(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
2021年10月7日(07.10.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/200395 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/011952

(22) 国際出願日： 2021年3月23日(23.03.2021)

(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 2020-065066 2020年3月31日(31.03.2020) 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 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 鈴木 拡哲 (**SUZUKI Hirotetsu**). 坂田基浩(**SAKATA Motohiro**).

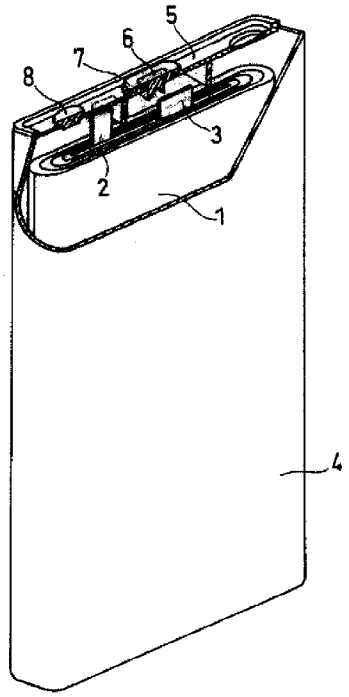
(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(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, IT, 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, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE 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および非水電解質二次電池



(57) **Abstract:** This positive electrode for nonaqueous electrolyte secondary batteries is provided with: a composite oxide that contains lithium and a transition metal; and an additive that covers at least a part of the surface of the composite oxide. The additive contains a cyclic inorganic phosphoric acid compound.

(57) 要約：非水電解質二次電池用正極は、リチウムと遷移金属とを含有する複合酸化物と、複合酸化物の表面の少なくとも一部を覆う添加剤と、を備え、添加剤は、環状の無機リン酸化合物を含む。

WO 2021/200395 A1

[続葉有]

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

非水電解質二次電池用正極およ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および非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、高エネルギー密度および高出力を有し、スマートフォン等のモバイル機器の電源、電気自動車等の車両の動力源、太陽光等の自然エネルギーの貯蔵装置等として有望視されている。非水電解質二次電池の正極活物質には、リチウムと遷移金属とを含む複合酸化物が用いられる。

[0003] 特許文献１では、非水電解質二次電池の正極活物質である、リチウムとマンガンとを含む複合酸化物の表面に、リン化合物を含む被覆層を形成することが提案されている。上記のリン化合物には、Li_3PO_4、$Li_4P_2O_7$および$LiPO_3$からなる群より選択される少なくとも１種（以下、Li_3PO_4等と称する。）が用いられる。上記の被覆層には、リン化合物とともに、Ｍｇ、ＡｌおよびＣｕからなる群より選択される少なくとも１種の元素を含む酸化物またはフッ化物も含ませている。

[0004] また、特許文献２では、非水電解質二次電池の正極活物質である、リチウムとマンガンとニッケルとを含むスピネル構造の複合酸化物の粒子表面に、有機リン酸化合物を付着させることが提案されている。上記の有機リン酸化合物は、$PO(OR)_3$（Ｒは、アルキル基、アリール基等の有機基である。）で表されるリン酸トリエステルである。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１１－１８７１９３号公報

特許文献2：国際公開第２０１６／０８４９６６号パンフレット

発明の概要

[0006] 特許文献１に記載のLi_3PO_4等は、液相法による被覆時に凝集し、島状に分布することがある。これは、被覆過程（加熱乾燥工程）における、原料よりも最終生成物の方が密度が大きい場合の原料と最終生成物の密度差（焼き締まり）や、原料の反応に伴うガス発生等の影響による。例えば、原料に$(NH_4)_2HPO_4$とLi_2CO_3を用いて、$(NH_4)_2HPO_4$よりも密度が大きいLi_3PO_4を生成する場合、$(NH_4)_2HPO_4$とLi_3PO_4の密度差が大きく、反応時にNH_3やCO_2のガスが生じ得るため、Li_3PO_4が凝集し易い。また、特許文献２に記載の有機リン酸化合物は、非水電解質中に流出し易い。

[0007] Li_3PO_4等が島状に分布したり、有機リン酸化合物が非水電解質中へ流出したりすることにより、複合酸化物の被覆が不十分となり、非水電解質の複合酸化物との接触による分解に伴いサイクル特性が低下することがある。

[0008] 上記に鑑み、本開示の一側面は、リチウムと遷移金属とを含有する複合酸化物と、前記複合酸化物の表面の少なくとも一部を覆う添加剤と、を備え、前記添加剤は、環状の無機リン酸化合物を含む、非水電解質二次電池用正極に関する。

[0009] 本開示の別の側面は、正極と、負極と、非水電解質と、を備え、前記正極は、上記の正極である、非水電解質二次電池に関する。

[0010] 本開示によれば、非水電解質二次電池のサイクル特性を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本開示の一実施形態に係る非水電解質二次電池の一部を切り欠いた概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0012] ［非水電解質二次電池用正極］

本開示の一実施形態に係る非水電解質二次電池用正極は、リチウムと遷移

金属とを含有する複合酸化物（正極活物質）と、複合酸化物の表面の少なくとも一部を覆う添加剤と、を備え、添加剤は、環状の無機リン酸化合物（以下、化合物Ａとも称する。）を含む。

[0013] 添加剤が化合物Ａを含む場合、複合酸化物の表面が添加剤で十分にかつ安定して覆われ易くなる。これにより、非水電解質の複合酸化物との接触による分解が抑制され、サイクル特性が向上する。

[0014] 化合物Ａは、液相法による被覆の過程で凝集しにくい。化合物Ａの場合、液相法による被覆において、最終生成物との密度差が小さく、反応時にガスが発生しにくい原料を用いることができる。さらに、化合物Ａは、複数のＰ原子を含む環構造を有し得、アニオン化により複数のＰ原子にそれぞれ結合する複数の酸素原子がO^-となり得る。この場合、化合物Ａのアニオンは、周囲の他の無機リン酸化合物のＰと相互に作用し易く、結合し易い。よって、添加剤が化合物Ａを含む場合、複合酸化物の表面を添加剤で広く層状に覆うことができる。

[0015] 化合物Ａは、アニオン化して複合酸化物の遷移金属と結合し易く、非水電解質中に流出しにくい。よって、添加剤が化合物Ａを含む場合、複合酸化物の表面を添加剤で安定して覆うことができる。また、化合物Ａは、優れた耐酸化性を有し、高電位の正極中で安定して存在し、電池の高出力化に有利である。化合物Ａはリチウムイオン伝導性に優れており、化合物Ａを含む被覆層を介して複合酸化物と非水電解質との間のリチウムイオンの移動がスムーズに行われる。

[0016] 環状の無機リン酸化合物（例えば環状ポリリン酸）は、鎖状の無機リン酸化合物（例えば鎖状ポリリン酸）と比べて、分子構造の観点から密になりにくく、密度が小さく、凝集しにくい。環状の無機リン酸化合物および鎖状の無機リン酸化合物よりも密度が小さい原料を用いる場合、鎖状の無機リン酸化合物よりも環状の無機リン酸化合物の方が、原料との密度差が小さく、凝集しにくい。

[0017] 添加剤は、少なくとも化合物Ａを含み、化合物Ａ以外の無機リン酸化合物

を含んでもよい。化合物Ａ以外の無機リン酸化合物は、Li_3PO_4、$Li_4P_2O_7$および$LiPO_3$等を含んでもよく、テトラポリリン酸等の鎖状ポリリン酸を含んでもよい。化合物Ａ由来のリン（Ｐ）の含有量は、複合酸化物および添加剤の合計に対して、例えば０．０１質量％以上であり、０．０１質量％以上、０．５質量％以下であってもよく、０．１質量％以上、０．５質量％以下であってもよい。

[0018] 添加剤は、非水電解質中に流出し易い有機リン酸化合物を実質的に含まない。例えば、原料溶液にH_3PO_4および$LiOH$を含む水溶液を用いる場合、添加剤は有機リン酸化合物を含まない。有機リン酸化合物を含む場合でも、複合酸化物１００質量部あたりに付着している有機リン酸化合物に由来するリン量は、例えば、０．００１質量部以下である。よって、有機リン酸化合物の非水電解質中への流出により複合酸化物の添加剤による被覆が不十分となることが回避される。電池内での添加剤に含まれる有機リン酸化合物の非水電解質中への流出量は、非水電解質の調製時（電池内への非水電解質の注入前）において非水電解質が有機リン酸化合物を含まない場合、非水電解質中の有機リン酸化合物の含有量を求めることで推定できる。非水電解質中の有機リン酸化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィー質量分析法（ＧＣ／ＭＳ）等により求められる。

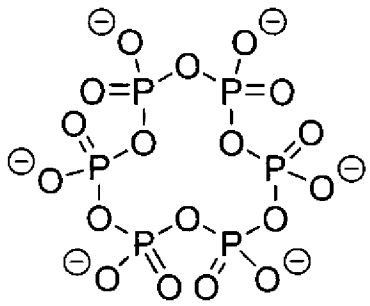
[0019] 化合物Ａは、環状ポリリン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。環状ポリリン酸の塩は、例えば、リチウム塩等のアルカリ金属塩を含む。環状ポリリン酸のアニオンは、Ｐに結合するO^-を複数有し、複合酸化物中の遷移金属等と結合し易い。環状ポリリン酸は、例えば、一般式：$(HPO_3)_n$で表される組成を有し得る。ｎは、例えば、３以上、６以下である。中でも、環状ポリリン酸は、ｎ＝６の場合のヘキサメタリン酸（$H_6P_6O_{18}$）を含むことが好ましい。

[0020] 化合物Ａはアニオン化して、複合酸化物中の遷移金属、非水電解質中のLi^+やH^+、周囲の無機リン酸化合物中のＰ（以下、複合酸化物中の遷移金属等と称する。）と、相互に作用し易く、結合し得る。化合物Ａのアニオンが

周囲の無機リン酸化合物のＰと結合することで、複合酸化物の表面が添加剤で層状に広く覆われ易い。化合物Ａのアニオンが複合酸化物中の遷移金属と結合することで、複合酸化物の表面が添加剤で安定して覆われる。化合物Ａのアニオンが非水電解質中のＬｉ$^{+}$と結合し易いことで、複合酸化物と非水電解質の間のリチウムイオンの移動がスムーズに行われる。

[0021] ヘキサメタリン酸のアニオンは、下記の式（Ｉ）で表される構造を有する。式（Ｉ）中のＰに結合するＯ$^{-}$は、複合酸化物中の遷移金属等と結合し得る。Ｐと結合するＯ$^{-}$を多く有し、複合酸化物中の遷移金属等との結合を多数形成し易い。

[0022] [化1]



（Ｉ）

[0023] 複合酸化物の表面を被覆している添加剤の成分（化合物Ａ）は、例えば、以下の方法により確認することができる。

[0024] 電池を分解して、正極を取り出す。正極を非水溶媒で洗浄し、正極に付着した非水電解質を除去し、乾燥により非水溶媒を除去する。正極から正極合剤層を採取し、適度に粉砕し、水に分散させる。正極合剤の分散液をろ過し、ろ液を試料溶液として得る。また、正極材料（表面が添加剤で被覆された複合酸化物粒子）を水に分散させた後、正極材料の分散液をろ過し、ろ液を試料溶液として得てもよい。上記で得られた試料溶液に含まれる成分について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）法による分析を行う。複合酸化物の表面を被覆している添加剤が化合物Ａを含む場合、試料溶液（水）中に化合物Ａが溶解しており、ＸＲＤパターンにおいて化合物Ａに基づくピークが観測される。上記の試料溶液について、核磁気共鳴（ＮＭＲ）分光法による分析を行ってもよ

い。

[0025] また、正極材料のＸＲＤ法により得られるＸＲＤパターンや透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により得られる電子線回折パターンに基づいて、複合酸化物の表面の被覆材料の分析を行ってもよい。

[0026] 正極中のリン（Ｐ）の含有量（添加剤由来のＰ量）は、複合酸化物および添加剤の合計に対して、０．１質量％以上、０．７５質量％以下であってもよく、０．２質量％以上、０．５５質量％以下であってもよい。Ｐの含有量が、複合酸化物および添加剤の合計に対して０．１質量％以上である場合、複合酸化物が添加剤で十分に被覆され、サイクル特性が向上し易い。Ｐの含有量が、複合酸化物および添加剤の合計に対して０．７５質量％以下である場合、正極中に複合酸化物が十分に確保され、電池を高容量化し易い。

[0027] 正極中のＰの含有量（複合酸化物および添加剤の合計に対する質量比）は、以下の方法により求めることができる。

[0028] 電池を分解して、正極を取り出す。正極を非水溶媒で洗浄し、正極に付着した非水電解質を除去し、乾燥により非水溶媒を除去する。正極から正極合剤を採取し、正極合剤の質量Ｗ１を測定する。正極合剤を所定の酸で溶液化し、ろ過により炭素材料（アセチレンブラック）や樹脂材料（ポリフッ化ビニリデン）の残渣をろ別し、試料溶液を得る。乾燥後の残渣の質量Ｗ２を測定する。（Ｗ１－Ｗ２）を、複合酸化物および添加剤を合計した質量として求める。得られた試料溶液を用いて、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析法により、試料溶液中のＰの質量Ｗ３を求める。得られた（Ｗ１－Ｗ２）およびＷ３を用いてＷ３／（Ｗ１－Ｗ２）×１００を算出し、上記のＰの含有量とする。

[0029] また、正極材料（表面が添加剤で被覆された複合酸化物粒子）の質量ＷＡを測定後、所定の酸で正極材料を溶液化し、試料溶液を得、ＩＣＰ発光分光分析法により試料溶液中のＰの質量ＷＢを求め、ＷＢ／ＷＡ×１００を上記のＰの含有量として求めてもよい。

[0030] 正極は、複合酸化物粒子と、複合酸化物粒子の表面を覆うとともに化合物

Ａを含む添加剤と、を備える正極材料を含んでもよい。正極は、正極集電体と、正極集電体に担持された正極合剤層とを備え、正極合剤層が、上記の正極材料を含んでもよい。

[0031] 正極材料におけるＰの分布の状態は、正極合剤層または正極材料の断面について、電子線プローブマイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）またはエネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）分析装置を用いて元素分析（元素マッピング）を行うことにより確認することができる。

[0032] 正極材料の作製方法は、例えば、複合酸化物粒子の表面に原料溶液を付着させる第１工程と、表面に原料溶液が付着した複合酸化物粒子を加熱乾燥する第２工程と、を含む。

[0033] 複合酸化物は、共沈法等を利用して合成され、例えば、リチウム化合物と、共沈法等により得られたリチウム以外の金属Ｍｅ（遷移金属）を含む化合物とを混合し、得られた混合物を所定の条件で焼成することで得られる。複合酸化物は、通常、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を形成している。複合酸化物粒子の平均粒径（Ｄ５０）は、例えば、３μｍ以上、２５μｍ以下である。なお、複合酸化物粒子の平均粒径（Ｄ５０）とは、レーザー回折散乱法で測定される体積基準の粒度分布において、体積積算値が５０％となる粒径（体積平均粒径）を意味する。第１工程は、合成した複合酸化物の粒子を洗浄する工程を兼ねてもよい。この場合、生産性の向上の面で有利である。

[0034] 第１工程では、例えば、原料溶液に複合酸化物粒子を加え、撹拌して、原料溶液中に複合酸化物粒子を分散させる。原料溶液は、例えば、H_3PO_4および$LiOH$を含む水溶液であり、H_3PO_4の水溶液に$LiOH$の水溶液を適量加えることにより得られる。原料溶液がH_3PO_4等の酸成分を含む場合、$LiOH$等のアルカリ成分を加えることで酸成分の一部が中和され、酸成分による複合酸化物への影響を小さくすることができる。原料溶液を調製し易い観点から、$LiOH$水溶液を加える量は、原料溶液のｐＨが８未満となる範囲で調整することが望ましい。複合酸化物粒子の投入量は、例えば、原

料溶液１Ｌあたり５００ｇ以上、２０００ｇ以下である。

[0035] 原料溶液（H_3PO_4およびＬｉＯＨの水溶液）中の原料組成を$Li_zH_{(3-z)}PO_4$で表すとき、ｚは１．０以上、１．８以下であってもよく、１．２以上、１．８以下であってもよい。この場合、原料溶液のｐＨを約６以上、８未満の範囲に調整し易い。酸成分による複合酸化物の影響が回避され、複合酸化物が正極活物質としての役割を十分に果たすことができる。原料溶液を調製し易く、化合物Ａが効率的に得られる。

[0036] なお、複合酸化物に、その合成時に用いたアルカリ成分（ＬｉＯＨ等）が残留している場合、原料溶液が複合酸化物の表面に付着すると、当該アルカリ成分の影響によりｚ値は若干増大する方向にシフトする。例えば、アルカリ成分が残留している複合酸化物に原料組成のｚ値が１である原料溶液が付着すると、ｚ値は１よりも大きくなる。ｚ値は、H_3PO_4に対するＬｉＯＨのモル比率により変化する。例えば、ＬｉＯＨ水溶液を加えない場合、ｚ＝０である。

[0037] 第２工程（加熱工程）は、加熱乾燥により複合酸化物粒子の表面に付着している分散媒を除去する工程と、複合酸化物粒子の表面に付着している原料を反応させて化合物Ａを生成する工程とを兼ねる。加熱温度は、例えば、１８０℃以上、４５０℃以下である。この場合、複合酸化物粒子の表面の乾燥と、当該表面での化合物Ａの生成とが、効率的に行われる。第２工程での加熱時に、生成した化合物Ａは、アニオンとして、複合酸化物粒子の金属Ｍｅ（遷移金属等）と結合し得る。

[0038] 第２工程では、例えば、加熱により複合酸化物粒子の表面に付着している原料溶液（H_3PO_4およびＬｉＯＨを含む水溶液）中の水が減少し、Li_3PO_4およびLiH_2PO_4が生成し、析出する。さらに、Li_3PO_4およびLiH_2PO_4が反応してヘキサメタリン酸を生成する。反応時に生成する水も加熱により蒸発する。このとき、テトラメタリン酸等のヘキサメタリン酸以外の環状ポリリン酸や、テトラポリリン酸等の鎖状ポリリン酸も少量生成し得る。また、Li_3PO_4等の未反応の成分も少量残留し得る。ヘキサメタリン

酸は、Li_3PO_4およびLiH_2PO_4よりも密度が小さいため、凝集しにくい。

[0039] 正極活物質は、リチウムと、リチウム以外の金属Ｍｅと、を含有する複合酸化物を含む。金属Ｍｅは、少なくとも遷移金属を含む。遷移金属は、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、銅（Ｃｕ）、クロム（Ｃｒ）、チタン（Ｔｉ）、ニオブ（Ｎｂ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、バナジウム（Ｖ）、タンタル（Ｔａ）およびモリブデン（Ｍｏ）からなる群より選択される少なくとも１種の元素を含んでもよい。

[0040] 金属Ｍｅは、遷移金属以外の金属を含んでもよい。遷移金属以外の金属は、アルミニウム（Ａｌ）、マグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、亜鉛（Ｚｎ）およびシリコン（Ｓｉ）からなる群より選択される少なくとも１種を含んでもよい。また、複合酸化物は、金属以外に、ホウ素（Ｂ）等を更に含んでもよい。

[0041] 高容量化の観点から、遷移金属は、少なくともＮｉを含むことが好ましい。金属Ｍｅは、Ｎｉと、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌ、ＴｉおよびＦｅからなる群より選択される少なくとも１種と、を含んでもよい。高容量化および高出力化の観点から、中でも、金属Ｍｅは、Ｎｉと、Ｃｏ、ＭｎおよびＡｌからなる群より選択される少なくとも１種と、を含むことが好ましく、Ｎｉと、Ｃｏと、Ｍｎおよび／またはＡｌと、を含むことがより好ましい。金属ＭｅがＣｏを含む場合、充放電時において、ＬｉとＮｉとを含む複合酸化物の相転移が抑制され、結晶構造の安定性が向上し、サイクル特性が向上し易い。金属ＭｅがＭｎおよび／またはＡｌを含む場合、熱安定性が向上する。

[0042] 高容量化し易い観点から、複合酸化物において、金属Ｍｅに対するＮｉの原子比：Ｎｉ／Ｍｅは、好ましくは０．３以上、１未満であり、より好ましくは０．５以上、１未満であり、更に好ましくは０．７５以上、１未満である。

[0043] サイクル特性の向上および高出力化の観点から、正極活物質は、層状岩塩型の結晶構造を有する、Ｎｉおよび／またはＣｏを含有する複合酸化物を含

んでもよく、スピネル型の結晶構造を有する、Ｍｎを含有する複合酸化物を含んでもよい。中でも、高容量化の観点から、層状岩塩型の結晶構造を有し、Ｎｉを含有し、金属Ｍｅに対するＮｉの原子比：Ｎｉ／Ｍｅが０．３以上の複合酸化物（以下、ニッケル系複合酸化物とも称する。）が好ましい。

[0044] 複合酸化物の表面を覆う、化合物Ａを含む添加剤は、リチウムイオン伝導性に優れており、複合酸化物によるリチウムイオンの吸蔵および放出がスムーズに行われる。また、化合物Ａを含む添加剤の被覆において、原料溶液にアルカリ成分を含ませることにより、原料溶液中の酸成分による複合酸化物の劣化が抑制される。よって、ニッケル系複合酸化物の表面を化合物Ａを含む添加剤で被覆する場合、ニッケル系複合酸化物を含む正極が有する高容量を十分に引き出すことができる。

[0045] ニッケル系複合酸化物は、結晶構造が比較的不安定であり、高電位の正極での非水電解質との接触に起因してＮｉの溶出等により劣化し易く、サイクル特性が低下し易い。よって、ニッケル系複合酸化物の場合、化合物Ａを含む添加剤での複合酸化物表面の被覆によるサイクル特性の改善効果が顕著に得られる。また、Ｎｉ系複合酸化物は、その合成に用いたアルカリ成分が残留することでアルカリ性を呈することがあり、複合酸化物表面の添加剤での被覆時に用いる原料溶液中の酸成分による複合酸化物の劣化が抑制され易い。

[0046] 複合酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、かつ、一般式（１）：$LiNi_{\alpha}M_{1-\alpha}O_2$（０．３≦α＜１を満たし、Ｍは、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌ、ＴｉおよびＦｅからなる群より選択される少なくとも１種の元素である。）で表される組成を有してもよい。αが上記範囲である場合、Ｎｉによる効果と、元素Ｍによる効果とが、バランス良く得られる。

[0047] サイクル特性の向上、高容量化および高出力化の観点から、複合酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、かつ、一般式（２）：$LiNi_xCo_yM_{1-x-y}O_2$で表される組成を有してもよい。一般式（２）中、０．３≦ｘ＜１、０＜ｙ≦０．５および０＜１－ｘ－ｙ≦０．３５を満たし、ＭはＡｌおよびＭ

ｎからなる群より選択される少なくとも１種の元素である。この場合、Ｎｉによる効果と、Ｃｏによる効果と、元素Ｍによる効果とが、バランス良く得られる。一般式（２）で表される複合酸化物の表面を化合物Ａを含む添加剤で被覆する場合において、当該複合酸化物が有する高容量を十分に引き出すことができる。中でも、一般式（２）中のＭはＡｌが好ましい。ｘ値は、０．５≦ｘ＜１の範囲であってもよい。ｙ値は、０＜ｙ≦０．３５の範囲であってもよい。

[0048] サイクル特性の向上および高出力化の観点から、複合酸化物は、スピネル型の結晶構造を有し、かつ、一般式（３）：$LiMn_{\beta}Ni_{2-\beta}O_4$（０．１≦$\beta$＜２）で表される組成を有してもよい。また、一般式（３）中、βは０．５以上、２未満であってもよい。

[0049] ［非水電解質二次電池］

本開示の一実施形態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、正極は、上記の正極である。

[0050] 以下、非水電解質二次電池の構成について詳細に説明する。

[0051] （正極）

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に担持された正極合剤層と、を備える。正極合剤層は、正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。正極合剤は、必須成分として上記の正極材料を含む。正極合剤は、任意成分として、結着剤、導電剤等を含んでもよい。分散媒としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等が用いられる。

[0052] 結着剤としては、樹脂材料、例えば、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂等が例示できる。フッ素樹脂としては、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）等が挙げられる。結着剤は、１種を単独で用

いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0053] 導電剤としては、例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック類；炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類；フッ化カーボンが挙げられる。導電剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0054] 正極集電体には、例えば、金属箔を用い得る。正極集電体を構成する金属としては、例えば、アルミニウム（Ａｌ）、チタン（Ｔｉ）、これらの金属元素を含む合金、ステンレス鋼が挙げられる。正極集電体の厚さは、特に限定されないが、例えば、３～５０μｍである。

[0055] （負極）

負極は、負極集電体と、負極集電体の表面に担持された負極合剤層と、を備えてもよい。負極合剤層は、例えば、負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。負極合剤層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。分散媒としては、例えば、水、ＮＭＰが用いられる。

[0056] 負極合剤は、負極活物質を必須成分として含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤等を含み得る。結着剤および導電剤としては、正極で例示したものを用いることができる。また、結着剤には、スチレン－ブタジエン共重合ゴム（ＳＢＲ）等のゴム材料を用いてもよい。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）およびその変性体（Ｎａ塩等）が挙げられる。

[0057] 負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出する炭素材料を含んでもよい。リチウムイオンを吸蔵および放出する炭素材料としては、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）等が挙げられる。中でも充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。

[0058] 負極活物質は、合金系材料を含んでもよい。合金系材料とは、リチウムと合金形成可能な金属を少なくとも１種類含む材料であり、例えば、ケイ素、

スズ、ケイ素合金、スズ合金、ケイ素化合物等が挙げられる。ケイ素化合物として、リチウムイオン伝導相と、その相に分散したケイ素粒子とを備える複合材料を用いてもよい。リチウムイオン伝導相として、リチウムシリケート相等のシリケート相、９５質量％以上が二酸化ケイ素であるケイ素酸化物相、炭素相等を用いてもよい。

[0059] 負極活物質として合金系材料と炭素材料とを併用してもよい。この場合、合金系材料と炭素材料との合計に占める炭素材料の割合は、例えば、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましい。

[0060] 負極集電体の形状および厚みは、正極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。負極集電体を構成する金属としては、例えば、銅（Ｃｕ）、ニッケル（Ｎｉ）、鉄（Ｆｅ）、これらの金属元素を含む合金が挙げられる。

[0061] （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リチウム塩とを含む。非水電解質におけるリチウム塩の濃度は、例えば、０．５ｍｏｌ／Ｌ以上、２ｍｏｌ／Ｌ以下が好ましい。リチウム塩濃度を上記範囲に制御することで、イオン伝導性に優れ、適度の粘性を有する非水電解質を得ることができる。ただし、リチウム塩濃度は上記に限定されない。

[0062] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステル等が用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）等が挙げられる。環状炭酸エステルは、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）等のフッ素化環状炭酸エステルや、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、ビニルエチレンカーボネート等の、炭素－炭素の不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含んでもよい。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、γ－バレロラクトン（ＧＶＬ）等が挙げ

られる。鎖状カルボン酸エステルとしては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、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、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル等が挙げられる。非水溶媒は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0063] リチウム塩としては、公知のリチウム塩を用いることができる。好ましいリチウム塩としては、例えば、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、LiSCN、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiB_{10}Cl_{10}$、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiCl、LiBr、LiI、ホウ酸塩類、イミド塩類などが挙げられる。ホウ酸塩類としては、ビス（１，２－ベンゼンジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（２，３－ナフタレンジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（２，２’－ビフェニルジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（５－フルオロ－２－オレート－１－ベンゼンスルホン酸－Ｏ，Ｏ’）ほう酸リチウムなどが挙げられる。イミド塩類としては、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（$LiN(FSO_2)_2$）、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（$LiN(CF_3SO_2)_2$）、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム（$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$）、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（$LiN(C_2F_5SO_2)_2$）などが挙げられる。リチウム塩は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0064] （セパレータ）

通常、正極と負極との間には、セパレータを介在させることが望ましい。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布等を用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンが好ましい。

[0065] 非水電解質二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と、非水電解質とが外装体に収容された構造

が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群等、他の形態の電極群が適用されてもよい。非水電解質二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型等、いずれの形態であってもよい。

[0066] 図１は、本開示の一実施形態に係る非水電解質二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0067] 電池は、有底角形の電池ケース４と、電池ケース４内に収容された電極群１および非水電解質とを備えている。電極群１は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群１は、負極、正極、およびセパレータを、平板状の巻芯を中心にして捲回し、巻芯を抜き取ることにより形成される。

[0068] 負極の負極集電体には、負極リード３の一端部が溶接等により取り付けられている。負極リード３の他端部は、樹脂製の絶縁板を介して、封口板５に設けられた負極端子６に電気的に接続されている。負極端子６は、樹脂製のガスケット７により、封口板５から絶縁されている。正極の正極集電体には、正極リード２の一端部が溶接等により取り付けられている。正極リード２の他端部は、絶縁板を介して、封口板５の裏面に接続されている。すなわち、正極リード２は、正極端子を兼ねる電池ケース４に電気的に接続されている。絶縁板は、電極群１と封口板５とを隔離するとともに負極リード３と電池ケース４とを隔離している。封口板５の周縁は、電池ケース４の開口端部に嵌合しており、嵌合部はレーザー溶接されている。このようにして、電池ケース４の開口部は、封口板５で封口される。封口板５に設けられている非水電解質の注入孔は、封栓８により塞がれている。

[0069] 以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0070] 《実施例１～５》

［正極材料の作製］

以下の手順で、液相法により、層状岩塩型の、$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Al_{0}$

$_{.05}$（ＮＣＡ）の組成を有する複合酸化物粒子（平均粒径（Ｄ５０）１１．１μｍ）の表面を、化合物Ａを含む添加剤で被覆した。

[0071] まず、H_3PO_4水溶液（濃度１ｍｏｌ／Ｌ）にＬｉＯＨ水溶液（濃度１ｍｏｌ／Ｌ）を加え、原料溶液（H_3PO_4およびＬｉＯＨを含む水溶液）を得た。原料溶液中の原料組成を$Li_zH_{(3-z)}PO_4$で表すとき、ｚが表１に示す値となるように、H_3PO_4水溶液に投入するＬｉＯＨ水溶液の量を調整した。ＬｉＯＨ水溶液の投入量は、原料溶液のｐＨが８未満となる量とした。

[0072] 原料溶液に複合酸化物粒子を投入した。このときの複合酸化物粒子の投入量は、原料溶液１Ｌあたり１２５０ｇとした。複合酸化物粒子を含む原料溶液を１５分間撹拌し、原料溶液中に複合酸化物粒子を分散させた。その後、ろ過により分散液中の複合酸化物粒子をろ別し、表面に原料溶液が付着した複合酸化物粒子を４５０℃で３時間加熱し、乾燥させた。このようにして、複合酸化物粒子の表面が添加剤で被覆された正極材料を得た。既述の方法により求められた、正極材料中のＰの含有量は、０．２１質量％であった。

[0073] ［正極の作製］

正極合剤にＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて攪拌し、正極スラリーを調製した。正極合剤には、上記で得られた正極材料と、アセチレンブラック（ＡＢ）と、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）との混合物を用いた。正極合剤において、正極材料と、ＡＢと、ＰＶＤＦとの質量比は、１００：２：２とした。

[0074] 正極集電体であるアルミニウム箔の表面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に正極合剤層（厚み４０μｍ、密度３．６ｇ／ｃｍ^3）が形成された正極を作製した。なお、表1中、実施例１～５の正極は、それぞれａ１～ａ５である。

[0075] ［負極の作製］

負極合剤に水を加えて攪拌し、負極スラリーを調製した。負極合剤には、人造黒鉛（平均粒径２０μｍ）と、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）と、カルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）と、の混合物を

用いた。負極合剤において、人造黒鉛と、ＳＢＲと、ＣＭＣ－Ｎａとの質量比は、１００：１：１とした。銅箔の表面に負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の両面に負極合剤層（厚み８０μｍ、密度１．６ｇ／ｃｍ^3）が形成された負極を作製した。

[0076] ［非水電解質の調製］

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）との混合溶媒（体積比２：８）にＬｉＰＦ$_6$を１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解させ、非水電解質を得た。

[0077] ［非水電解質二次電池の作製］

上記で得られた正極にＡｌ製の正極リードを取り付けた。上記で得られた負極にＮｉ製の負極リードを取り付けた。不活性ガス雰囲気中で、正極と負極とをポリエチレン薄膜（セパレータ）を介して渦巻状に捲回し、捲回型の電極群を作製した。電極群を、Ａｌ層を備えるラミネートシートで形成される袋状の外装体に収容し、上記の非水電解質を注入した後、外装体を封止して非水電解質二次電池を作製した。電極群を外装体に収容する際、正極リードおよび負極リードの一部は、それぞれ、外装体より外部に露出させた。なお、表１中、実施例１～５の電池は、それぞれＡ１～Ａ５である。

[0078] 《実施例６～１０》

正極の作製において、原料溶液（Ｈ$_3$ＰＯ$_4$およびＬｉＯＨを含む水溶液）の濃度を変えて、正極材料中のＰの含有量を表１に示す値とした以外、実施例１～５の正極ａ１～ａ５と同様の方法により、それぞれ実施例６～１０の正極ａ６～ａ１０を作製した。既述の方法により求められた、正極材料中のＰの含有量は、０．１質量％であった。正極ａ１の代わりに正極ａ６～ａ１０を用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により、それぞれ実施例６～１０の電池Ａ６～Ａ１０を作製した。

[0079] 《実施例１１～１３》

正極の作製において、分散液よりろ別した複合酸化物粒子の加熱温度を１８０℃とした以外、実施例３～５の正極ａ３～ａ５と同様の方法により、そ

れぞれ実施例１１～１３の正極ａ１１～ａ１３を作製した。既述の方法により求められた、正極材料中のＰの含有量は、０．２質量％であった。正極ａ１の代わりに正極ａ１１～ａ１３を用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により、それぞれ実施例１１～１３の電池Ａ１１～Ａ１３を作製した。

[0080] 《比較例１》

正極の作製において、複合酸化物の表面を添加剤で被覆しなかった以外、実施例1の正極ａ１と同様の方法により比較例１の正極ｂ１を作製した。正極ａ１の代わりに正極ｂ１を用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により比較例１の電池Ｂ１を作製した。

[0081] 上記で得られた電池Ａ１～Ａ１３および電池Ｂ１について、以下の評価を行った。

[0082] ［評価：充放電サイクル試験］

０．３Ｃの電流で電圧が４．４Ｖになるまで定電流充電を行い、その後、４．４Ｖの電圧で電流が０．０５Ｃになるまで定電圧充電を行った。その後、０．５Ｃの電流で電圧が２．５Ｖになるまで定電流放電を行った。充電と放電との間の休止時間は１０分とした。充放電は２５℃の環境下で行った。

[0083] 上記の充放電を１サイクルとして、１００サイクル行った。１サイクル目の放電容量に対する１００サイクル目の放電容量の割合を、容量維持率として求めた。なお、表１中の初回容量は、１サイクル目の放電容量である。

[0084] 評価結果を表１に示す。

[0085]

[表1]

電池	正極	複合酸化物	添加剤による被覆			評価	
			原料組成 $Li_zH_{(3-z)}PO_4$	加熱温度（℃）	P含有量（質量%）	初回容量（mAh/g）	100サイクル目容量維持率（%）
A1	a1	NCA	z=1.0	450	0.21	198.3	84.6
A2	a2	〃	z=1.2	〃	〃	198.1	84.8
A3	a3	〃	z=1.4	〃	〃	200.6	86.5
A4	a4	〃	z=1.6	〃	〃	200.9	86.6
A5	a5	〃	z=1.8	〃	〃	199.5	86.7
A6	a6	〃	z=1.0	〃	0.10	199.0	84.0
A7	a7	〃	z=1.2	〃	〃	198.9	84.6
A8	a8	〃	z=1.4	〃	〃	198.2	84.9
A9	a9	〃	z=1.6	〃	〃	197.7	84.9
A10	a10	〃	z=1.8	〃	〃	197.5	85.5
A11	a11	〃	z=1.4	180	0.20	198.2	84.2
A12	a12	〃	z=1.6	〃	〃	197.7	84.4
A13	a13	〃	z=1.8	〃	〃	197.5	85.1
B1	b1	〃	－	－	－	203.1	83.4

[0086] 正極ａ１～ａ１３について、既述の方法により、複合酸化物粒子の表面を被覆している添加剤の成分を調べた。その結果、いずれの場合も、化合物Ａであるヘキサメタリン酸（$Li_6P_6O_{18}$）と、オルトリン酸リチウム（Li_3PO_4）と、ピロリン酸リチウム（$Li_4P_2O_7$）とを含むことが確かめられた。

[0087] 電池Ａ１～Ａ１３では、初回容量が高く、かつ、電池Ｂ１と比べて高い容量維持率が得られた。また、電池Ａ４について、上記と同様の充放電を４５℃の環境下で行い、初回容量を求めたところ、初回容量は２１９．７ｍＡｈ／ｇであり、２５℃で充放電を行った場合の初回容量よりも上昇し、複合酸化物が活物質としての役割を十分に発揮していることが確かめられた。これにより、原料溶液の調製時にＬｉＯＨのアルカリ成分を加えることで、酸成分による複合酸化物への影響が十分に低減されていることが確かめられた。

[0088] 《実施例１４～１６》

正極の作製において、ＮＣＡの複合酸化物粒子の代わりに、層状岩塩型の、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$（ＮＣＭ）の組成を有する複合酸化物粒子（

平均粒径（Ｄ５０）１３μｍ）を得た以外、実施例１、２、５の正極ａ１、ａ２、ａ５と同様の方法により、それぞれ実施例１４～１６のｃ１～ｃ３を作製した。既述の方法により求められた、正極材料中のＰの含有量は、０．２３質量％であった。正極ａ１の代わりに正極ｃ１～ｃ３を用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により、それぞれ実施例１４～１６の電池Ｃ１～Ｃ３を作製した。

[0089] 《実施例１７》

正極の作製において、原料溶液（H_3PO_4およびＬｉＯＨを含む水溶液）の濃度を変えて、正極材料中のＰの含有量を表２に示す値とした以外、実施例１５の正極ｃ２と同様の方法により、実施例１７の正極ｃ４を作製した。既述の方法により求められた、正極材料中のＰの含有量は、０．５２質量％であった。正極ａ１の代わりに正極ｃ４を用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により、実施例１７の電池Ｃ４を作製した。

[0090] 《実施例１８》

正極の作製において、原料溶液（H_3PO_4およびＬｉＯＨを含む水溶液）の濃度を変えて、正極材料中のＰの含有量を表２に示す値とした以外、実施例１５の正極ｃ２と同様の方法により、実施例１８の正極ｃ５を作製した。既述の方法により求められた、正極材料中のＰの含有量は、０．７３質量％であった。正極ａ１の代わりに正極ｃ５を用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により、実施例１８の電池Ｃ５を作製した。

[0091] 《比較例２》

正極の作製において、複合酸化物粒子の表面を添加剤で被覆しなかった以外、実施例14の正極ｃ１と同様の方法により比較例２の正極ｄ１を作製した。正極ａ１の代わりに正極ｄ１を用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により比較例２の電池Ｄ１を作製した。

[0092] 上記で得られた実施例１４～１８の電池Ｃ１～Ｃ５および比較例２の電池Ｄ１について、実施例１の電池Ａ１と同様の評価を行った。評価結果を表２に示す。

[0093] [表2]

電池	正極	複合酸化物	添加剤による被覆			評価	
			原料組成 $Li_zH_{(3-z)}PO_4$	加熱温度 (℃)	P含有量 (質量%)	初回容量 (mAh/g)	100サイクル目容量維持率 (%)
C1	c1	NCM	z=1.0	450	0.23	178.5	83.3
C2	c2	〃	z=1.2	〃	〃	178.3	82.0
C3	c3	〃	z=1.8	〃	〃	177.4	80.3
C4	c4	〃	z=1.2	〃	0.52	177.0	78.5
C5	c5	〃	z=1.2	〃	0.73	175.6	82.3
D1	d1	〃	—	—	—	175.2	69.9

[0094] 正極ｃ１～ｃ５について、既述の方法により、複合酸化物粒子の表面を被覆している添加剤の成分を調べた。その結果、いずれの場合も、化合物Ａであるヘキサメタリン酸（$Li_6P_6O_{18}$）と、オルトリン酸リチウム（Li_3PO_4）と、ピロリン酸リチウム（$Li_4P_2O_7$）とを含むことが確かめられた。

[0095] 電池Ｃ１～Ｃ５では、初回容量が高く、かつ、電池Ｄ１よりも高い容量維持率が得られた。

[0096] 《実施例１９～２０》

正極の作製において、ＮＣＡの複合酸化物粒子の代わりに$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$（ＭｎＮｉ系スピネル構造）の組成を有する複合酸化物粒子（平均粒径（Ｄ５０）９μｍ）を用いた以外、実施例２の正極ａ２と同様の方法により、それぞれ実施例１９～２０のｅ１～ｅ２を作製した。既述の方法により求められた、正極材料中のＰの含有量は、０．２１質量％であった。正極ａ１の代わりに正極ｅ１～ｅ２を用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の方法により、それぞれ実施例１９～２０の電池Ｅ１～Ｅ２を作製した。

[0097] 《比較例３》

正極の作製において、複合酸化物粒子の表面を添加剤で被覆しなかった以外、実施例19の正極ｅ１と同様の方法により比較例３の正極ｆ１を作製した。正極ａ１の代わりに正極ｆ１を用いた以外、実施例１の電池Ａ１と同様の

方法により比較例３の電池Ｆ１を作製した。

[0098] 上記で得られた実施例１９～２０の電池Ｅ１～Ｅ２および比較例３の電池Ｆ１について、実施例１の電池Ａ１と同様の評価を行った。評価結果を表３に示す。

[0099] [表3]

電池	正極	複合酸化物	添加剤による被覆			評価	
			原料組成 $Li_zH_{(3-z)}PO_4$	加熱温度 (℃)	P含有量 (質量%)	初回容量 (mAh/g)	100サイクル目容量維持率 (%)
E1	e1	MnNi系スピネル構造	z=1.2	450	0.21	138.5	94.4
E2	e2	↑	z=1.2	↑	↑	138.0	94.1
F1	f1	↑	—	—	—	139.3	92.9

[0100] 正極ｅ１～ｅ２について、既述の方法により、複合酸化物粒子の表面を被覆している添加剤の成分を調べた。その結果、いずれの場合も、化合物Ａであるヘキサメタリン酸（$Li_6P_6O_{18}$）と、オルトリン酸リチウム（Li_3PO_4）と、ピロリン酸リチウム（$Li_4P_2O_7$）とを含むことが確かめられた。

[0101] 電池Ｅ１～Ｅ２では、電池Ｆ１と比べて、高い容量維持率が得られた。

産業上の利用可能性

[0102] 本開示に係る非水電解質二次電池は、例えば、スマートフォン等のモバイル機器の電源、電気自動車等の車両の動力源、太陽光等の自然エネルギーの貯蔵装置として好適に用いられる。

符号の説明

[0103] １ 電極群

２ 正極リード

３ 負極リード

４ 電池ケース

５ 封口板

6 負極端子

7 ガスケット

8 封栓

請求の範囲

[請求項1] リチウムと遷移金属とを含有する複合酸化物と、前記複合酸化物の表面の少なくとも一部を覆う添加剤と、を備え、

前記添加剤は、環状の無機リン酸化合物を含む、非水電解質二次電池用正極。

[請求項2] 前記リン酸化合物は、環状ポリリン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項１に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項3] 前記環状ポリリン酸は、ヘキサメタリン酸を含む、請求項２に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項4] リンの含有量が、前記複合酸化物および前記添加剤の合計に対して、０．１質量％以上、０．７５質量％以下である、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。

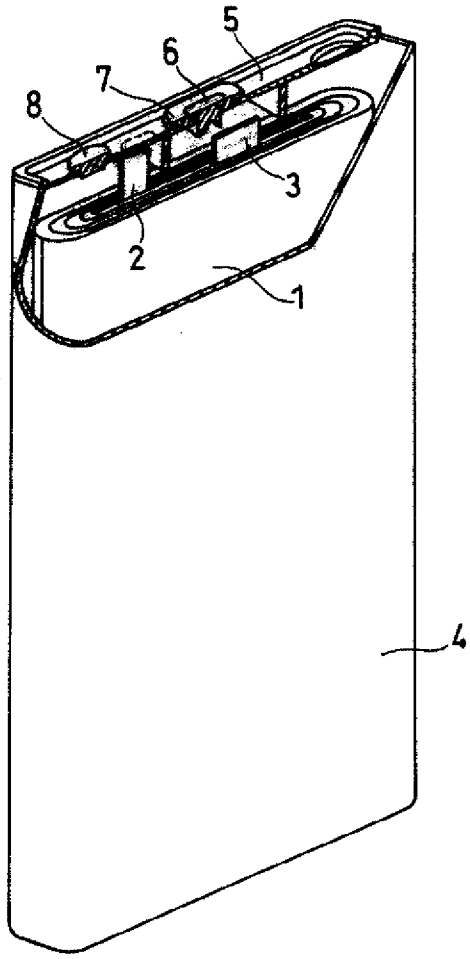
[請求項5] 前記複合酸化物は、層状岩塩型の結晶構造を有し、かつ、

一般式：$LiNi_xCo_yM_{1-x-y}O_2$で表わされる組成を有し、前記一般式中、０．３≦ｘ＜１、０＜ｙ≦０．５および０＜１－ｘ－ｙ≦０．３５を満たし、ＭはＡｌおよびＭｎからなる群より選択される少なくとも１種である、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。

[請求項6] 正極と、負極と、非水電解質と、を備え、

前記正極は、請求項１～５のいずれか１項に記載の正極である、非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/011952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i
FI: H01M4/525; H01M4/36 C
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; H01M4/36

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	JP 2008-16235 A (SONY CORP.) 24 January 2008 (2008-01-24) claims, paragraph [0066], example 2, table 1	1-4, 6
X	JP 2011-60562 A (NEC ENERGY DEVICES LTD.) 24 March 2011 (2011-03-24) paragraph [0065]	1-3, 6
A	JP 5526636 B2 (SONY CORP.) 18 June 2014 (2014-06-18)	1-6
A	JP 6387227 B2 (JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.) 05 September 2018 (2018-09-05)	1-6
A	JP 2012-38680 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 23 February 2012 (2012-02-23)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 May 2021 (28.05.2021)	08 June 2021 (08.06.2021)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/011952

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2008-16235 A	24 Jan. 2008	US 2008/0131778 A1 claims, paragraph [0375], example 3-2, table 3 KR 10-2008-0003729 A	
JP 2011-60562 A	24 Mar. 2011	(Family: none)	
JP 5526636 B2	18 Jun. 2014	US 2011/0020708 A1 CN 101964420 A KR 10-2011-0010568 A	
JP 6387227 B2	05 Sep. 2018	(Family: none)	
JP 2012-38680 A	23 Feb. 2012	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/011952

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; H01M 4/36(2006.01)i
FI: H01M4/525; H01M4/36 C

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; H01M4/36

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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	JP 2008-16235 A (ソニー株式会社) 24.01.2008 (2008-01-24) 特許請求の範囲,段落[0066],実施例2,表1	1-4,6
X	JP 2011-60562 A (ＮＥＣエナジーデバイス株式会社) 24.03.2011 (2011-03-24) 段落[0065]	1-3,6
A	JP 5526636 B2 (ソニー株式会社) 18.06.2014 (2014-06-18)	1-6
A	JP 6387227 B2 (日揮触媒化成株式会社) 05.09.2018 (2018-09-05)	1-6
A	JP 2012-38680 A (三菱化学株式会社) 23.02.2012 (2012-02-23)	1-6

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
28.05.2021	08.06.2021

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）
福井　晃三 4X 1192
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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/JP2021/011952

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-16235 A	24.01.2008	US 2008/0131778 A1 Claims, Paragraph[0375], Example 3-2,Table 3 KR 10-2008-0003729 A	
JP 2011-60562 A	24.03.2011	（ファミリーなし）	
JP 5526636 B2	18.06.2014	US 2011/0020708 A1 CN 101964420 A KR 10-2011-0010568 A	
JP 6387227 B2	05.09.2018	（ファミリーなし）	
JP 2012-38680 A	23.02.2012	（ファミリーなし）	