(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
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/165212 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/44* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063000

(22) 国際出願日: 2012 年 5 月 22 日(22.05.2012)

(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 2011-121940 2011 年 5 月 31 日(31.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(**SANYO Electric Co., Ltd.**) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ユ デニス ヤウワイ(**YU, Denis Yau Wai**) [CA/SG]; 637553 ５０ ナンヤンドライブ レベルファイブ エックス フロンティアブロック リサーチテクノプラザ エナジーリサーチインスティチュート ナンヤン テクノロジカル ユニバーシティ Nanyang Drive (SG). 柳田 勝功 (**YANAGIDA, Katsunori**) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(**MIYAZAKI & METSUGI**); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町１丁目３番８号 中央大通ＦＮビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

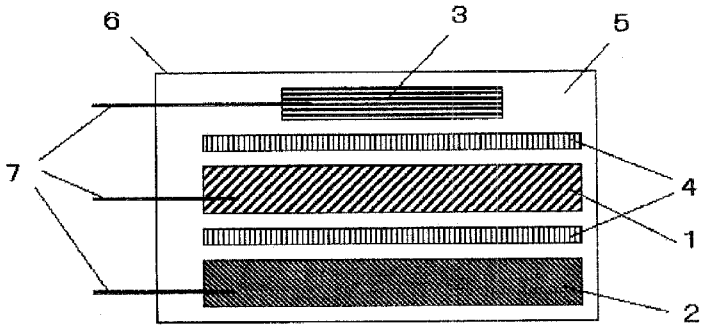
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

[続葉有]

(54) **Title**: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 非水電解質二次電池

[図1]



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to impart an irreversible capacity to a negative electrode active material at a low charging voltage level. A nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention comprises a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte. The positive electrode active material includes: a first positive electrode active material having an initial charge capacity of 180 mAh/g or less and an initial charging and discharging efficiency of 70 % or more when a positive electrode voltage level is charged from 3.0 V (vs. Li/Li^+) up to 4.3 V (vs. Li/Li^+) using lithium metal as a negative electrode; and a second positive electrode active material having an initial charge capacity exceeding 180 mAh/g and an initial charging and discharging efficiency of less than 70 % when a positive electrode voltage level is charged from 3.0 V (vs. Li/Li^+) up to 4.3 V (vs. Li/Li^+) using lithium metal as the negative electrode.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/165212 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明の目的は、低い充電電位で不可逆容量を負極活物質に与えることで ある。 本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、正極活物質が、リチウム金属を負極として正極電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）から４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）になるまで充電したときの、初期充電容量が１８０ｍＡｈ／ｇ以下で、かつ、初期充放電効率が７０％以上である第１正極活物質と、リチウム金属を負極として正極電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）から４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）になるまで充電したときの、初期充電容量が１８０ｍＡｈ／ｇを超え、かつ、初期充放電効率が７０％未満である第２正極活物質とを含む、ことを特徴としている。

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解質二次電池

技術分野

[0001]　本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

背景技術

[0002]　従来の非水電解質二次電池では、充放電時の負極活物質の不可逆容量が高いため、負極活物質の方が正極活物質よりも充放電効率が低くなる。その結果、放電時において負極活物質が過放電状態になり劣化することが、非水電解質二次電池のサイクル特性の低下要因の１つとされている。

[0003]　そこで、特許文献１では初期充電容量の高い正極活物質を従来の正極活物質に混合することにより、初期充電時に十分な量の不可逆容量を負極活物質に与え、サイクル特性を向上させている。

[0004]　しかしながら、特許文献１のように、不可逆容量を負極活物質に与えるために充電終止電位を高く設定した場合、充電終止電位が高くなることによる非水電解液の分解が様々な電池特性に悪影響を与える。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００９－１５８３２０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006]　本発明の目的は、低い充電電位で不可逆容量を負極活物質に与えることである。

課題を解決するための手段

[0007]　本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、正極活物質が、リチウム金属を負極として正極電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）から４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）になるまで充電したときの、初期充電容量が１８０ｍＡｈ

／ｇ以下で、かつ、初期充放電効率が７０％以上である第１正極活物質と、リチウム金属を負極として正極電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）から４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）になるまで充電したときの、初期充電容量が１８０ｍＡｈ／ｇを超え、かつ、初期充放電効率が７０％未満である第２正極活物質とを含む、ことを特徴としている。

[0008] 第２正極活物質の初期充電容量が高いほど、第１正極活物質の相対的な量を増やすことができ、初期充放電後の容量を高くすることができるため好ましい。したがって、リチウム金属を負極として正極電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）から４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）になるまで充電したときの、第２正極活物質の初期充電容量が３００ｍＡｈ／ｇ以上であれば好ましく、４００ｍＡｈ／ｇ以上であればさらに好ましい。

[0009] 第１正極活物質としては、従来の正極活物質を用いることができ、その例としては、リチウム含有遷移金属酸化物が挙げられる。リチウム含有遷移金属酸化物の少なくとも一部は層状の結晶構造を有することが好ましい。なかでも$LiCo_zM_{1-z}O_2$（０．３＜ｚ≦１、ＭはＮｉ、Ｍｎ、及びＡｌからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素）が好ましい。

[0010] 第２正極活物質の例としては、Li_xAO_y（ｘ／ｙ＞１．０５、ＡはＦｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ及びＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素）が挙げられる。なかでも、Li_5FeO_4、Li_6MnO_4、及びLi_6CoO_4が好ましい。

[0011] 第２正極活物質の量は、使用する負極活物質の不可逆容量に合わせて調整することができるが、第１正極活物質と第２正極活物質との質量比を９０：１０～９９：１とすることが好ましい。

[0012] 本発明で用いられる非水電解質には、例えば、非水電解質二次電池に従来使用されている非水電解質を用いることができる。その例として、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エーテル類が挙げられる。環状炭酸エステルの例としては、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが挙げられる。鎖状炭酸エステルの例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチ

ルカーボネート及びジエチルカーボネートが挙げられる。エーテル類の例としては、１，２－ジメトキシエタンが挙げられる。

[0013] 本発明で用いられる非水電解質には、例えば、非水電解質二次電池に従来使用されているリチウム金属塩が含まれる。その例として、$LiPF_6$及び$LiBF_4$が挙げられる。

[0014] 本発明で用いられる負極活物質には、例えば、非水電解質二次電池に従来使用されている負極活物質を用いることができる。その例として、黒鉛、リチウム、シリコン及びシリコン合金が挙げられる。

[0015] 本発明の非水電解質二次電池には、必要に応じて、例えば、従来の非水電解質二次電池に使用されている電池構成部材を使用することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、低い充電電位で第２正極活物質から高い初期充電容量が引き出せるため、充電終止電位を高く設定することなく不可逆容量を負極活物質に与えることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図１は、実施例、比較例、及び参考例で使用した試験セルの模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態の一例について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0019] 〔試験セルの作製〕

＜実施例１＞

Li_2CO_3とCo_3O_4とを混合し、空気中において９００℃で１０時間保持することによって、第１正極活物質である$LiCoO_2$を得た。得られた$LiCoO_2$は、粉末Ｘ線回折法により分析を行った結果、層状の結晶構造を有することが分かった。

[0020] $LiOH \cdot H_2O$とＦｅＯＯＨとをモル比が５：１となるように混合し、アルゴン雰囲気中において４００℃で２４時間保持し、さらに６００℃で２４

時間保持することによって、第２正極活物質であるLi_5FeO_4を得た。得られたLi_5FeO_4は、粉末Ｘ線回折法により分析を行った結果、斜方晶に属する結晶構造を有することが分かった。

[0021] 第１正極活物質と第２正極活物質とを質量比が９１：９となるように混合して正極活物質を作製した。得られた正極活物質と導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを質量比が８：１：１となるように混合した。その後、この混合物にＮ－メチル－２－ピロリドンを加えて正極合剤スラリーを作製した。得られた正極合剤スラリーをアルミニウム箔からなる集電体に塗布し、１１０℃で真空乾燥することで、作用極１を作製した。

[0022] アルゴン雰囲気下で、作用極１、対極２、参照極３、セパレーター４、非水電解質５、及び容器６を用いて図１に示す試験セルＡ１を作製した。尚、対極２及び参照極３にはリチウム金属を用いた。セパレーター４には、ポリエチレン製セパレーターを用いた。非水電解質５には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比が３：７となるように混合した非水電解液に、$LiPF_6$を１．０ｍｏｌ／ｌの濃度になるように溶解させたものを用いた。作用極１、対極２、及び参照極３には、それぞれ集電タブ７が取り付けられている。

[0023] ＜実施例２＞

第１正極活物質と第２正極活物質とを質量比が９４：６となるように混合して正極活物質を作製したこと以外は、実施例１と同様にして試験セルＡ２を作製した。

[0024] ＜実施例３＞

第１正極活物質と第２正極活物質とを質量比が９７：３となるように混合して正極活物質を作製したこと以外は、実施例１と同様にして試験セルＡ３を作製した。

[0025] ＜比較例１＞

第１正極活物質のみを用いて正極活物質を作製したこと以外は、実施例１

と同様にして試験セルＢ１を作製した。

[0026] ＜参考例１＞

第２正極活物質のみを用いて正極活物質を作製したこと以外は、実施例１と同様にして試験セルＣ１を作製した。

[0027] 〔初期充放電試験〕

試験セルＡ１～Ａ３、Ｂ１及びＣ１について、５ｍＡ／ｇ（Ｃ１は１０ｍＡ／ｇ）の定電流で正極電位が４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）に達するまで充電した。その後、５ｍＡ／ｇ（Ｃ１は１０ｍＡ／ｇ）の定電流で正極電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）に達するまで放電を行った。このときの初期放電容量、初期充電容量、及び初期充放電効率を表１に示す。なお、初期充電又は初期放電とは電池の組立後に最初に行う充電又は放電のことをいう。また、初期充放電効率とは、初期放電容量を初期充電容量で除した値に１００をかけた値のことをいう。

[0028] [表1]

試験セル	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)	初期充放電効率 (%)
Ａ１	188	133	71
Ａ２	174	133	76
Ａ３	167	137	82
Ｂ１	153	137	90
Ｃ１	478	15	3

[0029] 表１のＣ１から分かるように、本発明者はLi_5FeO_4を正極活物質として用いた場合、正極電位が３．０～４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）の間の初期充電容量が１８０ｍＡｈ／ｇを超え、かつリチウム金属を負極としたときの初期充放電効率が７０％未満であることを見出した。

[0030] そして、表１のＡ１～Ａ３から分かるように、正極電位が３．０～４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）の間の初期充電容量が１８０ｍＡｈ／ｇ以下で、かつ、リチウム金属を負極としたときの初期充放電効率が７０％以上である第１正極活物質と、Li_5FeO_4とを組み合わせることによって、正極終止電

位を４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）より上げることなく、従来の正極活物質を用いたＢ１よりも初期充電容量を高めることができた。

符号の説明

[0031] １・・・作用極

２・・・対極

３・・・参照極

４・・・セパレーター

５・・・非水電解質

６・・・容器

７・・・集電タブ

請求の範囲

[請求項1] 正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質が、リチウム金属を負極として正極電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）から４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）になるまで充電したときの、初期充電容量が１８０ｍＡｈ／ｇ以下で、かつ、初期充放電効率が７０％以上である第１正極活物質と、リチウム金属を負極として正極電位が３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）から４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）になるまで充電したときの、初期充電容量が１８０ｍＡｈ／ｇを超え、かつ、初期充放電効率が７０％未満である第２正極活物質とを含む、ことを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記第１正極活物質が、リチウム含有遷移金属酸化物であることを特徴とする、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記第１正極活物質の少なくとも一部が、層状の結晶構造を有することを特徴とする、請求項２に記載の非水電解質二次電池。

[請求項4] 前記第１正極活物質が、$LiCo_zM_{1-z}O_2$（０．３＜ｚ≦１、ＭはＮｉ、Ｍｎ、及びＡｌからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素）であることを特徴とする、請求項３に記載の非水電解質二次電池。

[請求項5] 前記第２正極活物質が、Li_xAO_y（ｘ／ｙ＞１．０５、ＡはＦｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、及びＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素）であることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

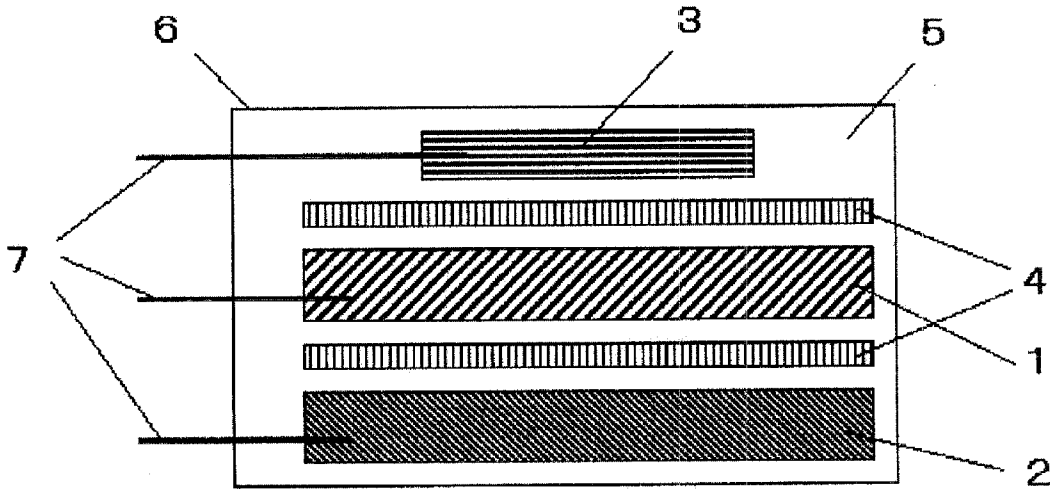
[請求項6] 前記第２正極活物質が、Li_5FeO_4、Li_6MnO_4、及びLi_6CoO_4からなる群から選ばれる少なくとも１つの化合物であることを特徴とする、請求項５に記載の非水電解質二次電池。

[請求項7] 前記第１正極活物質と前記第２正極活物質との質量比が９０：１０

～９９：１であることを特徴とする、請求項１～６のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

［請求項8］　正極の充電終止電位が４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以下であることを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/063000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/052(2010.01)i, *H01M4/131*(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/485*(2010.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M10/44*(2006.01)i

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)
H01M10/052, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 2007-287446 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), paragraphs [0011] to [0035], [0050] to [0059], [0074], [0075], [0121] to [0135] (Family: none)	1-8
A	JP 2006-294272 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2004-207055 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 July 2004 (22.07.2004), paragraph [0028] (Family: none)	5-8

☐ 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 07 August, 2012 (07.08.12)	Date of mailing of the international search report 21 August, 2012 (21.08.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６３０００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/052(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/44(2006.01)i

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））

Int.Cl.　H01M10/052, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/44

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 2007-287446 A（日産自動車株式会社）2007.11.01, 【００１１】－【００３５】,【００５０】－【００５９】,【００７４】,【００７５】,【０１２１】－【０１３５】（ファミリーなし）	１－８
A	JP 2006-294272 A（日産自動車株式会社）2006.10.26, 全文、全図（ファミリーなし）	１－８
A	JP 2004-207055 A（三洋電機株式会社）2004.07.22, 【００２８】（ファミリーなし）	５－８

☐　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矛盾するものではなく、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 ０７．０８．２０１２	国際調査報告の発送日 ２１．０８．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４０４０ 青鹿　喜芳 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７