

(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
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)

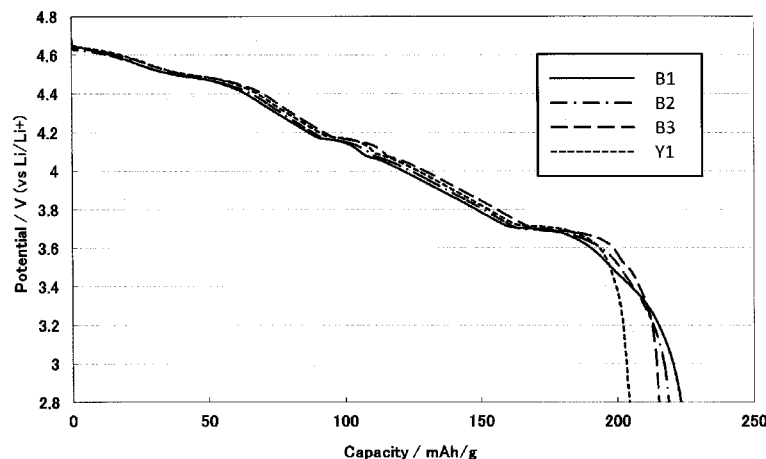


(10) 国際公開番号
WO 2014/103303 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/007586
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 25 日(25.12.2013)
- (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 2012-286996 2012 年 12 月 28 日(28.12.2012) 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: 前田 明宏(MAEDA, Akihiro). 斉藤 元治(SAITO, Motoharu). 青木 良憲(AOKI, Yoshinori).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所(YKI PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目 3 4 番 1 2 号 Tokyo (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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活物質及びこれを用いた非水電解質二次電池



(57) Abstract: This positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries contains a lithium-containing transition metal oxide that has a crystal structure belonging to the space group $P6_3mc$. The lithium-containing transition metal oxide contains at least Co, Mn and Ni, and the composition ratio of Co, Mn and Ni satisfies $Co_{\alpha 1}Mn_{\beta 1}Ni_{(1-\alpha 1-\beta 1)}$ (wherein $0.7 \leq \alpha 1 < 1.0$, $0 < \beta 1 < 0.3$, and $0.85 \leq \alpha 1 + \beta 1 < 1.0$).

(57) 要約: 本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を含み、当該リチウム含有遷移金属酸化物は、少なくとも Co、Mn、Ni を含有し、Co、Mn、Ni の組成比が、 $Co_{\alpha 1}Mn_{\beta 1}Ni_{(1-\alpha 1-\beta 1)}$ ($0.7 \leq \alpha 1 < 1.0$, $0 < \beta 1 < 0.3$, 但し $0.85 \leq \alpha 1 + \beta 1 < 1.0$) である。

WO 2014/103303 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極活物質及びこれを用いた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用正極活物質及びこれを用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 次世代の正極活物質の一つとして、空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物が研究されている（非特許文献1参照）。かかるリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とした場合、現在実用化されている空間群 $R-3m$ に属する結晶構造のコバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) 等に比べて優れた充放電特性を発現することが期待される。なお、非特許文献1では、酸化物中のリチウムが約80%引き抜かれても充放電が可能であることが示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1: Solid State Ionics 144 (2001) 263

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造のリチウム含有遷移金属酸化物は、上記の通り次世代正極活物質の有力な候補であるが、実用化に向けて更なる高容量化が求められている。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、非水電解質二次電池に用いられる正極活物質であって、空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造を有する

リチウム含有遷移金属酸化物を含み、当該リチウム含有遷移金属酸化物は、少なくともCo、Mn、Niを含有し、Co、Mn、Niの組成比が、 $Co_{\alpha} Mn_{\beta} Ni_{(1-\alpha-\beta)}$ $\{0.7 \leq \alpha < 1.0, 0 < \beta < 0.3, \text{但し } 0.85 \leq \alpha + \beta < 1.0\}$ であることを特徴とする。

[0006] 本発明に係る非水電解質二次電池は、上記非水電解質二次電池用正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質と、を備えることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造のリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とした非水電解質二次電池において、高い電池電圧と放電容量の向上を両立することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例1及び比較例1で作製したリチウム含有遷移金属酸化物（正極活物質）の粉末X線回折パターンである。

[図2]実施例1～3及び比較例1で作製した試験セルを模式的に示す図である。

[図3]実施例1～3及び比較例1で作製した試験セルの放電曲線である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の実施形態の一例である非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極と、非水溶媒を含む非水電解質とを備える。また、正極と負極との間には、セパレータを設けることが好適である。非水電解質二次電池は、例えば、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる電極体と、非水電解質とが外装体に收容された構造を有する。

[0010] [正極]

正極は、例えば、金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成される。正極集電体には、導電性を有する薄膜体、特にアルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、アルミニウムなどの金属表層を有するフィルム等を用いることが好適である。正極活物質

層は、正極活物質の他に、導電材及び結着剤を含むことが好適である。

[0011] 正極活物質は、空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造を有し、リチウム (Li) の他に、少なくともコバルト (Co)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni) を含有するリチウム含有遷移金属酸化物を含む。詳しくは後述するが、 Co 、 Mn 、 Ni の組成比 (元素比) は、 $Co_{\alpha 1}Mn_{\beta 1}Ni_{(1-\alpha 1-\beta 1)}$ $\{0.7 \leq \alpha 1 < 1.0, 0 < \beta 1 < 0.3, \text{但し } 0.85 \leq \alpha 1 + \beta 1 < 1.0\}$ である。以下では、当該リチウム含有遷移金属酸化物を「リチウム含有酸化物 A」と称する。

[0012] リチウム含有酸化物 A の結晶構造は、空間群 $P6_3mc$ に属し、例えば $O2$ 構造で規定される。ここで、 $O2$ 構造とは、リチウムが酸素八面体の中心に存在し、かつ酸素と遷移金属酸化物との重なり方が単位格子あたり 2 種類存在する構造である。正極活物質は、本発明の目的を損なわない範囲で種々の空間群に属する他の金属酸化物等を混合物や固溶体の形で含んでもよいが、正極活物質を構成する化合物の総体積に対してリチウム含有酸化物 A が 50 体積%を超えることが好ましく、70 体積%以上がより好ましい。

[0013] 上記他の金属酸化物の例としては、空間群 $R-3m$ に属する $LiCoO_2$ 、空間群 $C2/m$ 又は $C2/c$ に属する Li_2MnO_3 、当該 Li_2MnO_3 の Mn の一部が他の金属元素で置換されたもの、 Li_2MnO_3 と $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ との固溶体などが挙げられる。他にも、 $R-3m$ の $O3$ 構造、 $O6$ 構造、空間群 $Cmca$ の $T2$ 構造を有する金属化合物が例示できる。

[0014] リチウム含有酸化物 A において、 Co 、 Mn 、 Ni の組成比 (元素比) は、 $Co_{\alpha 1}Mn_{\beta 1}Ni_{(1-\alpha 1-\beta 1)}$ $\{0.7 \leq \alpha 1 < 1.0, 0 < \beta 1 < 0.3, \text{但し } 0.85 \leq \alpha 1 + \beta 1 < 1.0\}$ である。即ち、 Ni 含有量は、 Co 及び Mn の含有量を多くするほど少なくなり、上限値が約 0.15 である。 Co 、 Mn 、 Ni の組成比を当該範囲内に限定することにより、放電容量を向上させることが可能となる。なお、 $\alpha 1$ と $\beta 1$ との和は、 $0.94 \leq \alpha 1 + \beta 1 < 1.0$ であることが特に好ましく、即ち Ni 含有量の上限値は 0.06 が特に好ましい。

- [0015] $\alpha 1$ が上記範囲 (0.7) より少ないと放電電位が低下するため好ましくない。一方、 $\alpha 1$ が上記範囲 (1.0) 以上であると、例えば 4.8 V (vs. Li^+/Li) のように高電位で充電する場合に安定な結晶構造が得られない。 $\alpha 1$ は、エネルギー密度向上等の観点から、0.8 以上 1.0 未満であることがより好ましく、0.8 以上 0.95 以下が特に好ましい。但し、製造コストを含めた電池設計の最適化の観点からは、希少金属である Co 量を低減した $0.7 \leq \alpha 1 < 0.8$ の範囲が好適な場合がある。
- [0016] $\beta 1$ が上記範囲 (0.3) 以上であると、放電電位が低下する傾向にあるため好ましくない。 $\beta 1$ は、エネルギー密度向上等の観点から、0.01 以上 0.3 未満であることがより好ましく、0.05 以上 0.25 以下が特に好ましい。また、Mn、Ni の含有量は、 $\text{Mn} > \text{Ni}$ であることが好ましい。
- [0017] Ni の含有量は、上記の通り $1 - \alpha 1 - \beta 1$ であり、 $\alpha 1$ 及び $\beta 1$ が共に下限値である場合に上限値である約 0.15 となる。Ni の含有量は、エネルギー密度向上等の観点から、0.005 以上 0.1 以下であることがより好ましく、0.01 以上 0.06 以下が特に好ましい。
- [0018] リチウム含有酸化物 A は、さらにナトリウム (Na) を含有し、 $\text{Li}_{x1}\text{Na}_y\text{Co}_{\alpha 1}\text{Mn}_{\beta 1}\text{Ni}_{(1-\alpha 1-\beta 1)}\text{M}_{z1}\text{O}_{\gamma 1}$ ($0 < x1 \leq 1.1$, $0 < y1 \leq 0.05$, $0 \leq z1 \leq 0.25$, $1.9 \leq \gamma 1 \leq 2.1$) で表されるものが好ましい。M は、Li、Na、Co、Mn、Ni 以外の金属元素である。なお、本明細書においてリチウム含有酸化物 A の組成比は、放電状態の組成比を示しており、好ましくは $0.66 \leq x1 \leq 1.1$ である。なお、 $x1$ が 1.1 以上であると遷移金属サイトにリチウムが入り、容量密度が減少する傾向にある。
- [0019] リチウム含有酸化物 A 中に一定量の Na が含有されていることで電池性能が向上する。具体的には、 $y1$ を上記範囲内、好ましくは 0.02 以下に設定することで、リチウム含有酸化物 A の結晶構造が安定化して電池性能 (例えば、サイクル特性) が向上する傾向にある。一方、 $y1$ が上記範囲 (0.05) より多いと、Na が挿入・脱離するときに結晶構造の破壊が起こり易

く、また水分を吸収し易くなり構造変化が生じる可能性があるため好ましくない。なお、 $y_1 \leq 0.02$ であると、粉末X線回折測定でナトリウムを検出できない場合がある。

[0020] Mは、例えばマグネシウム(Mg)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、アルミニウム(Al)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、セリウム(Ce)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、カリウム(K)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)等から選ばれる少なくとも一種である。リチウム含有酸化物AがMを含有する場合は、Mは少なくともTiであることが好ましい。Mの含有量 z_1 は、0.25以下であり、CoとMnの総モル量に対して10モル%以下であることが好ましい。

[0021] 上記リチウム含有酸化物Aの表面は、酸化アルミニウム(Al_2O_3)等の酸化物、リン酸化合物、ホウ酸化合物等の無機化合物の微粒子で覆われていてもよい。

[0022] リチウム含有酸化物Aは、ナトリウム含有遷移金属酸化物のNaをLiにイオン交換することによって作製することが好適である。ナトリウム含有遷移金属酸化物は、例えば、Naのモル量を超えないLiを含む。具体的には、 $Li_{x_2}Na_{y_2}Co_{\alpha_2}Mn_{\beta_2}Ni_{(1-\alpha_2-\beta_2)}M_{z_2}O_{\gamma_2}$ $\{0 \leq x_2 \leq 0.1, 0.65 \leq y_2 \leq 1.0, (0.7 \leq \alpha_2 < 1.0, 0 < \beta_2 < 0.3, \text{但し } 0.85 \leq \alpha_2 + \beta_2 < 1.0), 0 \leq z_2 \leq 0.25, 1.9 \leq \gamma_2 \leq 2.1\}$ で表されるものが好ましい。

[0023] NaをLiにイオン交換する方法としては、例えば、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、及び塩化リチウムからなる群より選ばれた少なくとも一種のリチウム塩の熔融塩床を、ナトリウム含有遷移金属酸化物に加える方法が挙げられる。他にも、これら少なくとも一種のリチウム塩を含む溶液中にナトリウム含有遷移金属酸化物を浸漬する方法が挙げられる。このようにして作製されるリチウム含有酸化物Aでは、上記イオン交換が完全には進行しないためNaが一定量残存する。

[0024] 上記導電材は、正極活物質層の電気伝導性を高めるために用いられる。導電材には、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。導電材の含有量は、正極活物質層の総質量に対して0質量%以上30質量%以下が好ましく、0質量%以上20質量%以下がより好ましく、0質量%以上10質量%以下が特に好ましい。

[0025] 上記結着剤は、正極活物質及び導電材間の良好な接触状態を維持し、かつ正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高めるために用いられる。結着剤には、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアセテート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、又はこれらの2種以上の混合物等が用いられる。結着剤は、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリエチレンオキシド等の増粘剤と併用されてもよい。結着剤の含有量は、正極活物質層の総質量に対して0質量%以上30質量%以下が好ましく、0質量%以上20質量%以下がより好ましく、0質量%以上10質量%以下が特に好ましい。

[0026] 上記構成を備えた正極の満充電状態での正極電位は、 $4.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上の高電位とすることができる。正極の充電終止電位は、高容量化の観点から、 $4.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上が好ましく、 $4.6\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上がより好ましく、 $4.8\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上が特に好ましい。正極の充電終止電位の上限は、特に限定されないが、非水電解質の分解抑制等の観点から、 $5.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下が好ましい。

[0027] 〔負極〕

負極は、例えば、金属箔等の負極集電体と、負極集電体上に形成された負極活物質層とを備える。負極集電体には、導電性を有する薄膜体、特に銅などの負極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、銅などの金属表層を有するフィルム等を用いることが好適である。負極活物質層は、リチウムイオンを吸

蔵・脱離可能な負極活物質の他に、結着剤を含むことが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様に P T F E 等を用いることもできるが、スチレンーブタジエン共重合体又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着剤は、C M C 等の増粘剤と併用されてもよい。

[0028] 上記負極活物質には、天然黒鉛、人造黒鉛、リチウム、珪素、炭素、錫、ゲルマニウム、アルミニウム、鉛、インジウム、ガリウム、リチウム合金、予めリチウムを吸蔵させた炭素並びに珪素、及びこれらの合金並びに混合物等を用いることができる。

[0029] 〔非水電解質〕

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。非水溶媒には、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。

[0030] 上記エステル類の例としては、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等の環状炭酸エステル、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、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、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、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のカルボン酸エステル類などが挙げられる。

[0031] 上記エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、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-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、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の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、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等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0032] 上記ニトリル類の例としては、アセトニトリル等、上記アミド類の例としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

[0033] 非水溶媒は、上記各種溶媒の水素をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有することが好適である。特に、フッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステルが好ましく、両者を混合して用いることがより好ましい。これにより、負極はもとより正極においても良好な保護被膜が形成されてサイクル特性が向上する。上記フッ素化環状炭酸エステルの好適な例としては、4-フルオロエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロエチレンカーボネート、4, 4, 5-トリフルオロエチレンカーボネート、4, 4, 5, 5-テトラフルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。上記フッ素化鎖状エステルの好適な例としては、2, 2, 2-トリフルオロ酢酸エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチル、ペンタフルオロプロピオン酸メチル等が挙げられる。

[0034] 上記電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は1以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (p, q, r は1以上の整数)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (ビス(オキサレート)ホウ酸リチ

ウム(L i B O B))、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 、及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

[0035] 〔セパレータ〕

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好適である。

実施例

[0036] 以下、実施例により本発明をさらに詳説するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0037] <実施例1>

〔リチウム含有遷移金属酸化物A1（正極活物質）の作製〕

硝酸ナトリウム(NaNO_3)、酸化コバルト(Co_3O_4)、酸化マンガン(Mn_2O_3)、酸化ニッケル(Ni_2O_3)を、 $\text{Na}_{0.8}\text{Co}_{0.83}\text{Mn}_{0.11}\text{Ni}_{0.056}\text{O}_2$ の化学量論比となるように混合した。その後、この混合物を 900°C で10時間保持することによって、ナトリウム含有遷移金属酸化物を得た。

[0038] 硝酸リチウム(LiNO_3)と水酸化リチウム(LiOH)をモル比が61:39となるように混合した熔融塩床を、得られたナトリウム含有遷移金属酸化物5gに対し5倍当量(25g)加えた。その後、当該混合物を 190°C で2時間保持させることによって、ナトリウム含有遷移金属酸化物のナトリウムの一部をリチウムにイオン交換した。さらに、イオン交換後の物質を水洗して、リチウム含有遷移金属酸化物A1を得た。

[0039] リチウム含有遷移金属酸化物A1の結晶構造を、粉末X線回折法(リガク社製、粉末XRD測定装置RINT2200(線源Cu-K α))を使用。以下同様。)により解析した。図1に、リチウム含有遷移金属酸化物A1の粉末X線回折パターンを示す。解析の結果、結晶構造は、空間群 $\text{P}6_3\text{mc}$ の O_2 構造であった。

[0040] リチウム含有遷移金属酸化物A1の組成を、ICP発光分析(Therm

o Fisher Scientific社製、ICP発光分光分析装置 iCAP 6300 を使用。以下同様。) により解析した。その結果、リチウム含有遷移金属酸化物 A 1 の組成は、 $\text{Li}_{0.873}\text{Na}_{0.048}\text{Co}_{0.83}\text{Mn}_{0.114}\text{Ni}_{0.056}\text{O}_2$ であった。

[0041] [試験セルの作製]

以下の手順により、図 2 に示す試験セル B 1 を作製した。

まず初めに、リチウム含有遷移金属酸化物 A 1 を正極活物質、アセチレンブラックを導電材、ポリフッ化ビニリデンを結着剤として、正極活物質、導電材、結着剤の質量比が 80 : 10 : 10 となるように混合し、N-メチル-2-ピロリドンを用いてスラリー化した。次に、このスラリーを正極集電体であるアルミニウム箔集電体上に塗布し、110℃で真空乾燥して作用極 1 (正極) を作製した。

[0042] 露点 -50℃以下のドライエア下で、上記作用極 1、対極 2 (負極)、参照極 3、セパレータ 4、非水電解質 5、これらを密閉する外装体 6、及び各電極にそれぞれ取り付ける電極タブ 7 を用いて、非水電解質二次電池である試験セル B 1 を作製した。各構成要素の詳細は、以下の通りである。

対極 2 ; リチウム金属

参照極 3 ; リチウム金属

セパレータ 4 ; ポリエチレン製セパレータ

非水電解質 5 ; 4-フルオロエチレンカーボネート (FEC) と、メチル 3, 3, 3-トリフルオロプロピオネート (FMP) とを体積比が 20 : 80 となるように混合して非水溶媒を得た。当該非水溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1.0 mol / l の濃度になるように溶解させて非水電解質を作製した。

[0043] <実施例 2>

硝酸ナトリウム (NaNO_3)、酸化コバルト (Co_3O_4)、酸化マンガン (Mn_2O_3)、酸化ニッケル (Ni_2O_3) を、 $\text{Na}_{0.8}\text{Co}_{0.83}\text{Mn}_{0.14}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ の化学量論比になるように混合した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム含有

遷移金属酸化物A2を得た。なお、解析の結果、結晶構造は、空間群 $P6_3mc$ の O_2 構造であった。また、リチウム含有遷移金属酸化物A2の組成を、ICP発光分析により解析した結果、 $Li_{0.793}Na_{0.068}Co_{0.823}Mn_{0.141}Ni_{0.036}O_2$ であった。リチウム含有遷移金属酸化物A2を用いる以外は、実施例1と同様にして試験セルB2を得た。

[0044] <実施例3>

硝酸ナトリウム($NaNO_3$)、酸化コバルト(Co_3O_4)、酸化マンガン(Mn_2O_3)、酸化ニッケル(Ni_2O_3)を、 $Na_{0.8}Co_{0.83}Mn_{0.16}Ni_{0.01}O_2$ の化学量論比になるように混合した以外は、実施例1と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物A3を得た。なお、解析の結果、結晶構造は、空間群 $P6_3mc$ の O_2 構造であった。また、リチウム含有遷移金属酸化物A2の組成を、ICP発光分析により解析した結果、 $Li_{0.774}Na_{0.050}Co_{0.827}Mn_{0.161}Ni_{0.012}O_2$ であった。リチウム含有遷移金属酸化物A3を用いる以外は、実施例1と同様にして試験セルB3を得た。

[0045] <比較例1>

$NaNO_3$ 、 Co_3O_4 、 Mn_2O_3 を、 $Na_{5/6}Co_{5/6}Mn_{1/6}O_2$ の化学量論比となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物X1を得た。リチウム含有遷移金属酸化物X1を正極活物質、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを体積比が20:80となるように混合して非水電解質の非水溶媒とした以外は、実施例1と同様にして試験セルY1を作製した。

[0046] なお、粉末X線回折法によりリチウム含有遷移金属酸化物X1の結晶構造を解析した。図1に、リチウム含有遷移金属酸化物X1の粉末X線回折パターンを示す。解析の結果、結晶構造は、空間群 $P6_3mc$ の O_2 構造であった。また、リチウム含有遷移金属酸化物X1の組成を、ICP発光分析により解析した結果、 $Li_{0.801}Na_{0.026}Co_{0.835}Mn_{0.165}O_2$ であった。

[0047] [放電特性の評価]

各試験セルについて、0.21tの定電流で正極電位が4.8V(vs.

Li / Li^+) に達するまで充電した。その後、 0.2 It の定電流で正極電位が 3.0 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) に達するまで放電を行った。図 3 に、実施例の試験セル B 1、B 2、B 3 と比較例の試験セル Y 1 の 2 サイクル目の放電曲線を示す。

[0048] 図 3 より、実施例の試験セル B 1 ～ B 3 は、比較例の試験セル Y 1 と比べて、放電末期の放電曲線の挙動が異なることがわかる。比較例 1 の放電曲線では、 3.5 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) 以下の電位で急激な落ち込みが見られるのに対して、実施例 1 の放電曲線では、 3.5 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) 以下の電位においても比較例 1 のような急激な落ち込みは見られない。即ち、実施例の試験セル B 1 は、比較例の試験セル Y 1 よりも高い放電容量を有している。

[0049] また、放電途中の $4.4 \sim 3.5 \text{ V}$ ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) の範囲内における、電位の低下もほとんど見られない。即ち、Ni の添加によって、電池電圧をほとんど下げることなく高い放電容量を実現していることが分かる。これは、 $4.4 \sim 3.5 \text{ V}$ の範囲内で Ni がほとんどレドックスせずに、 3.5 V 以下でレドックスしているからであると考えられる。つまり、 3.5 V 以下が Ni に由来する固有の容量を示している。これに対して、従来の R-3 m 構造化合物の Ni 置換体の場合は、Ni がこの電位範囲でレドックスをし、放電末期だけでなく放電途中において電位低下を生じさせることが知られている（例えば *Journal of Power Sources* 174 (2007) 1126-1130 参照）。

[0050] つまり、空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造を有し、Co、Mn、Ni の組成比が、 $\text{Co}_{\alpha 1} \text{Mn}_{\beta 1} \text{Ni}_{(1-\alpha 1-\beta 1)}$ $\{0.7 \leq \alpha 1 < 1.0, 0 < \beta 1 < 0.3, \text{但し } 0.85 \leq \alpha 1 + \beta 1 < 1.0\}$ であるリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質に適用することで、電位を下げることなく容量が増加するという効果を得ることができる。かかる実施例の顕著な効果は、従来の R-3 m 構造の化合物には考えられない効果である。さらに、この顕著な効果は、Co、Mn、Ni の組成比が上記の限定的な範囲である場合にのみ得られ、こ

の範囲を逸脱する場合には得られない。ゆえに、この効果は、正極活物質として空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造のリチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合であっても、Ni を含有しない場合には発現しない（比較例 1）。

符号の説明

[0051] 1 作用極、2 対極、3 参照極、4 セパレータ、5 非水電解質、
6 外装体、7 電極タブ。

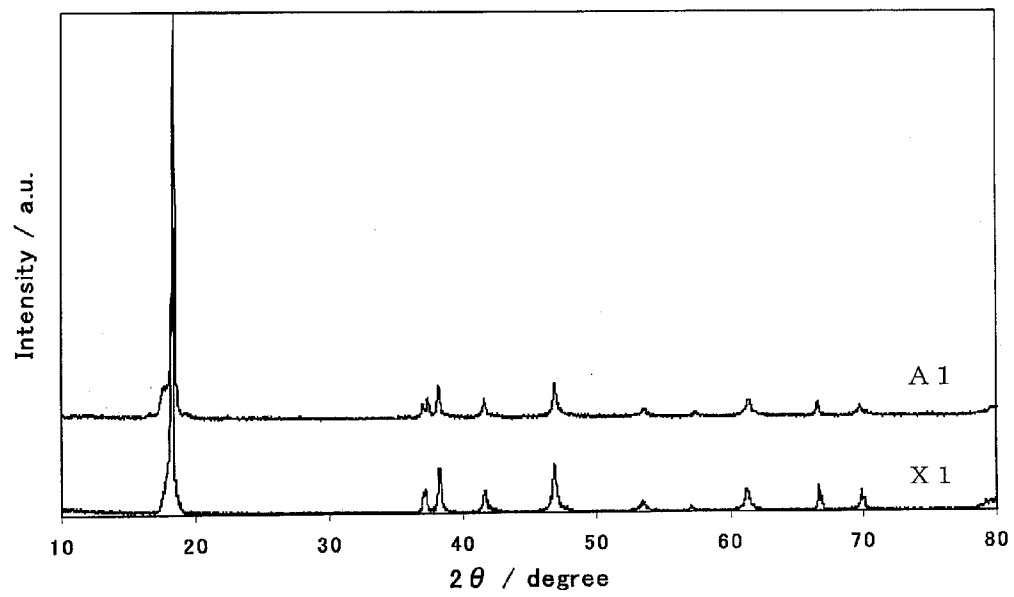
請求の範囲

- [請求項1] 非水電解質二次電池に用いられる正極活物質であって、
空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を含み、
前記リチウム含有遷移金属酸化物は、少なくとも Co 、 Mn 、 Ni を含有し、 Co 、 Mn 、 Ni の組成比が、 $Co_{\alpha 1}Mn_{\beta 1}Ni_{(1-\alpha 1-\beta 1)}$ $\{0.7 \leq \alpha 1 < 1.0, 0 < \beta 1 < 0.3, \text{但し } 0.85 \leq \alpha 1 + \beta 1 < 1.0\}$ である非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質において、
 Mn 、 Ni の含有量は、 $Mn > Ni$ である非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質において、
前記リチウム含有遷移金属酸化物は、さらに Na を含有し、
 $Li_{x1}Na_{y1}Co_{\alpha 1}Mn_{\beta 1}Ni_{(1-\alpha 1-\beta 1)}M_{z1}O_{\gamma 1}$ $\{0 < x1 \leq 1.1, 0 < y1 \leq 0.05, 0 \leq z1 \leq 0.25, 1.9 \leq \gamma 1 \leq 2.1, M \text{ は、} Mg、Zr、Mo、W、Al、Cr、V、Ce、Ti、Fe、K、Ga、In \text{ から選択される少なくとも1つ}\}$ で表される非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質において、
前記リチウム含有遷移金属酸化物は、 $Li_{x2}Na_{y2}Co_{\alpha 2}Mn_{\beta 2}Ni_{(1-\alpha 2-\beta 2)}M_{z2}O_{\gamma 2}$ $\{0 \leq x2 \leq 0.1, 0.65 \leq y2 \leq 1.0, (0.7 \leq \alpha 2 < 1.0, 0 < \beta 2 < 0.3, \text{但し } 0.85 \leq \alpha 2 + \beta 2 < 1.0), 0 \leq z2 \leq 0.25, 1.9 \leq \gamma 2 \leq 2.1\}$ で表されるナトリウム含有酸化物に含まれるナトリウムの一部をリチウムでイオン交換することによって得られる非水電解質二次電池用正極活物質。

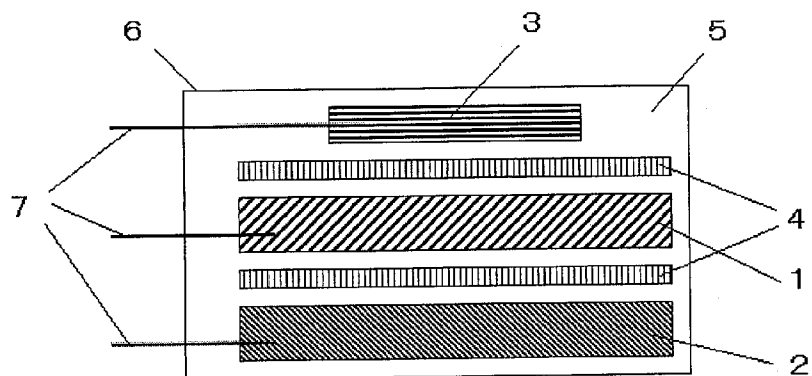
[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質と、を備える非水電解質二次電池。

[請求項6] 請求項5に記載の非水電解質二次電池において、
前記正極の充電終止電位は、4.5 V以上5.0 V以下（ $v_{s, Li/Li^+}$ ）である非水電解質二次電池。

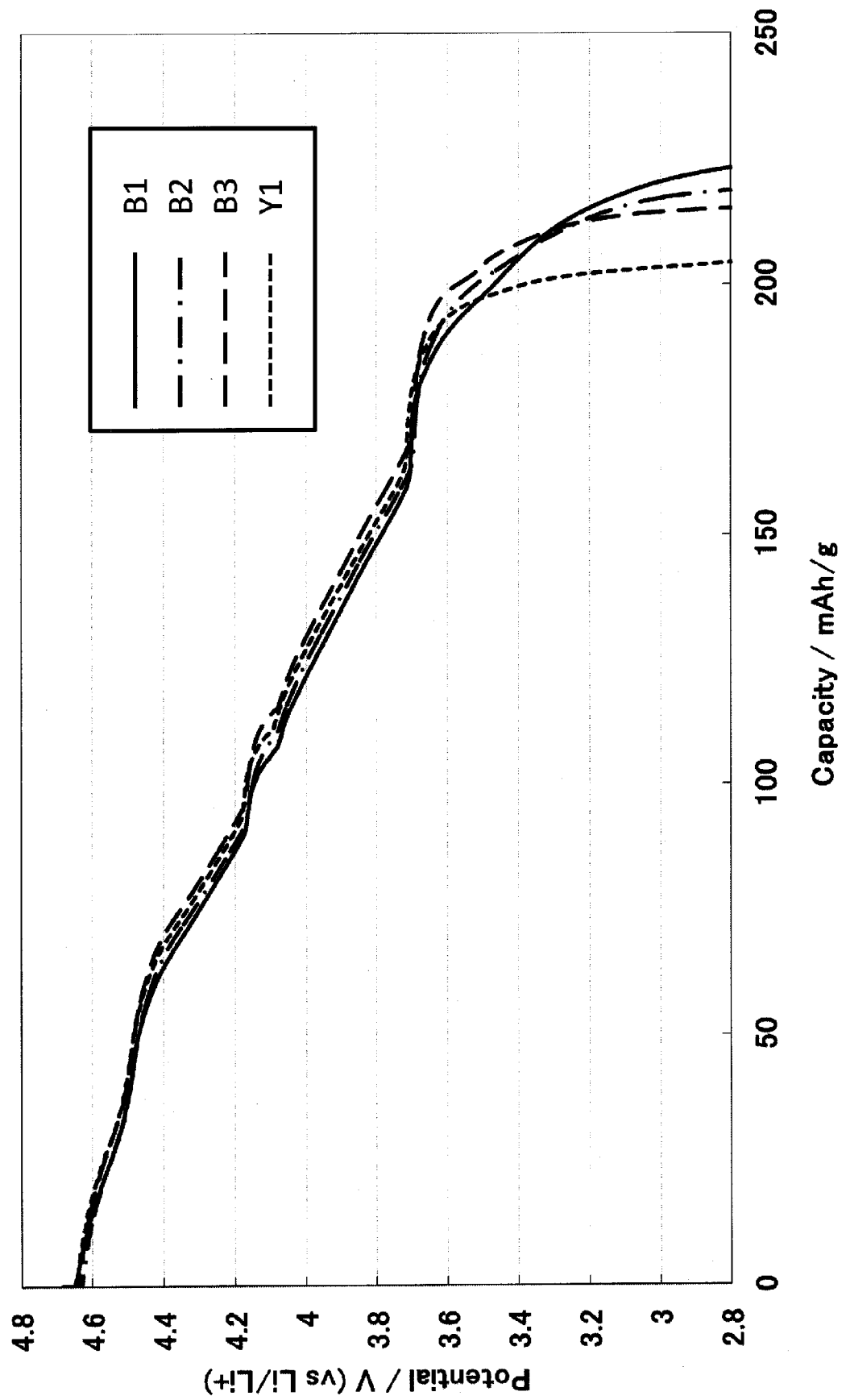
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/007586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(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, H01M4/505

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2011-170994 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), claims; paragraphs [0028] to [0037] & US 2011/0200879 A1 & CN 102163739 A	1-6
A	JP 2010-129509 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims (Family: none)	1-6
A	WO 2008/081839 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims 1, 5, 6 & JP 4827931 B & US 2010/0104944 A1 & EP 2139058 A1 & CN 101573813 A & KR 10-2009-0096534 A & AT 544188 T	1-6

☒ 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
27 February, 2014 (27.02.14)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2014 (11.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/007586

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 2011-228273 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), claims; paragraph [0023] & US 2011/0244332 A1 & CN 102208674 A	1-6

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, H01M4/505(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, H01M4/505

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2011-170994 A（三洋電機株式会社）2011.09.01, 特許請求の範囲, 【0028】 - 【0037】 & US 2011/0200879 A1 & CN 102163739 A	1-6
A	JP 2010-129509 A（三洋電機株式会社）2010.06.10, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-6
A	WO 2008/081839 A1（三洋電機株式会社）2008.07.10, 請求の範囲 1, 5, 6 & JP 4827931 B & US 2010/0104944 A1 & EP 2139058 A1 & CN 101573813 A & KR 10-2009-0096534 A & AT 544188 T	1-6

☒ 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 7 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 3 . 2 0 1 4

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）

松嶋 秀忠

4 X

9 8 3 6

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 2011-228273 A (三洋電機株式会社) 2011. 11. 10, 特許請求の範囲, 【0023】 & US 2011/0244332 A1 & CN 102208674 A	1-6