

(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3月12日(12.03.2020)



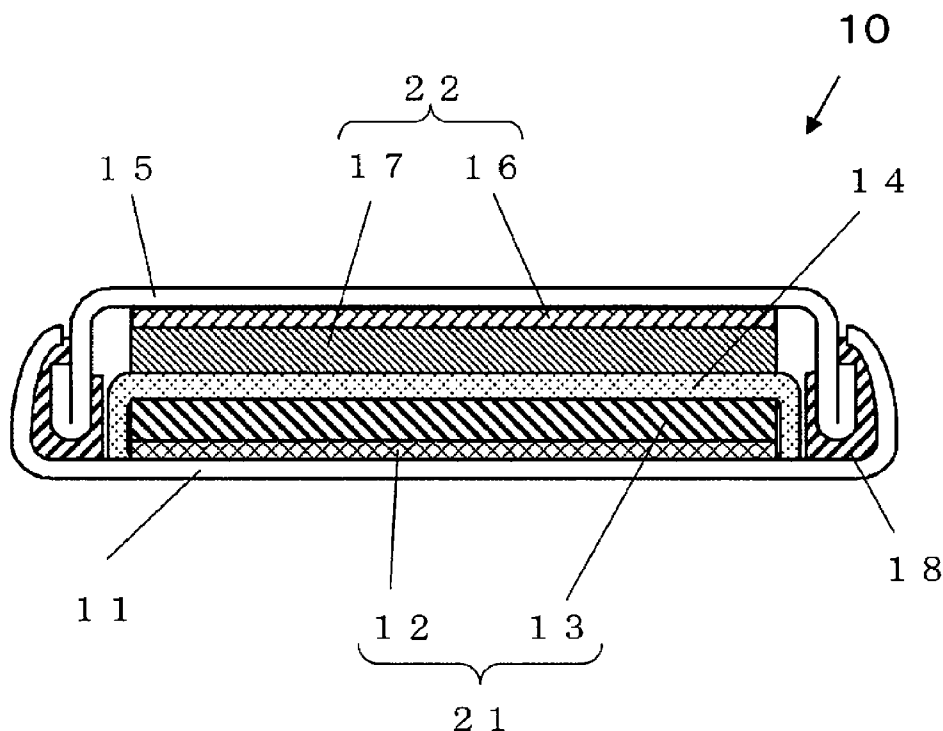
(10) 国際公開番号

WO 2020/049794 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
C01D 15/00 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
C01G 45/00 (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (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 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 夏井 竜一(NATSUI Ryuichi), 名倉 健祐(NAKURA Kensuke).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見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,
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/017896
- (22) 国際出願日: 2019年4月26日(26.04.2019)
- (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 2018-165569 2018年9月5日(05.09.2018) JP

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND BATTERY COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 正極活物質およびそれを備えた電池



(57) Abstract: The positive electrode active material according to the present invention comprises a lithium composite oxide. The lithium composite oxide is a multiphase mixture that includes a first phase having a crystal structure that belongs to a space group C2/m and a second phase having a crystal structure that belongs to a space group R-3m. Furthermore, the integrated intensity ratio $I_{(18^\circ - 20^\circ)}/I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ thereof is 0.05 to 1.15. The integrated intensity ratio $I_{(18^\circ - 20^\circ)}/I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ is equal to the ratio of the integrated intensity $I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ to the



WO 2020/049794 A1

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,
 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,
 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, 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))

integrated intensity $I_{(43^\circ-46^\circ)}$. The integrated intensity $I_{(A^\circ-B^\circ)}$ is the integrated intensity for a maximum peak present in the range of an angle of diffraction 2θ of A° to B° in an X-ray diffraction pattern of the lithium composite oxide.

(57) 要約 : 本開示による正極活物質はリチウム複合酸化物を含む。当該リチウム複合酸化物は、空間群 $C2/m$ に属する結晶構造を有する第1の相および空間群 $R-3m$ に属する結晶構造を有する第2の相を含む多相混合物である。さらに、その積分強度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ は、0.05以上1.15以下である。積分強度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ は、積分強度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ に対する積分強度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ の比に等しい。積分強度 $I_{(A^\circ-B^\circ)}$ は、リチウム複合酸化物のX線回折パターンにおいて、 A° 以上 B° 以下の回折角 2θ の範囲に存在する最大ピークの積分強度である。

明 細 書

発明の名称：正極活物質およびそれを備えた電池

技術分野

[0001] 本開示は、正極活物質およびそれを備えた電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、一般式 Li_aMO_x （ここで、MはNi元素、Co元素およびMn元素から選ばれる少なくとも一種を含む元素）で表される化学組成を有するリチウム複合遷移金属酸化物が開示されている。当該リチウム複合遷移金属酸化物においては、X線回折パターンにおける、空間群 $R-3m$ の結晶構造に帰属する(003)面のピークの積分強度(I_{003})に対する、空間群 $C2/m$ の結晶構造に帰属する(020)面のピークの積分強度(I_{020})の比(I_{020}/I_{003})が0.02~0.3である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2014/192759号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示の目的は、高い容量を有する電池のために用いられる正極活物質を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示による正極活物質は、
リチウム複合酸化物
を含み、
ここで、
前記リチウム複合酸化物は、空間群 $C2/m$ に属する結晶構造を有する第1の相および空間群 $R-3m$ に属する結晶構造を有する第2の相を含む多相混合物であり、

以下の数式 (1) が充足される、

$$0.05 \leq \text{積分強度比 } I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)} \leq 1.15 \quad (1)。$$

ここで、

積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、積分強度 $I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ に対する積分強度 $I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ の比に等しく、

積分強度 $I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、前記リチウム複合酸化物のX線回析パターンにおいて、 43° 以上 46° 以下の回折角 2θ の範囲に存在する最大ピークである第1ピークの積分強度であり、かつ

積分強度 $I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ は、前記リチウム複合酸化物のX線回析パターンにおいて、 18° 以上 20° 以下の回折角 2θ の範囲に存在する最大ピークである第2ピークの積分強度である。

発明の効果

[0006] 本開示は、高容量の電池を実現するための正極活物質を提供する。本開示はまた、当該正極活物質を含む正極、負極、および電解質を具備する電池を提供する。当該電池は、高い容量を有する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、実施の形態2における電池10の断面図を示す。

[図2]図2は、実施例1、実施例8、および比較例1の正極活物質のX線回析パターンを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示の実施の形態が、説明される。

[0009] (実施の形態1)

実施の形態1における正極活物質は、

リチウム複合酸化物

を含み、

ここで、

前記リチウム複合酸化物は、空間群 $C2/m$ に属する結晶構造を有する第1の相および空間群 $R-3m$ に属する結晶構造を有する第2の相を含む多相

混合物であり、

以下の数式 (1) が充足される、

$$0.05 \leq \text{積分強度比 } I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)} \leq 1.15 \quad (1)。$$

ここで、

積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、積分強度 $I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ に対する積分強度 $I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ の比に等しく、

積分強度 $I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、前記リチウム複合酸化物の X 線回析パターンにおいて、 43° 以上 46° 以下の回折角 2θ の範囲に存在する最大ピークである第 1 ピークの積分強度であり、かつ

積分強度 $I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ は、前記リチウム複合酸化物の X 線回析パターンにおいて、 18° 以上 20° 以下の回折角 2θ の範囲に存在する最大ピークである第 2 ピークの積分強度である。

- [0010] 実施の形態 1 による正極活物質は、電池の容量を向上させるために用いられる。
- [0011] 実施の形態 1 における正極活物質を具備するリチウムイオン電池は、3.4 V 程度の酸化還元電位 (Li / Li^+ 基準) を有する。当該リチウムイオン電池は、概ね、 260 mAh/g 以上の容量を有する。
- [0012] 空間群 $C2/m$ に属する結晶構造は、 Li 層と遷移金属層とが交互に積層した構造を有する。遷移金属層には、遷移金属だけでなく、 Li が含有されてもよい。そのため、空間群 $C2/m$ に属する結晶構造には、一般的に用いられる従来材料である LiCoO_2 よりも、より多くの量の Li が当該結晶構造の内部に吸蔵される。
- [0013] しかし、遷移金属層が空間群 $C2/m$ に属する結晶構造のみから形成される場合、遷移金属層における Li の移動障壁が高い (すなわち、 Li の拡散性が低い) ため、急速充電時には容量が低下してしまうと考えられる。
- [0014] 空間群 $R-3m$ に属する結晶構造も、 Li 層と遷移金属層とが交互に積層した構造を有する。しかし、空間群 $R-3m$ に属する結晶構造は、二次元的に Li の拡散経路を有する。そのため、空間群 $R-3m$ に属する結晶構造は

、Liの高い拡散性を有する。

[0015] 実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、空間群C2/mに属する結晶構造および空間群R-3mに属する結晶構造の両者を含むため、高容量の電池を実現できる。当該電池は、急速充電に適していると考えられる。

[0016] 積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、0.05以上1.15以下である。

[0017] 積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、実施の形態1のリチウム複合酸化物における、カチオンミキシングの指標となり得るパラメータである。本開示における「カチオンミキシング」とは、リチウム複合酸化物の結晶構造において、リチウムイオンと遷移金属のカチオンとが互いに置換されている状態を示す。カチオンミキシングが少なくなると、積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は大きくなる。カチオンミキシングが多くなると、積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は小さくなる。

[0018] 積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ が0.05未満の場合、カチオンミキシングが過剰となる。これにより遷移金属層におけるLiの占有率が過剰に高くなり、熱力学的に結晶構造が不安定となる。その結果、充電時のLi脱離に伴い、結晶構造が崩壊し、容量が不十分となる。

[0019] 積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ が1.15を超える場合、カチオンミキシングが抑制される。これにより、遷移金属層におけるLiの占有率が低くなり、Liの三次元的な拡散経路が減少する。その結果、Liの拡散性が低下し、容量が不十分となる。

[0020] 実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、空間群C2/mに属する結晶構造を有する第一の相および空間群R-3mに属する結晶構造を有する第二の相を含む多相混合物である。さらに、リチウム複合酸化物は、0.05以上1.15以下の積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ を有するので、カチオンミキシングの量が比較的多いと考えられる。すなわち、Li層および遷移金属層において、リチウムイオンおよび遷移金属のカチオンとの間で十分にカチオンミキシングが生じていると考えられる。これにより、Li

層内におけるLiの高い拡散性だけでなく、遷移金属層内におけるLiの拡散性も向上している。さらに、Li層および遷移金属層との間におけるLiの拡散性も向上する。すなわち、カチオンサイト全体において、Liが効率的に拡散することができる。このため、実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、従来の規則配列型の（すなわち、カチオンミキシングが少ない）リチウム複合酸化物と比較して、電池の容量を高めるために適している。

[0021] 特許文献1は、リチウム複合遷移金属酸化物を開示している。

特許文献1に開示されたりチウム複合遷移金属酸化物は、

空間群R-3mおよびC2/mの両方を有し、

化学組成が一般式 Li_aMO_x （ただし、MはNi元素、Co元素およびMn元素から選ばれる少なくとも一種を含む元素）で表される。

[0022] しかし、特許文献1のような従来技術は、実施の形態1による正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物、すなわち、空間群C2/mに属する結晶構造を有する第1の相および空間群R-3mに属する結晶構造を有する第2の相を含む多相混合物であり、かつ0.05以上1.15以下の積分強度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ を有するリチウム複合酸化物を開示も示唆もしていない。

[0023] 実施の形態1による正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物では、Liの高い拡散性を保ちつつ、多くのLiを挿入および脱離させることが可能である。さらに、結晶構造の安定性が高い。すなわち、当該リチウム複合酸化物は、従来技術からは容易に想到できない以下の2つの事項(i)および(ii)を有する。

(i) リチウム複合酸化物は、空間群C2/mに属する結晶構造を有する第1の相および空間群R-3mに属する結晶構造を有する第2の相を含む多相混合物であること、および

(ii) 積分強度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ が0.05以上1.15以下であること。

このようなリチウム複合酸化物は、高容量の電池を得るために用いられる

。 [0024] 積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、0.62以上1.15以下であつてもよい。

[0025] 積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ が0.62以上1.15以下である場合には、結晶構造は熱力学的にさらに安定し、電池の容量を向上することができる。

[0026] 電池の容量をさらに向上させるために、積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、0.62以上0.99以下であつてもよい。

[0027] 積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ が0.62以上0.99以下である場合には、カチオンミキシングの量が増加し、Liの三次元的な拡散経路が拡大する。その結果、電池の容量をさらに向上することができる。

[0028] 実施の形態1においては、以下の数式(11)

$$0.08 \leq \text{積分強度比 } I_{(20^\circ - 23^\circ)} / I_{(18^\circ - 20^\circ)} \leq 0.25 \quad (11)$$

が充足されてもよい。

ここで、

前記積分強度比 $I_{(20^\circ - 23^\circ)} / I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ は、積分強度 $I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ に対する積分強度 $I_{(20^\circ - 23^\circ)}$ の比に等しく、

積分強度 $I_{(20^\circ - 23^\circ)}$ は、前記リチウム複合酸化物のX線回析パターンにおいて、 20° 以上 23° 以下の回折角 2θ の範囲に存在する最大ピークである第3ピークの積分強度である。

[0029] 積分強度比 $I_{(20^\circ - 23^\circ)} / I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ は、リチウム複合酸化物において、第1の相と第2の相との間の存在比の指標として用いられ得るパラメータである。第1の相の存在比が大きくなると、積分強度比 $I_{(20^\circ - 23^\circ)} / I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ は大きくなると考えられる。一方、第2の相の存在比が大きくなると、積分強度比 $I_{(20^\circ - 23^\circ)} / I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ は小さくなると考えられる。

[0030] 積分強度比 $I_{(20^\circ - 23^\circ)} / I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ が0.08以上である場合、第1の相の存在比が大きくなるため、充放電時のLiの挿入量および脱離量が増加すると考えられる。その結果、電池の容量が向上すると考えられる。

- [0031] 積分強度比 $I_{(20^\circ - 23^\circ)} / I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ が 0.25 以下である場合、第 2 の相の存在比が大きくなるため、 L_i の拡散性が向上すると考えられる。その結果、電池の容量が向上すると考えられる。
- [0032] X線回折ピークの積分強度は、例えば、XRD装置に付属のソフトウェア（例えば、株式会社リガク社製、粉末X線回折装置に付属の商品名PDXLを有するソフトウェア）を用いて算出することができる。その場合、X線回折ピークの積分強度は、例えば、X線回折ピークの高さと半値幅から面積を算出することで得られる。
- [0033] 一般的には、CuK α 線を使用したXRDパターンでは、空間群C2/mに属する結晶構造の場合、回折角 2θ が 18° 以上 20° の範囲に存在する最大ピークは(001)面を、反映している。回折角 2θ が 20° 以上 23° の範囲に存在する最大ピークは、(020)面を、反映している。回折角 2θ が 43° 以上 46° の範囲に存在する最大ピークは、(114)面を、反映している。
- [0034] 一般的には、CuK α 線を使用したXRDパターンでは、空間群R-3mに属する結晶構造の場合、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲に存在する最大ピークは(003)面を、反映している。回折角 2θ が 20° 以上 23° 以下の範囲には回折ピークは存在しない。回折角 2θ が 43° 以上 46° の範囲に存在する最大ピークは、(104)面を、反映している。
- [0035] 実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、空間群C2/mに属する結晶構造を有する第1の相と、空間群R3-mに属する結晶構造を有する第2の相と、を有するため、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲に存在する最大ピークが反映している空間群を完全に特定することは、必ずしも容易ではない。同様の理由により、回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲に存在する最大ピークが反映している空間群を完全に特定することも必ずしも容易ではない。
- [0036] そのため、上述のX線回折測定に加えて、透過型電子顕微鏡（以下、「TEM」という）を用いた電子線回折測定が行なわれてもよい。公知の手法に

より電子線回折パターンを観察することで、リチウム複合酸化物が有する空間群を特定することが可能である。これにより、リチウム複合酸化物が、空間群 $C2/m$ に属する結晶構造を有する第1の相と、空間群 $R-3m$ に属する結晶構造を有する第2の相と、を有することを確認できる。

[0037] 実施の形態1における正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物において、第1の相からなる複数の領域と、第2の相からなる複数の領域とが、3次元的にランダムに配列していてもよい。

[0038] 3次元的なランダム配列は、Liの3次元的な拡散経路を拡大させるため、より多くの量のリチウムを挿入および脱離させることが可能となる。その結果、電池の容量が向上する。

[0039] 実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、多相混合物である。例えば、バルク層と、それを被覆するコート層とからなる層構造は、本開示における多相混合物に該当しない。多相混合物は、複数の相を含んだ物質を意味する。リチウム複合酸化物の製造時にそれらの相に対応する複数の材料が混合されてもよい。

[0040] リチウム複合酸化物が多相混合物であるかどうかは、上述されたように、X線回折測定法および電子線回折測定法によって判定されうる。具体的には、X線回折測定法および電子線回折測定法によって取得されたリチウム複合酸化物のスペクトルに複数の相の特徴を示すピークが含まれるならば、そのリチウム複合酸化物は多相混合物であると判定される。

[0041] 電池の容量をさらに向上させるために、実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、上述の第1の相と上述の第2の相との二相混合物であってもよい。

[0042] 実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、リチウム原子だけでなく、リチウム原子以外の原子をも含む。リチウム原子以外の原子の例は、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、P、またはAlである。リチウム複合酸化物は、1種類のリチウム原子以外の原子を含

んでいてもよい。これに代えて、リチウム複合酸化物は、2種類以上のリチウム原子以外の原子を含んでいてもよい。

[0043] 電池の容量をさらに向上させるために、実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Ti、Cr、及びZnからなる群より選択される少なくとも一種の3d遷移金属元素を含んでもよい。

[0044] 電池の容量をさらに向上させるために、実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、Mn、Co、Ni、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい。

[0045] 電池の容量をさらに向上させるために、実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、Mn、Co、及びNiからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい。

[0046] 実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、Mnを含んでもよい。

[0047] Mnおよび酸素の混成軌道は容易に形成されるので、充電時における酸素脱離が抑制される。上述のように第1の相と第2の相とを有する結晶構造内において、さらに結晶構造が安定化する。このため、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能になると考えられる。このため、さらに電池の容量を向上できる。

[0048] 実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、Mnだけでなく、CoおよびNiをも含んでもよい。

[0049] Mnは酸素との混成軌道を容易に形成する。Coは結晶構造を安定化させる。NiはLiの脱離を促進する。これら3つの効果により結晶構造はさらに安定化し、電池の容量を向上できる。

[0050] 実施の形態1において、リチウム複合酸化物は、F、Cl、N、及びS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。当該少なくとも1種の元素により、リチウム複合酸化物の結晶構造が安定化する。

[0051] 電気化学的に不活性なアニオンによって、リチウム複合酸化物の酸素原子の一部を置換してもよい。言い換えれば、F、Cl、N、及びSからなる群

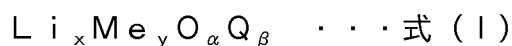
より選択される少なくとも一種のアニオンによって酸素原子の一部を置換してもよい。この置換により、リチウム複合酸化物の結晶構造はさらに安定化すると考えられる。酸素アニオンの半径よりも大きなイオン半径を有するアニオンによって酸素の一部を置換することで、結晶格子が広がり、Liの拡散性が向上すると考えられる。酸素アニオンの半径よりも大きなイオン半径を有するアニオンの例は、F、Cl、N、及びSからなる群より選択される少なくとも一種のアニオンである。上述のように、第1の相および第2の相を有する結晶構造内において、さらに結晶構造が安定化する。このため、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能になると考えられる。このようにして、電池の容量が向上する。

[0052] リチウム複合酸化物は、Fを含んでもよい。

[0053] フッ素原子は電気陰性度が高いため、酸素の一部をフッ素原子で置換することにより、カチオンとアニオンとの相互作用が大きくなり、放電容量または動作電圧が向上する。同様の理由により、Fが含まれない場合と比較して、Fの固溶により電子が局在化する。このため、充電時の酸素脱離が抑制され、結晶構造が安定する。以上のように、第1の相および第2の相を有する結晶構造では、結晶構造がさらに安定化する。このため、より多くのLiを挿入および脱離することが可能となる。これらの効果が総合的に作用することで、電池の容量がさらに向上する。

[0054] 次に、リチウム複合酸化物の化学組成の一例を説明する。

[0055] リチウム複合酸化物は、下記の組成式(1)で表される平均組成を有していてもよい。



ここで、Meは、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、P、及びAlからなる群より選択される少なくとも一つであってもよい。

Qは、F、Cl、N、及びSからなる群より選択される少なくとも1つで

あってもよい。

さらに、組成式(1)において、下記の4つの数式、

$$1. \quad 0.5 \leq x \leq 1.5、$$

$$0. \quad 6 \leq y \leq 1.0、$$

$$1. \quad 2 \leq \alpha \leq 2.0、かつ$$

$$0 \leq \beta \leq 0.8、$$

を満たしてもよい。

上記のリチウム複合酸化物は、電池の容量を向上させる。

[0056] Meが化学式 $Me'_{y_1}Me''_{y_2}$ （ここで、 Me' および Me'' は、それぞれ独立して、Meのために選択される当該少なくとも1つである）によって表される場合、「 $y = y_1 + y_2$ 」が充足される。例えば、Meが $MnO_{0.6}Co_{0.2}$ であれば、「 $y = 0.6 + 0.2 = 0.8$ 」が充足される。Qが2以上の元素からなる場合であっても、Meの場合と同様に計算できる。

[0057] xの値が1.05以上の場合、正極活物質に挿入および脱離可能なLi量が多くなる。このため、容量が向上する。

[0058] xの値が1.5以下である場合、Meの酸化還元反応により正極活物質に挿入および脱離するLiの量が多くなる。この結果、酸素の酸化還元反応を多く利用する必要がなくなる。これにより、結晶構造が安定化する。このため、容量が向上する。

[0059] yの値が0.6以上である場合、Meの酸化還元反応により正極活物質に挿入および脱離するLiの量が多くなる。この結果、酸素の酸化還元反応を多く利用する必要がなくなる。これにより、結晶構造が安定化する。このため、容量が向上する。

[0060] yの値が1.0以下である場合、正極活物質に挿入および脱離可能なLi量が多くなる。このため、容量が向上する。

[0061] α の値が1.2以上である場合、酸素の酸化還元による電荷補償量が低下することを防ぐことができる。このため、容量が向上する。

- [0062] α の値が2.0以下である場合、酸素の酸化還元による容量が過剰となることを防ぐことができ、Liが脱離した際に結晶構造が安定化する。このため、容量が向上する。
- [0063] β の値が0.8以下である場合、Qの電気化学的に不活性な影響が大きくなることを防ぐことができるため、電子伝導性が向上する。このため、容量が向上する。
- [0064] リチウム複合酸化物の「平均組成」とは、リチウム複合酸化物の各相の組成の違いを考慮せずにリチウム複合酸化物の元素を分析することによって得られる組成である。典型的には、リチウム複合酸化物の一次粒子のサイズと同程度、または、それよりも大きな試料を用いて元素分析を行なうことによって得られる組成を意味する。第1の相および第2の相は、互いに同一の化学組成を有してもよい。もしくは、第1の相および第2の相は、互いに異なる組成を有していてもよい。
- [0065] 上述の平均組成は、誘導結合プラズマ発光分光分析法、不活性ガス溶融-赤外線吸収法、イオンクロマトグラフィー、またはそれら分析方法の組み合わせにより決定することができる。
- [0066] 電池の容量をさらに高めるために、組成式(1)において、Meは、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Ti、Cr、及びZnからなる群より選択される少なくとも1種の3d遷移金属元素を含んでもよい。
- [0067] 電池の容量をさらに高めるために、組成式(1)において、Meは、Mn、Co、Ni、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1つの金属元素を含んでもよい。
- [0068] 電池の容量をさらに高めるために、Meは、Mn、Co、及びNiからなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。
- [0069] 組成式(1)において、Meは、Mnを含んでもよい。すなわち、Meは、Mnであってもよい。
- [0070] もしくは、Meは、Mnだけでなく、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、A

g、Ru、W、B、Si、P、及びAlからなる群より選択される少なくとも一つを含んでもよい。

[0071] すでに説明したように、Mnおよび酸素の混成軌道は容易に形成されるので、充電時における酸素脱離が抑制される。第1の相および第2の相を有する結晶構造内において、さらに結晶構造が安定化する。このため、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能になると考えられる。このため、電池の容量をさらに向上できる。

[0072] 組成式(1)において、Meに対するMnのモル比は、60%以上であってもよい。すなわち、Mnを含むMe全体に対する、Mnのモル比(すなわち、Mn/Meのモル比)が、0.6以上1.0以下であってもよい。

[0073] すでに説明したように、Mnおよび酸素の混成軌道は容易に形成されるので、充電時における酸素脱離が抑制される。第1の相および第2の相を有する結晶構造内において、さらに結晶構造が安定化する。このため、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能になると考えられる。このため、電池の容量をさらに向上できる。

[0074] 組成式(1)において、Meは、Mnだけでなく、CoおよびNiをも含んでもよい。

[0075] Mnは酸素との混成軌道を容易に形成する。Coは結晶構造を安定化させる。NiはLiの脱離を促進する。これら3つの効果により結晶構造はさらに安定化する。このため、電池の容量を向上できる。

[0076] 組成式(1)において、Meは、B、Si、P、及びAlからなる群より選択される少なくとも一種の元素を、Meに対する当該少なくとも一種の元素のモル比が20%以下となるように、含んでもよい。

[0077] B、Si、P、及びAlは、高い共有結合性を有するので、リチウム複合酸化物の結晶構造が安定化する。その結果、サイクル特性が向上し、電池の寿命をさらに伸ばすことができる。

[0078] 電池の容量をさらに高めるために、下記の2つの数式

$$1.166 \leq x \leq 1.33、\text{かつ}$$

$$0.67 \leq y \leq 0.834,$$

が満たされてもよい。

[0079] 電池の容量をさらに高めるために、以下の2つの数式、

$$1.33 \leq \alpha \leq 2.0, \text{ かつ}$$

$$0 \leq \beta \leq 0.67,$$

が満たされてもよい。

[0080] 電池の容量をさらに高めるために、以下の2つの数式、

$$1.33 \leq \alpha < 2.0, \text{ かつ}$$

$$0 < \beta \leq 0.67,$$

が満たされてもよい。

[0081] 以上のように、リチウム複合酸化物は、Q（すなわち、F、Cl、N、及びS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。当該少なくとも1種の元素により、リチウム複合酸化物の結晶構造が安定化する。

[0082] 電気化学的に不活性なアニオンによって、リチウム複合酸化物の酸素原子の一部を置換してもよい。言い換えれば、F、Cl、N、及びSからなる群より選択される少なくとも一種のアニオンによって酸素原子の一部を置換してもよい。この置換により、リチウム複合酸化物の結晶構造はさらに安定化すると考えられる。酸素アニオンの半径よりも大きなイオン半径を有するアニオンによって酸素の一部を置換することで、結晶格子が広がり、Liの拡散性が向上すると考えられる。酸素アニオンの半径よりも大きなイオン半径を有するアニオンの例は、F、Cl、N、及びSからなる群より選択される少なくとも一種のアニオンである。上述のように、第1の相および第2の相を有する結晶構造内において、さらに結晶構造が安定化する。このため、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能になると考えられる。このようにして、電池の容量が向上する。

[0083] Qは、Fを含んでもよい。

[0084] すなわち、Qは、Fであってもよい。

- [0085] もしくは、Qは、Fだけでなく、C I、N、及びSからなる群より選択される少なくとも一種の元素をも含んでもよい。
- [0086] フッ素原子は電気陰性度が高いため、酸素の一部をフッ素原子で置換することにより、カチオンとアニオンとの相互作用が大きくなり、放電容量または動作電圧が向上する。同様の理由により、Fが含まれない場合と比較して、Fの固溶により電子が局在化する。このため、充電時の酸素脱離が抑制され、結晶構造が安定する。以上のように、第1の相と第2の相とを有する結晶構造では、結晶構造がさらに安定化する。このため、より多くのLiを挿入および脱離することが可能となる。これらの効果が総合的に作用することで、電池の容量がさらに向上する。
- [0087] 以下2つの数式が充足されてもよい。
1. $3.3 \leq \alpha \leq 1.9$ 、かつ
0. $1 \leq \beta \leq 0.67$ 。
- [0088] 上記2つの数式が充足されると、酸素の酸化還元によって容量が過剰となることを防ぐことができる。その結果、電気化学的に不活性なQの影響が十分に発揮されることにより、Liが脱離した際でも、結晶構造は安定なままである。このようにして、電池の容量をさらに向上できる。
- [0089] LiのMeに対するモル比は、数式(x/y)で示される。
- [0090] モル比(x/y)は、1.4以上2.0以下であってもよい。
- [0091] 1.4以上2.0以下のモル比(x/y)は、電池の容量をさらに向上させる。
- [0092] モル比(x/y)が1よりも大きい場合では、例えば、組成式LiMnO₂で示される従来の正極活物質におけるLi原子数の比よりも、実施の形態1による正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物におけるLi原子数の比が高い。このため、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能となる。
- [0093] モル比(x/y)が1.4以上の場合、利用できるLi量が多いので、Liの拡散パスが適切に形成される。このため、モル比(x/y)が1.4以

上の場合、電池の容量がさらに向上する。

- [0094] モル比 (x/y) が 2.0 以下の場合、利用できる Me の酸化還元反応が少なくなることを防ぐことができる。この結果、酸素の酸化還元反応を多く利用する必要がなくなる。充電時の Li 脱離時の結晶構造の不安定化を原因とする放電時の Li 挿入効率の低下が抑制される。このため、電池の容量がさらに向上する。
- [0095] 電池の容量をさらに向上させるために、モル比 (x/y) は、1.4 以上 1.5 以下であってもよい。
- [0096] O の Q に対するモル比は、数式 (α/β) で示される。
- [0097] 電池の容量をさらに向上させるために、モル比 (α/β) は、2 以上 19 以下でもよい。
- [0098] モル比 (α/β) が 2 以上である場合、酸素の酸化還元による電荷補償量が低下することを防ぐことができる。さらに、電気化学的に不活性な Q の影響を小さくできるため、電子伝導性が向上する。このため、電池の容量がさらに向上する。
- [0099] モル比 (α/β) が 19 以下の場合、酸素の酸化還元による容量が過剰となることを防ぐことができる。これにより、Li が脱離した際に結晶構造が安定化する。さらに、電気化学的に不活性な Q の影響が発揮されることにより、Li が脱離した際に結晶構造が安定化する。このため、より高容量の電池を実現できる。
- [0100] 上述されたように、リチウム複合酸化物は、組成式 $Li_xMe_yO_\alpha Q_\beta$ で表される平均組成を有していてもよい。したがって、リチウム複合酸化物は、カチオン部分およびアニオン部分から構成される。カチオン部分は、Li および Me から構成される。アニオン部分は、O および Q から構成される。Li および Me から構成されるカチオン部分の、O および Q から構成されるアニオン部分に対するモル比は、数式 ($(x+y)/(\alpha+\beta)$) で示される。
- [0101] 電池の容量をさらに向上させるために、モル比 ($(x+y)/(\alpha+\beta)$)

)は、0.75以上1.2以下であってもよい。

[0102] モル比 $(x + y) / (\alpha + \beta)$ が0.75以上である場合、リチウム複合酸化物の合成時に不純物が多く生成することを防ぐことができ、電池の容量がさらに向上する。

[0103] モル比 $(x + y) / (\alpha + \beta)$ が1.2以下の場合、リチウム複合酸化物のアニオン部分の欠損量が少なくなるので、充電によってリチウムがリチウム複合酸化物から離脱した後でも、結晶構造は安定に維持される。

[0104] 電池の容量をさらに向上させるために、モル比 $(x + y) / (\alpha + \beta)$)は、1.0以上1.2以下であってもよい。

[0105] リチウム複合酸化物において、Liの一部は、NaあるいはKのようなアルカリ金属で置換されていてもよい。

[0106] 実施の形態1における正極活物質は、上述のリチウム複合酸化物を主成分として含んでもよい。言い換えれば、実施の形態1における正極活物質は、上述のリチウム複合酸化物を、正極活物質の全体に対する上述のリチウム複合酸化物の質量比が50%以上となるように、含んでもよい。このような正極活物質は、電池の容量をさらに向上させる。

[0107] 電池の容量をさらに向上させるために、当該質量比は70%以上であってもよい。

[0108] 電池の容量をさらに向上させるために、当該質量比は90%以上であってもよい。

[0109] 実施の形態1における正極活物質は、上述のリチウム複合酸化物だけでなく不可避免的な不純物をも含んでもよい。

[0110] 実施の形態1における正極活物質は、未反応物質として、その出発物質を含んでいてもよい。実施の形態1における正極活物質は、リチウム複合酸化物の合成時に発生する副生成物を含んでいてもよい。実施の形態1における正極活物質は、リチウム複合酸化物の分解により発生する分解生成物を含んでいてもよい。

[0111] 実施の形態1における正極活物質は、不可避免的な不純物を除いて、上述の

リチウム複合酸化物のみを含んでもよい。

[0112] リチウム複合酸化物のみを含む正極活物質は、電池の容量をさらに向上させる。

[0113] <リチウム複合酸化物の作製方法>

以下に、実施の形態1の正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物の製造方法の一例が、説明される。

[0114] リチウム複合酸化物は、例えば、次の方法により、作製される。

[0115] Liを含む原料、Meを含む原料、および、Qを含む原料を用意する。

[0116] Liを含む原料としては、例えば、 Li_2O または Li_2O_2 のようなりチウム酸化物、 LiF 、 Li_2CO_3 、または $LiOH$ のようなりチウム塩、あるいは $LiMeO_2$ または $LiMe_2O_4$ のようなりチウム複合酸化物が挙げられる。

[0117] Meを含む原料としては、例えば、 Me_2O_3 のような金属酸化物、 $MeCO_3$ または $Me(NO_3)_2$ のような金属塩、 $Me(OH)_2$ または $MeOOH$ のような金属水酸化物、あるいは $LiMeO_2$ または $LiMe_2O_4$ のようなりチウム複合酸化物が挙げられる。

[0118] 例えば、MeがMnの場合には、Mnを含む原料としては、例えば、 MnO_2 または Mn_2O_3 のような酸化マンガン、 $MnCO_3$ または $Mn(NO_3)_2$ のようなマンガン塩、 $Mn(OH)_2$ または $MnOOH$ のような水酸化マンガン、あるいは $LiMnO_2$ または $LiMn_2O_4$ のようなりチウムマンガン複合酸化物、が挙げられる。

[0119] Qを含む原料としては、例えば、ハロゲン化リチウム、遷移金属ハロゲン化物、遷移金属硫化物、または遷移金属窒化物が挙げられる。

[0120] QがFの場合には、Fを含む原料としては、例えば、 LiF または遷移金属フッ化物が挙げられる。

[0121] これらの原料の重さが、例えば、Liイオンの遷移金属のカチオンに対するモル比が0.8以上1.0以下となるように、測定される。原料を、例えば、乾式法または湿式法で混合し、次いで遊星型ボールミルのような混合装

置内で30時間以上メカノケミカルに互いに反応させることで、第1の前駆体を得られる。

[0122] これとは別に、第1の前駆体とは異なる組成比を有する第2の前駆体を得る。上記と同様に、原料を、例えば、乾式法または湿式法で混合し、次いで遊星型ボールミルのような混合装置内で30時間以上メカノケミカルに互いに反応させることで、第2の前駆体を得られる。

[0123] さらに、第1前駆体および第2前駆体を、組成式(1)により示された組成比を有するように用意し、混合する。混合された第1前駆体および第2前駆体を例えば、乾式法または湿式法で混合し、次いで遊星型ボールミルのような混合装置内で1時間以上メカノケミカルに互いに反応させることで、最終的な前駆体を得られる。

[0124] 最終的な前駆体を得るための方法は、上述の作製方法に限られない。例えば、当該方法は、第一の前駆体および第二の前駆体とは異なるモル比を有する第三の前駆体を得る工程をさらに含んでもよい。この場合、組成式(1)に示したモル比を有するように用意された第一の前駆体、第二の前駆体、および第三の前駆体を、乾式法または湿式法で混合し、1時間以上メカノケミカルに反応させることで、最終的な前駆体を得てもよい。

[0125] このようにして、 x 、 y 、 α 、および β の値を、組成式(1)において示された範囲内で変化させることができる。

[0126] 最終的な前駆体を熱処理する。熱処理の条件は、所望のリチウム複合酸化物が得られるように適宜設定される。熱処理の最適な条件は、他の製造条件および目標とする組成に依存して異なるが、本発明者らは、例えば、第1前駆体のLi含有量が少ないほど、熱処理の温度が低いほど、または熱処理に要する時間が短いほど、積分強度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ の値が小さくなる傾向を見出している。製造者は、この傾向を指針として用いて熱処理の条件を定めることができる。熱処理の温度および時間は、例えば、200~900℃の範囲、及び、1分~20時間の範囲からそれぞれ選択されてもよい。熱処理の雰囲気は、大気雰囲気、酸素雰囲気、または不活性雰囲気

気（例えば、窒素雰囲気またはアルゴン雰囲気）である。

[0127] 以上のように、原料、原料の混合条件、および熱処理条件を調整することにより、所望のリチウム複合酸化物を得ることができる。

[0128] 得られたリチウム複合酸化物が有する結晶構造の空間群は、例えば、X線回折測定または電子線回折測定により、特定することができる。これにより、得られたリチウム複合酸化物が、例えば、単斜晶に属する結晶構造を有する第1の相および六方晶に属する結晶構造を有する第2の相を含むことを確認できる。

[0129] 得られたリチウム複合酸化物の平均組成は、例えば、ICP発光分光分析法、不活性ガス溶融-赤外線吸収法、イオンクロマトグラフィー、またはそれら分析方法の組み合わせにより、決定され得る。

[0130] 原料としてリチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、元素のミキシングのエネルギーを低下させることができる。これにより、リチウム複合酸化物の純度を高められる。

[0131] 以上のように、実施の形態1において、リチウム複合酸化物の製造方法は、原料を用意する工程(a)、原料をメカノケミカルに反応させることによりリチウム複合酸化物の前駆体を得る工程(b)、および前駆体を熱処理することによりリチウム複合酸化物を得る工程(c)を具備する。

[0132] 原料は、混合原料であってもよく、当該混合原料では、LiのMeに対する比は1.4以上2.0以下であってもよい。

[0133] 原料として用いられるリチウム化合物は、公知の方法で作製されてもよい。

[0134] 上述の工程(b)では、ボールミルを用いてメカノケミカルに原料を反応させることを2回または3回繰り返してもよい。

[0135] 以上のように、実施の形態1において、リチウム複合酸化物を得るためには、原料（例えば、LiF、Li₂O、酸化遷移金属、またはリチウム複合遷移金属）を、遊星型ボールミルを用いて、メカノケミカル反応により混合して前駆体を得て、次いで得られた前駆体を熱処理してもよい。

[0136] (実施の形態 2)

以下、実施の形態 2 が説明される。実施の形態 1 において説明された事項は、適宜、省略され得る。

[0137] 実施の形態 2 における電池は、上述の実施の形態 1 における正極活物質を含む正極と、負極と、電解質と、を備える。

[0138] 実施の形態 2 における電池は、高い容量を有する。

[0139] 実施の形態 2 における電池において、正極は、正極活物質層を備えてもよい。正極活物質層は、実施の形態 1 における正極活物質を主成分として含んでいてもよい。すなわち、正極活物質層の全体に対する正極活物質の質量比は 50% 以上である。

[0140] このような正極活物質層は、電池の容量をさらに向上させる。

[0141] 当該質量比は、70% 以上であってもよい。

[0142] このような正極活物質層は、電池の容量をさらに向上させる。

[0143] 当該質量比は、90% 以上であってもよい。

[0144] このような正極活物質層は、電池の容量をさらに向上させる。

[0145] 実施の形態 2 における電池は、例えば、リチウムイオン二次電池、非水電解質二次電池、または全固体電池である。

[0146] 実施の形態 2 における電池において、負極は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な負極活物質を含有していてもよい。あるいは、負極は、材料であって、放電時にリチウム金属が当該材料から電解質に溶解し、かつ充電時に前記リチウム金属が当該材料に析出する材料を含有していてもよい。

[0147] 実施の形態 2 における電池において、電解質は、非水電解質（例えば、非水電解液）であってもよい。

[0148] 実施の形態 2 における電池において、電解質は、固体電解質であってもよい。

[0149] 図 1 は、実施の形態 2 における電池 10 の断面図を示す。

[0150] 図 1 に示されるように、電池 10 は、正極 21 と、負極 22 と、セパレータ 14 と、ケース 11 と、封口板 15 と、ガスケット 18 と、を備えている

- 。
- [0151] セパレータ 14 は、正極 21 と負極 22 との間に、配置されている。
- [0152] 正極 21 と負極 22 とセパレータ 14 とには、例えば、非水電解質（例えば、非水電解液）が含浸されている。
- [0153] 正極 21 と負極 22 とセパレータ 14 とによって、電極群が形成されている。
- [0154] 電極群は、ケース 11 の中に収められている。
- [0155] ガasket 18 と封口板 15 とにより、ケース 11 が閉じられている。
- [0156] 正極 21 は、正極集電体 12 と、正極集電体 12 の上に配置された正極活物質層 13 と、を備えている。
- [0157] 正極集電体 12 は、例えば、金属材料（例えば、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、鉄、チタン、銅、パラジウム、金、及び白金からなる群より選択される少なくとも一種）又はそれらの合金で作られている。
- [0158] 正極集電体 12 は設けられないことがある。この場合、ケース 11 を正極集電体として使用する。
- [0159] 正極活物質層 13 は、実施の形態 1 における正極活物質を含む。
- [0160] 正極活物質層 13 は、必要に応じて、添加剤（導電剤、イオン伝導補助剤、または結着剤）を含んでいてもよい。
- [0161] 負極 22 は、負極集電体 16 と、負極集電体 16 の上に配置された負極活物質層 17 と、を備えている。
- [0162] 負極集電体 16 は、例えば、金属材料（例えば、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、鉄、チタン、銅、パラジウム、金、及び白金からなる群より選択される少なくとも一種）又はそれらの合金）で作られている。
- [0163] 負極集電体 16 は設けられないことがある。この場合、封口板 15 を負極集電体として使用する。
- [0164] 負極活物質層 17 は、負極活物質を含んでいる。
- [0165] 負極活物質層 17 は、必要に応じて、添加剤（導電剤、イオン伝導補助剤、または結着剤）を含んでいてもよい。

- [0166] 負極活物質の材料の例は、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、または珪素化合物である。
- [0167] 金属材料は、単体の金属であってもよい。もしくは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属またはリチウム合金が挙げられる。
- [0168] 炭素材料の例として、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、または非晶質炭素が挙げられる。
- [0169] 容量密度の観点から、負極活物質として、珪素（すなわち、Si）、錫（すなわち、Sn）、珪素化合物、または錫化合物を使用できる。珪素化合物および錫化合物は、合金または固溶体であってもよい。
- [0170] 珪素化合物の例として、 SiO_x （ここで、 $0.05 < x < 1.95$ ）が挙げられる。 SiO_x の一部の珪素原子を他の元素で置換することによって得られた化合物も使用できる。当該化合物は、合金又は固溶体である。他の元素とは、ホウ素、マグネシウム、ニッケル、チタン、モリブデン、コバルト、カルシウム、クロム、銅、鉄、マンガン、ニオブ、タンタル、バナジウム、タングステン、亜鉛、炭素、窒素、及び錫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。
- [0171] 錫化合物の例として、 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 SnO_2 、または $SnSiO_3$ が挙げられる。これらから選択される1種の錫化合物が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される2種以上の錫化合物の組み合わせが、使用されてもよい。
- [0172] 負極活物質の形状は限定されない。負極活物質としては、公知の形状（例えば、粒子状または繊維状）を有する負極活物質が使用されうる。
- [0173] リチウムを負極活物質層17に補填する（すなわち、吸蔵させる）ための方法は、限定されない。この方法の例は、具体的には、（a）真空蒸着法のような気相法によってリチウムを負極活物質層17に堆積させる方法、または（b）リチウム金属箔と負極活物質層17とを接触させて両者を加熱する方法である。いずれの方法においても、熱によってリチウムは負極活物質層

17に拡散する。リチウムを電気化学的に負極活物質層17に吸蔵させる方法も用いられ得る。具体的には、リチウムを有さない負極22およびリチウム金属箔（負極）を用いて電池を組み立てる。その後、負極22にリチウムが吸蔵されるように、その電池を充電する。

[0174] 正極21および負極22の結着剤の例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、またはカルボキシメチルセルロースである。

[0175] 結着剤の他の例は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエタン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエン、からなる群より選択される2種以上の材料の共重合体である。上述の材料から選択される2種以上の結着剤の混合物が用いられてもよい。

[0176] 正極21および負極22の導電剤の例は、グラファイト、カーボンブラック、導電性繊維、フッ化黒鉛、金属粉末、導電性ウイスキー、導電性金属酸化物、または有機導電性材料である。

[0177] グラファイトの例としては、天然黒鉛または人造黒鉛が挙げられる。

[0178] カーボンブラックの例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、またはサーマルブラックが挙げられる。

[0179] 金属粉末の例としては、アルミニウム粉末が挙げられる。

[0180] 導電性ウイスキーの例としては、酸化亜鉛ウイスキーまたはチタン酸カリ

ウムウイスキーが挙げられる。

- [0181] 導電性金属酸化物の例としては、酸化チタンが挙げられる。
- [0182] 有機導電性材料の例としては、フェニレン誘導体が挙げられる。
- [0183] 導電剤を用いて、結着剤の表面の少なくとも一部を被覆してもよい。例えば、結着剤の表面は、カーボンブラックにより被覆されてもよい。これにより、電池の容量を向上させることができる。
- [0184] セパレータ14の材料は、大きいイオン透過度および十分な機械的強度を有する材料である。セパレータ14の材料の例は、微多孔性薄膜、織布、または不織布が挙げられる。具体的には、セパレータ14は、ポリプロピレンまたはポリエチレンのようなポリオレフィンで作られていることが望ましい。ポリオレフィンで作られたセパレータ14は、優れた耐久性を有するだけでなく、過度に加熱されたときにシャットダウン機能を発揮できる。セパレータ14の厚さは、例えば、10~300 μm （又は10~40 μm ）の範囲にある。セパレータ14は、1種の材料で構成された単層膜であってもよい。もしくは、セパレータ14は、2種以上の材料で構成された複合膜（または、多層膜）であってもよい。セパレータ14の空孔率は、例えば、30~70%（又は35~60%）の範囲にある。用語「空孔率」とは、セパレータ14の全体の体積に占める空孔の体積の割合を意味する。空孔率は、例えば、水銀圧入法によって測定される。
- [0185] 非水電解液は、非水溶媒と、非水溶媒に溶けたリチウム塩と、を含む。
- [0186] 非水溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。
- [0187] 環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。
- [0188] 鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。
- [0189] 環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、1、4-ジオキサン、ま

たは 1、3-ジオキソランである。

- [0190] 鎖状エーテル溶媒の例としては、1、2-ジメトキシエタンまたは 1、2-ジエトキシエタンである。
- [0191] 環状エステル溶媒の例は、 γ -ブチロラクトンである。
- [0192] 鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。
- [0193] フッ素溶媒の例としては、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチレンカーボネートである。
- [0194] 非水溶媒として、これらから選択される 1 種の非水溶媒が、単独で、使用されうる。もしくは、非水溶媒として、これらから選択される 2 種以上の非水溶媒の組み合わせが、使用されうる。
- [0195] 非水電解液は、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、およびフルオロジメチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも 1 種のフッ素溶媒を含んでいてもよい。
- [0196] 当該少なくとも 1 種のフッ素溶媒が非水電解液に含まれていると、非水電解液の耐酸化性が向上する。
- [0197] その結果、高い電圧で電池 10 を充電する場合にも、電池 10 を安定して動作させることが可能となる。
- [0198] 実施の形態 2 における電池において、電解質は、固体電解質であってもよい。
- [0199] 固体電解質の例は、有機ポリマー固体電解質、酸化物固体電解質、または硫化物固体電解質である。
- [0200] 有機ポリマー固体電解質の例は、高分子化合物と、リチウム塩との化合物である。このような化合物の例は、ポリスチレンスルホン酸リチウムである。
- [0201] 高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。高分子化合物がエチレンオキシド構造を有することで、リチウム塩を多く含有することが

できる。その結果、イオン導電率をより高めることができる。

[0202] 酸化物固体電解質の例は、

(i) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ またはその置換体のような NASICON 固体電解質、

(ii) $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ のようなペロブスカイト固体電解質、

(iii) $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 、またはその置換体のような LISICON 固体電解質、

(iv) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ またはその置換体のようなガーネット固体電解質、

(v) Li_3N またはその H 置換体、もしくは

(vi) Li_3PO_4 またはその N 置換体

である。

[0203] 硫化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、または $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ である。硫化物固体電解質に、 LiX (X は F、Cl、Br、または I である)、 MO_y 、または Li_xMO_y (M は、P、Si、Ge、B、Al、Ga、または In のいずれかであり、かつ x および y はそれぞれ独立して自然数である) が添加されてもよい。

[0204] これらの中でも、硫化物固体電解質は、成形性に富み、かつ高いイオン伝導性を有する。このため、固体電解質として硫化物固体電解質を用いることで、電池のエネルギー密度をさらに向上できる。

[0205] 硫化物固体電解質の中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ は、高い電気化学的安定性および高いイオン伝導性を有する。このため、固体電解質として、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を用いると、電池のエネルギー密度をさらに向上できる。

[0206] 固体電解質が含まれる固体電解質層には、さらに上述の非水電解液が含まれてもよい。

[0207] 固体電解質層が非水電解液を含むので、活物質と固体電解質との間でのリチウムイオンの移動が容易になる。その結果、電池のエネルギー密度をさら

に向上できる。

[0208] 固体電解質層は、ゲル電解質またはイオン液体を含んでもよい。

[0209] ゲル電解質の例は、非水電解液が含浸したポリマー材料である。ポリマー材料の例は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、またはポリメチルメタクリレートである。ポリマー材料の他の例は、エチレンオキシド結合を有するポリマーである。

[0210] イオン液体に含まれるカチオンの例は、

(i) テトラアルキルアンモニウムのような脂肪族鎖状第4級アンモニウム塩のカチオン、

(ii) テトラアルキルホスホニウムのような脂肪族鎖状第4級ホスホニウム塩のカチオン、

(iii) ピロリジニウム、モルホリニウム、イミダゾリニウム、テトラヒドロピリミジニウム、ピペラジニウム、またはピペリジニウムのような脂肪族環状アンモニウム、または

(iv) ピリジニウムまたはイミダゾリウムのような窒素含有ヘテロ環芳香族カチオンである。

イオン液体を構成するアニオンは、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、または $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ である。イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0211] リチウム塩の例は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ である。リチウム塩として、これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で、使用されうる。もしくは、リチウム塩として、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が、使用されうる。リチウム塩の濃度は、例えば、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ / リットルの範囲にある。

[0212] 実施の形態2における電池の形状について、電池は、コイン型電池、円筒型電池、角型電池、シート型電池、ボタン型電池（すなわち、ボタン型セル）、扁平型電池、または積層型電池である。

[0213] （実施例）

<実施例1>

[正極活物質の作製]

1.0/0.33/0.33/0.33/1.9/0.1のLi/Mn/Co/Ni/O/Fモル比を有するように、LiF、LiMnO₂、LiCoO₂、およびLiNiO₂の混合物を得た。

[0214] 混合物を、3mmの直径を有する適量のジルコニア製ボールと共に、45ミリリットルの容積を有する容器に入れ、アルゴングローブボックス内で密閉した。容器はジルコニア製であった。

[0215] 次に、容器をアルゴングローブボックスから取り出した。容器に含有されている混合物は、アルゴン雰囲気下で、遊星型ボールミルで、600rpmで30時間処理することで、第1の前駆体を作製した。

[0216] 第1の前駆体に対して、粉末X線回折測定を実施した。粉末X線回折測定の結果、第1の前駆体の空間群はFm-3mとして特定された。

[0217] これとは別に、2.0/1.0/2.8/0.2のLi/Mn/O/Fモル比を有するように、LiF、Li₂O、LiMnO₂、およびMnO₂の混合物を得た。

[0218] 混合物を、3mmの直径を有する適量のジルコニア製ボールと共に、45ミリリットルの容積を有する容器に入れ、アルゴングローブボックス内で密閉した。容器はジルコニア製であった。

[0219] 次に、容器をアルゴングローブボックスから取り出した。容器に含有されている混合物は、アルゴン雰囲気下で、遊星型ボールミルで、600rpmで5時間処理することで、第2の前駆体を作製した。

[0220] 第2の前駆体に対して、粉末X線回折測定を実施した。粉末X線回折測定の結果、第2の前駆体の空間群はFm-3mとして特定された。

[0221] 1.2/0.54/0.13/0.13/1.9/0.1のLi/Mn/Co/Ni/O/Fモル比を有するように、第1の前駆体および第2の前駆体の混合物を得た。

[0222] 混合物を、3mmの直径を有する適量のジルコニア製ボールと共に、45ミリリットルの容積を有する容器に入れ、アルゴングローブボックス内で密閉した。容器はジルコニア製であった。

[0223] 次に、容器をアルゴングローブボックスから取り出した。容器に含有されている混合物は、アルゴン雰囲気下で、遊星型ボールミルで、450rpmで5時間処理することで、最終的な前駆体を作製した。

[0224] 最終的な前駆体を、摂氏700度で1時間、大気雰囲気において熱処理した。このようにして、実施例1による正極活物質を得た。

[0225] 実施例1による正極活物質に対して、粉末X線回折測定を実施した。

[0226] 図2は、粉末X線回折測定の結果を示す。

[0227] 実施例1による正極活物質に対して、電子回折測定も行った。粉末X線回折測定および電子回折測定の結果に基づいて、実施例1による正極活物質の結晶構造を解析した。

[0228] その結果、実施例1による正極活物質は、空間群C2/mに属する第1の相および空間群R-3mに属する第2の相を含む二相混合物であると判定された。

[0229] X線回折装置（株式会社リガク社製）を用いて得られた粉末X線回折測定の結果から、X線回折ピークの積分強度を、当該X線回折装置に付属のソフトウェア（商品名：PDXL）を用いて算出した。実施例1による正極活物質は、0.92の積分強度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ を有していた。

[0230] [電池の作製]

次に、70質量部の実施例1による正極活物質、20質量部のアセチレンブラック、10質量部のポリフッ化ビニリデン（以下、「PVDF」という）、および適量のN-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」という）を混合した。これにより、正極合剤スラリーを得た。アセチレンブラックは

導電剤として機能した。ポリフッ化ビニリデンは結着剤として機能した。

[0231] 20マイクロメートルの厚さのアルミニウム箔で形成された正極集電体の片面に、正極合剤スラリーを塗布した。

[0232] 正極合剤スラリーを乾燥および圧延することによって、正極活物質層を備えた厚さ60マイクロメートルの正極板を得た。

[0233] 得られた正極板を打ち抜いて、直径12.5mmの円形状の正極を得た。

[0234] 300マイクロメートルの厚みを有するリチウム金属箔を打ち抜いて、直径14mmの円形状の負極を得た。

[0235] これとは別に、フルオロエチレンカーボネート（以下、「FEC」という）とエチレンカーボネート（以下、「EC」という）とエチルメチルカーボネート（以下、「EMC」という）とを、1:1:6の体積比で混合して、非水溶媒を得た。

[0236] この非水溶媒に、LiPF₆を、1.0mol/リットルの濃度で、溶解させることによって、非水電解液を得た。

[0237] 得られた非水電解液を、セパレータに、染み込ませた。セパレータは、セルガード社の製品（品番2320、厚さ25マイクロメートル）であった。当該セパレータは、ポリプロピレン層とポリエチレン層とポリプロピレン層とで形成された、3層セパレータであった。

[0238] 上述の正極と負極とセパレータとを用いて、露点がマイナス摂氏50度に維持されたドライボックスの中で、直径が20ミリであり、かつ厚みが3.2ミリのコイン型電池を、作製した。

[0239] <実施例2~7>

実施例2~実施例7では、以下の事項(i)および(ii)を除き、実施例1の場合と同様に正極活物質を得た。

(i) 混合物の混合比（すなわち、Li/Me/O/Fの混合比）を変化させたこと。

(ii) 加熱条件を、500~900℃かつ10分~5時間の範囲内で変えたこと。

[0240] 表 1 に、実施例 2 ～ 7 の正極活物質の平均組成が示される。

[0241] 実施例 2 ～ 7 による正極活物質は、空間群 $C2/m$ に属する相および空間群 $R-3m$ に属する相を含む二相混合物であると判定された。

[0242] 実施例 2 ～ 7 の正極活物質を用いて、実施例 1 と同様にして、実施例 2 ～ 7 のコイン型電池を作製した。

[0243] <実施例 8>

実施例 8 では、以下の事項 (i) および (ii) を除き、実施例 1 の場合と同様に正極活物質を得た。

(i) 実施例 8 による正極活物質が、 $1.33/0.67/1.33/0.67$ の $Li/Mn/O/F$ モル比 (すなわち、平均組成) を有していたこと。

(ii) 最終的な前駆体を 700°C で 12 時間、熱処理したこと。

[0244] 実施例 8 による正極活物質に対して、粉末 X 線回折測定を実施した。

[0245] 図 2 は、粉末 X 線回折測定の結果を示す。

[0246] 実施例 8 による正極活物質に対して、電子回折測定も行った。粉末 X 線回折測定および電子回折測定の結果に基づいて、実施例 8 による正極活物質の結晶構造を解析した。

[0247] その結果、実施例 8 による正極活物質は、空間群 $C2/m$ に属する第 1 の相および空間群 $R-3m$ に属する第 2 の相を含む二相混合物であると判定された。

[0248] 実施例 8 による正極活物質は、 1.12 の積分強度比 $I_{(18^{\circ}-20^{\circ})}/I_{(43^{\circ}-46^{\circ})}$ を有していた。

[0249] 実施例 8 の正極活物質を用いて、実施例 1 と同様にして、実施例 8 のコイン型電池を作製した。

[0250] <実施例 9>

実施例 9 では、以下の事項 (i) を除き、実施例 1 の場合と同様に正極活物質を得た。

(i) 実施例 9 による正極活物質が、 $1.2/0.54/0.13/0$

、1.3/2.0のLi/Mn/Co/Ni/Oモル比（すなわち、平均組成）を有していたこと。実施例9では、LiFは用いられなかった。

[0251] その結果、実施例9による正極活物質は、空間群C2/mに属する第1の相および空間群R-3mに属する第2の相を含む二相混合物であると判定された。

[0252] 実施例9による正極活物質は、1.15の積分強度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ を有していた。

[0253] 実施例9の正極活物質を用いて、実施例1と同様にして、実施例9のコイン型電池を作製した。

[0254] <比較例1>

比較例1では、公知の手法を用いて、化学式LiCoO₂（すなわち、コバルト酸リチウム）で表される組成を有する正極活物質を得た。

[0255] 得られた正極活物質に対して、粉末X線回折測定を実施した。

[0256] 粉末X線回折測定の結果が、図2に示される。

[0257] 粉末X線回折測定の結果から、比較例1による正極活物質の空間群は、空間群R-3mとして特定された。

[0258] 比較例1による正極活物質における積分強度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ は、1.23であった。

[0259] 比較例1による正極活物質を用いて、実施例1の場合と同様にして、比較例1のコイン型電池を作製した。

[0260] <電池の評価>

0.5mA/cm²の電流密度で、4.7Vの電圧に達するまで、実施例1の電池を充電した。

[0261] その後、0.5mA/cm²の電流密度で、2.5Vの電圧に達するまで、実施例1の電池を放電させた。

[0262] 実施例1の電池の初回放電容量は、282mAh/gであった。

[0263] 0.5mA/cm²の電流密度で、4.3Vの電圧に達するまで、比較例1の電池を充電した。

[0264] その後、 0.5 mA/cm^2 の電流密度で、 2.5 V の電圧に達するまで、比較例1の電池を放電させた。

[0265] 比較例1の電池の初回放電容量は、 150 mAh/g であった。

[0266] 実施例2～実施例9のコイン型電池の初回放電容量を同様に測定した。

[0267] 以下の表1～表3は、実施例1～実施例9および比較例1の結果を示す。

[0268] [表1]

	平均組成	x/y	α/β	(x/y) / (α/β)
実施例 1	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
実施例 2	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
実施例 3	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
実施例 4	$\text{Li}_{1.166}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.4	19	1.0
実施例 5	$\text{Li}_{1.166}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.4	19	1.0
実施例 6	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	9	1.0
実施例 7	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
実施例 8	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
実施例 9	$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$	2.0	2	1.0
実施例 10	$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$	2.0	2	1.0
比較例 1	LiCoO_2	1.0	-	1.0

[0269]

[表2]

	第1の相	第2の相	第3の相
実施例1	C2/m	R-3m	Fd-3m
実施例2	C2/m	R-3m	Fm-3m
実施例3	C2/m	R-3m	Fd-3m
実施例4	C2/m	R-3m	Fm-3m
実施例5	C2/m	R-3m	Fd-3m
実施例6	C2/m	R-3m	Fd-3m
実施例7	C2/m	R-3m	Fd-3m
実施例8	C2/m	R-3m	Fd-3m
実施例9	C2/m	R-3m	Fd-3m
実施例10	C2/m	R-3m	Fm-3m
比較例1	-	R-3m	-

[0270]

[表3]

	$I_{(18^{\circ}-20^{\circ})}/I_{(43^{\circ}-46^{\circ})}$	初回放電容量 (mAh/g)
実施例 1	0.91	284
実施例 2	0.35	273
実施例 3	0.11	278
実施例 4	0.95	281
実施例 5	0.35	282
実施例 6	0.75	269
実施例 7	0.88	277
実施例 8	0.95	272
実施例 9	0.45	266
実施例 10	0.22	260
比較例 1	1.27	150

[0271] 表1～表3に示されるように、実施例1～9の電池は、260～282 mAh/gの初回放電容量を有する。

[0272] すなわち、実施例1～9の電池の初回放電容量は、比較例1の電池の初回放電容量よりも、大きい。

[0273] この理由としては、実施例1～9の電池では、正極活物質におけるリチウム複合酸化物が、空間群 $c2/m$ に属する結晶構造を有する第1の相および空間群 $R-3m$ に属する結晶構造を有する第2の相を含み、かつ0.05以上1.15以下の積分強度比 $I_{(18^{\circ}-20^{\circ})}/I_{(43^{\circ}-46^{\circ})}$ を有することが考えられる。このため、多くのLiを挿入および脱離させることが可能で、かつ、Liの拡散性および結晶構造の安定性が高いと考えられる。このため、初回放電容量が大きく向上したと考えられる。

[0274] 比較例1では、積分強度比 $I_{(18^{\circ}-20^{\circ})}/I_{(43^{\circ}-46^{\circ})}$ が1.15よりも

大きく、かつ結晶構造が空間群 $R-3m$ の単相である。そのため、充放電時の Li の挿入量および脱離量が低下し、かつ結晶構造の安定性も低下したと考えられる。さらに、比較例 1 では、 (x/y) の値は 1 に等しい。この (x/y) の値は、比較的、小さい。このため、反応に関与できる Li の量が少なくなり、 Li イオンの拡散性が低下したと考えられる。これらの理由のため、初回放電容量が大きく低下したと考えられる。

[0275] 表 1～表 3 に示されるように、実施例 2 の電池の初回放電容量は、実施例 1 の電池の初回放電容量よりも、小さい。

[0276] この理由としては、実施例 2 の電池は、実施例 1 の電池よりも、大きい積分強度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ を有することが考えられる。このため、 Li 離脱時の酸素脱離に伴い、結晶構造の安定性が低下したと考えられる。このため、初回放電容量が低下したと考えられる。

[0277] 表 1～表 3 に示されるように、実施例 3 の電池の初回放電容量は、実施例 1 の電池の初回放電容量よりも、小さい。

[0278] この理由としては、実施例 3 の電池は、実施例 1 の電池よりも、小さい積分強度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ を有することが考えられる。このため、カチオンミキシングの量が大きくなることで、充放電時の Li の拡散性が低下したと考えられる。このため、初回放電容量が低下したと考えられる。

[0279] 表 1～表 3 に示されるように、実施例 4 の電池の初回放電容量は、実施例 1 の電池の初回放電容量よりも、小さい。

[0280] この理由としては、実施例 4 では、実施例 1 と比較して、 (x/y) の値が小さいことが考えられる。このため、充放電に関与できる Li の量が減少したことが考えられる。他の理由としては、実施例 4 では、実施例 1 よりも、 Mn 含有量が小さいことが考えられる。このため、酸素のレドックスが十分に利用できなかったと考えられる。これらの理由のため、初回放電容量が低下したと考えられる。

[0281] 表 1～表 3 に示されるように、実施例 5 の電池の初回放電容量は、実施例 1 の電池の初回放電容量よりも、小さい。

[0282] この理由としては、実施例5の電池は、実施例1の電池よりも、小さい積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ を有することが考えられる。このため、カチオンミキシングの量が大きくなることで、充放電時のLiの拡散性が低下したと考えられる。他の理由としては、実施例5では、実施例1よりも、Mn含有量が小さいことが考えられる。このため、酸素のレドックスが十分に利用できなかったと考えられる。これらの理由のため、初回放電容量が低下したと考えられる。

[0283] 表1～表3に示されるように、実施例6および実施例7の電池の初回放電容量は、実施例1の電池の初回放電容量よりも、小さい。

[0284] この理由としては、実施例6および実施例7による電池は、実施例1による電池よりも、小さいCo含有量および小さいNi含有量を有することが考えられる。このため、結晶構造が不安定化し、初回放電容量が低下したと考えられる。

[0285] 表1～表3に示されるように、実施例8の電池の初回放電容量は、実施例1の電池の初回放電容量よりも、小さい。

[0286] この理由としては、実施例8の電池は、実施例1の電池よりも、大きい積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ を有することが考えられる。このため、Li離脱時の酸素脱離に伴い、結晶構造の安定化が低下したと考えられる。他の理由としては、実施例8の電池は、実施例1の電池よりも、大きい (x/y) の値を有することが考えられる。このため、Li脱離後の結晶構造が不安定化したと考えられる。さらに他の理由として、実施例8は、実施例1の電池よりも、大きなF含有量を有する（すなわち、小さい (α/β) の値を有する）ことも考えられる。このため、電子伝導性が低下したと考えられる。さらに、結晶構造内でFと結合したLiの拡散性が低下した可能性が考えられる。これらの理由のため、初回放電容量が低下したと考えられる。

[0287] 表1～表3に示されるように、実施例9の電池の初回放電容量は、実施例1の電池の初回放電容量よりも、小さい。

[0288] この理由としては、実施例9の電池は、実施例1の電池よりも、大きい積

分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ を有することが考えられる。このため、Li 離脱時の酸素脱離に伴い、結晶構造の安定化が低下したと考えられる。他の理由としては、実施例 9 の電池は、F を含有しないことが考えられる。このため、結晶構造が不安定となり、充電時の Li 脱離に伴い結晶構造が崩壊したと考えられる。これらの理由のため、初回放電容量が低下したと考えられる。

[0289] 以上のように、以下の事項 (i) および (ii) が充足されるリチウム複合酸化物を含む正極活物質を具備する電池は、初回放電容量に優れる。

(i) リチウム複合酸化物は、空間群 $C2/m$ に属する結晶構造を有する第 1 の相および空間群 $R-3m$ に属する結晶構造を有する第 2 の相を含む多相混合物であること、および

(ii) リチウム複合酸化物が、0.05 以上 1.15 以下の積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ を有すること。

産業上の利用可能性

[0290] 本開示の正極活物質は、二次電池のような電池のために用いられ得る。

符号の説明

[0291]	10	電池
	11	ケース
	12	正極集電体
	13	正極活物質層
	14	セパレータ
	15	封口板
	16	負極集電体
	17	負極活物質層
	18	ガasket
	21	正極
	22	負極

請求の範囲

[請求項1]

正極活物質であって、

リチウム複合酸化物

を含み、

ここで、

前記リチウム複合酸化物は、空間群C 2 / mに属する結晶構造を有する第1の相および空間群R - 3 mに属する結晶構造を有する第2の相を含む多相混合物であり、

以下の数式(1)が充足される、

$$0.05 \leq \text{積分強度比 } I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)} \leq 1.15$$

(1)。

ここで、

積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、積分強度 $I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ に対する積分強度 $I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ の比に等しく、

積分強度 $I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、前記リチウム複合酸化物のX線回析パターンにおいて、 43° 以上 46° 以下の回折角 2θ の範囲に存在する最大ピークである第1ピークの積分強度であり、かつ

積分強度 $I_{(18^\circ - 20^\circ)}$ は、前記リチウム複合酸化物のX線回析パターンにおいて、 18° 以上 20° 以下の回折角 2θ の範囲に存在する最大ピークである第2ピークの積分強度である、

正極活物質。

[請求項2]

請求項1に記載の正極活物質であって、

前記積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、 0.62 以上 1.15 以下である、

正極活物質。

[請求項3]

請求項2に記載の正極活物質であって、

前記積分強度比 $I_{(18^\circ - 20^\circ)} / I_{(43^\circ - 46^\circ)}$ は、 0.62 以上 0.99 以下である、

正極活物質。

[請求項4]

請求項1から3のいずれかに記載の正極活物質であって、
前記リチウム複合酸化物は、Mnを含有する、
正極活物質。

[請求項5]

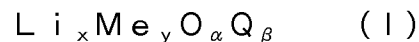
請求項1から4のいずれかに記載の正極活物質であって、
前記リチウム複合酸化物は、F、Cl、N、及びSからなる群より
選択される少なくとも1つを含有する、
正極活物質。

[請求項6]

請求項5に記載の正極活物質であって、
前記リチウム複合酸化物は、Fを含有する、
正極活物質。

[請求項7]

請求項1から3のいずれかに記載の正極活物質であって、
前記リチウム複合酸化物は、下記の組成式(1)で表される平均組
成を有する、



ここで、

Meは、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、
Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru
、W、B、Si、P、及びAlからなる群より選択される少なくとも
1つであり、

Qは、F、Cl、N、及びSからなる群より選択される少なくとも
1つであり、

以下の4つの数式が満たされる、

1. $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、
0. $6 \leq y \leq 1.0$ 、
1. $2 \leq \alpha \leq 2.0$ 、および
- $0 \leq \beta \leq 0.8$ 。

正極活物質。

- [請求項8] 請求項7に記載の正極活物質であって、
Meは、Mn、Co、及びNiからなる群より選択される少なくとも一つを含む、
正極活物質。
- [請求項9] 請求項8に記載の正極活物質であって、
Meは、Mnを含む、
正極活物質。
- [請求項10] 請求項9に記載の正極活物質であって、
Meに対するMnのモル比が、0.6以上である、
正極活物質。
- [請求項11] 請求項7から10のいずれか一項に記載の正極活物質であって、
Qは、Fを含む。
正極活物質。
- [請求項12] 請求項7から11のいずれか一項に記載の正極活物質であって、
以下の2つの数式
 $1.166 \leq x \leq 1.33$ 、および
 $0.67 \leq y \leq 0.834$ 、
が満たされる、
正極活物質。
- [請求項13] 請求項7から12のいずれか一項に記載の正極活物質であって、
以下の2つの数式
 $1.33 \leq \alpha \leq 2.0$ 、および
 $0 \leq \beta \leq 0.67$ 、
が満たされる、
正極活物質。
- [請求項14] 請求項13に記載の正極活物質であって、
以下の2つの数式
 $1.33 \leq \alpha < 2.0$ 、および

$$0 < \beta \leq 0.67、$$

が満たされる、

正極活物質。

[請求項15] 請求項14に記載の正極活物質であって、
以下の2つの数式

$$1.33 \leq \alpha \leq 1.9、および$$

$$0.1 \leq \beta \leq 0.67、$$

が満たされる、

正極活物質。

[請求項16] 請求項7から15のいずれか一項に記載の正極活物質であって、
以下の数式

$$1.4 \leq x/y \leq 2.0、$$

が満たされる、

正極活物質。

[請求項17] 請求項7から16のいずれか一項に記載の正極活物質であって、
以下の数式

$$2 \leq \alpha/\beta \leq 19、$$

が満たされる、

正極活物質。

[請求項18] 請求項1から17のいずれか一項に記載の正極活物質であって、
前記リチウム複合酸化物が前記正極活物質において主成分として含
まれる、

正極活物質。

[請求項19] 請求項1から18のいずれか一項に記載の正極活物質であって、
前記多相混合物は、前記第1の相および前記第2の相から構成され
る二相混合物である、

正極活物質。

[請求項20] 電池であって、

請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の正極活物質を含む正極

、

負極、および

電解質、

を備える、

電池。

[請求項21]

請求項 20 に記載の電池であって、

前記負極は、

(i) リチウムイオンを吸蔵および放出可能な負極活物質、および

(i i) 材料であって、放電時にリチウム金属が当該材料から電解質に溶解し、かつ充電時に前記リチウム金属が当該材料に析出する材料

からなる群から選択される少なくとも 1 つを含み、かつ

前記電解質は、非水電解液である、

電池。

[請求項22]

請求項 20 に記載の電池であって、

前記負極は、

(i) リチウムイオンを吸蔵および放出可能な負極活物質、および

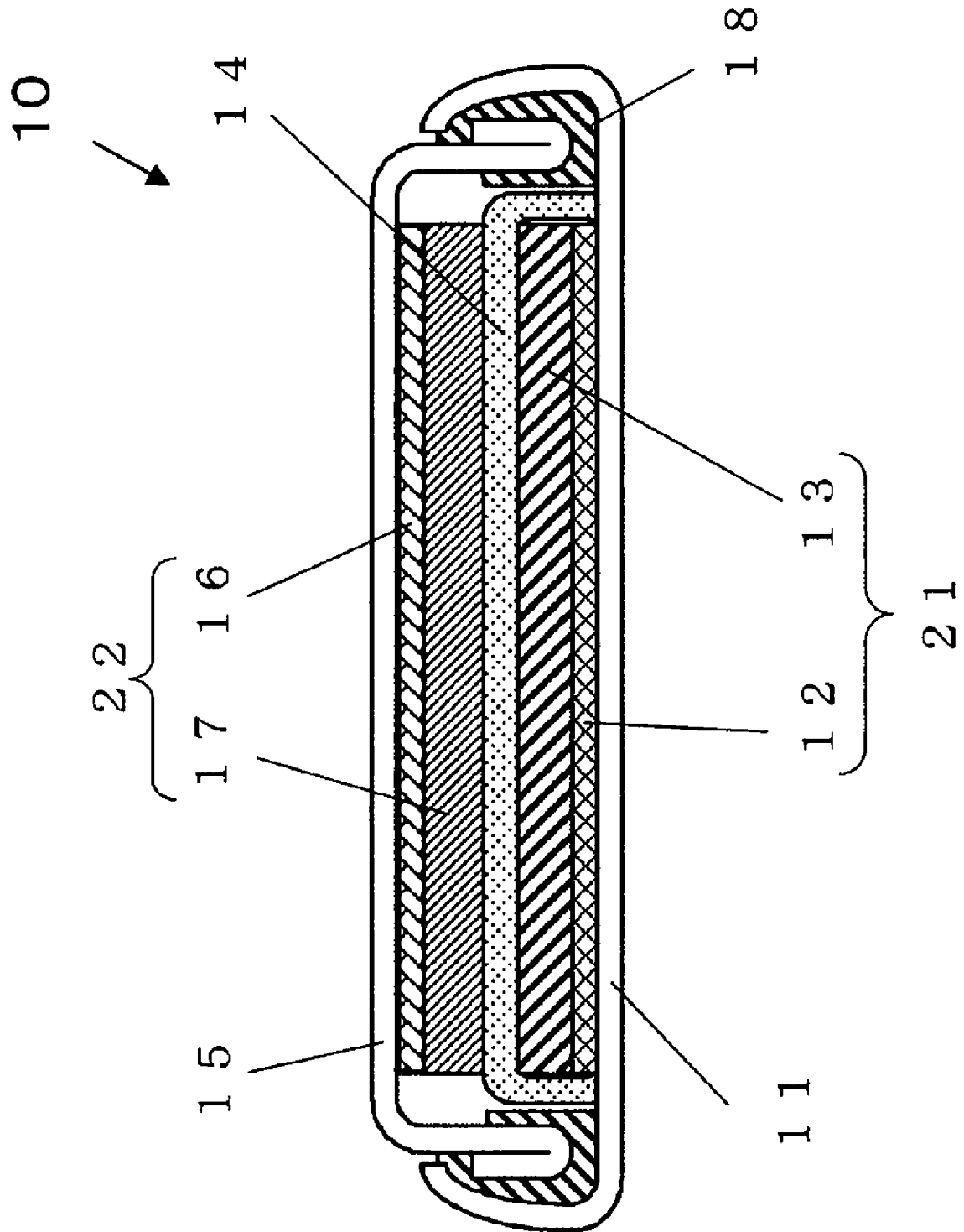
(i i) 材料であって、放電時にリチウム金属が当該材料から電解質に溶解し、かつ充電時に前記リチウム金属が当該材料に析出する材料

からなる群から選択される少なくとも 1 つを含み、かつ

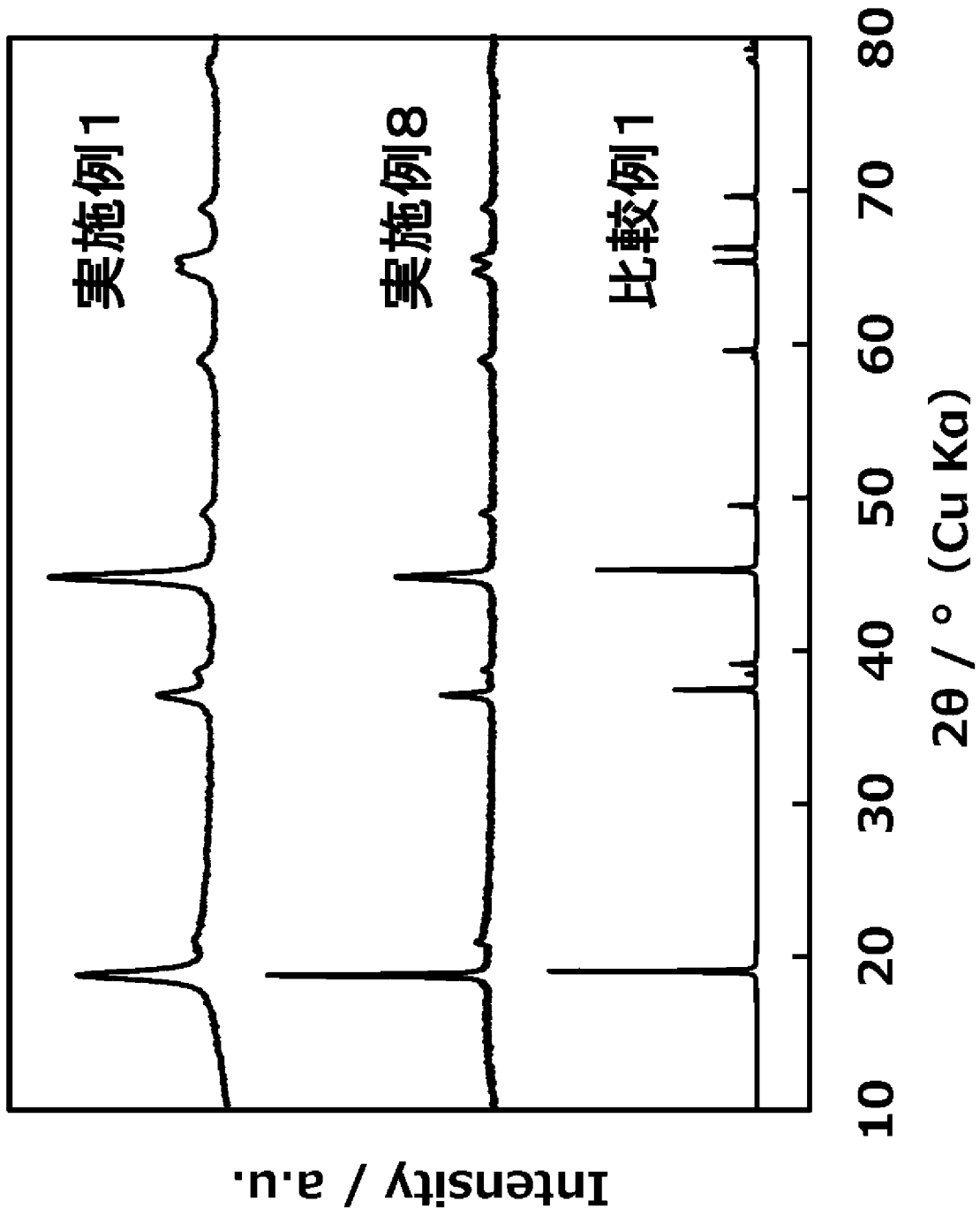
前記電解質は、固体電解質である、

電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017896

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. H01M4/505 (2010.01) i, C01D15/00 (2006.01) i, C01G45/00 (2006.01) i, H01M4/485 (2010.01) i, H01M4/525 (2010.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0562 (2010.01) i, H01M10/0565 (2010.01) i, H01M10/0566 (2010.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. H01M4/505, C01D15/00, C01G45/00, H01M4/485, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0562, H01M10/0565, H01M10/0566</p> <p>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 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2017-27881 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 02 February 2017, paragraph [0065] (Family: none)</td> <td align="center">1-22</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2008-63211 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 March 2008, entire text & US 2007/0218360 A1 & EP 1837937 A1</td> <td align="center">1-22</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2009-274940 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 26 November 2009, claim 2 (Family: none)</td> <td align="center">1-22</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2013-18660 A (SHARP CORP.) 31 January 2013, entire text & US 2013/0009088 A1 & CN 102867937 A</td> <td align="center">1-22</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2017-27881 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 02 February 2017, paragraph [0065] (Family: none)	1-22	A	JP 2008-63211 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 March 2008, entire text & US 2007/0218360 A1 & EP 1837937 A1	1-22	A	JP 2009-274940 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 26 November 2009, claim 2 (Family: none)	1-22	A	JP 2013-18660 A (SHARP CORP.) 31 January 2013, entire text & US 2013/0009088 A1 & CN 102867937 A	1-22
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	JP 2017-27881 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 02 February 2017, paragraph [0065] (Family: none)	1-22															
A	JP 2008-63211 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 March 2008, entire text & US 2007/0218360 A1 & EP 1837937 A1	1-22															
A	JP 2009-274940 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 26 November 2009, claim 2 (Family: none)	1-22															
A	JP 2013-18660 A (SHARP CORP.) 31 January 2013, entire text & US 2013/0009088 A1 & CN 102867937 A	1-22															
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* 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</p> <p>"I" 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</p>																	
Date of the actual completion of the international search 09.07.2019		Date of mailing of the international search report 16.07.2019															
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.															

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2019/017896

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/204164 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 30 November 2017, entire text & CN 109155410 A & KR 10-2019-0009299 A	1-22
A	WO 2012/111614 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 23 August 2012, entire text & US 2013/0327979 A1 & KR 10-2014-0008344 A	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/505(2010.01)i, C01D15/00(2006.01)i, C01G45/00(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)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. H01M4/505, C01D15/00, C01G45/00, H01M4/485, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0562, H01M10/0565, H01M10/0566

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
A	JP 2017-27881 A (株式会社GSユアサ) 2017.02.02, 0065 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2008-63211 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008.03.21, 全文 & US 2007/0218360 A1 & EP 1837937 A1	1-22
A	JP 2009-274940 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009.11.26, 請求項2 (ファミリーなし)	1-22

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 09.07.2019	国際調査報告の発送日 16.07.2019
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 結城 佐織 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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
A	JP 2013-18660 A (シャープ株式会社) 2013.01.31, 全文 & US 2013/0009088 A1 & CN 102867937 A	1-22
A	WO 2017/204164 A1 (住友化学株式会社) 2017.11.30, 全文 & CN 109155410 A & KR 10-2019-0009299 A	1-22
A	WO 2012/111614 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2012.08.23, 全文 & US 2013/0327979 A1 & KR 10-2014-0008344 A	1-22