

(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
2022年4月7日(07.04.2022)



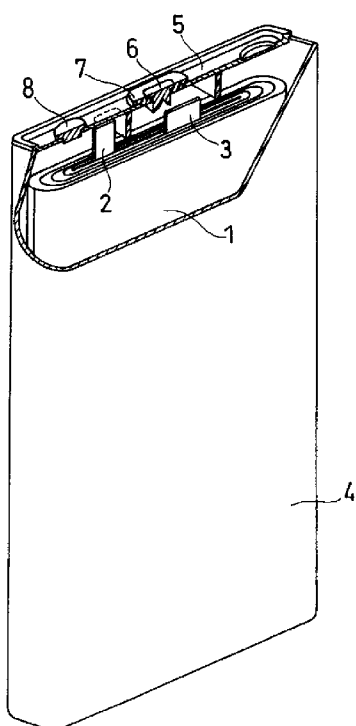
(10) 国際公開番号

WO 2022/070897 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/033792
- (22) 国際出願日: 2021年9月14日(14.09.2021)
- (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 2020-166186 2020年9月30日(30.09.2020) 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6-1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 張晋(ZHANG Jin), 池内一成(IKEUCHI Issei), 日比野光宏(HIBINO Mitsuhiro), 名倉健祐(NAKURA Kensuke).
- (74) 代理人: 特許業務法人河崎・橋本特許事務所(KAWASAKI, HASHIMOTO AND PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号北浜山本ビル 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, 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, IT, 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, 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,

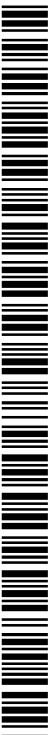
(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用正極活物質および二次電池



(57) Abstract: The present invention uses a positive electrode active material for secondary batteries, said positive electrode active material containing a lithium metal composite oxide that has a crystal structure based on a rock salt structure belonging to the space group Fm-3m. The lithium metal composite oxide contains Cu and a transition metal element M¹ that is other than Li and Cu. It is preferable that the lithium metal composite oxide is represented by composition formula Li_aMn_bCu_cA²_dO_{2-e}F_e (wherein A² represents at least one element excluding Li, Mn, Cu, O and F; and 0 < a ≤ 1.35, 0.4 ≤ b ≤ 0.9, 0 < c ≤ 0.2, 0 ≤ d ≤ 0.2, 0 ≤ e ≤ 0.66 and 1.75 ≤ a + b + c + d ≤ 2 are satisfied).

(57) 要約: 空間群 Fm-3m に属する岩塩構造をベースとする結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物を含む、二次電池用正極活物質を用いる。リチウム金属複合酸化物は、Cu と、Li および Cu 以外の遷移金属元素 M¹ と、を含む。好ましくは、リチウム金属複合酸化物は、組成式 Li_aMn_bCu_cA²_dO_{2-e}F_e。(ただし、A² は Li、Mn、Cu、O および F を除く少なくとも1種の元素であって、0 < a ≤ 1.35、0.4 ≤ b ≤ 0.9、0 < c ≤ 0.2、0 ≤ d ≤ 0.2、0 ≤ e ≤ 0.66、1.75 ≤ a + b + c + d ≤ 2 を満たす) で表される。



WO 2022/070897 A1

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：二次電池用正極活物質および二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用正極活物質および二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、高出力かつ高エネルギー密度を有するため、小型民生用途、電力貯蔵装置および電気自動車の電源として期待されている。リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、リチウムと遷移金属（例えば、コバルト）との複合酸化物が用いられている。コバルトの一部をニッケルで置き換えることで、高容量化が可能である。

[0003] 一方で、近年では、高エネルギー密度の要請を受けて、岩塩構造の $Li_{1+x}Mn_{1-x}O_2$ をベースとする Li 過剰型のリチウム金属複合酸化物が注目されている。

[0004] 特許文献1には、空間群 $Fm-3m$ に属する結晶構造を有し、組成式 $Li_{1+x}Nb_yMe_zA_pO_2$ (Me は Fe および/または Mn を含む遷移金属、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0.25 \leq z < 1$ 、 A は Nb 、 Me 以外の元素、 $0 \leq p \leq 0.2$ 、但し、 $Li_{1+p}Fe_{1-q}Nb_qO_2$ であって $0.15 < p \leq 0.3$ 、 $0 < q \leq 0.3$ であるものを除く) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6197029号明細書

発明の概要

[0006] 特許文献1に記載されているような、岩塩構造の $Li_{1+x}Mn_{1-x}O_2$ をベースとするリチウム金属複合酸化物は、平均放電電圧が低い傾向がある。また、放電電圧の分布が広く、実際には使えない容量が多い。このため、期待されるほどの高容量化は実現できておらず、未だ改善の余地が有る。

[0007] 以上に鑑み、本開示の一側面は、空間群 $Fm-3m$ に属する岩塩構造をベースとする結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物を含み、前記リチウム金属複合酸化物は、 Cu と、 Li および Cu 以外の遷移金属元素 M^1 と、を含む、二次電池用正極活物質に関する。

[0008] 本開示の他の側面は、正極、負極、電解質および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、前記正極は、上記二次電池用正極活物質を含む、二次電池に関する。

[0009] 本開示によれば、岩塩構造のリチウム金属複合酸化物の平均放電電圧を高くできることから、高エネルギー密度の二次電池の実現が容易になる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本開示の実施形態に係る二次電池用正極活物質は、空間群 $Fm-3m$ に属する岩塩構造をベースとする結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物を含む。すなわち、このリチウム金属複合酸化物は、空間群 $Fm-3m$ に属する岩塩構造に類似した結晶構造を有する。このリチウム金属複合酸化物は、 Cu と、 Li および Cu 以外の遷移金属元素 M^1 と、を含む。リチウム金属複合酸化物が Cu を含むことにより、平均放電電圧が上昇する。

[0012] 上記のリチウム金属複合酸化物は、例えば $NaCl$ に代表される、岩塩構造をベースとする結晶構造を有し、アニオンサイトに酸素原子が配置されるとともに、カチオンサイトに Li 原子および Li 以外の金属原子 (Cu および遷移金属元素 M^1 を含む) が不規則に配置された構造を有し得る。

[0013] リチウム金属複合酸化物は、遷移金属元素 M^1 として、 Mn を含むものが好ましい。リチウム金属複合酸化物に占める Mn のモル比は、 Mn を除く遷移金属元素 M^1 と Cu との合計のモル比よりも大きくてもよい。つまり、リチウム金属複合酸化物は、 Li および Mn の複合酸化物をベースとするものであってもよい。このような Li および Mn の複合酸化物として、 $Li_{1+x}Mn_{1-}$

x O_2 が挙げられる。

[0014] 上記結晶構造において、カチオンサイトには、Li原子および遷移金属元素M¹が配されていない空孔を有していてもよい。ここで、空孔を有するとは、製造直後あるいは放電状態の二次電池を分解し取り出した正極活物質において、Li原子または金属原子で埋められていない空孔がリチウム金属複合酸化物に存在することをいう。空孔の割合は、結晶構造におけるリチウム原子または金属原子が配され得るサイトの0.5%以上、好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上であり得る。空孔を有することにより、空孔を介してリチウムイオンが移動し易くなるとともに、容量がさらに向上する。

[0015] リチウム金属複合酸化物は、フッ素(F)を含んでいてもよい。フッ素は、上記結晶構造において、アニオンサイトの酸素原子を置換し得る。これにより、Li過剰の状態が安定化し、高容量が得られる。また、フッ素原子の置換により、平均放電電位が上昇する。なお、Li過剰の状態とは、複合酸化物に占めるLi原子の数が遷移金属原子の数よりも多い状態を指す。

[0016] 上記リチウム金属複合酸化物では、カチオンサイトにおけるLiの配置が不規則であり、Liの結合状態が様々であることから、Li放出に伴う電圧分布の幅が広い。このため、電圧分布の低電位側の裾部分については容量として利用することが困難になり得る。しかしながら、Cuの添加により、平均放電電位が上昇する。加えて、フッ素原子導入により、Li放出に伴う電圧分布がより高電位側に移動するため、裾部分を容量として利用し易くなる。これにより、利用可能な容量がさらに増加する。

[0017] リチウム金属複合酸化物としては、例えば、組成式 $Li_aMn_bCu_cA^2_dO_{2-e}F$ 。(ただし、 $0 < a \leq 1.35$ 、 $0.4 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 < c \leq 0.2$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 \leq e \leq 0.66$ 、 $1.75 \leq a + b + c + d \leq 2$ を満たす)で表されるものが挙げられる。ここで、A²はLi、Mn、Cu、OおよびFを除く少なくとも1種の他の元素である。

[0018] 上記組成式において、 $2 - a - b - c - d (= x)$ で表されるx値は、カチオンサイトに存在する空孔のモル比を表している。上記組成式より、空孔

のモル比 x は、 $0 \leq x \leq 0.25$ である。空孔のモル比 x は、 $x \geq 0.02$ が好ましく、 $x \geq 0.05$ がより好ましく、 $x \geq 0.1$ がさらに好ましい。換言すると、 $a + b + c + d \leq 1.98$ が好ましく、 $a + b + c + d \leq 1.95$ がより好ましく、 $a + b + c + d \leq 1.9$ がさらに好ましい。また、空孔のモル比 x は、 $x \leq 0.15$ ($a + b + c + d \geq 1.85$) がより好ましい。

[0019] 空孔および空孔の含有割合は、リチウム金属複合酸化物の結晶構造および組成に基づき導出することができる。例えば、空間群 $Fm-3m$ に属する岩塩構造に類似した結晶構造の場合、リチウム金属複合酸化物の組成を求め、組成式から $x = 2 - a - b - c - d$ を計算することで空孔の含有割合が求まる。リチウム金属複合酸化物の結晶構造は、粉体 X 線回折装置（例えば、株式会社リガク製のデスクトップ X 線回折装置 *MiniFlex*、X 線源： $CuK\alpha$ ）を用いて測定される X 線回折パターンから同定される。リチウム金属複合酸化物の組成は、ICP 発光分光分析装置（*Thermo Fisher Scientific* 製の *iCAP6300*）を用いて測定できる。

[0020] また、陽電子消滅を利用する方法により、空孔および空孔の含有割合を評価してもよい。

[0021] 上記組成式に示すように、アニオンサイトにおける酸素原子の一部が、フッ素原子で置換されていてもよい。これにより、 Li が過剰 ($a > 1$) の状態が安定化し、高容量が得られる。また、上述した通り、平均放電電位が上昇し、利用可能な容量がさらに増加する。酸素原子の一部をフッ素原子で置換する場合、リチウム金属複合酸化物の組成式におけるフッ素原子の置換割合 e は、 $0.1 \leq e \leq 0.58$ であってもよく、 $0.1 \leq e \leq 0.5$ であってもよく、もしくは $0.2 \leq e \leq 0.5$ であってもよい。

[0022] リチウム金属複合酸化物は、 Li 、 Mn 、 Cu 、 O 、 F 以外の元素 A^2 を含んでいてもよい。元素 A^2 としては、 Ni 、 Fe 、 Co 、 Al 、 Sn 、 Nb 、 Mo 、 Bi 、 V 、 Cr 、 Y 、 Zr 、 Zn 、 Na 、 K 、 Ca 、 Mg 、 Pt 、 A

u、Ag、Ru、Ta、P、W、Ge、Si、Ga、La、Ce、Pr、Sm、Eu、DyおよびErからなる群より選択される少なくとも1種を含むものであってもよい。リチウム金属複合酸化物は、なかでも、元素A²として、Ni、Sn、W、Ge、Fe、Ta、P、AlおよびZn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。

[0023] 上記リチウム金属複合酸化物は、例えば、フッ化リチウム(LiF)、遷移金属元素M¹の酸化物(例えば、マンガン酸リチウム(LiMnO₂)、および、酸化銅(CuO)を、Ar等の不活性ガス雰囲気中で、遊星ボールミルにより混合処理することで合成できる。原料には、Li₂OおよびMn₂O₃を用いてもよい。また、上記原料に加えて過酸化リチウム(Li₂O₂)を加えて混合処理を行うことで、空孔を有するリチウム金属複合酸化物を合成できる。遊星ボールミルの代わりに、同様の攪拌せん断力を粉体に与えることが可能な混合機を用いてもよく、混合処理中に粉体を加熱してもよい。複合酸化物の組成等は、例えば、LiFとLiMnO₂の混合比率、混合条件(回転数、処理時間、処理温度等)を変更することで目的とする範囲に調整され得る。

[0024] 次に、本開示の実施形態に係る二次電池について詳述する。二次電池は、例えば、以下のような正極、負極、電解質およびセパレータを備える。

[0025] [正極]

正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成され、かつ正極活物質を含む正極合剤層とを具備する。正極としては、上記の二次電池用正極が用いられる。正極合剤層は、例えば、正極活物質、結着剤等を含む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。

[0026] 正極合剤層は、正極活物質を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、増粘剤、導電剤、正極添加剤などなどを含むことができる。結着剤、増

粘剤、導電剤としては、公知の材料を利用できる。

[0027] 正極活物質としては、空間群 $Fm-3m$ に属する岩塩構造に類似した結晶構造を有する上述のリチウム金属複合酸化物を含む。複合酸化物は、例えば、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子である。一次粒子の粒径は、一般的に $0.05\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ である。複合酸化物の平均粒径は、例えば $3\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ である。ここで、複合酸化物の平均粒径は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が 50% となるメジアン径 ($D50$) を意味し、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。

[0028] なお、複合酸化物を構成する元素の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES)、電子線マイクロアナライザー (EPMA)、あるいはエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) 等により測定することができる。

[0029] 正極活物質として、上記の岩塩構造に類似した結晶構造を有する上述のリチウム金属複合酸化物に、上述のリチウム金属複合酸化物以外の他の公知のリチウム金属酸化物を混合して用いてもよい。他のリチウム金属酸化物としては、例えば、 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ 、 LiMePO_4 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ などのリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。ここで、 M は、 Na 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 、および B よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。 Me は、少なくとも遷移元素を含む (例えば、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含む)。ここで、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq c \leq 2.3$ である。なお、リチウムのモル比を示す a 値は、充放電により増減する。

[0030] 正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。

[0031] [負極]

負極は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極活物質層とを具備する。負極活物質層は、例えば、負極活物質、結着剤等を含む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。つまり、負極活物質は、合剤層であってもよい。また、リチウム金属箔あるいはリチウム合金箔を負極集電体に貼り付けてもよい。負極活物質層は、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。

[0032] 負極活物質層は、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、増粘剤などを含むことができる。結着剤、導電剤、増粘剤としては、公知の材料を利用できる。

[0033] 負極活物質は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料、リチウム金属、および／または、リチウム合金を含む。電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料としては、炭素材料、合金系材料などが用いられる。炭素材料としては、例えば、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）などが例示できる。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。合金系材料としては、リチウムと合金形成可能な金属を少なくとも1種類含むものが挙げられ、ケイ素、スズ、ケイ素合金、スズ合金、ケイ素化合物などが挙げられる。これらが酸素と結合した酸化ケイ素や酸化スズ等を用いてもよい。

[0034] ケイ素を含む合金系材料としては、例えば、リチウムイオン導電相と、リチウムイオン導電相にケイ素粒子が分散したケイ素複合材料を用いることができる。リチウムイオン導電相としては、例えば、ケイ素酸化物相、シリケート相および／または炭素相等を用いることができる。ケイ素酸化物相の主成分（例えば95～100質量%）は二酸化ケイ素であり得る。なかでも、シリケート相とそのシリケート相に分散したケイ素粒子とで構成される複合材料は、高容量であり、かつ不可逆容量が少ない点で好ましい。

- [0035] シリケート相は、例えば、長周期型周期表の第1族元素および第2族元素からなる群より選択される少なくとも1種を含んでよい。長周期型周期表の第1族元素および長周期型周期表の第2族元素としては、例えば、リチウム(Li)、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)等を用い得る。その他の元素としてアルミニウム(Al)、ホウ素(B)、ランタン(La)、リン(P)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)等を含んでも良い。中でも、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率が高いことから、リチウムを含むシリケート相(以下、リチウムシリケート相とも称する。)が好ましい。
- [0036] リチウムシリケート相は、リチウム(Li)と、ケイ素(Si)と、酸素(O)とを含む酸化物相であればよく、他の元素を含んでもよい。リチウムシリケート相におけるSiに対するOの原子比： O/Si は、例えば、2より大きく、4未満である。好ましくは、 O/Si は、2より大きく、3未満である。リチウムシリケート相におけるSiに対するLiの原子比： Li/Si は、例えば、0より大きく、4未満である。リチウムシリケート相は、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表される組成を有し得る。zは、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ がより好ましい。リチウムシリケート相に含まれ得るLi、SiおよびO以外の元素としては、例えば、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)等が挙げられる。
- [0037] 炭素相は、例えば、結晶性の低い無定形炭素(すなわちアモルファス炭素)で構成され得る。無定形炭素は、例えばハードカーボンでもよく、ソフトカーボンでもよく、それ以外でもよい。
- [0038] 負極集電体としては、無孔の導電性基板(金属箔など)、多孔性の導電性基板(メッシュ体、ネット体、パンチングシートなど)が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合

金などが例示できる。

[0039] [電解質]

電解質は、溶媒と、溶媒に溶解した溶質とを含む。溶質は、電解質中でイオン解離する電解質塩である。溶質は、例えば、リチウム塩を含み得る。溶媒および溶質以外の電解質の成分は添加剤である。電解質には、様々な添加剤が含まれ得る。電解質は、通常、液状で用いられるが、ゲル化剤などで流動性が制限された状態であってもよい。また、後述するように、固体電解質を用いてもよい。

[0040] 溶媒は、水系溶媒もしくは非水溶媒が用いられる。非水溶媒としては、例えば、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などが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ビニレンカーボネート（VC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。また、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）などが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）等が挙げられる。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。

[0041] 非水溶媒として、他に、環状エーテル類、鎖状エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類などが挙げられる。

[0042] 環状エーテルの例としては、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、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキササン、1, 4-ジオキササン、1, 3, 5-トリオキササン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

[0043] 鎖状エーテルの例としては、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルエーテ

ル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0044] これらの溶媒は、水素原子の一部がフッ素原子で置換されたフッ素化溶媒であってもよい。フッ素化溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を用いてもよい。

[0045] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩 (LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ など)、フッ素含有酸のリチウム塩 (LiPF_6 、 LiPF_2O_2 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 など)、フッ素含有酸イミドのリチウム塩 ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ など)、リチウムハライド (LiCl 、 LiBr 、 LiI など) などが使用できる。リチウム塩は、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。

[0046] 電解質におけるリチウム塩の濃度は、 1 mol/l /リットル以上 2 mol/l /リットル以下であってもよく、 1 mol/l /リットル以上 1.5 mol/l /リットル以下であってもよい。リチウム塩濃度を上記範囲に制御することで、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する電解質を得ることができる。ただし、リチウム塩濃度は上記に限定されない。

[0047] 電解質は、他の公知の添加剤を含有してもよい。添加剤としては、1, 3-プロパンサルトン、メチルベンゼンスルホネート、シクロヘキシルベンゼ

ン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、フルオロベンゼンなどが挙げられる。

[0048] 電解質は、固体電解質であってもよい。固体電解質としては、イオン伝導性の無機固体電解質が使用できる。無機固体電解質としては、硫化物、水素化物、および酸化物が挙げられる。水素化物には、一般に、錯体水素化物と呼ばれる固体電解質も含まれる。固体電解質の結晶状態は、特に制限されず、結晶性および非晶質のいずれであってもよい。

[0049] 硫化物（硫化物系固体電解質）としては、例えば、 Li_2S と、周期表第13族元素、第14族元素、および第15族元素からなる群より選択された少なくとも一種の元素を含む一種または二種以上の硫化物とを含むものが挙げられる。硫化物の具体例としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ などが挙げられる。他に、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ などを用いてもよい。

[0050] 水素化物（水素化物系固体電解質）としては、例えば、水素化ホウ素リチウムの錯体水素化物などが挙げられる。錯体水素化物としては、例えば、 LiBH_4-LiI 系錯体水素化物および $\text{LiBH}_4-\text{LiNH}_2$ 系錯体水素化物、 $\text{LiBH}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiBH}_4-\text{P}_2\text{I}_4$ などが挙げられる。

[0051] 酸化物（酸化物系系固体電解質）としては、例えば、 LiPON 、 Li_3PO_4 、 Li_2SiO_2 、 Li_2SiO_4 、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{0.74}$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ などが挙げられる。

[0052] これらの固体電解質は、一種を単独で用いてもよく、必要に応じて、二種以上を併用してもよい。

[0053] [セパレータ]

正極と負極との間には、セパレータが介在している。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、不織布など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、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましい。

[0054] 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など、他の形態の電極群が適用されてもよい。二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

[0055] 図1は、本開示の一実施形態に係る角形の二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0056] 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、これらの間に介在するセパレータとを有する。負極の負極集電体は、負極リード3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。正極の正極集電体は、正極リード2を介して、封口板5の裏面に電氣的に接続されている。すなわち、正極は、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。封口板5の周縁は、電池ケース4の開口端部に嵌合し、嵌合部はレーザー溶接されている。封口板5には非水電解質の注入孔があり、注液後に封栓8により塞がれる。

[0057] なお、二次電池の構造は、金属製の電池ケースを具備する円筒形、コイン形、ボタン形などでもよく、バリア層と樹脂シートとの積層体であるラミネートシート製の電池ケースを具備するラミネート型電池でもよい。本開示において、二次電池のタイプ、形状等は、特に限定されない。

[0058] 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、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0059] <実施例1～3>

[正極の作製]

フッ化リチウム (LiF)、マンガン酸リチウム (LiMnO₂)、および、酸化銅 (CuO) を、所定の質量比で混合した。当該混合粉体を、遊星ボールミル (Fritsch製のPremium-Line P7、回転数：600rpm、容器：45mL、ボール：φ5mmのZr製ボール) に投入し、Ar雰囲気中、室温で35時間 (1時間運転後、10分間休止するサイクルを35回) 処理することにより、所定の組成を有するリチウム金属複合酸化物を得た。

[0060] 得られたリチウム金属複合酸化物と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、7：2：1の固形分質量比で混合し、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、アルミニウム箔からなる正極芯体上に正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、所定の電極サイズに切断して正極を得た。

[0061] 実施例1～3では、このようにして、組成の異なるリチウム金属複合酸化物X1～X3を合成し、リチウム金属複合酸化物X1～X3をそれぞれ用いた正極を得た。

[0062] [電解質の調製]

エチレンカーボネート (EC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、および、ジメチルカーボネート (DMC) を所定の体積比で混合した混合溶媒に、リチウム塩としてLiPF₆を加え、非水電解質を調製した。

[0063] [試験セルの作製]

上記の正極と、リチウム金属箔からなる負極対極を用いて、試験セルを作製した。セパレータを介して上記正極と負極対極を対向配置して電極体を構成し、コイン形の外装缶に電極体を収容した。外装缶に電解質を注入した後、外装缶を封止してコイン形の試験用の二次電池を得た。

[0064] リチウム金属複合酸化物X1～X3を正極活物質にそれぞれ用いた正極を用いて、二次電池A1～A3を作製した。二次電池A1～A3は実施例1～

3に対応する。

[0065] <比較例1>

正極の作製において、フッ化リチウム (LiF)、および、マンガン酸リチウム (LiMnO_2) を、所定の質量比で混合した。当該混合粉体を、実施例1と同様にして、優勢ボールミルに投入し、 Ar 雰囲気中、室温で処理することにより、所定の組成を有するリチウム金属複合酸化物 Y_1 を得た。

[0066] <比較例2>

正極の作製において、フッ化リチウム (LiF)、過酸化リチウム (Li_2O_2)、および、マンガン酸リチウム (LiMnO_2) を、所定の質量比で混合した。当該混合粉体を、実施例1と同様にして、優勢ボールミルに投入し、 Ar 雰囲気中、室温で処理することにより、所定の組成を有するリチウム金属複合酸化物 Y_2 を得た。

[0067] 得られたリチウム金属複合酸化物 Y_1 、 Y_2 をそれぞれ用いて、実施例1と同様にして正極を作製し、試験用の二次電池 B_1 、 B_2 を得た。

[0068] リチウム金属複合酸化物 $X_1 \sim X_3$ 、 Y_1 および Y_2 について、それぞれ、粉体 X 線回折装置により複合酸化物の X 線回折パターンの測定および解析を行ったところ、 XRD ピークの数およびピーク位置から、複合酸化物は、空間群 $Fm-3m$ に属する岩塩型をベースとした結晶構造を有していることが確認された。

[0069] [評価]

(平均放電電圧)

二次電池を、常温環境下、 $0.05C$ の定電流で電池電圧 $4.95V$ まで定電流充電を行った。その後、 20 分間休止し、 $0.2C$ の定電流で電池電圧 $2.5V$ まで定電流放電を行い、放電容量を測定した。定電流放電時の電池電圧の時間変化から、電池電圧の時間平均を求め、平均放電電圧 V_0 とした。

[0070] 表1に、平均放電電圧 V_0 の評価結果を、各電池において正極活物質として用いたリチウム金属複合酸化物の組成と併せて示す。

[0071] 表1に示すように、実施例1～3の電池A1～A3では、リチウム金属複合酸化物にCuを含ませることにより、Cuを含まない比較例1および2の電池B1、B2と比較して、平均放電電圧が上昇した。

[0072] [表1]

電池	正極活物質	平均放電電圧 (V)
	組成	
A1	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	3.48
A2	$\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.70}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	3.41
A3	$\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.70}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$	3.55
B1	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	3.37
B2	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	3.39

産業上の利用可能性

[0073] 本開示に係る二次電池は、高容量であり、移動体通信機器、携帯電子機器などの主電源に有用である。

符号の説明

- [0074]
- 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

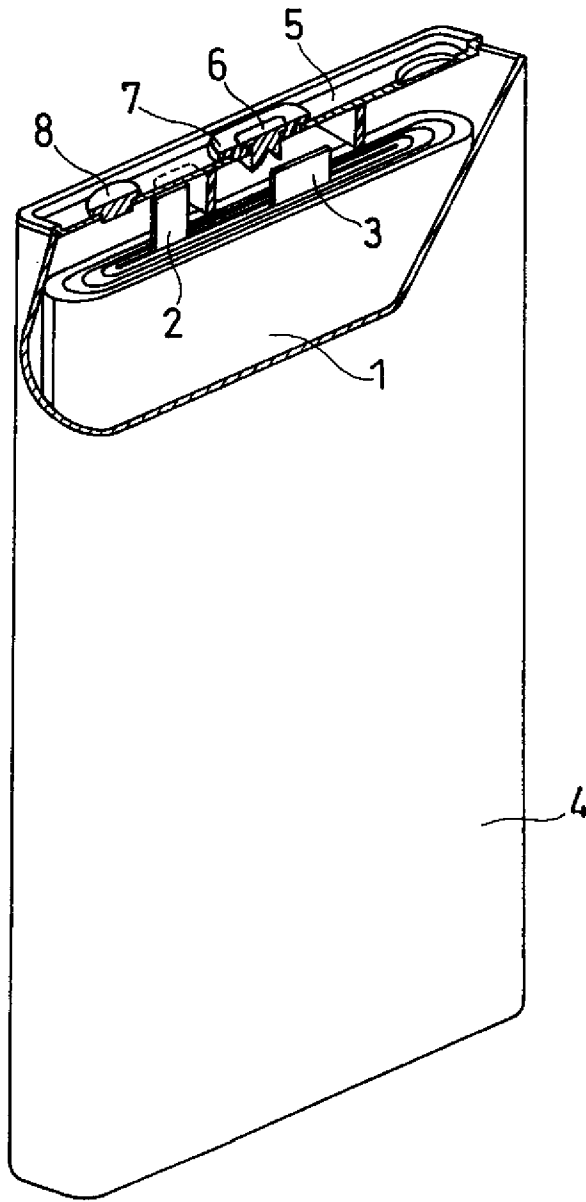
請求の範囲

- [請求項1] 空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する岩塩構造をベースとする結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物を含み、
前記リチウム金属複合酸化物は、 Cu と、 Li および Cu 以外の遷移金属元素 M^1 と、を含む、二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記遷移金属元素 M^1 は、 Mn を含み、
前記リチウム金属複合酸化物に占める Mn のモル比は、 Mn を除く前記遷移金属元素 M^1 と Cu との合計のモル比よりも大きい、請求項1に記載の二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記リチウム金属複合酸化物は、前記結晶構造におけるカチオンサイトに空孔を有する、請求項1または2に記載の二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記リチウム金属複合酸化物は、フッ素を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 前記リチウム金属複合酸化物は、組成式 $Li_aMn_bCu_cA^2_dO_{2-e}F_e$ 。(ただし、 A^2 は Li 、 Mn 、 Cu 、 O および F を除く少なくとも1種の元素であって、 $0 < a \leq 1.35$ 、 $0.4 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 < c \leq 0.2$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 \leq e \leq 0.66$ 、 $1.75 \leq a + b + c + d \leq 2$ を満たす) で表される、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 前記リチウム金属複合酸化物において、前記元素 A^2 は、 Ni 、 Fe 、 Co 、 Al 、 Sn 、 Nb 、 Mo 、 Bi 、 V 、 Cr 、 Y 、 Zr 、 Zn 、 Na 、 K 、 Ca 、 Mg 、 Pt 、 Au 、 Ag 、 Ru 、 Ta 、 P 、 W 、 Ge 、 Si 、 Ga 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Sm 、 Eu 、 Dy および Er 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5に記載の二次電池用正極活物質。
- [請求項7] 前記リチウム金属複合酸化物において、前記元素 A^2 は、 Ni 、 Sn 、 W 、 Ge 、 Fe 、 Ta 、 P 、 Al および Zn 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6に記載の二次電池用正極活物質。

- [請求項8] 正極、負極、電解質および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、
- 前記正極は、請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用正極活物質を含む、二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/505 (2010.01)i; H01M 4/525 (2010.01)i FI: H01M4/505; H01M4/525		
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) H01M4/505; H01M4/525		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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	WO 2018/100792 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 07 June 2018 (2018-06-07) paragraphs [0163]-[0186], [0198], example 20	1-8
X	WO 2018/163519 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 13 September 2018 (2018-09-13) paragraphs [0226]-[0275], [0311], example 20	1-8
X	JP 2017-152369 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 31 August 2017 (2017-08-31) paragraphs [0118]-[0142], [0160], example 5	1-3, 5-8
Y		4
Y	JP 2005-11688 A (TOYO TANSO CO., LTD.) 13 January 2005 (2005-01-13) paragraphs [0002]-[0021]	4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 19 November 2021		Date of mailing of the international search report 30 November 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/033792

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/100792	A1	07 June 2018	US 2019/0198861 A1 paragraphs [0164]-[0187], [0198], example 20 CN 109565046 A JP 18-100792 A	
WO	2018/163519	A1	13 September 2018	US 2020/0020943 A1 paragraphs [0225]-[0274], [0309], example 20 EP 3595058 A1 CN 110199419 A JP 18-163519 A	
JP	2017-152369	A	31 August 2017	US 2017/0244103 A1 paragraphs [0122]-[0146], [0163], example 5 CN 107104231 A	
JP	2005-11688	A	13 January 2005	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: H01M4/505; H01M4/525		
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）） H01M4/505; H01M4/525 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	WO 2018/100792 A1 (パナソニックIPマネジメント) 07.06.2018 (2018-06-07) 段落0163-0186, 0198, 実施例20	1-8
X	WO 2018/163519 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 13.09.2018 (2018-09-13) 段落0226-0275, 0311, 実施例20	1-8
X	JP 2017-152369 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 31.08.2017 (2017-08-31) 段落0118-0142, 0160, 実施例5	1-3, 5-8
Y		4
Y	JP 2005-11688 A (東洋炭素株式会社) 13.01.2005 (2005-01-13) 段落0002-0021	4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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	19.11.2021	国際調査報告の発送日 30.11.2021
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） 小川 進 4X 8414 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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/JP2021/033792

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/100792	A1	07.06.2018	US	2019/0198861	A1	
					段落0164-0187, 0198, 実施例20		
				CN	109565046	A	
				JP	18-100792	A	

WO	2018/163519	A1	13.09.2018	US	2020/0020943	A1	
					段落0225-0274, 0309, 実施例20		
				EP	3595058	A1	
				CN	110199419	A	
				JP	18-163519	A	

JP	2017-152369	A	31.08.2017	US	2017/0244103	A1	
					段落0122-0146, 0163, 実施例5		
				CN	107104231	A	

JP	2005-11688	A	13.01.2005	(ファミリーなし)			
