

(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
2013年5月10日(10.05.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/065513 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077231
- (22) 国際出願日: 2012年10月22日(22.10.2012)
- (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 2011-238686 2011年10月31日(31.10.2011) JP
- (71) 出願人: 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: ユ デニス ヤウワイ (YU, Denis Yau Wai); 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テュート ナンヤン テクノロジカル ユニバーシティ Singapore (SG). 柳田 勝功 (YANAGIDA, Katsunori); 〒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).

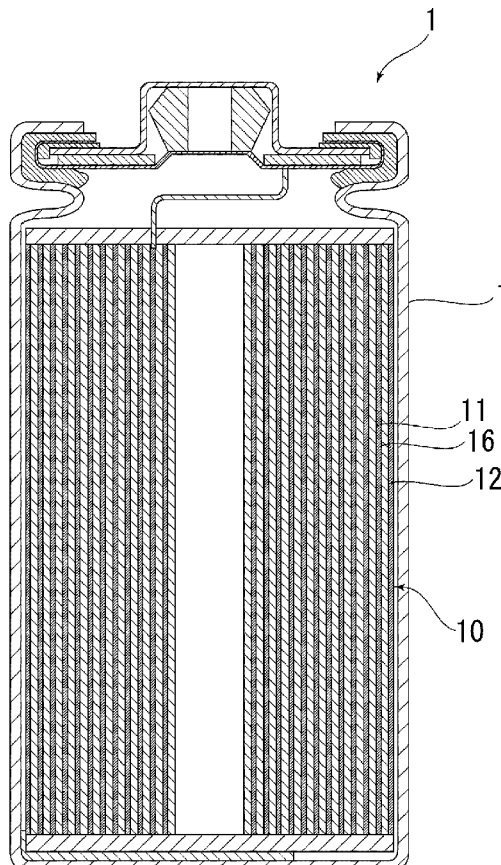
(74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (JP).

(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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL OF NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池の正極活物質及び非水電解質二次電池



(57) Abstract: Provided is a positive-electrode active material of a non-aqueous electrolyte secondary cell that does not require setting a high voltage the first time charging is completed for the non-aqueous electrolyte secondary cell, and is capable of providing excellent charge-discharge-cycle characteristics to the non-aqueous electrolyte secondary cell. This positive-electrode active material of a non-aqueous electrolyte secondary cell (1) a first oxide and a second oxide.

(57) 要約: 非水電解質二次電池の初回の充電終止電圧を高く設定する必要がなく、非水電解質二次電池に優れた充放電サイクル特性を付与し得る、非水電解質二次電池の正極活物質を提供する。本発明の非水電解質二次電池1の正極活物質は、第1酸化物と、第2酸化物とを含む。



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), ユーロ
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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池の正極活物質及び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の正極活物質及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器などの電源として非水電解質二次電池が広く用いられるようになってきている。非水電解質二次電池の負極活物質としては、一般に、黒鉛などの炭素材料が使用されている。しかしながら、非水電解質二次電池の電池容量をさらに大きくしたいという要望が高くなってきており、電池容量をさらに大きくし得る、黒鉛に代わる負極活物質の研究が行われている。

[0003] 黒鉛に代わる負極活物質としては、ケイ素などのリチウムと合金化する材料が検討されている。しかしながら、リチウムと合金化する材料からなる負極活物質は、一般に不可逆容量が大きく、充放電サイクルが低下しやすい。

[0004] このような問題を解決するために、例えば特許文献1においては、正極活物質として、主成分である第1の含Li遷移金属複合酸化物と、副成分である第2の含Li遷移金属複合酸化物とを含み、第2の含Li遷移金属複合酸化物として $Li(Li_xMn_{2x}Co_{1-3x})O_2$ （式中、 $0 < x < 1/3$ である）を用い、電池の初回の充電終止電圧を高く設定することにより、初回充電時に十分な量の不可逆容量（具体的には、正極活物質に含まれるリチウムイオン）を負極活物質に与え、電池の充放電サイクル特性を向上させることが提案されている。

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] 特許文献 1 では、負極活物質に不可逆容量を与える際に、電池の初回の充電終止電圧を高くする必要がある。しかしながら、電池の初回の充電終止電圧を高くすると、非水電解質が分解し、電池の充放電サイクル特性が悪化してしまう場合がある。

[0007] 本発明は、非水電解質二次電池の初回の充電終止電圧を高く設定する必要がなく、非水電解質二次電池に優れた充放電サイクル特性を付与し得る、非水電解質二次電池の正極活物質を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の非水電解質二次電池の正極活物質は、第 1 酸化物と、第 2 酸化物とを含む。第 1 酸化物は、一般式： $\text{LiCo}_z\text{M}_{1-z}\text{O}_2$ [式中、 z は、 $0.3 < z \leq 1$ であり、 M は、 Ni 及び Mn の少なくとも一種である。] で表される化合物からなる。第 2 酸化物は、第 2 酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、正極の電位が 3.0V (vs. Li/Li^+) から 4.3V (vs. Li/Li^+) になるまで充電したときに、非水電解質二次電池の初期充電容量が、第 2 酸化物の代わりに第 1 酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充電容量よりも大きく、かつ、非水電解質二次電池の初期充放電効率が、第 2 酸化物の代わりに第 1 酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充放電効率よりも低いリチウム含有金属酸化物である。

[0009] 本発明の非水電解質二次電池は、上記の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質と、セパレータとを含む。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、非水電解質二次電池の初回の充電終止電圧を高く設定する必要がなく、非水電解質二次電池に優れた充放電サイクル特性を付与し得る、非水電解質二次電池の正極活物質を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の一実施形態における非水電解質二次電池の略図的断面図である。

[図2]図2は、実施例、比較例及び参考例で作製した正極を作用極として用いた三電極式試験用セルの模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

[0013] また、実施形態などにおいて参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率などは、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0014] 図1に示されるように、非水電解質二次電池1は、電池容器17を備えている。本実施形態では、電池容器17は、円筒型である。但し、本発明において、電池容器の形状は、円筒型に限定されない。電池容器の形状は、例えば、扁平形状であってもよい。

[0015] 電池容器17内には、非水電解質を含浸した電極体10が収納されている。

[0016] 非水電解質としては、例えば、公知の非水電解質を用いることができる。非水電解質は、溶質、非水系溶媒などを含む。

[0017] 非水電解質の溶質としては、例えば、 $LiX F_y$ （式中、Xは、P、As、Sb、B、Bi、Al、GaまたはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがB、Bi、Al、Ga、またはInのときyは4である）、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $LiN(C_m F_{2m+1}SO_2)(C_n F_{2n+1}SO_2)$ （式中、m及びnはそれぞれ独立して1～4の整数である）、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $LiC(C_p F_{2p+1}SO_2)(C_q F_{2q+1}SO_2)(C_r F_{2r+1}SO_2)$ （式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1～4の整数である）、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$

、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、及び $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ などが挙げられる。溶質としては、これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ などが好ましい。

[0018] 非水電解質は、1種類の溶質を含んでいてもよいし、複数種類の溶質を含んでいてもよい。

[0019] 非水電解質の非水系溶媒としては、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネートまたは環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒などが挙げられる。環状カーボネートの具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートの具体例としては、例えば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。なかでも、低粘度且つ低融点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が好ましく用いられる。環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒においては、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）は、体積比で、1：9～5：5の範囲内にあることが好ましい。

[0020] 非水系溶媒は、環状カーボネートと、1，2－ジメタキシエタン、1，2－ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒であってもよい。

[0021] また、非水電解質の非水系溶媒としてイオン性液体を用いることもできる。イオン性液体のカチオン種、アニオン種は、特に限定されない。低粘度、電気化学的安定性、疎水性の観点から、カチオンとしては、例えばピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、4級アンモニウムカチオンが好ましく用いられる。アニオンとしては、例えばフッ素含有イミド系アニオンを含むイオン性液体が好ましく用いられる。

[0022] また、非水電解質は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質、 LiI 、 Li_3

Nなどの無機固体電解質などであってもよい。

[0023] 電極体10は、負極11と、正極12と、負極11及び正極12の間に配置されているセパレータ16とが巻回されてなる。

[0024] セパレータ16は、負極11と正極12との接触による短絡を抑制でき、かつ非水電解質を含浸して、リチウムイオン伝導性が得られるものであれば特に限定されない。セパレータ16は、例えば、樹脂製の多孔膜により構成することができる。樹脂製の多孔膜の具体例としては、例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製の多孔膜、ポリプロピレン製の多孔膜とポリエチレン製の多孔膜との積層体などが挙げられる。

[0025] 負極11は、負極集電体と、負極集電体の少なくとも一方の表面の上に配された負極活物質層とを有する。負極集電体は、例えば、Cuなどの金属や、Cuなどの金属を含む合金からなる箔により構成することができる。

[0026] 負極活物質層には、負極活物質が含まれる。負極活物質は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できるものであれば特に限定されない。負極活物質としては、例えば、炭素材料、リチウムと合金化する材料、酸化スズなどの金属酸化物などが挙げられる。炭素材料の具体例としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維(MCF)、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、コークス、ハードカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。リチウムと合金化する材料としては、例えば、ケイ素、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた1種以上の金属、またはケイ素、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた1種以上の金属を含む合金からなるものが挙げられる。

[0027] 負極活物質層には、グラファイトなどの公知の炭素導電剤、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)などの公知の結着剤などが含まれていてもよい。

[0028] 正極12は、正極集電体と、正極集電体の上に配された正極活物質層とを有する。正極集電体は、例えば、Alなどの金属、Alなどの金属を含む合金により構成することができる。

- [0029] 正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質層は、正極活物質に加えて、結着剤、導電剤などの適宜の材料を含んでいてもよい。好ましく用いられる結着剤の具体例としては、例えばポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。好ましく用いられる導電剤の具体例としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラックなどの炭素材料などが挙げられる。
- [0030] 正極活物質は、第1酸化物と第2酸化物とを含む。
- [0031] 第1酸化物は、一般式： $\text{LiCo}_z\text{M}_{1-z}\text{O}_2$ [式中、 z は、 $0.3 < z \leq 1$ であり、 M は、 Ni 及び Mn の少なくとも一種である。]で表される化合物からなる。第1酸化物は、空間群 $R-3m$ に帰属される結晶構造を有することが好ましい。第1酸化物は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) であることが好ましい。コバルト酸リチウムは、層状構造を有することが好ましい。
- [0032] 第1酸化物は、正極活物質中に60質量%～95質量%程度含まれることが好ましく、70質量%～90質量%程度含まれることがより好ましい。
- [0033] 第2酸化物は、第2酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、正極の電位が3.0V (vs. Li/Li^+) から4.3V (vs. Li/Li^+) になるまで充電したときに、非水電解質二次電池の初期充電容量が、第2酸化物の代わりに第1酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充電容量よりも大きく、かつ、非水電解質二次電池の初期充放電効率が、第2酸化物の代わりに第1酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充放電効率よりも低い、リチウム含有金属酸化物である。より詳細には、第2酸化物は、第2酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、正極の電位が3.0V (vs. Li/Li^+) から4.3V (vs. Li/Li^+) になるまで充電したときに、この非水電解質二次電池の初期充電容量が、第2酸化物の代わりに第1酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充電容量よりも大きく、かつ、第2酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、正極の電位が3.0V (vs.

、 Li/Li^+) から 4.3 V (vs. Li/Li^+) になるまで充電したときに、この非水電解質二次電池の初期充放電効率が、第 2 酸化物の代わりに第 1 酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充放電効率よりも低い、リチウム含有金属酸化物である。

[0034] 第 2 酸化物は、第 2 酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、正極の電位が 3.0 V (vs. Li/Li^+) から 4.3 V (vs. Li/Li^+) になるまで充電したときに、非水電解質二次電池の初期充電容量が、170 mAh/g を超え、かつ、非水電解質二次電池の初期充放電効率が、70%未満となる、リチウム含有金属酸化物であることが好ましい。この初期充電容量は、180 mAh/g を超えることがより好ましい。また、この初期充放電効率は、60%未満であることがより好ましい。第 2 酸化物の表面積は、BET 比表面積で $3 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えることが好ましく、 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えることが好ましい。第 2 酸化物の表面積は、BET 比表面積で、通常 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えない。

[0035] 第 2 酸化物は、正極活物質中に 5 質量%～40 質量%程度含まれることが好ましく、10 質量%～30 質量%程度含まれることがより好ましい。

[0036] 第 2 酸化物は、リチウム含有マンガン酸化物であることが好ましく、マンガン酸リチウム (LiMnO_2) であることがより好ましい。 LiMnO_2 は、空間群 $c2/m$ に帰属される結晶構造または空間群 $Pmn2_1$ に帰属される結晶構造を有することが好ましい。

[0037] 上述の通り、ケイ素などのリチウムと合金化する材料からなる負極活物質は、一般に不可逆容量が大きく、充放電サイクルが低下しやすいという問題がある。このような問題を解決するために、例えば特許文献 1 のように、負極活物質に不可逆容量を与えることが考えられる。しかしながら、特許文献 1 の方法では、負極活物質に不可逆容量を与える際に、電池の初回の充電終止電圧を高くする必要がある。電池の初回の充電終止電圧を高くすると、非水電解質が分解し、電池の充放電サイクル特性が悪化してしまう場合がある。

[0038] これに対して、本実施形態に係る正極活物質は、上記の第1酸化物と第2酸化物を含む。本実施形態に係る正極活物質によれば、非水電解質二次電池1の初回の充電終止電圧を高く設定する必要がなく、非水電解質二次電池1に優れた充放電サイクル特性を付与し得る。この理由は、次のように考えることができる。すなわち、本実施形態に係る正極活物質の第2酸化物は、第2酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、正極の電位が $3.0\text{ V (vs. Li/Li+)}$ から $4.3\text{ V (vs. Li/Li+)}$ になるまで充電したときに、非水電解質二次電池の初期充放電効率が、第2酸化物の代わりに第1酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充放電効率よりも低いリチウム含有金属酸化物からなる。このため、非水電解質二次電池1の初期充放電過程において、正極活物質から負極活物質に十分な量の不可逆容量を与えることができ、負極活物質が過放電状態になることを抑制することができる。

[0039] さらに、第2酸化物を構成するリチウム含有金属酸化物は、第2酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、正極の電位が $3.0\text{ V (vs. Li/Li+)}$ から $4.3\text{ V (vs. Li/Li+)}$ になるまで充電したときに、非水電解質二次電池の初期充電容量が、第2酸化物の代わりに第1酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充電容量よりも大きい。このため、非水電解質二次電池1の初期充電容量が低下することを抑制しつつ、初期充放電過程において、負極活物質に十分な量の不可逆容量を与えることができる。

[0040] 以上のように、本実施形態に係る正極活物質では、上記の第1酸化物に加えて、第2酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、正極の電位が $3.0\text{ V (vs. Li/Li+)}$ から $4.3\text{ V (vs. Li/Li+)}$ になるまで充電したときに、非水電解質二次電池の初期充放電効率が、第2酸化物の代わりに第1酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充放電効率よりも低いリチウム含有金属酸化物からなる第2酸化物を含むことにより、非水電解質二

次電池 1 の初回充電時において、充電終止電圧を低く設定しても、負極活物質に十分な量の不可逆容量を与えることができ、負極活物質が過放電状態になりにくくすることができる。特に、負極活物質がリチウムと合金化する材料である場合、充放電サイクルが低下しやすいが、本実施形態に係る正極活物質を用いることにより、非水電解質二次電池 1 の充電終止電圧を高く設定せずに、非水電解質二次電池 1 に優れた充放電サイクル特性を付与し得る。

[0041] 第 2 酸化物が、第 2 酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、正極の電位が $3.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ から $4.3\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ になるまで充電したときに、非水電解質二次電池の初期充電容量が、 170 mAh/g を超え、かつ、非水電解質二次電池の初期充放電効率が、 70% 未満となるリチウム含有金属酸化物である場合、非水電解質二次電池 1 の初回の充電終止電圧をより低く設定しても、正極活物質から負極活物質に十分な量の不可逆容量を与えることができる。

[0042] 第 2 酸化物の表面積が、BET 比表面積で $3\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、正極活物質中の第 2 酸化物の量を少なくしても負極活物質に十分な量の不可逆容量を与えることができ、非水電解質二次電池 1 の充放電サイクルを向上させることができる。

[0043] 非水電解質二次電池 1 では、本実施形態に係る正極活物質を用いることにより、正極の充電終止電位を $4.3\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下としても、負極活物質に十分な量の不可逆容量を与えることができる。

[0044] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0045] (実施例 1)

[正極活物質]

<第 1 酸化物>

所定量の Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、空气中において 900°C で 1

0時間保持することによって、第1酸化物として LiCoO_2 を得た。得られた LiCoO_2 をX線回折法で分析したところ、 LiCoO_2 は、層状構造を有していた。また、 LiCoO_2 は、空間群 $R-3m$ に帰属される結晶構造を有していた。

[0046] 〈第2酸化物〉

所定量の Mn_2O_3 と LiOH とを混合し、窒素ガス雰囲気中 600°C で5時間焼成し、第2酸化物として LiMnO_2 を得た。得られた LiMnO_2 の表面積は、BET比表面積で $13\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径は、 d_{50} で $13\text{ }\mu\text{m}$ であった。 LiMnO_2 をX線回折法で分析したところ、 LiMnO_2 は空間群 Pmn に帰属される結晶構造を有していた。 LiMnO_2 の 24.6° におけるピーク強度 I_a と、 15.3° におけるピーク強度 I_b との比(I_a/I_b)は、 0.37 であった。また、 LiMnO_2 の 45.0° におけるピーク強度 I_c と、 15.3° におけるピーク強度 I_b との比(I_c/I_b)は、 0.99 であった。

[0047] 第1酸化物と第2酸化物とを第1酸化物：第2酸化物＝ $90:10$ の質量比で混合して、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 $90:5:5$ となるように混合した。次に、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正極集電体に塗布し、 110°C で真空乾燥することで、正極を作製した。

[0048] 次に、図2に示されるような三電極式試験用セル20を作製した。アルゴン雰囲気下で、作用極21として、上記の正極を用いた。対極22及び参照極23として、リチウム金属を用いた。セパレータとして、ポリエチレン製セパレーターを用いた。非水電解質24として、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系溶媒に、 LiPF_6 を 1.0 mol/l の濃度になるように溶解させたものを用いた。なお、作用極21、対極22及び参照極23には、それぞれ集電タブを取

り付けた。

[0049] [充放電試験]

三電極式試験用セル20について、20 mA/gの定電流で正極の電位が4.3 V (vs. Li/Li⁺) に達するまで充電し、その後、4.3 V (vs. Li/Li⁺) の定電圧で電流値が5 mA/gに達するまで充電した。その後、20 mA/gの定電流で正極の電位が3.0 V (vs. Li/Li⁺) に達するまで放電を行った。この充放電をさらに34サイクル行った。このときの初期充電容量、初期放電容量、初期充放電効率及び35サイクル目の容量維持率を表1に示す。

[0050] (実施例2)

第1酸化物と第2酸化物とを第1酸化物：第2酸化物＝80：20の質量比で混合して、正極活物質を作製したこと以外は、実施例1と同様にして三電極式試験用セル20を作製し、初期充電容量、初期放電容量、初期充放電効率及び35サイクル目の容量維持率を測定した。これらの測定結果を表1に示す。

[0051] (比較例1)

第1酸化物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と同様にして三電極式試験用セル20を作製し、初期充電容量、初期放電容量、初期充放電効率及び35サイクル目の容量維持率を測定した。これらの測定結果を表1に示す。

[0052] (比較例2)

第2酸化物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と同様にして三電極式試験用セル20を作製し、初期充電容量、初期放電容量、初期充放電効率及び35サイクル目の容量維持率を測定した。これらの測定結果を表1に示す。なお、比較例2では、初期放電容量が低かったため、1サイクル目以降の充放電は行わなかった。

[0053]

[表1]

混合比 (第1酸化物：第2酸化物) (質量%)	比較例1 100:0	実施例1 90:10	実施例2 80:20	比較例2 0:100
初期充電容量 (mA h / g)	161.5	163.7	165.2	206.7
初期放電容量 (mA h / g)	151.1	144.0	138.7	101.4
初期充放電効率 (%)	94	88	84	49
35サイクル目の容量維持率 (%)	76	85	91	—

[0054] 表1に示されるように、正極の電位が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高い第2酸化物(比較例2を参照)を第1酸化物に混合した実施例1及び実施例2では、比較例1に比して充放電サイクル特性が向上した。これは、初期充電容量の高い正極活物質が、低い電位で負極活物質に不可逆容量を与えることで、負極活物質が過放電状態になることを抑制したためであると考えられる。

[0055] (参考例1)

表2に示されるBET比表面積を有するLiMnO₂のみを正極活物質としたこと以外は、実施例1と同様にして三電極式試験用セル20を作製した。

[0056] [初期充放電試験]

参考例1で得られた三電極式試験用セル20について、20mA/gの定電流で正極の電位が4.5V (vs. Li/Li⁺) に達するまで充電し、その後、4.3V (vs. Li/Li⁺) の定電圧で電流値が5mA/gに達するまで充電した。その後、20mA/gの定電流で正極の電位が3.0V (vs. Li/Li⁺) に達するまで放電を行った。このときの初期充電容量、初期放電容量及び初期充放電効率を表2に示す。

[0057] (参考例2)

表2に示されるBET比表面積を有するLiMnO₂を第2酸化物として用

いたこと以外は、参考例 1 と同様にして三電極式試験用セル 20 を作製し、初期充電容量、初期放電容量及び初期充放電効率を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

[0058] (参考例 3)

表 2 に示される BET 比表面積を有する LiMnO_2 を第 2 酸化物として用いたこと以外は、参考例 1 と同様にして三電極式試験用セル 20 を作製し、初期充電容量、初期放電容量及び初期充放電効率を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

[0059] [表 2]

	BET 比表面積 (m^2/g)	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)	初期充放電効率 (%)
参考例 1	13.0	221	113	51.1%
参考例 2	3.7	220	70	31.8%
参考例 3	0.5	45	13	28.9%

[0060] 表 2 に示されるように、BET 比表面積が大きい第 2 酸化物を用いた参考例 1 及び参考例 2 では、三電極式試験用セル 20 の初期充電容量が高く、負極活物質に不可逆容量を効率よく与えることができることが分かる。参考例 3 のように、第 2 酸化物の BET 比表面積が小さい場合、三電極式試験用セル 20 の初期充電容量が小さくなることが分かる。

[0061] (参考例 4)

LiOH と MnO_2 と炭素とを、1.00 : 1.00 : 0.375 のモル比で混合し、アルゴン雰囲気中、425℃で5時間焼成した。得られた材料を X 線回折法で分析したところ、空間群 $c2/m$ で帰属される結晶構造を有する LiMnO_2 が含まれることが分かった。参考例 4 で得られた材料のみを第 2 酸化物として用い、第 1 酸化物を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして三電極式試験用セル 20 を作製し、初期充電容量、初期放電容量及び初期充放電効率を測定した。これらの結果を表 3 示す。

[0062] (参考例 5)

LiOH と MnO_2 と炭素とを、1.10 : 1.00 : 0.375 のモル比

で混合したこと以外は、参考例 4 と同様にして三電極式試験用セル 20 を作製し、初期充電容量、初期放電容量及び初期充放電効率を測定した。これらの結果を表 3 に示す。なお、参考例 5 においても、空間群 $c2/m$ で帰属される結晶構造を有する $LiMnO_2$ が第 2 酸化物に含まれていた。

[0063] (参考例 6)

$LiOH$ と MnO_2 と炭素とを、 $1.20 : 1.00 : 0.375$ のモル比で混合したこと以外は、参考例 4 と同様にして三電極式試験用セル 20 を作製し、初期充電容量、初期放電容量及び初期充放電効率を測定した。これらの結果を表 3 に示す。なお、参考例 6 においても、空間群 $c2/m$ で帰属される結晶構造を有する $LiMnO_2$ が第 2 酸化物に含まれていた。

[0064] (参考例 7)

$LiOH$ と MnO_2 と炭素とを、 $1.30 : 1.00 : 0.375$ の質量モル比で混合したこと以外は、参考例 4 と同様にして三電極式試験用セル 20 を作製し、初期充電容量、初期放電容量及び初期充放電効率を測定した。これらの結果を表 3 に示す。なお、参考例 7 においても、空間群 $c2/m$ で帰属される結晶構造を有する $LiMnO_2$ が第 2 酸化物に含まれていた。

[0065] [表 3]

	$LiOH/MnO_2$ (モル比)	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)	初期充放電効率 (%)
参考例 4	1.00	220.2	125	56.8
参考例 5	1.10	224	125	55.8
参考例 6	1.20	232.6	140	60.2
参考例 7	1.30	227.3	140	61.6

[0066] 表 3 に示されるように、参考例 4 ～ 7 の空間群 $c2/m$ で帰属される結晶構造を有する $LiMnO_2$ は、実施例 1 及び実施例 2 の空間群 $Pmn2_1$ で帰属される結晶構造の $LiMnO_2$ と同様に、三電極式試験用セル 20 に大きな初期充電容量を付与することができることが分かる。

符号の説明

[0067] 1 …非水電解質二次電池

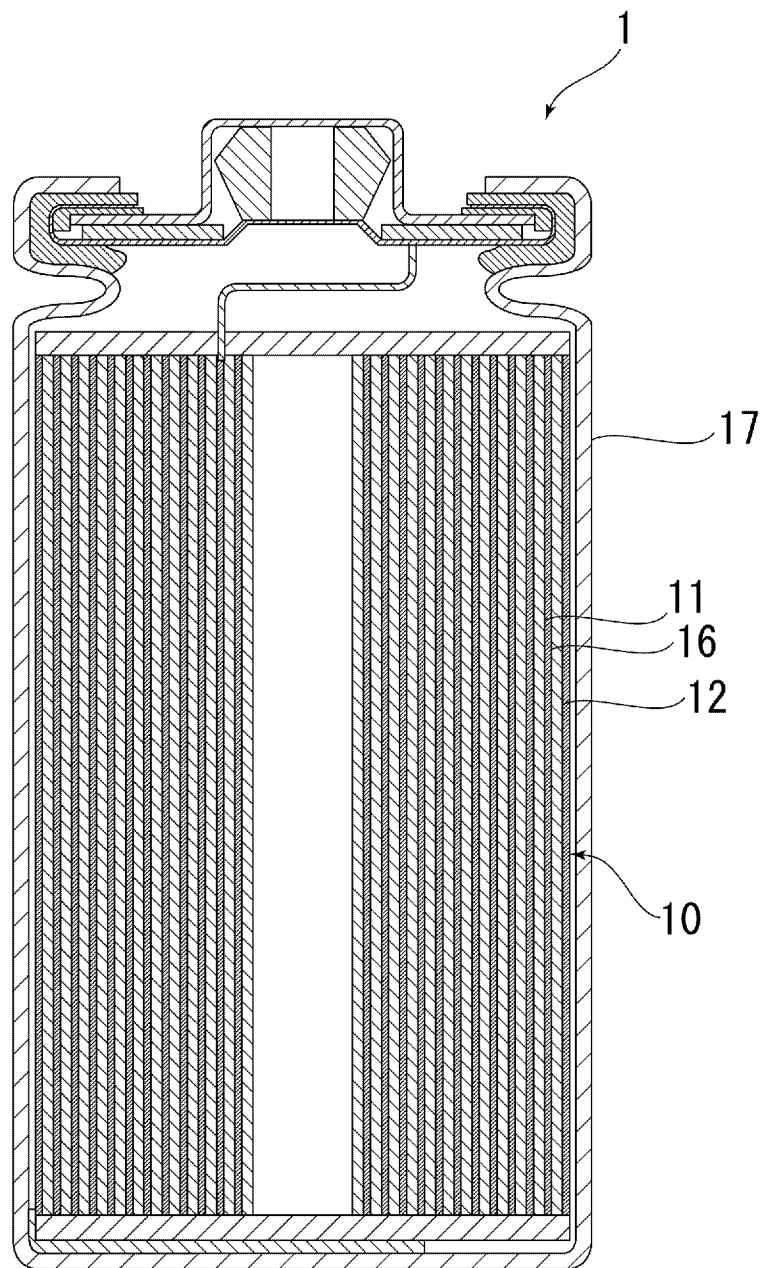
- 1 0…電極体
- 1 1…負極
- 1 2…正極
- 1 6…セパレータ
- 1 7…電池容器
- 2 0…三電極式試験用セル
- 2 1…作用極
- 2 2…対極
- 2 3…参照極
- 2 4…非水電解質

請求の範囲

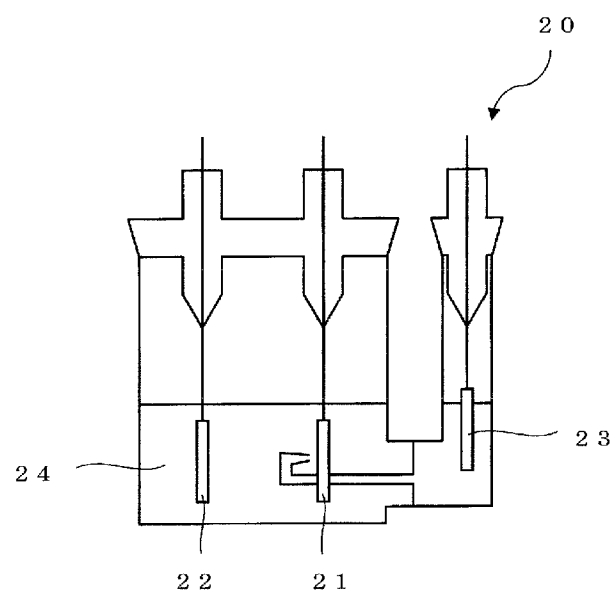
- [請求項1] 第1酸化物と第2酸化物とを含み、
前記第1酸化物は、一般式： $\text{LiCo}_z\text{M}_{1-z}\text{O}_2$ [式中、 z は、 $0.3 < z \leq 1$ であり、 M は、 Ni 及び Mn の少なくとも一種である。]
で表される化合物からなり、
前記第2酸化物は、前記第2酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、前記正極の電位が 3.0V (vs. Li/Li^+) から 4.3V (vs. Li/Li^+) になるまで充電したときに、前記非水電解質二次電池の初期充電容量が、前記第2酸化物の代わりに前記第1酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充電容量よりも大きく、かつ、前記非水電解質二次電池の初期充放電効率が、前記第2酸化物の代わりに前記第1酸化物を正極活物質とした正極を用いた非水電解質二次電池の初期充放電効率よりも低いリチウム含有金属酸化物である、非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項2] 前記第2酸化物は、前記第2酸化物を正極活物質とした正極と、リチウム金属からなる負極とを用いた非水電解質二次電池を、前記正極の電位が 3.0V (vs. Li/Li^+) から 4.3V (vs. Li/Li^+) になるまで充電したときに、前記非水電解質二次電池の初期充電容量が、 170mAh/g を超え、かつ、前記非水電解質二次電池の初期充放電効率が、 70% 未満となるリチウム含有金属酸化物である、請求項1に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項3] 前記第2酸化物の表面積が、 BET 比表面積で $3\text{m}^2/\text{g}$ を超える、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項4] 前記第2酸化物が、 $5\text{質量}\% \sim 40\text{質量}\%$ 含まれる、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項5] 前記第2酸化物は、リチウム含有マンガン酸化物である、請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。

- [請求項6] 前記第2酸化物は、 LiMnO_2 である、請求項1～5のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項7] 前記 LiMnO_2 が、空間群 $c2/m$ または空間群 Pmn に帰属される結晶構造を有する、請求項6に記載の非水電解質二次電池の正極活物質。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質と、セパレータとを含む、非水電解質二次電池。
- [請求項9] 前記負極は、負極活物質と負極集電体とを含み、
前記負極活物質がリチウムと合金化する材料である、請求項8に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項10] 前記正極の充電終止電位が、 $4.3\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以下である、請求項8に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)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)

H01M4/525, H01M4/131, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/505, H01M10/052

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2006-298750 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), paragraphs [0018] to [0040], [0046], [0054] to [0078]; fig. 1 & KR 10-2006-0102522 A	1-10
A	JP 07-230802 A (Sharp Corp.), 29 August 1995 (29.08.1995), paragraph [0020] & US 5478672 A & EP 662727 A1 & DE 69409352 C	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
08 January, 2013 (08.01.13)

Date of mailing of the international search report
22 January, 2013 (22.01.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077231

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-208730 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 07 August 1998 (07.08.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2006-222072 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 August 2006 (24.08.2006), entire text; all drawings & US 2008/0213668 A1 & WO 2006/075684 A1 & CN 1943060 A	1-10
A	JP 06-349493 A (Hival Ltd.), 22 December 1994 (22.12.1994), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2000-348722 A (Sony Corp.), 15 December 2000 (15.12.2000), entire text; all drawings & US 6627351 B1 & EP 1058325 A2	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/525 (2010.01)i, H01M4/131 (2010.01)i, H01M4/134 (2010.01)i, H01M4/36 (2006.01)i,
H01M4/505 (2010.01)i, H01M10/052 (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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/525, H01M4/131, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/505, H01M10/052

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2006-298750 A (日本化学工業株式会社) 2006. 11. 02, [0018]-[0040], [0046], [0054]-[0078], 図 1 & KR 10-2006-0102522 A	1-10
A	JP 07-230802 A (シャープ株式会社) 1995. 08. 29, [0020] & US 5478672 A & EP 662727 A1 & DE 69409352 C	7
A	JP 10-208730 A (日本電池株式会社) 1998. 08. 07, 全文, 全図 (ファ ミリーなし)	1-10

☒ 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

0 8 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

吉田 安子

4 X

4 4 9 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 2006-222072 A (松下電器産業株式会社) 2006. 08. 24, 全文, 全図 & US 2008/0213668 A1 & WO 2006/075684 A1 & CN 1943060 A	1-10
A	JP 06-349493 A (有限会社ハイバル) 1994. 12. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-348722 A (ソニー株式会社) 2000. 12. 15, 全文, 全図 & US 6627351 B1 & EP 1058325 A2	1-10