1-\alpha}O_2$ （ $0.3 < \alpha < 1$ を満たし、Mは、Co、Mn、Al、TiおよびFeからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。）で表される組成を有してもよい。 α が上記範囲である場合、Niによる効果と、元素Mによる効果とが、バランス良く得られる。

10

【 0 0 4 9 】

サイクル特性の向上、高容量化および高出力化の観点から、複合酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、かつ、一般式（2）： $LiNi_xCo_yM_{1-x-y}O_2$ で表される組成を有してもよい。一般式（2）中、 $0.3 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ および $0 < 1-x-y < 0.35$ を満たし、MはAlおよびMnからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。この場合、Niによる効果と、Coによる効果と、元素Mによる効果とが、バランス良く得られる。一般式（2）で表される複合酸化物の表面を化合物Aを含む添加剤で被覆する場合において、当該複合酸化物が有する高容量を十分に引き出すことができる。中でも、一般式（2）中のMはAlが好ましい。x値は、 $0.5 < x < 1$ の範囲であってもよい。y値は、 $0 < y < 0.35$ の範囲であってもよい。

20

【 0 0 5 0 】

サイクル特性の向上および高出力化の観点から、複合酸化物は、スピネル型の結晶構造を有し、かつ、一般式（3）： $LiMn_{\beta}Ni_{2-\beta}O_4$ （ $0.1 < \beta < 2$ ）で表される組成を有してもよい。また、一般式（3）中、 β は0.5以上、2未満であってもよい。

【 0 0 5 1 】

以下、非水電解質二次電池の構成について詳細に説明する。

【 0 0 5 2 】

30

（正極）

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に担持された正極合剤層と、を備える。正極合剤層は、正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。正極合剤は、必須成分として上記の正極材料を含む。正極合剤は、任意成分として、結着剤、導電剤等を含んでもよい。分散媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等が用いられる。

【 0 0 5 3 】

結着剤としては、樹脂材料、例えば、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂等が例示できる。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等が挙げられる。結着剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【 0 0 5 4 】

導電剤としては、例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック類；炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類；フッ化カーボンが挙げられる。導電剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 5 5 】

正極集電体には、例えば、金属箔を用い得る。正極集電体を構成する金属としては、例えば、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、これらの金属元素を含む合金、ステンレ

50

ス鋼が挙げられる。正極集電体の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0056】

(負極)

負極は、少なくとも負極集電体を備え、充電時に負極にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が非水電解質中に溶解するタイプの負極であってもよい。例えば、負極が負極集電体または負極集電体の表面に担持された負極合剤層を備え、負極集電体または負極合剤層の表面にリチウム金属を析出させてもよい。

【0057】

負極集電体には、例えば、金属箔を用い得る。負極集電体を構成する金属としては、リチウム金属と反応しない金属が好ましく、例えば、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、これらの金属元素を含む合金が挙げられる。負極集電体の厚みは、特に制限されず、例えば $5 \mu\text{m}$ 以上、 $300 \mu\text{m}$ 以下である。

10

【0058】

負極は、負極集電体と、負極集電体の表面に担持された負極合剤層と、を備えてもよい。高容量化の観点から、負極合剤層の厚みは、充電時に負極においてリチウム金属が析出し得るように十分に薄く設定してもよい。この場合、正極の設計容量 C_p に対する負極合剤層中の負極活物質が担う設計容量 C_n は、 $C_n / C_p < 1$ を満たし、 $C_n / C_p < 0.8$ を満たしてもよい。この場合、充電時に負極合剤層の表面にリチウム金属が析出し、放電時に負極合剤層の表面に析出したリチウム金属が非水電解質中に溶解する。

20

【0059】

負極合剤層は、例えば、負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。負極合剤層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。分散媒としては、例えば、水、NMPが用いられる。

【0060】

負極合剤は、負極活物質を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤等を含み得る。結着剤および導電剤としては、正極で例示したものをを用いることができる。結着剤としては、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等のゴム材料を用いてもよい。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)およびその変性体(Na塩等)が挙げられる。

30

【0061】

負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出する炭素材料を含んでもよい。リチウムイオンを吸蔵および放出する炭素材料としては、黒鉛(天然黒鉛、人造黒鉛)、易黒鉛化炭素(ソフトカーボン)、難黒鉛化炭素(ハードカーボン)等が挙げられる。中でも充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。

【0062】

負極活物質は、合金系材料を含んでもよい。合金系材料とは、リチウムと合金形成可能な金属を少なくとも1種類含む材料であり、例えば、ケイ素、スズ、ケイ素合金、スズ合金、ケイ素化合物等が挙げられる。合金系材料として、リチウムイオン伝導相と、その相に分散したケイ素粒子とを有する複合材料を用いてもよい。リチウムイオン伝導相として、シリケート相、95質量%以上が二酸化ケイ素であるケイ素酸化物相、炭素相等を用いてもよい。

40

【0063】

負極活物質として合金系材料と炭素材料とを併用してもよい。この場合、合金系材料と炭素材料との合計に占める炭素材料の質量割合は、例えば、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。

【0064】

(非水電解質)

非水電解質は、リチウムイオンとアニオンとを含み、リチウムイオン伝導性を有する。

50

非水電解質は液状でもよい。液状の非水電解質は、例えば、リチウムイオンとアニオンと非水溶媒とを含む。液状の非水電解質は、リチウム塩を非水溶媒中に溶解させることにより調製される。リチウム塩が非水溶媒中に溶解することにより、リチウムイオンおよびアニオンが生成する。

【0065】

非水電解質はゲル状でもよい。ゲル状の非水電解質は、例えば、リチウムイオンとアニオンとマトリックスポリマーとを含み、更に非水溶媒を含んでもよい。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が挙げられる。

【0066】

アニオンは、少なくともオキサレート錯体のアニオンを含む。オキサレート錯体のアニオンは、ホウ素および/またはリンを含有してもよい。オキサレート錯体のアニオンとしては、 $B(C_2O_4)_2^-$ 、ジフルオロオキサレートボレートアニオン： $BF_2(C_2O_4)^-$ 、 $PF_4(C_2O_4)^-$ 、 $PF_2(C_2O_4)_2^-$ 等が挙げられる。オキサレート錯体のアニオンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いもよい。

【0067】

オキサレート錯体のアニオンと他のアニオンとを組み合わせてもよい。他のアニオンとしては、例えば、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、イミド類のアニオン等が挙げられる。イミド類のアニオンとしては、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(C_mF_{2m+1}SO_2)_x(C_nF_{2n+1}SO_2)_y^-$ (m および n は、それぞれ独立して0または1以上の整数であり、 x および y は、それぞれ独立して0、1または2であり、 $x+y=2$ を満たす。)等が挙げられる。他のアニオンは、 PF_6^- および/またはイミド類のアニオンであってもよい。他のアニオンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いもよい。

【0068】

非水電解質中のアニオンの濃度は、 0.5 mol/L 以上、 3.5 mol/L 以下であってもよい。また、非水電解質中のオキサレート錯体のアニオンの濃度は、 0.05 mol/L 以上、 1 mol/L 以下であってもよい。

【0069】

非水溶媒としては、例えば、エステル、エーテル、ニトリル、アミド、またはこれらのハロゲン置換体が挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ハロゲン置換体としては、フッ化物等が挙げられる。

【0070】

エステルとしては、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステル等が挙げられる。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)等が挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン(GVL)等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル(PM)等が挙げられる。

【0071】

エーテルとしては、環状エーテルおよび鎖状エーテルが挙げられる。環状エーテルとしては、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。鎖状エーテルとしては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、エチルビニルエーテル、1,2-ジエトキシエタン等が挙げられる。

【0072】

また、環状炭酸エステルは、フルオロエチレンカーボネート(FEC)等のフッ素化環状炭酸エステルを含んでもよく、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボ

10

20

30

40

50

ネート等の、炭素 - 炭素の不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含んでもよい。この場合、負極活物質の表面に良質な被膜が形成される。また、負極（負極集電体または負極合剤層）の表面に良質な被膜が形成され、リチウム金属のデンドライトの生成が抑制される。

【 0 0 7 3 】

（セパレータ）

通常、正極と負極との間には、セパレータを介在させることが望ましい。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布等を用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンが好ましい。

【 0 0 7 4 】

非水電解質二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と、非水電解質とが外装体に收容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群等、他の形態の電極群が適用されてもよい。非水電解質二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型等、いずれの形態であってもよい。

【 0 0 7 5 】

図 1 は、本開示の一実施形態に係る非水電解質二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

【 0 0 7 6 】

電池は、有底角形の電池ケース 4 と、電池ケース 4 内に收容された電極群 1 および非水電解質（図示せず）とを備えている。電極群 1 は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群 1 は、負極、正極、およびセパレータを、平板状の巻芯を中心にして捲回し、巻芯を抜き取るにより形成される。

【 0 0 7 7 】

負極の負極集電体には、負極リード 3 の一端部が溶接等により取り付けられている。負極リード 3 の他端部は、樹脂製の絶縁板（図示せず）を介して、封口板 5 に設けられた負極端子 6 に電氣的に接続されている。負極端子 6 は、樹脂製のガスケット 7 により、封口板 5 から絶縁されている。正極の正極集電体には、正極リード 2 の一端部が溶接等により取り付けられている。正極リード 2 の他端部は、絶縁板を介して、封口板 5 の裏面に接続されている。すなわち、正極リード 2 は、正極端子を兼ねる電池ケース 4 に電氣的に接続されている。絶縁板は、電極群 1 と封口板 5 とを隔離するとともに負極リード 3 と電池ケース 4 とを隔離している。封口板 5 の周縁は、電池ケース 4 の開口端部に嵌合しており、嵌合部はレーザー溶接されている。このようにして、電池ケース 4 の開口部は、封口板 5 で封口される。封口板 5 に設けられている非水電解質の注入孔は、封栓 8 により塞がれている。

【 0 0 7 8 】

以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 7 9 】

《実施例 1》

[正極材料の作製]

以下の手順で、液相法により、層状岩塩型の、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{NCA})$ の組成を有する複合酸化物粒子（平均粒径（ D_{50} ） $11.1\mu\text{m}$ ）の表面を、化合物 A を含む添加剤で被覆した。

【 0 0 8 0 】

まず、 H_3PO_4 水溶液（濃度 1mol/L ）に LiOH 水溶液（濃度 1mol/L ）を加え、原料溶液（ H_3PO_4 および LiOH を含む水溶液）を得た。原料溶液中の原料組成を $\text{Li}_z\text{H}_{(3-z)}\text{PO}_4$ で表すとき、 z が表 1 に示す値となるように、 H_3PO_4 水溶液に投入する LiOH 水溶液の量を調整した。 LiOH 水溶液の投入量は、原料溶液

10

20

30

40

50

のpHが8未満となる量とした。

【0081】

原料溶液に複合酸化物粒子を投入した。このときの複合酸化物粒子の投入量は、原料溶液1Lあたり1250gとした。複合酸化物粒子を含む原料溶液を15分間攪拌し、原料溶液中に複合酸化物粒子を分散させた。その後、ろ過により分散液中の複合酸化物粒子をろ別し、表面に原料溶液が付着した複合酸化物粒子を450℃で3時間加熱し、乾燥させた。このようにして、複合酸化物粒子の表面が添加剤で被覆された正極材料を得た。既述の方法により求められた、正極材料中のPの含有量は、0.21質量%であった。

【0082】

既述の方法により複合酸化物粒子の表面を被覆している添加剤の成分を調べたところ、化合物Aであるヘキサメタリン酸($\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)と、オルトリン酸リチウム(Li_3PO_4)と、ピロリン酸リチウム($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$)とを含むことが確かめられた。

10

【0083】

[正極の作製]

正極合剤にN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて攪拌し、正極スラリーを調製した。正極合剤には、上記で得られた正極材料と、アセチレンブラック(AB)と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)との混合物を用いた。正極合剤において、正極材料と、ABと、PVDFとの質量比は、100:2:2とした。

【0084】

正極集電体であるアルミニウム箔の表面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の片面に正極合剤層(厚み40 μm 、密度3.6g/cm³)が形成された正極を作製した。

20

【0085】

[非水電解質の調製]

非水溶媒に、リチウム塩を溶解し、非水電解質を調製した。非水溶媒には、フルオロエチレンカーボネート(FEC)と、ジメチルカーボネート(DMC)とを、2:8の体積比で含む混合溶媒を用いた。リチウム塩には、 LiPF_6 および $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiFOB)を用いた。非水電解質中の LiPF_6 の濃度は、1mol/Lとした。非水電解質中の LiFOB の濃度は、0.5mol/Lとした。

【0086】

[評価用セルの作製]

Al製リードを取り付けた上記の正極と、Ni製リードを取り付けた対極(Li極)と、上記の非水電解質とを用いて、正極の評価用セルを構成した。具体的には、対極には、電解銅箔の片面にリチウム金属箔を貼り付けたものを用いた。正極合剤層とリチウム金属箔とが対向するように、正極と対極とをポリエチレン製セパレータを介して積層し、電極群を得た。Alラミネートフィルムで形成される袋状の外装体に電極を収容し、非水電解質を注液し、正極合剤層に非水電解質を含ませた後、外装体の開口部を熱により封止した。Al製リードおよびNi製リードの一部は外装体から外部に露出させた。なお、評価用セルの作製は、露点-60℃以下のドライエア雰囲気で行った。評価用セルは3.2MPaで加圧固定した。

30

40

【0087】

《比較例1》

正極の作製において、複合酸化物粒子の表面を化合物Aを含む添加剤で被覆しなかった以外、実施例1と同様の方法により比較例1の評価用セルB1を作製した。

【0088】

《比較例2》

非水電解質の調製において、リチウム塩に LiPF_6 のみを用い、非水電解質中の LiPF_6 の濃度を1mol/Lとした以外、実施例1と同様の方法により比較例2の評価用セルB2を作製した。

【0089】

50

《比較例 3》

正極の作製において、複合酸化物粒子の表面を化合物 A を含む添加剤で被覆しなかった。非水電解質の調製において、リチウム塩に LiPF_6 のみを用い、非水電解質中の LiPF_6 の濃度を 1 mol/L とした。上記以外、実施例 1 と同様の方法により比較例 3 の評価用セル B 3 を作製した。

【0090】

上記で得られた評価用セル A 1 および B 1 ~ B 3 について、以下の評価を行った。

【0091】

[評価：充放電サイクル試験]

0.2 C の電流でセル電圧が 4.3 V になるまで定電流充電を行い、その後、4.3 V のセル電圧で電流が 0.05 C になるまで定電圧充電を行った。その後、0.2 C の電流でセル電圧が 2.5 V になるまで定電流放電を行った。充電と放電との間の休止時間は 10 分とした。充放電は 25 の環境下で行った。

【0092】

上記の充放電を 1 サイクルとして、40 サイクル行った。1 サイクル目の放電容量に対する 40 サイクル目の放電容量の割合を、容量維持率として求めた。

【0093】

評価結果を表 1 に示す。なお、表 1 中のセル A 1 の容量維持率の改善率は、セル B 1 に対するセル A 1 の容量維持率の上昇率であり、電池 A 1 および電池 B 1 の容量維持率を、それぞれ a 1 および b 1 とするとき、 $(a1 - b1) / b1 \times 100$ で求められる値である。また、セル B 2 の容量維持率の改善率は、セル B 3 に対するセル B 2 の容量維持率の上昇率であり、セル B 2 およびセル B 3 の容量維持率を、それぞれ b 2 および b 3 とするとき、 $(b2 - b3) / b3 \times 100$ で求められる値である。

【0094】

10

20

30

40

50

【表 1】

評価用セル	複合酸化物	添加剤による被覆			複合酸化物粒子表面の化合物Aを含む添加剤による被覆	非水電解質のLiFOBの含有	40 サイクル目容量維持率(%)	添加剤での被覆による容量維持率の改善率(%)
		原料組成 $\text{Li}_2\text{H}_{(3-z)}\text{PO}_4$	加熱温度 (°C)	P含有量 (質量%)				
A1	NCA	$z=1.6$	450	0.25	有	有	93.1	1.2
B1	NCA	—	—	—	無	有	92.0	—
B2	NCA	$z=1.6$	450	0.25	有	無	96.2	0.1
B3	NCA	—	—	—	無	無	96.1	—

【0095】

セル B 1 に対するセル A 1 の容量維持率の改善率は 1 . 2 % であり、セル B 3 に対するセル B 2 の容量維持率の改善率 0 . 1 % よりも大幅に増大した。非水電解質に L i F O B を含ませる場合において、複合酸化物の表面を化合物 A を含む添加剤で覆うことで、サイクル特性が大幅に改善した。

【0096】

L i F O B を含む非水電解質を用いたセル A 1 と、L i F O B を含まない非水電解質を用いたセル B 2 および B 3 について、それぞれ、40 サイクル目の放電容量を求めた後、さらに、上記と同じ充電を行った。充電後の対極 (L i 極) の表面におけるリチウム金属

の析出状態を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて調べた。その結果、セルA 1の対極では、セルB 2およびB 3の対極よりも、デンドライト状のリチウム金属の析出が抑制されていることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本開示に係る非水電解質二次電池は、例えば、スマートフォン等のモバイル機器の電源、電気自動車等の車両の動力源、太陽光等の自然エネルギーの貯蔵装置として好適に用いられる。

【符号の説明】

【0098】

- 1 電極群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 ガスケット
- 8 封栓

10

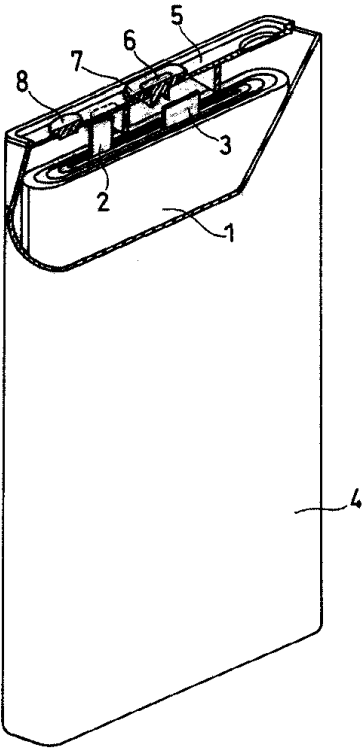
20

30

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	4/134(2010.01)	H 0 1 M	4/134	
H 0 1 M	4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/131	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
C 0 1 G	53/42 (2025.01)	C 0 1 G	53/42	
(56)参考文献		特開 2 0 1 6 - 0 2 4 8 5 3 (J P , A)		
		特開 2 0 0 8 - 0 3 4 3 3 4 (J P , A)		
		特開 2 0 0 5 - 2 5 9 5 9 2 (J P , A)		
		特開 2 0 0 8 - 0 1 6 2 3 5 (J P , A)		
		国際公開第 2 0 1 6 / 0 8 4 9 6 6 (W O , A 1)		
		米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 3 7 2 7 8 9 (U S , A 1)		
(58)調査した分野		(Int.Cl. , D B 名)		
		H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7		
		H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2		
		C 0 1 G 5 3 / 0 0 - 5 3 / 8 4		