(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月29日(29.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/218474 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01)　*H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)　*H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/017613

(22) 国際出願日：　2020年4月24日(24.04.2020)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-086073　2019年4月26日(26.04.2019)　JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

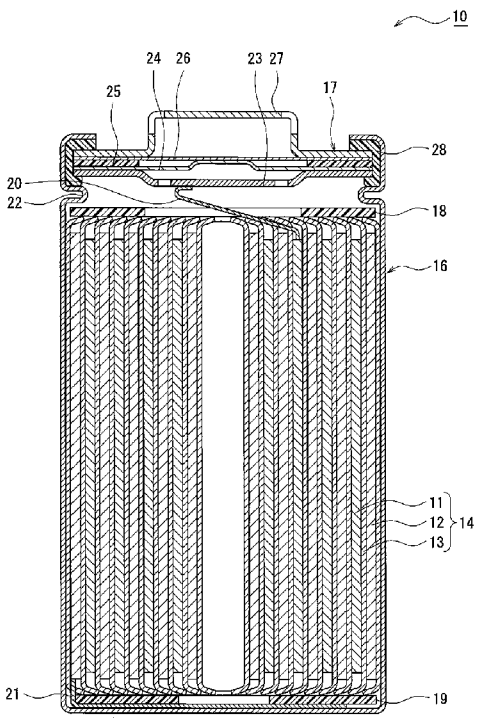
(72) 発明者: 黒田　孝亮 (**KURODA Kosuke**). 川田　浩史 (**KAWADA Hiroshi**). 福井　厚史 (**FUKUI Atsushi**).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 二次電池用の正極活物質、及び二次電池



(57) **Abstract:** A positive electrode active material for a secondary battery according to an embodiment contains: a first composite oxide component represented by general formula $Li_{\alpha}[Li_xMn_yCo_zMe_{(1-x-y-z)}]O_2$ (in the formula, Me is at least one selected from among Ni, Fe, Ti, Bi, Nb, W, Mo, and Ta, $0.5<\alpha<0.85$, $0.05<x<0.2$, $0.4<y<0.75$, and $0<z<0.25$), and having at least one crystal structure selected from among O2, T2, and O6 structures; and a second composite oxide component represented by general formula $Li_aMO_bA_c$ (in the formula, M is at least one selected from among Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Ti, Nb, Al, Ga, Bi, Zr, Ce, Y, W, Ta, Sn, Ca, Ba, and Na, A is at least one selected from among F, Cl, and S, $1.3<a<7$, $2\leq b<5$, and $0\leq c\leq 0.3$).

(57) 要約：実施形態の一例である二次電池用の正極活物質は、一般式$Li_{\alpha}[Li_xMn_yCo_zMe_{(1-x-y-z)}]O_2$（式中、MeはＮｉ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｎｂ、Ｗ、Ｍｏ、Ｔａから選択される少なくとも１種、$0.5<\alpha<0.85$、$0.05<x<0.2$、$0.4<y<0.75$、$0<z<0.25$）で表され、Ｏ２構造、Ｔ２構造、Ｏ６構造から選択される少なくとも１つの結晶構造を有する第１複合酸化物成分と、一般式$Li_aMO_bA_c$（式中、MはＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｂｉ、Ｚｒ、Ｃｅ、Ｙ、Ｗ、Ｔａ、Ｓｎ、Ｃａ、Ｂａ、Ｎａから選択される少なくとも１種、ＡはＦ、Ｃｌ、Ｓから選択される少なくとも１種、$1.3<a<7$、$2\leqq b<5$、$0\leqq c\leqq 0.3$）で表される第２複合酸化物成分とを含む。

WO 2020/218474 A1

［続葉有］

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池用の正極活物質、及び二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用の正極活物質、及び当該正極活物質を用いた二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、リチウムイオン電池等の二次電池用の正極活物質として、リチウム遷移金属複合酸化物が広く使用されている。例えば、特許文献１には、Ｏ２構造で規定される結晶構造を有し、遷移金属層にＬｉを含有するリチウム遷移金属複合酸化物が開示されている。かかる複合酸化物は、高電圧下で活性化させることで放電容量が増大することから、高容量材料として有望である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１５－９２４５５号公報

発明の概要

[0004] しかし、特許文献１に開示されるような従来のリチウム遷移金属複合酸化物は、高電圧で充電が繰り返されたときに結晶構造が崩れる場合があり、特にサイクル特性について改良の余地がある。

[0005] 本開示の一態様である二次電池用の正極活物質は、一般式$Li_{\alpha}[Li_{x}Mn_{y}Co_{z}Me_{(1-x-y-z)}]O_{2}$（式中、ＭｅはＮｉ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｎｂ、Ｗ、Ｍｏ、Ｔａから選択される少なくとも１種、$0.5<\alpha<0.85$、$0.05<x<0.2$、$0.4<y<0.75$、$0<z<0.25$）で表され、Ｏ２構造、Ｔ２構造、Ｏ６構造から選択される少なくとも１つの結晶構造を有する第１複合酸化物成分と、一般式$Li_{a}MO_{b}A_{c}$（式中、ＭはＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｂｉ、Ｚｒ、Ｃｅ、Ｙ、Ｗ、Ｔａ、Ｓｎ、Ｃａ、Ｂａ、Ｎａから選択される少なくとも１種、Ａ

はＦ、Ｃｌ、Ｓから選択される少なくとも１種、１．３＜ａ＜７、２≦ｂ＜５、０≦ｃ≦０．３）で表される第２複合酸化物成分とを含む。

[0006] 本開示の一態様である二次電池は、上記正極活物質を含む正極と、負極と、電解質とを備える。

[0007] 本開示の一態様である正極活物質によれば、高容量で、サイクル特性に優れた二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態の一例である二次電池の断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、上記第１複合酸化物成分と、上記第２複合酸化物成分とを含む正極活物質が、高容量で、構造安定性に優れることを見出した。本開示に係る正極活物質を用いることにより、電池の高容量化、サイクル特性の向上を図ることができる。また、充放電サイクル後における開放電圧（ＯＣＶ）の低下を抑制できる。

[0010] 以下、本開示に係る二次電池用の正極活物質、及び当該正極活物質を用いた二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体１４が有底円筒形状の外装缶１６に収容された円筒形電池を例示するが、外装体は円筒形の外装缶に限定されず、例えば角形の外装缶であってもよく、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体であってもよい。また、電極体は複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に積層された積層型の電極体であってもよい。

[0011] 図１は、実施形態の一例である二次電池１０の断面図である。図１に例示するように、二次電池１０は、巻回型の電極体１４と、電解質と、電極体１４及び電解質を収容する外装缶１６とを備える。電極体１４は、正極１１、負極１２、及びセパレータ１３を有し、正極１１と負極１２がセパレータ１３を介して渦巻き状に巻回された巻回構造を有する。外装缶１６は、軸方向一方側が開口した有底円筒形状の金属製容器であって、外装缶１６の開口は封口体１７によって塞がれている。以下では、説明の便宜上、電池の封口体

１７側を上、外装缶１６の底部側を下とする。

[0012] 電解質は、水系電解質であってもよいが、好ましくは非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む非水電解質である。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの２種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体、例えば、フルオロプロピオン酸メチル（ＦＭＰ）、フルオロエチルアセテート（ＦＥＡ）等を含有していてもよい。電解質塩には、例えばＬｉＰＦ$_6$等のリチウム塩やＬｉＦＳＩ等のリチウムイミド塩が使用される。なお、電解質は液体電解質に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。

[0013] 電極体１４を構成する正極１１、負極１２、及びセパレータ１３は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体１４の径方向に交互に積層される。負極１２は、リチウムの析出を防止するために、正極１１よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極１２は、正極１１よりも長手方向及び幅方向（短手方向）に長く形成される。２枚のセパレータ１３は、少なくとも正極１１よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば正極１１を挟むように配置される。電極体１４は、溶接等により正極１１に接続された正極リード２０と、溶接等により負極１２に接続された負極リード２１とを有する。

[0014] 電極体１４の上下には、絶縁板１８，１９がそれぞれ配置される。図１に示す例では、正極リード２０が絶縁板１８の貫通孔を通って封口体１７側に延び、負極リード２１が絶縁板１９の外側を通って外装缶１６の底部側に延びている。正極リード２０は封口体１７の内部端子板２３の下面に溶接等で接続され、内部端子板２３と電気的に接続された封口体１７の天板であるキャップ２７が正極端子となる。負極リード２１は外装缶１６の底部内面に溶接等で接続され、外装缶１６が負極端子となる。

[0015] 外装缶１６と封口体１７の間にはガスケット２８が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。外装缶１６には、側面部の一部が内側に張り出した、

封口体１７を支持する溝入部２２が形成されている。溝入部２２は、外装缶１６の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体１７を支持する。封口体１７は、溝入部２２と、封口体１７に対して加締められた外装缶１６の開口端部とにより、外装缶１６の上部に固定される。

[0016] 封口体１７は、電極体１４側から順に、内部端子板２３、下弁体２４、絶縁部材２５、上弁体２６、及びキャップ２７が積層された構造を有する。封口体１７を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材２５を除く各部材は互いに電気的に接続されている。下弁体２４と上弁体２６は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材２５が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体２４が上弁体２６をキャップ２７側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体２４と上弁体２６の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体２６が破断し、キャップ２７の開口部からガスが排出される。

[0017] 以下、電極体１４を構成する正極１１、負極１２、及びセパレータ１３について、特に正極１１を構成する正極活物質について詳説する。

[0018] ［正極］

正極１１は、正極芯体と、正極芯体の表面に設けられた正極合材層とを有する。正極芯体には、アルミニウムなどの正極１１の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質、結着材、及び導電材を含み、正極リード２０が接続される部分を除く正極芯体の両面に設けられることが好ましい。正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物であって、２種類の複合酸化物成分を含む。正極１１は、例えば正極芯体の表面に正極活物質、結着材、及び導電材等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合材層を正極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0019] 正極合材層に含まれる導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。正極合材層に含まれる結着材としては、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）等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィンなどが例示できる。これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）等が併用されてもよい。

[0020] 正極活物質は、一般式$Li_{\alpha}[Li_xMn_yCo_zMe_{(1-x-y-z)}]O_2$（式中、ＭｅはＮｉ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｎｂ、Ｗ、Ｍｏ、Ｔａから選択される少なくとも１種、０．５＜α＜０．８５、０．０５＜ｘ＜０．２、０．４＜ｙ＜０．７５、０＜ｚ＜０．２５）で表される第１複合酸化物成分と、一般式$Li_aMO_bA_c$（式中、ＭはＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｂｉ、Ｚｒ、Ｃｅ、Ｙ、Ｗ、Ｔａ、Ｓｎ、Ｃａ、Ｂａ、Ｎａから選択される少なくとも１種、ＡはＦ、Ｃｌ、Ｓから選択される少なくとも１種、１．３＜ａ＜７、２≦ｂ＜５、０≦ｃ≦０．３）で表される第２複合酸化物成分とを含む。正極活物質は、本開示の目的を損なわない範囲で、第３の複合酸化物成分を含んでいてもよい。

[0021] 第２複合酸化物成分の含有量は、正極活物質の総質量の１～２５質量％以下が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。なお、第１複合酸化物成分の含有量は、正極活物質の総質量の７５～９９質量％が好ましく、８０～９５質量％がより好ましい。第１複合酸化物と第２複合酸化物の存在比が当該範囲内であれば、正極活物質の構造が安定化し易く、電池の高容量化、及びサイクル特性の向上の観点から好ましい。

[0022] 正極活物質は、例えば、第１複合酸化物成分と第２複合酸化物成分の複合体である。正極活物質は粒子状の物質であって、複合体は１つの粒子内に第１複合酸化物組成を有する領域と第２複合酸化物組成を有する領域とを含む。この場合、正極活物質は、１種類の粒子のみで構成される。第１複合酸化物組成領域と第２複合酸化物組成領域は、１つの粒子内に均一に存在していてもよく、それぞれの領域が粒子の中心又は表面に偏在していてもよい。また、第１複合酸化物と第２複合酸化物が互いに固溶した組成領域が存在してもよい。その場合、活物質の断面を見た際に、それぞれの領域が１００ｎｍ

四方以上であることが好ましい。

[0023] 上記のような複合体を作製する方法としては、例えば、第１複合酸化物と第２複合酸化物をメカニカルミリングなどの手法を用いて機械的に固着する方法、第１複合酸化物粒子に対して液相法や気相法を用いて表面に第２複合酸化物を生成させて付着させる方法、或いは熱処理や加圧によって第１複合酸化物と第２複合酸化物を１つの粒子として成形する方法等が挙げられる。

[0024] 正極活物質は、第１複合酸化物成分を含む第１複合酸化物粒子と、第２複合酸化物成分を含む第２複合酸化物粒子との混合体であってもよい。この場合、正極活物質は、２種類の粒子で構成される。また、第１複合酸化物粒子が大粒径、第２複合酸化物粒子が小粒径であることが好ましく、その粒径比は４：１～２：１がより好ましい。正極活物質の粒子径は、例えば５μｍ以下であり、好ましくは３μｍ以下である。

[0025] なお、混合体は２種類以上の粒子で構成されていてもよい。そのうちの少なくとも１種類は第２複合酸化物のみを含む粒子である。正極活物質は、例えば、第１複合酸化物成分と第２複合酸化物成分の複合体と、第２複合酸化物粒子との混合体であってもよい。或いは、複合体と、第１複合酸化物粒子と、第２複合酸化物粒子との混合体であってもよい。正極活物質が、例えば複合体と、第２複合酸化物粒子との混合体である場合、複合体と第２複合酸化物粒子の質量比は、７５：２５～９９：１が好ましい。

[0026] 第１複合酸化物成分は、Ｏ２構造、Ｔ２構造、Ｏ６構造から選択される少なくとも１つの結晶構造を有する。好ましくは、主たる結晶構造はＯ２構造である。例えば、第１複合酸化物成分の結晶構造の少なくとも５０ａｔｏｍ％、或いは実質的に全てがＯ２構造である。ここで、Ｏ２構造とは、リチウムが酸素八面体の中心に存在し、酸素と遷移金属の重なり方が単位格子あたり２種類存在する層状の結晶構造であって、空間群$P6_3mc$に属する。このような層状の結晶構造は、リチウム層、遷移金属層、及び酸素層を有する。第１複合酸化物成分の上記一般式において、リチウム層はLi_{α}を含み、遷移金属層は$Li_xMn_yCo_zMe_{(1-x-y-z)}$を含み、酸素層は$O_2$を含む。

[0027] Ｏ２構造の第１複合酸化物成分を合成する際に、副生成物としてＴ２構造及びＯ６構造の複合酸化物が同時に合成される場合がある。第１複合酸化物成分は、上述のように、副生成物として合成されるＴ２構造及びＯ６構造の複合酸化物を含んでもよい。ここで、Ｔ２構造とは、リチウムが酸素四面体の中心に存在し、酸素と遷移金属の重なり方が単位格子あたり２種類存在する層状の結晶構造であって、空間群Ｃｍｃａに属する。Ｏ６構造とは、リチウムが酸素八面体の中心に存在し、酸素と遷移金属の重なり方が単位格子あたり６種類存在する層状の結晶構造であって、空間群Ｒ－３ｍに属する。

[0028] 第１複合酸化物成分において、遷移金属層に含有されるＬｉは、遷移金属層に含有される金属元素の総モル量に対して５モル％超過２５モル％未満であり、好ましくは１０モル％超過２０モル％未満である。当該Ｌｉの含有量が２５モル％以上である場合は、高容量を維持できない。また、Ｍｎの含有量は、遷移金属層に含有される金属元素の総モル量に対して４０モル％超過７５モル％未満であり、好ましくは５０モル％超過６５モル％未満である。Ｃｏの含有量は、遷移金属層に含有される金属元素の総モル量に対して０モル％超過２５モル％未満であり、好ましくは５モル％超過２０モル％未満である。

[0029] 第１複合酸化物成分に含有されるＬｉ、Ｍｎ、Ｃｏ以外の金属元素Ｍｅとしては、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｎｂ、Ｗ、Ｍｏ、Ｔａから選択される少なくとも１種であることが好ましい。中でも、Ｎｉ、Ｆｅが好ましい。Ｍｅの含有量は、遷移金属層に含有される金属元素の総モル量に対して１０モル％超過２５モル％未満が好ましい。なお、本開示の目的を損なわない範囲で、第１複合酸化物成分には上記以外の金属元素が含まれていてもよい。

[0030] 第１複合酸化物成分を含む第１複合酸化物粒子は、少なくともＭｎ、Ｃｏを含有するナトリウム遷移金属複合酸化物のＮａをＬｉにイオン交換することによって合成できる。イオン交換方法としては、リチウム塩の溶融塩床をナトリウム遷移金属複合酸化物に加えて加熱する方法が挙げられる。リチウム塩には、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、炭酸リチウム、水

酸化リチウム、ヨウ化リチウム、及び臭化リチウム等から選択される少なくとも１種を用いることが好ましい。また、少なくとも１種のリチウム塩を含む溶液中にナトリウム遷移金属複合酸化物を浸漬してイオン交換を行ってもよい。なお、イオン交換が完全に進行せず、Ｎａが一定量残存してもよい。

[0031] 第２複合酸化物成分は、上述の通り、一般式$Li_aMO_bA_c$（式中、ＭはＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｂｉ、Ｚｒ、Ｃｅ、Ｙ、Ｗ、Ｔａ、Ｓｎ、Ｃａ、Ｂａ、Ｎａから選択される少なくとも１種、ＡはＦ、Ｃｌ、Ｓから選択される少なくとも１種、１．３＜ａ＜７、２≦ｂ＜５、０≦ｃ≦０．３）で表される。好適な第２複合酸化物成分の一例は、一般式$Li_2Ni_dB_{1-d}O_{2-c}A_c$（式中、ＢはＧａ、Ｂｉ、Ｙ、Ｗ、Ｔａ、Ｓｎ、Ｃａ、Ｂａから選択される少なくとも１種、０．７≦ｄ≦１）で表され、空間群Ｉｍｍｍに属する結晶構造を有する複合酸化物、或いは一般式$Li_2O\cdot\beta Co_eMa_{1-E}O_{1-c}\cdot\gamma LiFe_fMa_{1-f}O_{2-c}$（式中、ＭａはＭｎ、Ａｌ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｃｅ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｎａから選択される少なくとも１種、０≦β＜０．４、０≦γ＜０．６、０＜β＋γ、０．７≦ｅ≦１、０．７≦ｆ≦１）で表され、空間群Ｐｂｃａに属する結晶構造を有する複合酸化物である。

[0032] 第２複合酸化物成分の具体例としては、一般式Li_2NiO_2、$Li_2Ni_{0.94}Co_{0.03}Al_{0.03}O_2$、$Li_2Ni_{0.97}Ga_{0.03}O_2$、$Li_2MnO_3$、$Li_5FeO_4$、$Li_5Fe_{0.8}Co_{0.2}O_4$、$Li_2CuO_2$、$Li_2TiO_3$、$Li_3NbO_4$で表される複合酸化物等が挙げられる。なお、本開示の目的を損なわない範囲で、第２複合酸化物成分には上記以外の金属元素が含まれていてもよい。

[0033] 第２複合酸化物成分は、金属元素ＭとしてＮｉ、又はＦｅを含有することが好ましい。好適な第２複合酸化物成分の一例は、一般式Li_2NiO_2で表され、空間群Ｉｍｍｍに属する結晶構造を有する複合酸化物である。また、好適な第２複合酸化物成分の他の一例は、一般式Li_5FeO_4で表され、空間群Ｐｂｃａに属する結晶構造を有する複合酸化物である。複合酸化物の結

晶構造の解析は、粉末Ｘ線回折装置（例えば、リガク社製、デスクトップＸ線回折装置：Ｍｉｎｉｆｌｅｘ）で測定されるＸ線回折パターンのリートベルト解析により行われる。

[0034] さらに、第２複合酸化物成分はLi_2SO_4を含有することが好ましい。第２複合酸化物は表面の反応性が高いため、正極合材スラリーを調整する際に結着材と反応し、正極合材スラリーのゲル化を引き起こす可能性がある。Li_2SO_4を含むことで粒子表面の反応性が低減し、合材形成時の結着材との反応が抑制され、工程が安定する。なお、Li_2SO_4の含有率は、第２複合酸化物の総質量に対して０．１質量％以上が好ましく、０．３質量％以上がより好ましい。

[0035] 第２複合酸化物成分を含む第２複合酸化物粒子は、例えば、金属元素Ｍを含有する酸化物と、水酸化リチウム等のリチウム化合物とを、所定のモル比で混合し、酸素を含まない雰囲気中、６５０℃～８５０℃の条件で焼成することにより合成される。或いは、上記イオン交換により合成された第１複合酸化物粒子をリチウム塩の溶融塩床でヨウ化リチウム等のリチウム塩と共に熱処理することにより、第１複合酸化物成分と第２複合酸化物成分が複合化した複合体を合成できる。

[0036] なお、正極活物質は、アモルファスなリチウム遷移金属複合酸化物を含んでいてもよい。初回の充電によりリチウム遷移金属複合酸化物からリチウムイオンが脱離し、結晶構造の一部が崩れてアモルファスになる。アモルファスな複合酸化物は、反応性が低く、その表面では電解質の分解及びガス発生が抑制される。なお、ここでのアモルファスとは、例えば、Ｘ線回折測定により得られるリチウム遷移金属複合酸化物の（１０１）面に相当する回折線の半値幅ｗが、ｗ＞０．５°である状態を示す。

[0037] ［負極］

負極１２は、負極芯体と、負極芯体の表面に設けられた負極合材層とを有する。負極芯体には、銅などの負極１２の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層は、負

極活物質及び結着材を含み、例えば負極リード２１が接続される部分を除く負極芯体の両面に設けられることが好ましい。負極１２は、例えば負極芯体の表面に負極活物質、及び結着材等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合材層を負極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0038] 負極合材層には、負極活物質として、例えばリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素系活物質が含まれる。好適な炭素系活物質は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛（ＭＡＧ）、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）等の人造黒鉛などの黒鉛である。また、負極活物質には、Ｓｉ及びＳｉ含有化合物の少なくとも一方で構成されるＳｉ系活物質が用いられてもよく、炭素系活物質とＳｉ系活物質が併用されてもよい。

[0039] 負極合材層に含まれる結着材には、正極１１の場合と同様に、フッ素樹脂、ＰＡＮ、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることもできるが、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）を用いることが好ましい。また、負極合材層は、さらに、ＣＭＣ又はその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）などを含むことが好ましい。中でも、ＳＢＲと、ＣＭＣ又はその塩、ＰＡＡ又はその塩を併用することが好適である。

[0040] ［セパレータ］

セパレータ１３には、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ１３の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ１３は、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。セパレータの表面には、耐熱層などが形成されていてもよい。

実施例

[0041] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例

に限定されるものではない。

[0042] ＜実施例１＞

［複合体（第１複合酸化物成分Ａ＋第２複合酸化物成分Ｂ）の合成］

炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）、水酸化リチウム・１水和物（$LiOH \cdot H_2O$）、酸化ニッケル（ＮｉＯ）、酸化コバルト（Co_2O_3）、及び酸化マンガン（Mn_2O_3）を、所定のモル比で混合し、ボールミルにより粉砕した。粉砕物を、９００℃の大気中で焼成し、ナトリウム酸化物を得た。このナトリウム酸化物をリチウム塩の溶融塩床中で加熱することでＮａをＬｉにイオン交換し、その後、溶融塩床にヨウ化リチウム（ＬｉＩ）を加えて反応させることで複合体を得た。なお、溶融塩床は硝酸リチウム及び塩化リチウムを所定のモル比で混合し、２８０℃に加熱することで得られる。

[0043] 得られた複合体は、粒子径が３μｍであった。また、ＥＰＭＡ、ＸＰＳ、ＩＣＰにより分析したところ、複合体の粒子の中心部に第１複合酸化物成分Ａ、粒子表面に厚さ２５０ｎｍの第２複合酸化物成分Ｂの生成が確認され、複合体中の第１複合酸化物成分Ａと第２複合酸化物成分Ｂの組成は、それぞれ$Li_{0.83}(Li_{0.139}Mn_{0.633}Ni_{0.118}Co_{0.11})O_2$、及び$Li_{1.32}(Mn_{0.553}Ni_{0.158}Co_{0.289})O_{2.41}$であった。複合体における複合酸化物Ａ，Ｂの含有比率は、モル比で、Ａ：Ｂ＝９４：６であった。

[0044] ［正極の作製］

正極活物質として、上記複合体（第１複合酸化物成分Ａ＋第２複合酸化物成分Ｂ）を用いた。正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、９２：５：３の質量比で混合し、分散媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を用いて、正極合材スラリーを調製した。次に、この正極合材スラリーをアルミニウム箔からなる正極芯体の表面に塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、所定の電極サイズに切断し、正極芯体上に正極合材層が形成された正極を作製した。

[0045] ［非水電解液の調製］

フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）と、フルオロプロピオン酸メチ

ル（ＦＭＰ）とを、１：３の質量比で混合した混合溶媒に、ＬｉＰＦ$_6$を１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解して、非水電解液を調製した。

[0046] ［二次電池の作製］

上記正極及びＬｉ金属製の対極にリード線をそれぞれ取り付け、ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と対極を対向配置することにより、電極体を作製した。この電極体及び上記非水電解液を、アルミニウムラミネートフィルムで構成された外装体内に封入して、試験セルを作製した。

[0047] ＜実施例２＞

酸化リチウム（Ｌｉ$_2$Ｏ）、及び酸化ニッケル（ＩＩ）（ＮｉＯ）を、所定のモル比で混合し、Ａｒ雰囲気中でボールミルにより粉砕した。粉砕物を、６５０℃のＡｒ雰囲気中で焼成し、第２複合酸化物粒子Ｂ（Ｌｉ$_2$ＮｉＯ$_2$）を合成した。合成した第２複合酸化物粒子Ｂの粒径は、1μｍであった。正極活物質として、複合体（Ａ＋Ｂ）に加えて、上記第２複合酸化物粒子Ｂを用いたこと以外は、実施例２と同様にして正極及び試験セルを作製した。なお、複合体（Ａ＋Ｂ）と第２複合酸化物粒子Ｂは、８０：２０の質量比で混合した。複合体（Ａ＋Ｂ）と第２複合酸化物粒子Ｂとの粒径比は３：１であった。

[0048] ＜比較例１＞

炭酸ナトリウム（Ｎａ$_2$ＣＯ$_3$）、水酸化リチウム・１水和物（ＬｉＯＨ・Ｈ$_2$Ｏ）、酸化ニッケル（ＮｉＯ）、酸化コバルト（Ｃｏ$_2$Ｏ$_3$）、及び酸化マンガン（Ｍｎ$_2$Ｏ$_3$）を、所定のモル比で混合し、ボールミルにより粉砕した。粉砕物を、９００℃の大気中で焼成し、ナトリウム酸化物を得た。このナトリウム酸化物をリチウム塩の溶融塩床中で加熱することでＮａをＬｉにイオン交換し、第１複合酸化物粒子Ａ（Ｌｉ$_{0.75}$（Ｌｉ$_{0.139}$Ｍｎ$_{0.625}$Ｎｉ$_{0.118}$Ｃｏ$_{0.118}$）Ｏ$_2$）を得た。得られた第１複合酸化物粒子Ａの粒子径は、３μｍであった。なお、溶融塩床は硝酸リチウム及び塩化リチウムを所定のモル比で混合し、２８０℃に加熱することで得られる。正極活物質として、第２複合酸化物粒子Ｂを用いず、上記第１複合酸化物粒子Ａのみを用いたこ

と以外は、実施例１と同様にして正極及び試験セルを作製した。

[0049] ［正極容量及びサイクル特性（容量維持率）の評価］

実施例及び比較例の各試験セルを、２５℃の温度環境において以下の条件で充放電し、正極容量（１サイクル目の放電容量）及び充放電サイクル後の容量維持率を求めた。

[0050] ＜充放電条件＞

電池の閉回路電圧が４．７Ｖ（Ｌｉ対極基準）に達するまで０．０５Ｃの定電流で充電し、その後、電流値が０．０２Ｃ未満になるまで４．７Ｖの定電圧で充電を行った後、電池の閉路電圧が２．０Ｖ（Ｌｉ対極基準）に達するまで、０．０５Ｃの定電流で放電を行った。この充放電を１０サイクル行い、下記式にて容量維持率を算出した。

[0051] 容量維持率（％）＝１０サイクル目放電容量÷１サイクル目放電容量×１００

［ΔＯＣＶの評価］

上記充放電サイクルにおける１回目の充電後のＯＣＶと、１０サイクル後のＯＣＶとの差をΔＯＣＶとして求めた。

[0052] [表1]

	正極活物質	正極容量	容量維持率	ΔＯＣＶ
比較例１	複合酸化物Ａ	259.2	92.3%	0.05
実施例１	複合体（Ａ＋Ｂ）	281.1	96.6%	0.03
実施例２	複合体（Ａ＋Ｂ）＋複合酸化物Ｂ	256.5	95.2%	<0

[0053] 表１に示すように、実施例の正極はいずれも、比較例の正極と比べて、容量維持率が高く、ΔＯＣＶが小さい。また、実施例の正極はいずれも、比較例の正極と同等以上の高容量を示す。即ち、実施例の正極活物質を用いることにより、サイクルに伴う結晶構造の崩れが抑制され、高容量と良好なサイクル特性を両立できる。

符号の説明

[0054] １０ 二次電池

１１　正極

１２　負極

１３　セパレータ

１４　電極体

１６　外装缶

１７　封口体

１８，１９　絶縁板

２０　正極リード

２１　負極リード

２２　溝入部

２３　内部端子板

２４　下弁体

２５　絶縁部材

２６　上弁体

２７　キャップ

２８　ガスケット

請求の範囲

[請求項1] 一般式$Li_{\alpha}[Li_xMn_yCo_zMe_{(1-x-y-z)}]O_2$（式中、MeはNi、Fe、Ti、Bi、Nb、W、Mo、Taから選択される少なくとも1種、0.5＜α＜0.85、0.05＜x＜0.2、0.4＜y＜0.75、0＜z＜0.25）で表され、O2構造、T2構造、O6構造から選択される少なくとも1つの結晶構造を有する第1複合酸化物成分と、

一般式$Li_aMO_bA_c$（式中、MはNi、Co、Mn、Fe、Cu、Ti、Nb、Al、Ga、Bi、Zr、Ce、Y、W、Ta、Sn、Ca、Ba、Naから選択される少なくとも1種、AはF、Cl、Sから選択される少なくとも1種、1.3＜a＜7、2≦b＜5、0≦c≦0.3）で表される第2複合酸化物成分と、

を含む、二次電池用の正極活物質。

[請求項2] 前記第2複合酸化物成分の含有量は、前記正極活物質の総質量の1～25質量%である、請求項1に記載の正極活物質。

[請求項3] 前記第1複合酸化物成分と前記第2複合酸化物成分の複合体である、請求項1又は2に記載の正極活物質。

[請求項4] 前記第1複合酸化物成分を含む第1複合酸化物粒子と、前記第2複合酸化物成分を含む第2複合酸化物粒子との混合体である、請求項1又は2に記載の正極活物質。

[請求項5] 前記第2複合酸化物成分は、一般式$Li_2Ni_dB_{1-d}O_{2-c}A_c$（式中、BはGa、Bi、Y、W、Ta、Sn、Ca、Baから選択される少なくとも1種、0.7≦d≦1）で表され、空間群Immmに属する結晶構造を有する複合酸化物である、請求項1～4のいずれか1項に記載の正極活物質。

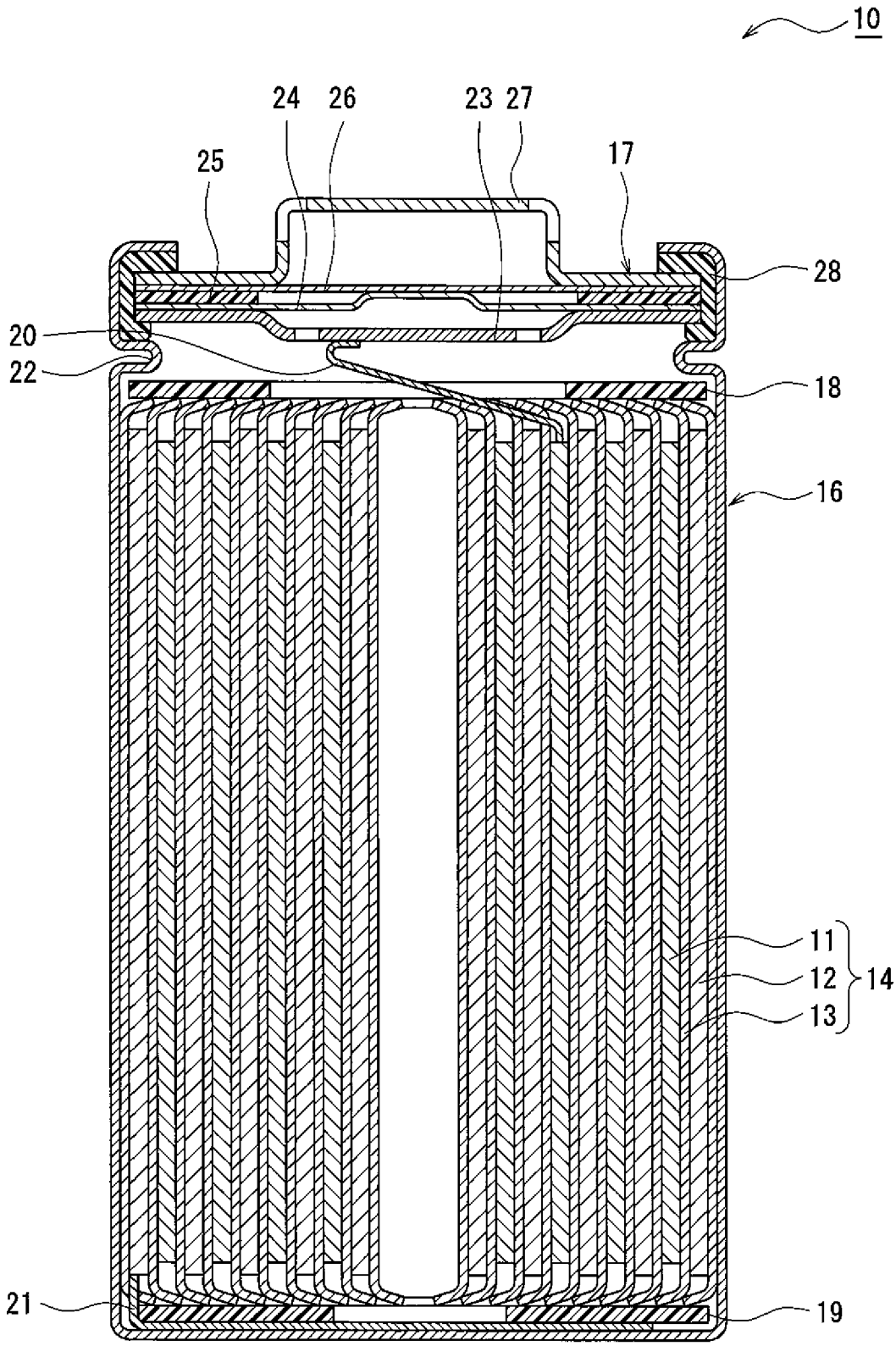
[請求項6] 前記第2複合酸化物成分は、一般式$Li_2O\cdot\beta Co_eMa_{1-E}O_{1-c}\cdot\gamma LiFe_fMa_{1-f}O_{2-c}$（式中、MaはMn、Al、Ga、Ge、Zn、Zr、Ce、Y、Sn、Si、Ti、Naから選択される

少なくとも１種、０≦β＜０．４、０≦γ＜０．６、０＜β＋γ、０．７≦ｅ≦１、０．７≦ｆ≦１）で表され、空間群Ｐｂｃａに属する結晶構造を有する複合酸化物である、請求項１～４のいずれか１項に記載の正極活物質。

[請求項7] 前記第２複合酸化物成分は、Li_2SO_4を含有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の正極活物質。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の正極活物質を含む正極と、負極と、電解質とを備えた、二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/017613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G 53/00(2006.011)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i
FI: H01M4/505; H01M4/525; H01M4/36 E; H01M4/58; C01G53/00 A
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G53/00; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-242420 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 20.09.2007 (2007-09-20) claims, paragraphs [0021]-[0023], examples	1-5, 8 1-8
Y	JP 2018-185905 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 22.11.2018 (2018-11-22) claims, paragraph [0021], examples	1-4, 6-8
Y	JP 2015-138730 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 30.07.2015 (2015-07-30) claims, paragraphs [0026]-[0028], examples	1-2, 5-8
Y	JP 2014-197540 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16.10.2014 (2014-10-16) paragraph [0028]	7
Y	JP 2014-130782 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 10.07.2014 (2014-07-10) paragraphs [0037]-[0038]	7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 July 2020 (17.07.2020)	04 August 2020 (04.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/017613

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-242420 A	20 Sep. 2007	(Family: none)	
JP 2018-185905 A	22 Nov. 2018	US 2018/0309159 A1 claims, paragraph [0027], examples EP 3396741 A1 CN 108736060 A KR 10-2018-0119130 A	
JP 2015-138730 A	30 Jul. 2015	(Family: none)	
JP 2014-197540 A	16 Oct. 2014	(Family: none)	
JP 2014-130782 A	10 Jul. 2014	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/017613

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i
FI: H01M4/505; H01M4/525; H01M4/36 E; H01M4/58; C01G53/00 A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G53/00; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2007-242420 A (三洋電機株式会社) 20.09.2007 (2007-09-20) 特許請求の範囲、［００２１］～［００２３］、実施例	1-5,8
Y		1-8
Y	JP 2018-185905 A (トヨタ自動車株式会社) 22.11.2018 (2018-11-22) 特許請求の範囲、［００２１］、実施例	1-4,6-8
Y	JP 2015-138730 A (トヨタ自動車株式会社) 30.07.2015 (2015-07-30) 特許請求の範囲、［００２６］～［００２８］、実施例	1-2,5-8
Y	JP 2014-197540 A (日亜化学工業株式会社) 16.10.2014 (2014-10-16) ［００２８］	7
Y	JP 2014-130782 A (旭硝子株式会社) 10.07.2014 (2014-07-10) ［００３７］～［００３８］	7

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
17.07.2020	04.08.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
阿川　寛樹 4X 4437
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/017613

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-242420 A	20.09.2007	（ファミリーなし）	
JP 2018-185905 A	22.11.2018	US 2018/0309159 A1 Claims, [0027], Examples EP 3396741 A1 CN 108736060 A KR 10-2018-0119130 A	
JP 2015-138730 A	30.07.2015	（ファミリーなし）	
JP 2014-197540 A	16.10.2014	（ファミリーなし）	
JP 2014-130782 A	10.07.2014	（ファミリーなし）	