

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7122542号
(P7122542)

(45)発行日 令和4年8月22日(2022.8.22)

(24)登録日 令和4年8月12日(2022.8.12)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 4/485(2010.01)	H 0 1 M 4/485
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562
請求項の数 15 (全33頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願2019-544309(P2019-544309)	(73)特許権者 314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(86)(22)出願日 平成30年7月11日(2018.7.11)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2018/026115	
(87)国際公開番号 WO2019/064816	
(87)国際公開日 平成31年4月4日(2019.4.4)	(74)代理人 100107641 弁理士 鎌田 耕一
審査請求日 令和3年6月4日(2021.6.4)	(74)代理人 100143236 弁理士 間中 恵子
(31)優先権主張番号 特願2017-186101(P2017-186101)	(72)発明者 大前 孝紀 大阪府門真市大字門真10006番地 パナソニック株式会社内
(32)優先日 平成29年9月27日(2017.9.27)	(72)発明者 夏井 竜一 大阪府門真市大字門真10006番地 パナソニック株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 石川 貴之 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質、および、電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素及び酸素を含有するリチウム複合酸化物を含み、

前記リチウム複合酸化物をX線光電子分光で測定して得られる、前記フッ素のモル量と前記酸素のモル量との和に対する前記フッ素のモル量の割合 Z_s が、前記リチウム複合酸化物の平均組成における、前記フッ素のモル量と前記酸素モル量との和に対する前記フッ素のモル量の割合 Z_a よりも大きく、
 $Z_s / Z_a < 8$ 、が満たされ、

前記リチウム複合酸化物のX線回折パターンが、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲内に第1の最大ピークを示し、かつ、回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲内に第2の最大ピークを示し、

前記第2の最大ピークの積分強度 $I(43^\circ - 46^\circ)$ に対する前記第1の最大ピークの積分強度 $I(18^\circ - 20^\circ)$ の比 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ 、を満たす、

正極活物質。

【請求項2】

$1.4 \leq Z_s / Z_a \leq 7.8$ 、を満たす、

請求項1に記載の正極活物質。

【請求項3】

前記リチウム複合酸化物は、空間群 $C2/m$ 、 $R-3m$ 、または $Fd-3m$ に属する結

晶構造を有する相を含む、

請求項 1 または 2 に記載の正極活物質。

【請求項 4】

前記相の前記結晶構造は、空間群 $C 2 / m$ に属する、

請求項 3 に記載の正極活物質。

【請求項 5】

前記リチウム複合酸化物は、空間群 $F m - 3 m$ に属する結晶構造を有する別の相をさらに含む、

請求項 3 または 4 に記載の正極活物質。

【請求項 6】

前記リチウム複合酸化物は、マンガン、コバルト、ニッケル、およびアルミニウムより選択される少なくとも 1 種を含有する、

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の正極活物質。

【請求項 7】

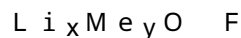
前記リチウム複合酸化物は、マンガンを含有する、

請求項 6 に記載の正極活物質。

【請求項 8】

前記リチウム複合酸化物の前記平均組成は、下記の式で表される、

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の正極活物質。



ここで、前記 Me は、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、P、および Al からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、かつ、

$$1.05 \leq x \leq 1.4、$$

$$0.6 \leq y \leq 0.95、$$

$$1.2 < x < 2、および$$

$$0 < x < 0.8、$$

を満たす。

【請求項 9】

前記 Me は、Mn を、前記 Me に対して 50 モル% 以上含む、

請求項 8 に記載の正極活物質。

【請求項 10】

$$1.15 \leq x \leq 1.25、および$$

$$0.75 \leq y \leq 0.85、$$

を満たす、

請求項 8 または 9 に記載の正極活物質。

【請求項 11】

$$1.33 \leq x \leq 1.9、および$$

$$0.1 \leq y \leq 0.67、$$

を満たす、

請求項 8 から 10 のいずれか 1 項に記載の正極活物質。

【請求項 12】

前記リチウム複合酸化物を、主成分として含む、

請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載の正極活物質。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を含む正極と、

負極と、

電解質と、を備える、

電池。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記負極は、リチウムイオンを吸蔵および放出しうる負極活物質、または、リチウム金属を負極活物質として溶解および析出させうる材料を含み、

前記電解質は、非水電解液である、

請求項 1 3 に記載の電池。

【請求項 1 5】

前記負極は、リチウムイオンを吸蔵および放出しうる負極活物質、または、リチウム金属を負極活物質として溶解および析出させうる材料を含み、

前記電解質は、固体電解質である、

請求項 1 3 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、電池用の正極活物質、および、電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

特許文献 1 には、リチウムイオン二次電池用の正極活物質であって、リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子中にフッ素を含有するフッ素含有リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子を含み、前記フッ素含有リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子は、粒子中心部と当該粒子中心部よりも表面に近い表層部とでフッ素濃度が異なっており、エネルギー分散型 X 線分光法 (E D X) に基づいて測定される前記粒子中心部のフッ素原子濃度 F_c (a t %) と前記表層部のフッ素原子濃度 F_s (a t %) とが、 $F_c < F_s$ の関係にある、リチウムイオン二次電池用正極活物質が、開示されている。

20

【0 0 0 3】

特許文献 2 には、 L i 元素と、 N i 、 C o 、 および M n からなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含む (ただし、 L i 元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して 1 . 2 倍超である。) リチウム含有複合酸化物とフッ素ガスとを接触させることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法が、開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

30

【文献】特開 2 0 1 6 - 0 2 5 0 1 0 号公報
国際公開第 2 0 1 2 / 1 0 2 3 5 4 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

従来技術においては、サイクル特性の高い電池の実現が望まれる。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

本開示の一様態における正極活物質は、フッ素及び酸素を含有するリチウム複合酸化物を含む。前記リチウム複合酸化物を X 線光電子分光で測定して得られる、前記フッ素のモル量と前記酸素のモル量との和に対する前記フッ素のモル量の割合 Z_s が、前記リチウム複合酸化物の平均組成における、前記フッ素のモル量と前記酸素モル量との和に対する前記フッ素のモル量の割合 Z_a よりも大きい。前記リチウム複合酸化物の X 線回折パターンが、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲内に第 1 の最大ピークを示し、かつ、回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲内に第 2 の最大ピークを示す。前記第 2 の最大ピークの積分強度 $I(43^\circ - 46^\circ)$ に対する前記第 1 の最大ピークの積分強度 $I(18^\circ - 20^\circ)$ の比 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ 、を満たす。

40

【0 0 0 7】

本開示の包括的または具体的な態様は、電池用正極活物質、電池、方法、または、これ

50

らの任意な組み合わせで実現されてもよい。

【発明の効果】

【0008】

本開示によれば、サイクル特性の高い電池を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、実施の形態2における電池の一例である電池10の概略構成を示す断面図である。

【図2】図2は、実施例1の正極活物質のXRDパターンを示す図である。

【図3】図3は、実施例1および比較例1の正極活物質に対するXPS測定の結果を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本開示の実施の形態が、説明される。

【0011】

(実施の形態1)

実施の形態1における正極活物質は、リチウム複合酸化物を含む正極活物質であって、当該リチウム複合酸化物は、Fを含み、当該リチウム複合酸化物の平均組成に基づくFとOの合計モル量に占めるFのモル量の割合をZaとし、当該リチウム複合酸化物のXPS測定に基づくFとOの合計モル量に占めるFのモル量の割合をZsとしたとき、 $1 < Zs / Za$ を満し、XRDパターンにおいて、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲に存在する第1の最大ピークと、回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲に存在する第2の最大ピークとの、積分強度比 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ 、を満す。

20

【0012】

本開示において、リチウム複合酸化物の「平均組成」とは、リチウム複合酸化物に対して各相の組成の違いを考慮せずに元素分析を行なうことによって得られる組成であり、典型的には、リチウム複合酸化物の一次粒子のサイズと同程度、または、それよりも大きな領域を対象として元素分析を行なうことによって得られる組成を意味する。

【0013】

本開示において、「第1の最大ピーク」とは、XRDパターンにおいて回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲内に現れる1以上のピークのうち、ピーク強度が最大である1つを意味する。同様に、「第2の最大ピーク」とは、XRDパターンにおいて回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲内に現れる1以上のピークのうち、ピーク強度が最大である1つを意味する。

30

【0014】

以上の構成によれば、サイクル特性の高い電池を実現できる。

【0015】

ここで、「サイクル特性の高い電池」とは、充放電サイクルを複数回繰り返した後でも、容量維持率が高い電池のことである。言い換えれば、充放電サイクルを複数回繰り返した後でも、容量が大きく低下しない電池のことである。

40

【0016】

実施の形態1における正極活物質を用いて、例えばリチウムイオン電池を構成する場合、当該リチウムイオン電池は、 $3.5V$ 程度の酸化還元電位(Li/Li⁺基準)を有する。また、当該リチウムイオン電池は、概ね、 $250mAh/g$ 以上の容量を有する。また、当該リチウムイオン電池は、概ね、充放電試験を20サイクル行った後の容量維持率が75%以上である。

【0017】

実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、Fを含む。例えば、当該リチウム複合酸化物におけるFの含有モル量は、Oの含有モル量よりも少ない。

50

【 0 0 1 8 】

以上の構成によれば、電気化学的に不活性な F によって酸素の一部を置換することで、結晶構造が安定化すると考えられる。また、電気陰性度が高い F によって酸素の一部を置換することで、カチオン - アニオンの相互作用が増加し、電池の放電容量および / または作動電圧が向上する。また、電気陰性度の高い F を固溶させることで、F を含まない場合と比較して電子が局在化する。このため、充電時における酸素脱離を抑制することができるため、結晶構造が安定化する。このため、より多くの Li を挿入および脱離させることが可能になると考えられる。これらの効果が総合的に作用することで、高電圧に対する耐久性が向上し、高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【 0 0 1 9 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、当該リチウム複合酸化物の平均組成に基づく F と O の合計モル量に占める F のモル量の割合を Z_a とし、当該リチウム複合酸化物の XPS 測定に基づく F と O の合計モル量に占める F のモル量の割合を Z_s としたとき、

$1 < Z_s / Z_a$ を満たす。

【 0 0 2 0 】

以上の構成によれば、当該リチウム複合酸化物の表層部のフッ素含有割合が、中心部のフッ素含有割合と比較して多くなる。すなわち、当該リチウム複合酸化物は、その粒子中において、中心部から表層部にかけて F 濃度の勾配を有する。当該勾配を上述の範囲内に制御することで、表層部の酸素の過剰なレドックス反応を抑制することができる。このため、サイクル特性の高い電池を実現できる。

【 0 0 2 1 】

なお、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、 Z_s / Z_a が 1 以下の場合、表層部の酸素の酸化還元による容量が過剰となり、Li が脱離した際に結晶構造が不安定化すると考えられる。このため、サイクル特性が不十分となる。

【 0 0 2 2 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、さらに $Z_s / Z_a < 8$ を満たしてもよい。

【 0 0 2 3 】

以上の構成によれば、中心部のフッ素含有量が過度に少なくなることが抑止され、結晶構造が安定化すると考えられる。このため、十分なサイクル特性が得られうる。

【 0 0 2 4 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、 $1.4 < Z_s / Z_a < 7.8$ 、を満たしてもよい。

【 0 0 2 5 】

以上の構成によれば、よりサイクル特性の高い電池を実現できる。

【 0 0 2 6 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、 $2.8 < Z_s / Z_a < 7.8$ 、を満たしてもよい。

【 0 0 2 7 】

以上の構成によれば、よりサイクル特性の高い電池を実現できる。

【 0 0 2 8 】

なお、当該リチウム複合酸化物の「平均組成」は、例えば、ICP 発光分光分析法、または不活性ガス溶融 - 赤外線吸収法、またはイオンクロマトグラフィー、またはそれら分析方法の組み合わせにより、決定することができる。

【 0 0 2 9 】

なお、当該リチウム複合酸化物の「XPS 測定」とは、例えば、当該リチウム複合酸化物の少なくとも 1 つの粒子の表層部に対する XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X 線光電子分光) 測定である。すなわち、当該リチウム複合酸化物の「XPS 測定」は、例えば、当該リチウム複合酸化物の少なくとも 1 つ

10

20

30

40

50

の粒子の表面から数 nm の深さの範囲の組成を測定する。

【0030】

ここで、例えば、特許文献2におけるリチウム複合酸化物は、その粒子の中心部にFを含まないため、充放電時における結晶構造の安定性に課題がある。

【0031】

一方で、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、その粒子の中心部から表層部にかけてF濃度の勾配を有するため、中心部のF濃度は表層部のF濃度と比べて低くなる。しかし、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、その粒子の中心部においても、Fを有する。このため、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、サイクル特性の高い電池を実現できる。

10

【0032】

また、例えば、あるF含有リチウム複合酸化物を中心部とし、当該F含有リチウム複合酸化物が有さない他の「遷移金属等のカチオン元素」を有するF含有リチウム複合酸化物、または、金属フッ化物、等を表層部として、正極活物質の粒子を構成した場合、充放電時に中心部と表層部の膨張率が異なることにより、割れ等の問題が生じる可能性がある。

【0033】

一方で、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、その粒子の中心部と表層部において、共通の「遷移金属等のカチオン元素」を含む。このため、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、サイクル特性の高い電池を実現できる。

【0034】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、XRDパターンにおいて、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲に存在する最大ピークと、回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲に存在する最大ピークとの、積分強度比 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ を満たす。

20

【0035】

以上の構成によれば、高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0036】

なお、各回折ピークの積分強度は、例えば、XRD装置に付属のソフトウェア（例えば、株式会社リガク社製、粉末X線回折装置に付属のPDXL）を用いて算出することができる。その場合、各回折ピークの積分強度は、例えば、各回折ピークの頂点の角度に対して $\pm 3^\circ$ の範囲の面積を算出することで得られる。

30

【0037】

ここで、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ は、実施の形態1のリチウム複合酸化物の結晶構造における、リチウムと「遷移金属等のカチオン元素」の配列の規則性の指標となり得るパラメータである。なお、当該規則性が低くなると、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ は小さくなると考えられる。また、当該規則性が高くなると、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ は大きくなると考えられる。

【0038】

なお、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が 0.05 よりも小さい場合、当該規則性が低くなりすぎるため、容量またはサイクル特性が不十分となる。

40

【0039】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が 0.90 よりも大きい場合、当該規則性が高くなりすぎるため、容量またはサイクル特性が不十分となる。

【0040】

このように、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ を満たすことで、リチウムと「遷移金属等のカチオン元素」とが部分的に規則化して配列した結晶構造を有する。これにより、従来の単

50

純な岩塩型構造や層状型構造と比較して、優れた特性を示す。すなわち、Liの拡散性および結晶構造の安定性を高く保ちつつ、多くのLiを挿入および脱離させることが可能である。このため、高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0041】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、 $1 < Zs / Za$ を満たし、かつ、 $0.05 < I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) < 0.90$ を満たす。これにより、結晶構造の安定性を高く保ったまま、表層部の酸素の過剰なレドックス反応を抑制することができる。具体的には、次のようなメカニズムが推定される。

【0042】

リチウム複合酸化物の結晶構造は、 $0.05 < I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) < 0.90$ を満たすことにより、それぞれが遷移金属-アニオン八面体形からなる複数のピラーによって支持されている。これにより、電極反応によってリチウムが引き抜かれても、結晶構造が安定的に維持されうる。これらのピラーは三次元的なネットワーク状に形成されるため、それらの一部がリチウム複合酸化物の表層部において露出する。リチウム複合酸化物の表層部は、電解液と直接接触しているため、レドックス反応によってその構造が劣化しやすい。そして、この劣化を起点としてリチウム複合酸化物の内部に劣化が拡大するリスクがある。これに対して、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、さらに、 $1 < Zs / Za$ を満たすことにより、フッ素が表層部に高濃度に存在するように設計されている。このフッ素は、特に、表層部に露出しているピラー中に多く存在すると考えられ、劣化の起点となるレドックス反応を抑制する役割を果たす。これにより、表層部の構造安定性が高まり、その結果、リチウム複合酸化物全体の構造安定性が高まりうる。

【0043】

このため、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、サイクル特性の高い電池を実現可能である。

【0044】

次に、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物が有し得る結晶構造の空間群について、例を挙げて説明する。

【0045】

実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、空間群C2/mまたはR-3mまたはFd-3mに属する結晶構造を有する相を含んでもよい。

【0046】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0047】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、空間群C2/mに属する結晶構造を有する相を含んでもよい。

【0048】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0049】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、空間群C2/mまたはR-3mまたはFd-3mに属する結晶構造を有する相を含み、かつ、空間群Fm-3mに属する結晶構造を有する相をさらに含んでもよい。

【0050】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0051】

なお、一般的に、空間群C2/mに属する結晶構造の場合、CuK α 線を使用したXRDパターンにおいて、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲に存在する最大ピークは(001)面を、回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲に存在する最大ピークは(114)面を、それぞれ反映している。

【0052】

10

20

30

40

50

また、一般的に、空間群 $R-3m$ に属する結晶構造の場合、 CuK 線を使用した XRD パターンにおいて、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲に存在する最大ピークは (003) 面を、回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲に存在する最大ピークは (104) 面を、それぞれ反映している。

【0053】

また、一般的に、空間群 $Fd-3m$ に属する結晶構造の場合、 CuK 線を使用した XRD パターンにおいて、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲に存在する最大ピークは (111) 面を、回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲に存在する最大ピークは (400) 面を、それぞれ反映している。

【0054】

また、一般的に、空間群 $Fm-3m$ に属する結晶構造の場合、 CuK 線を使用した XRD パターンにおいて、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲にはピークは存在せず、回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲に存在する最大ピークは (200) 面を、反映している。

【0055】

次に、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物が有し得る結晶構造の空間群について、上述した例をケース 1 ~ 4 に分類し、それぞれのケースについて詳細に説明する。

【0056】

[ケース 1 : 空間群 $C2/m$ に属する結晶構造を有する場合]

実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、空間群 $C2/m$ に属する結晶構造を有し、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ 、を満たす相を含んでもよい。

【0057】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0058】

ここで、ケース 1 の場合、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ は、空間群 $C2/m$ に属する結晶構造を有するリチウム複合酸化物における「カチオンミキシング」の指標となり得るパラメータである。本開示における「カチオンミキシング」とは、リチウム複合酸化物の結晶構造において、リチウム原子と「遷移金属等のカチオン原子」とが互いに置換されている状態を示す。「カチオンミキシング」が少なくなると、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が大きくなる。また、「カチオンミキシング」が多くなると、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が小さくなる。

【0059】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物では、ケース 1 の場合、所謂「遷移金属層」に相当する「 $2b$ サイトおよび $4g$ サイトの合計」における Li の占有率が、例えば、 25 モル%以上 50 モル%未満、となると考えられる。すなわち、リチウム原子と「遷移金属等のカチオン原子」とが、十分に「カチオンミキシング」していると考えられる。これにより、「 Li 層」内における Li の高い拡散性に加え、「遷移金属層」内においても Li の拡散性が向上する。さらに、「 Li 層」と「遷移金属層」との間における Li の拡散性も向上する。このため、ケース 1 の場合、従来の規則配列型の（すなわち、「カチオンミキシング」が少ない）リチウム複合酸化物と比較して、より高容量の電池を実現できる。

【0060】

なお、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、ケース 1 の場合、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が 0.05 よりも小さい場合、「遷移金属層」における Li の占有率が過剰に高くなり、熱力学的に結晶構造が不安定となる。このため、充電時の Li 脱離に伴い、結晶構造が崩壊し、容量が不十分となる。

【0061】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、ケース 1 の場合、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が 0.90 よりも大きい場合、「カチオンミキシング」が

10

20

30

40

50

抑制されることにより、「遷移金属層」におけるLiの占有率が低くなり、Liの三次元的な拡散経路が減少する。このため、Liの拡散性が低下し、容量が不十分となる。

【0062】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース1の場合、Liを多く引き抜いた際にも、ピラーとなる遷移金属-アニオン八面体が三次元的にネットワークを形成するため、結晶構造を安定に維持できる。このため、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0063】

なお、空間群C2/mに属する結晶構造は、例えば、空間群R-3mに属する結晶構造と比べ、Liを多く引き抜いた際に、層状構造を維持しやすく、結晶構造が崩壊しにくいと考えられる。

10

【0064】

ここで、従来例として、例えば特開2016-26981号公報が挙げられる。特開2016-26981号公報は、空間群R-3mに属する結晶構造を有し、リチウム原子と「遷移金属等のカチオン原子」とが十分に「カチオンミキシング」していないリチウム複合酸化物を含む正極活物質を、開示している。従来は、特開2016-26981号公報のように、リチウム複合酸化物において「カチオンミキシング」は抑制するべきであると考えられていた。

【0065】

一方で、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース1の場合、従来の予想を超えた高容量の電池を実現できる。

20

【0066】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース1の場合、 $0.11 \text{ I}(18^\circ - 20^\circ) / \text{I}(43^\circ - 46^\circ) \geq 0.85$ 、を満たしてもよい。

【0067】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0068】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース1の場合、 $0.44 \text{ I}(18^\circ - 20^\circ) / \text{I}(43^\circ - 46^\circ) \geq 0.85$ 、を満たしてもよい。

【0069】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

30

【0070】

[ケース2：空間群R-3mに属する結晶構造を有する場合]

実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、空間群R-3mに属する結晶構造を有し、 $0.05 \text{ I}(18^\circ - 20^\circ) / \text{I}(43^\circ - 46^\circ) \geq 0.90$ 、を満たす相を含んでもよい。

【0071】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0072】

ここで、ケース2の場合、 $\text{I}(18^\circ - 20^\circ) / \text{I}(43^\circ - 46^\circ)$ は、空間群R-3mに属する結晶構造を有するリチウム複合酸化物における「カチオンミキシング」の指標となり得るパラメータである。

40

【0073】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物では、ケース2の場合、リチウム原子と「遷移金属等のカチオン原子」とが、十分に「カチオンミキシング」していると考えられる。これにより、「Li層」内におけるLiの高い拡散性に加え、「遷移金属層」内においてもLiの拡散性が向上する。さらに、「Li層」と「遷移金属層」との間におけるLiの拡散性も向上する。このため、ケース2の場合、従来規則配列型の(すなわち、「カチオンミキシング」が少ない)リチウム複合酸化物と比較して、より高容量の電池を実現できる。

50

【 0 0 7 4 】

なお、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、ケース 2 の場合、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が 0.05 よりも小さい場合、「遷移金属層」における Li の占有率が過剰に高くなり、熱力学的に結晶構造が不安定となる。このため、充電時の Li 脱離に伴い、結晶構造が崩壊し、容量が不十分となる。

【 0 0 7 5 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、ケース 2 の場合、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が 0.90 よりも大きい場合、「カチオンミキシング」が抑制されることにより、「遷移金属層」における Li の占有率が低くなり、Li の三次元的な拡散経路が減少する。このため、Li の拡散性が低下し、容量が不十分となる。

10

【 0 0 7 6 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、ケース 2 の場合、Li を多く引き抜いた際にも、ピラーとなる遷移金属 - アニオン八面体が三次元的にネットワークを形成するため、結晶構造を安定に維持できる。このため、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【 0 0 7 7 】

ここで、従来例として、例えば特開 2016 - 26981 号公報が挙げられる。特開 2016 - 26981 号公報は、空間群 R - 3m に属する結晶構造を有し、リチウム原子と「遷移金属等のカチオン原子」とが十分に「カチオンミキシング」していないリチウム複合酸化物を含む正極活物質を、開示している。従来は、特開 2016 - 26981 号公報のように、リチウム複合酸化物において「カチオンミキシング」は抑制するべきであると

20

【 0 0 7 8 】

一方で、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、ケース 2 の場合、従来の予想を超えた高容量の電池を実現できる。

【 0 0 7 9 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、ケース 2 の場合、 $0.62 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ 、を満たしてもよい。

【 0 0 8 0 】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

30

【 0 0 8 1 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、ケース 2 の場合、 $0.67 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.85$ 、を満たしてもよい。

【 0 0 8 2 】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【 0 0 8 3 】

[ケース 3 : 空間群 Fd - 3m に属する結晶構造を有する場合]

実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、空間群 Fd - 3m に属する結晶構造を有し、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ 、を満たす相を含んでもよい。

40

【 0 0 8 4 】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【 0 0 8 5 】

ここで、ケース 3 の場合、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ は、空間群 Fd - 3m に属する結晶構造を有するリチウム複合酸化物における「カチオンミキシング」の指標となり得るパラメータである。

【 0 0 8 6 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物では、ケース 3 の場合、「カチオンサイト」(すなわち、「Li 層」および「遷移金属層」) に相当する「8a サイトおよび 16d サイトおよび 16c サイト」において、リチウム原子と「遷移金属等のカチオン原子

50

」とが十分に「カチオンミキシング」していると考えられる。なお、 $0.05 \frac{I(18^\circ - 20^\circ)}{I(43^\circ - 46^\circ)} \geq 0.90$ を満たす範囲内であれば、上述のそれぞれのサイトにおけるLiの占有率は、任意であってよい。これにより、「Li層」内におけるLiの高い拡散性に加え、「遷移金属層」内においてもLiの拡散性が向上する。さらに、「Li層」と「遷移金属層」との間におけるLiの拡散性も向上する。このため、ケース3の場合、従来の規則配列型の（すなわち、「カチオンミキシング」が少ない）リチウム複合酸化物と比較して、より高容量の電池を実現できる。

【0087】

なお、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース3の場合、 $0.05 \frac{I(18^\circ - 20^\circ)}{I(43^\circ - 46^\circ)} < 0.90$ が0.05よりも小さい場合、「遷移金属層」におけるLiの占有率が過剰に高くなり、熱力学的に結晶構造が不安定となる。このため、充電時のLi脱離に伴い、結晶構造が崩壊し、容量が不十分となる。

10

【0088】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース3の場合、 $0.90 < \frac{I(18^\circ - 20^\circ)}{I(43^\circ - 46^\circ)} < 0.95$ が0.90よりも大きい場合、「カチオンミキシング」が抑制されることにより、「遷移金属層」におけるLiの占有率が低くなり、Liの三次元的な拡散経路が減少する。このため、Liの拡散性が低下し、容量が不十分となる。

【0089】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース3の場合、Liを多く引き抜いた際にも、ピラーとなる遷移金属-アニオン八面体が三次元的にネットワークを形成するため、結晶構造を安定に維持できる。このため、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

20

【0090】

なお、空間群Fd-3mに属する結晶構造は、例えば、空間群R-3mに属する結晶構造と比べ、Liを多く引き抜いた際に、結晶構造を維持しやすく、結晶構造が崩壊しにくいと考えられる。

【0091】

ここで、従来例として、例えば特開2008-156163号公報が挙げられる。特開2008-156163号公報は、空間群Fd-3mに属する結晶構造を有し、リチウム原子と「遷移金属等のカチオン原子」とが十分にカチオンミキシングしていないリチウム複合酸化物を含む正極活物質を、開示している。特開2008-156163号公報において開示されているリチウム複合酸化物は、おおよそ、 $2 \frac{I(18^\circ - 20^\circ)}{I(43^\circ - 46^\circ)} \geq 3$ を満たしている。これにより、結晶構造の乱れが極めて小さくなるため、電池特性に優れると言及されている。従来は、特開2008-156163号公報のように、リチウム複合酸化物においてカチオンミキシングは抑制するべきであると考えられていた。

30

【0092】

一方で、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース3の場合、従来の予想を超えた高容量の電池を実現できる。

【0093】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース3の場合、 $0.05 \frac{I(18^\circ - 20^\circ)}{I(43^\circ - 46^\circ)} \geq 0.70$ を満たしてもよい。

40

【0094】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0095】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース3の場合、 $0.05 \frac{I(18^\circ - 20^\circ)}{I(43^\circ - 46^\circ)} \geq 0.30$ を満たしてもよい。

【0096】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0097】

50

[ケース 4 : 空間群 $Fm - 3m$ に属する結晶構造を有する相をさらに含む場合]

実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、空間群 $C2/m$ または $R - 3m$ または $Fd - 3m$ に属する結晶構造を有する相を含み、かつ、空間群 $Fm - 3m$ に属する結晶構造を有する相をさらに含む、かつ、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ 、を満たしてもよい。

【 0 0 9 8 】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【 0 0 9 9 】

言い換えれば、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、空間群 $Fm - 3m$ に属する結晶構造を有する第一の相と、空間群 $C2/m$ または $R - 3m$ または $Fd - 3m$ に属する結晶構造を有する第二の相と、を含み、かつ、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ 、を満たしてもよい。

【 0 1 0 0 】

なお、空間群 $Fm - 3m$ に属する結晶構造は、リチウム原子と「遷移金属等のカチオン原子」とが、ランダムに配列された不規則型岩塩構造である。このため、空間群 $Fm - 3m$ に属する結晶構造は、一般的な従来材料である $LiCoO_2$ よりも、より多くの Li を結晶構造内に吸蔵することができる。一方で、空間群 $Fm - 3m$ に属する結晶構造は、 Li が、隣接する Li または空孔を介してのみしか拡散できないため、 Li の拡散性は高くない。

【 0 1 0 1 】

一方で、空間群 $C2/m$ または $R - 3m$ または $Fd - 3m$ に属する結晶構造は、二次元的に Li 拡散パスが存在するため、 Li の拡散性が高い。また、空間群 $C2/m$ または $R - 3m$ または $Fd - 3m$ に属する結晶構造は、遷移金属 - アニオン八面体のネットワークが強固であるために、安定な結晶構造である。

【 0 1 0 2 】

ここで、ケース 4 の場合、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ は、第二の相における「カチオンミキシング」の指標となり得るパラメータであり、かつ、第一の相と第二の相との存在割合の指標となり得るパラメータである。なお、第一の相の存在割合が大きくなると、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ は小さくなると考えられる。また、第二の相の存在割合が大きくなると、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ は大きくなると考えられる。

【 0 1 0 3 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物では、ケース 4 の場合、第一の相と第二の相とがバランスよく混ざり合っていると考えられる。このため、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物では、ケース 4 の場合、多くの Li を挿入および脱離させることが可能で、かつ、 Li の拡散性および結晶構造の安定性が高いと考えられる。このため、ケース 4 の場合、従来のリチウム複合酸化物と比較して、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【 0 1 0 4 】

なお、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、ケース 4 の場合、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が 0.05 よりも小さい場合、第二の相の存在割合が小さくなるため、 Li の拡散性および結晶構造の安定性が低下すると考えられる。このため、容量またはサイクル特性が不十分となる。

【 0 1 0 5 】

また、実施の形態 1 におけるリチウム複合酸化物は、ケース 4 の場合、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ が 0.90 よりも大きい場合、第一の相の存在割合が小さくなるため、充放電時の Li の挿入量および脱離量が低下すると考えられる。このため、容量またはサイクル特性が不十分となる。

【 0 1 0 6 】

ここで、従来例として、例えば特開 2008 - 156163 号公報が挙げられる。特開

10

20

30

40

50

2008-156163号公報は、空間群Fd-3mに属する結晶構造を有し、およそ、 $2 I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ 3を満たすリチウム複合酸化物を含む正極活物質を、開示している。これにより、結晶構造の乱れが極めて小さくなるため、電池特性に優れると言及されている。

【0107】

一方で、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース4の場合、従来の予想を超えた高容量の電池を実現できる。

【0108】

また、ケース4の場合、第二の相は空間群Fd-3mに属する結晶構造を有してもよい。

【0109】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。空間群Fd-3mに属する結晶構造(すなわち、スピネル構造)は、ピラーとなる遷移金属-アニオン八面体が3次的にネットワークを形成する。一方で、空間群R-3mまたはC2/mに属する結晶構造(層状構造)は、通常、ピラーとなる遷移金属-アニオン八面体が2次的にネットワークを形成する。このため、第二の相が空間群Fd-3mに属する結晶構造を有する場合、充放電時において構造が不安定化しにくく、さらに放電容量が大きくなると考えられる。

【0110】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、ケース4の場合、 $0.10 I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ 0.70、を満たしてもよい。

【0111】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0112】

なお、ケース4の場合、典型的には、第一の相からなる複数の領域と、第二の相からなる複数の領域とが、3次的にランダムに配列している。

【0113】

この場合、リチウム複合酸化物は多相混合物である。例えば、バルク層と、それを被覆するコート層とからなる層構造は、本開示における多相混合物に該当しない。また、多相混合物は、複数の相を含んだ物質であることを意味し、製造時にそれらの相に対応する複数の材料が混合されることを限定するものではない。

【0114】

リチウム複合酸化物が多相混合物であることは、後述するように、X線回折測定および電子線回折測定によって特定されうる。具体的には、あるリチウム複合酸化物に対して取得されたスペクトルにおいて、複数の相の特徴を示すピークが含まれるとき、そのリチウム複合酸化物が、多相混合物であると判断される。

【0115】

以上の構成によれば、Liの三次元的な拡散経路が増大するため、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能となり、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0116】

また、ケース4の場合、第一の相および第二の相は、同一の粒子内において任意の原子を共有化したドメイン構造を有してもよい。

【0117】

以上の構成によれば、Liの三次元的な拡散経路が増大するため、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能となり、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0118】

なお、ケース4の場合、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物の「平均組成」は、第一の相および第二の相が混ざり合う状態を平均した化学組成を示す。また、第一の相および第二の相のそれぞれは、同一の化学組成を有してもよいが、必ずしも完全に同一の化

10

20

30

40

50

学組成を有する必要はない。

【0119】

なお、例えばケース4の場合、実施の形態1のリチウム複合酸化物において、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲に存在する最大ピークと、回折角 2θ が 43° 以上 46° 以下の範囲に存在する最大ピークとが、それぞれ反映している空間群および面指数を完全に特定することは、必ずしも容易ではない。

【0120】

この場合、上述のX線回折測定に加えて、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた電子線回折測定を行えばよい。公知の手法により電子線回折パターンを観察することで、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物が有する結晶構造が属する空間群を特定することが可能である。これにより、例えばケース4の場合、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物が、空間群Fm-3mに属する結晶構造を有する第一の相と、空間群C2/mまたはR-3mまたはFd-3mに属する結晶構造を有する第二の相と、を含むことを確認できる。

10

【0121】

以上、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物が有し得る結晶構造の空間群について、例として、ケース1~4について、それぞれ説明した。

【0122】

次に、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物に含まれ得る元素について、具体的に例を挙げて説明する。

【0123】

実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、リチウム以外の「遷移金属等のカチオン元素」として、例えば、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、P、およびAlからなる群より選択される一種または二種以上の元素を含んでもよい。

20

【0124】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0125】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、上述の「遷移金属等のカチオン元素」として、例えば、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Ti、Cr、及びZnからなる群より選択される少なくとも一種、すなわち、少なくとも一種の3d遷移金属元素を含んでもよい。

30

【0126】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0127】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、上述の「遷移金属等のカチオン元素」として、例えば、Mn、Co、Ni、およびAlからなる群より選択される一種または二種以上の元素を含んでもよい。

【0128】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0129】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、Mnを含んでもよい。

40

【0130】

以上の構成によれば、酸素と軌道混成しやすいMnを含むことで、充電時における酸素脱離が抑制され、結晶構造が安定化する。このため、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能になると考えられる。このため、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0131】

次に、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物の化学組成の一例を説明する。

【0132】

実施の形態1におけるリチウム複合酸化物の平均組成は、下記の組成式(1)で表され

50

てもよい。

【0133】

$Li_x Me_y O_z F_w$ ……式(1)

ここで、Meは、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、P、およびAlからなる群より選択される一種または二種以上の元素であってもよい。

【0134】

かつ、組成式(1)において、下記の条件、

$1.05 < x < 1.4$ 、

$0.6 < y < 0.95$ 、

$1.2 < z < 2$ 、および

$0 < w < 0.8$ 、

を満たしてもよい。

【0135】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0136】

なお、この場合、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物の平均組成に基づくFとOの合計モル量に占めるFのモル量の割合「Za」は、「 $w / (z + w)$ 」と表すことができる。

【0137】

なお、実施の形態1においては、Meが二種以上の元素(例えば、Me'、Me'')からなり、かつ、組成比が「 $Me'_y_1 Me''_y_2$ 」である場合には、「 $y = y_1 + y_2$ 」である。例えば、Meが二種の元素(MnおよびCo)からなり、かつ、組成比が「 $Mn_{0.6} Co_{0.2}$ 」である場合には、「 $y = 0.6 + 0.2 = 0.8$ 」である。

【0138】

なお、組成式(1)において、xが1.05以上の場合、利用できるLi量が多くなる。このため、容量が向上する。

【0139】

また、組成式(1)において、xが1.4以下の場合、利用できるMeの酸化還元反応が多くなる。この結果、酸素の酸化還元反応を多く利用する必要がなくなる。これにより、結晶構造が安定化する。このため、容量が向上する。

【0140】

また、組成式(1)において、yが0.6以上の場合、利用できるMeの酸化還元反応が多くなる。この結果、酸素の酸化還元反応を多く利用する必要がなくなる。これにより、結晶構造が安定化する。このため、容量が向上する。

【0141】

また、組成式(1)において、yが0.95以下の場合、利用できるLi量が多くなる。このため、容量が向上する。

【0142】

また、組成式(1)において、zが1.2以上の場合、酸素の酸化還元による電荷補償量が低下することを防ぐことができる。このため、容量が向上する。

【0143】

また、組成式(1)において、zが2よりも小さい場合、酸素の酸化還元による容量が過剰となることを防ぐことができ、Liが脱離した際に構造が安定化する。このため、容量が向上する。

【0144】

また、組成式(1)において、wが0よりも大きい場合、電気化学的に不活性なFの影響により、Liが脱離した際に構造が安定化する。このため、容量が向上する。

【0145】

また、組成式(1)において、wが0.8以下の場合、電気化学的に不活性なFの影響

10

20

30

40

50

が大きくなることを防ぐことができるため、電子伝導性が向上する。このため、容量が向上する。

【0146】

また、組成式(1)において、Meは、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Ti、Cr、及びZnからなる群より選択される少なくとも一種、すなわち、少なくとも一種の3d遷移金属元素を含んでもよい。

【0147】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0148】

また、組成式(1)において、Meは、Mn、Co、Ni、およびAlからなる群より選択される一種または二種以上の元素を含んでもよい。

10

【0149】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0150】

また、組成式(1)において、Meは、Mnを含んでもよい。

【0151】

すなわち、Meは、例えば、Mnであってもよい。

【0152】

もしくは、Meは、例えば、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、P、およびAlからなる群より選択される一種または二種以上の元素と、Mnとを、含んでもよい。

20

【0153】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0154】

また、組成式(1)において、Meは、Mnを、Meに対して50モル%以上含んでもよい。すなわち、Mnを含むMe全体に対する、Mnのmol比(Mn/Me比)が、0.5~1.0の関係を満たしてもよい。

【0155】

以上の構成によれば、酸素と軌道混成しやすいMnを十分に含むことで、充電時における酸素脱離がさらに抑制される。このため、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

30

【0156】

また、組成式(1)において、Meは、B、Si、P、およびAlからなる群より選択される一種または二種以上の元素を、Meに対して20モル%以下含んでもよい。

【0157】

以上の構成によれば、共有結合性が高い元素を含むことによって構造が安定化するため、サイクル特性が向上する。このため、より長寿命の電池を実現できる。

【0158】

また、組成式(1)は、下記の条件、

$1.15 \leq x \leq 1.25$ 、および

$0.75 \leq y \leq 0.85$ 、

を満たしてもよい。

40

【0159】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0160】

また、組成式(1)は、下記の条件、

$1.33 \leq x \leq 1.9$ 、および

$0.1 \leq y \leq 0.67$ 、

を満たしてもよい。

【0161】

50

以上の構成によれば、Fを十分かつ適切な量含むため、より高容量かつサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0162】

組成式(1)において、「Li」と「Me」の比率は、 x/y で示される。

【0163】

組成式(1)は、 $1.3 < x/y < 1.9$ 、を満たしてもよい。

【0164】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0165】

なお、 x/y が1よりも大きい場合、例えば、組成式 $LiMnO_2$ で示される従来の正極活物質よりも、Liが位置するサイトにおけるLi原子数の割合が高い。これにより、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能となる。

10

【0166】

また、 x/y が1.3以上の場合、利用できるLi量が多く、Liの拡散パスが適切に形成される。このため、より高容量の電池を実現できる。

【0167】

また、 x/y が1.9以下の場合、利用できるMeの酸化還元反応が多くなる。この結果、酸素の酸化還元反応を多く利用する必要がなくなる。また、充電時におけるLi脱離時に結晶構造が不安定化し、放電時のLi挿入効率が低下することを防ぐことができる。

20

【0168】

また、組成式(1)は、 $1.38 < x/y < 1.67$ 、を満たしてもよい。

【0169】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0170】

また、組成式(1)は、 $1.38 < x/y < 1.5$ 、を満たしてもよい。

【0171】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0172】

組成式(1)において、「O」と「F」の比率は、 z/w で示される。

30

【0173】

組成式(1)は、 $2 < z/w < 19$ 、を満たしてもよい。

【0174】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0175】

なお、 z/w が2以上の場合、酸素の酸化還元による電荷補償量が低下することを防ぐことができる。また、電気化学的に不活性なFの影響を小さくできるため、電子伝導性が向上する。このため、より高容量の電池を実現できる。

【0176】

また、 z/w が19以下の場合、酸素の酸化還元による容量が過剰となることを防ぐことができ、Liが脱離した際に構造が安定化する。また、電気化学的に不活性なFの影響を受けることにより、Liが脱離した際に構造が安定化する。このため、より高容量の電池を実現できる。

40

【0177】

また、組成式(1)は、 $2 < z/w < 5$ 、を満たしてもよい。

【0178】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0179】

組成式(1)において、「Li+Me」と「O+F」の比率(すなわち、「カチオン」と「アニオン」の比率)は、 $(x+y)/(z+w)$ で示される。

50

【0180】

組成式(1)は、 $0.75 < \frac{x+y}{x+y+z} < 1.2$ 、を満たしてもよい。

【0181】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0182】

なお、 $\frac{x+y}{x+y+z}$ が0.75以上の場合、合成時に分相して不純物が多く生成することを防ぐことができる。このため、より高容量の電池を実現できる。

【0183】

また、 $\frac{x+y}{x+y+z}$ が1.2以下の場合、アニオンの欠損量が少ない構造となり、充電時におけるLi脱離時に結晶構造が安定化する。このため、より高容量の電池を実現できる。

10

【0184】

また、組成式(1)で表される化合物は、 $0.95 < \frac{x+y}{x+y+z} < 1.0$ 、を満たしてもよい。

【0185】

以上の構成によれば、より高容量かつサイクル特性に優れた電池を実現できる。

【0186】

なお、 $\frac{x+y}{x+y+z}$ が1.0以下の場合、カチオンが欠損した構造となり、Li拡散パスがより多く形成される。このため、より高容量の電池を実現できる。また、初期状態においてカチオンの欠損がランダムに配列されるため、Liが脱離した際にも構造が不安定化しない。このため、サイクル特性に優れた、長寿命な電池を実現できる。

20

【0187】

また、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物において、Liの一部は、NaあるいはKなどのアルカリ金属で置換されていてもよい。

【0188】

また、実施の形態1における正極活物質は、上述のリチウム複合酸化物を、主成分として(すなわち、正極活物質の全体に対する質量割合で50%以上(50質量%以上))、含んでもよい。

【0189】

以上の構成によれば、よりサイクル特性の高い電池を実現できる。

30

【0190】

また、実施の形態1における正極活物質は、上述のリチウム複合酸化物を、正極活物質の全体に対する質量割合で70%以上(70質量%以上)、含んでもよい。

【0191】

以上の構成によれば、よりサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0192】

また、実施の形態1における正極活物質は、上述のリチウム複合酸化物を、正極活物質の全体に対する質量割合で90%以上(90質量%以上)、含んでもよい。

【0193】

以上の構成によれば、よりサイクル特性の高い電池を実現できる。

40

【0194】

なお、実施の形態1における正極活物質は、上述のリチウム複合酸化物を含みながら、さらに、不可避免的な不純物を含んでもよい。

【0195】

また、実施の形態1における正極活物質は、上述のリチウム複合酸化物を含みながら、さらに、正極活物質を合成する際に用いられる出発原料および副生成物および分解生成物からなる群より選択される少なくとも一つを含んでもよい。

【0196】

また、実施の形態1における正極活物質は、例えば、混入が不可避免的な不純物を除いて、上述のリチウム複合酸化物のみを、含んでもよい。

50

【0197】

以上の構成によれば、よりサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0198】

<リチウム複合酸化物の作製方法>

以下に、実施の形態1の正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物の製造方法の一例が、説明される。

【0199】

実施の形態1におけるリチウム複合酸化物は、例えば、次の方法により、作製されうる。

【0200】

Liを含む原料、Meを含む原料、および、Fを含む原料を用意する。

10

【0201】

Liを含む原料としては、例えば、 Li_2O 、 Li_2O_2 等の酸化物、 LiF 、 Li_2CO_3 、 $LiOH$ 等の塩類、 $LiMeO_2$ 、 $LiMe_2O_4$ 等のリチウム複合酸化物、などが挙げられる。

【0202】

また、Meを含む原料としては、例えば、 Me_2O_3 等の各種の酸化物、 $MeCO_3$ 、 $MeNO_3$ 等の塩類、 $Me(OH)_2$ 、 $MeOOH$ 等の水酸化物、 $LiMeO_2$ 、 $LiMe_2O_4$ 等のリチウム複合酸化物、などが挙げられる。

【0203】

例えば、MeがMnの場合には、Mnを含む原料としては、例えば、 MnO_2 、 Mn_2O_3 等の各種の酸化マンガン、 $MnCO_3$ 、 $MnNO_3$ 等の塩類、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnOOH$ 等の水酸化物、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等のリチウム複合酸化物、などが挙げられる。

20

【0204】

また、Fを含む原料としては、例えば、 LiF 、遷移金属フッ化物、などが挙げられる。

【0205】

これらの原料を、例えば、上述の組成式(1)に示したモル比となるように、原料を秤量する。

【0206】

これにより、組成式(1)における「x、y、 α 、および β 」を、組成式(1)で示す範囲において、変化させることができる。

30

【0207】

秤量した原料を、例えば、乾式法または湿式法で混合し、10時間以上メカノケミカルに反応させることで、化合物(前駆体)が得られる。例えば、遊星型ボールミルなどの混合装置を使用することができる。

【0208】

その後、得られた化合物を、熱処理する。これにより、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物が得られる。

【0209】

このときの熱処理の条件は、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物が得られるように適宜設定される。熱処理の最適な条件は、他の製造条件および目標とする組成に依存して異なるが、本発明者らは、(A)熱処理の温度が高いほど、また、熱処理に要する時間が長いほど、 Zs/Za が大きくなる傾向と、(B)熱処理の温度が高いほど、また、熱処理に要する時間が長いほど、 $I(18^\circ - 20^\circ)/I(43^\circ - 46^\circ)$ が大きくなる傾向を見出している。そのため、製造者は、この傾向を指針として、熱処理の条件を定めることができる。熱処理の温度は、例えば、 $200 \sim 900$ の範囲から選択されてもよく、熱処理に要する時間は、例えば、1分から20時間の範囲から選択されてもよい。熱処理の雰囲気としては、大気雰囲気、または、酸素雰囲気、または、窒素もしくはアルゴンなどの不活性雰囲気、であってもよい。

40

50

【0210】

以上のように、用いる原料、および、原料混合物の混合条件および熱処理条件を調整することにより、実質的に、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物を得ることができる。

【0211】

なお、上述の熱処理の後、得られたリチウム複合酸化物を室温にて急冷してもよい。

【0212】

なお、上述の熱処理の後、得られたリチウム複合酸化物を水洗処理してもよい。水洗処理により、 Zs/Za を小さくすることができる。

【0213】

なお、得られたリチウム複合酸化物が有する結晶構造が属する空間群の種類は、化合物の化学組成および熱処理条件などによって決定される。また、得られたリチウム複合酸化物が有する結晶構造の空間群は、例えば、X線回折測定または電子線回折測定により、特定することができる。

10

【0214】

なお、得られたリチウム複合酸化物の平均組成は、例えば、ICP発光分光分析法、不活性ガス溶融-赤外線吸収法、イオンクロマトグラフィー、またはそれら分析方法の組み合わせにより、決定することができる。

【0215】

また、例えば、前駆体にリチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、各種元素のミキシングのエネルギーを、より低下させることができる。これにより、より純度の高い、実施の形態1におけるリチウム複合酸化物が、得られる。

20

【0216】

以上のように、実施の形態1の正極活物質の製造方法は、原料を用意する工程(a)と、原料をメカノケミカルに反応させることにより正極活物質の前駆体を得る工程(b)と、前駆体を熱処理することにより正極活物質を得る工程(c)と、を包含する。

【0217】

また、上述の工程(a)は、上述のそれぞれの原料を、Meに対して、Liが1.3以上1.9以下のモル比となる割合で混合し、混合原料を調整する工程を、包含してもよい。

【0218】

このとき、上述の工程(a)は、原料となるリチウム化合物を、公知の方法で作製する工程を、包含してもよい。

30

【0219】

また、上述の工程(a)は、Meに対して、Liが1.38以上1.67以下のモル比となる割合で混合し、混合原料を調整する工程を、包含してもよい。

【0220】

また、上述の工程(b)は、ボールミルを用いてメカノケミカルに原料を反応させる工程を、包含してもよい。

【0221】

(実施の形態2)

以下、実施の形態2が説明される。なお、上述の実施の形態1と重複する説明は、適宜、省略される。

40

【0222】

実施の形態2における電池は、上述の実施の形態1における正極活物質を含む正極と、負極と、電解質と、を備える。

【0223】

以上の構成によれば、サイクル特性の高い電池を実現できる。

【0224】

また、実施の形態2における電池において、正極は、正極活物質層を備えてもよい。このとき、正極活物質層は、上述の実施の形態1における正極活物質を、主成分として(すなわち、正極活物質層の全体に対する質量割合で50%以上(50質量%以上))、含ん

50

でもよい。

【0225】

以上の構成によれば、よりサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0226】

もしくは、実施の形態2における電池において、正極活物質層は、上述の実施の形態1における正極活物質を、正極活物質層の全体に対する質量割合で70%以上(70質量%以上)、含んでもよい。

【0227】

以上の構成によれば、よりサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0228】

もしくは、実施の形態2における電池において、正極活物質層は、上述の実施の形態1における正極活物質を、正極活物質層の全体に対する質量割合で90%以上(90質量%以上)、含んでもよい。

【0229】

以上の構成によれば、よりサイクル特性の高い電池を実現できる。

【0230】

実施の形態2における電池は、例えば、リチウムイオン二次電池、非水電解質二次電池、全固体電池、など、として、構成されうる。

【0231】

すなわち、実施の形態2における電池において、負極は、例えば、リチウムイオンを吸蔵および放出しうる負極活物質、または、表面上にリチウム金属を負極活物質として溶解および析出させうる材料を含んでもよい。

【0232】

また、実施の形態2における電池において、電解質は、例えば、非水電解質(例えば、非水電解液)であってもよい。

【0233】

また、実施の形態2における電池において、電解質は、例えば、固体電解質であってもよい。

【0234】

図1は、実施の形態2における電池の一例である電池10の概略構成を示す断面図である。

【0235】

図1に示されるように、電池10は、正極21と、負極22と、セパレータ14と、ケース11と、封口板15と、ガスケット18と、を備えている。

【0236】

セパレータ14は、正極21と負極22との間に、配置されている。

【0237】

正極21と負極22とセパレータ14とには、例えば、非水電解質(例えば、非水電解液)が含浸されている。

【0238】

正極21と負極22とセパレータ14とによって、電極群が形成されている。

【0239】

電極群は、ケース11の中に収められている。

【0240】

ガスケット18と封口板15とにより、ケース11が閉じられている。

【0241】

正極21は、正極集電体12と、正極集電体12の上に配置された正極活物質層13と、を備えている。

【0242】

正極集電体12は、例えば、金属材料(アルミニウム、ステンレス、アルミニウム合金

10

20

30

40

50

、など)で作られている。

【0243】

なお、正極集電体12を省略し、ケース11を正極集電体として使用することも可能である。

【0244】

正極活物質層13は、上述の実施の形態1における正極活物質を含む。

【0245】

正極活物質層13は、必要に応じて、例えば、添加剤(導電剤、イオン伝導補助剤、結着剤、など)を含んでいてもよい。

【0246】

負極22は、負極集電体16と、負極集電体16の上に配置された負極活物質層17と、を備えている。

【0247】

負極集電体16は、例えば、金属材料(アルミニウム、ステンレス、アルミニウム合金、など)で作られている。

【0248】

なお、負極集電体16を省略し、封口板15を負極集電体として使用することも可能である。

【0249】

負極活物質層17は、負極活物質を含んでいる。

【0250】

負極活物質層17は、必要に応じて、例えば、添加剤(導電剤、イオン伝導補助剤、結着剤、など)を含んでいてもよい。

【0251】

負極活物質として、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物、など、が使用されうる。

【0252】

金属材料は、単体の金属であってもよい。もしくは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属、リチウム合金、など、が挙げられる。

【0253】

炭素材料の例として、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素、など、が挙げられる。

【0254】

容量密度の観点から、負極活物質として、珪素(Si)、錫(Sn)、珪素化合物、錫化合物、を使用できる。珪素化合物および錫化合物は、それぞれ、合金または固溶体であってもよい。

【0255】

珪素化合物の例として、 SiO_x (ここで、 $0.05 < x < 1.95$) が挙げられる。また、 SiO_x の一部の珪素を他の元素で置換することによって得られた化合物(合金又は固溶体)も使用できる。ここで、他の元素とは、ホウ素、マグネシウム、ニッケル、チタン、モリブデン、コバルト、カルシウム、クロム、銅、鉄、マンガン、ニオブ、タンタル、バナジウム、タングステン、亜鉛、炭素、窒素及び錫からなる群より選択される少なくとも1種である。

【0256】

錫化合物の例として、 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x (ここで、 $0 < x < 2$)、 SnO_2 、 $SnSiO_3$ 、など、が挙げられる。これらから選択される1種の錫化合物が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される2種以上の錫化合物の組み合わせが、使用されてもよい。

【0257】

また、負極活物質の形状は特に限定されない。負極活物質としては、公知の形状(粒子

10

20

30

40

50

状、繊維状、など)を有する負極活物質が使用されうる。

【0258】

また、リチウムを負極活物質層17に補填する(吸蔵させる)ための方法は、特に限定されない。この方法としては、具体的には、(a)真空蒸着法などの気相法によってリチウムを負極活物質層17に堆積させる方法、(b)リチウム金属箔と負極活物質層17とを接触させて両者を加熱する方法がある。いずれの方法においても、熱によってリチウムを負極活物質層17に拡散させることができる。また、リチウムを電気化学的に負極活物質層17に吸蔵させる方法もある。具体的には、リチウムを有さない負極22およびリチウム金属箔(正極)を用いて電池を組み立てる。その後、負極22にリチウムが吸蔵されるように、その電池を充電する。

10

【0259】

正極21および負極22の結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、など、が使用されうる。または、結着剤として、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエタン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエン、からなる群より選択される2種以上の材料の共重合体が、使用されてもよい。さらに、上述の材料から選択される2種以上の材料の混合物が、結着剤として、使用されてもよい。

20

【0260】

正極21および負極22の導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック、導電性繊維、フッ化黒鉛、金属粉末、導電性ウイスキー、導電性金属酸化物、有機導電性材料、など、が使用されうる。グラファイトの例としては、天然黒鉛および人造黒鉛が挙げられる。カーボンブラックの例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック(登録商標)、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックが挙げられる。金属粉末の例としては、アルミニウム粉末が挙げられる。導電性ウイスキーの例としては、酸化亜鉛ウイスキーおよびチタン酸カリウムウイスキーが挙げられる。導電性金属酸化物の例としては、酸化チタンが挙げられる。有機導電性材料の例としては、フェニレン誘導体が挙げられる。

30

【0261】

なお、上述の導電剤として使用されうる材料を用いて、上述の結着剤の表面を被覆してもよい。例えば、上述の結着剤の表面は、カーボンブラックによって被覆されてもよい。これにより、電池の容量を向上させることができる。

【0262】

セパレータ14としては、大きいイオン透過度および十分な機械的強度を有する材料が使用されうる。このような材料の例としては、微多孔性薄膜、織布、不織布、など、が挙げられる。具体的に、セパレータ14は、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンで作られていることが望ましい。ポリオレフィンで作られたセパレータ14は、優れた耐久性を有するだけでなく、過度に加熱されたときにシャットダウン機能を発揮できる。セパレータ14の厚さは、例えば、10~300 μm (又は10~40 μm)の範囲にある。セパレータ14は、1種の材料で構成された単層膜であってもよい。もしくは、セパレータ14は、2種以上の材料で構成された複合膜(または、多層膜)であってもよい。セパレータ14の空孔率は、例えば、30~70%(又は35~60%)の範囲にある。「空孔率」とは、セパレータ14の全体の体積に占める空孔の体積の割合を意味する

40

50

。「空孔率」は、例えば、水銀圧入法によって測定される。

【0263】

非水電解液は、非水溶媒と、非水溶媒に溶けたリチウム塩と、を含む。

【0264】

非水溶媒としては、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、フッ素溶媒、など、が使用されうる。

【0265】

環状炭酸エステル溶媒の例としては、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、など、が挙げられる。

10

【0266】

鎖状炭酸エステル溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、など、が挙げられる。

【0267】

環状エーテル溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、1、4 - ジオキサン、1、3 - ジオキソラン、など、が挙げられる。

【0268】

鎖状エーテル溶媒としては、1、2 - ジメトキシエタン、1、2 - ジエトキシエタン、など、が挙げられる。

【0269】

環状エステル溶媒の例としては、 - ブチロラクトン、など、が挙げられる。

20

【0270】

鎖状エステル溶媒の例としては、酢酸メチル、など、が挙げられる。

【0271】

フッ素溶媒の例としては、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、フルオロジメチレンカーボネート、など、が挙げられる。

【0272】

非水溶媒として、これらから選択される1種の非水溶媒が、単独で、使用されうる。もしくは、非水溶媒として、これらから選択される2種以上の非水溶媒の組み合わせが、使用されうる。

30

【0273】

非水電解液には、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、フルオロジメチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素溶媒が含まれていてもよい。

【0274】

これらのフッ素溶媒が非水電解液に含まれていると、非水電解液の耐酸化性が向上する。

【0275】

その結果、高い電圧で電池10を充電する場合にも、電池10を安定して動作させることが可能となる。

40

【0276】

また、実施の形態2における電池において、電解質は、固体電解質であってもよい。

【0277】

固体電解質としては、有機ポリマー固体電解質、酸化物固体電解質、硫化物固体電解質、など、が用いられる。

【0278】

有機ポリマー固体電解質としては、例えば高分子化合物と、リチウム塩との化合物が用いられうる。

【0279】

高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有

50

することで、リチウム塩を多く含有することができ、イオン導電率をより高めることができる。

【0280】

酸化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 Li_3N およびそのH置換体、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、など、が用いられうる。

【0281】

硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、など、が用いられうる。また、これらに、 LiX ($X: \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、 MO_y 、 Li_xMO_y ($M: \text{P}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ のいずれか) (x, y : 自然数) などが、添加されてもよい。

【0282】

これらの中でも、特に、硫化物固体電解質は、成形性に富み、イオン伝導性が高い。このため、固体電解質として、硫化物固体電解質を用いることで、より高エネルギー密度の電池を実現できる。

【0283】

また、硫化物固体電解質の中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ は、電気化学的安定性が高く、よりイオン伝導性が高い。このため、固体電解質として、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を用いれば、より高エネルギー密度の電池を実現できる。

【0284】

なお、固体電解質層は、上述の非水電解液を含んでもよい。

【0285】

固体電解質層が非水電解液を含むことで、活物質と固体電解質との間でのリチウムイオン授受が容易になる。その結果、より高エネルギー密度の電池を実現できる。

【0286】

なお、固体電解質層は、固体電解質に加えて、ゲル電解質、イオン液体、など、を含んでもよい。

【0287】

ゲル電解質は、ポリマー材料に非水電解液を含ませたものを用いることができる。ポリマー材料として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、およびポリメチルメタクリレート、もしくはエチレンオキシド結合を有するポリマーが用いられてもよい。

【0288】

イオン液体を構成するカチオンは、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムなどの脂肪族鎖状4級塩類、ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、ピペリジニウム類などの脂肪族環状アンモニウム、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの含窒ヘテロ環芳香族カチオンなどであってもよい。イオン液体を構成するアニオンは、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ などであってもよい。また、イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

【0289】

リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、など、が使用されうる。リチウム塩として、これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で、使用されうる。もし

10

20

30

40

50

くは、リチウム塩として、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が、使用されうる。リチウム塩の濃度は、例えば、0.5~2mol/リットルの範囲にある。

【0290】

なお、実施の形態2における電池は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型、など、種々の形状の電池として、構成されうる。

【実施例】

【0291】

<実施例1>

[正極活物質の作製]

LiFとLi₂MnO₃とLiMnO₂とLiCoO₂とLiNiO₂とを、Li/Mn/Co/Ni/O/F=1.2/0.54/0.13/0.13/1.9/0.1のモル比となるようにそれぞれ秤量した。

10

【0292】

得られた原料を、適量の3mmのジルコニア製ボールと共に、45ccジルコニア製容器に入れ、アルゴングローブボックス内で密閉した。

【0293】

次に、上述の原料をアルゴングローブボックスから取り出し、遊星型ボールミルで、600rpmで30時間処理することで、前駆体を作製した。

【0294】

得られた前駆体に対して、粉末X線回折測定を実施した。

20

【0295】

得られた前駆体の空間群は、Fm-3mであった。

【0296】

次に、得られた前駆体を、700℃で1時間、大気雰囲気において熱処理した後、室温にて急冷した。

【0297】

得られた正極活物質に対して、粉末X線回折測定を実施した。

【0298】

測定の結果が、図2に示される。

【0299】

得られた正極活物質の空間群は、C2/mであった。

30

【0300】

また、得られた正極活物質におけるI(18°-20°)/I(43°-46°)は、0.66であった。

【0301】

次に、得られた正極活物質の平均組成を測定した。

【0302】

得られた正極活物質の平均組成は、Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_{1.9}F_{0.1}であった。

【0303】

次に、得られた正極活物質に対して、XPS測定を実施した。

40

【0304】

測定の結果が、図3に示される。

【0305】

得られた正極活物質のZs/Zaは、5.6であった。

【0306】

[電池の作製]

次に、70質量部の上述の正極活物質と、20質量部の導電剤と、10質量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)と、適量の2-メチルピロリドン(NMP)とを、混合した。これにより、正極合剤スラリーを得た。

50

【0307】

20 μmの厚さのアルミニウム箔で形成された正極集電体の片面に、正極合剤スラリーを塗布した。

【0308】

正極合剤スラリーを乾燥および圧延することによって、正極活物質層を備えた厚さ60 μmの正極板を得た。

【0309】

得られた正極板を、直径12.5 mmの円形状に打ち抜くことによって、正極を得た。

【0310】

また、厚さ300 μmのリチウム金属箔を、直径14.0 mmの円形状に打ち抜くこと
10

【0311】

また、フルオロエチレンカーボネート(FEC)と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、1:1:6の体積比で混合して、非水溶媒を得た。

【0312】

この非水溶媒に、LiPF₆を、1.0 mol/リットルの濃度で、溶解させることによ
って、非水電解液を得た。

【0313】

得られた非水電解液を、セパレータ(セルガード社製、品番2320、厚さ25 μm)
に、染み込ませた。当該セパレータは、ポリプロピレン層とポリエチレン層とポリプロピ
レン層とで形成された、3層セパレータである。
20

【0314】

上述の正極と負極とセパレータとを用いて、露点が-50 に管理されたドライボック
スの中で、CR2032規格のコイン型電池を、作製した。

【0315】

<実施例2~7>

上述の実施例1から、原料およびLi/Me/O/Fの混合比率を、それぞれ変えた。

【0316】

また、上述の実施例1から、熱処理の条件を、それぞれ変えた。
30

【0317】

これ以外は、上述の実施例1と同様にして、実施例2~7の正極活物質を合成した。

【0318】

表1に、実施例2~7の正極活物質の各データが示される。

【0319】

また、実施例2~7の正極活物質を用いて、上述の実施例1と同様にして、実施例2~
7のコイン型電池を作製した。

【0320】

<比較例1>

上述の実施例1と同様にして、Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₁
40
.9F_{0.1}で表される平均組成を有する正極活物質を得た。

【0321】

ただし、得られた前駆体を室温にて急冷した後、水洗処理を行った。

【0322】

得られた正極活物質に対して、粉末X線回折測定を実施した。

【0323】

得られた正極活物質の空間群は、C2/mであった。

【0324】

また、得られた正極活物質におけるI(18°-20°)/I(43°-46°)は、
0.56であった。
50

【0325】

次に、得られた正極活物質に対して、XPS測定を実施した。

【0326】

測定の結果が、図3に示される。

【0327】

得られた正極活物質の Z_s / Z_a は、0.8であった。

【0328】

得られた正極活物質を用いて、上述の実施例1と同様にして、比較例1のコイン型電池を作製した。

【0329】

<比較例2>

上述の実施例1と同様にして、 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_{1.9}F_{0.1}$ で表される平均組成を有する正極活物質を得た。

【0330】

ただし、上述の実施例1から、熱処理の条件を変えた。

【0331】

得られた正極活物質に対して、粉末X線回折測定を実施した。

【0332】

得られた正極活物質の空間群は、 $C2/m$ であった。

【0333】

また、得られた正極活物質における $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ は、1.05であった。

【0334】

次に、得られた正極活物質に対して、XPS測定を実施した。

【0335】

得られた正極活物質の Z_s / Z_a は、8.6であった。

【0336】

得られた正極活物質を用いて、上述の実施例1と同様にして、比較例2のコイン型電池を作製した。

【0337】

<比較例3~4>

上述の実施例1から、原料および $Li / Me / O / F$ の混合比率を、それぞれ変えた。

【0338】

また、上述の実施例1から、熱処理の条件を、それぞれ変えた。

【0339】

また、得られた前駆体を室温にて急冷した後、水洗処理を行った。

【0340】

これ以外は、上述の実施例1と同様にして、比較例3~4の正極活物質を合成した。

【0341】

表1に、比較例3~4の正極活物質の各データが示される。

【0342】

また、比較例3~4の正極活物質を用いて、上述の実施例1と同様にして、比較例3~4のコイン型電池を作製した。

【0343】

<比較例5>

上述の実施例1から、原料および $Li / Me / O / F$ の混合比率を、変えた。

【0344】

また、ボールミルによる処理を行った後、熱処理は行わなかった。

【0345】

これ以外は、上述の実施例1と同様にして、比較例5の正極活物質を合成した。

10

20

30

40

50

【0346】

得られた正極活物質に対して、粉末X線回折測定を実施した。

【0347】

得られた正極活物質の空間群は、Fm-3mであった。

【0348】

また、空間群Fm-3mは不規則型の岩塩構造であるため、回折角 2θ が 18° 以上 20° 以下の範囲にピークが存在しない。そのため、 $I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ)$ は算出しなかった。

【0349】

次に、得られた正極活物質に対して、XPS測定を実施した。

10

【0350】

得られた正極活物質の Z_s / Z_a は、2.4であった。

【0351】

得られた正極活物質を用いて、上述の実施例1と同様にして、比較例5のコイン型電池を作製した。

【0352】

<電池の評価>

正極に対する電流密度を $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に設定し、 4.9 V の電圧に達するまで、実施例1~7および比較例1~5の電池を充電した。

【0353】

その後、放電終止電圧を 2.5 V に設定し、 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で、実施例1~7および比較例1~5の電池を放電させた。

20

【0354】

さらに、上述の充放電試験を20サイクル繰り返し、実施例1~7および比較例1~5の電池の容量維持率を測定した。

【0355】

実施例1の電池の初回放電容量は、 $299 \text{ mAh} / \text{g}$ であった。一方、比較例1の電池の初回放電容量は、 $294 \text{ mAh} / \text{g}$ であった。

【0356】

また、実施例1の電池の20サイクル後容量維持率は、 87% であった。一方、比較例1の電池の20サイクル後容量維持率は、 85% であった。

30

【0357】

以上の結果が、表1に示される。

【0358】

40

50

【表 1】

	平均組成	Za	Zs	$\frac{Zs}{Za}$	空間群	$\frac{I_{(18^\circ-20^\circ)}}{I_{(43^\circ-46^\circ)}}$	放電容量 (mAh/g)	容量 維持率 (%)
実施例1	$Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_{1.9}F_{0.1}$	0.05	0.28	5.6	C2/m	0.66	299	87
実施例2	$Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_{1.9}F_{0.1}$	0.05	0.39	7.8	C2/m	0.90	296	86
実施例3	$Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_{1.9}F_{0.1}$	0.05	0.22	4.4	C2/m	0.51	294	86
実施例4	$Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_{1.9}F_{0.1}$	0.05	0.14	2.8	C2/m	0.39	292	86
実施例5	$Li_{1.2}Mn_{0.49}Co_{0.13}Ni_{0.13}Al_{0.05}O_{1.9}F_{0.1}$	0.05	0.20	4.0	C2/m	0.50	289	88
実施例6	$Li_{1.2}Mn_{0.4}Co_{0.4}O_{1.9}F_{0.1}$	0.05	0.24	4.8	R-3m	0.77	260	86
実施例7	$Li_{1.2}Mn_{0.8}O_{1.33}F_{0.67}$	0.335	0.47	1.4	Fd-3m	0.05	272	80
比較例1	$Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_{1.9}F_{0.1}$	0.05	0.04	0.8	C2/m	0.56	294	85
比較例2	$Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_{1.9}F_{0.1}$	0.05	0.43	8.6	C2/m	1.05	286	84
比較例3	$Li_{1.2}Mn_{0.4}Co_{0.4}O_{1.9}F_{0.1}$	0.05	0.04	0.8	R-3m	0.77	255	84
比較例4	$Li_{1.2}Mn_{0.8}O_{1.33}F_{0.67}$	0.335	0.335	1.0	Fd-3m	0.05	271	77
比較例5	$Li_{1.2}Mn_{0.8}O_{1.67}F_{0.33}$	0.165	0.40	2.4	Fm-3m	-	257	76

10

【0359】

表 1 に示されるように、実施例 1 ~ 5 の電池の 20 サイクル後容量維持率は、比較例 1 ~ 2 の電池の 20 サイクル後容量維持率よりも、高い。

【0360】

また、表 1 に示されるように、実施例 6 の電池の 20 サイクル後容量維持率は、比較例 3 の電池の 20 サイクル後容量維持率よりも、高い。

【0361】

また、表 1 に示されるように、実施例 7 の電池の 20 サイクル後容量維持率は、比較例 4 の電池の 20 サイクル後容量維持率よりも、高い。

【0362】

この理由としては、実施例 1 ~ 7 の電池では、正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物が、 $1 < Zs / Za$ を満たし、かつ、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ を満たすことが考えられる。すなわち、当該リチウム複合酸化物は、Li の拡散性および結晶構造の安定性を高く保ちつつ、表面近傍の酸素の酸化還元反応を抑制できたと考えられる。このため、サイクル特性が向上したと考えられる。

20

【0363】

また、以上の結果から、正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物は、例えば、空間群 C2/m または R-3m または Fd-3m に属する結晶構造を有する相を含めばよいことが確認された。すなわち、 $1 < Zs / Za$ を満たし、かつ、 $0.05 \leq I(18^\circ - 20^\circ) / I(43^\circ - 46^\circ) \leq 0.90$ を満たす範囲内において、当該リチウム複合酸化物が有する結晶構造が属する空間群は特に限定されることはないと考えられる。

30

【0364】

また、表 1 に示されるように、実施例 5 の電池の 20 サイクル後容量維持率は、実施例 1 ~ 4 の電池の 20 サイクル後容量維持率よりも、高い。

【0365】

この理由としては、実施例 5 の電池では、正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物が、Al を含むことが考えられる。すなわち、当該リチウム複合酸化物は、共有結合性が高く、電気化学的に不活性の傾向が強い Al を含むことで、結晶構造が安定化したと考えられる。このため、サイクル特性が向上したと考えられる。

40

【0366】

また、表 1 に示されるように、比較例 2 の電池の初回放電容量は、実施例 1 ~ 5 および

50

比較例 1 の電池の初回放電容量よりも、低い。

【 0 3 6 7 】

この理由としては、比較例 2 の電池では、正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物が、 $0.05 \frac{I(18^\circ - 20^\circ)}{I(43^\circ - 46^\circ)} > 0.90$ を満たさないことが考えられる。すなわち、当該リチウム複合酸化物は、例えば、「カチオンミキシング」が抑制されることにより、「遷移金属層」における Li の占有率が低くなり、Li の三次元的な拡散経路が減少したと考えられる。このため、初回放電容量が低下したと考えられる。

【 0 3 6 8 】

また、表 1 に示されるように、比較例 5 の電池の 20 サイクル後容量維持率は、実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 4 の電池の 20 サイクル後容量維持率よりも、低い。

10

【 0 3 6 9 】

この理由としては、比較例 5 の電池では、正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物が、空間群 Fm - 3 m に属する結晶構造の単相で構成されており、 $0.05 \frac{I(18^\circ - 20^\circ)}{I(43^\circ - 46^\circ)} > 0.90$ を満たさないことが考えられる。すなわち、当該リチウム複合酸化物は、 $1 < Z_s / Z_a$ を満たしている場合でも、 $0.05 \frac{I(18^\circ - 20^\circ)}{I(43^\circ - 46^\circ)} > 0.90$ を満たさなければ、サイクル特性は比較的低くなると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【 0 3 7 0 】

本開示の正極活物質は、二次電池などの電池の正極活物質として、利用されうる。

20

【符号の説明】

【 0 3 7 1 】

- 1 0 電池
- 1 1 ケース
- 1 2 正極集電体
- 1 3 正極活物質層
- 1 4 セパレータ
- 1 5 封口板
- 1 6 負極集電体
- 1 7 負極活物質層
- 1 8 ガスケット
- 2 1 正極
- 2 2 負極

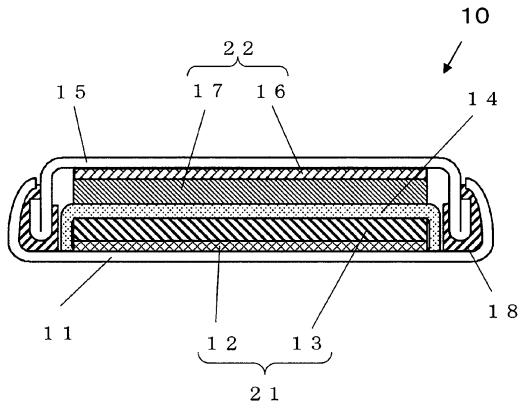
30

40

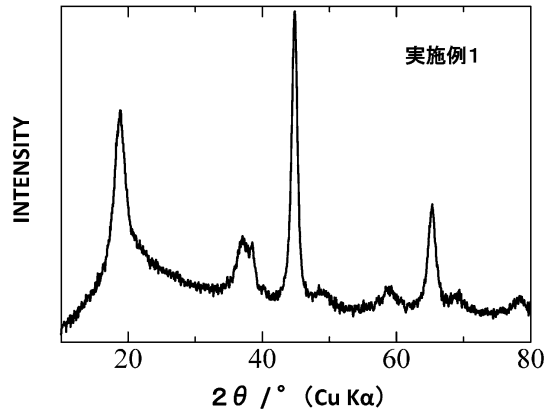
50

【図面】

【図 1】

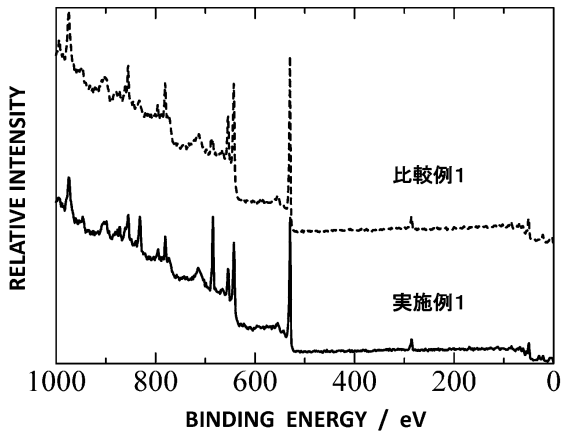


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/0566(2010.01) H 0 1 M 10/0566
H 0 1 M 10/0565(2010.01) H 0 1 M 10/0565

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 名倉 健祐

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

審査官 菊地 リチャード平八郎

(56)参考文献

特開 2 0 1 2 - 4 1 2 5 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 8 / 0 2 3 6 2 2 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 1 1 0 7 1 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 4 9 9 2 5 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 8 1 9 7 5 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 3 5 2 8 5 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 3 5 9 1 6 6 (U S , A 1)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 1 8 0 2 7 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 3 / 0 6 9 7 0 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7