

(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
2022年9月15日(15.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/190852 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/007153

(22) 国際出願日: 2022年2月22日(22.02.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-036442 2021年3月8日(08.03.2021) JP

(71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 石川 貴之 (ISHIKAWA Takayuki), 長田 かおる (NAGATA Kaoru), 前川 正憲 (MAEKAWA Masanori).

(74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY

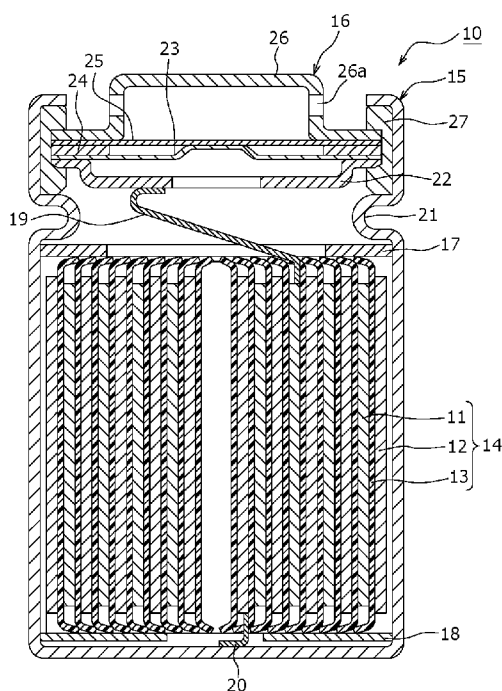
ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, JM, 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, 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,

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: Provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery having improved charge/discharge cycle characteristics and safety. A positive electrode active material for the non-aqueous electrolyte secondary battery that is one aspect of the present disclosure is provided with a positive electrode, a negative electrode, and a non-aqueous electrolyte, the positive electrode having a positive electrode current collector and a positive electrode mixture layer that contains a positive electrode active material and that is formed on the surface of the positive electrode current collector, the positive electrode active material including a lithium-containing composite oxide represented by a prescribed general formula, the lithium-containing composite oxide having secondary particles formed by aggregation of primary particles, Ca being present on the surfaces and in the interiors of the secondary particles, and the proportion of Ca present on the surfaces of the secondary particles being 12-58% relative to the total amount of Ca present on the surfaces and in the interiors of the secondary particles.

WO 2022/190852 A1

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)）

(57) 要約：充放電サイクル特性と安全性を両立した非水電解質二次電池を提供する。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、正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成され、正極活物質を含有する正極合剤層とを有し、正極活物質は、所定の一般式で表されるリチウム含有複合酸化物を含み、リチウム含有複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を有し、二次粒子の表面及び内部にはCaが存在し、且つ、二次粒子の表面に存在するCaの割合が、二次粒子の表面及び内部に存在するCaの総量に対して、12%～58%である。

明 細 書

発明の名称：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に関する。

背景技術

[0002] 近年、高容量化の観点から、正極活物質としてニッケルコバルト酸リチウム等のリチウム含有複合酸化物が使用されることがある。しかし、さらなる高容量化のために、リチウム含有複合酸化物におけるNi含有率を高くすると、リチウム含有複合酸化物の表面の反応活性が上がって電解液との反応性が高くなり、充放電の繰り返しにより電池容量が低下する割合が大きくなる場合がある。特許文献1には、リチウム含有複合酸化物の表面にCaO等の化合物を付着させることで、充放電サイクル特性の低下を抑制する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平08-236114号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らが鋭意検討した結果、リチウム含有複合酸化物の表面のみにCaを存在させても、リチウム含有複合酸化物と電解液の反応を十分に下げることはできず、電池の安全性が低下する場合があることが判明した。特許文献1は、電池の安全性については検討しておらず、未だ改良の余地がある。

[0005] そこで、本開示の目的は、充放電サイクル特性と安全性を両立した非水電解質二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様であ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、正極集電体と、正極集電体の表面に形成され、正極活

物質を含有する正極合剤層とを有し、正極活物質は、一般式 $Li_aNi_bCo_cAl_dMe_eCa_fO_g$ (式中、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b \leq 0.95$ 、 $0 < c \leq 0.1$ 、 $0 < d \leq 0.1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $0.0005 \leq f / (b + c + d + e + f) \leq 0.01$ 、 $1.9 \leq g \leq 2.1$ 、Mは、Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウム含有複合酸化物を含み、リチウム含有複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を有し、二次粒子の表面及び内部にはCaが存在し、且つ、二次粒子の表面に存在するCaの割合が、二次粒子の表面及び内部に存在するCaの総量に対して、12%~58%であることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本開示の一態様によれば、非水電解質二次電池において、充放電サイクル特性と安全性を両立することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態の一例である円筒形の二次電池の軸方向断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 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パウチ型であってもよい。

[0010] 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に示す二次電池10は、電極体14及び非水電解質(図示せず)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。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。

- [0011] 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 の貫通孔を通過して上方に延び、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 と電氣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 の貫通孔を通過して、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 の貫通孔を通過して、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。
- [0012] 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。
- [0013] 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氣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氣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 26 a からガスが排出される。
- [0014] 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 を構成する正極合剤層に含まれる正極活

物質について詳説する。

[0015] [正極]

正極は、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。正極合剤層は、例えば、正極活物質、結着剤、導電剤等を含む。正極は、例えば、正極活物質、結着剤、導電剤等を含む正極合剤スラリーを正極集電体上に塗布、乾燥して正極合剤層を形成した後、この正極合剤層を圧延することにより作製できる。

[0016] 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、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。

[0017] 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。

[0018] 正極合剤層に含まれる正極活物質は、一般式 $Li_aNi_bCo_cAl_dM_eCa_fO_g$ （式中、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b \leq 0.95$ 、 $0 < c \leq 0.1$ 、 $0 < d \leq 0.1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $0.0005 \leq f / (b + c + d + e + f) \leq 0.01$ 、 $1.9 \leq g \leq 2.1$ 、Mは、Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素）で表されるリチウム含有複合酸化物を含む。Ni-Co-Al系のリチウム含有複合酸化物を用いることで、電池を高容量にしつつ、LiのサイトにNiが入り込むカチオンミキシングを抑制することができる。なお、正極活物質には、本開示の目的を損なわない範囲で、上記の一般式で表さ

れる以外のリチウム含有複合酸化物、或いはその他の化合物が含まれてもよい。リチウム含有複合酸化物に含有される金属元素のモル分率は、誘導結合高周波プラズマ発光分光分析（ICP-AES）により測定される。

[0019] リチウム含有複合酸化物中のLiの割合を示すaは、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ を満たすことが好ましく、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ を満たすことがより好ましい。aが0.9未満の場合、a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。aが1.2超の場合、a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。

[0020] リチウム含有複合酸化物中のLi及びCaを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合を示すbは、 $0.8 \leq b \leq 0.96$ を満たすことが好ましく、 $0.88 \leq b \leq 0.92$ を満たすことがより好ましい。bを0.8以上とすることで、高容量の電池が得られる。また、bを0.96以下とすることで、Co、Al等の他の元素を含むことができるので、カチオンミキシングを抑制することができる。

[0021] リチウム含有複合酸化物中のLi及びCaを除く金属元素の総モル数に対するCoの割合を示すcは、 $0 < c \leq 0.10$ を満たすことが好ましく、 $0.04 \leq c \leq 0.06$ を満たすことがより好ましい。

[0022] リチウム含有複合酸化物中のLi及びCaを除く金属元素の総モル数に対するAlの割合を示すdは、 $0 < d \leq 0.10$ を満たすことが好ましく、 $0.04 \leq d \leq 0.06$ を満たすことがより好ましい。Alは、充放電中にも酸化数変化が生じないため、遷移金属層に含有されることで遷移金属層の構造が安定化すると考えられる。dが0.10超の場合、Al不純物が生成され電池容量が低下してしまう場合がある。

[0023] M（Mは、Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素）は、任意成分である。リチウム含有複合酸化物中のLi及びCaを除く金属元素の総モル数に対するMの割合を示すeは、 $0 \leq e \leq 0.1$ を満たすことが好ましい。

[0024] リチウム含有複合酸化物中のLiを除く金属元素の総モル数に対するCa

の割合を示す $f / (b + c + d + e + f)$ は、 $0.0005 \leq f / (b + c + d + e + f) \leq 0.01$ を満たすことが好ましく、 $0.001 \leq f / (b + c + d + e + f) \leq 0.005$ を満たすことがより好ましく、 $0.0015 \leq f / (b + c + d + e + f) \leq 0.0045$ を満たすことが特に好ましい。

[0025] リチウム含有複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を有し、前記二次粒子の表面及び内部にはCaが存在する。ここで、Caが二次粒子の内部に存在するとは、Caが二次粒子を構成する一次粒子同士の間が存在することをいう。

[0026] リチウム含有複合酸化物の二次粒子は、体積基準のメジアン径 (D_{50}) が、好ましくは $3 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $7 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ の粒子である。 D_{50} 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。リチウム含有複合酸化物の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。

[0027] 二次粒子を構成する一次粒子の粒径は、例えば $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 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。

[0028] リチウム含有複合酸化物の二次粒子の表面に存在するCaの割合（以下、Ca表面存在率という）は、二次粒子の表面及び内部に存在するCaの総量に対して、12%～58%であることが好ましく、12%～31%であることがより好ましく、12%～20%であることがさらに好ましい。Ca表面存在率をこの範囲にすることで、充放電サイクル特性と安全性を両立することができる。二次粒子の表面に存在するCaが電解液との反応を抑制して充放電の繰り返しによる電池内部抵抗の上昇を抑制するとともに、二次粒子の内部に存在するCaが正極活物質の熱分解を抑制するものと推察される。

[0029] Ca表面存在率は、以下のようにして測定される。

(1) 二次粒子の表面及び内部に存在するCaの総量の測定

正極活物質の粉体0.2gに王水10mLを滴下した後、フッ化水素酸2.5mLを滴下し、加熱して当該粉体を完全に溶解して水溶液を作製する。当該水溶液をイオン交換水で100mLに定容し、ICP-AESでCa濃度を測定した結果を、二次粒子の表面及び内部に存在するCaの総量とする。

(2) 二次粒子の表面に存在するCaの量の測定

正極活物質の粉体4gを、40℃で濃度0.01mol/Lの水酸化ナトリウム溶液400mL中で5分間攪拌後、孔径0.45μmのシリンジフィルターで濾過して濾液を得る。当該濾液4mLに王水2.5mLを滴下した後、フッ化水素酸0.6mLを滴下し、加熱して濾液中に残った当該粉体を完全に溶解して水溶液を作製する。当該水溶液をイオン交換水で100mLに定容し、ICP-AESでCa濃度を測定した結果を、二次粒子の表面に存在するCaの総量とする。

(3) Ca表面存在率の算出

上記測定結果を用いて、以下の式により、Ca表面存在率を算出する。

Ca表面存在率 = (二次粒子の表面に存在するCaの量) / (二次粒子の表面及び内部に存在するCaの総量)

[0030] 二次粒子の表面及び二次粒子の内部において、Caは、Caを含有するCa化合物の状態が存在してもよい。Ca化合物としては、CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃等が例示できる。

[0031] 次に、リチウム含有複合酸化物の製造方法の一例について説明する。

[0032] リチウム含有複合酸化物の製造方法は、少なくともNi、Co、Alを含有する複合酸化物と、LiOH、Li₂O、Li₂CO₃等のLi原料と、Ca(OH)₂、CaO、CaCO₃等Ca原料を混合し、焼成して焼成物を得る工程と、当該焼成物を水洗し、脱水して所定の水分率を有するケーキ状組成物を得る工程と、ケーキ状組成物を熱処理してリチウム含有複合酸化物を得る工程と、を含む。

[0033] <焼成物合成工程>

まず、Ni、Co、Alを含有する複合酸化物と、水酸化リチウム(LiOH)や炭酸リチウム等のLi原料と、CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃等のCa原料とを準備する。上記複合酸化物は、例えば、共沈により得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物等の複合水酸化物を熱処理して得ることができる。次に、複合酸化物と、Li原料と、Ca原料とを混合し、この混合物を焼成した後に粉碎することで焼成物の粒子を得ることができる。本発明者らの検討により、焼成条件によってCa表面存在率を調整することができることが判明した。例えば、焼成温度を上げることで、Ca表面存在率を低くすることができる。焼成温度を上げることで、リチウム含有複合酸化物の二次粒子内部におけるCaとLi等との反応を促進するためと推察される。

[0034] <ケーキ状組成物作製工程>

次に、焼成物を水洗し、脱水してケーキ状組成物を得る。焼成物は、上記の合成工程で得られた粒子状のものを使用することができる。水洗によって、焼成物の合成工程において加えられたLi原料の未反応分や、Li原料以外の不純物を除去することができる。水洗の際は、例えば、水1Lに対して300g～5000gの焼成物を投入することができる。水洗は複数回繰り返すこともできる。水洗後の脱水は、例えばフィルタープレスにより実施することができる。脱水条件によって、洗浄後のケーキ状組成物の水分率(以下、ケーキ水分率という)を調整することができる。本発明者らの検討により、ケーキ水分率を高くすることにより、リチウム含有複合酸化物のCa表面存在率を高くできることが判明した。ケーキ水分率を所定範囲に調整することで、Ca表面存在率を12%～58%にすることができる。ケーキ水分率は、10gのケーキ状組成物を真空中に120℃で2時間静置して乾燥させ、乾燥前後のケーキ状組成物の質量変化を乾燥前のケーキ状組成物の質量で除して算出することができる。

[0035] <リチウム含有複合酸化物合成工程>

上記のケーキ状組成物を熱処理することでリチウム含有複合酸化物を得ることができる。熱処理条件は、特に限定されないが、例えば、熱処理温度を150℃～400℃、熱処理時間を0.5時間～15時間とすることができる。

[0036] [負極]

負極は、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。負極合剤層は、負極活物質を含み、その他に、増粘剤、結着剤等を含むことが好適である。負極は、例えば、負極活物質と、増粘剤と、結着剤とを所定の質量比で水に分散させた負極合剤スラリーを負極集電体上に塗布し、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。

[0037] 負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料を用いることができ、黒鉛の他に、難黒鉛性炭素、易黒鉛性炭素、繊維状炭素、コークス及びカーボンブラック等を用いることができる。さらに、非炭素系材料として、シリコン、スズ及びこれらを主とする合金や酸化物を用いることができる。

[0038] 結着剤としては、正極の場合と同様にフッ素系樹脂等を用いることもできるが、スチレン-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。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を用いることができる。

[0039] [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13は、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有

する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータ13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。

[0040] [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（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。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んでいるとしてもよい。

[0041] 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、 γ -バレロラクトン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等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0042] 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類などが挙げられる。

[0043] 上記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等を用いることが好ましい。

[0044] 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、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 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1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、溶媒1 L当り0.8~1.8 molとすることが好ましい。

実施例

[0045] 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。

[0046] [正極活物質の作製]

<実施例1>

一般式 $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表される複合酸化物と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と、 LiOH とを、 Ni 、 Co 、及び Al の総量と、 Ca と、 Li のモル比が $1 : 0.0028 : 1.02$ となるように混合し、焼成して焼成物を得た。次に、当該焼成物を水洗しフィルタープレスにより脱水して、所定の水分率を有するケーキ状組成物を得た。さらに、ケーキ状組成物を酸素濃度 95% の酸素気流下（混合物 1 kg あたり 5 L/min の流量）、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で、室温から 650°C まで熱処理した後、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で、 650°C から 800°C まで熱処理し、実施例 1 の正極活物質を得た。ICP-AES により、実施例 1 の正極活物質を分析した結果、その組成は $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.05}\text{Ca}_{0.0028}\text{O}_2$ であった。

[0047] [正極の作製]

上記正極活物質 100 質量部と、導電剤としてのアセチレンブラック (A B) 1 質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 0.9 質量部とを混合し、更に N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を適量加えることにより正極合剤スラリーを調製した。次いで、当該正極合剤スラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を得た。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。

[0048] [負極の作製]

黒鉛が 94 質量部、 SiO が 6 質量部となるように混合し、これを負極活物質とした。当該負極活物質 95 質量部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース (CMC) 3 質量部と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴム (SBR) 2 質量部とを混合し、更に水を適量加えることにより負極合剤スラリーを調製した。当該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、塗膜を乾燥させた後、圧延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、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を得た。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。

[0049] [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）とを、30：70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（LiPF₆）を1モル／リットルの濃度となるように添加して、非水電解質を調製した。

[0050] [試験セルの作製]

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、ポリエチレン製微多孔膜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。

[0051] [ARC試験]

上記試験セルを、25℃の環境下で、0.31tの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電を行い、その後、4.2Vの定電圧で電流値が0.051tになるまで充電を行って、充電状態にした。その後、断熱型暴走反応熱量計（ARC）に上記の充電状態の試験セルをセットし、試験セルに取り付けた熱電対によりセル温度を観察することで、断熱環境下での試験セルの自己発熱速度（℃／min）を測定した。具体的には、5℃／minで昇温しつつ試験セルの温度の測定を繰り返し、アレニウスプロットから自己発熱速度が1℃／minに到達した時点で断熱制御に切り替えて発熱に至るまで制御を続け、試験セルの自己発熱速度が2℃／minに到達した際の電池温度（℃）を熱暴走温度と定義した。

[0052] [容量維持率の評価]

上記試験セルを、25℃の環境下で、0.51tの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、4.2Vの定電圧で電流値が1／501tになるまで充電した。その後、0.51tの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電した。この充放電を1サイクルとして、400サイクル行った。

以下の式により、試験セルの充放電サイクルにおける容量維持率を求めた。

$$\text{容量維持率} = (\text{400サイクル目の放電容量} / \text{1サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0053] <実施例2>

正極活物質の作製において、ケーキ水分率を高くしたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0054] <実施例3>

正極活物質の作製において、Ca(OH)₂の添加量を、Ni、Co、及びAlの総量とCaのモル比が1:0.0017になるように変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0055] <実施例4>

正極活物質の作製において、Ca(OH)₂の添加量を、Ni、Co、及びAlの総量とCaのモル比が1:0.0041になるように変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0056] <比較例1>

正極活物質の作製において、Ca(OH)₂の添加量を、Ni、Co、及びAlの総量とCaのモル比が1:0.0025になるように変更し、ケーキ水分率を実施例2よりも高くしたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0057] <比較例2>

正極活物質の作製において、Ca(OH)₂の添加量を、Ni、Co、及びAlの総量とCaのモル比が1:0.0024になるように変更し、焼成温度を高くしたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0058] 実施例及び比較例の各試験セルの評価結果を表1に示す。表1において、実施例及び比較例の結果は、比較例1の試験セルの容量維持率(%)及び熱暴走温度(°C)を100としたときの相対値で示す。また、表1には、ケーキ状組成物中のLiを除く金属元素の総モル数に対するCa元素の含有率(

mol%)、ケーキ水分率、焼成温度、及び、Ca表面存在率を併せて示す。ケーキ水分量は、実施例1のケーキ水分量を「0(基準)」として、水分量が高い順に「+2」、「+1」、「0(基準)」の相対評価で表す。また、焼成温度は、実施例1の条件を「0(基準)」として、温度が高いものを「+1」と相対評価で表す。

[0059] [表1]

	Ca含有率 [mol%]	ケーキ 水分率	焼成 温度	Ca表面存在率 [%]	熱暴走 温度	容量 維持率
実施例1	0.28	0	0	14.8	102.7	101.0
実施例2	0.28	+1	0	30.7	100.8	100.8
実施例3	0.17	0	0	15.7	102.1	99.8
実施例4	0.41	0	0	14.1	102.0	100.7
比較例1	0.25	+2	0	59.8	100	100
比較例2	0.24	0	+1	10.3	99.8	99.8

[0060] 所定の割合のCaを含み、且つ、Ca表面存在率が所定の範囲である実施例1～4では、比較例1と同等の容量維持率を維持しつつ、比較例1よりも熱暴走温度が高くなり、充放電サイクル特性と安全性を両立することができる。一方、Ca表面存在率が12%未満の比較例2の熱暴走温度は、比較例1よりも低下した。

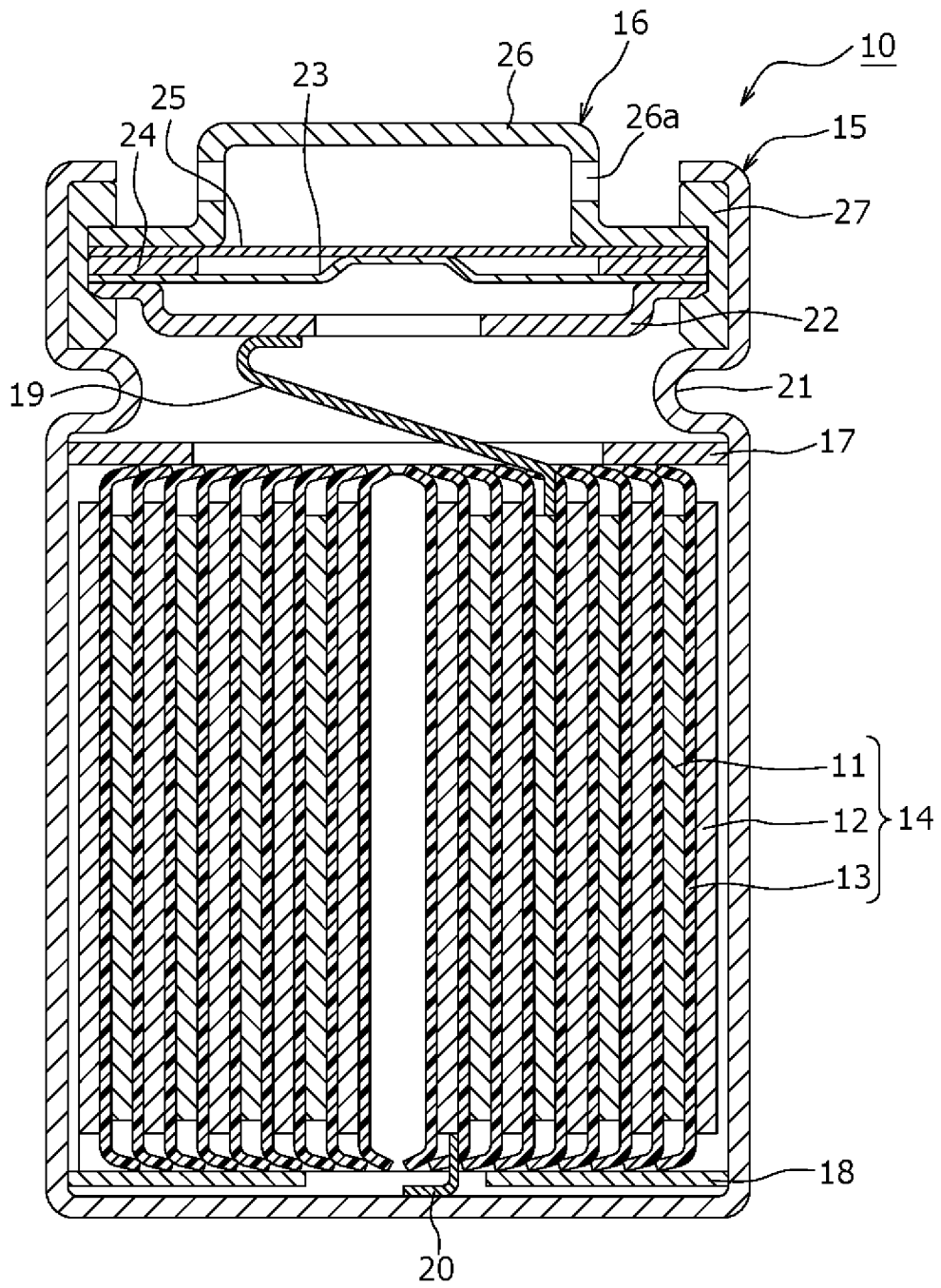
符号の説明

[0061] 10 二次電池、11 正極、12 負極、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] 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であつて、
- 前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体の表面に形成され、正極活物質を含有する正極合剤層とを有し、
- 前記正極活物質は、一般式 $Li_aNi_bCo_cAl_dM_eCa_fO_g$ (式中、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b \leq 0.95$ 、 $0 < c \leq 0.1$ 、 $0 < d \leq 0.1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $0.0005 \leq f / (b + c + d + e + f) \leq 0.01$ 、 $1.9 \leq g \leq 2.1$ 、Mは、Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されるリチウム含有複合酸化物を含み、
- 前記リチウム含有複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を有し、前記二次粒子の表面及び内部にはCaが存在し、且つ、前記二次粒子の表面に存在するCaの割合が、前記二次粒子の表面及び内部に存在するCaの総量に対して、12%~58%である、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記二次粒子の表面に存在するCaの割合が、前記二次粒子の表面及び内部に存在するCaの総量に対して、12%~31%である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記二次粒子の表面に存在するCaの割合が、前記二次粒子の表面及び内部に存在するCaの総量に対して、12%~20%である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i FI: H01M4/525; 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) H01M4/505; 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
A	JP 2006-351378 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO., LTD.) 28 December 2006 (2006-12-28)	1-3
A	JP 2020-155272 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 24 September 2020 (2020-09-24)	1-3
P, A	WO 2021/152996 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 05 August 2021 (2021-08-05)	1-3
<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 02 May 2022		Date of mailing of the international search report 17 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/007153

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2006-351378	A	28 December 2006	US	2009/0081548	A1	
				CN	101199065	A	
				KR	10-2008-0015034	A	

JP	2020-155272	A	24 September 2020	(Family: none)			

WO	2021/152996	A1	05 August 2021	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505		
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）） H01M4/505; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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
A	JP 2006-351378 A（松下電器産業株式会社）28.12.2006（2006-12-28）	1-3
A	JP 2020-155272 A（太平洋セメント株式会社）24.09.2020（2020-09-24）	1-3
P, A	WO 2021/152996 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）05.08.2021（2021-08-05）	1-3
<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。		
* 引用文献のカテゴリー	“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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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	02.05.2022	国際調査報告の発送日 17.05.2022
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 3435	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/007153

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-351378 A	28.12.2006	US 2009/0081548 A1 CN 101199065 A KR 10-2008-0015034 A	
JP 2020-155272 A	24.09.2020	(ファミリーなし)	
WO 2021/152996 A1	05.08.2021	(ファミリーなし)	