(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9月2日(02.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/172446 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/007144

(22) 国際出願日： 2021年2月25日(25.02.2021)

(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 2020-032999 2020年2月28日(28.02.2020) 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).

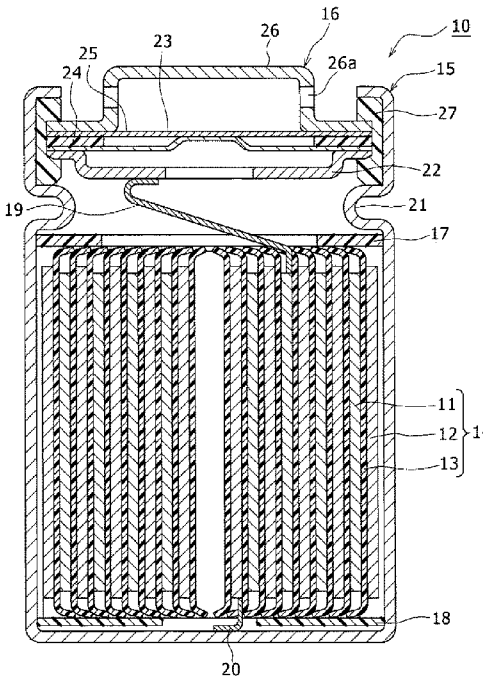
(72) 発明者: 村田 晶子 (**MURATA Akiko**). 川田 浩史 (**KAWADA Hiroshi**). 日比野 光宏(**HIBINO Mitsuhiro**).

(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,

(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:** This positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery contains a lithium transition metal complex oxide capable of occluding and releasing Li. The lithium transition metal complex oxide is represented by general formula $Li_xM1_yO_zF_w$ (in the formula, $0.5 \leq x<3.1$, $1 \leq y \leq 2$, $2 \leq z+w \leq 4$, and M1 is at least one element selected from Ni, Co, Mn, Ti, Fe, Al, Ge, Si, and Nb), and M2 (M2 being at least one element selected from Ca, Sr, Sc, Er, Y, Zr, and W) is included in the interior of secondary particles of the lithium transition metal complex oxide.

(57) 要約：非水電解質二次電池用正極活物質は、Ｌｉを吸蔵放出可能なリチウム遷移金属複合酸化物を含む。リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式$Li_xM1_yO_zF_w$（式中、０．５≦ｘ＜３．１、１≦ｙ≦２、２≦ｚ＋ｗ≦４、Ｍ１はＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｉ、及びＮｂから選ばれる少なくとも１種以上の元素）で表され、リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部にＭ２（Ｍ２は、Ｃａ、Ｓｒ、Ｓｃ、Ｅｒ、Ｙ、Ｚｒ、及びＷから選ばれる少なくとも１種以上の元素）を含む。

WO 2021/172446 A1

［続葉有］

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, 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、及び当該正極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池に含まれる正極活物質が電解質との副反応を起こすことで、充放電の繰り返しにより電池容量が低下することがある。この傾向は、特に高エネルギー密度の正極活物質を用いた電池で顕著である。特許文献１には、スピネル型リチウムマンガン系酸化物の表面にオリビン型リチウム金属リン酸酸化物等のナノ粒子がコーティングされた正極活物質が開示されている。また、特許文献２には、リチウム含有複合酸化物の表面にＺｒ等の金属元素の酸化物の微粒子が付着した正極活物質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１３－１９１５４０号公報

特許文献2：特開２０１２－１３８１９７号公報

発明の概要

[0004] 特許文献１及び特許文献２に開示された正極活物質を用いた二次電池は、コーティングをしていない正極活物質を用いた二次電池と比較して、耐久性は向上するが、電池容量が低くなる。特許文献１及び特許文献２に開示された正極活物質は、電池容量の点で未だ改良の余地がある。

[0005] 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、Ｌｉを吸蔵放出可能なリチウム遷移金属複合酸化物を含む。リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式$Li_xM1_yO_zF_w$（式中、０．５≦ｘ＜３．１、１≦ｙ≦２、２≦ｚ＋ｗ≦４、Ｍ１はＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｉ、

及びＮｂから選ばれる少なくとも１種以上の元素）で表され、リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部にＭ２（Ｍ２は、Ｃａ、Ｓｒ、Ｓｃ、Ｅｒ、Ｙ、Ｚｒ、及びWから選ばれる少なくとも１種以上の元素）を含む。

[0006] 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含む正極と、負極と、電解質とを備える。

[0007] 本開示の一態様によれば、電池の耐久性及び電池容量を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、実施形態の一例である円筒型の二次電池の縦方向断面図である。

[図2]図２は、実施例１と比較例１における、正極活物質の断面のＳＥＭ写真及びＥＰＭＡ分析結果である。

発明を実施するための形態

[0009] リチウム遷移金属複合酸化物の表面を酸化物等でコーティングした正極活物質によれば、電池の充放電の際の、電解質の分解、及び、正極活物質からの遷移金属の溶出という副反応を抑制できる。しかし、コーティングによってリチウムイオンが移動しづらくなり、電池容量が下がってしまうことがある。本発明者は、かかる課題について鋭意検討した結果、リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部にＣａ、Ｓｒ、Ｓｃ、Ｅｒ、Ｙ、Ｚｒ、及びWから選ばれる少なくとも１種以上の元素が存在する正極活物質を用いることで、二次電池の耐久性及び電池容量を向上させることができることを見出した。Ｃａ、Ｓｒ、Ｓｃ、Ｅｒ、Ｙ、Ｚｒ、及びWから選ばれる少なくとも１種以上の元素がリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部に存在することで、リチウムイオンが移動しやすくなるためと推察される。

[0010] 以下、本開示に係る非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体が円筒形の電池ケースに収容された円筒形電池を例示するが、電極体は、巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に１枚ずつ積層されてなる積層型であって

もよい。また、電池ケースは円筒形に限定されず、例えば角形、コイン形等であってもよく、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された電池ケースであってもよい。

[0011] 図１は、実施形態の一例である円筒型の二次電池１０の縦方向断面図である。図１に示す二次電池１０は、電極体１４及び非水電解質が外装体１５に収容されている。電極体１４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構造を有する。非水電解質の非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒は２種以上を混合して用いることができる。２種以上の溶媒を混合して用いる場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒を用いることが好ましい。例えば、環状カーボネートとして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（ＢＣ）等を用いることができ、鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、及びジエチルカーボネート（ＤＥＣ）等を用いることができる。非水電解質の電解質塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$等及びこれらの混合物を用いることができる。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば０．５～２．０ｍｏｌ／Ｌとすることができる。なお、以下では、説明の便宜上、封口体１６側を「上」、外装体１５の底部側を「下」として説明する。

[0012] 外装体１５の開口端部が封口体１６で塞がれることで、二次電池１０の内部は、密閉される。電極体１４の上下には、絶縁板１７，１８がそれぞれ設けられる。正極リード１９は絶縁板１７の貫通孔を通って上方に延び、封口体１６の底板であるフィルタ２２の下面に溶接される。二次電池１０では、フィルタ２２と電気的に接続された封口体１６の天板であるキャップ２６が正極端子となる。他方、負極リード２０は絶縁板１８の貫通孔を通って、外装体１５の底部側に延び、外装体１５の底部内面に溶接される。二次電池１０では、外装体１５が負極端子となる。なお、負極リード２０が終端部に設

置されている場合は、負極リード２０は絶縁板１８の外側を通って、外装体１５の底部側に延び、外装体１５の底部内面に溶接される。

[0013] 外装体１５は、例えば有底の円筒形状の金属製外装缶である。外装体１５と封口体１６の間にはガスケット２７が設けられ、二次電池１０の内部の密閉性が確保されている。外装体１５は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体１６を支持する溝入部２１を有する。溝入部２１は、外装体１５の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面でガスケット２７を介して封口体１６を支持する。

[0014] 封口体１６は、電極体１４側から順に積層された、フィルタ２２、下弁体２３、絶縁部材２４、上弁体２５、及びキャップ２６を有する。封口体１６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２４を除く各部材は互いに電気的に接続されている。下弁体２３と上弁体２５と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２４が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、例えば、下弁体２３が破断し、これにより上弁体２５がキャップ２６側に膨れて下弁体２３から離れることにより両者の電気的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体２５が破断し、キャップ２６の開口部２６ａからガスが排出される。

[0015] 以下、二次電池１０を構成する正極１１、負極１２、及びセパレータ１３について、特に正極１１を構成する正極合材層に含まれる正極活物質について詳説する。

[0016] ［正極］

正極１１は、例えば、金属箔等の正極芯体と、正極芯体上に形成された正極合材層とを有する。正極芯体には、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。正極は、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芯体上に塗布、乾燥して正極合材層を形成した後、この正極合材層を圧延することにより作製できる。

[0017] 正極合材層に含まれる導電材としては、例えば、カーボンブラック（ＣＢ）、アセチレンブラック（ＡＢ）、ケッチェンブラック、黒鉛等のカーボン系粒子などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0018] 正極合材層に含まれる結着材としては、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）等のフッ素系樹脂、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などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0019] 正極活物質は、Ｌｉを吸蔵放出可能なリチウム遷移金属複合酸化物を含む。リチウム遷移金属複合酸化物は、スピネル構造を有してもよい。リチウム遷移金属複合酸化物がスピネル構造を有することは、Ｘ線回折法（ＸＲＤ）により確認することができる。

[0020] リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子である。二次粒子を構成する一次粒子の粒径は、例えば、０．０５μｍ～１μｍである。一次粒子の粒径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察される粒子画像において外接円の直径として測定される。

[0021] リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の体積基準のメジアン径（Ｄ５０）は、例えば、３μｍ～３０μｍ、好ましくは５μｍ～２５μｍ、特に好ましくは７μｍ～１５μｍである。Ｄ５０は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から５０％となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。複合酸化物（Ｚ）の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、ＭＴ３０００ＩＩ）を用い、水を分散媒として測定できる。

[0022] リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式$Li_xM1_yO_zF_w$（式中、０．５≦ｘ＜３．１、１≦ｙ≦２、２≦ｚ＋ｗ≦４、Ｍ１はＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｉ、及びＮｂから選ばれる少なくとも１種以上の元素）で表される。リチウム遷移金属複合酸化物を構成する各元素のモル分

率は、例えば、Ｆを除く元素が、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析で、Ｆが、イオンクロマトグラフ（ＩＣ）測定で測定できる。

[0023] リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式$Li_{1+\alpha}Ni_{0.5-\beta}Mn_{1.5-\gamma}M2_{\beta+\gamma}O_aF_b$（式中、$0 \leqq \alpha \leqq 0.2$、$0 \leqq \beta < 0.2$、$0 \leqq \gamma < 0.5$、$0 \leqq b \leqq 0.2$、$3.8 \leqq a+b \leqq 4.2$、Ｍ２はＴｉ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｉ、及びＮｂから選ばれる少なくとも１種以上の元素）で表されてもよい。

[0024] リチウム遷移金属複合酸化物中のＬｉの割合を示す$1+\alpha$におけるαは、$0 \leqq \alpha \leqq 0.2$を満たし、$0 \leqq \alpha \leqq 0.05$を満たすことが好ましい。$\alpha$が０未満の場合、$\alpha$が上記範囲を満たす場合と比較して、電池容量が低下する場合がある。αが０．２超の場合、αが上記範囲を満たす場合と比較して、充放電サイクル特性の低下につながる場合がある。

[0025] リチウム遷移金属複合酸化物中のＬｉを除く金属元素の総モル数に対するＮｉの割合を示す$0.5-\beta$におけるβは、$0 \leqq \beta < 0.2$を満たし、$0 \leqq \beta \leqq 0.15$を満たすことが好ましく、$0 \leqq \beta \leqq 0.1$を満たすことがより好ましい。

[0026] リチウム遷移金属複合酸化物中のＬｉを除く金属元素の総モル数に対するＭｎの割合を示す$1.5-\gamma$におけるγは、$0 \leqq \gamma < 0.5$を満たし、$0 \leqq \gamma \leqq 0.3$を満たすことが好ましく、$0 \leqq \gamma \leqq 0.1$を満たすことがより好ましい。

[0027] リチウム遷移金属複合酸化物中のＬｉを除く金属元素の総モル数に対するＭ（ＭはＴｉ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｚｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｓｃ、Ｙ、及びＥｒから選ばれる少なくとも１種以上の元素）は任意成分であり、その割合を示す$\beta+\gamma$は、$\beta+\gamma \geqq 0$を満たす。

[0028] リチウム遷移金属複合酸化物中のＦの割合を示すｂは、$0 \leqq b \leqq 0.2$を満たし、$0 \leqq b \leqq 0.1$を満たすことが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物中にＦが含有されることで、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造の安定性が向上する。リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造が安定することにより、例えば、二次電池の耐久性が向上する。

[0029] 正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部にＭ２（Ｍ２は、Ｃａ、Ｓｒ、Ｓｃ、Ｅｒ、Ｙ、Ｚｒ、及びWから選ばれる少なくとも１種以上の元素）を含む。リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部にＭ２を含むことで、二次電池の耐久性及び電池容量を向上させることができる。

[0030] Ｍ２は、Ｃａ及びＳｒから選ばれる少なくとも１種以上の元素を含むことが好ましい。Ｃａ又はＳｒを二次粒子の内部に含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、二次電池の耐久性及び電池容量を向上させることができる。

[0031] 以下、説明の便宜上、上記のリチウム遷移金属複合酸化物、及び、当該リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部に含まれるＭ２を含む正極活物質を「複合酸化物（Ｙ）」とする。本開示において、二次電池に含まれる正極活物質は、複合酸化物（Ｙ）を主成分とし、実質的に複合酸化物（Ｙ）のみで構成されていてもよい。なお、正極活物質には、本開示の目的を損なわない範囲で、複合酸化物（Ｙ）以外の複合酸化物、或いはその他の化合物が含まれてもよい。

[0032] リチウム遷移金属複合酸化物に含有されるＬｉを除く金属元素の総モル数に対する、Ｍ２のモル分率は、０．２％～１０％が好ましく、０．２％～２％がより好ましい。複合酸化物（Ｙ）におけるＭ２のモル分率は、ＸＲＤにより測定できる。

[0033] 複合酸化物（Ｙ）におけるＭ２の分布は電子線マイクロアナライザー（ＥＰＭＡ）により二次元的に確認できる。具体的には、ＥＰＭＡにより、ＳＥＭと同様の反射電子像にてリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の形状を確認した後に、同一箇所に組成分析を行うと、リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部にＳｒが多く存在することが確認できる。

[0034] 複合酸化物（Ｙ）は、例えば、Ｌｉを含有しない複合化合物（Ｘ）に、Ｌｉ源及びＭ２源を添加して混合し、２００℃～１０５０℃で焼成することで合成できる。複合化合物（Ｘ）としては、Ｎｉ、Ｍｎ等を含有する複合酸化

物、水酸化物、炭酸化合物等が例示できる。Ｌｉ源としては、ＬｉＯＨ等が例示できる。Ｍ２源としては、Ｍ２の水酸化物、炭酸化合物、硝酸化合物等が例示できる。Ｍ２源は、Ｃａ（ＯＨ）$_2$、ＣａＣＯ$_3$、Ｃａ（ＮＯ$_3$）$_2$、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$、ＳｒＣＯ$_3$、Ｓｒ（ＮＯ$_3$）$_2$等が例示できる。Ｍ２源は、粉末状の固体、及び、Ｍ２源を溶解させた水溶液のいずれであってもよい。Ｍ２をリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は外部に分散させるとの観点から、水溶液を添加する方法が好ましい。水溶液を添加する場合には、水溶液の調整を容易にするとの観点から、Ｍ２源は水への溶解度が高いＣａ（ＮＯ$_3$）$_2$、Ｓｒ（ＮＯ$_3$）$_2$が好ましい。

[0035] ［負極］

負極１２は、例えば、金属箔等の負極芯体と、負極芯体の表面に設けられた負極合材層とを有する。負極芯体には、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、負極活物質及び結着材を含む。負極は、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芯体上に塗布、乾燥して負極合材層を形成した後、この負極合材層を圧延することにより作製できる。

[0036] 負極合材層には、負極活物質として、例えばリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素系活物質が含まれる。好適な炭素系活物質は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛（ＭＡＧ）、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）等の人造黒鉛などの黒鉛である。また、負極活物質には、Ｓｉ及びＳｉ含有化合物の少なくとも一方で構成されるＳｉ系活物質が用いられてもよく、炭素系活物質とＳｉ系活物質が併用されてもよい。

[0037] 負極合材層に含まれる結着材には、正極の場合と同様に、フッ素樹脂、ＰＡＮ、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることもできるが、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）を用いることが好ましい。また、負極合材層は、さらに、ＣＭＣ又はその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）などを含むことが好ましい。中で

も、ＳＢＲと、ＣＭＣ又はその塩、ＰＡＡ又はその塩を併用することが好適である。

[0038] ［セパレータ］

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。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ポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータは、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。セパレータの表面には、耐熱層などが形成されていてもよい。

[0039] ＜実施例＞

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。

[0040] ＜実施例１＞

［正極活物質の合成］

共沈により得られた、組成が$Ni_{0.5}Mn_{1.5}(OH)_4$のニッケルマンガン複合水酸化物を５００℃で焼成して、ニッケルマンガン複合酸化物（Ｘ）を得た。

[0041] 次に、ニッケルマンガン複合酸化物（Ｘ）、ＬｉＯＨ、及び$Sr(NO_3)_2$の水溶液を、Ｎｉ、Ｍｎの総量と、Ｌｉと、Ｓｒとのモル比が、１：０．５：０．００２になるように混合した。この混合物を９００℃で１０時間焼成した後、粉砕することにより、リチウム複合酸化物（Ｙ）を得た。ＸＲＤの結果、リチウム遷移金属複合酸化物に含有されるＬｉを除く金属元素の総モル数に対する、Ｓｒのモル分率は、０．１６％であった。

[0042] ［正極の作製］

上記正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を、９６．３：２．５：１．２の固形分質量比で混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を適量加えた後、これを混練して正極合材スラリーを調製した。当該正極合材スラリーをアルミニウム箔からなる正極芯体

の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、正極芯体の両面に正極合材層が形成された正極を得た。なお、正極の一部に正極芯体の表面が露出した露出部を設けた。

[0043] ［負極の作製］

負極活物質として天然黒鉛を用いた。負極活物質と、カルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）と、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）を、１００：１：１の固形分質量比で水溶液中において混合し、負極合材スラリーを調製した。当該負極合材スラリーを銅箔からなる負極芯体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極芯体の両面に負極合材層が形成された負極を得た。なお、負極の一部に負極芯体の表面が露出した露出部を設けた。

[0044] ［非水電解質の調製］

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。この非水溶媒に、$LiPF_6$を、１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度で、溶解させることによって、非水電解質を得た。

[0045] ［電池の作製］

上記正極の露出部にアルミニウムリードを、上記負極の露出部にニッケルリードをそれぞれ取り付け、ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回した後、径方向にプレス成形して扁平状の巻回型電極体を作製した。この電極体をアルミラミネートシートで構成される外装体内に収容し、上記非水電解質を注入した後、外装体の開口部を封止して、設計容量６５０ｍＡｈの非水電解質二次電池を得た。

[0046] ［容量維持率の評価］

まず、上記で作製した電池について、２５℃の温度環境下、０．２Ｃの定電流で電池電圧が４．９Ｖになるまで定電流充電を行い、４．９Ｖで電流値が０．０２Ｃになるまで定電圧充電を行った。その後、０．２Ｃの定電流で電池電圧が３．０Ｖになるまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを

５サイクル繰り返した後の電池を初期電池とした。

[0047] 初期電池について、下記サイクル試験を行った。サイクル試験の３サイクル目の放電容量と、２６サイクル目の放電容量を求め、下記式により容量維持率を算出した。

[0048] 容量維持率（％）＝（２６サイクル目放電容量÷３サイクル目放電容量）×１００

＜サイクル試験＞

試験セルを、２５℃の温度環境下、０．２Ｃの定電流で電池電圧が４．９Ｖになるまで定電流充電を行い、４．９Ｖで電流値が０．０２Ｃになるまで定電圧充電を行った。その後、０．２Ｃの定電流で電池電圧が３．０Ｖになるまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを２６サイクル繰り返した。

[0049] ＜実施例２＞

ニッケルマンガン複合酸化物（Ｘ）、ＬｉＯＨ、及び$Sr(NO_3)_2$の水溶液を、Ｎｉ、Ｍｎの総量と、Ｌｉと、Ｓｒとのモル比が、１：０．５：０．０２になるように混合したこと以外は、実施例１と同様にして電池を作製して評価を行った。ＸＲＤの結果、リチウム遷移金属複合酸化物に含有されるＬｉを除く金属元素の総モル数に対する、Ｓｒのモル分率は、０．９６％であった。

[0050] ＜実施例３＞

$Sr(NO_3)_2$の代わりに$Ca(NO_3)_2$を用いたこと以外は、実施例１と同様にして電池を作製して評価を行った。

[0051] ＜実施例４＞

$Sr(NO_3)_2$の代わりに$Ca(NO_3)_2$を用いたこと以外は、実施例２と同様にして電池を作製して評価を行った。

[0052] ＜比較例１＞

実施例１と同様に共沈によりニッケルマンガン複合酸化物（Ｘ）を得た。次に、ニッケルマンガン複合酸化物（Ｘ）、及びＬｉＯＨを、Ｎｉ、Ｍｎの

総量と、Ｌｉとのモル比が、１：０．５になるように混合し、この混合物を９００℃で１０時間焼成して焼成物を得た。さらに、この焼成物に、Ｓｒ（NO_3）$_2$の水溶液を、Ｎｉ、Ｍｎの総量と、Ｓｒとのモル比が、１：０．００２になるように混合添加し、９００℃で１０時間焼成した後、粉砕することによりリチウム複合酸化物（Ｚ）を合成し、これを正極活物質とした。得られた正極活物質（リチウム複合酸化物（Ｚ））について、実施例１と同様にして電池を作製して評価を行った。

[0053] ＜比較例２＞

焼成物に、Ｓｒ（NO_3）$_2$の水溶液を、Ｎｉ、Ｍｎの総量と、Ｓｒとのモル比が、１：０．０２になるように混合添加したこと以外は、比較例１と同様にして電池を作製して評価を行った。

[0054] ＜比較例３＞

Ｓｒ（NO_3）$_2$の代わりにＣａ（NO_3）$_2$を用いたこと以外は、比較例１と同様にして電池を作製して評価を行った。

[0055] ＜比較例４＞

Ｓｒ（NO_3）$_2$の代わりにＣａ（NO_3）$_2$を用いたこと以外は、比較例２と同様にして電池を作製して評価を行った。

[0056] 表１に、実施例及び比較例の初期電池の放電容量（初期容量）、及び、容量維持率の結果をまとめた。また、表１には、Ｍ２元素、Ｍ２の添加量、及び、リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部におけるＭ２の有無、も併せて示す。

[0057] [表1]

	M2			評価結果	
	元素	添加量 [mol%]	粒子中のCa、Srの有無	初期容量 [mAh/g]	容量維持率 [%]
実施例1	Sr	0.2	有	140.8	98.6
実施例2	Sr	2	有	140.9	98.9
実施例3	Ca	0.2	有	136.1	99.0
実施例4	Ca	2	有	131.8	99.3
比較例1	Sr	0.2	無	133.1	98.2
比較例2	Sr	2	無	129.8	98.8
比較例3	Ca	0.2	無	132.7	98.6
比較例4	Ca	2	無	129.7	98.8

[0058] 実施例１の電池は比較例１の電池と比べて、放電容量及び容量維持率が高かった。実施例２～４と比較例２～４の電池でも、同様に実施例の電池の方が比較例の電池よりも放電容量及び容量維持率が高かった。また、図２に、実施例１と比較例１における、正極活物質の断面のＳＥＭ写真及びＥＰＭＡ分析結果を示した。実施例１では、Ｓｒがリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部に偏在し、比較例１では、Ｓｒがリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子同士の間に偏在していた。実施例２と比較例２でも同様の傾向が見られた。また、実施例３、４では、Ｃａがリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部に偏在し、比較例３、４では、Ｃａがリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子同士の間に偏在していた。

符号の説明

[0059] １０ 二次電池
１１ 正極
１２ 負極
１２ａ 巻終端部
１３ セパレータ
１４ 電極体
１５ 外装体
１６ 封口体
１７，１８ 絶縁板
１９ 正極リード
２０ 負極リード
２１ 溝入部
２２ フィルタ
２３ 下弁体
２４ 絶縁部材
２５ 上弁体
２６ キャップ

２６ａ　　開口部

２７　　ガスケット

請求の範囲

[請求項1] Ｌｉを吸蔵放出可能なリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式$Li_xM1_yO_zF_w$（式中、０．５≦ｘ＜３．１、１≦ｙ≦２、２≦ｚ＋ｗ≦４、Ｍ１はＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｉ、及びＮｂから選ばれる少なくとも１種以上の元素）で表され、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部にＭ２（Ｍ２は、Ｃａ、Ｓｒ、Ｓｃ、Ｅｒ、Ｙ、Ｚｒ、及びWから選ばれる少なくとも１種以上の元素）を含む、非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項2] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式$Li_{1+\alpha}Ni_{0.5-\beta}Mn_{1.5-\gamma}M2_{\beta+\gamma}O_aF_b$（式中、$0 \leqq \alpha \leqq 0.2$、$0 \leqq \beta < 0.2$、$0 \leqq \gamma < 0.5$、$0 \leqq b \leqq 0.2$、$3.8 \leqq a+b \leqq 4.2$、Ｍ２はＴｉ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｉ、及びＮｂから選ばれる少なくとも１種以上の元素）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Ｍ２は、Ｃａ及びＳｒから選ばれる少なくとも１種以上の元素を含む、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。

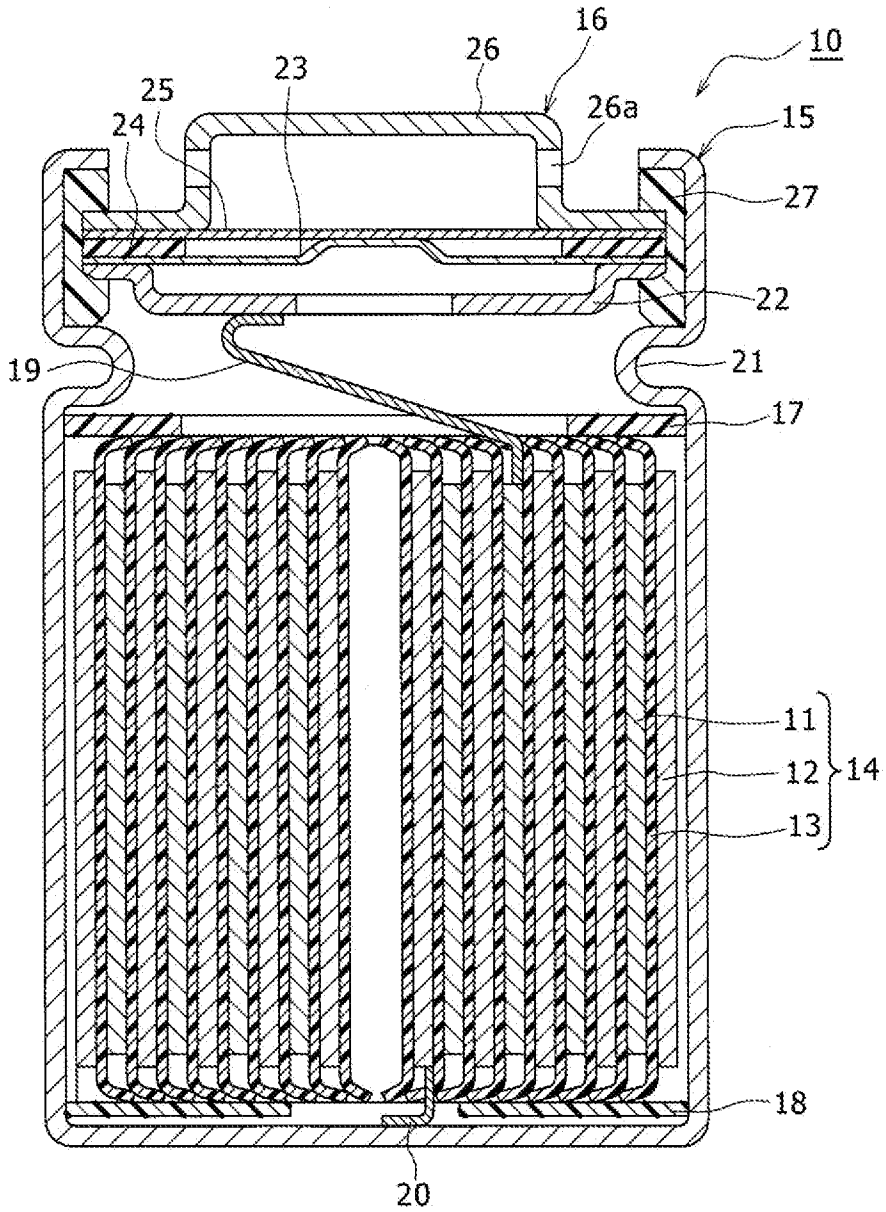
[請求項4] 前記リチウム遷移金属複合酸化物に含有されるＬｉを除く金属元素の総モル数に対する、Ｍ２のモル分率は、０．２％～１０％である、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項5] 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正極と、

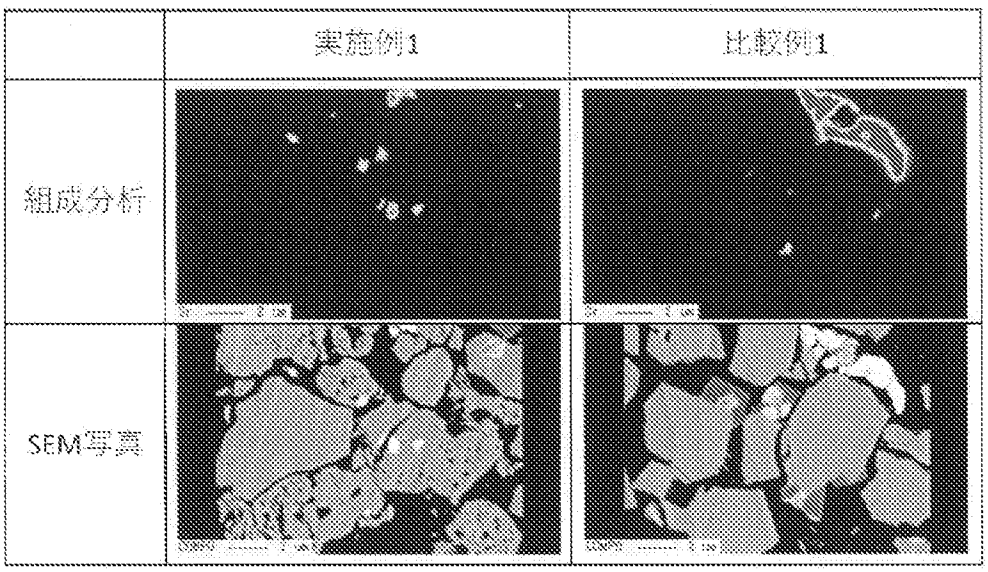
負極と、

電解質と、を備える非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/007144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i
FI: H01M4/505; H01M4/36 B; H01M4/525; H01M4/36 A; 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)
C01G53/00; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525

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 2005-322480 A (NEC CORP.) 17 November 2005 (2005-11-17) examples	1-5
X A	JP 2006-351487 A (SONY CORP.) 28 December 2006 (2006-12-28) examples	1, 3-5 2
X A	JP 2017-69135 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 06 April 2017 (2017-04-06) examples	1, 4-5 2-3
A	JP 2020-7210 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 16 January 2020 (2020-01-16)	1-5
P, X P, A	WO 2020/262348 A1 (PANASONIC CORP.) 30 December 2020 (2020-12-30) examples	1, 3-5 2

☐ 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
07 May 2021 (07.05.2021)	18 May 2021 (18.05.2021)

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/JP2021/007144

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2005-322480 A	17 Nov. 2005	(Family: none)	
JP 2006-351487 A	28 Dec. 2006	(Family: none)	
JP 2017-69135 A	06 Apr. 2017	(Family: none)	
JP 2020-7210 A	16 Jan. 2020	WO 2020/003848 A1	
WO 2020/262348 A1	30 Dec. 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/007144

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i
FI: H01M4/505; H01M4/36 B; H01M4/525; H01M4/36 A; 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））

C01G53/00; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 2005-322480 A (日本電気株式会社) 17.11.2005 (2005-11-17) 実施例	1-5
X	JP 2006-351487 A (ソニー株式会社) 28.12.2006 (2006-12-28) 実施例	1,3-5
A		2
X	JP 2017-69135 A (株式会社豊田自動織機) 06.04.2017 (2017-04-06) 実施例	1,4-5
A		2-3
A	JP 2020-7210 A (株式会社豊田自動織機) 16.01.2020 (2020-01-16)	1-5
P, X	WO 2020/262348 A1 (パナソニック株式会社) 30.12.2020 (2020-12-30) 実施例	1,3-5
P, A		2

☐ 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
07.05.2021	18.05.2021

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）
結城　佐織 4X 3132
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/JP2021/007144

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-322480 A	17.11.2005	（ファミリーなし）	
JP 2006-351487 A	28.12.2006	（ファミリーなし）	
JP 2017-69135 A	06.04.2017	（ファミリーなし）	
JP 2020-7210 A	16.01.2020	WO 2020/003848 A1	
WO 2020/262348 A1	30.12.2020	（ファミリーなし）	