

(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9月6日(06.09.2013)



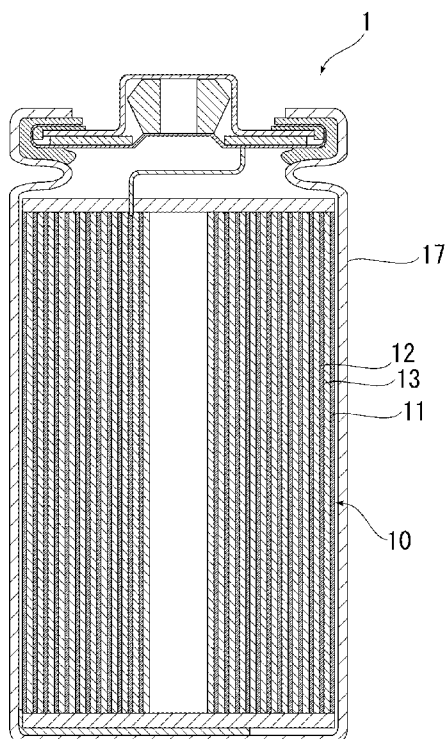
(10) 国際公開番号
WO 2013/129376 A1

- (51) 国際特許分類: *H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054899
- (22) 国際出願日: 2013年2月26日(26.02.2013)
- (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 2012-043943 2012年2月29日(29.02.2012) 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: 竹内 正信 (TAKEUCHI, Masanobu); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 柳田 勝功 (YANAGIDA, Katsunori); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 喜田 佳典 (KIDA, Yoshinori); 〒5708677
- (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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, AND METHOD FOR PRODUCING ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用活物質、非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用活物質の製造方法



(57) Abstract: Provided is an active material for a non-aqueous electrolyte secondary cell, whereby a non-aqueous electrolyte secondary cell having high output characteristics can be realized. In this active material for a non-aqueous electrolyte secondary cell, a transition metal nitride is sintered on the surfaces of particles of a lithium-containing transition metal complex oxide.

(57) 要約: 高い出力特性を有する非水電解質二次電池を実現し得る非水電解質二次電池用活物質を提供する。非水電解質二次電池用活物質は、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子の表面に遷移金属窒化物が焼結されてなる。

WO 2013/129376 A1

(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:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用活物質、非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用活物質、非水電解質二次電池用電極、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池を電動工具や電気自動車などの動力用電源として利用する試みがなされている。これに伴い、非水電解質二次電池の出力特性をさらに高めたいという要望がある。

[0003] 例えば特許文献1には、高い出力特性を得るために、窒化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物などと、黒鉛などとの複合材料を正極活物質の導電剤として用いることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平10-83818号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、非水電解質二次電池の出力特性をさらに高めたいという要望が高まってきている。

[0006] 本発明は、高い出力特性を有する非水電解質二次電池を実現し得る非水電解質二次電池用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

[0007] 本発明に係る非水電解質二次電池用活物質は、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子の表面に遷移金属窒化物が焼結されてなる。

[0008] 本発明に係る非水電解質二次電池用電極は、集電体と、活物質層とを備える。活物質層は、集電体の少なくとも一方の表面の上に配されている。活物質層は、本発明に係る非水電解質二次電池用活物質を含む。

[0009] 本発明に係る非水電解質二次電池は、本発明に係る非水電解質二次電池用電極を備えている。

[0010] 本発明に係る非水電解質二次電池用活物質の製造方法では、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子の表面に遷移金属窒化物を焼結させることにより非水電解質二次電池用活物質を得る。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、高い出力特性を有する非水電解質二次電池を実現し得る非水電解質二次電池用活物質を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係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、三電極式試験用セルA～Dの模式図である。

[図3]図3は、正極活物質の模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 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。ただし、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。

[0014] 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。

[0015] 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。ただし、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。

- [0016] 電池容器 17 内には、非水電解質が含浸された電極体 10 が収納されている。
- [0017] 非水電解質としては、溶質と溶媒とを含む公知の非水電解質を用いることができる。非水電解質の溶媒の具体例としては、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、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、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、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。低粘度か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、鎖状カーボネートと環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、2：8～5：5の範囲内にあることが好ましい。
- [0018] 非水電解質の非水系溶媒としては、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。
- [0019] 非水電解質の溶質としては、公知のリチウム塩を用いることができる。非水電解質の溶質として好ましく用いられるリチウム塩としては、P、B、F、O、S、N、及びC I からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むリチウム塩が挙げられる。このようなりチウム塩の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 などが挙げられる。高率充放電特性や耐久性を改善する観点から、 LiPF_6 が非水電解質の溶質としてより好ましく用

いられる。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。

[0020] 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１３とが巻回されてなる。

[0021] セパレータ１３は、正極１２と負極１１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１３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、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。

[0022] 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。

[0023] 負極活物質層は、負極活物質に加えて、バインダーや導電剤などを含んでいてもよい。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。リチウムと合金化する材料としては、例えば、シリコン、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種以上の金属や、シリコン、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などが挙げられる。炭素材料の具体例としては、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、ハードカーボンなどが挙げられる。高率充放電特性を向上させる観点からは、黒鉛材料を低結晶性炭素で被覆した炭素材料を負極活物質として用いることが好ましい。

[0024] 正極１２は、正極集電体と、正極集電体の少なくとも一方の表面の上に配された正極活物質層とを備えている。正極集電体は、例えば、Alなどの金属や、Alなどの金属を含む合金により構成することができる。

- [0025] 正極活物質層は、正極活物質 18 を含む（図 3 を参照）。正極活物質層は、正極活物質 18 に加えて、結着剤や導電剤などを含んでもよい。結着剤の具体例としては、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。導電剤の具体例としては、黒鉛などの炭素材料などが挙げられる。
- [0026] 非水電解質二次電池 1 は、優れた出力特性を有する。この理由としては、以下のように考えることができる。正極活物質 18 においては、遷移金属窒化物 18 b が、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子 18 a の表面に焼結している。このため、正極活物質 18 の膨張や収縮が生じる充放電中においても、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子 18 a と遷移金属窒化物 18 b とが接触した状態を維持することができると考えられる。従って、充放電時において遷移金属窒化物 18 b が好適に機能することができ、非水電解質二次電池 1 が優れた出力特性を示すと考えられる。
- [0027] なお、正極活物質層中において、遷移金属窒化物と正極活物質とを焼結せずに、単に混合することも考えられる。しかしながら、その場合は、非水電解質二次電池に優れた出力特性を付与することができない。この理由としては、以下のように考えることができる。遷移金属窒化物は、柔軟性に欠けるため、充放電時のリチウム含有遷移金属複合酸化物粒子の膨張や収縮挙動に追従して変形し難い。このため、遷移金属窒化物とリチウム含有遷移金属複合酸化物粒子とを単に混合しただけでは、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子と遷移金属窒化物とが接触した状態を充放電時に好適に維持することはできないと考えられる。よって、充放電時に遷移金属窒化物が好適に機能することができず、非水電解質二次電池に優れた出力特性を付与することができないと考えられる。
- [0028] また、電子伝導性を有する材料としては、遷移金属窒化物以外にも、遷移金属ホウ化物、遷移金属炭化物などが挙げられる。これらの電子伝導性を有する材料の中でも、遷移金属窒化物 18 b が、非水電解質二次電池 1 に優れた出力特性を付与することができる。この理由は、以下のように考えられる。遷移金属ホウ化物は、焼結されると表面に酸化皮膜が形成され、電子伝導

性が低くなる。その結果、遷移金属ホウ化物を用いても、遷移金属窒化物を用いた場合ほどには、優れた出力特性を付与することができないと考えられる。なお、遷移金属窒化物18bにも、焼結時に酸化皮膜が形成される可能性はある。しかしながら、遷移金属窒化物18bの表面に形成される酸化皮膜は非常に薄いものと考えられる。また、遷移金属炭化物は、優れた耐酸化性を有さない。このため、焼結時に遷移金属炭化物が酸化分解してしまう。このような理由により、遷移金属窒化物18bを用いた場合ほどには、優れた出力特性を付与することができないと考えられる。

[0029] リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aの種類は、特に限定されない。好ましく用いられるリチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aとしては、一般式： $LiMeO_2$ （式中、Meは、Ni、Co、及びMnからなる群から選ばれた少なくとも1種である。）で表される層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物、一般式： $LiMePO_4$ （式中、Meは、Fe、Ni、Co、及びMnからなる群から選ばれた少なくとも1種である。）で表されるオリビン構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物、一般式： $LiMe_2O_4$ （式中、Meは、Fe、Ni、Co、及びMnからなる群から選ばれた少なくとも1種である。）で表されるスピネル構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物などが挙げられる。リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aの具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{0.3}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiMn_2O_4$ などが挙げられる。

[0030] また、一般式： $Li_a(Ni_bCo_cMn_d)O_2$ で表される粒子も、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aとして好ましく用いられる。この場合、上記一般式において、 $0.9 \leq a / (b + c + d) \leq 1.2$ 、 $1.4 \leq b / d$ 、 $0 \leq c \leq 0.45$ が満たされることが好ましい。b/dの比が高くなるに伴い、充放電反応に伴う体積変化が大きくなる傾向にある。本実施形態のように遷移金属窒化物18bをリチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aの表面に焼結させる技術は、充放電反応に伴う体積変化が大きいリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いる場合に好ましく適用できる。従って、b/d

が1.4以上の場合、特に高い効果が得られる。また、本実施形態のように遷移金属窒化物18bをリチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aの表面に焼結させる技術は、Mnの含有率が低く、電子伝導性が低いリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いる場合に好ましく適用できる。従って、cは、0.45以下であることが好ましい。

[0031] リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aは、アルミニウム、チタン、クロム、バナジウム、鉄、銅、亜鉛、ニオブ、モリブデン、ジルコニウム、錫、タングステン、ナトリウム、及びカリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種をさらに含んでもよい。

[0032] 好ましく用いられる遷移金属窒化物18bとしては、例えば、ZrNなどの窒化ジルコニウム、TiNなどの窒化チタニウム、NbNなどの窒化ニオブ、Ta₂Nなどの窒化タンタル、Cr₂Nなどの窒化クロム、VNなどの窒化バナジウムなどが挙げられる。遷移金属窒化物18bとしては、これらのうちの1種類を用いてもよく、複数種類を混合して用いてもよい。

[0033] 正極活物質18における遷移金属窒化物18bの含有率は、0.1モル%以上であることが好ましく、0.5モル%以上であることがより好ましい。正極活物質18における遷移金属窒化物18bの含有率は、5モル%以下であることが好ましく、2モル%以下であることがより好ましい。正極活物質18における遷移金属窒化物18bの含有率が低すぎると、出力特性の改善効果が小さくなりすぎる場合がある。一方、遷移金属窒化物18bの含有率が高すぎると、正極活物質18に占めるリチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aの割合が高くなりすぎ、正極12のエネルギー密度が低くなりすぎる場合がある。

[0034] 遷移金属窒化物18bは、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aの表面の全体を覆っていてもよいし、一部のみを覆っていてもよい。リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aの表面における遷移金属窒化物18bの被覆率は、10%未満であってもよい。

[0035] なお、一般式： $LiMeO_2$ （式中、Meは、Ni、Co、及びMnからな

る群から選ばれた少なくとも1種である。)で表される層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aを用いる場合、遷移金属窒化物18bとして、窒化ジルコニウム及び窒化チタニウムの少なくとも一方を用いることが好ましく、窒化チタニウムを用いることがより好ましい。なお、窒化ジルコニウム及び窒化チタニウムの少なくとも一方を用いた場合に優れた出力特性が得られる理由は、以下のように考えられる。リチウム遷移金属複合酸化物粒子18aと遷移金属窒化物18bとの間で元素が相互拡散することに起因して生成する化合物が触媒として機能し、リチウム遷移金属複合酸化物粒子18aとリチウムイオンとの反応の活性化エネルギーが低くなると考えられる。理由は定かではないが、このような作用効果は、窒化チタニウムを用いた場合最も高くなると考えられる。

[0036] 本実施形態の非水電解質二次電池用活物質は、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子の表面に遷移金属窒化物を焼結させることにより製造することができる。具体的には、正極活物質18は、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aの表面に遷移金属窒化物18bを焼結させることにより製造することができる。リチウム遷移金属複合酸化物粒子18aと遷移金属窒化物18bとの焼結を行う雰囲気は、例えば、大気雰囲気であってもよい。

[0037] 遷移金属窒化物18bをリチウム遷移金属複合酸化物粒子18aの表面において強固に保持する観点からは、焼結温度を高くすることが好ましい。ただし、焼結温度が高すぎると、非水電解質二次電池1に優れた出力特性を付与できなくなる場合がある。これは、遷移金属窒化物18bの構造が焼結により変化してしまい、遷移金属窒化物18bの導電性が低くなること、及び生成した遷移金属窒化物18bに含まれる遷移金属の酸化物により、活物質の表面における充放電反応が阻害されることに起因するものと考えられる。従って、リチウム遷移金属複合酸化物粒子18aと遷移金属窒化物18bとの焼結は、焼結前の遷移金属窒化物18bの少なくとも一部の構造が焼結後にも維持される温度で行うことが好ましい。

[0038] リチウム遷移金属複合酸化物粒子18aと遷移金属窒化物18bとの焼結

は、遷移金属窒化物 18b の酸化分解開始温度以下の温度で行うことがより好ましい。例えば、遷移金属窒化物 18b として窒化ジルコニウムを用いた場合、700℃未満で焼結することが好ましい。例えば、遷移金属窒化物 18b として窒化チタニウムを用いた場合、650℃未満で焼結することが好ましい。例えば、遷移金属窒化物 18b として窒化ニオブを用いた場合、650℃未満で焼結することが好ましい。例えば、遷移金属窒化物 18b として窒化タンタルを用いた場合、750℃未満で焼結することが好ましい。例えば、遷移金属窒化物 18b として窒化クロムを用いた場合、850℃未満で焼結することが好ましい。例えば、遷移金属窒化物 18b として窒化バナジウムを用いた場合は、650℃未満で焼結することが好ましい。

- [0039] 焼結後の遷移金属窒化物が、焼結前の結晶構造を維持しているか否かは、X線回折（XRD）法などを用いて確認することができる。
- [0040] なお、リチウム遷移金属複合酸化物粒子と遷移金属窒化物との焼結を、遷移金属窒化物の酸化分解開始温度以上の温度で行う場合には、焼結に使用する遷移金属窒化物粒子の粒子径や焼結時間などを適宜調整し、焼結前の遷移金属窒化物の少なくとも一部の構造が焼結後にも維持されるようにすることが好ましい。
- [0041] リチウム遷移金属複合酸化物粒子 18a と遷移金属窒化物 18b との焼結温度が低すぎると、リチウム遷移金属複合酸化物粒子 18a と遷移金属窒化物 18b との焼結が十分に進行せず、遷移金属窒化物 18b がリチウム遷移金属複合酸化物粒子 18a の表面に強固に保持されない場合がある。このため、焼結温度は、300℃以上であることが好ましく、500℃以上であることが好ましい。
- [0042] なお、リチウム遷移金属複合酸化物粒子 18a と遷移金属窒化物 18b との焼結が低温でも好適に進行するのは、リチウム遷移金属複合酸化物粒子 18a に含まれるリチウムが焼結促進剤として機能するためであると考えられる。
- [0043] リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子 18a 及び遷移金属窒化物 18b と

しては、上記の物を用いることができる。

[0044] なお、リチウム遷移金属複合酸化物粒子18aは、通常、炭酸リチウムや水酸化リチウムなどのリチウム源と、遷移金属水酸化物などの遷移金属源とを所定比で混合し、800~900℃程度で酸化焼成することにより得られる。この焼成段階で遷移金属窒化物18bを加えた場合、遷移金属窒化物18bが酸化分解するとともに、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18a中に遷移金属窒化物18bが拡散してしまい、遷移金属窒化物18bの導電性が失われる場合がある。このため、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子18aの表面に遷移金属窒化物18bを焼結するには、両者を混合した上で上記の温度範囲で焼成することが望ましい。

[0045] 以下、本発明に係る非水電解質二次電池について実施例を挙げて具体的に説明する。なお、本発明の非水電解質二次電池は下記の実施例に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できるものである。

[0046] (実施例1)

Li_2CO_3 と、共沈法によって得た $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ とを所定の割合で混合し、これらを空気中において焼成することにより、層状構造を有する $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 粒子を作製した。この粒子の一次粒子の平均粒子径は、約 $1\mu\text{m}$ であり、二次粒子の平均粒子径は、約 $10\mu\text{m}$ であった。

[0047] 次に、ホソカワミクロン社製メカノフュージョンを用いて、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 粒子と、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ のZrN粒子とを99:1のモル比となるように混合し、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 粒子の表面にZrN粒子を付着させた。その後、空気中において600℃で1時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 粒子の表面にZrNが焼結された正極活物質を作製した。

[0048] 次に、正極活物質と、導電剤として人造黒鉛と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン溶液とを混練してスラ

リーを作製した。なお、正極活物質と導電剤と結着剤との質量比は、95 : 3 : 2となるように調整した。このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の上に塗布し、乾燥させた。次に、圧延ローラーにより圧延し、アルミニウムの集電タブを取りつけることにより正極を完成させた。

[0049] 次に、図2に示されるような三電極式試験用セル20（セルA）を作製した。上記で得られた正極を作用極21として用いた。負極を対極22及び参照極23として用いた。対極22及び参照極23には、それぞれ金属リチウムを用いた。また、非水電解質24として、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジメチルカーボネートとを3 : 3 : 4の体積比で混合させた混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/lの濃度になるように溶解させ、さらにビニレンカーボネートを1質量%溶解させたものを用いた。

[0050] （実施例2）

平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ のTiN粒子を遷移金属窒化物として用いたこと以外は、セルAと同様にして正極を作製し、セルBを作製した。

[0051] （比較例1）

ZrN粒子を添加しなかったこと、及び焼成を行わなかったこと以外は、セルAと同様にして正極を作製し、セルCを作製した。

[0052] （比較例2）

実施例2と同様に、ホソカワミクロン社製メカノフュージョンを用いて、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 粒子と、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ のTiN粒子とを99 : 1のモル比となるように混合し、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 粒子の表面にTiN粒子を付着させた。ただし、比較例2では、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 粒子とTiN粒子との焼成を行わなかった。それ以外は、セルAと同様にして正極を作製し、セルDを作製した。

[0053] 以上のように作製したセルA～セルDの三電極式試験用セルに対して、以下の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0054] [初期平均放電作動電位]

セルA～セルDに対して、それぞれ、 25°C において、 $0.25\ \text{mA}/\text{c}$

m²の電流密度で電圧4.5 V (v s. Li/Li⁺) まで定電流充電を行い、その後、電流密度が0.025 mA/cm²になるまで電圧4.5 V (v s. Li/Li⁺) の定電位を保つ、定電流一定電圧充電を行った。その後、10.0 A/cm²で放電させ、その際の平均放電作動電位を初期平均放電作動電位として測定した。

[0055] [サイクル後平均放電作動電位]

セルA～セルDに対して、それぞれ、25℃において、2.0 mA/cm²の電流密度で電圧4.5 V (v s. Li/Li⁺) になるまで定電流充電を行い、その後、電流密度が0.025 mA/cm²になるまで電圧4.5 V (v s. Li/Li⁺) の定電位を保つ、定電流一定電圧充電を行った。次に、2.0 mA/cm²の電流密度で電圧2.5 V (v s. Li/Li⁺) になるまで定電流放電を行った。これら定電流一定電圧充電と定電流放電とを15回繰り返した。

[0056] 次に、セルA～セルDを、それぞれ、10.0 A/cm²の電流密度で放電させ、その際の平均放電作動電位をサイクル後平均放電作動電位として測定した。

[0057] [表1]

	遷移金属 窒化物	焼成 温度	初期平均 放電作動電位 (V)	サイクル後平均 放電作動電位 (V)
セルA	ZrN	600℃	3.767	3.437
セルB	TiN	600℃	3.768	3.737
セルC	なし	焼成なし	3.754	3.362
セルD	TiN	焼成なし	3.730	3.380

[0058] 表1に示される結果から分かるように、リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子の表面に遷移金属窒化物を焼結させたセルA及びセルBでは、遷移金属窒化物を添加しなかったセルCよりも、初期平均放電作動電位及びサイクル後平均放電作動電位が高かった。また、セルA及びセルBでは、遷移金属窒化物を添加したが焼結を行わなかったセルDよりも、初期平均放電作動電位及びサイクル後平均放電作動電位が高かった。窒化チタニウムを用いたセル

Bは、窒化ジルコニウムを用いたセルAよりも、初期平均放電作動電位及びサイクル後平均放電作動電位がさらに高かった。

符号の説明

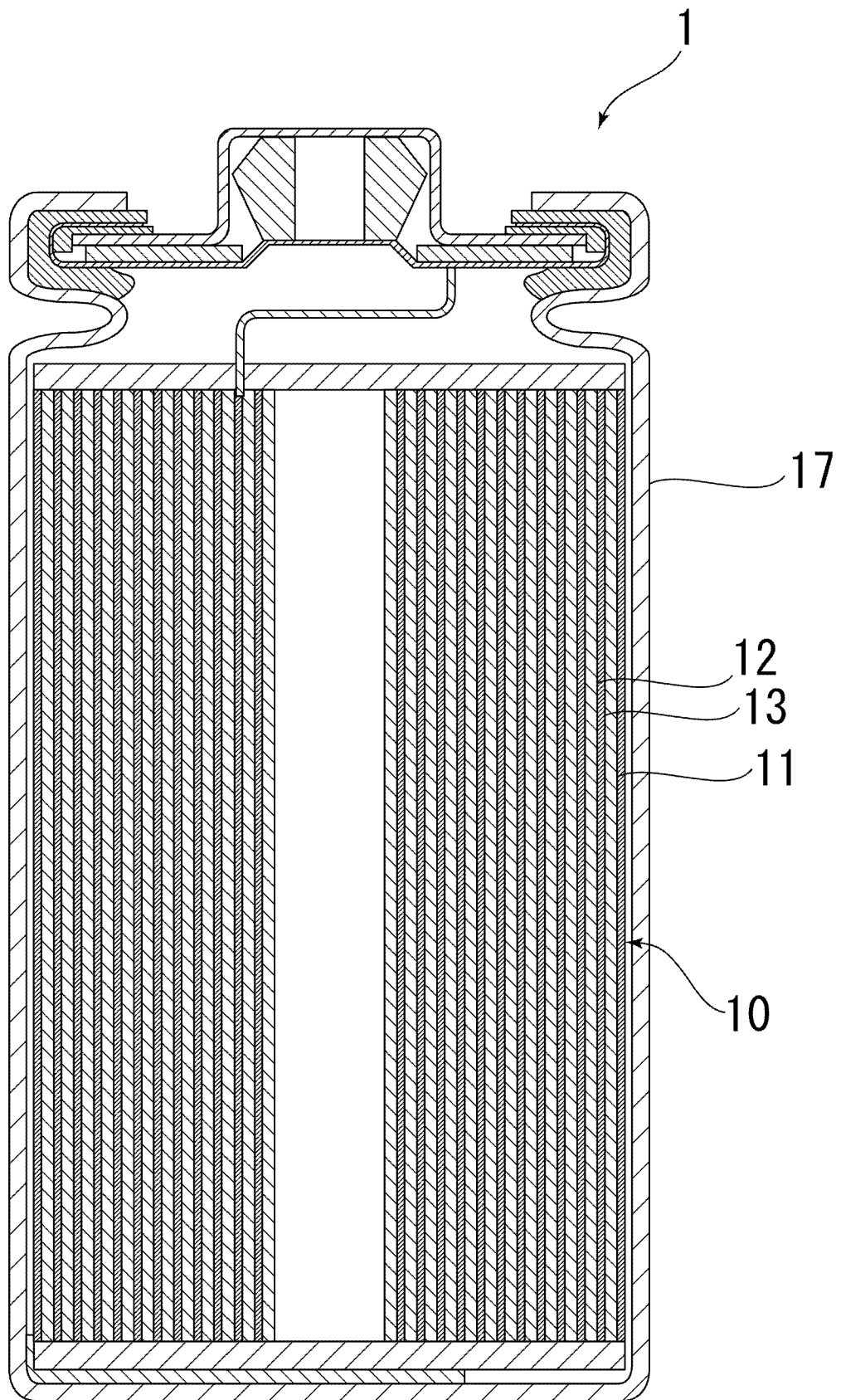
- [0059] 1…非水電解質二次電池
- 1 0…電極体
- 1 1…負極
- 1 2…正極
- 1 3…セパレータ
- 1 7…電池容器
- 1 8…正極活物質
- 1 8 a…リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子
- 1 8 b…遷移金属窒化物
- 2 0…三電極式試験用セル
- 2 1…作用極
- 2 2…対極
- 2 3…参照極
- 2 4…非水電解質

請求の範囲

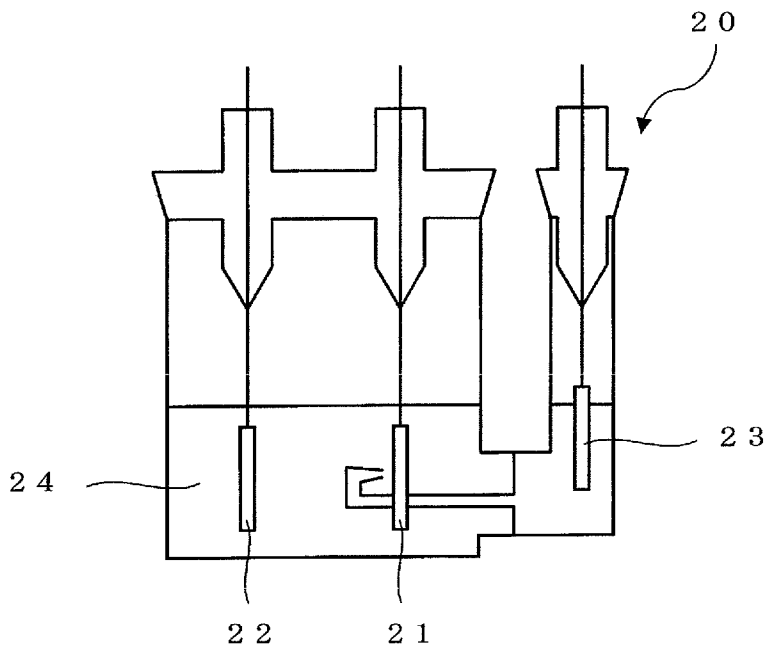
- [請求項1] リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子の表面に遷移金属窒化物が焼結されてなる、非水電解質二次電池用活物質。
- [請求項2] 前記リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子は、一般式： $LiMeO_2$ （式中、Meは、Ni、Co及びMnからなる群から選ばれた少なくとも1種である。）で表される層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物からなり、
前記遷移金属窒化物は、窒化ジルコニウム、窒化チタニウム、窒化ニオブ、窒化タンタル、窒化クロム、及び窒化バナジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種からなる、請求項1に記載の非水電解質二次電池用活物質。
- [請求項3] 前記遷移金属窒化物は、窒化ジルコニウム及び窒化チタニウムの少なくとも一方である、請求項2に記載の非水電解質二次電池用活物質。
- [請求項4] 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用活物質を含む活物質層と、
前記活物質層が、少なくとも一方の表面の上に配されている集電体と、
を備える、非水電解質二次電池用電極。
- [請求項5] 請求項4に記載の非水電解質二次電池用電極を備える、非水電解質二次電池。
- [請求項6] リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子の表面に遷移金属窒化物を焼結させることにより非水電解質二次電池用活物質を得る、非水電解質二次電池用活物質の製造方法。
- [請求項7] 前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子と前記遷移金属窒化物との焼結を、前記焼結前の遷移金属窒化物の少なくとも一部の構造が焼結後にも維持される温度で行う、請求項6に記載の非水電解質二次電池用活物質の製造方法。

- [請求項8] 前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子と前記遷移金属窒化物との焼結を、前記遷移金属窒化物の酸化分解開始温度以下の温度で行う、請求項6または7に記載の非水電解質二次電池用活物質の製造方法。
- [請求項9] 前記リチウム含有遷移金属複合酸化物粒子として、一般式： $LiMeO_2$ （式中、Meは、Ni、Co、及びMnからなる群から選ばれた少なくとも1種である。）で表される層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる粒子を用い、
- 前記遷移金属窒化物として、窒化ジルコニウム、窒化チタニウム、窒化ニオブ、窒化タンタル、窒化クロム、及び窒化バナジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種を用いる、請求項6～8のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用活物質の製造方法。
- [請求項10] 前記遷移金属窒化物として、窒化ジルコニウム及び窒化チタニウムの少なくとも一方を用いる、請求項9に記載の非水電解質二次電池用活物質の製造方法。
- [請求項11] 前記遷移金属窒化物として窒化ジルコニウムを用い、
- 前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子と前記遷移金属窒化物とを、 500°C 以上 700°C 未満で焼結する、請求項10に記載の非水電解質二次電池用活物質の製造方法。
- [請求項12] 前記遷移金属窒化物として窒化チタニウムを用い、
- 前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子と前記遷移金属窒化物とを、 500°C 以上 650°C 未満で焼結する、請求項10に記載の非水電解質二次電池用活物質の製造方法。

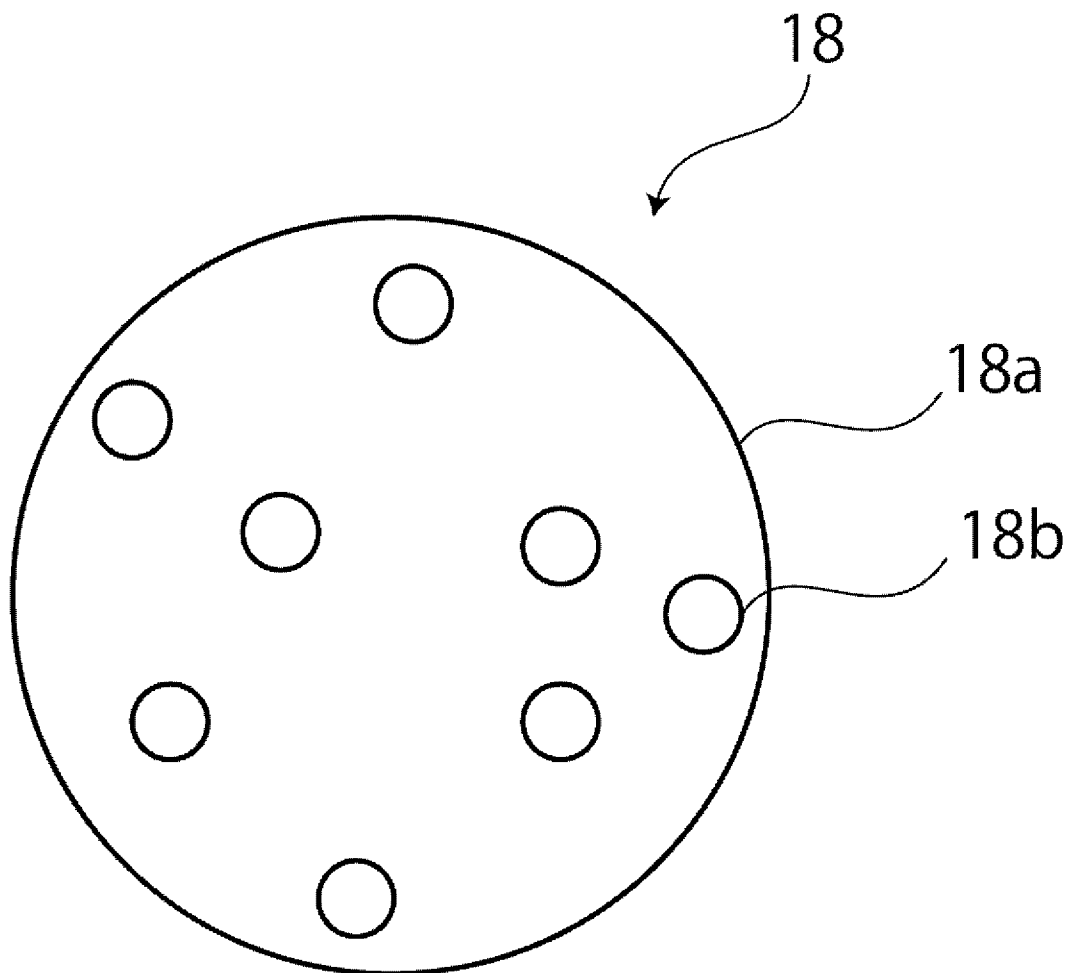
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01) i, H01M4/505(2010.01) i, H01M4/525(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)

H01M4/00-4/62

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 A	JP 2011-210491 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), paragraphs [0015] to [0117] (Family: none)	1-10, 12 11
A	JP 2003-115296 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 18 April 2003 (18.04.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 2011-222521 A (Belenos Clean Power Holding AG.), 04 November 2011 (04.11.2011), entire text; all drawings & US 2011/0305949 A1 & EP 2378596 A1	1-12

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
21 May, 2013 (21.05.13)

Date of mailing of the international search report
04 June, 2013 (04.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054899

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 2002-246021 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 August 2002 (30.08.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 9-045330 A (Sharp Corp.), 14 February 1997 (14.02.1997), entire text; all drawings & US 5702843 A & EP 0744782 A1	1-12
A	JP 2011-001256 A (Toyota Motor Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text; all drawings & US 2010/0297504 A1	1-12
A	WO 2002/027825 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 04 April 2002 (04.04.2002), entire text; all drawings & US 2003/0142466 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(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. H01M4/00-4/62

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 2011-210491 A (大日本印刷株式会社) 2011. 10. 20, 段落【0015】 - 【0117】 (ファミリーなし)	1-10, 12
A		11
A	JP 2003-115296 A (日立マクセル株式会社) 2003. 04. 18, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-12

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 21.05.2013	国際調査報告の発送日 04.06.2013
--------------------------	--------------------------

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) 太田 一平	4X	3841
	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 2011-222521 A (ベレノス・クリーン・パワー・ホールディング・ アーゲー) 2011.11.04, 全文、全図 & US 2011/0305949 A1 & EP 2378596 A1	1-12
A	JP 2002-246021 A (松下電器産業株式会社) 2002.08.30, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 9-045330 A (シャープ株式会社) 1997.02.14, 全文、全図 & US 5702843 A & EP 0744782 A1	1-12
A	JP 2011-001256 A (トヨタ自動車株式会社) 2011.01.06, 全文、全 図 & US 2010/0297504 A1	1-12
A	WO 2002/027825 A1 (日立マクセル株式会社) 2002.04.04, 全文、全 図 & US 2003/0142466 A1	1-12