(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
2024年8月8日(08.08.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/162139 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *C01G 45/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/002053

(22) 国際出願日： 2024年1月24日(24.01.2024)

(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 2023-012189 2023年1月30日(30.01.2023) JP

(71) 出願人：パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]；〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 Osaka (JP).

(72) 発明者：大 戸 貴 司 (**OTO Takashi**). 張 晋 (**ZHANG Jin**).

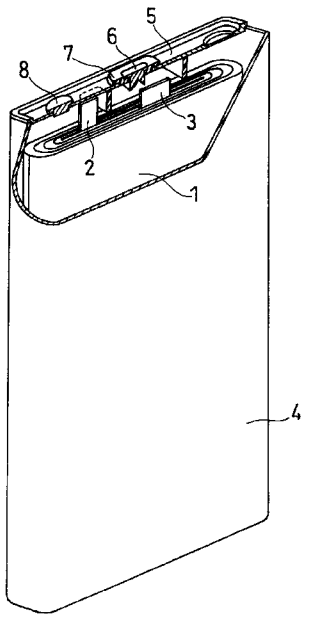
(74) 代理人：弁理士法人河崎特許事務所(**KAWASAKI & PARTNERS**)；〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜２丁目３番６号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

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

(54) 発明の名称： 二次電池用正極活物質および二次電池



(57) **Abstract:** This positive electrode active material for secondary batteries contains a lithium metal composite oxide having a rock salt type crystal structure capable of belonging to the space group Fm-3m. The lithium metal composite oxide contains at least Li and Mn. The average value of the aspect ratio of particles of the lithium metal composite oxide is less than 2.10.

(57) 要約：空間群Ｆｍ－３ｍに帰属可能な岩塩型の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物を含み、リチウム金属複合酸化物は、ＬｉおよびＭｎを少なくとも含み、リチウム金属複合酸化物の粒子のアスペクト比の平均値が２．１０未満である、二次電池用正極活物質。

WO 2024/162139 A1

［続葉有］

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池用正極活物質および二次電池

関連出願の相互参照

[0001] 本開示は、日本国特許庁において２０２３年１月３０日に出願された特願２０２３－０１２１８９号についての優先権の利益を主張するものであり、前記特許出願の内容全体を参照により本明細書に援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、二次電池用正極活物質および二次電池に関する。

背景技術

[0003] 二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、高出力かつ高エネルギー密度を有するため、小型民生用途、電力貯蔵装置および電気自動車の電源として期待されている。リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、リチウムと遷移金属（例えば、コバルト）との複合酸化物が用いられている。コバルトの一部をニッケルで置き換えることで、高容量化が可能である。

[0004] 一方で、近年では、高エネルギー密度の要請を受けて、岩塩構造の$Li_{1+x}Mn_{1-x}O_2$をベースとするＬｉ過剰型のリチウム金属複合酸化物が注目されている。

[0005] 特許文献１には、空間群Ｆｍ－３ｍに属する結晶構造を有し、組成式$Li_{1+x}Nb_yMe_zA_pO_2$（ＭｅはＦｅおよび／またはＭｎを含む遷移金属、０＜ｘ＜１、０＜ｙ＜０．５、０．２５≦ｚ＜１、ＡはＮｂ、Ｍｅ以外の元素、０≦ｐ≦０．２、但し、$Li_{1+p}Fe_{1-q}Nb_qO_2$であって０．１５＜ｐ≦０．３、０＜ｑ≦０．３であるものを除く）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第６１９７０２９号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１では、組成の制御（すなわち、Ｎｂの添加）によって高容量を可能としている。しかしながら、容量の向上効果は不十分であり、未だ改善の余地が有る。

課題を解決するための手段

[0008] 以上に鑑み、本開示の一側面は、空間群Ｆｍ－３ｍに帰属可能な岩塩型の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物を含み、前記リチウム金属複合酸化物は、ＬｉおよびＭｎを少なくとも含み、前記リチウム金属複合酸化物の粒子のアスペクト比の平均値が２．１０未満である、二次電池用正極活物質に関する。

[0009] 本開示の別の側面は、正極、負極、電解質および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、前記正極は、上記二次電池用正極活物質を含む、二次電池に関する。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、高エネルギー密度の二次電池を実現できる。

本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[図2]リチウム金属複合酸化物の質量当たりの放電容量とアスペクト比の平均値との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用

してもよい。この明細書において、「数値Ａ～数値Ｂ」という記載は、数値Ａおよび数値Ｂを含み、「数値Ａ以上で数値Ｂ以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などに関する数値の下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかを任意に組み合わせることができる。複数の材料が例示される場合、その中から１種を選択して単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0013] また、本開示は、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される２つ以上の請求項に記載の事項の組み合わせを包含する。つまり、技術的な矛盾が生じない限り、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される２つ以上の請求項に記載の事項を組み合わせることができる。

[0014] 以下の説明において、「～を含有する（comprise）（もしくは、～を含む（include、contain））」という用語は、「～を含有する（もしくは、～を含む）」、「実質的に～からなる（essentially consist of）」および「～からなる（consist of、composed of、formed of、made ofなど）」を包含する表現である。

[0015] 二次電池には、少なくともリチウムイオン電池、リチウム金属二次電池などの非水電解質二次電池、固体電解質を用いる全固体電池などが含まれる。

[0016] 本開示の実施形態に係る二次電池用正極活物質は、空間群Ｆｍ－３ｍに帰属可能な岩塩型の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物（以下、「リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）」とも称する。）を含む。リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、空間群Ｆｍ－３ｍに属する岩塩構造をベースとする結晶構造を有し、例えばＮａＣｌに代表される岩塩構造に類似した結晶構造を有する。そのような結晶構造のアニオンサイトには酸素原子が配置され、カチオンサイトにはＬｉ原子およびＬｉ以外の金属原子が不規則に配置され得る。

[0017] リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、ＬｉおよびＭｎを少なくとも含む。岩塩構造の$Li_{1+x}Mn_{1-x}O_2$をベースとするリチウム金属複合酸化物（Ｆ

ｍ）は、高容量を発現することが期待される。

[0018] 現状、実験室レベルでボールミルなどの撹拌装置を用いて、原料混合物に対して高いせん断力を付与することにより、いくつかのリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を合成した例が報告されている。原料混合物はリチウム化合物とマンガン化合物を含む。

[0019] 一方、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を量産する場合、原料混合物を焼成して効率的に合成することが求められる。しかし、焼成により合成されたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子は、硬度が非常に高く、塊状であることが多い。

[0020] そのような硬度が非常に高い塊状粒子を破砕して得られる粒子は、十分な放電容量を発現できないことが多い。粒子形状と容量との関係性を詳細に分析すると、容量の発現には粒子の形状因子が大きく影響していることが明らかとなった。

[0021] 一般に硬度の高い塊状物を破砕して得られる粒子は、端部が尖った不均一な形状になりやすい。不均一な形状を有する粒子の場合、充放電を受け入れやすい部分が優先的に反応し、充放電を受け入れにくい部分では反応が進行しにくい。そのため、充放電反応が不均一に進行し、分極も大きくなると考えられる。また、粒子形状が不均一であるほど、電子伝導パスの屈曲度が大きくなり、抵抗が高くなる傾向がある。

[0022] また、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の容量は、従来から実用されている正極活物質に比べて粒子の形状因子の影響を受けやすい。換言すれば、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、充放電により適するように粒子形状を制御したときの容量の向上が顕著に見られる。その理由は明確ではないが、空間群Ｆｍ－３ｍに属する岩塩型結晶構造の粒子は電子伝導性が比較的低い点や、硬度が高い粒子は内部歪を生じにくい点、粒子の表面状態が比較的滑らかである点などが複雑に関連し合っているものと推測される。

[0023] 具体的には、焼成により合成されたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、粒子のアスペクト比の平均値を２．１未満とすることにより、容量が顕著に

向上する。粒子のアスペクト比の平均値を２．１０未満に制御することで、粒子形状が均一化し、充放電を受け入れやすい部分と充放電を受け入れにくい部分との受け入れ性の差が小さくなる。その結果、充放電反応が均一に進行するようになり、分極も小さくなり、放電容量が向上すると考えられる。

[0024] また、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、正極活物質として用いられる材料の中では、比較的、電子伝導性が低い材料である。そして、粒子形状が不均一であるほど電子伝導パスの屈曲度は大きくなる。これに対し、粒子のアスペクト比の平均値を２．１０未満にする場合、電極内での粒子同士の距離が均一化され、電子伝導パスの屈曲度が小さくなる。その点が容量の向上に大きく寄与していると考えられる。

[0025] 粒子のアスペクト比の平均値は、２．１０未満であればよいが、２．０９以下が望ましく、１．９４以下がより望ましく、１．８０以下、もしくは１．７０以下が更に望ましい。

[0026]（アスペクト比）

アスペクト比とは、粒子の最大径Ｄｍａｘを、最大径Ｄｍａｘに垂直な方向の最大径ｄｍａｘで除した値（最大径Ｄｍａｘ／最大径ｄｍａｘ）を意味する。リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の最大径Ｄｍａｘおよび最大径ｄｍａｘは、正極になる前の原料粉末としてのリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子を用いて測定してもよいし、正極中での最大径Ｄｍａｘおよび最大径ｄｍａｘを測定してもよい。岩塩型の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、頑丈であるため、どちらの測定方法でも同様の測定結果が得られる。正極中での最大径Ｄｍａｘおよび最大径ｄｍａｘは、正極の厚さ方向の断面の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の像（以下、単に「断面ＳＥＭ像」と称する。）に観察されるリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子を用いて測定する。正極の断面ＳＥＭ像に観察される粒子は、粒子の断面であってもよい。原料粉末の最大径Ｄｍａｘおよび最大径ｄｍａｘは、原料粉末のＳＥＭ像（以下、単に「粉末ＳＥＭ像」と称する。）に観察されるリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子を用いて測定する。

[0027] 以下、断面ＳＥＭ像からアスペクト比の平均値を求める手順の一例について説明する。

[0028] （１）正極の断面の準備

まず、測定対象の正極を準備する。通常、正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極活物質層とを具備する。そのような正極活物質層と正極集電体とを同時に正極の厚さ方向に沿って切断して断面を形成する。その際、正極活物質層に熱硬化性樹脂を充填して硬化させてもよい。例えば、ＣＰ（クロスセクションポリッシャ）法、ＦＩＢ（集束イオンビーム）法等により正極活物質層の断面試料を得てもよい。

[0029] 測定対象の正極は、放電深度（ＤＯＤ）９０％以上の二次電池から取り出す。放電深度（ＤＯＤ）とは、満充電状態の電池が有する電気量に対する、放電された電気量の割合である。なお、完全放電状態（ＤＯＤ＝１００％）の電池を満充電状態（ＳＯＣ＝１００％、ＤＯＤ＝０％）になるまで充電するときの充電電気量（すなわち満充電量）が定格容量に相当する。満充電状態の電池の電圧は、充電終止電圧に対応する。完全放電状態の電池の電圧は、放電終止電圧に対応する。

[0030] （２）断面ＳＥＭ像の撮影

次に、正極（正極活物質層）の断面試料をＳＥＭで観察する。ＳＥＭによる観察は、例えば、倍率５００倍～３０００倍）で行う。断面ＳＥＭ像は、正極活物質層の面方向における長さ３０μｍ以上（望ましくは４０μｍ以上）の領域が観測されるように撮影する。

[0031] （３）画像分析

断面ＳＥＭ像で、任意に選択した１００個以上のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子（粒子断面）のそれぞれについて「最大径Ｄｍａｘ／最大径ｄｍａｘ」をアスペクト比として測定する。得られた１００個以上のアスペクト比を算術平均することによってアスペクト比の平均値を求める。

[0032] 画像分析では、画像解析ソフト（例えばＩｍａｇｅＪ）を用い得る。画像分析では、断面ＳＥＭ像を、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子が黒色

（または白色）、それ以外が白色（または黒色）になるように２値化処理してもよい。

[0033] 画像分析では、断面ＳＥＭ像について、ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光分析）またはＥＰＭＡ（電子プローブマイクロアナライザー）による元素分析を行ってもよい。そして、分析データからリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）のマッピング画像を取得してもよい。そのようなマッピング画像を用いて、任意に選択した１００個以上のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子（粒子断面）のそれぞれについて「最大径Ｄｍａｘ／最大径ｄｍａｘ」をアスペクト比として測定してもよい。

[0034]（平均粒子径Ｄａｖｅ（Ｄ５０））

リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の平均粒子径Ｄａｖｅ（個数基準の累積粒度分布におけるＤ５０（メディアン径））は、断面ＳＥＭ像から任意に選択した１００個以上のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子（粒子断面）の個数基準の累積粒度分布から求めることができる。まず、粒子（粒子断面）のそれぞれについて面積を測定し、測定された面積Ｓｄを、球の平均断面積として有する相当球の直径Ｄｄ（$Dd=8\sqrt{(Sd/\pi^{3})}$）を求め、それらの直径（Ｄｄ）の個数基準の累積粒度分布を求める。Ｄ５０（メディアン径）は、相当球の直径の値が小さいものから積算して累積個数が５０％になるときの相当球の直径である。Ｄ５０は電極設計に応じて選択すればよい。平均粒子径Ｄ５０は、例えば、０．２２μｍよりも大きく、０．２３μｍ以上でもよく、０．２４μｍ以上でもよい。

[0035] 同様に、相当球の直径の値が小さいものから積算して累積個数が１０％になるときの相当球の直径Ｄ１０および累積個数が９０％になるときの相当球の直径Ｄ９０を求めることで、（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０で定義される「スパン値」を求めることができる。

[0036] リチウム金属複合酸化物の個数基準の累積粒度分布におけるスパン値は、例えば、１．２＜（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０を満たしてもよく、１．４＜（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０もしくは１．５＜（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０

を満たしてもよい。スパン値の上限は、特に制限されないが、（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０≦８．４を満たしてもよい。スパン値は、１．６≦（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０を満たしてもよく、１．７≦（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０を満たしてもよく、１．８≦（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０を満たしてもよい。

[0037] Ｄ９０は、０．４６μｍより大きく、０．４７μｍ以上でもよく、０．５μｍ以上でもよい。このような比較的粒子サイズの大きいリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、原料混合物の焼成により得られた硬度の高いリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を適切な条件で粉砕することで得ることができる。なお、粒径の大きい粒子を存在させることで、電極容量を高めやすくなる。

[0038] なお、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、硬度が高く、頑丈であるため、断面ＳＥＭ像から任意に選択した１００個以上のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子（粒子断面）から求められる個数基準の累積粒度分布は、電極の原料粉末のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）もしくは完成された電池を分解して正極から分離回収されたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粉末について求められる個数基準の累積粒度分布と同様の結果になる。原料粉末もしくは正極から分離回収された粉末の個数基準の累積粒度分布は、例えば、レーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置により測定した体積基準の累計粒度分布を変換することにより得ることができる。

[0039]（円形度）

粒子のアスペクト比の平均値を制御する代わりに、粒子の円形度の平均値を制御してもよい。具体的には、粒子の円形度の平均値が０．５５以上である場合に容量が顕著に向上する。粒子の円形度の平均値を０．５５以上に制御することで、粒子形状が均一化し、充放電を受け入れやすい部分と充放電を受け入れにくい部分との受け入れ性の差が小さくなる。その結果、充放電反応が均一に進行するようになり、分極も小さくなり、放電容量が向上すると考えられる。

[0040] また、粒子が真球の場合、円形度は１になる。そのため、円形度が高いほ

ど、粒子は真球に近づくと考えることができる。円形度の平均値を０．５５以上にする場合、それだけ粒子が真球に近づき、電極内での粒子同士の距離が均一化されやすく、電子伝導パスの屈曲度が小さくなり、容量の向上に更に有利となる。

[0041] 粒子の円形度の平均値は、０．５５以上であればよいが、０．６０以上が望ましく、０．６５以上がより望ましく、０．６７以上が更に望ましい。

[0042] ここで、円形度とは観察された粒子の面積Ｓｎを、粒子の外接円の面積Ｓｃで除した値（Ｓｎ／Ｓｃ）を意味する。具体的には、既述のＤｍａｘを用いると、「円形度＝４×Ｓｎ／π（Ｄｍａｘ）^{2}」で算出される。

[0043] リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の円形度は、正極になる前の原料粉末としてのリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子を用いて測定してもよいし、正極中で測定してもよい。岩塩型の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、頑丈であるため、どちらの測定方法でも同様の測定結果が得られる。正極中での円形度は、既述の断面ＳＥＭ像に観察されるリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子を用いて測定する。正極の断面ＳＥＭ像に観察される粒子は、粒子の断面であってもよい。原料粉末の円形度は、原料粉末のＳＥＭ像（以下、単に「粉末ＳＥＭ像」と称する。）に観察されるリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子を用いて測定する。

[0044] 断面ＳＥＭ像もしくは粉末ＳＥＭ像で、任意に選択した１００個以上のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子のそれぞれについて「Ｓｎ／Ｓｃ」を円形度として測定する。得られた１００個以上のＳｎ／Ｓｃを算術平均することによってＳｎ／Ｓｃの平均値を求める。

[0045] リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子は、不純物元素を含み得る。不純物元素は、例えば、硬度が高い塊状粒子を破砕する場合に粒子内に混入し得る。塊状粒子の破砕には、ビーズミル、ボールミルなどのように、破砕の対象物に大きなせん断力を付与し得る撹拌装置が用いられる。そのような撹拌装置では、ボール、ビーズなどの媒体が用いられる。そのような媒体は、アルミナ、ジルコニアなどで構成されているため、不純物元素は、例えばＡｌ

、Ｚｒ、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉなどを含み得る。ただし、不純物元素は、粒子の表層に偏在する。

[0046] ここでは、「偏在」とは、粒子の表層から粒子径の５％以内の深さに不純物が高濃度ＣＨで存在し、粒子の重心から粒子径の５％以内の半径を有する円形領域に不純物元素が低濃度ＣＬ（ＣＨ＞ＣＬ）で存在するか存在しないことをいう。このとき、ＣＨ≧２ＣＬが満たされてもよく、ＣＨ≧５ＣＬが満たされてもよい。

[0047] 不純物元素の「偏在」の有無は、既述の断面ＳＥＭ像について、ＥＤＸまたはＥＰＭＡによる元素分析を行って確認してもよい。分析データからリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子内における不純物元素のマッピング画像を取得してもよい。そのようなマッピング画像を用いて、任意に選択した１０個以上のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の粒子のそれぞれについて分析を行い、８０％以上の粒子において、ＣＨ＞ＣＬまたはＣＨ≧２ＣＬまたはＣＨ≧５ＣＬが満たされれば、不純物元素が粒子の表層に偏在していると判断してもよい。

[0048] （比表面積）

リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の比表面積は、例えば２１．９m^2／ｇ未満であり、２１m^2／ｇ以下でもよく、１３．２m^2／ｇ未満でもよく、１３m^2／ｇ以下でもよく、１１m^2／ｇ以下でもよく、１０m^2／ｇ以下でもよい。実験室レベルでボールミルなどの撹拌装置を用いて原料混合物に対して高いせん断力を付与して合成されたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、比表面積が非常に大きくなる。

[0049] 一方、焼成により合成されたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、仮に、塊状粒子を破砕して得られた粒子もしくは粉末であっても、固相反応が進行するほど高いせん断力による履歴を有さない。従って、焼成により合成されたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の比表面積は、例えば０．１３m^2／ｇ以上２１．９m^2／ｇ未満であり、０．１３m^2／ｇ以上１３．２m^2／ｇ未満でもよく、６m^2／ｇ～１２m^2／ｇもしくは６m^2／ｇ～１０m^2／ｇになりや

すい。比表面積が上記範囲内である場合、正極へのリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の充填率を高めることができ、かつ副反応を抑制しやすい点で有利である。比表面積が過度に大きいと、表面状態が不安定になり、副反応を抑制することが困難になり得る。

[0050] 比表面積は、正極になる前の原料粉末としてのリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を用いて測定してもよいし、正極から分離されたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を用いて測定してもよい。どちらの方法でも概ね同様の測定結果が得られる。

[0051] ここで、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の比表面積は、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の試料を０．２０ｇ～０．２５ｇ採取し、比表面積測定用のガラス管より構成される測定セル内に試料を収容し、測定セル内の乾燥脱気を行った後に測定する。乾燥脱気は、圧力６．６７Ｐａおよび温度２５０℃±５℃で１時間以上行う。その後、測定セル中の試料の質量を０．１ｍｇの桁まで測定する。そして、比表面積測定装置を用いて温度－１９６℃下における試料の窒素の吸着量を測定する。測定装置には、例えば、島津製作所社製の自動比表面積／細孔分布測定装置「トライスターＩＩ　３０２０」が用いられる。吸着量の測定結果から、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の比表面積をＢＥＴ多点法により分圧（相対圧）０．００１～０．２の範囲で求める。

[0052] リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、ＬｉおよびＭｎとは異なる陽性元素Ｍを含み得る。そのような元素Ｍは、水素以外の陽性元素であればよく、金属元素（いわゆる半金属元素も含む）であってもよい。つまり、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、少なくとも３種の金属を含むリチウム遷移金属複合酸化物であり得る。

[0053] 元素Ｍは、例えば、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｇｅ、Ｓｉ、Ｇａ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｃｕ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｙ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｒｕ、Ｔａ、Ｗ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｇｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｙｂ、Ｄｙ、ＡｌおよびＥｒからなる群より選択される少なくとも１

種であってもよい。リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、上記群から選択される任意の２種以上の元素を元素Ｍとして含んでもよい。

[0054] リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）が元素Ｍを含む場合でも、Ｌｉ以外の金属元素の主成分はＭｎであることが好ましい。リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）に占めるＭｎの原子数ｂは、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）に占めるＬｉ以外の金属の原子数の中で最大であってもよい。Ｍｎの原子数は、ＬｉおよびＭｎを除く金属元素の合計の原子数ｃよりも大きくてもよい。リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）におけるＭｎの原子数ｂの、ＬｉおよびＭｎ以外の金属元素の原子数ｃに対する比（ｂ／ｃ）は、例えば、１以上１５以下であり、１以上１２以下が好ましく、１より大きく１２以下でもよく、２以上１２以下でもよい。

[0055] リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、元素Ｍとして、少なくともＴｉを含むことが望ましい。元素ＭとしてＴｉを含むリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は特に高い容量を発現し得る。この理由は明らかではないが、一因として、リチウム金属複合酸化物中において、Ｔｉはｄ軌道が空のTi^{4+}の形で存在し得るためと考えられる。その場合、対称性が高く、より安定で、高容量の岩塩型の結晶構造が形成されると考えられる。また、そのような岩塩構造は、充放電の繰り返しを経ても不安定化しにくいと考えられる。

[0056] リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）がＴｉを含む場合、リチウム金属複合酸化物におけるＭｎの原子数の、Ｔｉの原子数に対する比：Ｍｎ／Ｔｉは、４以上でもよく、５以上でもよく、６以上でもよく、７以上が好ましい。また、Ｍｎ／Ｔｉは、７０以下でもよく、３０以下でもよく、１５以下が望ましい。

[0057] リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、Ｆを含む酸フッ化物であってもよい。フッ素は、上記結晶構造において、アニオンサイトの酸素原子を置換し得る。これにより、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）がＬｉ過剰の状態である場合でも、結晶構造が安定化し、より高い容量が得られる。また、フッ素原子の置換により、平均放電電位が上昇する。なお、Ｌｉ過剰の状態とは、リ

チウム金属複合酸化物（Ｆｍ）に占めるＬｉの原子数がＬｉ以外の金属元素の合計の原子数よりも多い状態を指す。

[0058] Ｌｉ過剰のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）では、カチオンサイトにおけるＬｉの配置が不規則であり、Ｌｉの結合状態が様々である。よって、Ｌｉ放出に伴う電圧分布の幅が広い。このため、電圧分布の低電位側の裾部分については容量として利用することが困難になり得る。しかしながら、フッ素原子導入により、Ｌｉ放出に伴う電圧分布が高電位側に移動するため、裾部分を容量として利用し易くなる。これにより、利用可能な容量がさらに増加する。

[0059] 酸フッ化物であるリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、組成式$Li_aMn_bM_cO_dF_e$で表され得る。ここでは、１≦ａ＜１．４、０．５≦ｂ＜０．９、０≦ｃ≦０．４、１．３３≦ｄ≦２、０≦ｅ≦０．６７、１．７≦ｄ＋ｅ≦２．２が満たされる。

[0060] リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、組成式$Li_aMn_bTi_cM_dO_eF_f$で表され得る。ここでは、１≦ａ≦１．４、０．３≦ｂ≦０．９、０＜ｃ≦０．５、０＜ｄ≦０．２５、０≦ｆ≦０．７、１．７≦ｅ＋ｆ≦２が満たされる。あるいは、１≦ａ≦１．４、０．５≦ｂ≦０．９、０．０２＜ｃ≦０．４、０≦ｆ≦０．６７、１．７≦ｅ＋ｆ≦２．２が満たされる。ｅ＋ｆは、２以下であることが多く、１．９４以下であってもよく、１．９以下、または１．８以下であってもよい。

[0061] 上記組成式に示すように、アニオンサイトにおける酸素原子の一部が、フッ素原子で置換されていてもよい。これにより、Ｌｉが過剰（ａ＞１）の状態が安定化し、高容量が得られる。また、上述した通り、平均放電電位が上昇し、利用可能な容量がさらに増加する。

[0062] フッ素を含まないリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、組成式$Li_aMn_bM_cO_d$で表され得る。ここでは、１≦ａ＜１．４、０．５≦ｂ＜０．７５、０≦ｃ≦０．３５、１．６≦ｄ≦２が満たされる。

[0063] なお、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を構成する元素の含有率は、誘導

結合プラズマ発光分光分析装置（ＩＣＰ－ＡＥＳ）、電子線マイクロアナライザー（ＥＰＭＡ）、あるいはエネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＸ）等により測定することができる。

[0064] ＜リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の製造方法＞

リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の製造方法は、限定されるわけではないが、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を構成する元素の原料混合物を焼成して得ることが望ましい。焼成により、空間群Ｆｍ－３ｍに属する岩塩構造に類似した結晶の成長が促進され、結晶子サイズの大きなリチウム金属複合酸化物が得られる。その後、粉砕処理を施すことで、結晶子サイズを所望の範囲に制御してもよい。

[0065] リチウム金属複合酸化物を構成する元素の原料としては、Ｍｎ化合物、元素Ｍの化合物、リチウム化合物、フッ素化合物、チタン化合物などを任意に選択して用いてよい。原料の種類や混合割合は、既述の所望の組成に応じて適宜選択してよい。

[0066] Ｍｎ化合物としては、MnO_2、Mn_2O_3などのＭｎ酸化物、マンガン酸リチウムなどのマンガン塩などが挙げられる。元素Ｍの化合物としては、酸化物、酸フッ化物、水酸化物などのＭ塩などが挙げられる。リチウム化合物としては、Li_2Oなどのリチウム酸化物、ＬｉＯＨ、マンガン酸リチウム（$LiMnO_2$）などのリチウム塩などが挙げられる。フッ素化合物としては、フッ化リチウム（ＬｉＦ）などのフッ素塩などが挙げられる。チタン化合物としては、TiO_2などのチタン酸化物、チタン酸リチウムなどのチタン塩などが挙げられる。

[0067] 原料混合物の焼成雰囲気は、得ようとするリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の組成や原料の種類により相違し得るが、例えば、酸化雰囲気（例えば、空気中もしくは酸素存在下）であってもよい。雰囲気のガスは流通させることが望ましい。

[0068] 原料混合物の焼成温度は、得ようとするリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の組成や原料の種類により相違し得るが、例えば、７００℃以上であっても

よく、９００℃以上、１３００℃以下が望ましい。

[0069] 焼成により得られたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）が塊状粒子である場合、所望のアスペクト比もしくは円形度になるように塊状粒子を粉砕してもよい。その場合、ボールミル、ビーズミルなどの粒子に大きなせん断力を付与し得る撹拌装置を用いてもよい。

[0070] 粒子形状を制御する方法は、様々であり、塊状粒子の破砕によって制御する方法に限定されない。例えば、原料混合物の焼成を、原料混合物を撹拌しながら行ってもよい。例えば流動床を具備する焼成炉を用いて原料混合物を撹拌しながら焼成してもよい。また、原料の一部として、球状に近い粒子を用いてもよい。例えば、球状に近いマンガン化合物やマンガンチタン複合化合物を原料に用いてもよい。

[0071] 次に、本開示の実施形態に係る二次電池について詳述する。二次電池は、例えば、以下のような正極、負極、電解質およびセパレータを備える。

[0072] ［正極］

正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成され、かつ正極活物質を含む正極合剤層とを具備する。正極としては、上記の二次電池用正極が用いられる。正極合剤層は、例えば、正極活物質、結着剤等を含む正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

[0073] 正極合剤層は、正極活物質を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、増粘剤、導電剤、正極添加剤などなどを含むことができる。結着剤、増粘剤、導電剤としては、公知の材料を利用できる。

[0074] 正極活物質としては、空間群Ｆｍ－３ｍに属する岩塩構造に類似した結晶構造を有する上述のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を含む。リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）は、例えば、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子である。一次粒子の粒径は、一般的に０．０１μｍ～１μｍである。

[0075] リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を、他の公知のリチウム金属酸化物と混合して正極活物質として用いてもよい。他の公知のリチウム金属酸化物としては、例えば、Li_aCoO_2、Li_aNiO_2、Li_aMnO_2、$Li_aCo_bNi_{1-b}O_2$、$Li_aCo_bM_{1-b}O_c$、$Li_aNi_{1-b}M_bO_c$、$Li_aMn_2O_4$、$Li_aMn_{2-b}M_bO_4$、$LiMePO_4$、Li_2MePO_4Fなどのリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。ここで、Mは、Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、およびＢよりなる群から選択される少なくとも１種である。Ｍｅは、少なくとも遷移元素を含む（例えば、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉよりなる群から選択される少なくとも１種を含む）。ここで、０≦ａ≦１．２、０≦ｂ≦０．９、２．０≦ｃ≦２．３である。なお、リチウムのモル比を示すａ値は、充放電により増減する。

[0076] 正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。

[0077] ［負極］

負極は、例えば、負極集電体を具備し、負極集電体の表面に形成された負極活物質層を具備してもよい。負極活物質層は、例えば、負極活物質、結着剤等を含む負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。つまり、負極活物質は、合剤層であってもよい。また、リチウム金属箔あるいはリチウム合金箔を負極集電体に貼り付けてもよい。負極活物質層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

[0078] 負極活物質層は、負極活物質を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤などを含むことができる。結着剤、導電剤、増粘剤としては、公知の材料を利用できる。

[0079] 負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料、リチウム金属、リチウム合金などが挙げられる。電気化学的にリチウ

ムイオンを吸蔵および放出する材料としては、炭素材料、合金系材料などが用いられる。炭素材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）などが例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。合金系材料としては、リチウムと合金形成可能な金属を少なくとも１種類含むものが挙げられる。例えば、リチウムイオン導電相と、リチウムイオン導電相にケイ素相が分散した複合材料を用いてもよい。

[0080] 負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔など）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシートなど）が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などが例示できる。

[0081] ［電解質］

電解質は、液状電解質（電解液）でもよく、ゲル状電解質でもよく、固体電解質でもよい。液状電解質は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した塩を含む電解液である。電解液における塩の濃度は、例えば、０．５ｍｏｌ／Ｌ以上２ｍｏｌ／Ｌ以下である。電解液は、公知の添加剤を含有してもよい。

[0082] ゲル状電解質は、塩とマトリックスポリマーを含み、あるいは、塩と非水溶媒とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

[0083] 固体電解質としては、例えば、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質等）が使用される。

[0084] 例えば液状の非水電解質は、塩を非水溶媒に溶解させることにより調製される。塩は、電解質中でイオン解離する電解質塩であり、例えば、リチウム塩を含み得る。電解質には、様々な添加剤が含まれ得る。電解質は、通常、

液状のまま用いられるが、ゲル化剤などで流動性が制限された状態であってもよい。

[0085] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）などが挙げられる。また、環状カルボン酸エステルとしては、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、γ－バレロラクトン（ＧＶＬ）などが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（ＭＰ）、プロピオン酸エチル（ＥＰ）等が挙げられる。非水溶媒は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0086] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（$LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$など）、フッ素含有酸のリチウム塩（$LiPF_6$、$LiPF_2O_2$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$など）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$など）、リチウムハライド（ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩなど）などが使用できる。リチウム塩は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0087] 電解質におけるリチウム塩の濃度は、１ｍｏｌ／リットル以上２ｍｏｌ／リットル以下であってもよく、１ｍｏｌ／リットル以上１．５ｍｏｌ／リットル以下であってもよい。リチウム塩濃度を上記範囲に制御することで、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する電解質を得ることができる。ただし、リチウム塩濃度は上記に限定されない。

[0088] ［セパレータ］

正極と負極との間には、セパレータが介在している。セパレータは、イオ

ン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布などを用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましい。

[0089] 二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と、非水電解質とが外装体に収容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群など、他の形態の電極群が適用されてもよい。二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

[0090] 図１は、本開示の一実施形態に係る角形の二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

電池は、有底角形の電池ケース４と、電池ケース４内に収容された電極群１および非水電解質（図示せず）と、を備えている。電極群１は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在するセパレータとを有する。負極の負極集電体は、負極リード３を介して、封口板５に設けられた負極端子６に電気的に接続されている。負極端子６は、樹脂製ガスケット７により封口板５から絶縁されている。正極の正極集電体は、正極リード２を介して、封口板５の裏面に電気的に接続されている。すなわち、正極は、正極端子を兼ねる電池ケース４に電気的に接続されている。封口板５の周縁は、電池ケース４の開口端部に嵌合し、嵌合部はレーザー溶接されている。封口板５には非水電解質の注入孔があり、注液後に封栓８により塞がれる。

[0091] なお、二次電池の構造は、金属製の電池ケースを具備する円筒形、コイン形、ボタン形などでもよく、バリア層と樹脂シートとの積層体であるラミネートシート製の電池ケースを具備するラミネート型電池でもよい。本開示において、二次電池のタイプ、形状等は、特に限定されない。

[0092] （付記）

上記記載によって以下の技術が開示される。

（技術１）

空間群Ｆｍ－３ｍに帰属可能な岩塩型の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物を含み、

前記リチウム金属複合酸化物は、ＬｉおよびＭｎを少なくとも含み、

前記リチウム金属複合酸化物の粒子のアスペクト比の平均値が２．１０未満である、二次電池用正極活物質。

（技術２）

前記リチウム金属複合酸化物は、ＬｉおよびＭｎとは異なる陽性元素Ｍを含み、

前記Ｍは、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｇｅ、Ｓｉ、Ｇａ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｃｕ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｙ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｒｕ、Ｔａ、Ｗ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｇｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｙｂ、Ｄｙ、ＡｌおよびＥｒからなる群より選択される少なくとも１種を含む、技術１に記載の二次電池用正極活物質。

（技術３）

前記リチウム金属複合酸化物は、前記Ｍとして、少なくともＴｉを含む、技術２に記載の二次電池用正極活物質。

（技術４）

前記リチウム金属複合酸化物は、Ｆを含む酸フッ化物である、技術１～３のいずれか１つに記載の二次電池用正極活物質。

（技術５）

前記リチウム金属複合酸化物は、組成式$Li_aMn_bM_cO_dF_e$で表され、

$1 \leqq a < 1.4$、$0.5 \leqq b < 0.9$、$0 \leqq c \leqq 0.4$、$1.33 \leqq d \leqq 2$、$0 \leqq e \leqq 0.67$、$1.7 \leqq d+e \leqq 2.2$を満たす、技術１～４のいずれか１つに記載の二次電池用正極活物質。

（技術６）

前記リチウム金属複合酸化物は、組成式$Li_aMn_bM_cO_d$で表され、

$1 \leqq a < 1.4$、$0.5 \leqq b < 0.75$、$0 \leqq c \leqq 0.4$、$1.6 \leqq d \leqq$

２を満たす、技術１～５のいずれか１つに記載の二次電池用正極活物質。

（技術７）

前記リチウム金属複合酸化物の個数基準の累積粒度分布におけるＤ９０が、０．４６μｍより大きい、技術１～６のいずれか１つに記載の二次電池用正極活物質。

（技術８）

前記リチウム金属複合酸化物の個数基準の累積粒度分布におけるＤ５０が０．２６μｍ以下である、技術１～７のいずれか１つに記載の二次電池用正極活物質。

（技術９）

前記リチウム金属複合酸化物の個数基準の累積粒度分布における（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０が１．２＜（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０を満たす、技術１～８のいずれか１つに記載の二次電池用正極活物質。

（技術１０）

前記リチウム金属複合酸化物の比表面積が２１．９m^2／ｇ未満である、技術１～９のいずれか１つに記載の二次電池用正極活物質。

（技術１１）

前記リチウム金属複合酸化物の粒子が、不純物元素を含み、

前記不純物元素が、前記粒子の表層に偏在している、技術１～１０のいずれか１つに記載の二次電池用正極活物質。

（技術１２）

リチウム化合物およびマンガン化合物を含む原料混合物を、７００℃以上で焼成して得られた、技術１～１１のいずれか１つに記載の二次電池用正極活物質。

（技術１３）

正極、負極、電解質および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、

前記正極は、請求項１～１２のいずれか１つに記載の二次電池用正極活物

質を含む、二次電池。

[0093] 以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0094] ＜実施例＞

［正極の作製］

酸化マンガン（Mn_2O_3）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）および酸化チタン（TiO_2）を含む原料混合物を、９５０℃で、１０時間焼成し、$Li_aMn_bM_cO_d$（１＜ａ＜１．４、０．５≦ｂ＜０．７５、０．１＜ｃ≦０．４、１．６≦ｄ≦２）を満たすＬｉ過剰のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の塊状粒子を得た。組成は、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）をＩＣＰ発光分析法で分析して同定した。

[0095] 得られたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の塊状粒子を、遊星ボールミルを用いて、様々な条件で粉砕処理することにより、様々なアスペクト比を有するリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を得た。一例のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の場合を説明すると、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の塊状粒子を、遊星ボールミル（Ｆｒｉｔｓｃｈ製のＰｒｅｍｉｕｍ－Ｌｉｎｅ Ｐ７、回転数：１５０～３００ｒｐｍ、容器：４５ｍＬ、ボール：φ３ｍｍのZrO_2製ボール）に投入し、Ａｉｒ雰囲気中、室温で１２時間以内の処理を行った。既述の方法で測定したリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）のＢＥＴ比表面積は、いずれも７．２m^2／ｇ～８．８m^2／ｇの範囲内であった。Ｄ５０は０．２３μｍ～０．２５μｍ、Ｄ９０は０．４９μｍ～０．５６μｍ、スパン値は１．６～１．９であった。

[0096] 粉砕処理後のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）に対してＸ線回折パターンの測定および解析を行った。ＸＲＤピークの数およびピーク位置から空間群Ｆｍ－３ｍに帰属可能な岩塩型の結晶構造であることが確認された。

[0097] 得られたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンを、７：２：１の固形分質量比で混合し、分散媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を用いて、正極スラリーを調製した

。次に、アルミニウム箔からなる正極集電体上に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、所定の電極サイズに切断して正極を得た。その後、正極の断面ＳＥＭ像から既述の方法で、アスペクト比の平均値を求めた。

[0098] ［電解質の調製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、および、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）を所定の体積比で混合した混合溶媒に、リチウム塩としてＬｉＰＦ$_6$を加え、非水電解質を調製した。

[0099] ［試験セルの作製］

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

[0100] ［評価］

（放電容量）

二次電池を、常温環境下で、０．１Ｃの定電流で電池電圧４．９５Ｖまで定電流充電し、その後、更に、４．９５Ｖの定電圧で電流が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。その後、２０分間休止し、０．１Ｃで電池電圧２．５Ｖまで定電流放電を行い、放電容量を測定した。リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）の質量当たりの放電容量（Ｄｉｓｃｈａｒｇｅ　Ｃａｐａｃｉｔｙ（ｍＡｈ／ｇ））とアスペクト比の平均値（ａｖｅｒａｇｅ　ａｓｐｅｃｔ　ｒａｔｉｏ）との関係を図２に示す。

[0101] 図２には、リチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）のアスペクト比の平均値を２．１未満（特に１．９４以下）まで小さくすることで放電容量が顕著に向上することが示されている。

[0102] ＜参考例１＞

正極の作製において、酸化マンガン（Ｍｎ$_2$Ｏ$_3$）、炭酸リチウム（Ｌｉ$_2$ＣＯ$_3$）および酸化チタン（ＴｉＯ$_2$）を含む原料混合物を、上記と同様の遊星ボールミルに投入し、Ａｒ雰囲気中、室温で３５時間（１時間運転後、１０

分間休止するサイクルを３５回）処理することにより、実施例と同様の組成のＬｉ過剰のリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）を得た。得られたリチウム金属複合酸化物（Ｆｍ）に対してＸ線回折パターンの測定および解析を行ったところ、空間群Ｆｍ－３ｍに帰属可能な岩塩型の結晶構造であることが確認された。Ｄ５０は０．２２μｍ、Ｄ９０は０．４６μｍ、スパン値は１．２、ＢＥＴ比表面積は１３．２m^2／ｇであった。このような物性における実施例との相違は製造方法の違いにより生じるものと理解される。

産業上の利用可能性

[0103] 本開示に係る二次電池用正極活物質によれば、高いエネルギー密度の二次電池を提供することができる。本開示に係る二次電池は、移動体通信機器、携帯電子機器などの主電源に有用である。

本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

符号の説明

[0104] １：電極群、２：正極リード、３：負極リード、４：電池ケース、５：封口板、６：負極端子、７：ガスケット、８：封栓

請求の範囲

[請求項1] 空間群Ｆｍ－３ｍに帰属可能な岩塩型の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物を含み、

前記リチウム金属複合酸化物は、ＬｉおよびＭｎを少なくとも含み、

前記リチウム金属複合酸化物の粒子のアスペクト比の平均値が２．１０未満である、二次電池用正極活物質。

[請求項2] 前記リチウム金属複合酸化物は、ＬｉおよびＭｎとは異なる陽性元素Ｍを含み、

前記Ｍは、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｇｅ、Ｓｉ、Ｇａ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｃｕ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｙ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｒｕ、Ｔａ、Ｗ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｇｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｙｂ、Ｄｙ、ＡｌおよびＥｒからなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項１に記載の二次電池用正極活物質。

[請求項3] 前記リチウム金属複合酸化物は、前記Ｍとして、少なくともＴｉを含む、請求項２に記載の二次電池用正極活物質。

[請求項4] 前記リチウム金属複合酸化物は、Ｆを含む酸フッ化物である、請求項１に記載の二次電池用正極活物質。

[請求項5] 前記リチウム金属複合酸化物は、組成式$Li_aMn_bM_cO_dF_e$で表され、

$1 \leqq a < 1.4$、$0.5 \leqq b < 0.9$、$0 \leqq c \leqq 0.4$、$1.33 \leqq d \leqq 2$、$0 \leqq e \leqq 0.67$、$1.7 \leqq d+e \leqq 2.2$を満たす、請求項１～４のいずれか１項に記載の二次電池用正極活物質。

[請求項6] 前記リチウム金属複合酸化物は、組成式$Li_aMn_bM_cO_d$で表され、

$1 \leqq a < 1.4$、$0.5 \leqq b < 0.75$、$0 \leqq c \leqq 0.4$、$1.6 \leqq d \leqq 2$を満たす、請求項１～４のいずれか１項に記載の二次電池用

正極活物質。

[請求項7] 前記リチウム金属複合酸化物の個数基準の累積粒度分布におけるＤ９０が、０．４６μｍより大きい、請求項１～４のいずれか１項に記載の二次電池用正極活物質。

[請求項8] 前記リチウム金属複合酸化物の個数基準の累積粒度分布におけるＤ５０が０．２６μｍ以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載の二次電池用正極活物質。

[請求項9] 前記リチウム金属複合酸化物の個数基準の累積粒度分布における（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０が１．２＜（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０を満たす、請求項１～４のいずれか１項に記載の二次電池用正極活物質。

[請求項10] 前記リチウム金属複合酸化物の比表面積が２１．９m^2／ｇ未満である、請求項１～４のいずれか１項に記載の二次電池用正極活物質。

[請求項11] 前記リチウム金属複合酸化物の粒子が、不純物元素を含み、

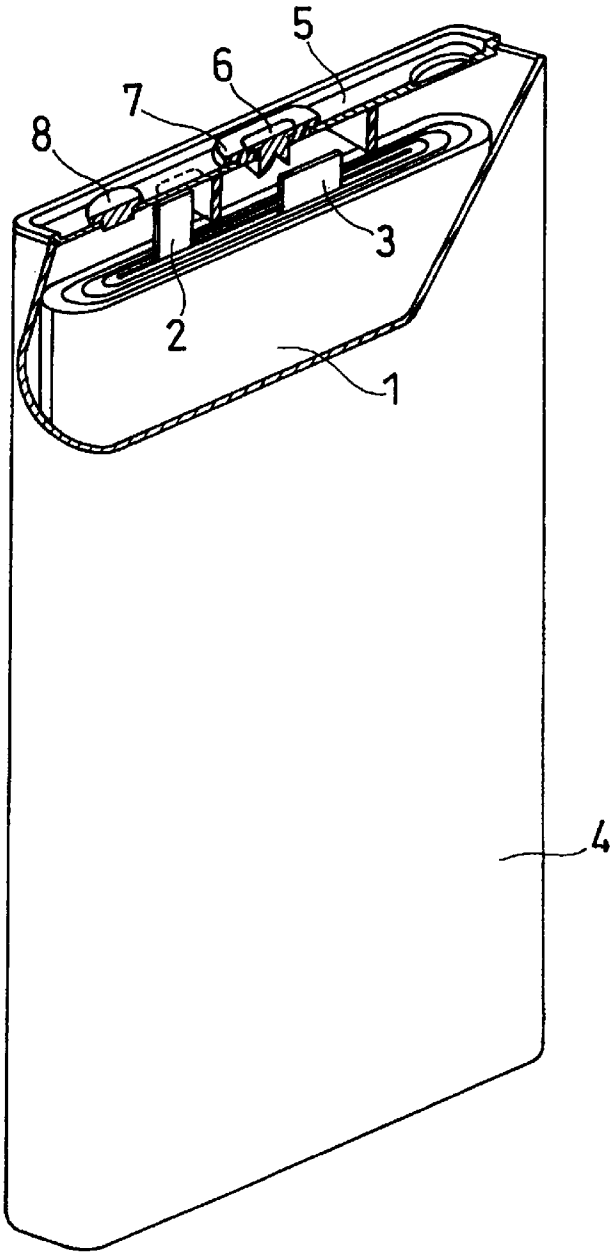
前記不純物元素が、前記粒子の表層に偏在している、請求項１～４のいずれか１項に記載の二次電池用正極活物質。

[請求項12] リチウム化合物およびマンガン化合物を含む原料混合物を、７００℃以上で焼成して得られた、請求項１～４のいずれか１項に記載の二次電池用正極活物質。

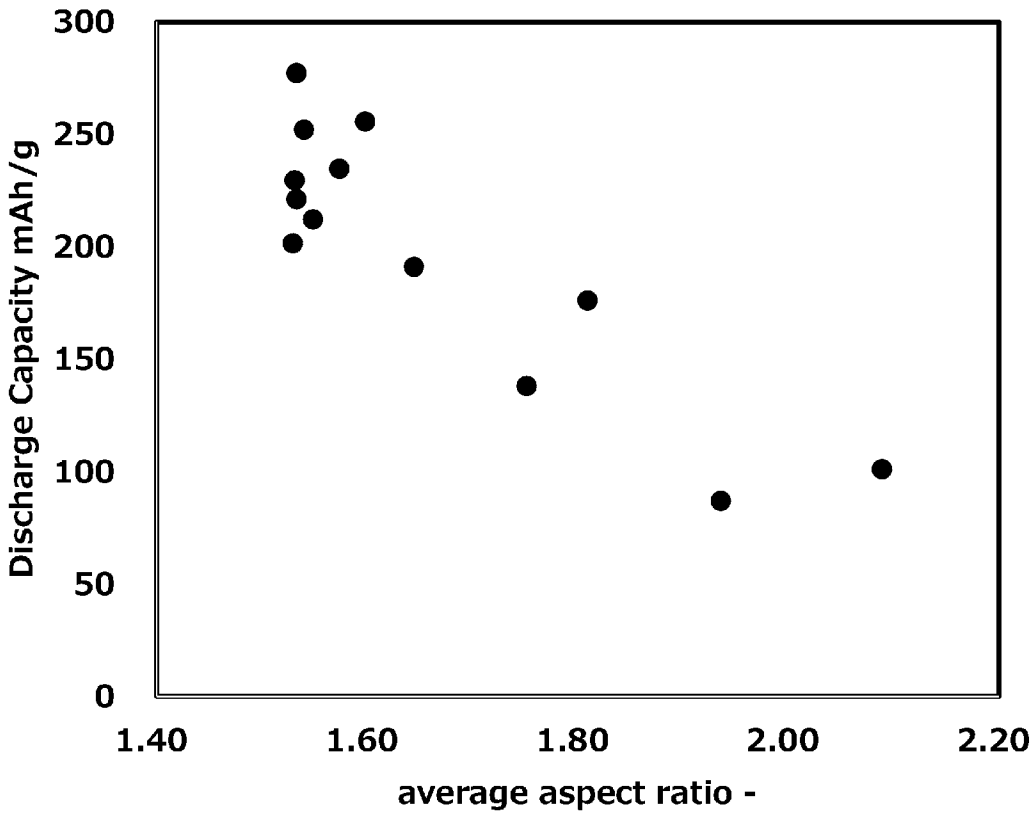
[請求項13] 正極、負極、電解質および前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、

前記正極は、請求項１～４のいずれか１項に記載の二次電池用正極活物質を含む、二次電池。

[図1]



[図2]


300
250
200
150
100
50
0
Discharge Capacity mAh/g
1.40
1.60
1.80
2.00
2.20
average aspect ratio -

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/002053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/505(2010.01)i; ***C01G 45/00***(2006.01)i
FI: H01M4/505; C01G45/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/505; C01G45/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Science Direct; Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2022-140018 A (YAMAGUCHI UNIV.) 26 September 2022 (2022-09-26) claims, paragraphs [0005], [0010], [0016]	1-13
Y	LI, Hao et al. Toward high-energy Mn-based disordered-rocksalt Li-ion cathodes. Joule. 2022, vol. 6, no. 1, pp. 53-91 in particular, pp. 68, 69, 83	1-13
A	JP 2014-096333 A (KYUSHU UNIVERSITY) 22 May 2014 (2014-05-22) paragraph [0017]	1-13
A	JP 2009-093947 A (PANASONIC CORPORATION) 30 April 2009 (2009-04-30) paragraph [0021]	1-13
X	JP 2022-34545 A (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC.) 03 March 2022 (2022-03-03) claims	1-13

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
18 March 2024	**02 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/002053

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-140018 A	26 September 2022	(Family: none)	
JP 2014-096333 A	22 May 2014	US 2015/0295237 A1 paragraph [0025] WO 2014/073700 A1 CN 104781963 A	
JP 2009-093947 A	30 April 2009	US 2009/0098454 A1 paragraph [0038]	
JP 2022-34545 A	03 March 2022	US 2022/0059816 A1 claims EP 3958348 A1 CN 114079042 A KR 10-2022-0022462 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/002053

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/505(2010.01)i; C01G 45/00(2006.01)i
FI: H01M4/505; C01G45/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/505; C01G45/00

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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）

Science Direct; Scopus

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
Y	JP 2022-140018 A (国立大学法人山口大学) 26.09.2022 (2022-09-26) 特許請求の範囲、段落０００５、００１０、００１６	1-13
Y	Li, HAO et al., Toward high-energy Mn-based disordered-rocksalt Li-ion cathodes, Joule, 2022, Vol.6, No.1, p.53-91 特に第６８頁、第６９頁、第８３頁	1-13
A	JP 2014-096333 A (国立大学法人九州大学) 22.05.2014 (2014-05-22) 段落００１７	1-13
A	JP 2009-093947 A (パナソニック株式会社) 30.04.2009 (2009-04-30) 段落００２１	1-13
X	JP 2022-34545 A (ワイルドキャット・ディスカバリー・テクノロジーズ・インコーポレイテッド) 03.03.2022 (2022-03-03) 特許請求の範囲	1-13

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
18.03.2024	02.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

▲辻▼　弘輔　4X 3239

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/002053

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-140018 A	26.09.2022	（ファミリーなし）	
JP 2014-096333 A	22.05.2014	US 2015/0295237 A1 段落００２５ WO 2014/073700 A1 CN 104781963 A	
JP 2009-093947 A	30.04.2009	US 2009/0098454 A1 段落００３８	
JP 2022-34545 A	03.03.2022	US 2022/0059816 A1 請求の範囲 EP 3958348 A1 CN 114079042 A KR 10-2022-0022462 A	