

(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  
2019年5月23日(23.05.2019)



(10) 国際公開番号

**WO 2019/097951 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/525* (2010.01)    *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/505* (2010.01)    *H01M 10/0567* (2010.01)  
*H01M 4/66* (2006.01)    *H01M 10/0569* (2010.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2018/038914
- (22) 国際出願日:                    2018年10月19日(19.10.2018)
- (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 2017-222199    2017年11月17日(17.11.2017) 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: 國分 貴雄 (KOKUBU Takao). 辻智輝(TSUJI Tomoki).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, JO, 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, 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:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(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:** This positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries comprises composite oxide particles which contain Ni, Co and Li, while containing at least one of Mn and Al, and wherein the ratio of Ni to the total number of moles of the metal elements other than Li is 80% by mole or more. The composite oxide particles are composed of particles in an aggregated state and particles in a non-aggregated state; and the content ratio of the particles in an aggregated state to the particles in a non-aggregated state is from 5:95 to 50:50 in terms of the mass ratio.

(57) 要約: 非水電解質二次電池用正極活物質は、Ni、Co及びLiを含み、且つMn及びAlのうち少なくともいずれか一方を含み、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複合酸化物粒子を有し、前記複合酸化物粒子は、凝集状態の粒子及び非凝集状態の粒子から構成され、前記凝集状態の粒子と前記非凝集状態の粒子との含有割合は、質量比で、5:95~50:50の範囲である。

WO 2019/097951 A1

## 明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極活物質及び非水電解質二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質及び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、正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極と負極との間でリチウムイオン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には、正極を構成する正極活物質として、リチウム遷移金属複合酸化物の粉末からなり、該粉末を構成する粉末粒子が凝集塊を形成せずほとんど単独で存在する材料を用いることが開示されている。特許文献1によれば、上記正極活物質を用いることで、充放電サイクル特性が良好な非水電解質二次電池を提供することが可能であると記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-68300号公報

特許文献2：特開2009-32647号公報

### 発明の概要

[0005] ところで、Ni、Co及びLiを含み、且つMn及びAlのうち少なくともいずれか一方を含み、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複合酸化物粒子の場合、当該複合酸化物粒子を特許文献1のような非凝集状態の粒子とすると、良好な充放電サイクル特性は得られるものの、電池容量（放電容量）が低下するという問題が起こる。また、電池の出力を向上させる観点等から、電池の直流抵抗を低減することが望まれるが、特許文献1の技術を適用しても、電池の直流抵抗を低減すること

は困難である。

[0006] そこで、本開示は、Ni、Co及びLiを含み、且つMn及びAlのうち少なくともいずれか一方を含み、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複合酸化物粒子を有する正極活物質であって、当該複合酸化物粒子が非凝集状態の粒子である正極活物質と比較して、電池容量を向上させ、且つ電池の直流抵抗を低減させること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有する非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

[0007] 本開示の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、Ni、Co及びLiを含み、且つMn及びAlのうち少なくともいずれか一方を含み、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複合酸化物粒子を有し、前記複合酸化物粒子は、凝集状態の粒子及び非凝集状態の粒子から構成され、前記凝集状態の粒子と前記非凝集状態の粒子との含有割合は、質量比で、5：95～50：50の範囲である。

[0008] 本開示の一態様に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、前記正極は、正極集電体と正極活物質層を有し、前記正極活物質層は、上記非水電解質二次電池用正極活物質を含む。

[0009] 本開示の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質によれば、Ni、Co及びLiを含み、且つMn及びAlのうち少なくともいずれか一方を含む複合酸化物粒子を有する正極活物質であって、当該複合酸化物粒子が非凝集状態の粒子である正極活物質と比較して、電池容量を向上させ、且つ電池の直流抵抗を低減させることが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [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

[0011] 本開示の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、Ni、Co及びLiを含み、且つMn及びAlのうち少なくともいずれか一方を含み、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複

合酸化物粒子を有し、前記複合酸化物粒子は、凝集状態の粒子及び非凝集状態の粒子から構成され、前記凝集状態の粒子と前記非凝集状態の粒子の含有割合は、質量比で、5 : 95 ~ 50 : 50の範囲である。ここで、凝集状態の粒子とは、複合酸化物粒子が完全に1個ずつの一次粒子に分離した状態の粒子のみならず、一次粒子が数個~十数個（具体的には2個~19個）寄せ集まった状態の粒子を含む。また、凝集状態の粒子とは、複合酸化物粒子の一次粒子が数十個以上（具体的には20個以上）寄せ集まった状態の粒子を言う。

[0012] そして、本開示の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質によれば、電池容量（放電容量）の向上、直流抵抗の低減が可能となる。このメカニズムは十分に明らかでないが、以下のことが推察される。

[0013] Ni、Co及びLiを含み、且つMn及びAlのうち少なくともいずれか一方を含み、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複合酸化物粒子が非凝集状態の粒子である場合、当該複合酸化物粒子が凝集状態の粒子である場合と比較して、放電末期での相変化（結晶構造等の変化）が起こり難い。この相変化は電池容量の向上に寄与するものであるため、当該複合酸化物粒子が非凝集状態の粒子である場合は、当該複合酸化物粒子が凝集状態の粒子である場合と比べて、電池容量が低下する（なお、前述したように充放電サイクル特性は向上する）。ここで、本開示の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質のように、複合酸化物粒子が、凝集状態の粒子及び非凝集状態の粒子から構成され、前記凝集状態の粒子と前記非凝集状態の粒子の含有割合が、質量比で、5 : 95 ~ 50 : 50の範囲であると、放電末期において相変化の起きる凝集状態の粒子は、相変化の起こり難い非凝集状態の粒子と比較して放電深度が深くなるが、この電極内での複合酸化物粒子の放電深度の違いにより、凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子の間で電気化学的相互作用が生じ、非凝集状態の粒子の相変化を起こりやすくするものと推察される。したがって、本開示の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、複合酸化物粒子が非凝集状態の粒子である

非水電解質二次電池用正極活物質と比較して、電池容量が向上する。

[0014] また、複合酸化物粒子が凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子から構成される場合、凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子との間で放電深度に差が生じる。そして、放電深度の浅い粒子（非凝集状態の粒子）の存在が電池の直流抵抗の低減に寄与する。ここで、本開示の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質のように、凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子の含有割合が、質量比で、5 : 95 ~ 50 : 50 の範囲であると、上記範囲外の場合と比較して、凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子との間で放電深度に差が生じる上で、放電深度の浅い粒子（非凝集状態の粒子）の割合が高くなるため、電池の直流抵抗が低減されると推察される。

[0015] 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。

[0016] 図1は、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。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（ラミネート型電池）などが例示できる。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 以下に、正極、負極、非水電解質、セパレータについて詳述する。

[0021] [正極]

正極 11 は、例えば、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成される。正極集電体には、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。

[0022] 正極活物質層は、正極活物質を含む。また、正極活物質層は、正極活物質同士を結着して正極活物質層の機械的強度を確保したり、正極活物質層と正

極集電体との結着性を高めたりすることができる等の点で、結着材を含むことが好適である。また、正極活物質層は、当該層の導電性を向上させることができる等の点で、導電材を含むことが好適である。

[0023] 正極活物質は、Ni、Co及びLiを含み、且つMn及びAlのうち少なくともいずれか一方を含む複合酸化物粒子であって、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複合酸化物粒子を含む。以下、この複合酸化物粒子をNi高含有複合酸化物粒子と称する。

[0024] Ni高含有複合酸化物粒子は、例えば、一般式 $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$  ( $0.9 \leq x \leq 1.2$ ,  $0 < y + z \leq 0.2$ , Mは、Al及びMnのうち少なくともいずれか1種の元素を含む) で表される複合酸化物粒子であることが好ましい。Ni高含有複合酸化物粒子のNiの割合は、上記の通り80モル%以上であればよいが、例えば非水電解質二次電池の高容量化を図ることができる点等から、80モル%以上95モル%以下であることが好ましい(上記一般式の場合、 $0.05 \leq y + z \leq 0.2$ であることが好ましい)。また、Ni高含有複合酸化物粒子は、Li、Ni、Co、Al、Mn以外の元素を含んでいてもよく、例えば、W、Si、B、Zr、Mg、P、Ti、Mo、Na、Sc、Y、Fe、Cu、Zn、Cr、Pb、Sb、B等が挙げられる(上記一般式の場合、Mは、Al及びMnのうち少なくともいずれか1種の元素、及びAl、Mn以外の元素(例えばW、Si、B、Zr、Mg、P、Ti、Mo、Na、Sc、Y、Fe、Cu、Zn、Cr、Pbのうち少なくともいずれか1種の元素)を含んでいてもよい)。

[0025] Ni高含有複合酸化物粒子は、非凝集状態の粒子及び凝集状態の粒子から構成される。すなわち、正極活物質層中には、完全に1個ずつの一次粒子に分離した状態のNi高含有複合酸化物粒子(一次粒子が数個~十数個寄せ集まった状態の粒子も含む)と、一次粒子が数十個以上寄せ集まった状態のNi高含有複合酸化物粒子とから構成される。凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子の判別(一次粒子の寄せ集まり状態の定量化)は、以下の方法により行われる。例えば、正極11を樹脂中に埋め込み、クロスセクションポリッシュ

ヤ（CP）加工などにより正極11の断面を作製し、この断面における正極活物質層の断面をSEMにより撮影する。或いは、Ni高含有複合酸化物粒子の粉末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Ni高含有複合酸化物粒子の粒子断面を作製し、この断面をSEMにより撮影する。そして、断面SEM画像で確認できる粒子直径が体積平均粒子径から誤差10%以内の粒子を選定し、一次粒子サイズを確認する。一次粒子、凝集状態の粒子それぞれを真球とし、体積平均粒子から想定される体積に対する一次粒子の体積の比によって求める。

[0026] Ni高含有複合酸化物粒子における凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子との含有割合は、質量比で、5：95～50：50の範囲であれば特に制限されるものではないが、電池容量の向上又は電池の直流抵抗の低減の点等で、10：90～30：70の範囲であることが好ましい。すなわち、凝集状態の粒子の含有割合は、凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子の総量に対して5質量%～50質量%の範囲、好ましくは10質量%～30質量%の範囲であり、非凝集状態の粒子の含有割合は50質量%～95質量%の範囲、好ましくは70質量%～90質量%の範囲である。凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子との含有割合は、正極11の製造段階における各粒子の添加量から把握できるが、例えば、上記断面SEM画像から非凝集状態の二次粒子の平均径と凝集状態の二次粒子の平均径を測定し、それぞれの体積比率を計算することで、推定することも可能である。

[0027] 非凝集状態の粒子の平均粒子径は、例えば、2 $\mu$ m～20 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。平均粒子径が上記範囲を満たす場合、上記範囲を満たさない場合と比較して、正極活物質層内の充填密度が向上し、電池容量がより向上する場合がある。非凝集状態の粒子の平均粒子径とは、レーザ回折法によって測定される体積平均粒子径であって、粒子径分布において体積積算値が50%となるメジアン径を意味する。非凝集状態の粒子の平均粒子径は、例えば、マイクロトラック・ベル株式会社MT3000IIを用いて、レーザ回折法で測定することができる。

[0028] 非凝集状態の粒子の圧縮強度は、例えば、250 MPa以上であることが好ましく、350 MPa以上であることがより好ましい。非凝集状態の粒子の圧縮強度が上記範囲を満たす場合、上記範囲を満たさない場合と比較して、充放電による粒子の割れが抑制され、充放電サイクル特性の低下が抑制される場合がある。非凝集状態の粒子の圧縮強度の上限値は、特に制限されるものではないが、例えば、材料の性能の観点から、1500 MPa以下であることが好ましい。圧縮強度は、JIS-R1639-5で規定される方法で測定される。

[0029] 凝集状態の粒子を構成する一次粒子の平均粒子径は、例えば、500 nm以下であることが好ましく、50 nm～300 nmの範囲であることがより好ましい。凝集状態の粒子を構成する一次粒子の平均粒子径が、50 nm以下の場合には一次粒子界面が多すぎて平均作動電圧が低下し、300 nm以上では初期効率が低下し十分な容量が得られないため、上記範囲を満たす場合、上記範囲を満たさない場合と比較して、電池電力がより向上する場合がある。一次粒子の平均粒子径は、上記の断面SEM画像から、ランダムに20個の一次粒子を選択する。選択した10個の一次粒子の粒界を観察し、一次粒子の外形を特定した上で、20個の一次粒子それぞれの長径を求め、それらの平均値を一次粒子の平均粒径とする。

[0030] 凝集状態の粒子の平均粒子径は、例えば、5  $\mu$ m～20  $\mu$ mの範囲であることが好ましい。凝集状態の粒子の平均粒子径が上記範囲を満たす場合、上記範囲外の場合と比較して、正極活物質層内の充填密度が向上し、電池容量がより向上する場合がある。凝集状態の粒子の平均粒子径とは、レーザ回折法によって測定される体積平均粒子径であって、粒子径分布において体積積算値が50%となるメジアン径を意味する。凝集状態の粒子の平均粒径は、例えば、マイクロトラック・ベル株式会社MT3000IIを用いて、レーザ回折法で測定することができる。

[0031] 凝集状態の粒子は、粒子1個当たり10000～5000000個の一次粒子で構成されることが好ましい。凝集状態の粒子が、粒子1個当たり10

000~5000000個の一次粒子で構成されることで、例えば、凝集状態の粒子の微細化が抑制され、充放電サイクル特性の低下が抑制される場合がある。

[0032] Ni高含有複合酸化物粒子の含有量は、正極活物質の総量に対して、例えば、50質量%~100質量%の範囲であることが好ましく、80質量%~95質量%の範囲であることがより好ましい。Ni高含有複合酸化物粒子の含有量が上記範囲外の場合、上記範囲を満たす場合と比較して、電池容量を向上させる効果が低減する場合がある。なお、正極活物質は、Ni高含有複合酸化物粒子以外の正極活物質粒子を含んでいてもよく、例えば、LiCoO<sub>2</sub>やLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等のNi非含有の複合酸化物粒子、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%未満である複合酸化物粒子等が挙げられる。

[0033] 正極活物質の含有量は、正極活物質層の総量に対して、例えば、70質量%以上99質量%以下であることが好ましく、80質量%以上95質量%以下であることがより好ましい。

[0034] Ni高含有複合酸化物粒子の製造方法の一例を説明する。

[0035] Ni高含有複合酸化物粒子の製造方法は、Ni、Co、Al複合水酸化物やNi、Co、Mn複合水酸化物等を得る複合水酸化物合成工程と、複合水酸化物とリチウム化合物とを混合して原料混合物を得る原料混合工程と、原料混合物を焼成してNi高含有複合酸化物粒子を得る焼成工程と、を含む。

[0036] 複合水酸化物合成工程は、例えば、Ni、Co、Al（又はMn）等を含む金属塩の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、Al複合水酸化物やNi、Co、Mn複合水酸化物を析出（共沈）させる共沈法等が挙げられる。

[0037] ここで、Ni高含有複合酸化物粒子を非凝集状態の粒子として得る場合には、複合水酸化物合成工程において、複合水酸化物析出後、当該複合水酸化物を反応溶液中にそのまま存置するエージング工程を含むことが好ましい。

これにより、最終的に得られるNi高含有複合酸化物粒子が非凝集状態の粒子として得られ易くなる。

[0038] 原料混合工程は、例えば、上記複合水酸化物と、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等のリチウム化合物とを混合することにより、原料混合物を得る方法である。非凝集状態の粒子や凝集状態の粒子の調製は、複合水酸化物とリチウム化合物との混合割合を調整することにより可能である。例えば、Ni高含有複合酸化物粒子を非凝集状態の粒子として得る場合には、複合水酸化物とリチウム化合物との混合割合を、金属元素(Ni+Co+Al又はMn) : Liがモル比で1.0 : 1.02~1.0 : 1.2の範囲となる割合とすることが好ましい。また、例えば、Ni高含有複合酸化物粒子を凝集状態の粒子として得る場合には、複合水酸化物とリチウム化合物との混合割合を、金属元素(Ni+Co+Al又はMn) : Liがモル比で1.0 : 1.025~1.0 : 1.15の範囲となる割合とすることが好ましい。

[0039] 焼成工程は、例えば、上記原料混合物を酸素雰囲気下で焼成して、Ni高含有複合酸化物粒子を得る方法である。非凝集状態の粒子や凝集状態の粒子の調製は、原料混合物の焼成温度を調整することによっても可能である。例えば、Ni高含有複合酸化物粒子を非凝集状態の粒子として得る場合には、原料混合物の焼成温度は750℃~1100℃の範囲とすることが好ましい。この際の焼成温度は20時間~150時間が好ましい。また、例えば、Ni高含有複合酸化物粒子を凝集状態の粒子として得る場合には、原料混合物の焼成温度は600℃~1100℃の範囲とすることが好ましい。この際の焼成温度は10時間~150時間が好ましい。

[0040] 正極活物質層に含まれる導電材としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素粉末等が挙げられる。これらは、1種単独でもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] 正極活物質層に含まれる結着材としては、例えば、フッ素系高分子、ゴム系高分子等が挙げられる。フッ素系高分子としては、例えば、ポリテトラフ

ルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、またはこれらの変性体等が挙げられ、ゴム系高分子としては、例えば、エチレンープロピレンーイソプレン共重合体、エチレンープロピレンーブタジエン共重合体等が挙げられる。これらは、1種単独でもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0042] 本実施形態の正極11は、例えば、正極集電体上に、正極活物質、導電材、結着材等を含む正極合材スラリーを塗布・乾燥することによって正極活物質層を形成し、当該正極合材層を圧延することにより得られる。一般的に、凝集状態の粒子は高い硬度を有するため、正極活物質層の圧延時に、正極集電体に亀裂等の損傷が生じる場合がある。このような正極集電体の損傷を防ぐために、 $200\text{N}/\text{mm}^2 \sim 300\text{N}/\text{mm}^2$ の範囲の引張強度を有する正極集電体を用いることが好ましい。正極集電体の引張強度は、島津製作所製「小型卓上試験機E Z-L」を用い、正極集電体を $160\text{mm} \times 25\text{mm}$ のサイズに裁断したものを測定サンプルとして、引張速度 $2\text{mm}/\text{min}$ 、温度 $20^\circ\text{C}$ の条件で測定して得られた値である。

[0043] [負極]

負極12は、例えば、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極活物質層とを備える。負極集電体には、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。負極活物質層は、例えば、負極活物質、結着材、増粘材等を含む。

[0044] 負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、金属リチウム、リチウムーアルミニウム合金、リチウムー鉛合金、リチウムーシリコン合金、リチウムースズ合金等のリチウム合金、黒鉛、フッ化黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の金属酸化物等が挙げられる。これらは、1種単独でもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0045] 結着材としては、例えば、正極の場合と同様にフッ素系高分子、ゴム系高分子等を用いることもできるが、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）

又はこの変性体等を用いてもよい。

[0046] 増粘材としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリエチレンオキシド（PEO）等が挙げられる。これらは、1種単独でもよし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0047] 本実施形態の負極12は、例えば、負極集電体上に、負極活物質、結着材、増粘材等を含む負極合材スラリーを塗布・乾燥することによって負極活物質層を形成し、当該負極活物質層を圧延することにより得られる。

[0048] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。

[0049] 非水溶媒は、含フッ素環状カーボネートを含むことが好ましい。含フッ素環状カーボネートを含む非水溶媒は、含フッ素環状カーボネートを含まない非水溶媒と比較して、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下が抑制される場合がある。含フッ素環状カーボネートは、少なくとも1つのフッ素を含有している環状カーボネートであれば特に制限されるものではないが、例えば、モノフルオロエチレンカーボネート（FEC）、1, 2-ジフルオロエチレンカーボネート、1, 2, 3-トリフルオロプロピレンカーボネート、2, 3-ジフルオロ-2, 3-ブチレンカーボネート、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2, 3-ブチレンカーボネート等が挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。これらの中では、高温時におけるフッ酸の発生量が抑制される点等から、モノフルオロエチレンカーボネート（FEC）が好ましい。

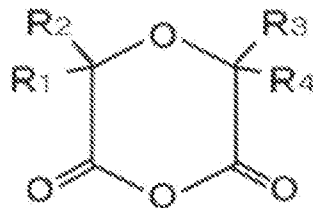
[0050] 含フッ素環状カーボネートの含有量は、例えば、非水溶媒中の総体積に対して、0.1体積%以上50体積%以下であることが好ましい。非水溶媒中の含フッ素環状カーボネートの含有量が上記範囲を満たす場合、上記範囲を満たさない場合と比較して、充放電サイクル特性の低下が抑制される場合がある。

- [0051] 非水溶媒は、含フッ素環状カーボネート以外にも、例えば、非フッ素系溶媒を含んでいてもよい。非フッ素系溶媒としては、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、カルボン酸エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの混合溶媒が挙げられる。
- [0052] 上記環状カーボネート類は、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート等が挙げられる。上記鎖状カーボネート類は、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。
- [0053] 上記カルボン酸エステル類は、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。
- [0054] 上記環状エーテル類は、例えば、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサソ、1, 4-ジオキサソ、1, 3, 5-トリオキサソ、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。
- [0055] 上記鎖状エーテル類は、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコール

ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。

[0056] 非水電解質は、例えば、電池容量を向上させる点等から、カルボン酸無水物を含むことが好ましい。カルボン酸無水物は、例えば下式(1)で表される環状カルボン酸無水物が好ましい。

[0057] [化1]



(1)

[0058] (式中、 $R_1 \sim R_4$ は独立して、H、アルキル基、アルケン基、又はアリール基である。)

環状カルボン酸無水物の具体例としては、例えば、ジグリコール酸無水物、メチルジグリコール酸無水物、ジメチルジグリコール酸無水物、エチルジグリコール酸無水物、ビニルジグリコール酸無水物、アリルジグリコール酸無水物、ジビニルジグリコール酸無水物等が挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。

[0059] カルボン酸無水物の含有量は、非水電解質の総質量に対して0.1質量%以上2.5質量%以下であることが好ましい。また、カルボン酸無水物の含有量は、正極活物質100質量部に対して、0.03質量部以上3質量部以下であることが好ましい。また、カルボン酸無水物の含有量は、負極活物質100質量部に対して、0.05質量部以上5質量部以下であることが好ま

しい。カルボン酸無水物の含有量として、上記いずれかの少なくとも一つを満たす場合、上記いずれも満たさない場合と比較して、電池容量がより向上する場合がある。

[0060] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$  ( $1 < x < 6$ ,  $n$ は1又は2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$  ( $l, m$ は0以上の整数)等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 $\text{LiPF}_6$ を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、非水溶媒1L当り0.8~1.8molとすることが好ましい。

[0061] [セパレータ]

セパレータ13には、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

[0062] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0063] [Ni高含有複合酸化物粒子Aの作製]

共沈法により得られた  $[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}](OH)_2$  と、LiOH とを、Li と、Li と、Ni, Co, Al の総量とのモル比が 1.1 : 1.0 になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を酸素雰囲気中にて 730°C で 50 時間焼成し、Ni 高含有複合酸化物粒子 A を得た。

[0064] Ni 高含有複合酸化物粒子 A を樹脂中に埋め込み、クロスセクションポリッシャ (CP) 加工により当該粒子の断面を作製し、この断面を SEM により観察した。その結果、Ni 高含有複合酸化物粒子 A は、一次粒子が数百個以上寄せ集まった凝集状態の粒子であった。また、Ni 高含有複合酸化物粒子 A を構成する一次粒子の平均粒径は 326 nm であった。

[0065] [Ni 高含有複合酸化物粒子 B の作製]

共沈法により得られた  $[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}](OH)_2$  と、LiOH とを、Li と、Ni, Co, Al の総量とのモル比が 1.1 : 1.0 になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を酸素雰囲気中にて 800°C で 50 時間焼成し、Ni 高含有複合酸化物粒子 B を得た。

[0066] Ni 高含有複合酸化物粒子 B を樹脂中に埋め込み、クロスセクションポリッシャ (CP) 加工により当該粒子の断面を作製し、この断面を SEM により観察した。その結果、Ni 高含有複合酸化物粒子 B は、完全に 1 個ずつの一次粒子に分離した状態で存在しているか、又は一次粒子が 2 個～10 個寄せ集まった状態で存在しており、非凝集状態の粒子であった。

[0067] また、Ni 高含有複合酸化物粒子 B の圧縮強度は 600 MPa であった。測定方法は前述したとおりである。

[0068] [Ni 高含有複合酸化物粒子 C の作製]

共沈法により得られた  $[Ni_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}](OH)_2$  と、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> とを、Li と、Ni, Co, Mn の総量とのモル比が 1.1 : 1.0 になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を空気雰囲気中にて 750°C で 30 時間焼成し、Ni 高含有複合酸化物粒子 C を

得た。

[0069] Ni高含有複合酸化物粒子Cを樹脂中に埋め込み、クロスセクションポリッシャ（CP）加工により当該粒子の断面を作製し、この断面をSEMにより観察した。その結果、Ni高含有複合酸化物粒子Cは、一次粒子が数百個以上寄せ集まった凝集状態の粒子であった。また、Ni高含有複合酸化物粒子Dを構成する一次粒子の平均粒径は187nmであった。

[0070] [Ni高含有複合酸化物粒子Dの作製]

共沈法により得られた $[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}](\text{OH})_2$ と、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ とを、Liと、Ni、Co、Mnの総量とのモル比が1.1:1.0になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を空気雰囲気中にて900℃で30時間焼成し、Ni高含有複合酸化物粒子Dを得た。

[0071] Ni高含有複合酸化物粒子Dを樹脂中に埋め込み、クロスセクションポリッシャ（CP）加工により当該粒子の断面を作製し、この断面をSEMにより観察した。その結果、Ni高含有複合酸化物粒子Dは、完全に1個ずつの一次粒子に分離した状態で存在しているか、又は一次粒子が2個～10個寄せ集まった状態で存在しており、非凝集状態の粒子であった。

[0072] また、得られたNi高含有複合酸化物粒子の圧縮強度は256MPaであった。

[0073] <実施例1>

[正極の作製]

Ni高含有複合酸化物粒子AとNi高含有複合酸化物粒子Bとを、質量比で5:95となるように混合し、これを正極活物質とした。当該正極活物質と、導電材としてのアセチレンブラックと、結着材としてのポリフッ化ビニリデンとを、質量比で100:1:1となるように混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを加えて、正極合材スラリーを調製した。次いで、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、これを乾燥させた後、圧延ローラを用いて圧延することにより、正極集電体の

両面に正極活物質層が形成された正極を作製した。

[0074] [非水電解質の調製]

モノフルオロエチレンカーボネート(FEC)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、15:45:40の体積比で混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1.3モル/Lの濃度となるように溶解させ、さらに、ジグリコール酸無水物(DGA)を0.2質量%溶解させ、非水電解質を調製した。

[0075] [非水電解質二次電池の作製]

上記正極及び負極としての金属リチウム箔に端子タブを取り付け、セパレータを介して巻回することにより電極体を作製し、当該電極体を上記非水電解質と共に、アルミニウム箔を樹脂でラミネートした外装体に、端子タブを外装体から突出させるように封入し、これを実施例1の非水電解質二次電池とした。

[0076] <実施例2>

Ni高含有複合酸化物粒子AとNi高含有複合酸化物粒子Bとを、質量比で10:90となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0077] <実施例3>

Ni高含有複合酸化物粒子AとNi高含有複合酸化物粒子Bとを、質量比で20:80となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0078] <実施例4>

Ni高含有複合酸化物粒子AとNi高含有複合酸化物粒子Bとを、質量比で30:70となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0079] <実施例5>

Ni高含有複合酸化物粒子AとNi高含有複合酸化物粒子Bとを、質量比で50:50となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実

実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0080] <比較例 1 >

正極活物質として、Ni 高含有複合酸化物粒子 B のみを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0081] <比較例 2 >

正極活物質として、Ni 高含有複合酸化物粒子 A のみを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0082] <比較例 3 >

Ni 高含有複合酸化物粒子 A と Ni 高含有複合酸化物粒子 B とを、質量比で 60 : 40 となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0083] [電池容量の測定]

環境温度 25℃の下、実施例 1～5 及び比較例 1～3 の各非水電解質二次電池を 0.1It の定電流で電圧が 4.3V になるまで定電流充電した後 0.02It に到達するまで定電圧充電し、0.1It の定電流で電圧が 2.5V になるまで定電流放電した。この時の放電容量を電池容量とした。

[0084] [電池の直流抵抗 (DCR) の測定]

環境温度 25℃の下、実施例 1～5 及び比較例 1～3 の各非水電解質二次電池を 0.1It の定電流で、SOC 10%まで充電した。このときの電圧を  $V_0$  とした。次に、0.5It の定電流で 10 秒間放電を行った。このときの電圧を  $V_1$  とした。そして、以下の式から直流抵抗 (DCR) を求めた。

[0085]  $DCR = (V_0 - V_1) / 0.5It$

表 1 に、実施例 1～5 及び比較例 1～3 の非水電解質二次電池における電池容量及び直流抵抗の結果を示す。

[0086]

[表1]

	正極活物質	質量比 (凝集：非凝集)	電池特性	
	構成元素		電池容量 (mA h / g)	直流抵抗 ( $\Omega$ )
実施例 1	Li, Ni, Co, Al	5:95	194.6	10.995
実施例 2	Li, Ni, Co, Al	10:90	195.7	10.795
実施例 3	Li, Ni, Co, Al	20:80	201.1	7.775
実施例 4	Li, Ni, Co, Al	30:70	208.0	9.45
実施例 5	Li, Ni, Co, Al	50:50	207.8	9.87
比較例 1	Li, Ni, Co, Al	0:100	192.2	11.745
比較例 2	Li, Ni, Co, Al	100:0	215.8	12.176
比較例 3	Li, Ni, Co, Al	60:40	206.8	11.25

[0087] 実施例 1～5 は、Ni、Co、Al、及びLiを含み、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複合酸化物粒子を有する正極活物質であって、当該複合酸化物粒子が凝集状態の粒子及び非凝集状態の粒子から構成され、凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子との含有割合が、質量比で、5：95～50：50の範囲である。一方、比較例 1 は、Ni、Co、Al、及びLiを含み、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複合酸化物粒子を有する正極活物質であり、複合酸化物粒子は、非凝集状態の粒子のみから構成されている。これらの実施例 1～5 及び比較例 1 を比較すると、実施例 1～5 は、比較例 1 より高い電池容量を示し、また、低い直流抵抗を示した。

[0088] 比較例 2 及び 3 は、Ni、Co、Al、及びLiを含み、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複合酸化物粒子を有する正極活物質であり、比較例 2 の複合酸化物粒子は、凝集状態の粒子のみから構成され、比較例 3 の複合酸化物粒子は、凝集状態の粒子及び非凝集状態の粒子から構成され、凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子との含有割合が、質量比で、60：40の範囲である。これらの比較例 2 及び 3 は、比較例 1 より高い電池容量を示したが、直流抵抗値は同等レベルであった。

[0089] <実施例 6>

Ni 高含有複合酸化物粒子CとNi 高含有複合酸化物粒子Dとを、質量比で5 : 95となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0090] <実施例7>

Ni 高含有複合酸化物粒子CとNi 高含有複合酸化物粒子Dとを、質量比で10 : 90となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0091] <実施例8>

Ni 高含有複合酸化物粒子CとNi 高含有複合酸化物粒子Dとを、質量比で20 : 80となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0092] <実施例9>

Ni 高含有複合酸化物粒子CとNi 高含有複合酸化物粒子Dとを、質量比で30 : 70となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0093] <実施例10>

Ni 高含有複合酸化物粒子CとNi 高含有複合酸化物粒子Dとを、質量比で50 : 50となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0094] <比較例4>

正極活物質として、Ni 高含有複合酸化物粒子Dのみを用いたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0095] <比較例5>

正極活物質として、Ni 高含有複合酸化物粒子Cのみを用いたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0096] <比較例6>

Ni 高含有複合酸化物粒子CとNi 高含有複合酸化物粒子Dとを、質量比で60 : 40となるように混合し、これを正極活物質としたこと以外は、実

施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0097] 実施例 6～10 及び比較例 3～6 の非水電解質二次電池の電池容量及び直流抵抗を測定した。その結果を表 2 に示す。

[0098] [表2]

	正極活物質		電池特性	
	構成元素	質量比 (凝集：非凝集)	電池容量 (mAh/g)	直流抵抗 ( $\Omega$ )
実施例 6	Li, Ni, Co, Mn	5:95	198.1	14.955
実施例 7	Li, Ni, Co, Mn	10:90	205.5	13.65
実施例 8	Li, Ni, Co, Mn	20:80	206.0	13.795
実施例 9	Li, Ni, Co, Mn	30:70	207.1	13.205
実施例 10	Li, Ni, Co, Mn	50:50	210.4	13.005
比較例 4	Li, Ni, Co, Mn	0:100	194.0	17.45
比較例 5	Li, Ni, Co, Mn	100:0	222.3	17.3
比較例 6	Li, Ni, Co, Mn	60:40	211.4	15.355

[0099] 実施例 6～10 は、Ni、Co、Mn、及び Li を含み、Li を除く金属元素の総モル数に対する Ni の割合が 80 モル%以上である複合酸化物粒子を有する正極活物質であって、当該複合酸化物粒子が凝集状態の粒子及び非凝集状態の粒子から構成され、凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子との含有割合が、質量比で、5：95～50：50 の範囲である。一方、比較例 4 は、Ni、Co、Mn、及び Li を含み、Li を除く金属元素の総モル数に対する Ni の割合が 80 モル%以上である複合酸化物粒子を有する正極活物質であり、複合酸化物粒子は、非凝集状態の粒子のみから構成されている。これらの実施例 6～10 及び比較例 4 を比較すると、実施例 6～10 は、比較例 4 より高い電池容量を示し、また、低い直流抵抗を示した。

[0100] 比較例 5 及び 6 は、Ni、Co、Mn、及び Li を含み、Li を除く金属元素の総モル数に対する Ni の割合が 80 モル%以上である複合酸化物粒子を有する正極活物質であり、比較例 5 の複合酸化物粒子は、凝集状態の粒子のみから構成され、比較例 6 の複合酸化物粒子は、凝集状態の粒子及び非凝

集状態の粒子から構成され、凝集状態の粒子と非凝集状態の粒子との含有割合が、質量比で、60 : 40の範囲である。これらの比較例5及び6は、比較例1より高い電池容量を示したが、直流抵抗は同等レベルであった。

### 符号の説明

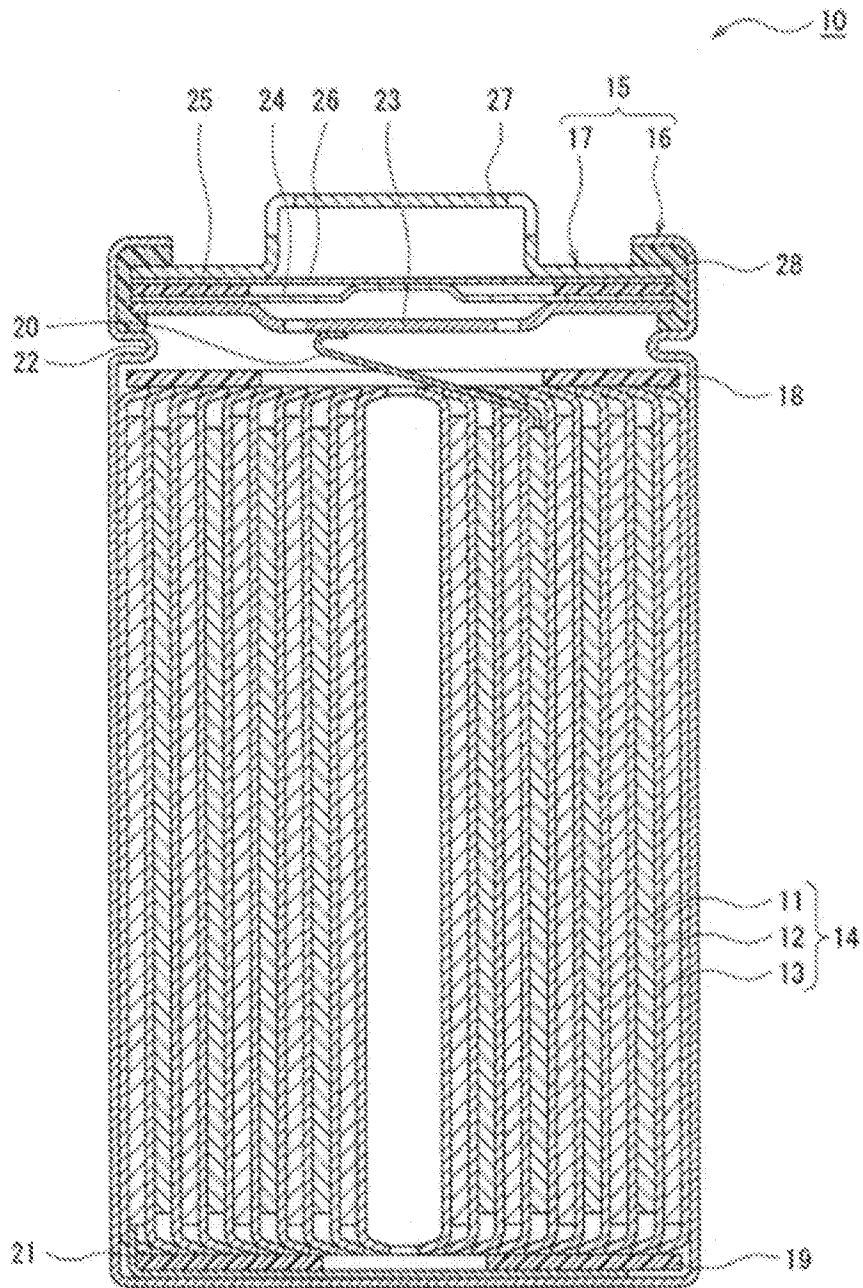
- [0101] 10 非水電解質二次電池
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 電極体
- 15 電池ケース
- 16 ケース本体
- 17 封口体
- 18, 19 絶縁板
- 20 正極リード
- 21 負極リード
- 22 張り出し部
- 23 フィルタ
- 24 下弁体
- 25 絶縁部材
- 26 上弁体
- 27 キャップ
- 28 ガスケット

## 請求の範囲

- [請求項1] Ni、Co及びLiを含み、且つMn及びAlのうち少なくともいずれか一方を含み、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が80モル%以上である複合酸化物粒子を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、
- 前記複合酸化物粒子は、凝集状態の粒子及び非凝集状態の粒子から構成され、前記凝集状態の粒子と前記非凝集状態の粒子との含有割合は、質量比で、5：95～50：50の範囲である、非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記非凝集状態の粒子は、250MPa以上の圧縮強度を有する、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] 前記凝集状態の粒子は、平均粒子径が500nm以下の一次粒子の凝集体である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記凝集状態の粒子と前記非凝集状態の粒子との含有割合は、質量比で、10：90～30：70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] 正極と、負極と、非水電解質とを備え、
- 前記正極は、正極集電体と正極活物質層を有し、前記正極活物質層は、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を含む、非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記正極集電体の引張強度は、200N/mm<sup>2</sup>～300N/mm<sup>2</sup>である、請求項5に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項7] 前記非水電解質は、含フッ素環状カーボネートを含む非水溶媒を有し、前記含フッ素環状カーボネートの含有量は、前記非水溶媒の総体積に対して0.1体積%～50体積%である、請求項5又は6に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項8] 前記非水電解質は、カルボン酸無水物を含む、請求項5～7のい

れか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/038914

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. H01M4/525 (2010.01) i, H01M4/505 (2010.01) i, H01M4/66 (2006.01) i,  
 H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0567 (2010.01) i,  
 H01M10/0569 (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)  
 Int.Cl. H01M4/525, H01M4/505, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0567,  
 H01M10/0569

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 Y	JP 9-129230 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 16 May 1997, claims 1-3, paragraphs [0067]-[0071], [0099], [0109] (Family: none)	1, 4, 5 2, 6-8
Y	JP 2008-251527 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 16 October 2008, claim 1, paragraphs [0004], [0005], [0057]-[0059], [0074]-[0077] & US 2008/0213670 A1 claim 1, paragraphs [0004], [0005], [0078]-[0081], [0101]-[0104] & CN 101237069 A	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 January 2019 (09.01.2019)	Date of mailing of the international search report 22 January 2019 (22.01.2019)
---	--

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/JP2018/038914

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/106768 A1 (PANASONIC CORP.) 23 September 2010, paragraphs [0015], [0025], [0037] & US 2011/0104569 A1 paragraphs [0024], [0046], [0062] & CN 102047474 A & KR 10-2011-0025678 A	1-8
Y	WO 2017/169129 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 05 October 2017, paragraphs [0028]-[0031] (Family: none)	1-8
Y	WO 2014/142279 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 18 September 2014, paragraphs [0111], [0112], [0131], [0132] & US 2016/0036041 A1 paragraphs [0120], [0144] & EP 2975680 A1 & CN 105051952 A & KR 10-2015-0122172 A	1-8
Y	WO 2012/111813 A1 (TOSHIBA CORP.) 23 August 2012, paragraphs [0010]-[0015], [0106], [0107], fig. 10-12 & US 2013/0330613 A1 paragraphs [0017]-[0022], [0116], [0117], fig. 10-12 & EP 2677572 A1 & CN 103314471 A	1-8
Y	JP 2016-157677 A (PANASONIC CORP.) 01 September 2016, claims 1, 2, paragraph [0043] & US 2016/0248090 A1 claims 1, 2, paragraph [0053] & CN 105914367 A	2
Y	JP 11-219709 A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 10 August 1999, paragraphs [0003]-[0006], table 1 (Family: none)	6
Y	JP 2013-239307 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 28 November 2013, paragraphs [0010], [0011], [0036] (Family: none)	7
Y	JP 2002-8717 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 11 January 2002, claims 1-3, 9, paragraphs [0007], [0008], [0020]-[0028] (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(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（IPC））

Int.Cl. H01M4/525, H01M4/505, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0569

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 Y	JP 9-129230 A（松下電器産業株式会社）1997.05.16, 請求項 1-3, [0067]-[0071], [0099], [0109]（ファミリーなし）	1, 4, 5 2, 6-8
Y	JP 2008-251527 A（松下電器産業株式会社）2008.10.16, 請求項 1, [0004], [0005], [0057]-[0059], [0074]-[0077] & US 2008/0213670 A1 Claim1, [0004], [0005], [0078]-[0081], [0101]-[0104] & CN 101237069 A	1-8

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 09.01.2019	国際調査報告の発送日 22.01.2019
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/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） 井原 純 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	WO 2010/106768 A1 (パナソニック株式会社) 2010. 09. 23, [0015], [0025], [0037] & US 2011/0104569 A1 [0024], [0046], [0062] & CN 102047474 A & KR 10-2011-0025678 A	1-8
Y	WO 2017/169129 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 2017. 10. 05, [0028]-[0031] (ファミリーなし)	1-8
Y	WO 2014/142279 A1 (日産自動車株式会社) 2014. 09. 18, [0111], [0112], [0131], [0132] & US 2016/0036041 A1 [0120], [0144] & EP 2975680 A1 & CN 105051952 A & KR 10-2015-0122172 A	1-8
Y	WO 2012/111813 A1 (株式会社東芝) 2012. 08. 23, [0010]-[0015], [0106], [0107], 図 10-12 & US 2013/0330613 A1 [0017]-[0022], [0116], [0117], FIGS. 10-12 & EP 2677572 A1 & CN 103314471 A	1-8
Y	JP 2016-157677 A (パナソニック株式会社) 2016. 09. 01, 請求項 1, 2, [0043] & US 2016/0248090 A1 Claims 1, 2, [0053] & CN 105914367 A	2
Y	JP 11-219709 A (新神戸電機株式会社) 1999. 08. 10, [0003]-[0006], 表 1 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2013-239307 A (株式会社豊田自動織機) 2013. 11. 28, [0010], [0011], [0036] (ファミリーなし)	7
Y	JP 2002-8717 A (三井化学株式会社) 2002. 01. 11, 請求項 1-3, 9, [0007], [0008], [0020]-[0028] (ファミリーなし)	8