

(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
2011 年 2 月 10 日(10.02.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/016553 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063381
- (22) 国際出願日: 2010 年 8 月 6 日(06.08.2010)
- (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 2009-184021 2009 年 8 月 7 日(07.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新名 史治(NIINA, Fumiharu) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 鈴木 章弘(SUZUKI, Akihiro) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 吉田 智一(YOSHIDA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機

株式会社内 Osaka (JP). 戸出 晋吾(TODE, Shingo) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 喜田 佳典(KIDA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 藤本 洋行(FUJIMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

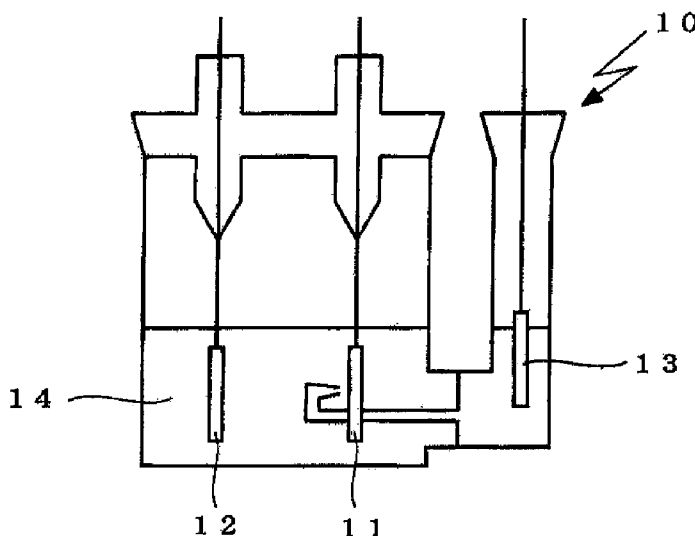
- (74) 代理人: 来代 哲男, 外(KITADAI, Tetsuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 2 番 5 - 6 0 5 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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,

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a non-aqueous electrolyte secondary battery which utilizes, as a positive electrode active material, a lithium-containing transition metal oxide that contains Ni and Mn as the main components and is inexpensive, which is improved in output properties and therefore can be used suitably as an electric power source for hybrid automobiles or the like. Specifically disclosed is a non-aqueous electrolyte secondary battery which comprises a positive electrode (11) comprising a positive electrode active material, a negative electrode (12) comprising a negative electrode active material, and a non-aqueous electrolytic solution (14) comprising a solute dissolved in a non-aqueous solvent. The non-aqueous electrolyte secondary battery is characterized in that the positive electrode active material to be used comprises $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$, Nb_2O_5 having a niobium content of 0.5 mol% relative to the total amount of transition metals and TiO_2 having a titanium content of 0.5 mol% relative to the total amount of the

transition metals, wherein Nb_2O_5 and TiO_2 are arranged on the surface of $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$.

(57) 要約:

[続葉有]



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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))

正極活物質に主成分としてNiとMnとを含む安価なリチウム含有遷移金属酸化物を用いた非水電解質二次電池において、出力特性を改善してハイブリッド自動車等の電源として好適に利用できるようにすることを本発明の課題とする。正極活物質を含む正極11と、負極活物質を含む負極12と、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液14とを備えた非水電解質二次電池において、上記正極活物質として、 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ の表面に、遷移金属の総量に対するニオブの割合が0.5mol%の Nb_2O_5 と、遷移金属の総量に対するチタンの割合が0.5mol%の TiO_2 とが配置されたものを用いることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えた非水電解質二次電池に関し、特に、正極活物質に、主成分としてNiとMnとを含む層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等のモバイル機器の小型化・軽量化が著しく進行しており、また多機能化に伴って消費電力も増加していることから、これらの電源として使用される非水電解質二次電池においても、軽量化及び高容量化の要望が高まっている。また、近年においては、車両からの排ガスによる環境問題を解決するため、自動車のガソリンエンジンと電気モーターを併用したハイブリッド型電気自動車の開発が進められている。

[0003] 上記電気自動車の電源としては、一般に、ニッケル水素蓄電池が広く用いられているが、より高容量かつ高出力な電源として、非水電解質二次電池を利用することが検討されている。

[0004] ここで、上記のような非水電解質二次電池においては、その正極の正極活物質として、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 等のコバルトを主成分とするリチウム含有遷移金属複合酸化物が主に用いられている。しかし、上記の正極活物質に使用されるコバルトは稀少な資源であり、コストが高くつくと共に、安定した供給が困難になる等の問題がある。特に、ハイブリッド型電気自動車等の電源として使用する場合には、多数個の非水電解質二次電池を用いることから、非常に多量のコバルトが必要になって、電源としてのコストが高騰するという問題があった。

[0005] このため、近年においては、安価で安定した供給が行える正極活物質として、コバルトに代えてニッケルやマンガンの主原料とする正極活物質の検討

が行われている。例えば、層状構造を有するニッケル酸リチウム (LiNiO_2) は、大きな放電容量が得られる材料として期待されているが、熱安定性が悪くて安全性に劣ると共に、過電圧が大きいという欠点があった。また、スピネル型構造を有するマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) は、資源が豊富で安価であるという利点があるが、エネルギー密度が小さく、しかも高温環境下でマンガンが非水電解液中に溶出するという欠点があった。

[0006] そこで、遷移金属の主成分がニッケルとマンガンとの2元素から構成されて層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物が、低コストで熱安定性に優れるという観点から注目されており、例えば、下記(1)～(4)に示す提案がなされている。

[0007] (1) コバルト酸リチウムとほぼ同等のエネルギー密度を有し、ニッケル酸リチウムのように安全性が低下したり、マンガン酸リチウムのように高温環境下でマンガンが非水電解液中に溶出したりすることのない正極活物質として、層状構造を有しニッケルとマンガンとを含み、ニッケルとマンガンとの原子比率の誤差が10原子%以内である菱面体構造を有するリチウム複合酸化物(下記特許文献1参照)。

[0008] (2) 少なくともニッケル及びマンガンを含む層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物において、ニッケル及びマンガンの一部をコバルトで置換した単相カソード材料(下記特許文献2参照)。

[0009] (3) リチウムニッケル複合酸化物の表面に酸化ニオブ又は酸化チタンを存在させて焼成した正極活物質(下記特許文献3参照)。

[0010] (4) ニッケルやマンガンを含むリチウム含有遷移金属複合酸化物に、4A族元素と5A族元素を添加した正極活物質(下記特許文献4参照)。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2007-12629号公報

特許文献2：特許第3571671号公報

特許文献3：特許第3835412号公報

特許文献4：特開2007-273448号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、上記（１）～（４）に示した正極活物質では、以下に示す課題を有していた。

[0013] （１）に示した正極活物質の課題

（１）に示した正極活物質はコバルト酸リチウムと比べて、高率充放電特性が著しく劣っているため、電気自動車等の電源として使用することは困難であるという問題があった。

[0014] （２）に示した正極活物質の課題

（２）に示した正極活物質において、ニッケル及びマンガンの一部を置換させるコバルトの量が多くなると、上述の如くコストが高つくという問題が生じる一方、置換させるコバルトの量が少なくなると、高率充放電特性が大幅に低下するという問題があった。

[0015] （３）に示した正極活物質の課題

（３）に示したような、リチウムニッケル複合酸化物の表面に、酸化ニオブ又は／及び酸化チタンを存在させて焼成した正極活物質を用いた場合、正極の熱安定性は向上するものの、高率放電特性や低温放電特性は寧ろ低下するという問題があった。

[0016] （４）に示した正極活物質の課題

（４）に示した正極活物質ではＩＶ抵抗が低減する旨記載されているが、各元素の添加量に関する検討が行われていないため、必ずしも高率充放電特性等の電池特性を向上させることができないという問題があった。

[0017] 本発明は、上記従来の課題を考慮したものであって、非水電解質二次電池用の正極活物質として、主成分にNiとMnとを含む層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いるにあたり、この正極活物質を改良することによって、様々な温度条件下における出力特性を向上させ、ハイブリッド型電気自動車等の電源等として好適に利用できるようにすることを目的と

するものである。

課題を解決するための手段

- [0018] 上記目的を達成するために本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、主成分にNiとMnとを含み且つ層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に、ニオブ含有物とチタン含有物とが存在するものを上記正極活物質として用い、上記ニオブ含有物中のニオブと上記チタン含有物中のチタンとの総量が、上記リチウム含有遷移金属複合酸化物中の遷移金属の総量に対して0.15mol%以上1.5mol%以下で、且つ、ニオブ含有物中のニオブのモル数がチタン含有物中のチタンモル数と同量以上となっていることを特徴とする。
- [0019] 上記構成の如く、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブ含有物とチタン含有物の両方が存在する正極活物質を用いれば、様々な温度条件下における出力特性を向上させることができるので、ハイブリッド型電気自動車等の電源として好適に用いることができる。ここで、出力特性を向上させることができるメカニズムについては、明確ではないが、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に存在するニオブとチタンとによって、リチウム含有遷移金属複合酸化物中のニッケル等の遷移金属の価数が増加し、これにより、正極と非水電解液との界面が改質して、電荷移動反応が促進されことに起因するのではないかと推察される。
- [0020] 但し、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に存在するニオブ含有物とチタン含有物との量が少ないと、上記作用効果が十分に得られなくなる。一方、ニオブ含有物とチタン含有物との量が多くなり過ぎると、導電性がないニオブ含有物やチタン含有物によって、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面が広く覆われる（被覆部位が多くなり過ぎる）ため、電池の充放電特性が低下する。したがって、ニオブ含有物中のニオブと上記チタン含有物中のチタンとの総量は、リチウム含有遷移金属複合酸化物中の遷移金属の総量に対して、0.15mol%以上1.5mol%以下である必要があり、特に

、0.15mol%以上1.0mol%以下であることが好ましい。尚、コストメリットを考えると、ニオブ含有物とチタン含有物との添加量はできるだけ少量で、上記作用効果を発揮できることが好ましい。

[0021] また、チタン含有物中のチタンの量（モル数）がニオブ含有物中のニオブの量（モル数）より多いと、上記のような作用効果が得られなくなる。これは、正極活物質中でニオブは5価、チタンは4価で存在すると考えられ、チタン量がニオブ量より多い場合には、5価で存在するニオブがニッケル等の遷移金属に与える効果が十分でなくなる。したがって、ニオブ含有物中のニオブのモル数はチタン含有物中のチタンのモル数と同量以上となっている必要がある。

尚、主成分にNiとMnとを含むとは、遷移金属の総量に対するNiとMnとの総量の割合が、50モル%を超えている場合をいう。

[0022] 上記リチウム含有遷移金属複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2+d}$ （式中、 x, a, b, c, d は $x+a+b+c=1$ 、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 \leq c/(a+b) < 0.40$ 、 $0.7 \leq a/b \leq 3.0$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.1$ の条件を満たす）で表されるものであることが望ましく、特に、 $0 \leq c/(a+b) < 0.35$ 、 $0.7 \leq a/b \leq 2.0$ であることが望ましく、その中でも、 $0 \leq c/(a+b) < 0.15$ 、 $0.7 \leq a/b \leq 1.5$ であることが望ましい。

[0023] 上記の一般式に示されるリチウム含有遷移金属複合酸化物において、コバルトの組成比 c と、ニッケルの組成比 a と、マンガンの組成比 b とが $0 \leq c/(a+b) < 0.40$ の条件を満たすものを用いるのは、コバルトの割合を低くして、正極活物質の材料コストを低減させるためである。このようなことを考慮すれば、 $0 \leq c/(a+b) < 0.35$ であることが好ましく、その中でも、 $0 \leq c/(a+b) < 0.15$ であることが好ましい。

[0024] また、上記一般式において、ニッケルの組成比 a とマンガンの組成比 b とが、 $0.7 \leq a/b \leq 3.0$ の条件を満たすものを用いるのは、以下に示す理由による。即ち、 a/b の値が3.0を超えてニッケルの割合が多くなっ

た場合には、このリチウム含有遷移金属複合酸化物における熱安定性が極端に低下するため、発熱量がピークになる温度が低くなって安全性が低下することがある。一方、 a/b の値が 0.7 未満になると、マンガンの割合が多くなり、不純物相が生じて容量が低下するからである。このようなことを考慮すれば、 $0.7 \leq a/b \leq 2.0$ であることが好ましく、その中でも、 $0.7 \leq a/b \leq 1.5$ であることが好ましい。

[0025] 更に、上記のリチウム含有遷移金属複合酸化物の一般式において、リチウムの組成比 $(1+x)$ における x が $0 < x \leq 0.1$ の条件を満たすものを用いるのは、 $0 < x$ になると、その出力特性が向上する一方、 $x > 0.1$ になると、このリチウム含有遷移金属酸化物の表面に残留するアルカリが多くなって、電池作製工程においてスラリーにゲル化が生じると共に、酸化還元反応を行う遷移金属量が低下して容量が低下するためである。このようなことを考慮すれば、 $0.05 \leq x \leq 0.1$ の条件を満たすものを用いることがより好ましい。

[0026] 加えて、上記のリチウム含有遷移金属複合酸化物において、酸素の組成比 $(2+d)$ における d が $-0.1 \leq d \leq 0.1$ の条件を満たすようにするのは、上記のリチウム含有遷移金属複合酸化物が酸素欠損状態や酸素過剰状態になって、その結晶構造が損なわれるのを防止するためである。

[0027] 上記ニオブ含有物と上記チタン含有物とが、上記リチウム含有遷移金属酸化物の表面に焼結されていることが望ましい。

このような構成であれば、リチウム含有遷移金属酸化物の表面にニオブ含有物やチタン含有物が強固に固定されるからである。ここで、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブ含有物等を焼結する具体的な方法としては、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物と、所定量のニオブ含有物とチタン含有物とをメカノフュージョン等の方法を用いて混合させて、ニオブ含有物及びチタン含有物をリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に付着させ、その後、これをリチウム含有遷移金属複合酸化物の分解温度以下で焼結させる方法がある。

[0028] 但し、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブ含有物等を存在させる方法としては、上記焼結法に限定するものではない。

また、上記ニオブ含有物としては、 Nb_2O_5 及び LiNbO_3 等が例示され、上記チタン含有物としては、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、及び TiO_2 等が例示される。

[0029] 尚、前記特許文献4では4価のジルコニウム（本発明における4価のチタンに対応）が用いられているが、ジルコニウム含有物は、工業的に小粒径品を得ることが困難である。これに対して、本発明に用いるチタン含有物では、小粒径品が工業的に容易に作製できる。したがって、本発明の如くチタン含有物を用いた場合には、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に容易に分散させることができるという利点もある。

[0030] 上記正極活物質における一次粒子の体積平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下であり、二次粒子の体積平均粒径が $4\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

正極活物質の粒径が大きくなり過ぎると、正極活物質自体の導電性が悪いということに起因して、放電性能が低下する一方、正極活物質の粒径が小さくなり過ぎると、正極活物質の比表面積が大きくなって非水電解液との反応性が高くなる結果、保存特性等が低下するからである。

[0031] 上記非水電解液の非水系溶媒に、環状カーボネートと鎖状カーボネートとが体積比 $2:8 \sim 5:5$ の範囲で含まれる混合溶媒を用いることが望ましい。

[0032] （その他の事項）

（1）上記リチウム含有遷移金属複合酸化物には、ホウ素（B）、フッ素（F）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、クロム（Cr）、バナジウム（V）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、モリブデン（Mo）、ジルコニウム（Zr）、錫（Sn）、タングステン（W）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）からなる群から選択される少なくとも一種が含まれていても良い。

- [0033] また、本発明の非水電解質二次電池に用いる正極活物質としては、上述した正極活物質のみから構成されている必要はなく、上述した正極活物質と他の正極活物質とを混合して使用することも可能である。他の正極活物質としては、可逆的にリチウムを挿入・脱離可能な化合物であれば特に限定されず、例えば、安定した結晶構造を維持したままリチウムの挿入脱離が可能である層状構造や、スピネル型構造や、オリビン型構造を有するものを用いることができる。
- [0034] (2) 本発明の非水電解質二次電池に用いる負極活物質としては、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ず、例えば、炭素材料や、リチウムと合金化する金属或いは合金材料や、金属酸化物等を用いることができる。尚、材料コストの観点からは、負極活物質に炭素材料を用いることが好ましく、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等を用いることができ、特に、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用いることが好ましい。
- [0035] (3) 本発明の非水電解質二次電池の非水電解液に用いる非水系溶媒としては、従来から使用されている公知の非水系溶媒を用いることができ、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等の環状カーボネートや、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等の鎖状カーボネートを用いることができる。特に、低粘度、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を用いることが好ましく、この混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比は、上述の如く、2 : 8 ~ 5 : 5の範囲に規制することが好ましい。
- [0036] また、非水電解液の非水系溶媒としてイオン性液体を用いることもでき、この場合、カチオン種、アニオン種については特に限定されるものではない

が、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、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を、アニオンとしては、フッ素含有イミド系アニオンを用いた組合せが特に好ましい。

[0037] 一方、上記非水電解液に用いる溶質としては、従来から使用されている公知のリチウム塩を用いることができる。そして、このようなリチウム塩としては、P、B、F、O、S、N、Clの中の種類以上の元素を含むリチウム塩を用いることができ、具体的には、 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 等のリチウム塩及びこれらの混合物を用いることができる。特に、非水電解質二次電池における高率充放電特性や耐久性を高めるためには、 LiPF_6 を用いることが好ましい。

[0038] (4) 本発明の非水電解質二次電池に用いるセパレータとしては、正極と負極との接触による短絡を防ぎ、かつ非水電解液を含浸して、リチウムイオン伝導性が得られる材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータ、ポリプロピレンーポリエチレンの多層セパレータ等を用いることができる。

発明の効果

[0039] 本発明の非水電解質二次電池では、正極活物質として、主成分としてNiとMnとを含む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正極活物質粒子の表面に、ニオブ含有物とチタン含有物の両方が存在するものを用いているため、正極活物質中のニッケルなどの遷移金属の価数が増減し、正極と非水電解液との界面が改質することによって、電荷移動反応が促進される。この結果、様々な温度条件下における出力特性が改善されるので、ハイブリッド型電気自動車等の電源として好適に利用できるという優れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]本発明の実施例及び比較例において作製した正極を作用極に用いた三電極式試験用セルの概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0041] 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が、本発明の非水電解質二次電池は下記形態や後述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。

[0042] (正極の作製)

先ず、 Li_2CO_3 と、共沈法によって得た $\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}(\text{OH})_2$ とを所定の割合で混合し、これらを空气中において 1000°C で10時間焼成させ、NiとMnとの2元素を主成分とし層状構造を有する $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ （リチウム含有遷移金属複合酸化物）を作製した。尚、このようにして作製した $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ の一次粒子の体積平均粒径は約 $1\mu\text{m}$ であり、また二次粒子の体積平均粒径は約 $7\mu\text{m}$ であった。

[0043] 次に、上記 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ と、平均粒径が 150nm の Nb_2O_5 と、平均粒径 50nm の TiO_2 とを所定の割合で混合した後、これらを空气中において 700°C で1時間焼成し、 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ の表面にニオブ含有酸化物及びチタン含有酸化物が焼結された正極活物質を作製した。尚、このようにして作製した正極活物質におけるニオブの量とチタンの量とを、誘導結合プラズマ分光分析（ICP）によって測定した。その結果、リチウム含有遷移金属複合酸化物中の遷移金属の総量に対するニオブの量（以下、単に、ニオブ量と称することがある）と、リチウム含有遷移金属複合酸化物中の遷移金属の総量に対するチタンの量（以下、単に、チタン量と称することがある）とは、共に $0.5\text{mol}\%$ となっていた。

[0044] 次に、上記正極活物質と、導電剤としての気相成長炭素繊維（VGCF）と、結着剤としての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、正極活物質と導電剤と結着剤との質量比が $92:5:3$ となるように混練して正極合剤スラリーを調製した。次いで、この正極合剤

スラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の上に塗布し、乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、更にアルミニウム製の正極集電タブを取りつけることにより正極を作製した。

[0045] (負極及び参照極の作製)

負極（対極）と参照極とには、共に金属リチウムを用いた。

[0046] (非水電解液の調製)

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／リットルの濃度になるように溶解させ、更にビニレンカーボネートを1質量%溶解させて調製した。

[0047] (電池の作製)

上記正極（作用極）、負極（対極）、参照極、及び非水電解液を用いて、図1に示す三電極式試験セル10を作製した。図1において、11は正極、12は負極、13は参照極、14は非水電解液である。

実施例

[0048] [第1実施例]

(実施例1)

上記発明を実施するための形態で示したセルを用いた。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルA1と称する。

[0049] (実施例2)

正極活物質の作製において、 Nb_2O_5 量を増加させたこと以外は、上記実施例1と同様にして三電極式試験用セルを作製した。尚、このようにして作製した正極活物質におけるニオブ量とチタン量とを、ICPによって測定した結果、ニオブ量とチタン量とは、それぞれ1.0mol%、0.5mol%となっていた。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルA2と称する。

[0050] (実施例3)

正極活物質の作製において、 Nb_2O_5 量と TiO_2 量とを減少させたこと以

外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験用セルを作製した。尚、このようにして作製した正極活物質のニオブ量とチタン量とを、ICPによって測定した結果、ニオブ量とチタン量とは、それぞれ 0.1 mol %、0.05 mol %となっていた。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セル A 3 と称する。

[0051] (比較例 1)

正極活物質の作製において、 Nb_2O_5 と TiO_2 とを混合しない（即ち、 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ からなるリチウム含有遷移金属複合酸化物のみを正極活物質として使用する）こと以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験用セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、比較セル Z 1 と称する。

[0052] (比較例 2)

正極活物質の作製において、 TiO_2 量を増加させたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験用セルを作製した。尚、このようにして作製した正極活物質のニオブ量とチタン量とを、ICPによって測定した結果、ニオブ量とチタン量とは、それぞれ 0.5 mol %、1.0 mol %となっていた。

このようにして作製したセルを、以下、比較セル Z 2 と称する。

[0053] (比較例 3)

正極活物質の作製において、 Nb_2O_5 量と TiO_2 量とを増加させたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験用セルを作製した。尚、このようにして作製した正極活物質のニオブ量とチタン量とを、ICPによって測定した結果、ニオブ量とチタン量とは、共に 1.0 mol %となっていた。

このようにして作製したセルを、以下、比較セル Z 3 と称する。

[0054] (比較例 4)

正極活物質の作製において、 Nb_2O_5 量と TiO_2 量とを減少させたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験用セルを作製した。尚、この

ようにして作製した正極活物質のニオブ量とチタン量とを、ICPによって測定した結果、ニオブ量とチタン量とは、共に0.05mol%となっていた。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルZ4と称する。

[0055] (実験)

上記本発明セルA1～A3及び比較セルZ1～Z4を下記の条件で充放電して、各電池の出力特性を調べたので、その結果を表1に示す。尚、表1においては、比較セルZ1の出力を100とした場合の指数で表している。

[0056] ・充放電条件

先ず、上記本発明セルA1～A3及び比較セルZ1～Z4を、25℃の温度条件下、0.2mA/cm²の電流密度で4.3V (vs. Li/Li⁺)まで定電流充電を行い、4.3V (vs. Li/Li⁺)で電流密度が0.04mA/cm²となるまで定電圧充電を行った後、0.2mA/cm²の電流密度で2.5V (vs. Li/Li⁺)まで定電流放電を行った。そして、この時の放電容量を上記本発明セルA1～A3及び比較セルZ1～Z4の定格容量とした。

次に、本発明セルA1～A3及び比較セルZ1～Z4を、それぞれ25℃の温度条件下において、上記と同様の電流密度で定格容量の50%まで充電させ、上記と同様の電流密度で放電することにより、充電深度(SOC)が50%の時点における出力を測定した。

[0057]

[表1]

セルの種類	正極活物質				25℃での 出力特性
	リチウム含有 遷移金属酸化物	ニオブ量	チタン量	総量	
本発明セルA 1	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$	0.5mol%	0.5mol%	1.0mol%	123
本発明セルA 2		1.0mol%	0.5mol%	1.5mol%	116
本発明セルA 3		0.1mol%	0.05mol%	0.15mol%	107
比較セルZ 1		—	—	—	100
比較セルZ 2		0.5mol%	1.0mol%	1.5mol%	99
比較セルZ 3		1.0mol%	1.0mol%	2.0mol%	76
比較セルZ 4		0.05mol%	0.05mol%	0.1mol%	97

[0058] 上記表1から明らかなように、 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブとチタンが存在する正極活物質であって、上記ニオブとチタンとの総量が0.15mol%以上1.5mol%以下で、且つ、ニオブがチタンと同量以上である本発明セルA1～A3は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブとチタンとが存在しない比較セルZ1と比べて、出力特性が飛躍的に向上していることが認められる。

[0059] これに対して、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブとチタンが存在するが、ニオブとチタンとの総量が0.10mol%の比較セルZ4では、ニオブとチタンとの添加量が少な過ぎて本発明電池A1～A3のような作用効果が十分に発揮されず、出力特性が低下することが認められる。一方、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブとチタンが存在するが、ニオブとチタンとの総量が2.0mol%の比較セルZ3では、ニオブとチタンとの添加量が多過ぎて、ニオブとチタンとを均一に分散さ

せることが困難となるため、やはり出力特性が低下することが認められる。

[0060] また、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブとチタンが存在する正極活物質であって、上記ニオブとチタンとの総量が0.15mol%以上1.5mol%以下であるが、ニオブがチタンと同量以上でない（チタン量がニオブ量より多い）比較セルZ2は、出力特性が低下することが認められる。したがって、前記特許文献4の如く、リチウム遷移金属酸化物に4A族元素と5A族元素を添加した正極活物質を用いた場合であっても、添加元素の量を規制しなければ、出力特性を向上できないことがわかる。

[0061] 以上の実験結果から、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブとチタンが存在する正極活物質であって、リチウム含有遷移金属複合酸化物中の遷移金属の総量に対するニオブとチタンとの総量が0.15mol%以上1.5mol%以下であり、しかも、ニオブはチタンと同量以上であることが必要であることがわかる。

[0062] [第2実施例]

(実施例)

層状構造を有する $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_2$ をリチウム含有遷移金属複合酸化物として用いた以外は、上記第1実施例の実施例1と同様にして三電極式試験用セルを作製した。

上記リチウム含有遷移金属複合酸化物は、 Li_2CO_3 と、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ で表される共沈水酸化物とを所定の割合で混合し、これらを空气中において850℃で10時間焼成して作製した。尚、このようにして得た $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_2$ の一次粒子の体積平均粒径は約1μmであり、また二次粒子の体積平均粒径は約6μmであった。

このようにして作製したセルを、以下、本発明電池Bと称する。

[0063] (比較例1)

正極活物質の作製において、 Nb_2O_5 と TiO_2 とを混合しない（即ち、 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_2$ からなるリチウム含有遷移金属複合酸化物のみを正極活物質として使用する）こと以外は、上記実施例と同様にし

て三電極式試験用セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルY 1と称する。

[0064] (比較例 2)

正極活物質の作製において、 Nb_2O_5 のみを混合した後に焼成して正極活物質を作製した以外は、実施例の場合と同様にして三電極式試験用セルを作製した。尚、このようにして作製した正極活物質のニオブ量を、ICPによって測定した結果、ニオブ量は1.0mol%となっていた。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルY 2と称する。

[0065] (実験)

上記本発明セルB及び比較セルY 1、Y 2を上記第1実施例の実験と同様の条件（但し、温度は、25℃の他に−30℃でも行っている）で充放電して、各電池の出力特性を調べたので、その結果を表2に示す。尚、表2においては、比較セルY 1の出力を100とした場合の指数で表している。

[0066]

[表2]

セルの種類	正極活物質				25℃での 出力特性	-30℃で の出力特性
	リチウム含有 遷移金属酸化物	ニオブ量	チタン量	総量		
本発明セルB	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_2$	0.5mol%	0.5mol%	1.0mol%	110	143
比較セルY1		—	—	—	100	100
比較セルY2		1.0mol%	—	1.0mol%	106	125

[0067] 上記表2から明らかなように、 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブとチタンがそれぞれ0.5mol%存在する正極活物質を用いた本発明セルBは、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブとチタンとが存在しない比較セルY1

と比べて、 25°C 、 -30°C のどちらでも出力特性が飛躍的に向上していることが認められる。

[0068] また、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブのみが存在する比較セルY2（ニオブの添加量は $1.0\text{mol}\%$ であるので、添加物の総量は本発明セルBと同じ）は、比較セルY1と比べて、 25°C 、 -30°C のどちらでも出力特性が向上していることが認められるが、向上の度合いは本発明セルBに比べて極めて小さいことが認められる。したがって、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面には、ニオブとチタンとを共に存在させる必要があることがわかる。

[0069] 尚、前記比較セルZ1に対する前記本発明セルA1の出力（ 25°C ）の向上幅は、比較セルY1に対する本発明セルBの出力（ 25°C ）の向上幅に比べて大きくなっていることが認められる。これは、本発明セルA1のようなCoが 10% 以下の正極活物質では、Co量がそれより多く含まれる正極活物質（本発明セルBの正極活物質）に比べて、正極と非水電解液との界面の抵抗が高くなっている。したがって、正極活物質粒子の表面にニオブ含有物とチタン含有物との両方が存在することによる、正極と非水電解液との界面改質効果が一層発揮されて、電荷移動反応が顕著に促進されたためと考えられる。

[0070] [第3実施例]

（実施例）

層状構造を有する $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.36}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.36}\text{O}_2$ をリチウム含有遷移金属複合酸化物として用いた以外は、上記第1実施例の実施例1と同様にして三電極式試験用セルを作製した。

上記リチウム含有遷移金属複合酸化物は、 Li_2CO_3 と、 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ で表される共沈水酸化物とを所定の割合で混合し、これらを空気中において 900°C で10時間焼成して作製した。尚、このようにして得た $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.36}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.36}\text{O}_2$ の一次粒子の体積平均粒径は約 $1\mu\text{m}$ であり、また二次粒子の体積平均粒径は約 $6\mu\text{m}$ であった。

このようにして作製したセルを、以下、本発明電池Cと称する。

[0071] (比較例1)

正極活物質の作製において、 Nb_2O_5 と TiO_2 とを混合しない（即ち、 $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.36}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.36}\text{O}_2$ からなるリチウム含有遷移金属複合酸化物のみを正極活物質として使用する）こと以外は、上記実施例と同様にして三電極式試験用セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルX1と称する。

[0072] (比較例2)

正極活物質の作製において、 Nb_2O_5 のみを混合した後に焼成して正極活物質を作製した以外は、上記実施例と同様にして三電極式試験用セルを作製した。尚、このようにして作製した正極活物質のニオブ量を、ICPによって測定した結果、ニオブ量は1.0mol%となっていた。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルX2と称する。

[0073] (実験)

上記本発明セルC及び比較セルX1、X2を上記第1実施例の実験と同様の条件（但し、温度は -30°C で行っている）で充放電して、各電池の出力特性を調べたので、その結果を表3に示す。尚、表3においては、比較セルX1の出力を100とした場合の指数で表している。

[0074] [表3]

セルの種類	正極活物質				-30°C での出力特性
	リチウム含有遷移金属酸化物	ニオブ量	チタン量	総量	
本発明セルC	$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.36}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.36}\text{O}_2$	0.5mol%	0.5mol%	1.0mol%	148
比較セルX1		—	—	—	100
比較セルX2		1.0mol%	—	1.0mol%	129

[0075] 表3から明らかなように、 $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.36}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.36}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブとチタンがそれぞれ0

5 mol %存在する正極活物質を用いた本発明セルCは、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブとチタンとが存在しない比較セルX1と比べて、 -30°C での出力特性が飛躍的に向上していることが認められる。

[0076] また、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面にニオブのみが存在する比較セルX2（ニオブの添加量は1.0 mol %であるので、添加物の総量は本発明セルCと同じ）は、比較セルX1と比べて、 -30°C での出力特性が向上していることが認められるが、向上の度合いは本発明セルCに比べて極めて小さいことが認められる。したがって、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面には、ニオブとチタンとを共に存在させる必要があることがわかる。

[0077] [第4実施例]

（比較例1）

層状構造を有する $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ をリチウム含有遷移金属複合酸化物として用いた以外は、上記第1実施例の実施例1と同様にして三電極式試験用セルを作製した。

上記リチウム含有遷移金属複合酸化物は、 Li_2CO_3 と、 $\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ で表される共沈水酸化物とを、リチウムと遷移金属全体とのモル比が1.02 : 1になるように混合し、酸素雰囲気中にて 750°C で20時間熱処理して作製した。尚、このようにして得た $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ の一次粒子の体積平均粒径は約 $1\mu\text{m}$ であり、また二次粒子の体積平均粒径は約 $12.5\mu\text{m}$ であった。また、上記正極活物質中のニオブ量とチタン量とを、ICPによって測定した結果、ニオブ量とチタン量とは、それぞれ0.5 mol %、0.5 mol %になっていた。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルW1と称する。

[0078] （比較例2）

正極活物質の作製において、 Nb_2O_5 と TiO_2 とを混合しない（即ち、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ からなるリチウム含有遷移金属複合酸化物のみを正極活物質として使用する）こと以外は、上記比較例1と同様に

して三電極式試験用セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルW2と称する。

[0079] (実験)

上記比較セルW1、W2を上記第1実施例の実験と同様の条件で充放電して、各電池の出力特性を調べたので、その結果を表4に示す。尚、表4においては、比較セルW2の出力を100とした場合の指数で表している。

[0080] [表4]

セルの種類	正極活物質				25℃での 出力特性
	リチウム含有遷移金属 酸化物	ニオブ量	チタン量	総量	
比較セルW1	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	0.5mol%	0.5mol%	1.0mol%	98
比較セルW2		—	—	—	100

[0081] 表4から明らかなように、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ からなるリチウム含有遷移金属酸化物の表面にニオブとチタンとがそれぞれ0.5mol%存在する正極活物質を用いた比較セルW1は、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ からなる正極活物質にニオブとチタンとを添加しない正極活物質を用いた比較セルW2と比べて、出力特性が向上していないことが認められる。

[0082] したがって、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に、ニオブ含有物とチタン含有物とが存在し、リチウム含有遷移金属複合酸化物中の遷移金属の総量に対するニオブとチタンの総量が、0.15mol%以上1.5mol%以下で、しかも、ニオブ量がチタン量と同量以上である場合であっても、リチウム含有遷移金属酸化物として、主成分にNiとMnとを含むリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いなければ（比較セルW1のように、リチウム含有遷移金属複合酸化物として $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用いた場合には）、出力特性が向上しないことがわかる。したがって、出力特性向上効果は、リチウム含有遷移金属酸化物として、主成分にNiとMnとを含むリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いた場合における特有の効果であ

ることが分かる。

- [0083] 尚、前記特許文献3に示されるリチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) の表面に、酸化ニオブや酸化チタンを存在させて焼成した正極活物質を用いた場合には、正極の熱安定性は向上するものの、高率放電特性や低温放電特性は寧ろ低下することも、当該文献より明らかである。

産業上の利用可能性

- [0084] 本発明に係る正極を含む非水電解質二次電池は、ハイブリッド自動車用電源等、種々の電源として利用することができる。

符号の説明

- [0085] 10 三電極式試験用セル
11 作用極（正極）
12 対極（負極）
13 参照極
14 非水電解液

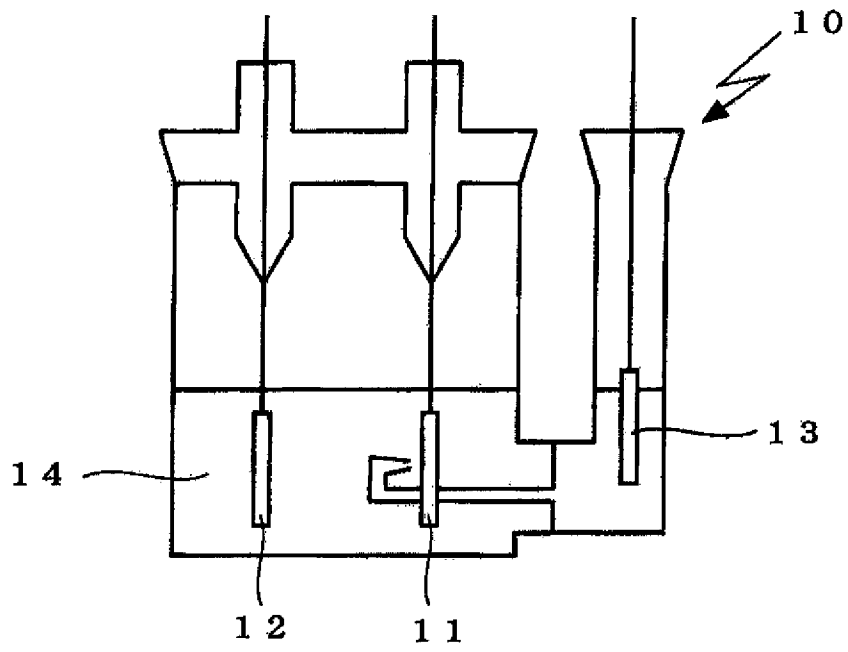
請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、
- 主成分にNiとMnとを含み且つ層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に、ニオブ含有物とチタン含有物とが存在するものを上記正極活物質として用い、上記ニオブ含有物中のニオブと上記チタン含有物中のチタンの総量が、上記リチウム含有遷移金属複合酸化物中の遷移金属の総量に対して0.15mol%以上1.5mol%以下で、且つ、ニオブ含有物中のニオブのモル数がチタン含有物中のチタンのモル数と同量以上となっていることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [請求項2] 上記リチウム含有遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_{1+x}Ni_aMn_bCo_cO_{2+d}$ （式中、 x, a, b, c, d は $x+a+b+c=1$ 、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 \leq c/(a+b) < 0.40$ 、 $0.7 \leq a/b \leq 3.0$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.1$ の条件を満たす）で表される、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 上記一般式 $Li_{1+x}Ni_aMn_bCo_cO_{2+d}$ で、 $0 \leq c/(a+b) < 0.35$ 、 $0.7 \leq a/b \leq 2.0$ となっている、請求項2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 上記一般式 $Li_{1+x}Ni_aMn_bCo_cO_{2+d}$ で、 $0 \leq c/(a+b) < 0.15$ 、 $0.7 \leq a/b \leq 1.5$ となっている、請求項3に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 上記ニオブ含有物と上記チタン含有物とが、上記リチウム含有遷移金属酸化物の表面に焼結されている、請求項1～請求項4の何れか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 上記正極活物質における一次粒子の体積平均粒径が $0.5 \mu m$ 以上 $2 \mu m$ 以下であり、二次粒子の体積平均粒径が $4 \mu m$ 以上 $15 \mu m$ 以

下である、請求項 1 ～請求項 5 の何れか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項 7] 上記非水電解液の非水系溶媒に、環状カーボネートと鎖状カーボネートとが体積比 2 : 8 ～ 5 : 5 の範囲で含まれる混合溶媒を用いる、請求項 1 ～請求項 6 の何れか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505
(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(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, C01G53/00, H01M4/36, H01M4/505, H01M10/052, H01M10/0569

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 11-185758 A (Aichi Steel Works Ltd.), 09 July 1999 (09.07.1999), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2006-202702 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2008-536285 A (Enerceramic Inc.), 04 September 2008 (04.09.2008), abstract; claims; examples & US 2009/0087362 A1 & EP 1880435 A & WO 2006/109930 A1 & KR 10-2006-0109305 A & CN 101156260 A	1-7

☒ 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
28 September, 2010 (28.09.10)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2010 (12.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063381

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 2007-258095 A (Sony Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), abstract; claims; examples & US 2007/0224506 A1	1-7
A	JP 2007-18874 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), abstract; claims; examples & US 2009/0136854 A1 & WO 2007/007541 A1 & KR 10-2007-0116919 A & CN 101203970 A	1-7
A	JP 2008-153017 A (Ise Chemicals Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2008-226495 A (AGC Seimi Chemical Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2004-253305 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 September 2004 (09.09.2004), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2008-251480 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2007-188699 A (Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2008-103244 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2009-76402 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7

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, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(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, C01G53/00, H01M4/36, H01M4/505, H01M10/052, H01M10/0569

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 11-185758 A（愛知製鋼株式会社）1999.07.09, 要約, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2006-202702 A（日立マクセル株式会社）2006.08.03, 要約, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

2 8 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 0 . 2 0 1 0

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）

土橋 敬介

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

4 X

3 8 3 9

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 2008-536285 A (エナーセラミック インコーポレイテッド) 2008.09.04, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2009/0087362 A1 & EP 1880435 A & WO 2006/109930 A1 & KR 10-2006-0109305 A & CN 101156260 A	1-7
A	JP 2007-258095 A (ソニー株式会社) 2007.10.04, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2007/0224506 A1	1-7
A	JP 2007-18874 A (松下電器産業株式会社) 2007.01.25, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2009/0136854 A1 & WO 2007/007541 A1 & KR 10-2007-0116919 A & CN 101203970 A	1-7
A	JP 2008-153017 A (伊勢化学工業株式会社) 2008.07.03, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-226495 A (A G Cセイミケミカル株式会社) 2008.09.25, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-253305 A (三菱化学株式会社) 2004.09.09, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-251480 A (松下電器産業株式会社) 2008.10.16, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-188699 A (日本化学産業株式会社) 2007.07.26, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-103244 A (出光興産株式会社) 2008.05.01, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-76402 A (住友電気工業株式会社) 2009.04.09, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7