

(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
2024年1月4日(04.01.2024)



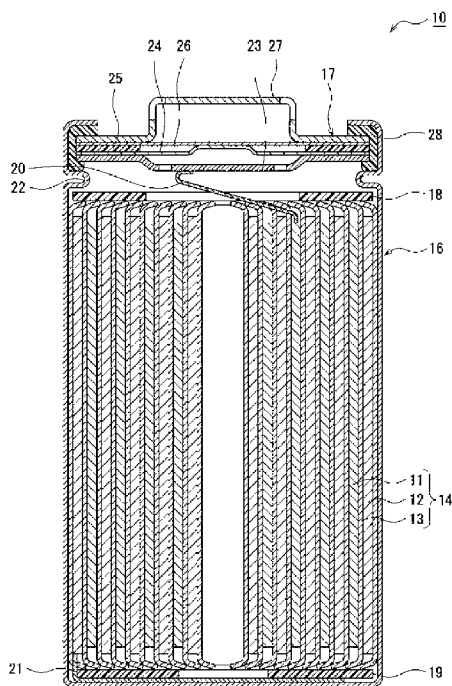
(10) 国際公開番号

WO 2024/004676 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/022227
- (22) 国際出願日: 2023年6月15日(15.06.2023)
- (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 2022-104807 2022年6月29日(29.06.2022) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 東郷 政一 (TOGO Masakazu), 井之上 勝哉 (INOUE Katsuya), 小笠原 毅 (OGASAWARA Takeshi).
- (74) 代理人: 弁理士法人YKI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3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, MU, 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 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: The present invention provides a positive electrode active material which improves the storage characteristics of a nonaqueous electrolyte secondary battery. This positive electrode active material, which is contained in a nonaqueous electrolyte secondary battery, contains a lithium transition metal composite oxide; and the lithium transition metal composite oxide contains Ni, Ca and Sr, and comprises secondary particles, each of which is composed of aggregated primary particles. With respect to the distribution of element concentrations in a cross-section of the lithium transition metal composite oxide as determined using time-of-flight secondary ion mass spectrometry, at least one of the ratio I_{Ca_OUT}/I_{Ca_IN} of the normalized intensity I_{Ca_OUT} of Ca in the surfaces of the secondary particles to the normalized intensity I_{Ca_IN} of Ca in the insides of the secondary particles and the ratio I_{Sr_OUT}/I_{Sr_IN} of the normalized intensity I_{Sr_OUT} of Sr in the surfaces of the secondary particles to the normalized intensity I_{Sr_IN} of Sr in the insides of the secondary particles is 7 to 20.

WO 2024/004676 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))

(57) 要約：非水電解質二次電池の保存特性を向上させる正極活物質を提供する。この非水電解質二次電池に含まれる正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物を含み、リチウム遷移金属複合酸化物は、Ni、Ca、及びSrを含有し、且つ、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いたリチウム遷移金属複合酸化物断面の元素濃度分布において、二次粒子内部のCaの規格化強度 I_{Ca_IN} に対する二次粒子表面のCaの規格化強度 I_{Ca_OUT} の比 I_{Ca_OUT}/I_{Ca_IN} 、及び、二次粒子内部のSrの規格化強度 I_{Sr_IN} に対する二次粒子表面のSrの規格化強度 I_{Sr_OUT} の比 I_{Sr_OUT}/I_{Sr_IN} の少なくとも一方が、7以上20以下である。

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に関する。

背景技術

[0002] 従前より、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) は高いエネルギー密度を有することが知られており、Niの一部をCo、Al、Mn等に置換することで、信頼性等の電池特性を向上させることができる。

[0003] 特許文献1には、Ni、Co、及びMnを含有するNCM系のリチウム遷移金属複合酸化物に所定の割合でSrを固溶させた正極活物質を用いることで、二次電池の充放電サイクル特性及び安全性を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6226430号公報

発明の概要

[0005] ところで、Niの含有率が80%以上のリチウム遷移金属複合酸化物は、非水電解質と副反応を起こしやすいので、長期保管後に非水電解質二次電池の特性が低下することがある。特に、高温で保持された場合には、電池容量の低下が課題となる場合がある。特許文献1に記載の技術は、Niの含有率が高いリチウム遷移金属複合酸化物を用いた電池特性の向上については検討しておらず、未だ改善の余地がある。

[0006] 本開示の目的は、非水電解質二次電池の保存特性を向上させる正極活物質を提供することである。

[0007] 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、リチウム遷移

金属複合酸化物を含み、リチウム遷移金属複合酸化物は、Ni、Ca、及びSrを含有し、且つ、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いたリチウム遷移金属複合酸化物断面の元素濃度分布において、二次粒子内部のCaの規格化強度 I_{Ca_IN} に対する二次粒子表面のCaの規格化強度 I_{Ca_OUT} の比 I_{Ca_OUT}/I_{Ca_IN} 、及び、二次粒子内部のSrの規格化強度 I_{Sr_IN} に対する二次粒子表面のSrの規格化強度 I_{Sr_OUT} の比 I_{Sr_OUT}/I_{Sr_IN} の少なくとも一方が、7以上20以下であることを特徴とする。

[0008] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、上記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、非水電解質とを備えることを特徴とする。

[0009] 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によれば、非水電解質二次電池の保存特性を向上させることができる。

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縦方向断面図である。

[図2]リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の断面を模式的に表した図。

発明を実施するための形態

[0011] リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造は、遷移金属層、Li層、酸素層が存在し、Li層に存在するLiイオンが可逆的に出入りすることで、電池の充放電反応が進行する。一般に、Niを主成分とするリチウム遷移金属複合酸化物は、高容量の正極活物質として知られている。しかし、Niの含有率が80%以上のリチウム遷移金属複合酸化物は、非水電解質と副反応を起こしやすい。このため、長期保管後には電池容量が低下する場合があります、保存特性に課題がある。

[0012] 特許文献1は、Ni、Co、及びMnを含有するNCM系のリチウム遷移金属複合酸化物に所定の割合でSrを固溶させた正極活物質を用いることで、二次電池の充放電サイクル特性及び安全性を向上させる技術を開示している。しかし、特許文献1は、Niの含有率が高いリチウム遷移金属複合酸化

物を用いた電池特性の向上については検討しておらず、未だ改善の余地がある。

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、二次粒子の表面と内部に所定の割合でCa及びSrを存在させたリチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、保存特性が向上することを見出した。CaとSrとの相乗効果により、保管中の非水電解質との副反応が抑制されると推察される。

[0014] 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外装体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、外装体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。

[0015] 図1は、実施形態の一例である円筒形の二次電池10の軸方向断面図である。図1に示すように、二次電池10は、巻回型の電極体14と、電解液と、電極体14及び電解質を収容する外装体16とを備える。電極体14は、正極11、負極12、及びセパレータ13を含み、正極11と負極12がセパレータ13を介して渦巻き状に巻回された巻回構造を有する。外装体16は、軸方向一方側が開口した有底円筒形状の金属製容器であって、外装体16の開口は封口体17によって塞がれている。以下では、説明の便宜上、電池の封口体17側を上、外装体16の底部側を下とする。

[0016] 電極体14を構成する正極11、負極12、及びセパレータ13は、いずれも矩形形状の長尺体であって、長手方向に渦巻状に巻回されることで電極体14の径方向に交互に積層される。セパレータ13は、正極11及び負極12を相互に隔離している。負極12は、リチウムの析出を防止するために、正極11よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極12は、正極11よりも長手方向及び短手方向に長く形成される。2枚のセパレータ13

は、少なくとも正極 1 1 よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば正極 1 1 を挟むように配置される。電極体 1 4 は、溶接等により正極 1 1 に接続された正極リード 2 0 と、溶接等により負極 1 2 に接続された負極リード 2 1 とを備える。電極体 1 4 において、正極 1 1 及び負極 1 2 の長手方向が巻回方向となり、正極 1 1 及び負極 1 2 の短手方向が軸方向となる。即ち、正極 1 1 及び負極 1 2 の短手方向の端面は、電極体 1 4 の軸方向の端面を形成する。

[0017] 電極体 1 4 の上下には、絶縁板 1 8, 1 9 がそれぞれ配置される。図 1 に示す例では、正極リード 2 0 が絶縁板 1 8 の貫通孔を通して封口体 1 7 側に延び、負極リード 2 1 が絶縁板 1 9 の外側を通して外装体 1 6 の底部側に延びている。正極リード 2 0 は封口体 1 7 の内部端子板 2 3 の下面に溶接等で接続され、内部端子板 2 3 と電氣的に接続された封口体 1 7 の天板であるキャップ 2 7 が正極端子となる。負極リード 2 1 は外装体 1 6 の底部内面に溶接等で接続され、外装体 1 6 が負極端子となる。

[0018] 外装体 1 6 と封口体 1 7 の間にはガスケット 2 8 が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。外装体 1 6 には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体 1 7 を支持する溝入部 2 2 が形成されている。溝入部 2 2 は、外装体 1 6 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 1 7 を支持する。封口体 1 7 は、溝入部 2 2 と、封口体 1 7 に対してかしめられた外装体 1 6 の開口端部とにより、外装体 1 6 の上部に固定される。

[0019] 封口体 1 7 は、電極体 1 4 側から順に、内部端子板 2 3、下弁体 2 4、絶縁部材 2 5、上弁体 2 6、及びキャップ 2 7 が積層された構造を有する。封口体 1 7 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 2 5 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 2 4 と上弁体 2 6 は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材 2 5 が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体 2 4 が上弁体 2 6 をキャップ 2 7 側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体 2 4 と上弁体 2 6 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。

[0020] 以下、二次電池 10 を構成する正極 11、負極 12、セパレータ 13 及び非水電解質について、特に正極 11 について詳説する。

[0021] [正極]

正極 11 は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有する。正極合剤層は、正極集電体の両面に形成されることが好ましい。正極集電体には、アルミニウム、アルミニウム合金など、正極 11 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。正極集電体の厚みは、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ である。

[0022] 正極合剤層は、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含む。正極合剤層の厚みは、例えば、正極集電体の片側で $10\ \mu\text{m}$ ～ $150\ \mu\text{m}$ である。正極 11 は、例えば、正極集電体の表面に正極活物質、導電剤等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合剤層を正極集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0023] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、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、カーボンナノチューブ (CNT)、グラフェン、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用いてもよい。

[0024] 正極合剤層に含まれる結着剤としては、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、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN) などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] 正極合剤層に含まれる正極活物質は、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、Ni、Ca、及びSrを含有する。

[0026] リチウム遷移金属複合酸化物におけるNiの含有率は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、80モル%以上である。これにより、電池容量を向

上させることができる。Niの含有率は、好ましくは85モル%以上であり、より好ましくは90モル%以上である。また、Niの含有率は、構造の安定化の観点から、95モル%以下であることが好ましい。

[0027] リチウム遷移金属複合酸化物におけるCaの含有率は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、好ましくは0.01モル%~5モル%であり、より好ましくは0.1モル%~4モル%であり、さらに好ましくは0.2モル%~3モル%である。

[0028] リチウム遷移金属複合酸化物におけるSrの含有率は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、好ましくは0.01モル%~5モル%であり、より好ましくは0.05モル%~3モル%であり、さらに好ましくは0.08モル%~2モル%である。

[0029] リチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、Co、Al、及びMnからなる群より選択された1つ以上の元素を含んでもよい。リチウム遷移金属複合酸化物におけるCo、Al、及びMnの含有率は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、各々、例えば、0モル%~10モル%である。また、Co、Al、及びMnの含有率の合計は、例えば、0モル%~18モル%である。

[0030] リチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、Nb、Ti、Zr、W、及びSiからなる群より選択された1つ以上の元素を含んでもよい。リチウム遷移金属複合酸化物におけるNb、Ti、Zr、W、及びSiの含有率は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、各々、例えば、0モル%~1モル%である。また、Nb、Ti、Zr、W、及びSiの含有率の合計は、例えば、0モル%~2モル%である。

[0031] リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、一般式 $Li_aNi_xM1_yM2_zCa_sSr_tO_{2-b}$ (式中、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.80 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.18$ 、 $0 \leq z \leq 0.02$ 、 $0.0001 \leq s \leq 0.05$ 、 $0.0001 \leq t \leq 0.05$ 、 $0 \leq b \leq 0.05$ 、 $x+y+z+s+t=1$ 、M1はCo、Al、及びMnからなる群より選択された1つ以上の元素、M2はNb、Ti、Zr、W、及びSiからなる群より選択された1つ以上の元素)

で表される複合酸化物である。リチウム遷移金属複合酸化物に含有される金属元素の割合は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）により測定できる。

[0032] リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含む。一次粒子の粒径は、例えば、 $0.02\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ である。一次粒子の粒径は、走査電子顕微鏡（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。二次粒子の平均粒子径は、例えば、 $2\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である。ここで、平均粒子径とは、体積基準のメジアン径（D50）を意味する。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。二次粒子の粒度分布は、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。

[0033] Ca及びSrは、二次粒子表面及び二次粒子内部に存在する。Ca及びSrは、二次粒子内部において、例えば、一次粒子の表面に存在し、一次粒子内部には固溶していない。これにより、非水電解質とリチウム遷移金属複合酸化物との副反応を抑制する効果が顕著となる。Caは、二次粒子表面及び二次粒子内部において、Caを含有する化合物として存在してもよい。Caを含有する化合物としては、例えば、CaO、CaCO₃等が挙げられる。Srは、二次粒子表面及び二次粒子内部において、Srを含有する化合物として存在してもよい。Srを含有する化合物としては、例えば、SrO、SrCO₃等が挙げられる。二次粒子表面及び二次粒子内部におけるCa及びSrの存在は、後述する飛行時間型二次イオン質量分析法以外に、例えば、エネルギー分散型X線分光法（TEM-EDX）で確認することができる。

[0034] 飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）を用いたリチウム遷移金属複合酸化物断面の元素濃度分布において、二次粒子内部のCaの規格化強度 I_{Ca_IN} に対する二次粒子表面のCaの規格化強度 I_{Ca_OUT} の比 I_{Ca_OUT}/I_{Ca_IN} 、及び、二次粒子内部のSrの規格化強度 I_{Sr_IN} に対す

る二次粒子表面のSrの規格化強度 I_{Sr_OUT} の比 I_{Sr_OUT}/I_{Sr_IN} の少なくとも一方が、7以上20以下である（以下、 I_{Ca_OUT}/I_{Ca_IN} をCaの規格化強度比と言い、 I_{Sr_OUT}/I_{Sr_IN} をSrの規格化強度比という）。これにより、非水電解質二次電池の保存特性が向上する。Ca及びSrの規格化強度比のいずれもが7～20の範囲でない場合は、保存特性が十分に向上しない。

[0035] Ca及びSrの規格化強度比は、飛行時間型二次イオン質量分析装置（IONTOF社製TOF-SIMS5）を用い、以下の条件による測定によって得られる。

一次イオン： Bi_3^+

イオン電圧：30kV

イオン電流：0.03pA@100us

観察範囲：50 μ m×50 μ m

マスレンジ：60us（～310amu）

検出：4frame/scan、150scan

[0036] 上記の測定で得られたNi、Ca、及びSrの濃度分布を示す画像を256×256のピクセルに分割し、ピクセル毎に、Ni、Ca、及びSrの検出強度を各々算出する。さらに、Niの検出強度に対するCaの検出強度の比をCaの規格化強度 I_{Ca} とし、Niの検出強度に対するSrの検出強度の比をSrの規格化強度 I_{Sr} として各々算出する。

[0037] 上記の画像から認識される二次粒子の表面から0.5 μ m内側までの範囲を二次粒子の表面とし、この二次粒子の表面に含まれるピクセル（以下、表面ピクセルという）を定める。各表面ピクセルに対応する I_{Ca} の集合が、 I_{Ca_OUT} となり、各表面ピクセルに対応する I_{Sr} の集合が、 I_{Sr_OUT} となる。また、上記で定めた二次粒子表面よりも内側を二次粒子の内部とし、この二次粒子の内部に含まれるピクセル（以下、内部ピクセルという）を定める。各内部ピクセルに対応する I_{Ca} の集合が、 I_{Ca_IN} となり、各表面ピクセルに対応する I_{Sr} の集合が、 I_{Sr_IN} となる。このようにして得られた二次粒

子表面及び二次粒子内部におけるCa及びSrの規格化強度から、Caの規格化強度比 (I_{Ca_OUT}/I_{Ca_IN}) 及びSrの規格化強度比 (I_{Sr_OUT}/I_{Sr_IN}) を算出する。断面観察をする試料は、リチウム遷移金属複合酸化物を樹脂等に埋め込んだ試料でもよいし、リチウム遷移金属複合酸化物を含む正極合剤層でもよい。

[0038] リチウム遷移金属複合酸化物は、層状構造を有してもよい。リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造としては、例えば、空間群R-3mに属する層状構造、空間群C2/mに属する層状構造等が挙げられる。リチウム遷移金属複合酸化物は、高容量化、結晶構造の安定性の観点から、空間群R-3mに属する層状構造を有することが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造は、遷移金属層、Li層、酸素層を含んでもよい。

[0039] リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造において、Li層に存在するLi以外の金属元素の割合は、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して、8モル%以下である。Li層におけるLi以外の金属元素の割合が8モル%超の場合は、Li層中のLiイオンの拡散性が低下し、電池容量が低下することがある。Li層に存在するLi以外の金属元素は、主にNiであるが、他の金属元素を含んでもよい。Li層におけるLi以外の金属元素の割合は、例えば、0.1モル%以上である。

[0040] 層状構造のLi層に存在するLi以外の金属元素の割合は、リチウム遷移金属複合酸化物のX線回折測定によるX線回折パターンのリートベルト解析結果から得られる。X線回折パターンのリートベルト解析には、例えば、リートベルト解析ソフトであるPDXL2 (株式会社リガク) を使用することができる。

[0041] X線回折パターンは、粉末X線回折装置 (株式会社リガク製、商品名「RINT-TTR」、線源Cu-K α) を用いて、以下の条件による粉末X線回折法によって得られる。

測定範囲：15-120°

スキャン速度：4°/min

解析範囲：30－120°

バックグラウンド：B－スプライン

プロファイル関数：分割型擬Voigt関数

束縛条件： $Li(3a) + Ni(3a) = 1$

$Ni(3a) + Ni(3b) = \alpha$ (α は各々のNi含有割合)

ICSD No.：98－009－4814

- [0042] リチウム遷移金属複合酸化物は、二次粒子の内部に空隙を有してもよい。二次粒子の内部の空隙は、例えば、一次粒子同士の間が存在する。リチウム遷移金属複合酸化物の空隙率は、好ましくは5%以下である。これにより、非水電解質二次電池の保存特性をより向上させることができる。リチウム遷移金属複合酸化物は、空隙率を5%以下にすることで、結晶構造の変化が誘起されにくくなり、保存特性が向上すると推察される。リチウム遷移金属複合酸化物の空隙率は、好ましくは0.1%以上であり、より好ましくは0.5%以上である。これにより、リチウム遷移金属複合酸化物から放出されるLiの量が多くなるので、電池容量が向上する。
- [0043] リチウム遷移金属複合酸化物の内部の空隙について、図2を参照しつつ、説明する。図2は、リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子30の断面を模式的に表した図である。二次粒子30は、内部に空隙32a, 32b, 32c, 及び32dを有する。空隙32a, 32b, 及び32cは、二次粒子30の外部と接続しておらず、二次粒子30の内部に閉じた状態で存在している。また、空隙32dは、二次粒子30の外縁において外部と接続しているが、二次粒子30の外縁での幅W1と、幅W1と平行な方向における空隙32dの最大幅W2とが、 $W1/W2 \leq 0.9$ の関係を満たしている。なお、窪み34は、二次粒子30の外縁において外部と接続し、二次粒子30の外縁での幅W3と、幅W3と平行な方向における窪み34の最大幅W4との関係が $W3/W4 > 0.9$ であるので、空隙ではない。このように、本願明細書において、空隙とは、二次粒子30の内部に閉じた状態で存在しているか、二次粒子30の外縁において外部と接続しつつ二次粒子30の外縁での幅

W_0 と、幅 W_0 と平行な方向における空隙の最大幅 W_m とが、 $W_0/W_m \leq 0.9$ の関係を満たすものをいう。

[0044] リチウム遷移金属複合酸化物の空隙率は、以下のようにして算出できる。

(1) 二次粒子30の断面を露出させる。断面を露出させる方法としては、例えば、二次粒子30を樹脂に埋め込み、イオンミリング装置（例えば、日立ハイテク社製、IM4000PLUS）で加工して、二次粒子30の断面を露出させる方法が挙げられる。

(2) 走査電子顕微鏡（SEM）を用いて、上記露出させた二次粒子30の断面の反射電子像を撮影する。

(3) 上記により得られた断面画像をコンピュータに取り込み、画像解析ソフト（例えば、アメリカ国立衛生研究所製、ImageJ）を用いて二値化処理を行い、粒子断面に存在する空隙を白色とし、二次粒子30の外縁によって囲まれた領域の内空隙を除いた領域を黒色に変換した二値化処理画像を得る。この際、図2に示すような、空隙32dと窪み34とを区別するように補正を行う。

(4) 上記二値化処理画像から、空隙の面積と二次粒子断面の面積（上記白色と黒色の面積の合計）を測定する。空隙率は、以下の式に基づいて算出できる。

$$\text{空隙率} = \text{空隙の面積} / \text{二次粒子断面の面積} \times 100$$

(5) 同じリチウム遷移金属複合酸化物に含まれる10個の二次粒子30について、上記測定を行い、10個の二次粒子の各々について算出された空隙率の平均値をリチウム遷移金属複合酸化物の空隙率とする。

[0045] 正極合剤層は、上記の本実施形態の正極活物質以外に、その他の正極活物質を含んでもよい。その他の正極活物質としては、例えば、Ni、Ca、及びSrを含有し、Ca及びSrの規格化強度のいずれもが7～20の範囲でないリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

[0046] 次に、本実施形態に係る正極活物質の製造方法の一例について説明する。正極活物質の製造方法は、例えば、少なくともNiを含む金属酸化物と、L

i原料と、Ca原料と、Sr原料とを混合して混合物を得るステップと、当該混合物を焼成して正極活物質を得るステップとを含む。

[0047] 少なくともNiを含有する金属酸化物は、Ni、Co、Al、Mn等を含有する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8.5～12.5）に調整することにより、複合水酸化物を析出（共沈）させ、当該金属水酸化物を熱処理することにより作製できる。焼成温度は、特に制限されるものではないが、例えば、300℃～600℃の範囲である。

[0048] 次に、少なくともNiを含有する金属酸化物と、Li原料と、Ca原料と、Sr原料とを混合することで混合物が得られる。Li原料としては、例えば、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O_2 、 Li_2O 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 Li_2SO_4 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 等が挙げられる。Ca原料としては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaO 、 CaCO_3 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 CaAlO_4 等が挙げられる。Sr原料としては、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 SrHPO_4 、 $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 SrO 、 SrCO_3 、 SrSO_4 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrCl_2 、 SrAlO_4 等が挙げられる。また、混合の際に、Me原料を混合してもよい。Me原料としては、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 SiO_2 等が挙げられる。

[0049] 上記の混合物を焼成することで、正極活物質としてのリチウム遷移金属複合酸化物が得られる。混合物は、例えば、酸素雰囲気下で焼成される。焼成条件は、300℃以上680℃以下での第1昇温速度が1.0℃/分超4.5℃/分以下の範囲であり、且つ、到達最高温度が700℃以上850℃以下の範囲である。680℃超から到達最高温度までの第2昇温速度は、例えば、0.1℃/分～3.5℃/分としてもよい。また、到達最高温度の保持時間は1時間以上10時間以下であってもよい。また、この焼成工程は、多段階焼成であってもよく、第1昇温速度、第2昇温速度は、上記規定した範囲内であれば、温度領域毎に複数設定してもよい。例えば、昇温速度を低速

にすることでCaおよびSrの分散を促し、 I_{Ca_OUT}/I_{Ca_IN} 及び I_{Sr_OUT}/I_{Sr_IN} の値を大きくできる。

[0050] 作製したリチウム遷移金属複合酸化物は、その後、水洗、乾燥されてもよい。水洗及び乾燥は、公知の方法及び条件で行うことができる。なお、水洗後のケーキ状組成物にCa原料、Sr原料、又はMe原料を添加してもよい。Ca原料及びSr原料をケーキ状組成物に添加した場合は、Ca原料及びSr原料を金属酸化物に添加した場合に比べて、Caの規格化強度及びSrの規格化強度を高くすることができる。

[0051] [負極]

負極12は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを有する。負極合剤層は、負極集電体の両面に形成されることが好ましい。負極集電体には、銅、銅合金等の負極12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などを用いることができる。負極集電体の厚みは、例えば、 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。負極合剤層は、例えば、負極活物質と結着剤とを含む。負極合剤層の厚みは、例えば、負極集電体の片側で $10\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ である。負極12は、例えば、負極集電体の表面に負極活物質、結着剤等を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合剤層を負極集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0052] 負極合剤層に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、一般的には黒鉛等の炭素材料が用いられる。黒鉛は、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、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛のいずれであってもよい。また、負極活物質として、Si、Sn等のLiと合金化する金属、Si、Sn等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。また、これらに炭素被膜を設けたものを用いてもよい。例えば、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるSi含有化合物、又は $Li_{2y}SiO_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$) で表されるリチウムシリケート相中にSi

の微粒子が分散したSi含有化合物などが、黒鉛と併用されてもよい。

[0053] 負極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ニトリルブタジエンゴム（NBR）、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）、ポリビニルアルコール（PVA）等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0054] [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13は、単層構造であってもよく、積層構造を有していてもよい。また、セパレータ13の表面には、アラミド樹脂等の耐熱性の高い樹脂層、無機化合物のフィラーを含むフィラー層が設けられていてもよい。

[0055] [非水電解質]

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、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2種以上の混合溶媒等を用いることができる。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を含有していてもよい。ハロゲン置換体としては、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、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0056] 上記エステル類の例としては、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の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジ

エチルカーボネート（DEC）、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の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）等の環状カルボン酸エステル、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（MP）、プロピオン酸エチル（EP）等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0057] 上記エーテル類の例としては、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-ジオキサソラン、1, 4-ジオキサソラン、1, 3, 5-トリオキサソラン、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の環状エーテル、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の鎖状エーテルなどが挙げられる。

[0058] 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、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_4)\text{F}_4$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は1又は2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 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、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2)$ 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、 LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、例えば非水溶媒1L当たり0.5モル～2モルである。また、さらにビニレンカーボネートやプロパンスルトン系添加剤を添加してもよい。

実施例

[0059] 以下、実施例及び比較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。

[0060] <実施例1-1>

[正極活物質の作製]

共沈法により得られた $[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}](\text{OH})_2$ で表される複合水酸化物を 500°C で8時間焼成し、金属酸化物($\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)を得た。次に、Ni、Co、及びAlの総量に対して、Caのモル比が1.20モル%、Srのモル比が0.15モル%となるように上記金属酸化物に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、及び $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を添加し、さらに、Ni、Co、Al、Ca、及びSrの総量に対するLiのモル比が103モル%となるように水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)を混合して、混合物を得た。この混合物を酸素濃度95%の酸素気流下(混合物1kgあたり5L/minの流量)で、当該混合物を、第1昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で、室温から 650°C まで焼成した後、第2昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で、 650°C から 720°C まで焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得た。このリチウム遷移金属複合酸化物に対して、水洗、乾燥を行い、実施例1-1の正極活物質を得た。

[0061] ICP発光分光分析装置(ICP-AES)により、正極活物質を測定した結果、Li、Oを除く元素として、後述の表1に示す元素が確認された。飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)により、正極活物質

断面の元素濃度分布を測定した結果、Caの規格化強度比 (I_{Ca_OUT}/I_{Ca_IN}) は5.4であり、Srの規格化強度比 (I_{Sr_OUT}/I_{Sr_IN}) は7.6であった。リチウム遷移金属複合酸化物の空隙率は、1.8%であった。Li層に存在するLi以外の金属元素の割合は、前記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して、2.0モル%であった。

[0062] [正極の作製]

95質量部の上記正極活物質と、3質量部のアセチレンブラック (AB) と、2質量部のポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン (NMP) を適量加えて、正極合剤スラリーを調製した。次いで、正極合剤スラリーを厚み15 μ mの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、圧延ローラーにより、塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、正極を作製した。なお、正極の一部に正極集電体の表面が露出した露出部を設けた。

[0063] [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、負極合剤スラリーを調製した。次いで、負極合剤スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラーにより、塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極を作製した。なお、負極の一部に負極集電体の表面が露出した露出部を設けた。

[0064] [非水電解質の調製]

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、ジメチルカーボネート (DMC) とを、3:3:4の体積比で混合した。当該混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$) を1.2モル/リットルの濃度となるように溶解させて、非水電解質を調製した。

[0065] [試験セルの作製]

正極の露出部に正極リードを、負極の露出部に負極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試験セルを得た。

[0066] [保存特性の評価]

環境温度25℃の下、試験セルを、0.3Cで、4.2Vまで定電流充電した後、4.2Vで、0.02Cになるまで定電圧充電し、さらに、0.5Cで、2.5Vまで定電流放電して、初期の放電容量を測定した。次に、環境温度25℃の下、試験セルを、0.3Cで、4.2Vまで定電流充電した後、4.2Vで、0.02Cになるまで定電圧充電し、さらに、55℃の温度で45日間保持した。その後、環境温度25℃の下、試験セルを、0.5Cで、2.5Vまで定電流放電し、再度0.3Cで、4.2Vまで定電流充電した後、4.2Vで、0.02Cになるまで定電圧充電した。次に、0.5Cで、2.5Vまで定電流放電して、保存後の放電容量を測定した。以下の式により、保存特性を算出した。

保存特性 = 保存後の放電容量 / 初期状態の放電容量

[0067] <実施例1-2~1-3、及び1-6>

正極活物質の作製において、Ni、Co、及びAlの総量に対するCa及びSrのモル比が表1に示す値になるように、添加するCa(OH)₂及びSr(OH)₂の量を変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0068] <実施例1-4>

正極活物質の作製において、Ni、Co、及びAlの総量に対して、Caのモル比が0.30モル%、Srのモル比が0.10モル%となるように、添加するCa(OH)₂及びSr(OH)₂の量を変更しつつ、Ni、Co、及びAlの総量に対して0.40モル%のCaを加えるように、水洗後のケーク状組成物にCaCl₂を添加したこと以外は、実施例1-1と同様にして

試験セルを作製し、評価を行った。

[0069] <実施例 1-5>

正極活物質の作製において、Ni、Co、及びAlの総量に対して、Caのモル比が0.30モル%、Srのモル比が0.10モル%となるように、添加するCa(OH)₂及びSr(OH)₂の量を変更しつつ、Ni、Co、及びAlの総量に対して0.40モル%のSrを加えるように、水洗後のケーキ状組成物にSrCl₂を添加したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0070] <比較例 1-1~1-3>

正極活物質の作製において、Ni、Co、及びAlの総量に対するCa及びSrのモル比が表1に示す値になるように、添加するCa(OH)₂及びSr(OH)₂の量を変更したことと、第1昇温速度を5°C/minに変更したことと第2昇温速度を3°C/minに変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0071] <実施例 2-1>

正極活物質の作製において、金属酸化物の組成をNi_{0.93}Al_{0.04}Mn_{0.03}に変更したことと、Ni、Al、及びMnの総量に対して、Caのモル比が0.60モル%、Srのモル比が0.20モル%となるようにCa(OH)₂、及びSr(OH)₂を添加したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0072] <実施例 2-2~2-4>

正極活物質の作製において、さらに、Ni、Al、及びMnの総量に対するZr、Ti、又はNbのモル比が表2に示す値になるように、ZrO₂、TiO₂、又はNb₂O₅を添加して混合物を作製したこと以外は、実施例2-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0073] <比較例 2-1~2-3>

正極活物質の作製において、Ni、Co、及びAlの総量に対するCa及びSrのモル比が表2に示す値になるように、添加するCa(OH)₂及びS

$r(\text{OH})_2$ の量を変更したことで、第1昇温速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ に変更したことと第2昇温速度を $3^\circ\text{C}/\text{min}$ に変更したこと以外は、実施例2-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0074] <実施例3-1>

正極活物質の作製において、金属酸化物の組成を $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.06}$ に変更したことと、Ni、Co、及びMnの総量に対して、Caのモル比が0.80モル%、Srのモル比が0.30モル%となるように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、及び $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を添加したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0075] <実施例3-2~3-8>

正極活物質の作製において、さらに、Ni、Co、及びMnの総量に対するNb、Zr、W、Ti、又はSiのモル比が表3に示す値になるように、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 WO_3 、 TiO_2 、又は SiO_2 を添加して混合物を作製したこと以外は、実施例3-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0076] <比較例3-1~3-2>

正極活物質の作製において、Ni、Co、及びAlの総量に対するCa及びSrのモル比が表3に示す値になるように、添加する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Sr}(\text{OH})_2$ の量を変更したことで、第1昇温速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ に変更したことと第2昇温速度を $3^\circ\text{C}/\text{min}$ に変更したこと以外は、実施例3-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0077] <実施例4-1>

正極活物質の作製において、金属酸化物の組成を $\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}$ に変更したことと、Ni及びMnの総量に対して、Caのモル比が1.00モル%、Srのモル比が0.80モル%となるように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、及び $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を添加したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0078] <実施例4-2~4-6>

正極活物質の作製において、さらに、Ni及びMnの総量に対するNb、Zr、W、Ti、又はSiのモル比が表4に示す値になるように、Nb₂O₅、ZrO₂、WO₃、TiO₂、又はSiO₂を添加して混合物を作製したこと以外は、実施例4-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0079] <比較例4-1~4-2>

正極活物質の作製において、Ni、Co、及びAlの総量に対するCa及びSrのモル比が表4に示す値になるように、添加するCa(OH)₂及びSr(OH)₂の量を変更したことと、第1昇温速度を5°C/minに変更したことと第2昇温速度を3°C/minに変更したこと以外は、実施例4-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0080] 実施例及び比較例の試験セルの評価結果を表1~表4に分けて示す。また、表1~表4の各々には、正極活物質を作製する際に用いた金属酸化物の組成と添加物の割合、Ca及びSrの規格化強度比、Li層におけるLi以外の金属元素の割合、及び、正極活物質の空隙率を併せて示す。表1において、比較例1-1以外の試験セルの保存特性は、比較例1-1の試験セルの保存特性を100として、相対的に表したものである。表2において、比較例2-1以外の試験セルの保存特性は、比較例2-1の試験セルの保存特性を100として、相対的に表したものである。表3において、比較例3-1以外の試験セルの保存特性は、比較例3-1の試験セルの保存特性を100として、相対的に表したものである。表4において、比較例4-1以外の試験セルの保存特性は、比較例4-1の試験セルの保存特性を100として、相対的に表したものである。

[0081]

[表1]

	金属酸化物 [mol%]				添加物 [mol%]			規格化強度比		空隙率 [%]	Li層におけるLi以外の金属元素の割合 [%]	保存特性
	Ni	Co	Al	Mn	M2	Ca	Sr	Ca	Sr			
実施例 1-1	90	5	5	0	-	1.20	0.15	5.4	7.6	1.8	2.0	109
実施例 1-2	90	5	5	0	-	2.00	0.10	8.3	4.8	2.2	1.6	112
実施例 1-3	90	5	5	0	-	0.25	1.00	2.9	8.2	1.2	1.8	104
実施例 1-4	90	5	5	0	-	0.70	0.10	14.2	5.0	1.2	2.4	110
実施例 1-5	90	5	5	0	-	0.30	0.50	2.2	13.0	1.6	2.1	107
実施例 1-6	90	5	5	0	-	1.00	0.50	7.5	8.9	5.3	2.1	101
比較例 1-1	90	5	5	0	-	0.80	0.30	2.1	4.3	3.8	1.6	100
比較例 1-2	90	5	5	0	-	0.80	0	1.4	-	2.2	1.8	95
比較例 1-3	90	5	5	0	-	0	0.30	-	1.1	1.9	1.9	75

[0082] [表2]

	金属酸化物 [mol%]				添加物 [mol%]			規格化強度比		空隙率 [%]	Li層におけるLi以外の金属元素の割合 [%]	保存特性
	Ni	Co	Al	Mn	M2	Ca	Sr	Ca	Sr			
実施例 2-1	93	0	4	3	-	0.60	0.20	5.4	7.6	0.8	3.4	109
実施例 2-2	93	0	4	3	Zr 0.1	0.60	0.20	6.0	7.2	1.1	3.7	108
実施例 2-3	93	0	4	3	Ti 0.1	0.60	0.20	3.8	7.6	2.0	2.9	109
実施例 2-4	93	0	4	3	Nb 0.1	0.60	0.20	4.7	8.1	1.6	3.2	105
比較例 2-1	93	0	4	3	-	0.60	0.20	2.3	4.2	3.5	3.4	100
比較例 2-2	93	0	4	3	-	0.60	0	2.4	-	2.8	3.6	93
比較例 2-3	93	0	4	3	-	0	0.20	-	1.5	1.8	3.3	82

[0083] [表3]

	金属酸化物 [mol%]				添加物 [mol%]			規格化強度比		空隙率 [%]	Li層におけるLi以外の金属元素の割合 [%]	保存特性
	Ni	Co	Al	Mn	M2	Ca	Sr	Ca	Sr			
実施例 3-1	90	4	0	6	-	0.80	0.30	3.5	7.9	2.3	2.8	104
実施例 3-2	90	4	0	6	Nb 0.5	0.80	0.30	2.9	7.4	2.5	3.5	108
実施例 3-3	90	4	0	6	Zr 0.5	0.80	0.30	3.3	8.2	2.2	2.8	107
実施例 3-4	90	4	0	6	W 0.5	0.80	0.30	4.1	7.1	2.9	3.1	109
実施例 3-5	90	4	0	6	Ti 0.5	0.80	0.30	3.7	8.9	2.8	3.1	106
実施例 3-6	90	4	0	6	Si 0.5	0.80	0.30	2.6	7.4	2.8	3.4	106
実施例 3-7	90	4	0	6	Nb 0.5 Zr 0.5	0.80	0.30	5.4	7.6	1.9	3.2	109
実施例 3-8	90	4	0	6	Nb 0.5 Ti 0.5	0.80	0.30	6.2	8.0	1.8	3.2	109
比較例 3-1	90	4	0	6	-	0.80	0.30	3.1	4.7	2.6	3.3	100
比較例 3-2	90	4	0	6	-	0.80	0	3.3	-	3.2	3.6	93

[0084] [表4]

	金属酸化物 [mol%]				添加物 [mol%]			規格化強度比		空隙率 [%]	Li層におけるLi以外の金属元素の割合 [%]	保存特性
	Ni	Co	Al	Mn	M2	Ca	Sr	Ca	Sr			
実施例 4-1	90	0	0	10	-	1.00	0.80	7.6	8.3	2.2	5.1	105
実施例 4-2	90	0	0	10	Nb 0.5	1.00	0.80	7.2	7.9	1.9	4.9	107
実施例 4-3	90	0	0	10	Zr 0.5	1.00	0.80	5.6	7.2	1.7	4.3	106
実施例 4-4	90	0	0	10	W 0.5	1.00	0.80	5.4	7.6	1.1	5.6	107
実施例 4-5	90	0	0	10	Ti 0.5	1.00	0.80	4.6	7.2	2.0	5.4	108
実施例 4-6	90	0	0	10	Si 0.5	1.00	0.80	3.3	8.2	1.8	5.0	110
比較例 4-1	90	0	0	10	-	1.00	0.80	5.5	5.6	4.1	5.4	100
比較例 4-2	90	0	0	10	-	1.00	0	2.4	-	2.7	6.7	96

[0085] 表1～表4において、実施例の試験セルは、比較例の試験セルよりも保存特性が高い。よって、Caの規格化強度比 (I_{Ca_OUT} / I_{Ca_IN}) 及びSrの規格化強度比 (I_{Sr_OUT} / I_{Sr_IN}) の少なくとも一方が、7以上20以下であるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に含むことで、非水電解質二次電池の保存特性が向上することがわかる。

[0086] 本開示は、以下の実施形態によりさらに説明される。

構成1：

リチウム遷移金属複合酸化物を含む非水電解質二次電池用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、Ni、Ca、及びSrを含有し、且つ、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、

飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記リチウム遷移金属複合酸化物断面の元素濃度分布において、

前記二次粒子内部のCaの規格化強度 I_{Ca_IN} に対する前記二次粒子表面のCaの規格化強度 I_{Ca_OUT} の比 I_{Ca_OUT} / I_{Ca_IN} 、及び、前記二次粒子内部のSrの規格化強度 I_{Sr_IN} に対する前記二次粒子表面のSrの規格化強度 I_{Sr_OUT} の比 I_{Sr_OUT} / I_{Sr_IN} の少なくとも一方が、7以上20以下である、非水電解質二次電池用正極活物質。

構成2：

前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるNiの含有率は、前記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して、80モル%以上である、構成1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成3：

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、層状構造を有し、

前記層状構造のLi層に存在するLi以外の金属元素の割合は、前記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して、8モル%以下である、構成1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成4：

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、Co、Al、及びMnからなる群より選択された1つ以上の元素を含む、構成1～3のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成5：

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、Nb、Ti、Zr、W、及びSiからなる群より選択された1つ以上の元素を含む、構成1～4のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成6：

前記リチウム遷移金属複合酸化物の空隙率が、5%以下である、構成1～5のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成7：

構成1～6のいずれか1つ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、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

符号の説明

[0087] 10 二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、16 外装体、17 封口体、18, 19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 溝入部、23 内部端子板、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット、30 二次粒子、32a, 32b, 32c, 32d 空隙、34 窪み

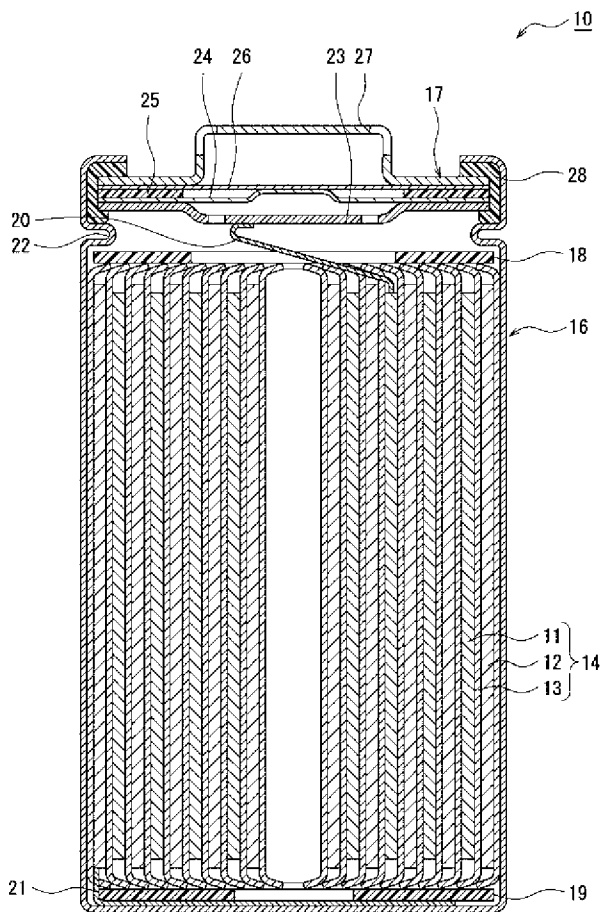
請求の範囲

- [請求項1] リチウム遷移金属複合酸化物を含む非水電解質二次電池用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、Ni、Ca、及びSrを含有し、且つ、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、
- 飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記リチウム遷移金属複合酸化物断面の元素濃度分布において、
- 前記二次粒子内部のCaの規格化強度 I_{Ca_IN} に対する前記二次粒子表面のCaの規格化強度 I_{Ca_OUT} の比 I_{Ca_OUT} / I_{Ca_IN} 、及び、前記二次粒子内部のSrの規格化強度 I_{Sr_IN} に対する前記二次粒子表面のSrの規格化強度 I_{Sr_OUT} の比 I_{Sr_OUT} / I_{Sr_IN} の少なくとも一方が、7以上20以下である、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におけるNiの含有率は、前記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して、80モル%以上である、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] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、層状構造を有し、
- 前記層状構造のLi層に存在するLi以外の金属元素の割合は、前記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して、8モル%以下である、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4] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、Co、Al、及びMnからなる群より選択された1つ以上の元素を含む、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5] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、Nb、Ti、Zr、W、及びSiからなる群より選択された1つ以上の元素を含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

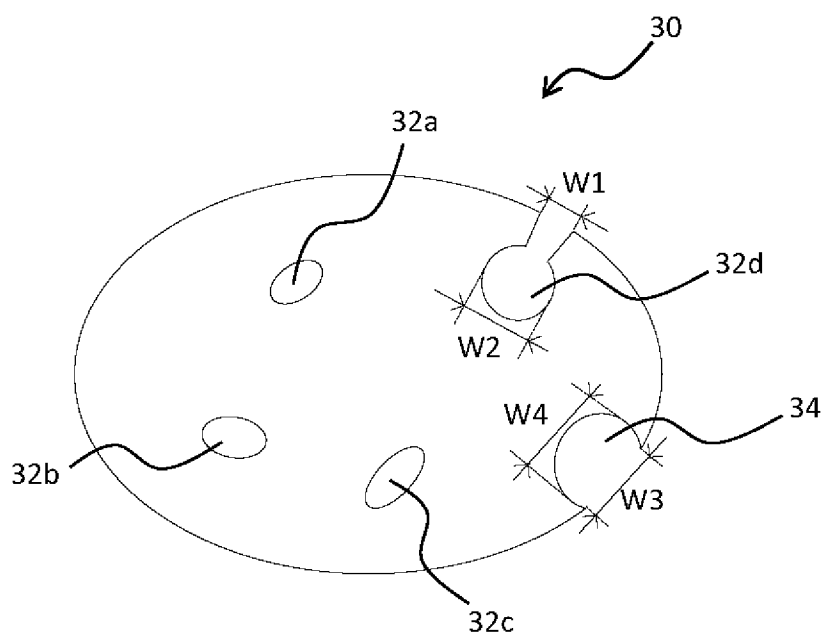
[請求項6] 前記リチウム遷移金属複合酸化物の空隙率が、5%以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項7] 請求項1～6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、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>C01G 53/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i FI: H01M4/525; C01G53/00 A; H01M4/505		
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; H01M4/505		
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	WO 2021/106324 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) claims, paragraphs [0022], [0024], [0055], [0073]	1-5, 7
Y		6
Y	WO 2022/130982 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 23 June 2022 (2022-06-23) claims, paragraph [0041]	6
A	WO 2022/092182 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 May 2022 (2022-05-05) claims, paragraph [0075]	1-7
A	JP 2006-351378 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 28 December 2006 (2006-12-28) claims	1-7
<input 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 17 August 2023		Date of mailing of the international search report 29 August 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/JP2023/022227

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/106324	A1	03 June 2021	US 2023/0032577 A1 claims, paragraphs [0022], [0024], [0064], table 1	
				EP 4067310 A1	
				CN 114762150 A	

WO	2022/130982	A1	23 June 2022	(Family: none)	

WO	2022/092182	A1	05 May 2022	(Family: none)	

JP	2006-351378	A	28 December 2006	US 2009/0081548 A1 claims	
				CN 101199065 A	
				KR 10-2008-0015034 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/525(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i FI: H01M4/525; C01G53/00 A; H01M4/505</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/525; C01G53/00; H01M4/505</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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										
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																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/106324 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.06.2021 (2021 - 06 - 03) 請求の範囲, [0022], [0024], [0055], [0073]</td> <td>1-5, 7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2022/130982 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 23.06.2022 (2022 - 06 - 23) 請求の範囲, [0041]</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/092182 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.05.2022 (2022 - 05 - 05) 請求の範囲, [0075]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-351378 A (松下電器産業株式会社) 28.12.2006 (2006 - 12 - 28) 特許請求の範囲</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> <p><input 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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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	WO 2021/106324 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.06.2021 (2021 - 06 - 03) 請求の範囲, [0022], [0024], [0055], [0073]	1-5, 7	Y		6	Y	WO 2022/130982 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 23.06.2022 (2022 - 06 - 23) 請求の範囲, [0041]	6	A	WO 2022/092182 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.05.2022 (2022 - 05 - 05) 請求の範囲, [0075]	1-7	A	JP 2006-351378 A (松下電器産業株式会社) 28.12.2006 (2006 - 12 - 28) 特許請求の範囲	1-7
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	WO 2021/106324 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.06.2021 (2021 - 06 - 03) 請求の範囲, [0022], [0024], [0055], [0073]	1-5, 7																		
Y		6																		
Y	WO 2022/130982 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 23.06.2022 (2022 - 06 - 23) 請求の範囲, [0041]	6																		
A	WO 2022/092182 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.05.2022 (2022 - 05 - 05) 請求の範囲, [0075]	1-7																		
A	JP 2006-351378 A (松下電器産業株式会社) 28.12.2006 (2006 - 12 - 28) 特許請求の範囲	1-7																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>17.08.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>29.08.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>佐溝 茂良 4X 5275</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																			

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/JP2023/022227

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/106324	A1	03.06.2021	US	2023/0032577	A1	
					claims, [0022], [0024], [0064], TABLE 1		
				EP	4067310	A1	
				CN	114762150	A	
WO	2022/130982	A1	23.06.2022	(ファミリーなし)			
WO	2022/092182	A1	05.05.2022	(ファミリーなし)			
JP	2006-351378	A	28.12.2006	US	2009/0081548	A1	
					clamis		
				CN	101199065	A	
				KR	10-2008-0015034	A	