

(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
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/017074 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/003402
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 7 日(07.07.2015)
- (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 2014-154462 2014 年 7 月 30 日(30.07.2014) 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: 國分 貴雄(KOKUBU, Takao). 小笠原 毅(OGASAWARA, Takeshi).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

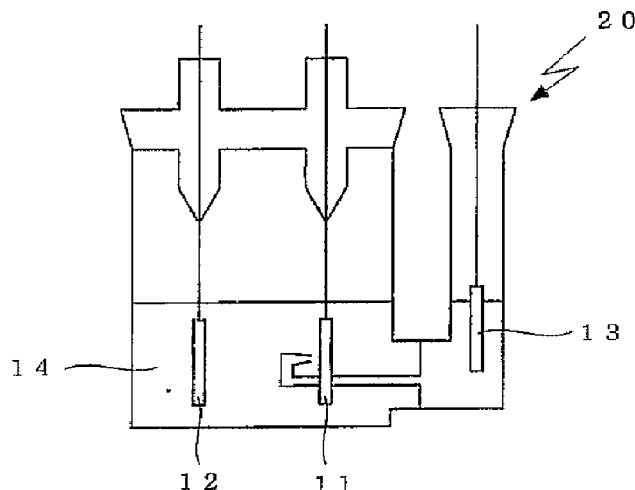
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極及びそれを用いた非水電解質二次電池



(57) Abstract: Even when used after being exposed to the atmosphere, this positive electrode for use in a nonaqueous electrolyte secondary battery suppresses reduction in initial discharge voltage. This positive electrode for a nonaqueous electrolyte secondary battery includes a lithium-containing transition metal oxide configured from secondary particles which are aggregates of primary particles. A rare earth compound adheres to at least part of the surface of the secondary particles, and a compound containing lithium and boron adheres to at least part of the surface of the secondary particles and to at least part of the interface between the primary particles aggregated on the surface of the secondary particles.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/017074 A1

大気暴露した正極を用いても、初期放電電圧の低下を抑制することができる非水電解質二次電池用正極を提供する。本発明の非水電解質二次電池用正極の一局面は、非水電解質二次電池用正極が、一次粒子が凝集した二次粒子で構成されるリチウム含有遷移金属酸化物を含み、希土類化合物が、二次粒子の表面の少なくとも一部に付着し、リチウムとホウ素を含む化合物が、二次粒子の表面の少なくとも一部と、二次粒子の表面に凝集した一次粒子間の界面の少なくとも一部に付着している。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極及びそれを用いた非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用正極及びそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての二次電池にはさらなる高容量化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行う非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

[0003] さらに最近では、非水電解質二次電池は、電動工具、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV、PHEV）等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。こうした動力用電源では、長時間の使用が可能となるような高容量化や、比較的短時間に大電流充放電を繰り返す場合の出力特性の向上が求められる。特に、電動工具、EV、HEV、PHEV等の用途では、大電流充放電での出力特性を維持しつつ高容量化を達成することが必須となっている。

[0004] 例えば、下記特許文献1には、正極活物質母材粒子の表面に周期律表の第3族の元素を存在させることにより、充電電圧を高くする際に正極活物質と電解液の界面で生じる電解液の分解反応に起因する充電保存特性の劣化を抑制できることが示唆されている。

[0005] また、下記特許文献2には、リチウムと、ニッケルおよびコバルトのうちの少なくとも一方を含む正極活物質に、ホウ酸化合物を被着させて加熱処理を行なうことにより、高容量化と充放電効率の向上を実現できることが示さ

れている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2005/008812号

特許文献2：特開2009-146739号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献1及び特許文献2に開示されている技術を用いても、正極活物質や正極を大気暴露した場合には、初期放電電圧の低下を抑制できないことがわかった。

[0008] 本発明の一局面によれば、その目的は、大気暴露した正極活物質や正極を用いた場合でも、初期放電電圧の低下が抑制される非水電解質二次電池用正極及びそれを用い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

[0009] 本発明の一局面によれば、非水電解質二次電池用正極は、一次粒子が凝集した二次粒子で構成されるリチウム含有遷移金属酸化物を含み、リチウム含有遷移金属酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2+d}$ (x 、 a 、 b 、 c および d は、 $a + b + c = 1$ 、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.20 < a - b < 0.65$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.1$ の条件を満たす) で表され、二次粒子表面に付着している希土類化合物と、二次粒子の表面の少なくとも一部と、二次粒子の表面に凝集した一次粒子間の界面の少なくとも一部にリチウムとホウ素を含む化合物が付着している。

発明の効果

[0010] 本発明の一局面によれば、大気暴露した正極活物質や正極を用いた場合でも、初期放電電圧の低下が抑制される非水電解質二次電池用正極及びそれを用いた非水電解質二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実験例で用いた三電極式試験セルを示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施形態について以下に説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0013] [非水電解質二次電池]

本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池の一例としては、正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、非水電解質とを備える。本実施形態の一例である非水電解質二次電池は、例えば、正極および負極がセパレータを介して巻回もしくは積層された電極体と、液状の非水電解質である非水電解液とが電池外装缶に収容された構成を有するが、これに限定されるものではない。以下に、非水電解質二次電池の各構成部材について詳述する。

[0014] [正極]

本発明の実施形態の一例である非水電解質二次電池用正極は、一次粒子が凝集した二次粒子で構成されるリチウム含有遷移金属酸化物を含み、リチウム含有遷移金属酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2+d}$ (x 、 a 、 b 、 c および d は、 $a + b + c = 1$ 、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.20 < a - b < 0.65$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.1$ の条件を満たす) で表され、二次粒子表面に付着している希土類化合物と、二次粒子の表面の少なくとも一部と、二次粒子の表面に凝集した一次粒子間の界面の少なくとも一部にリチウムとホウ素を含む化合物が付着している。

[0015] 正極は、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合剤層とで構成されることが好適である。正極集電体には、例えば、導電性を有する薄膜体、特にアルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、アルミニウムなどの金属表層を有するフィルムが用いられる。正極合剤層には、正極活物質粒子の他に、結着剤、導電剤を含むことが好ましい。

[0016] 大気暴露による特性劣化の原因は、 LiOH 生成反応であり、具体的には、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に存在する水分とリチウム含有遷移金属酸化物とが反応し、リチウム含有遷移金属酸化物の表面層にある Li と水

素の置換反応が起こることにより、リチウム含有遷移金属酸化物からLiが引き抜かれてLiOHが生成する反応である。しかし、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の表面の少なくとも一部に付着している希土類化合物が存在すると、LiOH生成反応が抑制されるため、大気暴露後に充放電した際に放電電圧が低下するという、大気暴露による初期充放電特性の劣化を低減することができる。

[0017] 加えて、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の表面の少なくとも一部と、二次粒子の表面に凝集した一次粒子間の界面の少なくとも一部に付着したリチウムとホウ素を含む化合物の存在により、リチウム含有遷移金属酸化物の表面エネルギーが低下し、リチウム含有遷移金属酸化物への大気中に存在する水分の吸着を抑制することができる。この作用は、リチウムとホウ素を含む化合物が希土類化合物と共存している場合に得られる相互作用であって、リチウムとホウ素を含む化合物が希土類化合物と共存しない場合には得られないと考えられる。

[0018] リチウム含有遷移金属酸化物二次粒子の一次粒子間にリチウムとホウ素を含む化合物が存在することにより、上記LiOH生成反応を起こしやすい一次粒子間への水分吸着がしにくくなるため、LiOH生成反応を抑制することができる。上記一次粒子間は、最表面に比べて面積が大きくLiOH生成反応の大部分はこの部位で起こるため、大気暴露による特性劣化を大きく抑えることができる。

[0019] また、上述のリチウム含有遷移金属酸化物への水分吸着が抑制されることに起因して、上記LiOH生成反応に使われる水分量も少なくなるため、大気暴露による特性劣化の原因である上記LiOH生成反応をさらに抑制することができる。これにより大気暴露による初期充放電特性の劣化を一層低減することができる。このような相乗効果が発揮されることによって、大気暴露による特性劣化の原因である上記LiOH生成反応を抑制することができ、この結果、大気暴露による初期充放電特性の劣化を飛躍的に低減することができる。

[0020] また、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2+d}$ で表されるリチウム遷移金属酸化物において、 $a-b$ の値が大きいほど LiOH 生成反応が起こりやすい。これは、 $a-b$ の値の増加は3価のニッケル量の増加を表し、3価のニッケルは水分を吸着するため、 LiOH 生成反応が起こりやすくなる。すなわち、 $a-b$ の値が大きくなると大気暴露により初期充放電特性が劣化することから、 $a-b$ の値の範囲としては、0.20より大きく、0.65未満であることが好ましい。

[0021] ここで、 $a-b$ の値が0.65以上の場合には、3価のニッケル量が非常に多くなるため、 LiOH 生成反応が起こりやすくなる。その結果、本構成においても LiOH 生成反応の抑制効果が不十分になるため、大気暴露により初期充放電特性が劣化する。

一方、 $a-b$ の値が0.2以下の場合には、3価のニッケル量が少ないために LiOH 生成反応が起こりにくく、大気暴露による初期充放電特性の劣化が少ないために、本構成による改善は見られない。

[0022] さらに、本実施形態の一例である非水電解質二次電池用正極において、正極活物質粒子は、さらにリチウム含有遷移金属酸化物の表面にリチウムとホウ素を含む化合物が付着したものであることが好ましい。これにより、上記希土類化合物とリチウムとホウ素を含む化合物による相乗効果が一層発揮され、大気暴露による初期充放電特性の低下がより一層改善される。

[0023] 希土類化合物としては、希土類の水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸化合物、リン酸化合物及びフッ素化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましい。これらの中でも、特に希土類の水酸化物及びオキシ水酸化物から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましく、これらの希土類化合物を用いると、大気暴露による初期効率の低下抑制効果が一層発揮される。これは、希土類の水酸化物及びオキシ水酸化物は、 LiOH 生成反応の反応活性化エネルギーをより大きくするからである。

[0024] 希土類化合物に含まれる希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピ

ウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムが挙げられる。これらの中でも、特にネオジム、サマリウム、エルビウムが好ましい。ネオジム、サマリウム、エルビウムの化合物は、他の希土類化合物に比べて平均粒径が小さく、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面全体により均一に分散して析出し易いからである。

[0025] 希土類化合物の具体例としては、水酸化ネオジム、オキシ水酸化ネオジム、水酸化サマリウム、オキシ水酸化サマリウム、水酸化エルビウム、オキシ水酸化エルビウム等の水酸化物やオキシ水酸化物の他、リン酸ネオジム、リン酸サマリウム、リン酸エルビウム、炭酸ネオジム、炭酸サマリウム、炭酸エルビウム等のリン酸化合物や炭酸化合物、酸化ネオジム、酸化サマリウム、酸化エルビウム、フッ化ネオジム、フッ化サマリウム、フッ化エルビウム等の酸化物やフッ素化合物等が挙げられる。これらの中でも、より粒子の表面全体に均一に分散して付着させることができ、かつ粒子表面に選択的に存在させやすい等の観点から、特に上記の水酸化物やオキシ水酸化物が好ましい。

[0026] 希土類化合物の平均粒径としては、1 nm以上100 nm以下であることが好ましく、10 nm以上50 nm以下であることがより好ましい。希土類化合物の平均粒径が100 nmを超えると、希土類化合物の粒径が大きくなりすぎるために、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面に付着する希土類化合物の粒子数が減少する。その結果、低温出力向上効果が小さくなることがある。一方、希土類化合物の平均粒径が1 nm未満になると、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面が希土類化合物によって緻密に覆われるために、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面におけるリチウムイオンの吸蔵又は放出性能が低下して、充放電特性が低下することがある。

[0027] リチウム含有遷移金属酸化物の総質量に対する希土類化合物の割合（付着量）は、希土類元素換算で、0.005質量%以上0.5質量%以下が好ましく、0.05質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましい。上

記割合が0.005質量%未満になると、希土類化合物とリチウムとホウ素を含む化合物による上述の効果が十分に得られず、極板暴露による初期充放電特性の低下が抑制できないことがある。一方、0.5質量%を超えると、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面を過剰に覆ってしまい、極板暴露の有無に関わらず初期充放電特性が低下することがある。

[0028] リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、特にニッケルとコバルトとマンガンとのモル比が50:30:20、52:22:26、55:20:25、60:20:20、60:10:30、70:10:20、70:20:10、75:15:10である組成のものを用いることができる。特に、正極容量をより増大させ得るだけでなく、上記LiOH生成反応がより生じやすいという観点から、ニッケルの割合がコバルトやマンガンよりも多いものを用いることが特に好ましい。また、これらは単独で用いてもよいし、他のリチウム含有遷移金属酸化物と混合して用いてもよい。

[0029] また、上記リチウム含有遷移金属酸化物は、さらに他の添加元素を含んでもよい。添加元素の例としては、ホウ素(B)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr)、錫(Sn)、タングステン(W)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)等が挙げられる。

[0030] 上記リチウム含有遷移金属酸化物としては、平均粒径2~30 μ mの粒子が挙げられ、この粒子は、100nmから10 μ mの一次粒子が結合した二次粒子の形態でもよい。

[0031] ここで、本実施形態の一例である非水電解質二次電池用正極を製造するにあたっては、リチウム含有遷移金属酸化物を含む懸濁液に、希土類元素を含む化合物を溶解した水溶液を加える方法を用いる。

[0032] 上記方法を用いる場合には、希土類元素を含む化合物を溶解した水溶液を上記懸濁液に加える間、懸濁液のpHを6以上10以下の範囲に調製して一

定に保持することが望ましい。これは、pHが6未満になると、リチウム含有遷移金属酸化物が溶解してしまうことがあるためである。一方、pHが10を超えると、希土類元素を含む化合物を溶解した水溶液を上記懸濁液に加えた際に、希土類化合物の粒子がリチウム含有遷移金属化合物粒子の表面の一部に偏在して付着した状態となり、希土類化合物の微粒子がリチウム含有遷移金属酸化合物粒子の表面全体に均一に分散して付着しない状態となる。

[0033] この結果、表面エネルギーを低下させる効果が偏ってしまうだけでなく、上記LiOH生成反応の抑制効果がリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面全体において十分に抑制することができない恐れがあるためである。

[0034] その他の方法としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物を攪拌しながら、リチウム含有遷移金属複合酸化物に希土類元素を含む化合物を溶解した水溶液や溶液を噴霧したり、滴下して加える方法や、希土類元素を含む化合物を、リチウム含有遷移金属複合酸化物に加えて機械的に混合したりする方法が挙げられる。機械的に混合する方法としては、例えば、石川式らいかい器や2軸遊星方式の混合機（プライミクス社製のハイビスミックスなど）などを用いる他ホソカワミクロン社製のノビルタや、メカノヒュージョンなどを用いることができる。

[0035] しかし、より均一にリチウム含有遷移金属複合酸化物粒子の表面全体に希土類化合物の微粒子を分散させた方が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に水分が吸着してしまった際の上記LiOH生成反応の進行をより効果的に抑制できるために、リチウム含有遷移金属複合酸化物を含む懸濁液に、希土類元素を含む化合物を溶解した水溶液を加える方法が特に好ましい。

[0036] リチウム含有遷移金属酸化物を含む懸濁液に、希土類元素を含む化合物を溶解した水溶液を加える際、単に水中で行った場合には水酸化物として析出し、十分にフッ素源を懸濁液に加えておいた場合にはフッ化物として析出することができる。十分に二酸化炭素を溶解した場合には炭酸化合物として析出し、十分に燐酸イオンを懸濁液に加えた場合には燐酸化合物として析出し、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面に希土類化合物を析出することが

できる。また、懸濁液の溶解イオンを制御することで、例えば、水酸化物とフッ化物が混じった状態の希土類化合物も得られる。

[0037] その後、希土類化合物が表面に析出したリチウム含有遷移金属酸化物の粒子をさらに熱処理することができる。熱処理温度としては、80℃から500℃程度であることが好ましく、80℃から400℃程度であることがより好ましい。80℃未満であると、十分に乾燥するのに過剰な時間がかかる恐れがあり、500℃を超えると、表面に付着した希土類化合物の一部がリチウム含有遷移金属複合酸化物の粒子内部に拡散してしまい、表面エネルギー抑制効果が低下する恐れがある。特に400℃以下である場合には、リチウム含有遷移金属複合酸化物の粒子内部に希土類元素は殆ど拡散せず、粒子表面に選択的に存在するため、表面エネルギーを低くする効果が大きくなる。

[0038] また、希土類の水酸化物を表面に付着させた場合には、約200℃から約300℃でオキシ水酸化物になり、さらに約450℃から約500℃で酸化物になる。このため、400℃以下で熱処理した場合には、LiOH生成反応の抑制効果が大きい希土類の水酸化物やオキシ水酸化物を粒子表面に選択的に配置することができ、かつ粒子表面全体に均一に分散した状態が得られるため、優れた耐大気暴露性が得られる。

[0039] 水溶液に溶解させる希土類元素を含む化合物としては、希土類の酢酸塩、希土類の硝酸塩、希土類の硫酸塩、希土類の酸化物、又は、希土類の塩化物等を水や有機溶媒に溶解したものを用いることができる。また、希土類の酸化物を硫酸、塩酸、硝酸に溶解して得られた希土類の硫酸塩、希土類の塩化物、希土類の硝酸塩も、上記で水に溶解したものと同様のものになるため用いることができる。

[0040] リチウムとホウ素を含む化合物としては、ホウ酸リチウム、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウムであることが好ましく、これらの中でも、特にメタホウ酸リチウムであることが好ましい。これらのリチウムとホウ素を含む化合物を用いると、大気暴露による初期放電電圧低下の抑制効果が一層発揮される。

- [0041] リチウム含有遷移金属酸化物の総質量に対するリチウムとホウ素を含む化合物の割合は、ホウ素元素換算で、0.005質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.2質量%以下がより好ましい。上記割合が0.005質量%未満になると、希土類化合物とリチウムとホウ素を含む化合物による効果が十分に得られず、極板の大気暴露による特性劣化を抑制できないことがある。一方、上記割合が5質量%を超えると、その分だけ正極活物質の量が減るため正極容量が低下する。
- [0042] リチウムとホウ素を含む化合物を含む活物質を作製する方法としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物を攪拌しながら、リチウム含有遷移金属複合酸化物にリチウムとホウ素を含む化合物を溶解した水溶液や溶液を噴霧したり、滴下して加える方法や、リチウムとホウ素を含む化合物を、リチウム含有遷移金属複合酸化物に加えて機械的に混合したりする方法が挙げられる。機械的に混合する方法としては、例えば、石川式らいかい器や2軸遊星方式の混合機（プライミクス社製のハイビスミックスなど）などを用いる他ホソカワミクロン社製のノビルタや、メカノヒュージョンなどを用いることができる。
- [0043] しかし、より均一にリチウム含有遷移金属複合酸化物粒子の表面全体にリチウムとホウ素を含む化合物を付着させた方が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の表面への水分吸着反応を抑制でき、水分吸着に起因する上記LiOH生成反応の進行をより効果的に抑制できるために、リチウム含有遷移金属複合酸化物を含む懸濁液に、リチウム含有遷移金属複合酸化物を攪拌しながら、リチウム含有遷移金属複合酸化物にリチウムとホウ素を含む化合物を溶解した水溶液や溶液を噴霧したり、滴下して加えたりする方法が特に好ましい。
- [0044] ここで、リチウムとホウ素を含む化合物はリチウム含有遷移金属酸化物二次粒子の表面の少なくとも一部に付着し、二次粒子の表面に凝集した一次粒子間の界面の少なくとも一部に付着していることが望ましい。このような形態をとることで、リチウムとホウ素を含む化合物と希土類化合物の相乗効果

が大きくなるため特に好ましい。

[0045] 尚、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に希土類化合物が付着した正極活物質粒子、或いは、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に希土類化合物とリチウムとホウ素を含む化合物が付着した正極活物質粒子を単独で用いる場合に限定されない。上記正極活物質粒子と他の正極活物質とを混合させて使用することも可能である。

[0046] 本発明では、リチウム遷移金属複合酸化物の P a w l e y 法で求めた積分幅より H a l d e r - w a g n e r 法を用いて求めた平均結晶子サイズ L が 500 Å 以上、1700 Å 以下であることが好ましい。

[0047] なお、本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物の平均結晶子サイズ L は、以下のようにして求められる。

[0048] <平均結晶子サイズ L の求め方>

1) X線回折用標準資料 (National Institute of Standards and Technology (NIST) Standard Reference Materials (SRM) 660b (LaB₆)) の X線回折パターンから、ミラー指数 (100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(221)、(310)、(311) の 10本のピークを用いて P a w l e y 法で分割型擬 v o i g t 関数を用いて、積分強度、ピーク高さから積分幅 β_1 を算出。

[0049] 2) 測定サンプル (リチウム遷移金属複合酸化物) の X線回折パターンの中からミラー指数 (003)、(101)、(006)、(012)、(104)、(015)、(107)、(018)、(110)、(113) の 10本のピークを用いて P a w l e y 法で分割型擬 v o i g t 関数を用いて、フィッティングし、積分強度、ピーク高さから積分幅 β_2 を算出。

[0050] 3) 上記結果から下記式 (1) に基づき測定サンプルに由来する積分幅 β を算出。

$$\text{測定サンプルに由来する積分幅 } \beta = \beta_2 - \beta_1 \cdots (1)$$

[0051] 4) H a l d e r - w a g n e r 法を用いて、 $\beta^2 / \tan^2 \theta$ を $\beta / (\tan$

$n \theta \sin \theta$)に対してプロットして近似する直線の傾きから測定サンプルに由来する平均結晶子サイズ L を算出。

- [0052] 本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物の平均結晶子サイズが500 Å以上、1700 Å以下であることが好ましい。平均結晶子サイズが500 Å以上であると、結晶成長が十分であり、 Li_2CO_3 や LiOH などの不純物層を含む可能性が少なく、より大気暴露による初期充放電特性の劣化を低減することができる。一方、平均結晶子サイズが1700 Åを超えると、結晶内の Li 拡散距離が大きくなり抵抗が増大するため、活物質として好ましくない。
- [0053] なお、リチウム遷移金属複合酸化物の平均結晶子サイズは、焼成温度、焼成時間を調整することにより制御できる。例えば、焼成温度を低くすると平均結晶子サイズは小さくなる傾向にあり、焼成時間を短くすると平均結晶子サイズは小さくなる傾向にある。
- [0054] また、結晶成長を促進、または抑制する添加物を混合してリチウム遷移金属複合酸化物を合成する方法、焼成時に混合する Li 源となる化合物の量の調整する方法により平均結晶子サイズを制御できる。
- [0055] 更に、リチウム遷移金属複合酸化物の前駆体の粒径及び粒度分布の制御、 Ni 、 Mn 、 Co 組成比の調整等により平均結晶子サイズを制御できる。例えば、焼成時に混合する Li 源となる化合物の量を多くすると平均結晶子サイズは、大きくなる傾向にある。
- [0056] 当該正極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・脱離可能な化合物であれば特に限定されず、例えば、安定した結晶構造を維持したままリチウムイオンの挿入脱離が可能である層状構造や、スピネル構造や、オリビン構造を有するもの等を用いることができる。尚、同種の正極活物質のみを用いる場合や異種の正極活物質を用いる場合において、正極活物質としては、同一の粒径のものを用いても良く、また、異なる粒径のものを用いてもよい。
- [0057] 結着剤としては、フッ素系高分子、ゴム系高分子等が挙げられる。例えば

、フッ素系高分子としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、またはこれらの変性体等、ゴム系高分子としてエチレンープロピレンーイソプレン共重合体、エチレンープロピレンーブタジエン共重合体等が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。結着剤は、カルボキシルメチルセルロース（CMC）、ポリエチレンオキシド（PEO）等の増粘剤と併用されてもよい。導電剤としては、例えば、炭素材料としてカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0058] 本発明の実施形態の一例である非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物と、上記リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着している希土類化合物と、上記リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着しているリチウムとホウ素を含む化合物とを含んでいるものである。これにより、上記希土類化合物とリチウムとホウ素を含む化合物による上記相乗効果が発揮され、大気暴露による初期充放電特性の劣化を低減することができる。

[0059] [負極]

負極としては、従来から用いられてきた負極を用いることができ、例えば、負極活物質と、結着剤とを水あるいは適当な溶媒で混合し、負極集電体に塗布し、乾燥し、圧延することにより得られる。負極集電体には、導電性を有する薄膜体、特に銅などの負極の電位範囲で安定な金属箔や合金箔、銅などの金属表層を有するフィルム等を用いることが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様にPTFE等を用いることもできるが、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着剤は、CMC等の増粘剤と併用されてもよい。

[0060] 上記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、例えば、炭素材料や、SiやSn等のリチウムと合金化する金属或いは合金材料や、金属酸化物等を用いることができる。

また、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよく、炭素材料やリチウムと合金化する金属或いは合金材料や金属酸化物の中から選ばれた負極活物質を組み合わせたものであってもよい。

[0061] [非水電解質]

非水電解質の溶媒としては、従来から使用されている、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートを用いることができる。特に、高誘電率、低粘度、低融点の観点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を用いることが好ましい。また、この混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比は、2 : 8 ~ 5 : 5の範囲に規制することが好ましい。

[0062] また、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、 γ -ブチロラクトン等のエステルを含む化合物；プロパンスルホン等のスルホン基を含む化合物；1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物；ブチロニトリル、バレロニトリル、*n*-ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、1, 2, 3-プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5-ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物；ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を上記の溶媒とともに用いることもでき、また、これらの水素原子Hの一部がフッ素原子Fにより置換されている溶媒も用いることができる。

[0063] 一方、非水電解質の溶質としては、従来から用いられてきた溶質を用いることができ、例えば、フッ素含有リチウム塩である LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5$

$\text{SO}_2)_3$ 、及び LiAsF_6 などを用いることができる。さらに、フッ素含有リチウム塩に、フッ素含有リチウム塩以外のリチウム塩〔P、B、O、S、N、Clの中の種類以上の元素を含むリチウム塩（例えば、 LiClO_4 等）〕を加えたものを用いても良い。特に、高温環境下においても負極の表面に安定な被膜を形成する点から、フッ素含有リチウム塩とオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩とを含むことが好ましい。

[0064] 上記のオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩の例として、 LiBOB 〔リチウムービスオキサレートボレート〕、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ が挙げられる。中でも特に負極で安定な被膜を形成させる LiBOB を用いることが好ましい。なお、上記溶質は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0065] [セパレータ]

セパレータとしては、従来から用いられてきたセパレータを用いることができる。例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータ、ポリプロピレンーポリエチレンの多層セパレータや、セパレータの表面にアラミド系の樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いることができる。

[0066] また、正極とセパレータとの界面、又は、負極とセパレータとの界面には、従来から用いられてきた無機物のフィラーからなる層を形成することができる。フィラーとしても、従来から用いられてきたチタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独もしくは複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているものを用いることができる。上記フィラー層の形成方法は、正極、負極、或いはセパレータに、フィラー含有スラリーを直接塗布して形成する方法や、フィラーで形成したシートを、正極、負極、或いはセパレータに貼り付ける方法等を用いることができる。

実施例

[0067] 以下、本発明を実施するための形態について実験例を挙げてさらに詳細に説明する。ただし、以下に示す実験例は、本発明の技術思想を具体化するた

めの非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用正極活物質の一例を説明するために例示したものであり、本発明は以下の実験例に何ら限定されるものではない。本発明は、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0068] [第1実験例]

(実験例1)

まず、実験例1の非水電解質二次電池の構成について説明する。

[0069] [正極活物質の作製]

共沈法により得られた $[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}](\text{OH})_2$ を焙焼し遷移金属酸化物を得た。この遷移金属酸化物と、 Li_2CO_3 とを、 Li と遷移金属全体とのモル比が 1.06 : 1 になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を空気雰囲気中にて 950°C で 10 時間焼成し、粉碎することにより、平均二次粒子径が約 $14\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。

[0070] このようにして得られたリチウム含有遷移金属酸化物としてのリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子を 1000 g 用意し、この粒子を 3.0 L の純水に添加し攪拌して、リチウム含有遷移金属酸化物が分散した懸濁液を調製した。次に、この懸濁液に、硝酸エルビウム 5 水和物 $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 5.42 g が 200 mL の純水に溶解された水溶液を加えた。上記懸濁液に硝酸エルビウム 5 水和物水溶液を加えている間、リチウム含有遷移金属酸化物を分散した溶液の pH を 9 に調整して一定に保持するため、適宜、10 質量%の硝酸水溶液、或いは、10 質量%の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。

[0071] なお、得られたリチウム含有遷移金属酸化物の結晶子サイズは $950\ \text{\AA}$ であった。

[0072] 次いで、上記硝酸エルビウム 5 水和物溶液の添加終了後に、吸引濾過し、更に水洗を行った後、得られた粉末を 120°C で乾燥し、上記リチウム含有

遷移金属酸化物の表面の一部に水酸化エルビウムが付着したものを得た。

[0073] また、メタホウ酸リチウム 2.2 g に、蒸留水を加えて 75 ml に希釈しコート溶液を調製した。そして、上記水酸化エルビウムが付着したリチウム含有遷移金属酸化物 500 g を、フッ素加工されたバッド上で、ポリプロピレン製ヘラを用いて攪拌しつつ、スプレーを用いて上記コート溶液を水酸化エルビウムが付着したリチウム含有遷移金属酸化物に噴霧した。次に、コート溶液が噴霧されたリチウム含有遷移金属酸化物を、120℃にて2時間乾燥した。これにより、メタホウ酸リチウムが、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着した正極活物質を得た。

[0074] その後、得られた水酸化エルビウムとメタホウ酸リチウムが付着したリチウム含有遷移金属酸化物粉末を空気雰囲気中にて300℃で5時間熱処理することにより正極活物質粒子を作製した。このように300℃で熱処理すると、表面に付着した水酸化エルビウムの全部或いは大部分がオキシ水酸化エルビウムに変化するので、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面にオキシ水酸化エルビウムが付着した状態となる。但し、一部は水酸化エルビウムの状態で残存する場合があるので、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面には水酸化エルビウムが付着されている場合もある。

[0075] 得られた正極活物質粒子について、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面全体に、平均粒径100nm以下のエルビウム化合物が均一に分散して付着していることが確認された。また、エルビウム化合物とメタホウ酸リチウムの付着量をICPにより測定したところ、エルビウム元素換算で、リチウム含有遷移金属酸化物粒子（リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物）に対して0.20質量%、ホウ素元素換算で、リチウム含有遷移金属酸化物粒子に対して0.05質量%であった。

[0076] [正極極板の作製]

上記正極活物質粒子に、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン溶液と

を、正極活物質粒子と導電剤と結着剤との質量比が95 : 2.5 : 2.5となるように秤量し、これらを混練して正極合剤スラリーを調製した。

[0077] 次いで、上記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、これを乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、さらにアルミニウム製の集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極極板を作製した。

[0078] 得られた正極極板についてクロスセクションポリッシャ（CP）法を用いて極板断面を観察できる状態にした後、極板に含まれるリチウム含有遷移金属酸化物二次粒子を波長分散型X線分析装置（WDX）にて観察したところ、活物質二次粒子の表面に凝集した一次粒子界面にホウ素元素が確認され、リチウムとホウ素を含む化合物が、活物質二次粒子の表面の少なくとも一部と、二次粒子の表面に凝集した一次粒子間の界面の少なくとも一部に付着していることが確認された。

[0079] そして、図1に示すように上記のようにして作製した正極極板を作用極11として用い、対極12及び参照極13としてそれぞれ金属リチウムを用いて三電極式試験用セル20を作製した。尚、非水電解質として、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを3 : 7の体積比で混合させた混合溶媒にLiPF₆を1mol/Lの濃度になるように溶解させた非水電解液14を用いた。このようにして作製した三電極式試験用セルを、以下、電池A1と称する。

[0080] [大気暴露した正極極板を用いた電池の作製]

正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、以下の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池A1と同様にして大気暴露した正極極板を用いた電池（電池B1）を作製した。

・大気暴露条件

温度30℃、湿度50%の恒温恒湿槽に5日静置した。

[0081] （実験例2）

正極活物質粒子として、エルビウム化合物とメタホウ酸リチウムを付着さ

せていない $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A 1 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 2 と称する。

[0082] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 2 と同様にして大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 2）を作製した。

[0083] （実験例 3）

正極活物質粒子として、エルビウム化合物を付着させていない $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A 1 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 3 と称する。

[0084] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 3 と同様にして大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 3）を作製した。

[0085] （実験例 4）

正極活物質粒子として、メタホウ酸リチウムを付着させていない $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A 1 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 4 と称する。

[0086] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 4 と同様にして大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 4）を作製した。

[0087] ＜初期放電電圧の測定＞

上述の条件で大気暴露をしていない正極極板を用いて作製された電池 A 1 ～ A 4、及び電池 A 1 ～ A 4 において上述の条件で大気暴露をした正極極板を用いて作製された電池 B 1 ～ 電池 B 4 を用いて、下記の充放電試験を行い、各々の電池の初期放電電圧を測定した。

・ 1 サイクル目の充電条件

25℃の温度条件下において、 0.4 mA/cm^2 の電流密度で4.3 V (vs. Li/Li+)まで定電流充電を行い、4.3 V (vs. Li/Li+)の定電圧で電流密度が 0.08 mA/cm^2 になるまで定電圧充電した。

・ 1 サイクル目の放電条件

25℃の温度条件下において、 0.4 mA/cm^2 の電流密度で2.5 V (vs. Li/Li+)まで定電流放電した。

・ 休止

上記充電と放電との間の休止間隔は10分間とした。

[0088] 上記の条件での充放電を1サイクルとし、放電時の平均放電電圧を測定し、初期放電電圧とした。

[0089] <表面元素による特性改善指標の算出>

上記で求めた初期放電電圧のうち、大気暴露なし（大気暴露していない正極極板使用時）の初期放電電圧を「暴露なし放電電圧」とし、大気暴露あり（大気暴露した正極極板使用時）の初期放電電圧を「暴露あり放電電圧」とし、下記に示す式（1）に基づき、対応する電池の暴露なし放電電圧と暴露あり放電電圧の差から放電電圧低下量を算出した。

$$\text{放電電圧低下量 (V)} = (\text{暴露なし放電電圧}) - (\text{暴露あり放電電圧}) \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

[0090] この暴露による放電電圧低下量のうち、リチウム含有金属遷移酸化物表面に希土類元素もリチウムとホウ素を含む化合物も付着させていない活物質の放電電圧低下量を「表面元素なし放電電圧低下量」、リチウム含有金属遷移酸化物表面に希土類元素とリチウムとホウ素を含む化合物の両方、あるいは一方を付着させた活物質の放電電圧低下量を「表面元素あり放電電圧低下量」とし、下記に示す式（2）に基づき表面元素による特性改善指標とした。

$$\text{表面元素による特性改善指標 (V)} = (\text{表面元素あり放電電圧低下量}) - (\text{表面元素なし放電電圧低下量}) \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

[0091] その結果を纏めて下記表1に示した。

[0092] [表1]

	希土類化合物の 希土類元素種	リチウムとホウ素 を含む化合物種	表面元素による特性改善指標 (V)
実験例1	Er	LiBO ₂	24.1
実験例2	無	無	0
実験例3	無	LiBO ₂	0.53
実験例4	Er	無	-0.23

[0093] 上記表1の結果からわかるように、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面にオキシ水酸化エルビウムとメタホウ酸リチウムが付着した実験例1の電池は、実験例3および実験例4の電池に比べ、表面元素による特性改善指標が大きく増加している。加えて、メタホウ酸リチウムのみを付着した実験例3の電池、及びオキシ水酸化エルビウムのみを付着した実験例4の電池は、それらのどちらも備えていない実験例2の電池と比べ、表面元素による特性改善指標にほとんど変化が見られなかったが、実験例3と実験例4の電池の両者の構成が兼ね備わった実験例1の電池は、それら個々の効果をはるかに上回る改善がみられている。このような結果が得られた理由は、下記に述べるとおりのものと考えられる。

[0094] 二次粒子表面に付着したオキシ水酸化エルビウムと、二次粒子の表面と、二次粒子の表面に凝集した一次粒子間の界面の少なくとも一部にメタホウ酸リチウムが付着している実験例1の電池の場合、オキシ水酸化エルビウムにより、大気暴露による特性劣化の原因であるLiOH生成反応の進行が抑制されるため、大気暴露後に充放電した際に充放電効率が低下するという、大気暴露による初期充放電特性の劣化を低減することができると考えられる。

[0095] 加えて、リチウム含有遷移金属酸化物の表面エネルギーがメタホウ酸リチウムとオキシ水酸化エルビウムの相互作用によって下げられるために、リチウム含有遷移金属化合物への大気中の水分の吸着が抑制される。この水分吸着量を少なくできることに起因して、大気暴露による特性劣化の原因である上記LiOH生成反応の進行がさらに抑制され、大気暴露による初期充放電特性の劣化を一層低減することができると考えられる。

[0096] このような相乗効果が発揮されることによって、大気暴露による特性劣化

の原因である上記 LiOH 生成反応を抑制することができ、この結果、大気暴露後に充放電した際に充放電効率が低下するという、大気暴露による初期充放電特性の劣化を飛躍的に低減することができる。

[0097] 尚、上記したホウ素化合物とオキシ水酸化エルビウムとの相互作用は、ホウ素化合物と希土類化合物が共存している場合にホウ素化合物によって発揮される作用であって、ホウ素化合物が単独で存在する場合には発揮されないと考えられる。

[0098] オキシ水酸化エルビウムのみが付着している実験例4の電池の場合、オキシ水酸化エルビウムとメタホウ酸リチウムによる上記相乗効果が得られない。すなわち、オキシ水酸化エルビウムの存在により大気暴露の劣化原因である上記 LiOH 生成反応が若干抑制できるものの、ホウ素化合物が存在していないことからリチウム含有遷移金属酸化物の表面エネルギーを下げることができず、リチウム含有遷移金属酸化物表面への水分吸着量が多くなる。このため、大気暴露の劣化原因である上記 LiOH 生成反応の進行が加速され、大気暴露による初期充放電特性の劣化を十分に抑制することができなかったと考えられる。

[0099] メタホウ酸リチウムのみが付着している実験例3の電池の場合もまた、オキシ水酸化エルビウムとメタホウ酸リチウムによる上記相乗効果が得られない。すなわち、上述のとおりメタホウ酸リチウムが希土類化合物と共存せず単独で存在する場合には、メタホウ酸リチウムによる表面エネルギーの低下が起こらないと考えられる。このため、リチウム含有遷移金属酸化物への大気中の水分吸着を抑制することができず、上記 LiOH 生成反応の進行が加速されたと考えられる。

[0100] 加えて、実験例3の電池においては希土類化合物が存在しないために、希土類化合物による上記 LiOH 生成反応の抑制効果も得られなかったと考えられる。即ち、実験例2と実験例3ではほぼ同等の結果となっており、実験例3のようにホウ素化合物を付着させるだけでは、大気暴露による初期充放電特性の劣化を抑制する効果が得られないことがわかる。

[0101] 実験例2の電池の場合は、オキシ水酸化エルビウムとメタホウ酸リチウムの両方がリチウム含有遷移金属化合物の表面に付着していないため、オキシ水酸化エルビウムによる効果もオキシ水酸化エルビウムとメタホウ酸リチウムによる相乗効果も得られないために、上記LiOHが生成する反応が抑制できず、大気暴露による初期充放電特性の劣化が抑制されなかったと考えられる。

[0102] [第2実験例]

(実験例5)

正極活物質粒子を作製する際に、希土類化合物として硝酸エルビウム5水和物の代わりに硝酸サマリウム6水和物を用いたこと以外は、上記電池A1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A5と称する。

[0103] 得られた正極活物質は、表面に付着した水酸化サマリウムの全部或いは大部分が熱処理によりオキシ水酸化サマリウムに変化したものであり、オキシ水酸化サマリウムが正極活物質粒子の表面に付着した状態であった。但し、一部は水酸化サマリウムの状態で残存する場合があるので、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面には水酸化サマリウムが付着されている場合もある。

[0104] この正極活物質粒子について、走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察したところ、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面全体に、平均粒径100nm以下のサマリウム化合物が均一に分散して付着していることが確認された。また、サマリウム化合物の付着量をICPにより測定したところ、サマリウム元素換算で、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物に対して0.20質量%であった。

[0105] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池A5と同様にして、電池A5に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池(電池B5)を作製した。

[0106] (実験例6)

正極極板を作製する際に、メタホウ酸リチウムを混合させなかったこと以外は、上記電池 A 5 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 6 と称する。

[0107] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 6 と同様にして、電池 A 6 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 6）を作製した。

[0108] （実験例 7）

正極活物質粒子を作製する際に、希土類化合物として硝酸エルビウム 5 水和物の代わりに硝酸ネオジム 6 水和物を用いたこと以外は、上記電池 A 1 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 7 と称する。

[0109] 得られた正極活物質粒子は、表面に付着した水酸化ネオジムの全部或いは大部分が熱処理によりオキシ水酸化ネオジムに変化したものであり、オキシ水酸化ネオジムがリチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着した状態であった。但し、一部は水酸化ネオジムの状態で残存する場合があるので、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面には水酸化ネオジムが付着されている場合もある。

[0110] この正極活物質について、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面全体に、平均粒径 100 nm 以下のネオジム化合物が均一に分散して付着していることが確認された。また、ネオジム化合物の付着量を ICP により測定したところ、ネオジム元素換算で、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物に対して 0.20 質量 % であった。

[0111] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 7 と同様にして、電池 A 7 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 7）を作製した。

[0112] （実験例 8）

正極極板を作製する際に、メタホウ酸リチウムを混合させなかったこと以

外は、上記電池 A 7 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 8 と称する。

[0113] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 8 と同様にして、電池 A 8 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 8）を作製した。

[0114] 上述の条件で大気暴露をしていない正極極板を用いて作製された電池 A 5 ～電池 A 8 の電池、及び電池 A 5 ～電池 A 8 において上述の条件で大気暴露をした正極極板を用いて作製された電池 B 5 ～電池 B 8 を用いて、上記第 1 実験例と同様にして表面元素による特性改善指標を算出した。その結果を実験例 1、実験例 4 の電池の結果とともに纏めて下記表 2 に示した。

[0115] [表2]

	希土類化合物の 希土類元素種	リチウムとホウ素 を含む化合物種	表面元素による特性改善指標 (V)
実験例1	Er	LiBO ₂	24.1
実験例4	Er	無	-0.23
実験例5	Sm	LiBO ₂	20.87
実験例6	Sm	無	0.49
実験例7	Nd	LiBO ₂	16.55
実験例8	Nd	無	-1.41

[0116] 上記表 2 の結果からわかるように、エルビウム化合物に代えて、サマリウム化合物やネオジウム化合物を表面の一部に付着したリチウム含有遷移金属酸化物を用いた実験例 5、実験例 7 の電池は、ホウ素化合物を加えなかった実験例 6、実験例 8 の電池に比べ、表面元素による特性改善指標が大きく増加している。

[0117] 以上の結果から、サマリウム化合物、ネオジウム化合物であっても、エルビウム化合物の場合と同様の効果が得られることがわかる。このことから、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に希土類化合物を付着させると、大気暴露による特性劣化の原因である上記 LiOH が生成する反応が抑制され、これによって大気暴露による初期充放電特性劣化を低減することができると考えられ、この作用効果は、希土類化合物に共通する効果と考えられる。

[0118] 尚、実験例 1、実験例 5、実験例 7 の電池の結果を比較すると、実験例 1 の電池は、実験例 5 や実験例 7 の電池よりも暴露による特性劣化指標が低減していることが認められる。このことから、希土類元素の中でも、特にエルビウム化合物が好ましいことがわかる。

[0119] [第 3 実験例]

(実験例 9)

正極極板を作製する際に、ホウ素化合物としてメタホウ酸リチウムの代わりに四ホウ酸リチウムを用いたこと以外は、上記電池 A 1 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 9 と称する。

[0120] 得られた正極極板についてクロスセクションポリッシャ (CP) 法を用いて極板断面を観察できる状態にした後、極板に含まれるリチウム含有遷移金属酸化物二次粒子を波長分散型 X 線分析装置 (WDX) にて観察したところ、活物質二次粒子の表面に凝集した一次粒子界面にホウ素元素が確認され、四ホウ酸リチウムが、活物質二次粒子の表面の少なくとも一部と、二次粒子の表面に凝集した一次粒子間の界面の少なくとも一部に付着していることが確認された。

[0121] また、得られた正極活物質粒子について、四ホウ酸リチウムの付着量を CP により測定したところ、ホウ素元素換算で、リチウム含有遷移金属酸化物粒子 (リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物) 0.05 質量%であった。

[0122] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 9 と同様にして、電池 A 9 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池 (電池 B 9) を作製した。

[0123] (実験例 10)

正極活物質粒子として、エルビウム化合物を付着させていない $\text{Li}_{1.06} [\text{Ni}_{0.55} \text{Mn}_{0.25} \text{Co}_{0.20}] \text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A 9 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 10 と称する。

[0124] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 1 0 と同様にして、電池 A 1 0 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 1 0）を作製した。

[0125] 上述の条件で大気暴露をしていない正極極板を用いて作製された電池 A 9 ～電池 A 1 0 の電池、及び電池 A 9 ～電池 A 1 0 において上述の条件で大気暴露をした正極極板を用いて作製された電池 B 9 ～電池 B 1 0 を用いて、上記第 1 実験例と同様にして表面元素による特性改善指標を算出した。その結果を実験例 1、実験例 3 の電池の結果とともに纏めて下記表 3 に示した。

[0126] [表3]

	希土類化合物の 希土類元素種	リチウムとホウ素 を含む化合物種	表面元素による特性改善指標 (V)
実験例1	Er	LiBO ₂	24.1
実験例3	無	LiBO ₂	-0.23
実験例9	Er	Li ₂ B ₄ O ₇	18.8
実験例10	無	Li ₂ B ₄ O ₇	-0.35

[0127] 上記表 3 の結果からわかるように、メタホウ酸リチウムに代えて、四ホウ酸リチウムを表面の一部に付着したリチウム含有遷移金属酸化物を用いた実験例 9 の電池は、実験例 9 の電池に対応するエルビウム化合物を付着していない実験例 1 0 の電池に比べ、表面元素による特性改善指標が大きく増加している。

[0128] 以上の結果から、四ホウ酸リチウムであっても、メタホウ酸リチウムと同様の効果が得られることがわかり、この結果はホウ素を含む化合物を用いた場合に得られる共通の効果であると考えられる。

[0129] 尚、実験例 1、実験例 9 の電池の結果を比較すると、実験例 1 の電池は、実験例 9 の電池よりも表面元素による特性改善指標が増加していることが認められる。このことから、リチウムとホウ素を含む化合物の中でも、特にメタホウ酸リチウムが好ましいことがわかる。

[0130] [第 4 実験例]

(実験例 1 1)

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}] \text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A 1 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 1 1 と称する。なお、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}] \text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の結晶子サイズは 940 Å であった。

[0131] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 1 1 と同様にして、電池 A 1 1 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 1 1）を作製した。

[0132] （実験例 1 2）

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}] \text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A 2 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 1 2 と称する。

[0133] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 1 2 と同様にして、電池 A 1 2 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 1 2）を作製した。

[0134] （実験例 1 3）

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}] \text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A 3 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 1 3 と称する。

[0135] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 1 3 と同様にして、電池 A 1 3 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 1 3）を作製した。

[0136] (実験例 1 4)

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}] \text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A 4 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 1 4 と称する。

[0137] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 1 4 と同様にして、電池 A 1 4 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 1 4）を作製した。

[0138] (実験例 1 5)

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.26}\text{Co}_{0.22}] \text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A 1 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 1 5 と称する。なお、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.26}\text{Co}_{0.22}] \text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の平均結晶子サイズは 935 Å であった。

[0139] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 1 5 と同様にして、電池 A 1 5 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 1 5）を作製した。

[0140] (実験例 1 6)

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.26}\text{Co}_{0.22}] \text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A 2 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A 1 6 と称する。

[0141] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A 1 6 と同様にして、電池 A 1 6 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B 1 6）を作製し

た。

[0142] (実験例 17)

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.26}\text{Co}_{0.22}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A3 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A17 と称する。

[0143] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A17 と同様にして、電池 A17 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B17）を作製した。

[0144] (実験例 18)

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.26}\text{Co}_{0.22}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A4 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A18 と称する。

[0145] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A18 と同様にして、電池 A18 に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池 B18）を作製した。

[0146] (実験例 19)

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池 A1 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池 A19 と称する。なお、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の平均結晶子サイズは 984 Å であった。

[0147] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池 A19 と同様にして、電池 A

19に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池B19）を作製した。

[0148] （実験例20）

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池A20と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A20と称する。

[0149] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池A20と同様にして、電池A20に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池B20）を作製した。

[0150] （実験例21）

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池A3と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A21と称する。

[0151] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池A21と同様にして、電池A21に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池B21）を作製した。

[0152] （実験例22）

正極活物質粒子を作製する際に、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いたこと以外は、上記電池A4と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A22と称する。

[0153] また、正極極板を作製する際に、圧延ローラーにより圧延した後、上述の条件で大気暴露を行ったこと以外は、上記電池A22と同様にして、電池A22に対応する大気暴露した正極極板を用いた電池（電池B22）を作製し

た。

[0154] 上述の条件で大気暴露をしていない正極極板を用いて作製された電池 A 1 1～電池 A 2 2 の電池、及び電池 A 1 1～電池 A 2 2 において上述の条件で大気暴露をした正極極板を用いて作製された電池 B 1 1、電池 B 2 2 を用いて、上記第 1 実験例と同様にして表面元素による特性改善指標を算出した。その結果を纏めて下記表 4 に示した。

[0155] [表4]

	正極活物質	希土類化合物の 希土類元素種	リチウムとホウ素 を含む化合物種	表面元素による特性改善指標 (V)
実験例 11	$\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$	Er	LiBO_2	-2.93
実験例 12		無	無	0
実験例 13		無	LiBO_2	-0.89
実験例 14		Er	無	-1.2
実験例 15	$\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.26}\text{Co}_{0.22}]\text{O}_2$	Er	LiBO_2	12.51
実験例 16		無	無	0
実験例 17		無	LiBO_2	-0.73
実験例 18		Er	無	-1.48
実験例 1	$\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$	Er	LiBO_2	24.1
実験例 2		無	無	0
実験例 3		無	LiBO_2	0.53
実験例 4		Er	無	-0.23
実験例 19	$\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$	Er	LiBO_2	33.96
実験例 20		無	無	0
実験例 21		無	LiBO_2	1.35
実験例 22		Er	無	-1.23

[0156] 実験例 1 1～実験例 1 4 の結果からわかるように、リチウム含有遷移金属酸化物組成を $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ から $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ へ代えて、さらに表面元素を付着させた実験例 1 1、実験例 1 3 および実験例 1 4 の電池は、実験例 1 2 の表面元素なしの電池と比較して、表面元素による特性改善指標はいずれも大きな変化は認められない。

[0157] 以上の結果から、 $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ 組成のリチウム含有遷移金属酸化物では、希土類化合物とリチウムとホウ素を含む化合物による相乗効果は得られないことがわかり、これはそもそも $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ 組成では、実験例 1 2 の表面元素無しの場合においても、暴露による放電電圧低下が非常に小さく、表面元素を付着させ

ても大きな改善が見られなかったものと考えられる。

[0158] 実験例 15～実験例 18 の結果からわかるように、リチウム含有遷移金属酸化物組成を $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ から $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.26}\text{Co}_{0.22}]\text{O}_2$ へ代えて、さらにエルビウム化合物とメタホウ酸リチウムを表面に付着させた実験例 15 の電池は、表面元素の付着を行っていない実験例 16 の電池及びエルビウム化合物かメタホウ酸リチウムのどちらか一方しか付着させていない実験例 17、実験例 18 の電池に比べ、表面元素による特性改善指標が大きく増加している。

[0159] また実験例 19～実験例 22 の結果からわかるように、リチウム含有遷移金属酸化物組成を $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ から $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ へ代えて、さらにエルビウム化合物とメタホウ酸リチウムを表面に付着させた実験例 19 の電池は、表面元素の付着を行っていない実験例 20 の電池及びエルビウム化合物かメタホウ酸リチウムのどちらか一方しか付着させていない実験例 21～実験例 22 の電池に比べ、表面元素による特性改善指標が大きく増加している。

[0160] 以上の結果から、リチウム含有遷移金属酸化物組成を $\text{Li}_{1.06}[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ から変えた場合であっても、希土類化合物とリチウムとホウ素を含む化合物を表面に付着させた場合の作用効果は発揮されることがわかる。実験例 11～14 の結果を考慮すると、希土類化合物とリチウムとホウ素を含む化合物の作用効果が有効なリチウム含有遷移金属酸化物組成は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_{2+e}$ で表されるリチウム含有遷移金属酸化物において $0.20 < a - b < 0.65$ の場合に発揮されることが考えられる。

産業上の利用可能性

[0161] 本発明の一局面の偏非水電解質二次電池用正極及びこれを用いた非水電解質二次電池は、例えば、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン、タブレット端末等の移動情報端末の駆動電源で、特に高エネルギー密度が必要とされる用途に適用することができる。さらに、電気自動車 (EV)、ハイブ

リッド電気自動車（H E V、P H E V）や電動工具のような高出力用途への展開も期待できる。

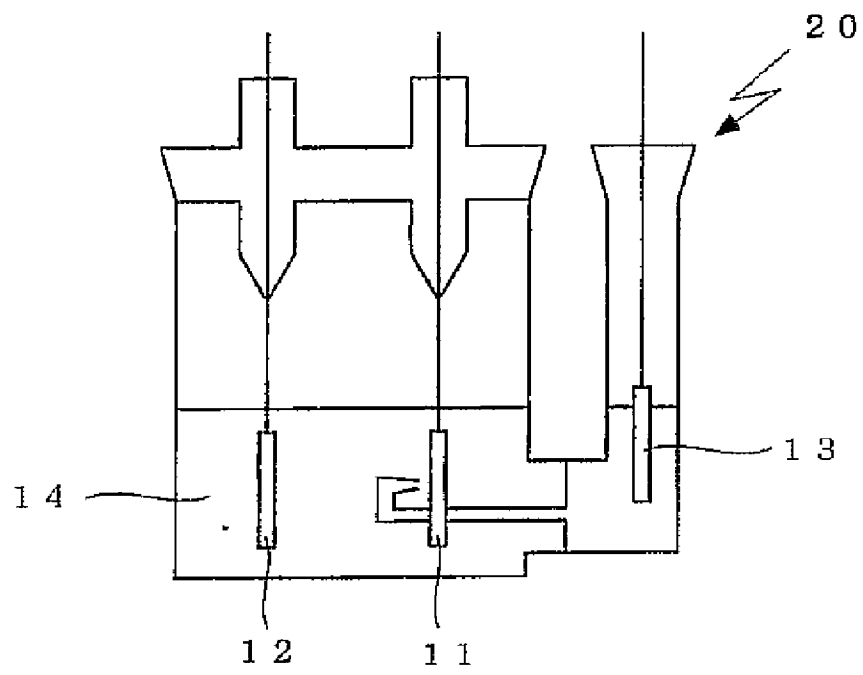
符号の説明

- [0162] 1 1 作用極（正極）
 1 2 対極（負極）
 1 3 参照極
 1 4 非水電解液
 2 0 三電極式試験セル

請求の範囲

- [請求項1] 一次粒子が凝集した二次粒子で構成されるリチウム含有遷移金属酸化物を含む非水電解質二次電池用正極であって、
- 前記リチウム含有遷移金属酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2+d}$ (x 、 a 、 b 、 c および d は、 $a + b + c = 1$ 、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.2 < a - b < 0.65$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.1$ の条件を満たす) で表され、
- 希土類化合物が、前記二次粒子の表面の少なくとも一部に付着し、
- リチウムとホウ素を含む化合物が、前記二次粒子の表面の少なくとも一部と、前記二次粒子の表面に凝集した一次粒子間の界面の少なくとも一部に付着している非水電解質二次電池用正極。
- [請求項2] 前記リチウム含有遷移金属酸化物の結晶子サイズが、 $500 \text{ \AA}$ から $1700 \text{ \AA}$ である非水電解質二次電池用正極。
- [請求項3] 前記リチウムとホウ素を含む化合物が、ホウ酸リチウム、メタホウ酸リチウムおよび四ホウ酸リチウムからなる群より選ばれた少なくとも1つである請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極を用いた非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-146739 A (Sony Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims 1, 2; examples (Family: none)	1-4
A	WO 2005/008812 A1 (Yuasa Corp.), 27 January 2005 (27.01.2005), examples & US 2006/0177739 A1 examples & CN 1816928 A	1-4
A	WO 2014/050115 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims 1 to 8; examples (Family: none)	1-4



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

01 October 2015 (01.10.15)

Date of mailing of the international search report

13 October 2015 (13.10.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/049977 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), claim 1 (Family: none)	1-4
A	WO 2014/049976 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), examples & CN 104685696 A	1-4
A	WO 2013/108571 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 July 2013 (25.07.2013), claim 1; examples & US 2015/0132666 A1 claim 1 & CN 104205436 A	1-4
P, A	WO 2015/079664 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 June 2015 (04.06.2015), claim 1; examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505			
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)			
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 2009-146739 A（ソニー株式会社）2009.07.02, 請求項1, 2, 実施例（ファミリーなし）	1-4	
A	WO 2005/008812 A1（株式会社ユアサコーポレーション）2005.01.27, 実施例 & US 2006/0177739 A1 実施例& CN 1816928 A	1-4	
A	WO 2014/050115 A1（三洋電機株式会社）2014.04.03, 請求項1-8, 実施例（ファミリーなし）	1-4	
☒ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「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 01.10.2015		国際調査報告の発送日 13.10.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 結城 佐織 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3 1 3 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2014/049977 A1 (三洋電機株式会社) 2014. 04. 03, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2014/049976 A1 (三洋電機株式会社) 2014. 04. 03, 実施例 & CN 104685696 A	1-4
A	WO 2013/108571 A1 (三洋電機株式会社) 2013. 07. 25, 請求項 1, 実施例 & US 2015/0132666 A1 請求項 1 & CN 104205436 A	1-4
P, A	WO 2015/079664 A1 (三洋電機株式会社) 2015. 06. 04, 請求項 1、実施例 (ファミリーなし)	1-4