

(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
2017年10月26日(26.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/183653 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
C01G 45/00 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 51/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)

Yusuke); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 鈴木 加内江(SUZUKI, Kanae); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015675

(22) 国際出願日: 2017年4月19日(19.04.2017)

(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 2016-085533 2016年4月21日(21.04.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).

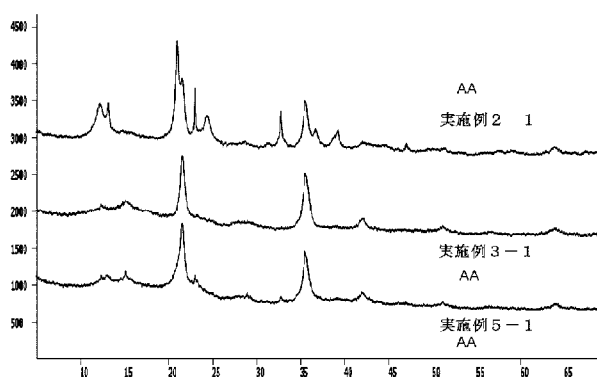
(72) 発明者: 杉江 尚(SUGIE, Tsukasa); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 山本 裕輔(YAMAMOTO,

(74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) Title: MATERIAL FOR POSITIVE ELECTRODES

(54) 発明の名称: 正極用材料



AA Example

(57) Abstract: Provided is a novel material for positive electrodes, which is capable of serving as a positive electrode active material. A material for positive electrodes, which is characterized by containing $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ (wherein $4 < a < 7$, $(b + c) = 1$, $0.9 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 0.1$ and $3 < d < 5$ are satisfied; M represents at least one transition metal; and D represents a dopant element) and Li_eO_f (wherein $0 < e$ and $0 < f$ are satisfied).

(57) 要約: 正極活物質となり得る新たな正極用材料を提供すること。 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ (ただし、 $4 < a < 7$ 、 $b + c = 1$ 、 $0.9 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 、 $3 < d < 5$ を満足する。Mは少なくとも1種の遷移金属である。Dはドーパ元素である。) と、 Li_eO_f (ただし、 $0 < e$ 、 $0 < f$ を満足する。) とを含有することを特徴とする正極用材料。

[続葉有]



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, 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, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：正極用材料

技術分野

[0001] 本発明は、正極用材料に関するものである。

背景技術

[0002] 二次電池の正極活物質には種々の材料が用いられることが知られており、また、高容量の正極活物質となり得る材料が探求されている。

[0003] 例えば、高容量の正極活物質としては、層状岩塩構造の LiCoO_2 や LiNiO_2 が広く知られている。また、特許文献1には、 $4.2\text{V} \sim 2.5\text{V}$ の範囲における $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の活物質容量が 188mAh/g であったことが記載されている。

[0004] 特許文献2には、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.137}\text{Co}_{0.125}\text{Mn}_{0.538})\text{O}_2$ をフッ素処理した正極活物質が、 $4.8\text{V} \sim 2.5\text{V}$ の範囲において 250mAh/g 程度の初期容量を示したことが記載されている。

[0005] 特許文献3には、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ が、 $4.35\text{V} \sim 2.5\text{V}$ の範囲において、 $210 \sim 220\text{mAh/g}$ 程度の初期容量を示したことが記載されている。

[0006] また、特許文献4には、 Li_2O と、 Co_3O_4 、 CoO 、 LiCoO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 又は MoO_3 とをメカノケミカル反応させた固溶体が記載されており、これらの固溶体が正極活物質として機能し得ること、及び、これらの固溶体のうち一部のものが 280mAh/g 程度の初期容量を示したことが記載されている。他方、特許文献4には、 Li_2O 単独では充放電が不可能であったことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2013-114848号公報

特許文献2：特開2014-75177号公報

特許文献3：特開2014-22127号公報

特許文献4：特開2015-107890号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 二次電池の技術分野における研究者が、研究を鋭意推進した結果、高容量となり得る種々の材料が提供されている。しかしながら、産業界からは、正極活物質となり得る新たな材料が求められている。

[0009] 本発明は、かかる事情に鑑みて為されたものであり、正極活物質となり得る新たな材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、より高容量の正極活物質となり得る材料を指向した。ここで、単位質量あたり、多くのリチウムを含有する材料であれば、理論上は高容量となる。しかし、単位質量あたり、多くのリチウムを含有する Li_2O 単独では、充放電が不可能であることは、特許文献4に記載のとおりである。そこで、本発明者は、 Li_2O のリチウムを電荷担体として機能させることができる、 Li_2O を活性化させるような物質があるか否かを検討した。そして、 Li_2O と Li_6CoO_4 の混合物を正極用材料として供したところ、当該混合物における Li_2O のリチウムが電荷担体として機能することを知見した。本発明は、本発明者のかかる知見に基づき、完成されたものである。

[0011] 本発明の正極用材料は、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ （ただし、 $4 < a < 7$ 、 $b + c = 1$ 、 $0.9 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 、 $3 < d < 5$ を満足する。Mは少なくとも1種の遷移金属である。Dはドーパ元素である。）と、 Li_eO_f （ただし、 $0 < e$ 、 $0 < f$ を満足する。）とを含有することを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明の正極用材料は、正極活物質として機能して、好適な容量を示す。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例2-1、実施例3-1及び実施例5-1の正極用材料の粉末X線

回折チャートである。

[図2]実施例1-2、実施例2-2及び実施例3-2の正極用材料の粉末X線回折チャートである。

[図3]実施例及び比較例で用いた Li_2O 粉末の粉末X線回折チャートである。

[図4]実施例1-1～5-1及び比較例1で用いた Li_6CoO_4 粉末の粉末X線回折チャートである。

[図5]評価例2における実施例1-1～実施例5-1、比較例1のリチウムイオン二次電池の充放電容量の結果を示すグラフである。

[図6]評価例2における実施例1-2～実施例5-2のリチウムイオン二次電池の充放電容量の結果を示すグラフである。

[図7]評価例2における実施例1-1及び比較例1の初回放電容量チャートである。

[図8]評価例3における実施例4-1の充放電曲線である。

[図9]評価例3における実施例4-2の充放電曲線である。

[図10]評価例3における実施例4-3の充放電曲線である。

[図11]評価例4における実施例8-1の充放電曲線である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明を実施するための最良の形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「 $x \sim y$ 」は、下限 x および上限 y をその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに数値範囲内から任意に選択した数値を上限、下限の数値とすることができる。

[0015] 本発明の正極用材料は、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ （ただし、 $4 < a < 7$ 、 $b + c = 1$ 、 $0.9 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 、 $3 < d < 5$ を満足する。 M は少なくとも1種の遷移金属である。 D はドーパ元素である。）と、 Li_eO_f （ただし、 $0 < e$ 、 $0 < f$ を満足する。）とを含有することを特徴とする。

[0016] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ において、 a は好ましくは4、 $5 \leq a \leq 6$ 、5を満足し、より好ましくは $5 \leq a \leq 6$ を満足する。 M は、 Co 、 Fe 及び Mn の少なくとも1種であるのが好ましい。 d は好ましくは3、 $5 \leq d \leq 4$ 、5を満足し、より好ましくは3、 $8 \leq d \leq 4$ 、2を満足する。

[0017] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ は逆ホタル石型の結晶構造を示すものが好ましい。 D は、ドーパ元素であり、 Cu 、 Zn 、 Ca 、 Mg 、 Zr 、 S 、 Si 、 Li 、 Na 、 K 、 Al 、 Ti 、 P 、 Ga 、 Ge 、 V 、 Mo 、 Nb 、 W 、 La 、 Hf 、 Rf 、 F から選ばれる少なくとも1の元素である。 D の存在に因り、逆ホタル石型の結晶内の酸素原子の結合状態に変化が生じ、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ が Li_eO_f を活性化する効率を向上させる可能性がある。

[0018] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ の具体例として、 Li_6CoO_4 、 Li_5FeO_4 、 Li_6MnO_4 、 $\text{Li}_6(\text{Co}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{6-x}(\text{Co}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{6-x}(\text{Mn}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4$ を例示できる。

[0019] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ は粉末状態のものが好ましい。 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ の好適な平均粒子径としては、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ を例示できる。なお、本明細書における平均粒子径とは、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した場合の D_{50} を意味する。

[0020] Li_eO_f において、 $e = 2$ の場合、 f は好ましくは $0 < f \leq 3$ を満足し、より好ましくは $0 < f \leq 2$ を満足し、さらに好ましくは $1 \leq f \leq 2$ を満足する。 Li_eO_f との式は、例えば、 Li_2O から多くのリチウムが離脱して、酸素と若干のリチウムとが存在するものを包含する。 Li の価電子と酸素の価電子の関係から、 e と f は $e \leq 2 \times f$ を満足するのが合理的ではあるが、酸素の非共有電子対はリチウムイオンに対する配位能を有するため、例えば、 $\text{Li}-\text{O}-\text{Li}$ なる化学構造における酸素の非共有電子対が、他のリチウムイオンと配位結合して、 Li_3O となることも想定できる。そうすると、 e と f は $2 \times f < e < 3 \times f$ を満足する場合もあり得ると考えられる。

[0021] Li_eO_f の具体例として、 Li_2O 、 Li_2O_2 及び LiO_2 を例示できる。

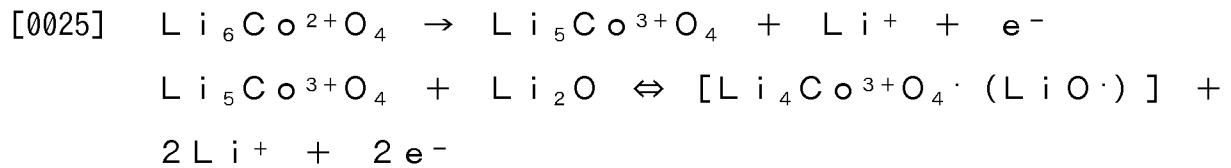
Li_xO_f はLiが酸素原子に対し4配位又は6配位の構造を示すならば結晶性、非晶性を問わず活用できるが、特に逆ホタル石型の結晶構造を示すものが好ましく、また、粉末状態のものが好ましい。 Li_xO_f の好適な平均粒子径としては、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ を例示できる。

[0022] ここで、本発明の正極用材料の充電時の作用機序を、 Li_6CoO_4 と Li_2O との混合物を例にして考察する。

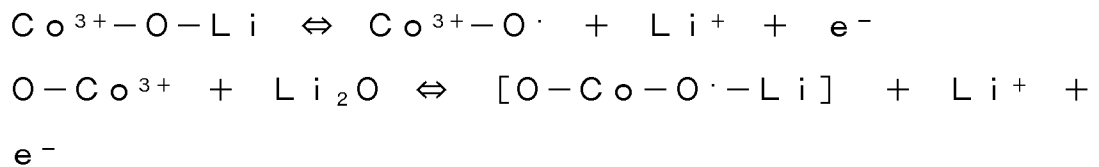
[0023] まず、本発明が想起されたきっかけとしての基礎研究について説明する。本発明者は、可逆的な充放電反応を示すことが知られている Li_6CoO_4 の充放電時の酸化還元反応について、透過型電子顕微鏡－電子エネルギー損失分光法（TEM－EELS）及び放射光X線を用いたX線吸収微細構造（XAFS）解析法を用いた詳細な分析を行った。その結果、 Li_6CoO_4 の充放電時にコバルトの価数変化を示す、TEM－EELS分析におけるCo－L_{2,3}吸収端、及びXAFS解析におけるCo－K吸収端において、顕著なエネルギー変化が観察されたのは、初回充電反応時のみであり、初回放電反応以降では観察されなかった。初回放電反応以降では、XAFSのCo－K吸収端が僅かに可逆的な形状変化を示すことを確認した。一方、酸素の2p軌道のエネルギー変化を示すTEM－EELS分析におけるO－K吸収端の形状変化が、初回放電以降の充放電反応時には可逆的に観察された。すなわち、 Li_6CoO_4 の可逆的な充放電反応は、Coではなく、主に酸素の電子の動きによって発現していると考えられる。さらに、Coには充放電反応時に酸素の電子の動きを補助する役割があると考えられる。

[0024] 上記基礎研究の結果をふまえると、本発明の正極用材料は、初回充電過程において、まず、 Li_6CoO_4 のリチウムイオンが離脱するに伴い、 Li_6CoO_4 内のCoが酸素を活性可能な状態に変化させると推定される。次いで、Coによって活性化された酸素の2p軌道から一電子が抜ける状態になる。ここで、Coによる酸素の活性化は Li_6CoO_4 内の酸素だけではなく、 Li_6CoO_4 と接触する Li_2O へも界面を介して及ぶため、 Li_2O 内のリチ

ウムイオンの離脱を促すと推定される。作用機序の一部を反応式で示すと、以下のとおりと推定される。



[0026] 可逆的作用機序の一部を微視的な反応式で示すと、以下のとおりと推定される。



[0027] したがって、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ は正極活物質でありつつ、 Li_eO_f を正極活物質として機能させるためのトリガー化合物であるといえる。また、本発明の正極用材料において、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ と Li_eO_f との界面は、リチウムイオンの離脱及び吸蔵の際の、リチウムイオンの通路として機能すると考えられる。

[0028] 容量の点において、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ 及び Li_eO_f の配合量は、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ 及び Li_eO_f の合計質量に対して、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ が20～99質量%の範囲内で存在するのが好ましく、40～97質量%の範囲内で存在するのがより好ましく、50～96質量%の範囲内で存在するのがさらに好ましく、60～95質量%の範囲内で存在するのが特に好ましい。また、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ と Li_eO_f のモル比は、20：80～90：10が好ましく、30：70～85：15がより好ましく、35：65～80：20がさらに好ましく、50：50～70：30が特に好ましい。

[0029] 本発明の正極用材料の製造は、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ 粉体と Li_eO_f 粉体を混合すればよい。乳鉢を用いた混合でも良いし、公知の混合機を用いて混合してもよい。混合機としては、V型混合機、W型混合機、リボン型混合機、ドラムミキサーなどの攪拌混合機を用いてもよいし、ボールミル、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル、ディスクミル、ターボミルなどの粉碎混合機を

用いてもよい。

[0030] 混合速度及び混合時間は適宜適切に決定すればよい。ただし、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ 及び Li_eO_f が消失するまで過剰に混合するのは適当ではないため、粉末X線回折装置などの分析装置を用いて、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ 及び Li_eO_f の存在を確認しながら、混合速度及び混合時間を決定するのが好ましい。混合速度及び混合時間に因り、本発明の正極用材料が示す容量が変化し得るので、適正な容量を示す本発明の正極用材料を製造するべく、混合速度及び混合時間を適切に決定することが好ましい。混合速度としては、例えばボールミルの回転速度として、 $200\sim1500\text{rpm}$ 、 $300\sim1000\text{rpm}$ 、 $400\sim800\text{rpm}$ を例示できる。また、例えばボールミルを用いた場合の混合時間としては、 $5\sim30$ 時間、 $10\sim25$ 時間を例示できる。さらに、混合条件として、第1混合速度 V_1 で混合した後に、第2混合速度 V_2 で混合してもよい。ここで、容量増加の観点から、 $V_1 < V_2$ を満足するのが好ましい。

[0031] また、本発明の正極用材料は、 Li_2CO_3 、 LiPF_6 、 Li_3PO_4 、 LiBF_4 から選択されるリチウム塩を含有してもよい。後述する評価例4の結果から、これらのリチウム塩は、 Li_eO_f を正極活物質として機能させるためのトリガー化合物としての $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ の作用を、好適に補助かつ増大する効果を奏することが示唆されるとともに、上記のリチウム塩それ自身が、活物質として作用可能であることも示唆される。

[0032] 本発明の正極用材料における上記のリチウム塩の配合量は、 $1\sim50$ 質量%が好ましく、 $3\sim30$ 質量%がより好ましく、 $5\sim20$ 質量%がさらに好ましい。また、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ と、 Li_eO_f 及びリチウム塩の合計量とのモル比の関係は、 $20:80\sim90:10$ が好ましく、 $30:70:\sim85:15$ がより好ましく、 $35:65\sim80:20$ がさらに好ましく、 $50:50\sim70:30$ が特に好ましい。リチウム塩は Li_eO_f 及びリチウム塩の合計量に対して、好ましくは $20\sim80$ 質量%、より好ましくは $30\sim70$ 質量%で、又は、好ましくは $10\sim70$ モル%、より好ましくは $10\sim60$ モ

ル%で、配合されるのがよい。

[0033] リチウム塩を含有する本発明の正極用材料の製造は、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ 粉体と Li_eO_f 粉体とリチウム塩とを混合すればよい。混合方法の詳細については、上述した本発明の正極用材料の製造における各条件を援用する。

[0034] 以下、本発明の正極用材料を具備する正極を、本発明の正極という。

[0035] 本発明の正極は、本発明の正極用材料を含む正極活物質層、及び、集電体を具備する。正極活物質層は集電体上に形成される。

[0036] 正極活物質層には、本発明の正極用材料以外に公知の正極活物質を含んでいてもよい。また、正極活物質層には、導電助剤や結着剤などが添加されていてもよい。正極活物質層における本発明の正極用材料の配合量は、30～99質量%の範囲内が好ましく、40～95質量%の範囲内がより好ましく、45～90質量%の範囲内がさらに好ましい。

[0037] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、電極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、電極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。導電助剤としては化学的に不活性な電子伝導体であれば良く、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、気相法炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber)、および各種金属粒子などが例示される。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック (登録商標)、ファーネスブラック、チャンネルブラックなどが例示される。これらの導電助剤を単独または二種以上組み合わせて正極活物質層に添加することができる。

[0038] 導電助剤はその形状が特に制限されるものではないが、その役割からみて、平均粒子径は小さいほうが好ましい。導電助剤の好ましい平均粒子径を挙げると、5 μm 以下が好ましく、0.01～3 μm の範囲内がより好ましく、0.05～2 μm の範囲内がさらに好ましく、0.1～1 μm の範囲内が特に好ましい。

[0039] 正極活物質層における導電助剤の配合量を挙げると、0.5～50質量%の範囲内が好ましく、1～45質量%の範囲内がより好ましく、2～40質

量%の範囲内が特に好ましい。

[0040] 結着剤は、本発明の正極用材料や導電助剤を集電体の表面に繋ぎ止める役割を果たすものである。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂を例示することができる。また、結着剤として、親水基を有するポリマーを採用してもよい。親水基を有するポリマーの親水基としては、カルボキシル基、スルホ基、シラノール基、アミノ基、水酸基、リン酸基が例示される。親水基を有するポリマーの具体例として、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリメタクリル酸、ポリ（ α -スチレンスルホン酸）を挙げることができる。

[0041] 正極活物質層における結着剤の配合量を挙げると、0.5～20質量%の範囲内が好ましく、1～15質量%の範囲内がより好ましく、2～10質量%の範囲内が特に好ましい。結着剤の配合量が少なすぎると正極活物質層の成形性が低下するおそれがある。また、結着剤の配合量が多すぎると、正極活物質層における正極活物質の量が減少するため、好ましくない。

[0042] 正極活物質層には、導電助剤及び結着剤以外の添加剤を適宜適切な量で配合してもよい。

[0043] 集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子伝導体をいう。集電体としては、銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。

[0044] 集電体はメッシュ状、箔、シート、フィルム、線状、棒状などの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えばメッシュ状の金属や、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用い

ることができる。集電体がメッシュ状、箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0045] 集電体の表面に正極活物質層を形成させるには、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いて、集電体の表面に本発明の正極用材料を塗布すればよい。具体的には、本発明の正極用材料、溶剤、並びに必要に応じて結着剤及び導電助剤を含むスラリーを調製し、当該スラリーを集電体の表面に塗布後、乾燥する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略することがある。）、メタノール、メチルイソブチルケトンを例示できる。電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。また、本発明の正極用材料、結着剤、及び必要に応じて導電助剤を含む正極合材を調製し、当該正極合材を集電体に圧着させることで、集電体の表面に正極活物質層を形成させてもよい。

[0046] 本発明の正極の製造方法は、前記 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ と前記 Li_eO_f を混合し混合物とする工程、前記混合物を正極の集電体に配置する工程、を含む製造方法であると把握することができる。

[0047] なお、導電助剤に関しては、前記 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ と前記 Li_eO_f を混合し混合物とする工程に引き続いて、当該混合物に導電助剤を添加して混合し、正極用材料含有混合物を得る工程を設けるのが好ましい。かかる製造方法に因り、本発明の正極用材料を具備する正極の容量が大きくなる場合がある。正極用材料含有混合物を得る工程においては、本発明の正極用材料の製造で用いる混合機と同程度の性能の混合機を採用するのが好ましい。そのような混合機としては、V型混合機、W型混合機、リボン型混合機、ドラムミキサーなどの攪拌混合機や、ボールミル、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル、ディスクミル、ターボミルなどの粉碎混合機を例示できる。正極用材料含有混合物を得る工程における好適な混合条件については、適切に決定すればよい。混合速度としては、例えばボールミルの回転速度として、 $100\sim 1000\text{rpm}$ 、 $150\sim 600\text{rpm}$ 、 $200\sim 400\text{rpm}$ を例示でき

る。また、例えばボールミルを用いた場合の混合時間としては、0.1～5時間、0.3～3時間を例示できる。

[0048] このようにして得られる正極用材料含有混合物、並びに必要に応じて結着剤及び／又は溶剤を含むスラリーを調製し、当該スラリーを集電体の表面に塗布後、乾燥することで、集電体の表面に正極活物質層を形成させることができる。また、正極用材料含有混合物及び結着剤を含む正極合材を調製し、当該正極合材を集電体に圧着させることで、集電体の表面に正極活物質層を形成させてもよい。

[0049] 以下、本発明の正極を具備するリチウムイオン二次電池を、本発明のリチウムイオン二次電池という。

[0050] 本発明のリチウムイオン二次電池は、酸素を正極活物質の一部とする開放型の空気電池であってもよいが、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{D}_z\text{O}_d$ の化学的安定性の観点から、空気電池ではないリチウムイオン二次電池、すなわち、酸素を出し入れしない密閉型のリチウムイオン二次電池であるのが好ましい。密閉型のリチウムイオン二次電池であれば、水分などの混入を抑制できる。

[0051] なお、空気電池であれば、酸素が正極活物質として機能して、その結果として Li_2O_2 や Li_2O が形成されることが知られている。上述の特許文献4にて、 Li_2O 単独では充放電が不可能であったとされていたのは、密閉型のリチウムイオン二次電池の場合である。

[0052] 本発明のリチウムイオン二次電池は、電池構成要素として、本発明の正極、負極、セパレータ及び電解液を含む。

[0053] 負極は、集電体と、集電体の表面に結着させた負極活物質層を有する。負極活物質層は負極活物質、並びに必要に応じて結着剤及び／又は導電助剤を含む。集電体、結着剤及び導電助剤は、正極で説明したものを採用すればよい。また、負極活物質層用の結着剤としてスチレンーブタジエンゴムを採用しても良い。

[0054] 負極活物質としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、リチウムと合金化可能な元素を有する化合物、ある

いは高分子材料などを例示することができる。

[0055] 炭素系材料としては、難黒鉛化性炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類が例示できる。ここで、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール類やフラン類などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。

[0056] リチウムと合金化可能な元素としては、具体的にNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Ti、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biが例示でき、特に、Si又はSnが好ましい。

[0057] リチウムと合金化可能な元素を有する化合物としては、具体的に $ZnLi$ 、 Al 、 $AlSb$ 、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $VS i_2$ 、 $WS i_2$ 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ あるいは $LiSnO$ を例示でき、特に、 SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$)が好ましい。また、リチウムと合金化反応可能な元素を有する化合物として、スズ合金(Cu-Sn合金、Co-Sn合金等)などの錫化合物を例示できる。

[0058] 高分子材料としては、具体的にポリアセチレン、ポリピロールを例示できる。

[0059] また、負極活物質として、 $CaSi_2$ と酸とを反応させてCaを除去したポリシランを主成分とする層状シリコン化合物を合成し、当該層状シリコン化合物を300℃以上で加熱して水素を離脱させる方法で製造されるシリコン材料を挙げることができる。当該シリコン材料は、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有する。この構造は、走査型電子顕微鏡などによる観察で確認できる。当該シリコン材料を、リチウムイオン二次電池の活物質として使用することを考慮すると、リチウムイオンの効率的な挿

入及び脱離反応のためには、板状シリコン体は厚さが $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲内のものが好ましく、 $20\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の範囲内のものがより好ましい。また、板状シリコン体の長軸方向の長さは、 $0.1\text{ }\mu\text{ m} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内のものが好ましい。また、板状シリコン体は、（長軸方向の長さ）／（厚さ）が $2 \sim 1000$ の範囲内であるのが好ましい。

[0060] 当該シリコン材料には、アモルファスシリコン及び／又はシリコン結晶子が含まれるのが好ましい。シリコン結晶子のサイズは、 $0.5\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ の範囲内が好ましく、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲内がより好ましく、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の範囲内がさらに好ましく、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の範囲内が特に好ましい。なお、シリコン結晶子のサイズは、シリコン材料に対してX線回折測定（XRD測定）を行い、得られたXRDチャートのSi（111）面の回折ピークの半値幅を用いたシェラーの式から算出される。

[0061] 一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した場合における、シリコン材料の好ましい粒度分布としては、平均粒子径（D50）が $1 \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内であることを例示でき、より好ましくは平均粒子径（D50）が $1 \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内であることを例示できる。

[0062] 必要に応じ、負極活物質はカーボンコートを施されてもよい。

[0063] セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン若しくはポリエチレンなどの合成樹脂を1種又は複数用いた多孔質膜、又はセラミックス製の多孔質膜が例示できる。

[0064] 電解液は、非水溶媒とこの非水溶媒に溶解された電解質とを含んでいる。

[0065] 非水溶媒としては、環状カーボネート、環状エステル、鎖状カーボネート、鎖状エステル、エーテル類等が使用できる。環状カーボネートとしては、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を例示でき、環状エステルとしては、ガンマブチロラクトン、2-メチルーガンマブチロラクトン、アセチルーガンマブチロラクトン、

トン、ガンマバレロラクトンを例示できる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネートを例示でき、鎖状エステルとしては、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等を例示できる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンを例示できる。また、溶媒として、上記の具体的な溶媒の化学構造を構成する水素の一部又は全部がフッ素で置換された溶媒を採用しても良い。電解液には、これらの非水溶媒を単独で用いてもよいし、又は、複数を併用してもよい。

[0066] 電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を例示できる。

[0067] 電解液としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水溶媒に、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を 0.5 mol/l から 1.7 mol/l 程度の濃度で溶解させた溶液を例示できる。

[0068] 本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法としては、本発明の正極を配置する工程を有していればよい。以下、本発明のリチウムイオン二次電池の具体的な製造方法を例示する。正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とする。電極体は、正極、セパレータ及び負極を重ねた積層型、又は、正極、セパレータ及び負極を捲いた捲回型のいずれの型にしても良い。正極の集電体および負極の集電体から、外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に電解液を加えて本発明のリチウムイオン二次電池とするとよい。

[0069] 本発明のリチウムイオン二次電池は車両に搭載することができる。リチウムイオン二次電池は、大きな充放電容量を維持し、かつ優れたサイクル性能を有するため、これを搭載した車両は、高性能の車両となる。

[0070] 車両としては、電池による電気エネルギーを動力源の全部または一部に使用する車両であればよく、例えば、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、電動フォークリフト、電気車椅子、電動アシスト自転車、電動二輪車が挙げられる。

[0071] 以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0072] 以下に、各種の具体例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの具体例によって限定されるものではない。

[0073] (実施例 1-1)

64.7質量部の Li_6CoO_4 粉末と35.3質量部の Li_2O 粉末を、ボールミルを用いて、500rpmで14.5時間混合し、実施例1-1の正極用材料を製造した。

[0074] 実施例1-1の正極用材料5質量部、導電助剤としてアセチレンブラック4質量部、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン1質量部をメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合材を得た。集電体としてメッシュ状のアルミニウムを準備し、これに正極合材を圧着することで実施例1-1の正極を得た。作業は全てアルゴンガス置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス内で行った。

[0075] リチウム箔を準備し、これを負極とした。セパレータとしてガラスフィルター（ヘキストセラニーズ社）及び単層ポリプロピレンであるcelgard 2400（ポリポア株式会社）を準備した。また、エチレンカーボネート3容量部及びジエチルカーボネート7容量部を混合した溶媒に LiPF_6 を1mol/Lで溶解した電解液を準備した。負極、ガラスフィルター、celgard 2400、実施例1-1の正極の順に、2種のセパレータを、負極と実施例1-1の正極で挟持し電極体とした。この電極体をコイン型電池ケースCR2032（宝泉株式会社）に収容し、さらに電解液を注入して、密

閉型のコイン型電池を得た。これを実施例 1-1 のリチウムイオン二次電池とした。

[0076] (実施例 2-1)

78.6質量部の Li_6CoO_4 粉末と21.4質量部の Li_2O 粉末を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法で、実施例 2-1 の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0077] (実施例 3-1)

84.6質量部の Li_6CoO_4 粉末と15.4質量部の Li_2O 粉末を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法で、実施例 3-1 の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0078] (実施例 4-1)

89.5質量部の Li_6CoO_4 粉末と10.5質量部の Li_2O 粉末を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法で、実施例 4-1 の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0079] (実施例 5-1)

94.3質量部の Li_6CoO_4 粉末と5.7質量部の Li_2O 粉末を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法で、実施例 5-1 の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0080] (実施例 1-2)

ボールミルを用いて500rpmで14.5時間混合した後に、600rpmでの5時間混合を追加した以外は、実施例 1-1 と同様の方法で、実施例 1-2 の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0081] (実施例 2-2)

ボールミルを用いて500rpmで14.5時間混合した後に、600rpmでの5時間混合を追加した以外は、実施例 2-1 と同様の方法で、実施例 2-2 の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0082] (実施例 3-2)

ボールミルを用いて500rpmで14.5時間混合した後に、600rpm

p mでの5時間混合を追加した以外は、実施例3-1と同様の方法で、実施例3-2の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0083] (実施例4-2)

ボールミルを用いて500rpmで14.5時間混合した後に、600rpmでの5時間混合を追加した以外は、実施例4-1と同様の方法で、実施例4-2の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0084] (実施例5-2)

ボールミルを用いて500rpmで14.5時間混合した後に、600rpmでの5時間混合を追加した以外は、実施例5-1と同様の方法で、実施例5-2の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0085] (実施例6-1)

正極用材料の原料として、82.3質量部の Li_5FeO_4 粉末と17.7質量部の Li_2O 粉末を用いた以外は、実施例1-1と同様の方法で、実施例6-1の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0086] (実施例7-1)

正極用材料の原料として、89質量部の Li_6MnO_4 粉末と11質量部の Li_2O 粉末を用いた以外は、実施例1-1と同様の方法で、実施例7-1の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0087] (実施例6-2)

正極用材料の原料として、82.3質量部の Li_5FeO_4 粉末と17.7質量部の Li_2O 粉末を用いた以外は、実施例1-2と同様の方法で、実施例6-2の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0088] (実施例7-2)

正極用材料の原料として、89質量部の Li_6MnO_4 粉末と11質量部の Li_2O 粉末を用いた以外は、実施例1-2と同様の方法で、実施例7-2の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0089] (比較例1)

正極用材料として Li_6CoO_4 粉末そのものを用いた以外は、実施例1-

1と同様の方法で、比較例1の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0090] (比較例2)

正極用材料の原料として、84.5質量部の $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 粉末と15.5質量部の Li_2O 粉末を用いた以外は、実施例1-1と同様の方法で、比較例2の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0091] (比較例3)

正極用材料の原料として、84.5質量部の $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 粉末と15.5質量部の Li_2O 粉末を用いた以外は、実施例1-2と同様の方法で、比較例3の正極用材料、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0092] 実施例及び比較例の正極用材料の一覧を表1に示す。

[表1]

	正極用材料の混合質量比	混合条件
実施例1-1	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 64.7 : 35.3	500rpm で 14.5 時間
実施例2-1	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 78.6 : 21.4	同上
実施例3-1	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 84.6 : 15.4	同上
実施例4-1	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 89.5 : 10.5	同上
実施例5-1	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 94.3 : 5.7	同上
実施例1-2	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 64.7 : 35.3	500rpm で 14.5 時間、 さらに 600rpm で 5 時間
実施例2-2	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 78.6 : 21.4	同上
実施例3-2	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 84.6 : 15.4	同上
実施例4-2	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 89.5 : 10.5	同上
実施例5-2	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 94.3 : 5.7	同上
実施例6-1	$\text{Li}_5\text{FeO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 82.3 : 17.7	500rpm で 14.5 時間
実施例7-1	$\text{Li}_6\text{MnO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 89 : 11	同上
実施例6-2	$\text{Li}_5\text{FeO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 82.3 : 17.7	500rpm で 14.5 時間、 さらに 600rpm で 5 時間
実施例7-2	$\text{Li}_6\text{MnO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 89 : 11	同上
比較例1	Li_6CoO_4 のみ	なし
比較例2	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 84.5 : 15.5	500rpm で 14.5 時間
比較例3	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 84.5 : 15.5	500rpm で 14.5 時間、 さらに 600rpm で 5 時間

[0093] (評価例1)

実施例2-1、実施例3-1、実施例5-1、実施例1-2、実施例2-2、実施例3-2の正極用材料、及び各実施例と比較例に用いた Li_2O 粉末、 Li_6CoO_4 粉末の原料材料につき、放射光を光源とする粉末X線回折分

析に供した。図1に、実施例2-1、実施例3-1及び実施例5-1の正極用材料の粉末X線回折チャートを示し、図2に、実施例1-2、実施例2-2及び実施例3-2の正極用材料の粉末X線回折チャートを示す。さらに、図3に、 Li_6CoO_4 粉末の粉末X線回折チャートを示し、図4に、 Li_2O 粉末の粉末X線回折チャートを示す。なお、全ての評価について、X線のエネルギーを12.4 keVの条件で測定した。図1から図4の横軸は 2θ であり、縦軸は強度である。

[0094] 図1、図2のいずれの回折チャートからも、図3の空間群 $P4_2/nmc$ で表される逆ホタル石型の結晶構造の Li_6CoO_4 に由来するピーク（主に $2\theta = 12^\circ$ 付近、 15° 付近、 21° 付近、 23° 付近に観察されるピーク。）、及び、図4の空間群 $Fm-3m$ で表される逆ホタル石型の結晶構造の Li_2O に由来するピーク（主に $2\theta = 21 \sim 22^\circ$ 付近、 $35 \sim 36^\circ$ 付近に観察されるピーク。）が観察された。なお、空間群の「-3」は上線を付した3を表したものである。

[0095] また、実施例2-1及び実施例1-2の回折チャートからは、空間群 $Fd-3m$ で表される LiCoO_2 の存在が示唆された。なお、一般的な LiCoO_2 の結晶構造は、空間群 $R-3m$ で表される。

[0096] （評価例2）

実施例及び比較例のリチウムイオン二次電池につき、 13.5 mA/g の一定電流下、 3.5 V まで充電を行い、 1.5 V まで放電を行うとの充放電サイクルを繰り返し行った。評価は全て 25°C に制御された恒温槽内で実施した。

評価例2における、実施例及び比較例の正極用材料の初回放電容量の一覧を表2に示す。

[表2]

	正極用材料の混合質量比	初回放電容量 [mAh/g]
実施例 1-1	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 64.7 : 35.3	110.2
実施例 2-1	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 78.6 : 21.4	330.9
実施例 3-1	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 84.6 : 15.4	278.9
実施例 4-1	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 89.5 : 10.5	358.2
実施例 5-1	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 94.3 : 5.7	273.3
実施例 1-2	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 64.7 : 35.3	600.6
実施例 2-2	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 78.6 : 21.4	326.7
実施例 3-2	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 84.6 : 15.4	233.3
実施例 4-2	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 89.5 : 10.5	405.0
実施例 5-2	$\text{Li}_6\text{CoO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 94.3 : 5.7	388.9
実施例 6-1	$\text{Li}_5\text{FeO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 82.3 : 17.7	188.6
実施例 7-1	$\text{Li}_6\text{MnO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 89 : 11	155.7
実施例 6-2	$\text{Li}_5\text{FeO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 82.3 : 17.7	240.8
実施例 7-2	$\text{Li}_6\text{MnO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 89 : 11	132.1
比較例 1	Li_6CoO_4 のみ	117.6
比較例 2	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$ = 84.5 : 15.5	2.1
比較例 3	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4 : \text{Li}_2\text{O}$	2.0

[0097] 実施例のリチウムイオン二次電池がいずれも好適に充放電したことを確認した。他方、比較例 2 及び比較例 3 のリチウムイオン二次電池は所望の充放電を行うことができなかった。これらの結果から、 Li_2O は、特定の化合物と併用することで、正極活物質として動作するといえる。また、実施例で示

されたように、 Li_6CoO_4 、 Li_5FeO_4 又は Li_6MnO_4 を用いることで、本発明の正極用材料が正極活物質として所望の動作をしたことから、これらの化合物を包含する $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ （ただし、 $4 < a < 7$ 、 $b + c = 1$ 、 $0.9 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 、 $3 < d < 5$ を満足する。Mは少なくとも1種の遷移金属である。Dはドーパ元素である。）で示される化合物を用いた場合においても、同様の効果が奏されると推定される。

[0098] 実施例1-1～実施例5-2、比較例1のリチウムイオン二次電池の充放電容量の結果を図5及び図6に示す。図5及び図6において、「Dchg Cap.」は放電容量を意味し、「Chg Cap.」は充電容量を意味する。なお、初回充電時に観測される容量は、本来所望する Li イオンの移動に伴う容量だけではなく、酸素が活性化される過程で発生する電気化学的な容量を多く含んでいる。そこで、初回充電時に観測される容量は本発明で実現される電池の容量とは異なるものとして扱うべきと判断し、初回放電以降の容量を本発明品における電池の容量とした。図5及び図6では、この初回充電容量の結果は割愛する。

[0099] 特許文献4に記載されているとおり、 Li_2O 単独では充放電が起こらない。そして、図5及び図6の結果から、本発明の正極用材料が Li_6CoO_4 単独で生じ得る以上の充放電容量を示したことがわかる。すなわち、 Li_6CoO_4 及び Li_2O の混合物からなる正極用材料においては、 Li_2O のリチウムも充放電に寄与したことがわかる。

[0100] 実施例の充放電曲線を観察したところ、それぞれの曲線に、平坦状態が2段階で存在した。充放電曲線のそれぞれで2段階の平坦状態が観察されたことは、充放電それぞれの進行に従い、リチウムイオンが Li_6CoO_4 及び Li_2O から別個のタイミングで離脱したこと、並びに、リチウムイオンが別個のタイミングで吸蔵されて Li_6CoO_4 及び Li_2O が別個のタイミングで形成されたことを示唆している。

[0101] 図5及び図6の結果から、実施例2-1～実施例5-1、実施例1-2～実施例5-2が、 200mAh/g 以上の初回放電容量を示したことがわか

る。特に、実施例 2-1、実施例 4-1、実施例 1-2、実施例 2-2、実施例 4-2、実施例 5-2 が 300 mAh/g 以上の初回放電容量を示したことは特筆に値する。さらに、実施例 4-2 及び実施例 5-2 の初回放電容量が 400 mAh/g 程度又はそれ以上の容量を示したこと、並びに、実施例 1-2 の初回放電容量が 600 mAh/g 以上の容量を示したことは、驚くべきことである。

[0102] なお、 Li_6CoO_4 の質量混合比が 64.7% である実施例 1-1 は容量が 110 mAh/g 程度であり、 Li_6CoO_4 の混合比が 100% である比較例 1 の容量が 118 mAh/g 程度であるが、その放電曲線を比較すると違いが顕著に見られた。図 7 に比較例 1 及び実施例 1-1 の初回放電曲線を示す。特に 2.6 V から 3.0 V の間の反応において、実施例 1-1 では Li_2O の O 電子を活用して発現する容量が加わっていると理解できる。つまり、実施例 1-1 には比較例 1 には無い、全く別の充放電メカニズムを有すと言え、前述のリチウムイオンが別個のタイミングで吸蔵されて Li_6CoO_4 及び Li_2O が別個のタイミングで形成していることを示しており、実施例 1-1 の奏する効果は顕著であるといえる。なお、実施例 1-1 ~ 実施例 5-2、実施例 6、7 全てにおいて前述の放電曲線の特徴が確認され、 Li_2O が活性化されたことによる容量が発現していると考えられる。

[0103] また、実施例 2-1 ~ 実施例 5-1、実施例 1-2 ~ 実施例 5-2 は、充放電を繰り返しても、 200 mAh/g 程度又はそれ以上の充放電容量を示すことがわかる。特に、実施例 3-1 ~ 実施例 5-1、実施例 2-2 ~ 実施例 5-2 は、2 回目以降の充放電容量と、初回の放電容量の差が小さい点で、有利であるといえる。これは、図 1、図 2 の粉末 X 線回折結果から示唆された、 Li_2O とトリガー物質の混合比及びボールミリングの条件に差異によって、製造される物質の状態、特に結晶構造に差異が認められたことと関係があると予測されるが、詳細はまだ分かっていない。

[0104] (実施例 4-3)

5 質量部の実施例 4-2 の正極用材料、及び、4 質量部の導電助剤として

のアセチレンブラックを、ボールミルを用いて、300rpmで0.5時間混合し、実施例4-3の正極用材料含有混合物を製造した。実施例4-3の正極用材料含有混合物に、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン1質量部を加えて、メノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合材を得た。集電体としてメッシュ状のアルミニウムを準備し、これに正極合材を圧着することで実施例4-3の正極を得た。作業は全てアルゴンガス置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス内で行った。

以下、実施例4-1と同様の方法で、実施例4-3のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0105] (評価例3)

実施例4-1、実施例4-2及び実施例4-3のリチウムイオン二次電池につき、13.5mA/gの一定電流下、3.5Vまで充電を行い、1.5Vまで放電を行うとの充放電を行った。評価は25℃に制御された恒温槽内で実施した。

実施例4-1のリチウムイオン二次電池における充放電曲線を図8に示し、実施例4-2のリチウムイオン二次電池における充放電曲線を図9に示し、実施例4-3のリチウムイオン二次電池における充放電曲線を図10に示す。なお、図8、図9及び図10における「1 cycle CHG」とは充電曲線を意味し、「1 cycle DCHG」とは放電曲線を意味する。

[0106] 図8、図9及び図10から、実施例4-3のリチウムイオン二次電池における放電容量は、実施例4-1、実施例4-2における放電容量と比較して、著しく大きいことがわかる。すなわち、実施例4-3の正極は、容量が大きく、エネルギー密度が高いといえる。この結果から、アセチレンブラックなどの炭素系の導電助剤は、 Li_2O_4 を正極活物質として機能させるためのトリガー化合物としての $\text{Li}_2\text{M}_2\text{D}_2\text{O}_4$ の作用を、好適に補助かつ増大する効果を奏することが示唆される。そして、かかる効果は、本発明の正極用材料と導電助剤とを、より強い混合条件下で処理することで、より明確に奏されるといえる。

[0107] (実施例 8-1)

Li_6CoO_4 粉末、 Li_2O 粉末及び Li_2CO_3 粉末を、ボールミルを用いて、500 rpm で 14.5 時間混合し、さらに、600 rpm で 5 時間混合を追加して、実施例 8-1 の正極用材料を製造した。実施例 8-1 の正極用材料における Li_6CoO_4 粉末、 Li_2O 粉末及び Li_2CO_3 粉末のモル比は 66 : 17 : 17 であり、質量比は 86 : 4 : 10 である。

[0108] 5 質量部の実施例 8-1 の正極用材料、及び、4 質量部の導電助剤としてのアセチレンブラックを、ボールミルを用いて、300 rpm で 0.5 時間混合し、実施例 8-1 の正極用材料含有混合物を製造した。実施例 8-1 の正極用材料含有混合物に、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン 1 質量部を加えて、メノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合材を得た。集電体としてメッシュ状のアルミニウムを準備し、これに正極合材を圧着することで実施例 8-1 の正極を得た。作業は全てアルゴンガス置換された水分濃度 1 ppm 以下のグローブボックス内で行った。

以下、実施例 1-1 と同様の方法で、実施例 8-1 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0109] (実施例 8-2)

Li_2CO_3 粉末に替えて、 LiPF_6 粉末を用いた以外は、実施例 8-1 と同様の方法で、実施例 8-2 の正極用材料、正極用材料含有混合物、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。実施例 8-2 の正極用材料における Li_6CoO_4 粉末、 Li_2O 粉末及び LiPF_6 粉末のモル比は 53 : 41 : 6 であり、質量比は 80 : 11 : 9 である。

[0110] (実施例 8-3)

Li_2CO_3 粉末に替えて、 Li_3PO_4 粉末を用いた以外は、実施例 8-1 と同様の方法で、実施例 8-3 の正極用材料、正極用材料含有混合物、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。実施例 8-3 の正極用材料における Li_6CoO_4 粉末、 Li_2O 粉末及び Li_3PO_4 粉末のモル比は 58 : 33 : 9 であり、質量比は 82 : 9 : 9 である。

[0111] (実施例 8-4)

Li_2CO_3 粉末に替えて、 LiBF_4 粉末を用いた以外は、実施例 8-1 と同様の方法で、実施例 8-4 の正極用材料、正極用材料含有混合物、正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。実施例 8-4 の正極用材料における Li_6CoO_4 粉末、 Li_2O 粉末及び LiBF_4 粉末のモル比は 60 : 28 : 11 であり、質量比は 84 : 7 : 9 である。

[0112] (評価例 4)

実施例 8-1 ~ 実施例 8-4 のリチウムイオン二次電池につき、13.5 mA/g の一定電流下、3.5 V まで充電を行い、1.5 V まで放電を行うとの充放電を行った。評価は 25 °C に制御された恒温槽内で実施した。

その結果、実施例 8-1 ~ 実施例 8-4 のリチウムイオン二次電池の全てにおいて、比較例 1 の初回放電容量（表 2 を参照のこと。）よりも、著しく大きな放電容量を示した。

[0113] 実施例 8-1 のリチウムイオン二次電池における充放電曲線を図 11 に示す。なお、図 11 における「1 cyc CHG」とは充電曲線を意味し、「1 cyc DCHG」とは放電曲線を意味する。図 11 から、実施例 8-1 のリチウムイオン二次電池の初回放電容量は 458.3 mAh/g であった。また、実施例 8-2 のリチウムイオン二次電池の初回放電容量は 446.6 mAh/g、実施例 8-3 のリチウムイオン二次電池の初回放電容量は 432.3 mAh/g、実施例 8-4 のリチウムイオン二次電池の初回放電容量は 418.7 mAh/g であった。これらの初回放電容量は、比較例 1 の初回放電容量よりも著しく大きいのはもちろんのこと、実施例 1-1 ~ 実施例 7-2 の初回放電容量と比較した場合でも、比較的大きな容量であるといえる。

[0114] これらの結果から、 Li_2CO_3 、 LiPF_6 、 Li_3PO_4 、 LiBF_4 から選択されるリチウム塩は、 Li_xO_y を正極活物質として機能させるためのトリガー化合物としての $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ の作用を、好適に補助かつ増大する効果を奏することが示唆される。また、図 10 で示される放電容量の値、及び

、放電曲線の形状からみて、上記のリチウム塩それ自身が活物質として作用していることも示唆される。

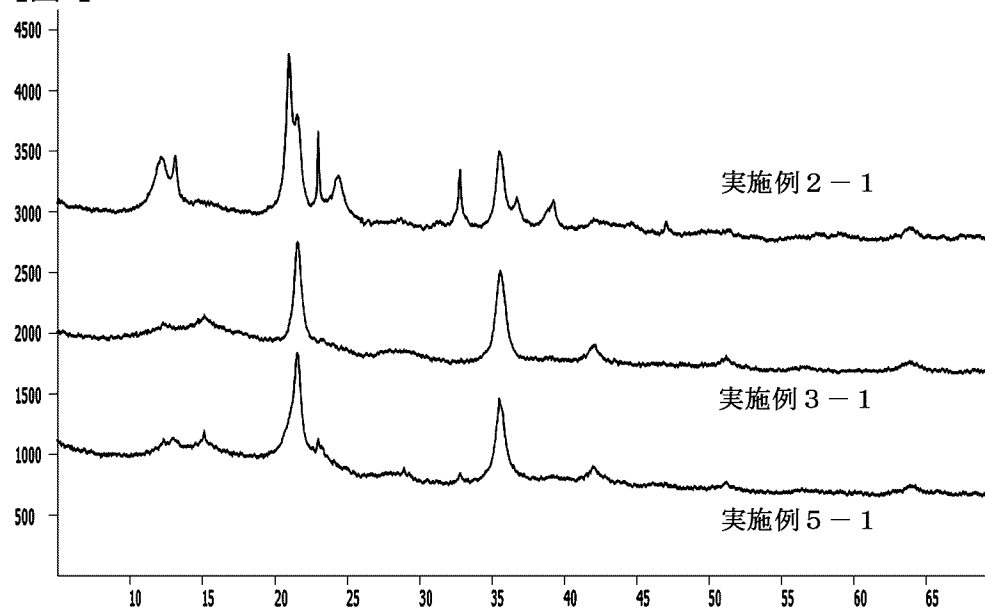
請求の範囲

- [請求項1] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ (ただし、 $4 < a < 7$ 、 $b + c = 1$ 、 $0.9 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 、 $3 < d < 5$ を満足する。Mは少なくとも1種の遷移金属である。Dはドーパ元素である。) と、 Li_eO_f (ただし、 $0 < e$ 、 $0 < f$ を満足する。) とを含有することを特徴とする正極。
- [請求項2] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ 及び Li_eO_f の合計質量に対して、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ を 20～99質量%の範囲内で含有する請求項1に記載の正極。
- [請求項3] 前記 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ が逆ホタル石型の結晶構造を示す請求項1又は2に記載の正極。
- [請求項4] 前記MはCo、Fe及びMnの少なくとも1種である請求項1～3のいずれか1項に記載の正極。
- [請求項5] 前記 Li_eO_f が、 Li_2O 又は Li_2O_2 である請求項1～4のいずれか1項に記載の正極。
- [請求項6] さらに、 Li_2CO_3 、 LiPF_6 、 Li_3PO_4 及び LiBF_4 から選択されるリチウム塩を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の正極。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載された正極を具備するリチウムイオン二次電池。
- [請求項8] 前記 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ と前記 Li_eO_f を混合し混合物とする工程、
前記混合物を正極の集電体に配置する工程、
を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載された正極の製造方法。
- [請求項9] 前記 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ と前記 Li_eO_f を混合し、さらに導電助剤を加えて混合物とする工程、
前記混合物を正極の集電体に配置する工程、
を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載された正極の製造方法。
- [請求項10] 請求項8又は9に記載の製造方法で製造された正極を配置する工程、
を含むリチウムイオン二次電池の製造方法。

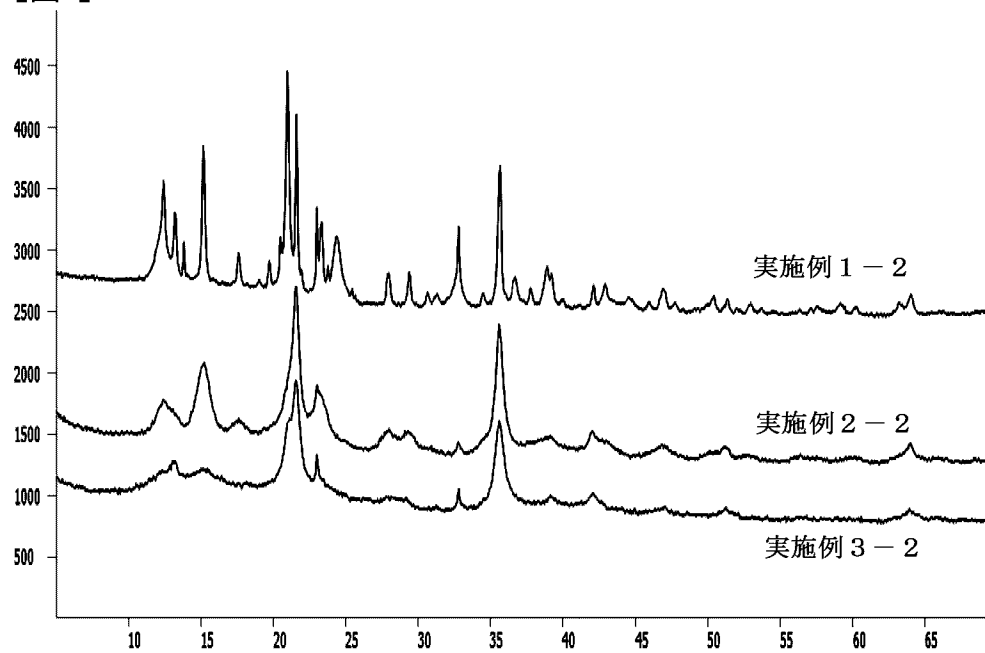
[請求項11] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ (ただし、 $4 < a < 7$ 、 $b + c = 1$ 、 $0.9 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 、 $3 < d < 5$ を満足する。Mは少なくとも1種の遷移金属である。Dはドーピング元素である。) と、 Li_eO_f (ただし、 $0 < e$ 、 $0 < f$ を満足する。) とを含有することを特徴とする正極用材料。

[請求項12] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{D}_c\text{O}_d$ (ただし、 $4 < a < 7$ 、 $b + c = 1$ 、 $0.9 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 、 $3 < d < 5$ を満足する。Mは少なくとも1種の遷移金属である。Dはドーピング元素である。) と、 Li_eO_f (ただし、 $0 < e$ 、 $0 < f$ を満足する。) と、 Li_2CO_3 、 LiPF_6 、 Li_3PO_4 及び LiBF_4 から選択されるリチウム塩とを含有することを特徴とする正極用材料。

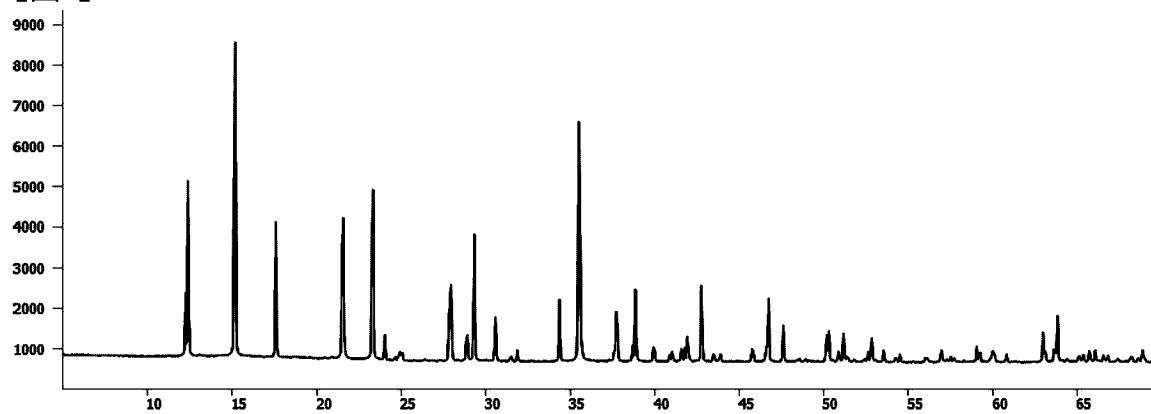
[図1]



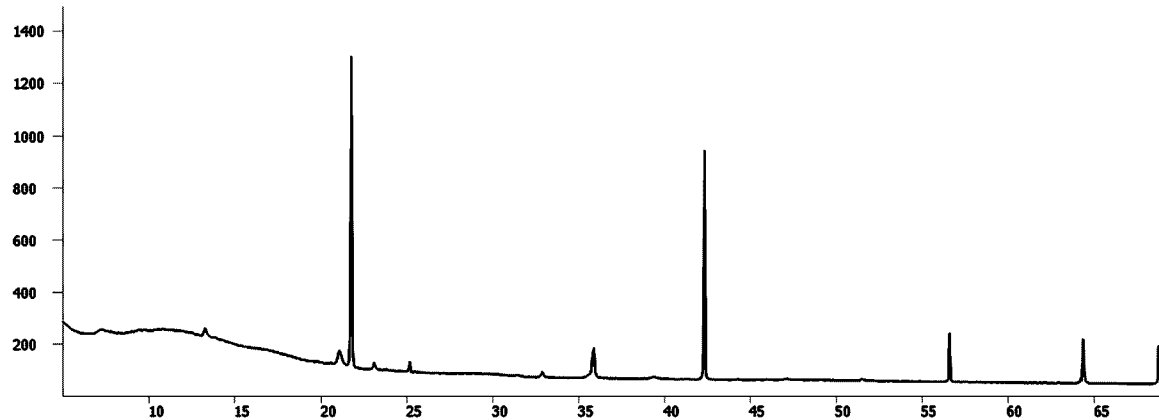
[図2]



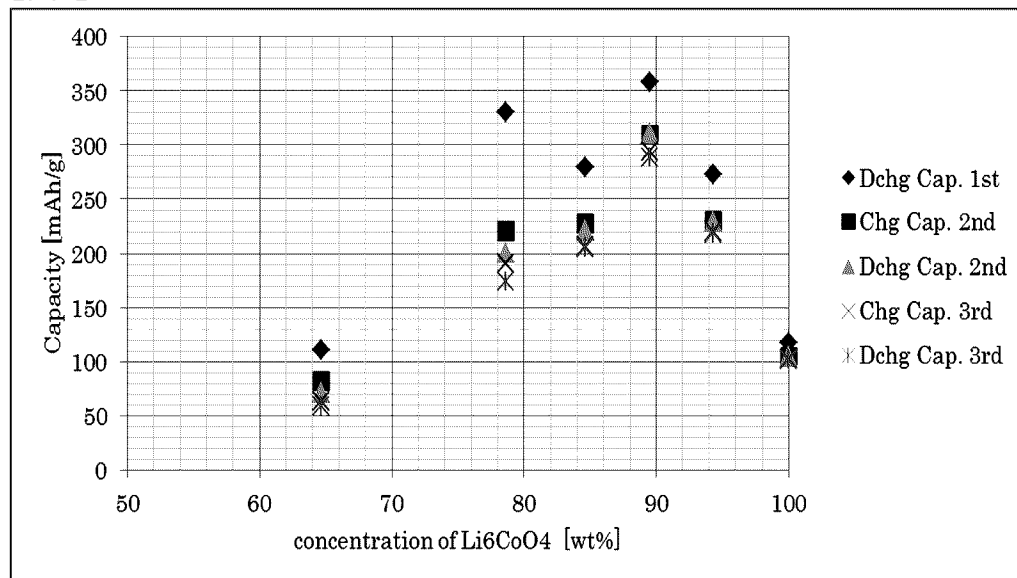
[図3]



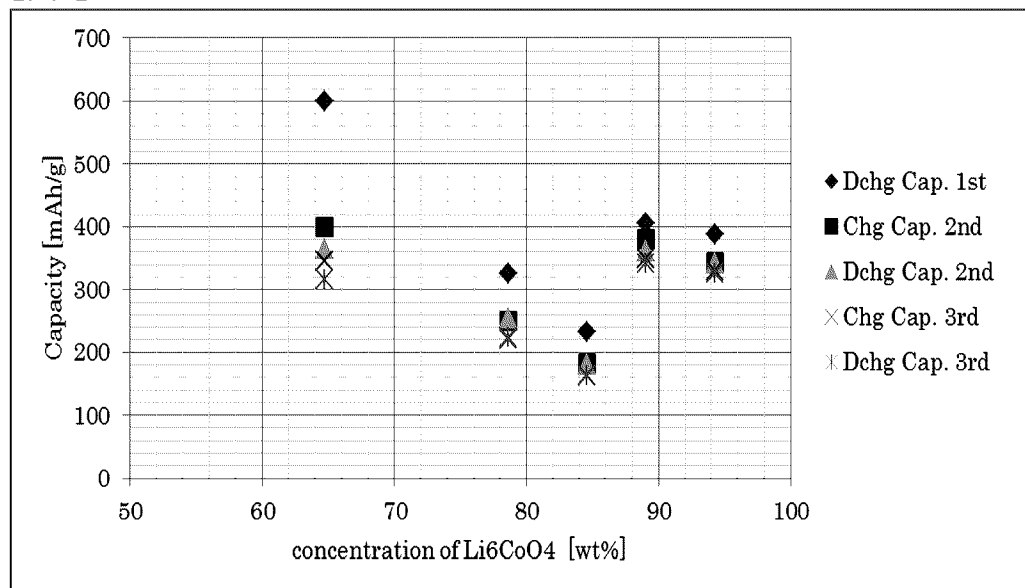
[図4]



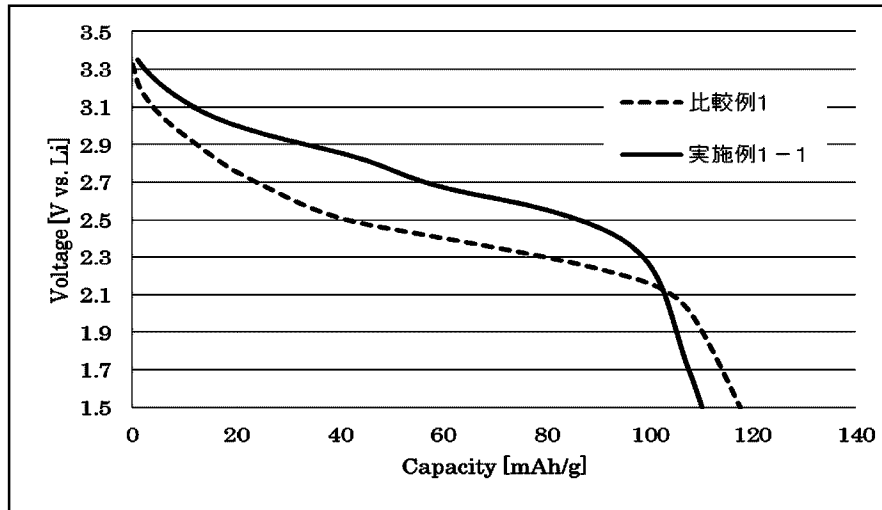
[図5]



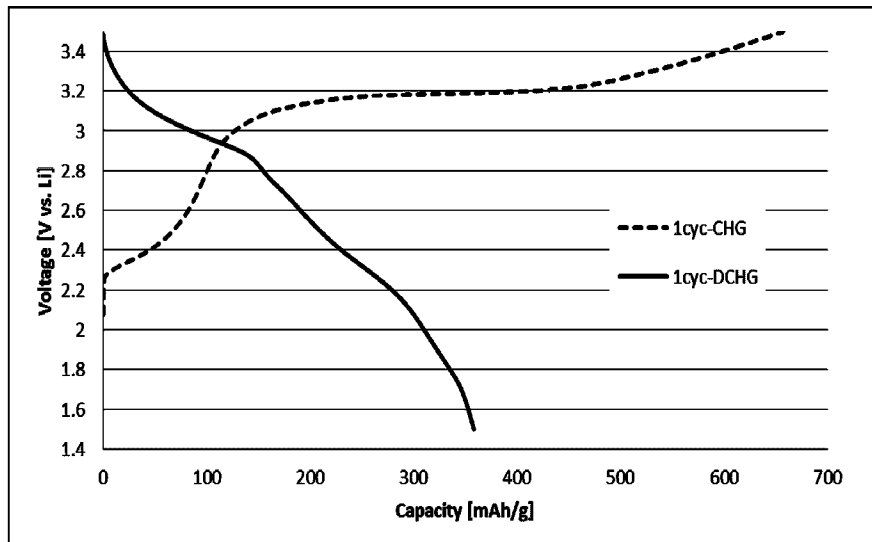
[図6]



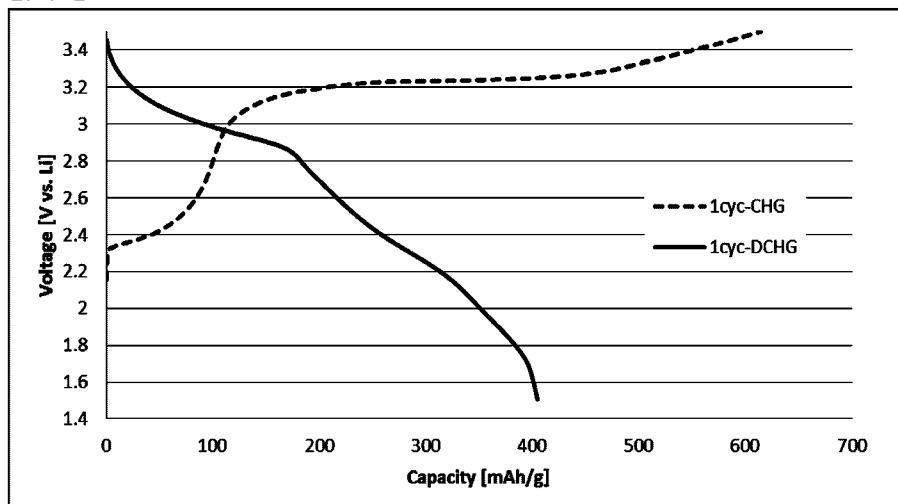
[図7]



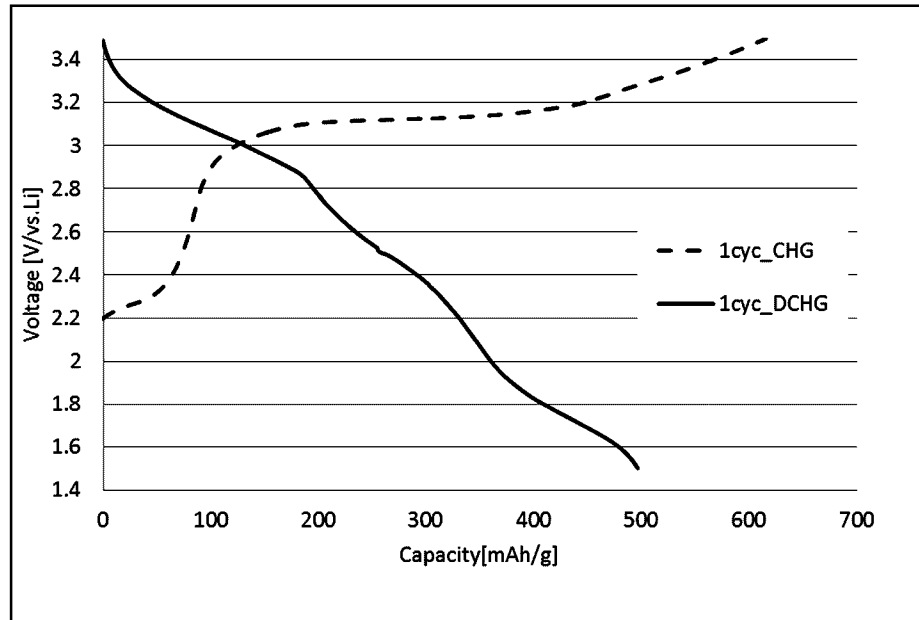
[図8]



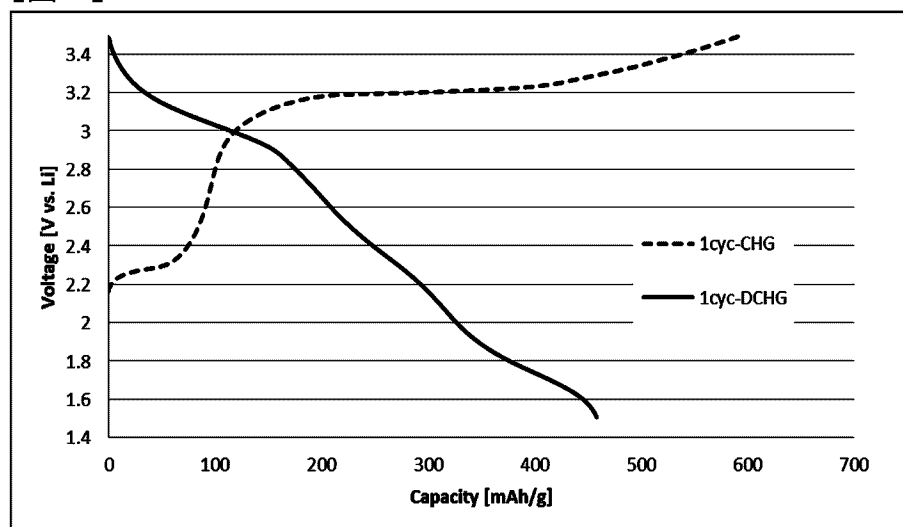
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01)i, C01G45/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, 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)

H01M4/48, C01G45/00, C01G49/00, C01G51/00, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/011883 A1 (Toyota Industries Corp.), 29 January 2015 (29.01.2015), claims; paragraphs [0019] to [0041] (Family: none)	1, 3-5, 7
X	JP 2009-252638 A (Toyota Motor Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims; paragraphs [0003], [0026], [0032] (Family: none)	1, 3-5, 7
A	JP 2004-207055 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 July 2004 (22.07.2004), claims; paragraphs [0009] to [0035] (Family: none)	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
27 June 2017 (27.06.17)

Date of mailing of the international search report
11 July 2017 (11.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015675

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 2010-225291 A (Toyota Motor Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims; paragraphs [0008] to [0020] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, C01G45/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i,
H01M4/139(2010.01)i, 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（I P C））

Int.Cl. H01M4/48, C01G45/00, C01G49/00, C01G51/00, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

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 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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）

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
X	WO 2015/011883 A1（株式会社豊田自動織機）2015.01.29 請求の範囲、段落0019-0041 （ファミリーなし）	1, 3-5, 7
X	JP 2009-252638 A（トヨタ自動車株式会社）2009.10.29 特許請求の範囲、段落0003、0026、0032 （ファミリーなし）	1, 3-5, 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 7 . 0 6 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 7 . 2 0 1 7

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）

青木 千歌子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

7 8 7 8

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 2004-207055 A (三洋電機株式会社) 2004. 07. 22 特許請求の範囲、段落 0 0 0 9 - 0 0 3 5 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-225291 A (トヨタ自動車株式会社) 2010. 10. 07 特許請求の範囲、段落 0 0 0 8 - 0 0 2 0 (ファミリーなし)	1-12