

(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
2023年8月31日(31.08.2023)



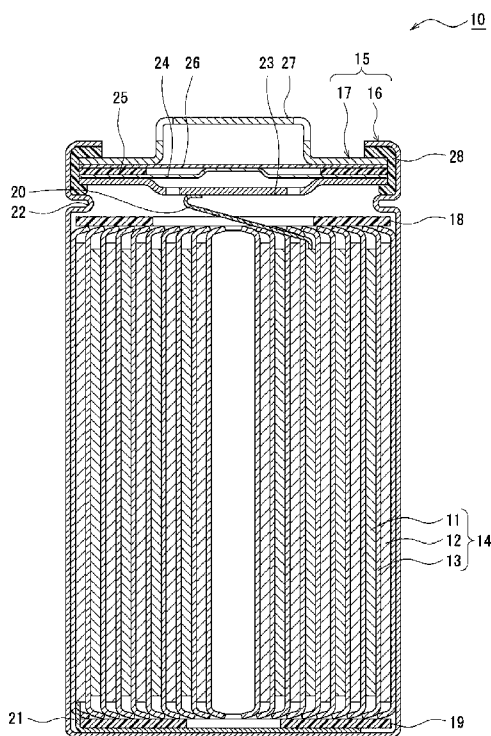
(10) 国際公開番号

WO 2023/162414 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/045844
- (22) 国際出願日: 2022年12月13日(13.12.2022)
- (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 2022-029605 2022年2月28日(28.02.2022) 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]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 村田 晶子(MURATA Akiko), 川田 浩史(KAWADA Hiroshi).
- (74) 代理人: 弁理士法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, 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,

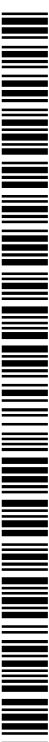
(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活物質及び非水電解質二次電池



(57) Abstract: A positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery according to one aspect of the present disclosure is characterized by comprising: a composite oxide that includes at least one element from among Ni, Mn, Co, and Al, and includes W and Li; an intermediate layer that is formed on the composite oxide, that does not include W, and that includes at least one element from among Ca, P, and B; and a coating layer that is formed on the intermediate layer and that includes W.

(57) 要約: 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質は、Ni、Mn、Co、及びAlのうち少なくともいずれか1種の元素と、Wと、Liとを含む複合酸化物と、前記複合酸化物上に形成された中間層であって、Wを含まず、Ca、P及びBのうち少なくともいずれか1種の元素を含む中間層と、前記中間層上に形成された被覆層であって、Wを含む被覆層と、を有することを特徴とする。



WO 2023/162414 A1

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, 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：

非水電解質二次電池用正極活物質及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極活物質及び非水電解質二次電池の技術に関する。

背景技術

[0002] 近年、高出力、高エネルギー密度の二次電池として、正極、負極、及び非水電解質を備え、正極と負極との間でリチウムイオン等を移動させて充放電を行う非水電解質二次電池が広く利用されている。

[0003] 例えば、特許文献1～11には、Wを含むリチウム含有複合酸化物を非水電解質二次電池用正極活物質として用いた非水電解質二次電池が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2017-117766号公報
特許文献2：特開2017-084628号公報
特許文献3：特開2016-207635号公報
特許文献4：特開2014-197556号公報
特許文献5：特開2013-152866号公報
特許文献6：特開2014-183031号公報
特許文献7：特開2017-033641号公報
特許文献8：特開2016-091626号公報
特許文献9：特開2013-161644号公報
特許文献10：特開2012-238581号公報
特許文献11：特開2015-130254号公報

発明の概要

- [0005] 本開示の目的は、電池の初回充放電時におけるガス発生量の抑制及び電池の直流抵抗（DCIR）の低減が可能な非水電解質二次電池用正極活物質、及び当該非水電解質二次電池用正極活物質を備える非水電解質二次電池を提供することを目的とする。
- [0006] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質は、Ni、Mn、Co、及びAlのうちの少なくともいずれか1種の元素と、Wと、Liとを含む複合酸化物と、前記複合酸化物上に形成された中間層であって、Wを含まず、Ca、P及びBのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む中間層と、前記中間層上に形成された被覆層であって、Wを含む被覆層と、を有することを特徴とする。
- [0007] また、本開示の一態様である非水電解質二次電池は、上記非水電解質二次電池用正極活物質を有する正極を備えることを特徴とする。
- [0008] 本開示の一態様によれば、電池の初回充放電時におけるガス発生量の抑制及び電池の直流抵抗の低減が可能な非水電解質二次電池用正極活物質、及び当該非水電解質二次電池用正極活物質を備える非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

発明を実施するための形態

- [0010] 以下、実施形態の一例について詳細に説明する。実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。
- [0011] 図1は、実施形態に係る非水電解質二次電池の一例を示す模式断面図である。図1に示す非水電解質二次電池10は、正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の電極体14と、非水電解質と、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板18、19と、上記部材を収容する電池ケース15と、を備える。電池ケース15は、有底円筒形状のケース本体16と、ケース本体16の開口部を塞ぐ封口体17とにより構成され

る。なお、巻回型の電極体 14 の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、電池ケース 15 としては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース（所謂ラミネート型）などが例示できる。

[0012] 非水電解質は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体含有していてもよい。電解質塩には、例えばLiPF₆等のリチウム塩が使用される。なお、非水電解質は液体電解質に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。

[0013] ケース本体 16 は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体 16 と封口体 17 との間にはガスケット 28 が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。ケース本体 16 は、例えば側面部の一部が内側に張出した、封口体 17 を支持する張り出し部 22 を有する。張り出し部 22 は、ケース本体 16 の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体 17 を支持する。

[0014] 封口体 17 は、電極体 14 側から順に、フィルタ 23、下弁体 24、絶縁部材 25、上弁体 26、及びキャップ 27 が積層された構造を有する。封口体 17 を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材 25 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 24 と上弁体 26 は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材 25 が介在している。内部短絡等による発熱で非水電解質二次電池 10 の内圧が上昇すると、例えば下弁体 24 が上弁体 26 をキャップ 27 側に押し上げるように変形して破断し、下弁体 24 と上弁体 26 の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 26 が破断し、キャップ 27 の開口部からガスが排出される。

[0015] 図1に示す非水電解質二次電池10では、正極11に取り付けられた正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極12に取り付けられた負極リード21が絶縁板19の外側を通してケース本体16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の底板であるフィルタ23の下面に溶接等で接続され、フィルタ23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21はケース本体16の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体16が負極端子となる。

[0016] 以下、正極11、負極12、セパレータ13について詳述する。

[0017] <正極>

正極11は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合材層とで構成される。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含む。

[0018] 正極11は、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含む正極合材スラリーを正極集電体上に塗布・乾燥することによって、正極集電体上に正極合材層を形成し、当該正極合材層を圧延することにより得られる。

[0019] 正極活物質は、複合酸化物と、複合酸化物上に形成された中間層と、中間層上に形成された被覆層とを有する複合粒子を含む。

[0020] 複合酸化物は、Ni、Mn、Co、及びAlのうちの少なくともいずれか1種の元素と、Wと、Liとを含む。複合酸化物中のNi、Mn、Co、及びAlの割合は、例えば、電池の高容量化や充放電サイクル特性の低下抑制等の点で、Liを除く金属元素の総モル量に対して、75モル%以上であることが好ましく、85モル%以上であることがより好ましい。複合酸化物中のWの割合は、例えば、電池の初回充放電時におけるガス発生量をより抑制できる点又は電池の直流抵抗をより低減できる点等で、Liを除く金属元素の総モル量に対して、0.01モル%以上であることが好ましく、0.05

モル%以上であることがより好ましい。

[0021] 好適な複合酸化物の例としては、一般式： $Li_{1+x}Ma_{(1-z)}Mb_zW_yO_2$
(式中、Maは、Ni、Mn、Co、及びAlのうちの少なくともいずれか1種であり、Mbは、Ti、Zr、Nb、Ta、Mo、Sb、Bi、Ca、Sr、Mg、Y、Sc、Vのうちの少なくともいずれか1種であり、x、y、zは、 $0.02 < x < 0.07$ 、 $0.0005 < y < 0.01$ 、 $0 \leq z < 0.1$)で表される複合酸化物が挙げられる。

[0022] より好適な複合酸化物の例としては、一般式： $Li_{1+x}Ni_qMc_{(1-q-z)}Mb_zW_yO_2$ (式中、Maは、Mn、Co、及びAlのうちの少なくともいずれか1種であり、Mbは、Ti、Zr、Nb、Ta、Mo、Sb、Bi、Ca、Sr、Mg、Y、Sc、Vのうちの少なくともいずれか1種であり、x、y、zは、 $0.02 < x < 0.07$ 、 $0.7 < q < 0.95$ 、 $0.0005 < y < 0.01$ 、 $0 \leq z < 0.1$)で表される複合酸化物が挙げられる。

[0023] 複合酸化物上に形成された中間層は、Wを含まず、Ca、P及びBのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む中間層である。中間層にWが含まれると、中間層にWが含まれない場合と比較して、電池の初回充放電時におけるガス発生量又は電池の直流抵抗が上昇する。複合酸化物の総モル量に対する中間層に含まれるCa、P及びBのモル量の割合は、例えば、電池の初回充放電時におけるガス発生量をより抑制する点又は電池の直流抵抗をより低減する点等で、0.01モル%～1モル%の範囲が好ましく、0.05モル%～0.5モル%の範囲がより好ましい。

[0024] 中間層の厚みは、5nm～200nmの範囲であることが好ましい。中間層の厚みが5nm未満であると、充放電時において、中間層の下にある複合酸化物の副反応が起こり易くなるため、中間層の厚みが5nm以上の場合と比較して、電池の初回充放電時におけるガス発生量又は電池の直流抵抗が上昇する場合がある。また、中間層の厚みが200nmを超えると、中間層が抵抗成分となるため、複合酸化物の充放電反応が阻害されて、電池容量の低下に繋がる場合がある。中間層の厚みは、以下のようにして測定することが

できる。まず、正極 11 または複合粒子を樹脂中に埋め込み、クロスセクションポリッシャ (CP) 加工などにより、複合粒子断面を露出させ、この断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により撮影する。そして、この断面 SEM 画像から、ランダムに 30 個の複合粒子を選択する。選択した 30 個の複合粒子それぞれの中間層の厚みを測定し、平均値を算出する。そして、この平均値を中間層の厚みとする。

[0025] 複合酸化物を被覆する中間層の被覆率は、例えば、75%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。中間層の被覆率が75%未満であると、充放電時において、中間層の下にある複合酸化物の副反応が起こり易くなるため、中間層の被覆率が75%以上の場合と比較して、電池の初回充放電時におけるガス発生量又は電池の直流抵抗が上昇する場合がある。複合酸化物上に形成された中間層の被覆率は、X線光電子分光分析 (XPS) により測定される。具体的には、複合酸化物の金属元素の総モル量に対する中間層の元素 (Ca、P 及び B) のモル分率から算出される (Ca、P 及び B のモル分率が 1 であれば、表面被覆率は 100%となる)。

[0026] 中間層上に形成された被覆層は、Wを含む被覆層である。中間層上にWを含む被覆層が存在することで、Wを含む被覆層が存在しない場合と比較して、電池の初回充放電時におけるガス発生量が抑制され、また、電池の直流抵抗が低減される。複合酸化物の総モル量に対する被覆層のWのモル量の割合は、電池の初回充放電時におけるガス発生量をより抑制する点、又は電池の直流抵抗をより低減する点等で、0.05モル%~1モル%の範囲であることが好ましく、0.05モル%~0.5モル%の範囲であることがより好ましい。

[0027] 中間層上に形成された被覆層の被覆率は、例えば、10%~40%の範囲であることが好ましく、10%~25%の範囲であることがより好ましい。被覆層の被覆率が高くなり過ぎると、被覆層により、複合酸化物の充放電反応が阻害され、電池容量の低下に繋がる場合がある。被覆層の被覆率は、X線光電子分光分析により測定される。具体的には、複合酸化物の金属元素及

び中間層の元素（Ca、P及びB）の総モル量に対する被覆層の元素（W）のモル分率から算出される。

[0028] 複合酸化物の組成の確認は、誘導結合プラズマ発光分析、X線光電子分光分析、及び粉末X線回折により得られたパラメータをリートベルト解析すること等により行うことができる。また、中間層及び被覆層の定性及び定量分析は、X線光電子分光分析、誘導結合プラズマ発光分析、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）等により行うことができる。なお、EPMAによる分析は、例えば、分析する試料の断面を露出して、その断面をEPMAマッピングにより分析する方法である（断面EPMAマッピング分析）。

[0029] 複合粒子の製造方法の一例について説明する。

[0030] まず、Ni、Mn、Co及びAlのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む水酸化物又は酸化物と、Li化合物と、W化合物とを混合し、この混合物を焼成して、Ni、Mn、Co及びAlのうちの少なくともいずれか1種の元素と、Wと、Liとを含む複合酸化物を得る。

[0031] Ni、Mn、Co及びAlのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む水酸化物は、例えば、Ni塩、Co塩及びAl塩等の水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液を滴下し、pHをアルカリ側（例えば8.5～11.5）に調整することにより、Ni、Co及びAl等を含む複合水酸化物を析出（共沈）させる。Li化合物は、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム等である。W化合物は、WO₃等の酸化タングステン等である。

[0032] 上記混合物の焼成温度は、例えば、500℃～900℃の範囲であり、焼成時間は、例えば、1時間～20時間の範囲である。

[0033] 次に、上記得られた複合酸化物の表面に、Ca、P及びBのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む化合物を被着させる。被着方法は、湿式法でも乾式法でもよいが、中間層の被覆率を高めることが出来る点で、湿式法が好ましい。具体的には、上記得られた複合酸化物に、Ca、P及びBのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む化合物を含む溶液を滴下又は噴霧す

る。これにより、複合酸化物の表面に、Ca、P及びBのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む中間層が形成された粒子が得られる。或いはCa、P及びBのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む化合物を含む溶液中に上記得られた複合酸化物を投入し、攪拌する。攪拌後、溶液をろ過することにより、複合酸化物の表面に、Ca、P及びBのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む中間層が形成された粒子が得られる。

[0034] Ca、P及びBのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む化合物を含む溶液は、当該化合物が溶解しやすいように、アルカリ溶液とすることが好ましい。Caを含む化合物は、例えば、水酸化カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸二水素カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、酢酸カルシウム、酸化カルシウムであり、Pを含む化合物は、例えば、リン酸、リン酸リチウム、ホスホン酸、リン酸カルシウム、リン酸二水素カルシウム、ヒドロキシアパタイトであり、Bを含む化合物は、例えば、ホウ酸、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウムである。

[0035] 中間層を複合酸化物の粒子表面に定着させるために、上記により得られた粒子を、減圧下で、加熱乾燥してもよい。加熱乾燥温度は、例えば100℃～300℃の範囲であり、加熱乾燥時間は、例えば、1時間～5時間の範囲である。

[0036] そして、上記得られた粒子の中間層上に、Wを含む化合物を被着させる。被着方法は、湿式法でも乾式法でもよい。しかし、被覆層の被覆率が高いと電池容量等に影響を与えるため、被覆層の被覆率を抑える点で、乾式法が好ましい。具体的には、上記得られた粒子と、W化合物とを混合し、減圧下で、加熱乾燥する。W化合物は、 WO_3 等の酸化タングステン等である。加熱乾燥温度は、例えば100℃～300℃の範囲であり、加熱乾燥時間は、例えば、1時間～5時間の範囲である。以上により、複合酸化物上に形成された中間層表面に、Wを含む被覆層が形成された本実施形態の複合粒子が得られる。

[0037] 正極合材層に含まれる導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブ

ラック、ケッチェンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブ等の繊維状炭素、黒鉛等の炭素材料が例示できる。正極合材層に含まれる結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩（PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリビニルアルコール（PVA）等が挙げられる。

[0038] <負極>

負極12は、例えば金属箔等の負極集電体と、負極集電体上に形成された負極合材層とを備える。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層は、例えば、負極活物質、結着材等を含む。

[0039] 負極12は、例えば、負極活物質、結着材等を含む負極合材スラリーを負極集電体上に塗布・乾燥することによって、負極集電体上に負極合材層を形成し、当該負極合材層を圧延することにより得られる。負極合材層は負極集電体の一方の面に設けられていてもよいし、負極集電体の両面に設けられていてもよい。

[0040] 負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な材料であり、具体的には、炭素材料、リチウムと合金を形成することが可能な金属またはその金属を含む合金化合物等が挙げられる。炭素材料としては、天然黒鉛、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛等のグラファイト類、コークス類等を用いることができる。合金化合物としては、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。リチウムと合金形成可能な元素としてはケイ素やスズであることが好ましく、これらが酸素と結合した、酸化ケイ素や酸化スズ等も用いることもできる。また、上記炭素材料とケイ素やスズの化合物とを混合したものをを用いることができる。上記の他、

チタン酸リチウム等も用いることができる。

[0041] 結着材は、例えば、正極11と同様のものを使用してよい。また、負極材料層は、導電材を含んでいてもよい。導電材は、正極11と同様のものを使用してよい。

[0042] <セパレータ>

セパレータ13は、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シート等が用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータの表面にアラミド系樹脂、セラミック等の材料が塗布されたものを用いてもよい。

実施例

[0043] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0044] <実施例1>

[複合粒子の作製]

水にNi、Mn、Nb、W及びLiを含む複合酸化物（一般式： $LiNi_{0.8}Mn_{0.18}Nb_{0.0025}W_{0.005}O_2$ ）を投入して、攪拌した後、この溶液を吸引ろ過した。その後、リン酸二水素カルシウムを溶解した溶液（濃度0.02mol/L）を投入し、再度ろ過した。得られたろ過物と、酸化タングステンとを、モル比で1:0.001となるように混合し、この混合物を、減圧下で、180℃2時間乾燥することにより、複合粒子を得た。

[0045] 得られた複合粒子をXPS、断面EPMAマッピング分析により分析した結果、Ni、Mn、Nb、W及びLiを含む複合酸化物上には、Ca及びPを含み、Wを含まない中間層が形成され、中間層上には、Wを含む被覆層が形成されていることを確認した。この複合粒子を正極活物質として使用した

。

[0046] [正極の作製]

正極活物質 98 質量部と、導電材であるアセチレンブラック (AB) 1 質量部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン 1 質量部とを混合した後、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を適量加えて、正極合材スラリーを調製した。次に、この正極合材スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラを用いて圧延した。このようにして、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。

[0047] [負極の作製]

黒鉛 98 質量部と、カルボキシメチルセルロース (CMC) 1 質量部と、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 1 質量部とを混合し、負極合材スラリーを調製した。次に、当該負極合材スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラを用いて圧延した。このようにして、負極集電体の両面に負極合材層が形成された負極を作製した。

[0048] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート (EC) と、ジメチルカーボネート (DMC) と、エチルメチルカーボネート (EMC) とを、20 : 75 : 5 の体積比で混合した。当該混合溶媒に、LiPF₆ を 1.3 mol/L の濃度となるように溶解させ、非水電解質を調製した。

[0049] [電池の作製]

上記の正極及び負極を、それぞれ所定の寸法にカットして電極リードを取り付け、セパレータを介して巻回することにより巻回型の電極体を作製した。次に、アルミラミネートフィルムに電極体を収容し、上記の非水電解質を注入し、密閉した。これを実施例 1 の非水電解質二次電池とした。

[0050] <実施例 2>

複合粒子の作製において、リン酸二水素カルシウムを溶解した溶液に代えて、ホウ酸塩を溶解した溶液 (B 濃度 : 0.6 mol/L、pH : 10) を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により複合粒子を得た。得られ

た複合粒子を実施例1と同様に分析した結果、Ni、Mn、Nb、W及びLiを含む複合酸化物上には、Bを含み、Wを含まない中間層が形成され、中間層上には、Wを含む被覆層が形成されていることを確認した。そして、この複合粒子を正極活物質として使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

[0051] <比較例1>

実施例1で使用したNi、Mn、Nb、W及びLiを含む複合酸化物を正極活物質として使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

[0052] <比較例2>

実施例1で使用したNi、Mn、Nb、W及びLiを含む複合酸化物と、酸化タングステンとを、モル比で1:0.001となるように混合し、この混合物を、減圧下で、180℃2時間乾燥することにより、複合粒子を得た。

[0053] 得られた複合粒子を実施例1と同様に分析した結果、Ni、Mn、Nb、W及びLiを含む複合酸化物上に、Wを含む被覆層が形成されていることを確認した。この複合粒子を正極活物質として使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

[0054] <比較例3>

水に、Ni、Mn、Nb、W及びLiを含む複合酸化物（一般式： $\text{LiNi}_{0.82}\text{Mn}_{0.18}\text{Nb}_{0.0025}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ ）を投入し、攪拌した後、この溶液を吸引ろ過した。その後、リン酸二水素カルシウムを溶解した溶液（濃度0.02mol/L）を投入し、再度ろ過した。得られたろ過物を、減圧下で、180℃2時間乾燥することにより、複合粒子を得た。

[0055] 得られた複合粒子を実施例1と同様に分析した結果、Ni、Mn、Nb、W及びLiを含む複合酸化物上には、Ca及びPを含む被覆層が形成されていることを確認した。この複合粒子を正極活物質として使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

[0056] <比較例 4 >

実施例 1 で得られたろ過物と、ホウ酸とを、モル比で 1 : 0.01 となるように混合し、この混合物を、減圧下で、180℃ 2 時間乾燥することにより、複合粒子を得た。

[0057] 得られた複合粒子を実施例 1 と同様に分析した結果、Ni、Mn、Nb、W 及び Li を含む複合酸化物上には、Ca 及び P を含み、W を含まない中間層が形成され、中間層上には、B を含み、W を含まない被覆層が形成されていることを確認した。この複合粒子を正極活物質として使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

[0058] <比較例 5 >

Ni、Mn、Nb、Ca、W 及び Li を含む複合酸化物（一般式： $\text{LiNi}_{0.82}\text{Mn}_{0.18}\text{Nb}_{0.0025}\text{W}_{0.005}\text{Ca}_{0.0075}\text{O}_2$ ）と、ホウ酸とを、モル比で 1 : 0.0025 となるように混合し、この混合物を、酸素雰囲気下で、300℃ 2 時間加熱することにより、複合粒子を得た。

[0059] 得られた複合粒子を実施例 1 と同様に分析した結果、Ni、Mn、Nb、Ca、W 及び Li を含む複合酸化物上には、B を含み、W を含まない被覆層が形成されていることを確認した。この複合粒子を正極活物質として使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

[0060] <比較例 6 >

水に、比較例 5 で使用した複合酸化物を投入し、攪拌した後、この溶液を吸引ろ過した。その後、酸化タングステンを溶解した溶液（W 濃度：0.06 mol/L、pH：11）を投入し、再度吸引ろ過した。得られたろ過物と、酸化タングステンとを、モル比で 1 : 0.001 となるように混合し、この混合物を、減圧下で、180℃ 2 時間乾燥することにより、複合粒子を得た。

[0061] 得られた複合粒子を実施例 1 と同様に分析した結果、Ni、Mn、Nb、Ca、W 及び Li を含む複合酸化物上には、W を含む中間層が形成され、中間層上には、W を含む被覆層が形成されていることを確認した。この複合粒

子を正極活物質として使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

[0062] [初回充放電時におけるガス発生量の測定]

アルキメデス法にて、各実施例及び各比較例の非水電解質二次電池の体積を測定した。そして、環境温度25℃の下、各実施例及び各比較例の非水電解質二次電池を、0.5Cの定電流で、電圧が4.2Vになるまで定電圧充電した後、0.05Cに到達するまで定電圧充電した。その後、0.5Cの定電流で、電池電圧が2.5Vになるまで定電流放電した。そして、充放電後の各実施例及び各比較例の非水電解質二次電池の体積をアルキメデス法にて測定した。充放電後に測定した非水電解質二次電池の体積から充放電前に測定した非水電解質二次電池の体積を差し引くことで、初回充放電時におけるガス発生量を算出した。なお、アルキメデス法とは、測定対象物（本例では、非水電解質二次電池）を、媒液（例えば、蒸留水やアルコール等）に浸漬し、測定対象物が受ける浮力を測定することにより、該測定対象物の体積を求める方法である。

[0063] [電池の直流抵抗の測定]

環境温度25℃の下、各実施例及び各比較例の二次電池を、0.5Cの定電流で、電圧が4.2Vになるまで定電圧充電した後、0.05Cに到達するまで定電圧充電した。その後、0.5Cの定電流で、電池電圧が2.5Vになるまで定電流放電した。そして、各実施例及び各比較例の二次電池を、0.5Cの定電流で、SOC50%まで充電した。このときの電圧をV0とした。次に、0.5Cの定電流で10秒間放電を行った。このときの電圧をV1とした。そして、以下の式から直流抵抗(DCIR)を求めた。

$$DCIR = (V0 - V1) / 0.5It$$

[0064] 表1に、各実施例及び各比較例における初回充放電時におけるガス発生量及び電池の直流抵抗を示す。

[0065]

[表1]

	複合酸化物の 構成元素	中間層の 構成元素	被覆層の構成 元素	ガス発生量 [m l]	直流抵抗 [Ω]
実施例 1	Ni, Mn, W, Nb, Li	Ca, P	W	0.030	1.92
実施例 2	Ni, Mn, W, Nb, Li	B	W	0.025	2.00
比較例 1	Ni, Mn, W, Nb, Li	-	-	0.063	1.88
比較例 2	Ni, Mn, W, Nb, Li	-	W	0.062	1.80
比較例 3	Ni, Mn, W, Nb, Li	-	Ca, P	0.025	2.18
比較例 4	Ni, Mn, W, Nb, Li	Ca, P	B	0.026	2.08
比較例 5	Ni, Mn, W, Nb, Ca, Li	-	B	0.037	2.14
比較例 6	Ni, Mn, W, Nb, Ca, Li	W	W	0.049	2.21

[0066] 実施例 1～2 の非水電解質二次電池はいずれも、初回充放電時のガス発生量は少なく、また、電池の直流抵抗は低い値を示した。一方、比較例 1～6 の非水電解質二次電池は、初回充放電時のガス発生量が大きくなるか、或いは、電池の直流抵抗が大きくなるかして、電池の初回充放電時におけるガス発生量の抑制及び電池の直流抵抗の低減の両立を図ることはできなかった。したがって、W を含む複合酸化物上に、W を含まず、Ca、P 及び B のうちの少なくともいずれか 1 種の元素を含む中間層を形成し、さらに、中間層上に、W を含む被覆層を形成した正極活物質を使用することにより、電池の初回充放電時におけるガス発生量の抑制及び電池の直流抵抗の低減が可能となる。

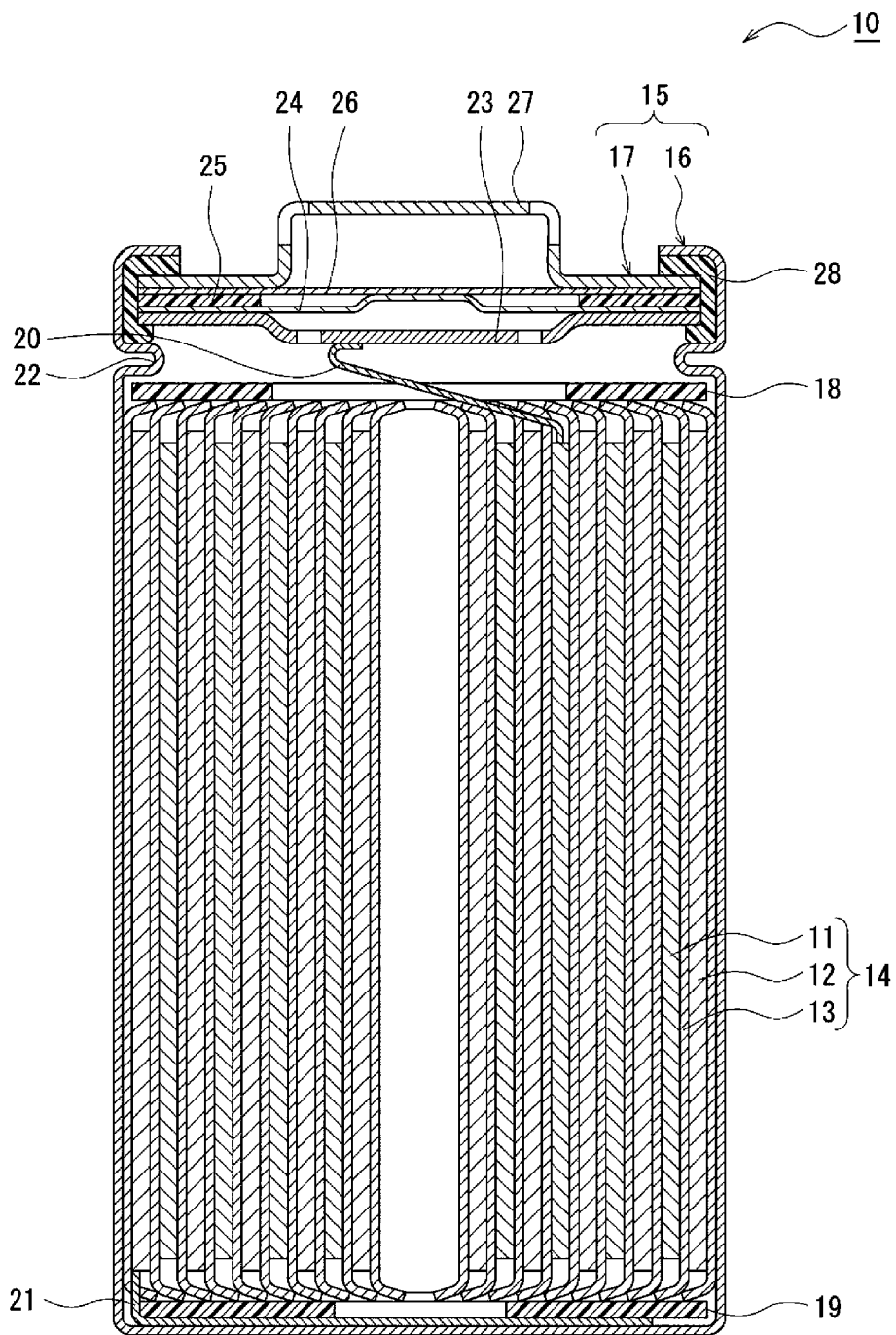
符号の説明

[0067] 10 非水電解質二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、15 電池ケース、16 ケース本体、17 封口体、18、19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 張り出し部、23 フィルタ、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット。

請求の範囲

- [請求項1] Ni、Mn、Co、及びAlのうちの少なくともいずれか1種の元素と、Wと、Liとを含む複合酸化物と、
前記複合酸化物上に形成された中間層であって、Wを含まず、Ca、P及びBのうちの少なくともいずれか1種の元素を含む中間層と、
前記中間層上に形成された被覆層であって、Wを含む被覆層と、を有する、非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記複合酸化物は、一般式： $Li_{1+x}Ma_{(1-z)}Mb_zW_yO_2$ （式中、Maは、Ni、Mn、Co、及びAlのうちの少なくともいずれか1種であり、Mbは、Ti、Zr、Nb、Ta、Mo、Sb、Bi、Ca、Sr、Mg、Y、Sc、Vのうちの少なくともいずれか1種であり、x、y、zは、 $0.02 < x < 0.07$ 、 $0.0005 < y < 0.01$ 、 $0 \leq z < 0.1$ ）で表される、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記複合酸化物は、一般式： $Li_{1+x}Ni_qMc_{(1-q-z)}Mb_zW_yO_2$ （式中、Maは、Mn、Co、及びAlのうちの少なくともいずれか1種であり、Mbは、Ti、Zr、Nb、Ta、Mo、Sb、Bi、Ca、Sr、Mg、Y、Sc、Vのうちの少なくともいずれか1種であり、x、y、zは、 $0.02 < x < 0.07$ 、 $0.7 < q < 0.95$ 、 $0.0005 < y < 0.01$ 、 $0 \leq z < 0.1$ ）で表される、請求項2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記複合酸化物の総モル量に対する前記被覆層のWのモル量の割合は、0.05モル%～1モル%の範囲である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 前記中間層の厚みは5nm～200nmの範囲である、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を有する正極を備える、非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/045844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>C01G 53/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 C; C01G53/00 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/525; C01G53/00; H01M4/36; H01M4/505		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2021-0117987 A (LG CHEM, LTD.) 29 September 2021 (2021-09-29) claims, paragraphs [0023]-[0032], [0053]	1-6
A	CN 111430679 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY COMPANY, LIMITED) 17 July 2020 (2020-07-17) claims 1, 2, 4	1-6
A	CN 107895793 A (GEM (WUXI) ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 10 April 2018 (2018-04-10) claim 1	1-6
A	CN 113764633 A (GUANGXI NORMAL UNIVERSITY) 07 December 2021 (2021-12-07) claims 1-4, example 4	1-6
A	CN 113903918 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY (MAANSHAN) CO., LTD.) 07 January 2022 (2022-01-07) claims 1-3	1-6
A	JP 2020-129481 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 27 August 2020 (2020-08-27) claim 7	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 January 2023		Date of mailing of the international search report 14 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/045844

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2021-0117987 A	29 September 2021	US 2022/0246921 A1 claims, paragraphs [0016]- [0024], [0038] WO 2021/187961 A1 EP 3955344 A1 CN 113853700 A JP 2022-529819 A	
CN 111430679 A	17 July 2020	(Family: none)	
CN 107895793 A	10 April 2018	(Family: none)	
CN 113764633 A	07 December 2021	(Family: none)	
CN 113903918 A	07 January 2022	(Family: none)	
JP 2020-129481 A	27 August 2020	US 2020/0259208 A1 claim 7 CN 111554918 A	
JP 2020-064858 A	23 April 2020	US 2020/0119351 A1 paragraphs [0151]-[0153] US 2022/0376245 A1 EP 3640215 A1 KR 10-2020-0042868 A CN 111056577 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/525(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 C; C01G53/00 A		
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）） H01M4/525; C01G53/00; H01M4/36; H01M4/505 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	KR 10-2021-0117987 A (LG CHEM, LTD.) 29.09.2021 (2021 - 09 - 29) 請求の範囲、段落0023～0032、0053	1-6
A	CN 111430679 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY COMPANY LIMITED) 17.07.2020 (2020 - 07 - 17) 請求項1、2、4	1-6
A	CN 107895793 A (GEM (WUXI) ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 10.04.2018 (2018 - 04 - 10) 請求項1	1-6
A	CN 113764633 A (GUANGXI NORMAL UNIVERSITY) 07.12.2021 (2021 - 12 - 07) 請求項1～4、実施例4	1-6
A	CN 113903918 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY (MAANSHAN) CO., LTD.) 07.01.2022 (2022 - 01 - 07) 請求項1～3	1-6
A	JP 2020-129481 A (トヨタ自動車株式会社) 27.08.2020 (2020 - 08 - 27) 請求項7	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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	
27.01.2023	14.02.2023	
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	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2020-064858 A (三星エスディアイ株式会社) 23.04.2020 (2020 - 04 - 23) 段落0140～0142	1-6

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/JP2022/045844

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR 10-2021-0117987 A	29.09.2021	US 2022/0246921 A1 請求の範囲、段落0016 ~0024、0038 WO 2021/187961 A1 EP 3955344 A1 CN 113853700 A JP 2022-529819 A	
CN 111430679 A	17.07.2020	(ファミリーなし)	
CN 107895793 A	10.04.2018	(ファミリーなし)	
CN 113764633 A	07.12.2021	(ファミリーなし)	
CN 113903918 A	07.01.2022	(ファミリーなし)	
JP 2020-129481 A	27.08.2020	US 2020/0259208 A1 請求項7 CN 111554918 A	
JP 2020-064858 A	23.04.2020	US 2020/0119351 A1 段落0151~0153 US 2022/0376245 A1 EP 3640215 A1 KR 10-2020-0042868 A CN 111056577 A	