

(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
2015年7月2日(02.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/097950 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/005205
- (22) 国際出願日: 2014年10月14日(14.10.2014)
- (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 2013-268876 2013年12月26日(26.12.2013) 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: 神山 遊馬(KAMIYAMA, Yuma). 小笠原 毅(OGASAWARA, Takeshi). 平塚 秀和(HIRAT-SUKA, Hidekazu).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).

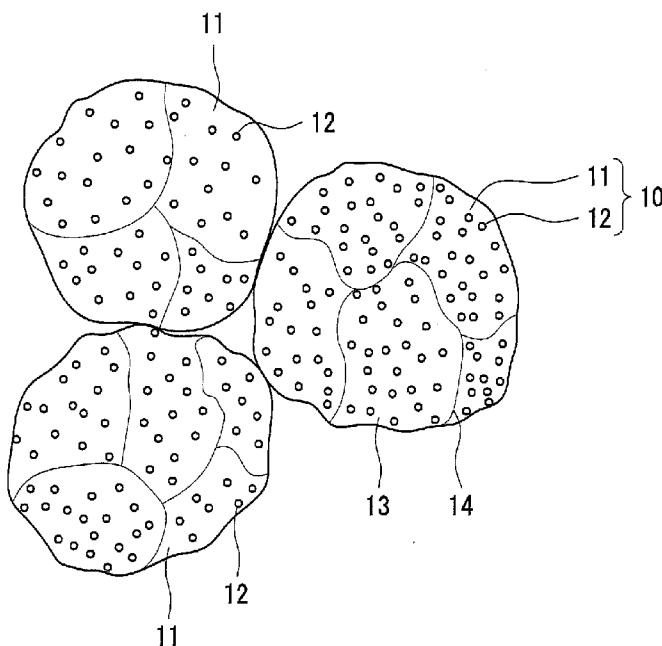
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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 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: This positive electrode active material (10) for nonaqueous electrolyte secondary batteries contains: first particles (11) which have an average surface roughness of 4% or less and are mainly configured of a lithium-nickel composite oxide wherein the ratio of Ni relative to the total number of moles of metal elements other than Li is more than 30% by mole; and second particles (12) which are present on the surfaces of the first particles (11) and are mainly configured of at least one hydroxide selected from among hydroxides of lanthanoid elements (excluding La and Ce) and oxyhydroxides.

(57) 要約: 非水電解質二次電池用の正極活物質10は、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が30モル%よりも多いリチウムニッケル複合酸化物を主成分として構成され、平均表面粗さが4%以下である第1の粒子11と、ランタノイド元素(La, Ceを除く)の水酸化物、オキシ水酸化物から選択される少なくとも1種を主成分として構成され、第1の粒子11の表面に存在する第2の粒子12を含む。

WO 2015/097950 A1

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] 特許文献1は、リチウム－ニッケル複合酸化物の粒子表面に、希土類元素の水酸化物の微粒子（以下、「希土類粒子」という）が付着した正極活物質を開示している。特許文献1では、当該正極活物質を用いることにより、充放電サイクル後における放電容量の低下が抑制されたと記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2012／099265号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、上記正極活物質を用いた場合、充放電サイクル後にインピーダンスが増大することが分かった。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、Liを除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が30モル%よりも多いリチウム－ニッケル複合酸化物を主成分として構成され、平均表面粗さが4%以下である第1の粒子と、ランタノイド元素（La，Ceを除く）の水酸化物、オキシ水酸化物から選択される少なくとも1種を主成分として構成され、第1の粒子の表面に存在する第2の粒子とを含むことを特徴とする。

発明の効果

[0006] 本開示に係る非水電解質二次電池用正極活物質によれば、第1の粒子の表面に存在する第2の粒子の凝集が抑制され、充放電サイクル後におけるインピーダンスの増大を抑制することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施形態の一例である正極活物質を模式的に示す図である。

[図2]実施形態の一例である正極活物質を構成する第1の粒子を模式的に示す図である。

[図3]第1の粒子の平均表面粗さの計測方法を説明するための図である。

[図4]実施形態の一例である正極活物質（実施例1）の電子顕微鏡画像である。

[図5A]第1の粒子の表面粗さと第2の粒子の分散性との関係を説明するための図である。

[図5B]第1の粒子の表面粗さと第2の粒子の分散性との関係を説明するための図である。

[図6]実施形態の一例である正極活物質の作用効果を、従来の正極活物質と比較して示す図（実施例1、3、比較例1）である。

[図7]従来の正極活物質（比較例1）の電子顕微鏡画像である。

[図8]従来の正極活物質を構成する複合酸化物粒子（第1の粒子）を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 図7は、従来の正極活物質の電子顕微鏡画像である。図8は、当該正極活物質を構成する複合酸化物粒子を模式的に示す図である。図7から、複合酸化物粒子の表面に付着した希土類粒子が凝集していることが分かる。本発明者らは、この希土類粒子の凝集により希土類元素が過剰になった部分でインピーダンスが上昇し、充放電が困難になったことが上記課題発生の主な要因であると考えた。また、希土類粒子が凝集すると、複合酸化物粒子の表面に希土類粒子がない部分が多く存在し、希土類粒子による表面改質効果を十分に得ることができないと考えられる。

[0009] そこで、本発明者らは、複合酸化物粒子の表面における希土類粒子の凝集を抑制することにより、上記課題の解決を図った。より詳しくは、複合酸化物粒子の表面凹凸（図8参照）を小さくすることにより、希土類粒子の凝集を抑制できると考えた。

[0010] 以下、実施形態の一例について詳説する。

実施形態の一例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る。正極と負極との間には、セパレータを設けることが好適である。非水電解質二次電池は、例えば、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる巻回型の電極体と、非水電解質とが外装体に収容された構造を有する。或いは、巻回型の電極体の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、非水電解質二次電池の形態としては、特に限定されず、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型などが例示できる。

[0011] [正極]

正極は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成される。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。正極活物質層は、正極活物質の他に、導電材及び結着材を含むことが好適である。正極活物質には、後述の正極活物質10が用いられる。

[0012] 導電材は、正極活物質層の電気伝導性を高めるために用いられる。導電材としては、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例示できる。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。

[0013] 結着材は、正極活物質及び導電材間の良好な接触状態を維持し、かつ正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高めるために用いられる。結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、又はこれらの変性体等が例示できる。結着材は、カルボキシメチルセルロース（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。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。

[0014] 以下、図１～図５を参照しながら、実施形態の一例である正極活物質１０について詳説する。

[0015] 図１は正極活物質１０を、図２は第１の粒子１１を、それぞれ模式的に示す図である。

正極活物質１０は、第１の粒子１１と、当該粒子の表面に存在する第２の粒子１２とを含む。第１の粒子１１は、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対するＮｉの割合が３０モル％以上であるリチウム－ニッケル複合酸化物（以下、「複合酸化物₁₁」とする）を主成分として構成される。第１の粒子１１は、表面の凹凸が小さな粒子であって、平均表面粗さが４％以下である。第２の粒子１２は、ランタノイド元素（Ｌａ，Ｃｅを除く）の水酸化物、オキシ水酸化物から選択される少なくとも１種を主成分として構成される。

[0016] 正極活物質１０において、第２の粒子１２の含有量は、ランタノイド元素換算で、第１の粒子１１の重量に対して０．００５～０．８重量％であることが好ましく、より好ましくは０．００８～０．５重量％、特に好ましくは０．１～０．３重量％である。第２の粒子１２の含有量が当該範囲内であれば、放電レート特性を低下させることなく、良好なサイクル特性が得られる。

[0017] 正極活物質１０は、本発明の目的を損なわない範囲で、第１の粒子１１及び第２の粒子１２以外の成分を含んでいてもよい。但し、第１の粒子１１及び第２の粒子１２は、正極活物質１０の総重量に対して５０重量％以上含有されていることが好ましく、１００重量％であってもよい。なお、正極活物質１０の表面は、酸化アルミニウム（Ａｌ₂Ｏ₃）等の酸化物、リン酸化合物、ホウ酸化合物等の無機化合物の微粒子で覆われていてもよい。

[0018] 第１の粒子１１の主成分である複合酸化物₁₁は、一般式 $Li_xNi_yM_{1-x}O_2$ { $0.1 \leq x \leq 1.2$, $0.3 < y < 1$, M は少なくとも１種の金属元素} で表される複合酸化物であることが好ましい。低コスト化、高容量化等の観点

から、Niの含有量 y を少なくとも0.3より多くすることが好適である。複合酸化物₁₁は、層状岩塩型の結晶構造を有する。第1の粒子11における複合酸化物₁₁の含有量は、50重量%よりも多く、好ましくは100重量%である。以下では、第1の粒子11が複合酸化物₁₁のみから構成されるもの（100重量%）として説明する。

[0019] 複合酸化物₁₁が含有する金属元素Mとしては、Co、Mn、Mg、Zr、Mo、W、Al、Cr、V、Ce、Ti、Fe、K、Ga、In等が挙げられる。これらのうち、Co、Mnのうち少なくとも1つを含むことが好ましい。特に、低コスト化、安全性向上等の観点から、少なくともMnを含むことが好ましい。好適な複合酸化物₁₁としては、 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 等が例示できる。複合酸化物₁₁には、1種類を用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0020] 複合酸化物₁₁は、従来公知のリチウム複合遷移金属酸化物（ LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 等）と同様にリチウム原料から合成することも可能である。しかし、従来と同様の合成方法において、層状岩塩相を安定相として得るためには、Li量のある程度過剰にし、焼成温度を700～900℃に設定する必要がある。焼成温度が700℃未満では結晶成長が不十分となり、900℃を超えるとNiイオンがLiサイトへ入りNiイオンとLiイオンのサイト交換（カチオンミキシング）が起こるため、結晶構造の歪みが生じ電池特性の低下を招く場合がある。このように焼成温度を制御しつつ複合酸化物₁₁を合成することは、従来公知のリチウム複合遷移金属酸化物をリチウム原料から同様に製造する場合と比較して困難なことである。

[0021] 複合酸化物₁₁を合成する好適な方法は、ナトリウム－ニッケル複合酸化物を合成した後、当該複合酸化物のNaをLiにイオン交換する方法である。ナトリウム－ニッケル複合酸化物は、ナトリウム原料とニッケル原料とから合成される。ナトリウム－ニッケル複合酸化物の合成において、焼成温度を600～1100℃に設定することで、結晶構造の歪みのないナトリウム－ニッケル複合酸化物を得ることができる。そして、当該ナトリウム－ニッケル

複合酸化物をイオン交換して得られるリチウム－ニッケル複合酸化物（複合酸化物₁₁）は、詳しくは後述するように、略球状であり、且つ平均表面粗さが4%以下の粒子となる。

[0022] イオン交換を利用する方法は、リチウム原料からリチウム－ニッケル複合酸化物を合成する方法と比較して、ナトリウム－ニッケル複合酸化物の焼成温度及びNa量を大きく変化させても、層状岩塩相を得ることが可能であり、合成物の物性や結晶サイズを制御することができる。Niを含有する複合酸化物は、一次粒子径が小さくなり易く（例えば、1 μm未満）、表面粗さが大きな粒子となるが、上記方法により、焼成時において結晶構造の歪みや崩壊が生じることなく結晶成長が行われ、粒子形状コントロールが可能となる。

[0023] ナトリウム－ニッケル複合酸化物の合成方法は、以下の通りである。

ナトリウム原料としては、金属ナトリウム及びナトリウム化合物から選択される少なくとも1種を用いる。ナトリウム化合物としては、Naを含有するものであれば特に制限なく用いることができる。好適なナトリウム原料としては、Na₂O、Na₂O₂等の酸化物、Na₂CO₃、NaNO₃等の塩類、NaOH等の水酸化物などが挙げられる。これらのうち、特にNaNO₃が好ましい。

[0024] ニッケル原料としては、Niを含有する化合物であれば特に制限なく用いることができる。例えばNi₃O₄、Ni₂O₃、NiO₂等の酸化物、NiCO₃、NiCl₂等の塩類、Ni(OH)₂等の水酸化物、NiOOH等のオキシ水酸化物などが挙げられる。これらのうち、特にNiO₂、Ni(OH)₂が好ましい。

[0025] ナトリウム原料とニッケル原料の混合割合は、層状岩塩型の結晶構造が生成するような割合であることが好ましい。具体的には、一般式Na_zNiO₂において、ナトリウム量zが0.5～2であることが好ましく、0.8～1.5であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。例えば、NaNiO₂の化学組成となるように両原料を混合する。混合方法は、これらを均

一に混合できるものであれば特に限定されず、例えばミキサー等の公知の混合機を用いて混合することができる。

[0026] ナトリウム原料とニッケル原料の混合物は、大気中又は酸素気流中で焼成する。焼成温度は、上記のように600～1100℃が好ましく、700～1000℃がより好ましい。焼成時間は、焼成温度が600～1100℃の場合、好ましくは1～50時間である。焼成温度が900～1000℃の場合は、好ましくは1～10時間である。焼成物は、公知の方法で粉砕することが好ましい。このようにして、ナトリウム－ニッケル複合酸化物が得られる。

[0027] ナトリウム－ニッケル複合酸化物のイオン交換方法は、以下の通りである。

NaをLiにイオン交換する好適な方法としては、例えば、リチウム塩の熔融塩床をナトリウム複合遷移金属酸化物に加えて加熱する方法が挙げられる。リチウム塩には、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、ヨウ化リチウム、及び臭化リチウム等から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。イオン交換処理時における加熱温度は、200～400℃が好ましく、330～380℃がより好ましい。処理時間は、2～20時間が好ましく、5～15時間がより好ましい。

[0028] 上記イオン交換処理の方法としては、少なくとも1種のリチウム塩を含む溶液中にナトリウム含有遷移金属酸化物を浸漬する方法も適している。この場合は、リチウム化合物を溶解させた有機溶剤中にナトリウム複合遷移金属酸化物を投入し、その有機溶剤の沸点以下の温度で処理する。イオン交換速度を高めるため、有機溶剤の沸点付近で溶媒を還流させながらイオン交換処理することが好ましい。処理温度は100～200℃が好ましく、140～180℃がより好ましい。処理時間は、処理温度によっても異なるが、5～50時間が好ましく、10～20時間がより好ましい。

[0029] 上記イオン交換を利用して作製されるリチウム－ニッケル複合酸化物では、上記イオン交換が完全には進行せずNaが一定量残存することがある。そ

の場合、リチウム－ニッケル複合酸化物は、例えば一般式 $\text{Li}_{xu}\text{Na}_{x(1-u)}\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ $\{0.1 \leq x \leq 1.2, 0.3 < y < 1, 0.95 < u \leq 1\}$ で表される。ここで、 u は Na を Li にイオン交換する際の交換率である。完全にイオン交換された場合 ($u = 1$) のリチウム－ニッケル複合酸化物としては、 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を例示することができる。

[0030] 上記イオン交換を利用して作製される複合酸化物₁₁は、略球状であり、且つ表面の凹凸が小さな粒子となる。複合酸化物₁₁の粒子は、一次粒子13が凝集してなる二次粒子である。当該二次粒子が第1の粒子11である。複合酸化物₁₁の結晶子が一次粒子13を構成し、一次粒子13が凝集して二次粒子である第1の粒子11を形成している。このため、第1の粒子11には、一次粒子13同士の粒界14が存在する。なお、第1の粒子11同士も凝集する場合があるが、第1の粒子11同士の凝集は超音波分散により互いに分離することができる。一方、第1の粒子11を超音波分散しても当該粒子が一次粒子13に分離することはない。

[0031] 第1の粒子11（二次粒子）の体積平均粒子径（以下、「 D_{50} 」という）は、 $7 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。 D_{50} が当該範囲内であれば、例えば正極作製時における充填密度が向上し、また第1の粒子11の表面粗さが小さくなり易い。第1の粒子11の D_{50} は、光回折散乱法によって測定することができる。 D_{50} は、粒子径分布において体積積算値が50%のときの粒子径を意味し、メディアン径とも呼ばれる。

[0032] 第1の粒子11を形成する一次粒子13の粒子径（以下、「一次粒子径」という）は、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。一次粒子径が当該範囲内であれば、第1の粒子11の D_{50} を適切な範囲に維持しながら、表面粗さを小さくすることができる。一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて評価できる。具体的には、下記の通りである。

（1）第1の粒子11をSEM（2000倍）で観察して得られた粒子画像から、ランダムに粒子10個を選択する。

(2) 選択した10個の粒子について粒界等を観察し、それぞれの一次粒子を決定する。

(3) 一次粒子の最長径を求め、10個についての平均値を一次粒子径とする。

[0033] 第1の粒子11の平均表面粗さは、4%以下であり、好ましくは3%以下である。平均両面粗さが4%以下であれば、詳しくは後述するように、第1の粒子11の表面における第2の粒子12の分散性が向上する。第2の粒子12の分散性向上の観点からは、第1の粒子11の表面粗さは小さい方が好ましく、特に下限値は存在しない。第1の粒子11の表面粗さは、例えば、一次粒子径や一次粒子13同士の密接度等に影響を受ける。

[0034] 第1の粒子11は、例えば、その90%以上が4%以下の表面粗さであることが好ましく、95%以上が4%以下の表面粗さであることがより好ましい。即ち、第1の粒子11の総数に対して、表面粗さが4%以下である第1の粒子11の割合が90%以上であることが好ましい。

[0035] 第1の粒子11の平均表面粗さは、1粒子ごとに表面粗さを求めることで評価する。表面粗さは、10個の粒子について求め、その平均をとって平均表面粗さとした。表面粗さ(%)は、国際公開2011/125577号に記載される表面粗さの算出式を用いて算出される。当該算出式は、下記の通りである。

(表面粗さ) = (粒子半径 r の 1° ごとの変化量の最大値) / (粒子の最長径)

粒子半径 r は、後述する形状測定において粒子の最長径を二等分する点として定義される中心 C から粒子の周囲の各点までの距離として求めた。粒子半径の 1° ごとの変化量は絶対値であり、その最大値とは、粒子の全周について測定した 1° ごとの変化量のうち最大をなすものをいう。

[0036] 図3は、第1の粒子11のSEM画像に基づき当該粒子の周囲形状を示した図である。

図3において、中心 C から粒子の周囲の各点 P_i までの距離を粒子半径 r_i と

して計測する。中心Cは、粒子の最長径を二等分する位置である。粒子半径 r が最大となる粒子周囲位置を基準点 P_0 ($\theta = 0$) とした。この基準点 P_0 と中心Cとを結んだ線分 CP_0 と、粒子の他の周囲点 P_i 及び中心Cにより作られる線分 CP_i とがなす角度を θ と定義した。そして、 1° ごとの θ における粒子半径 r を求めた。この粒子半径 r を用いて上記算出式より表面粗さを算出した。

[0037] 第1の粒子11の円形度は、0.9以上であることが好ましい。例えば、第1の粒子11の90%以上が0.9以上の円形度を有することが好ましく、95%以上が0.9以上の円形度を有することがより好ましい。即ち、第1の粒子11の総数に対して、0.9以上の円形度を有する第1の粒子11の割合が90%以上であることが好ましい。円形度は、第1の粒子11を2次元平面に投影したときの球形化の指標であり、円形度が1に近いほど正極作製時における活物質の充填密度が向上するため好適である。

[0038] 第1の粒子11の円形度は、測定系に試料として粒子を入れ、試料流にストロボ光を照射して撮影される粒子画像に基づいて求める。円形度の算出式は、下記の通りである。

$$(\text{円形度}) = (\text{粒子画像と同じ面積をもつ円の周囲長}) / (\text{粒子画像の周囲長})$$

粒子画像と同じ面積をもつ円の周囲長及び粒子画像の周囲長は、粒子画像を画像処理することにより求められる。粒子画像が真円の場合、円形度は1となる。

[0039] 第2の粒子12は、上記のように、第1の粒子11の表面に存在している。第2の粒子12の粒子径は、後述するように、第1の粒子11 > 第2の粒子12であり、また第2の粒子12の含有量は、ランタノイド元素換算で、第1の粒子11の重量に対して0.005～0.8重量%であることが好ましい。このため、第2の粒子12は、第1の粒子11の表面の一部に存在しており、第1の粒子11の全域を覆うものではない。詳しくは後述するように、第2の粒子12は、第1の粒子11の表面において殆ど凝集することな

く、まんべんなく存在している。

[0040] 第2の粒子12は、第1の粒子11の表面に固着していることが好適である。固着とは、第2の粒子12が第1の粒子11の表面に強く結合して容易に離れない状態であることを意味し、例えば正極活物質10を超音波分散しても第2の粒子12は第1の粒子11の表面から脱落しない。

[0041] 第2の粒子12の主成分であるランタノイド元素（L a, C eを除く）の水酸化物、オキシ水酸化物（以下、「ランタノイド（オキシ）水酸化物」という場合がある）とは、プラセオジウム（P r）、ネオジウム（N d）、プロメチウム（P m）、サマリウム（S m）、ユーロピウム（E u）、ガドリニウム（G d）、テルビウム（T b）、ジスプロシウム（D y）、ホルミウム（H o）、ツリウム（T m）、エルビウム（E r）、イツテルビウム（Y b）、ルテチウム（L u）の水酸化物、オキシ水酸化物である。ランタノイド元素（L a, C eを除く）は、換言すると、原子番号59～71番の希土類元素である。

[0042] 第2の粒子12を第1の粒子11の表面に固着させることにより、充放電サイクル後における放電電圧及び放電容量の低下を抑制することができる。このメカニズムは明らかではないが、ランタノイド（オキシ）水酸化物によって複合酸化物₁₁の結晶構造の安定性が向上するためであると考えられる。複合酸化物₁₁の結晶構造の安定性が向上すれば、充放電サイクルにおける結晶構造の変化が抑制され、L i イオンが挿入・脱離する際の界面反応抵抗の上昇が抑えられる。

[0043] 第2の粒子12の主成分として好適なランタノイド（オキシ）水酸化物は、P r、N d、E rの水酸化物、オキシ水酸化物である。これらのうち、水酸化プラセオジウム、水酸化ネオジウム、水酸化エルビウム、オキシ水酸化ネオジウム、及びオキシ水酸化エルビウムから選択される少なくとも1種であることがより好ましい。なお、L a及びC eの水酸化物やオキシ水酸化物は、不安定であり酸化物に変化し易い。このため、L a及びC eの水酸化物やオキシ水酸化物を用いた場合には、放電電圧及び放電容量の低下を十分に抑制す

ることができない。

[0044] 第2の粒子12におけるランタノイド化合物の含有量は、50重量%よりも多く、好ましくは100重量%である。以下では、第2の粒子12がランタノイド化合物のみから構成されるもの（100重量%）として説明する。

[0045] 第2の粒子12の粒子径は、100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましい。例えば、第2の粒子12の90%以上が50nm以下の粒子径を有することが好ましく、95%以上が50nm以下の粒子径を有することがより好ましい。即ち、第2の粒子12の総数に対して、50nm以下の粒子径を有する第2の粒子12の割合が90%以上であることが好ましい。粒子径が50nm以下の第2の粒子12が第1の粒子11の表面に多く存在すれば、ランタノイド（オキシ）水酸化物による表面改質効果を十分に得ることができる。

[0046] 第2の粒子12の粒子径とは、第1の粒子11の表面において独立した1つの粒子単位として存在するものの最長径を意味する。即ち、第2の粒子12同士が凝集して存在する場合は、粒子径が大きくなる。当該粒子径は、正極活物質10のSEM画像に基づいて求めることができる。

[0047] 第2の粒子12は、第1の粒子11の表面において、一次粒子13の粒界14よりも当該粒界以外の部分に多く存在する。即ち、2つの一次粒子13に接する第2の粒子12よりも1つの一次粒子13に接する第2の粒子12の方が多い。第2の粒子12は、第1の粒子11の表面の一部に偏ることなく、当該表面において略均等に分散して存在している。第2の粒子12は、第1の粒子11の表面の凹部において凝集し易いが、第1の粒子11は粒界14においても表面凹凸の程度が小さく、粒界14においても第2の粒子12の凝集が抑制されている。なお、図7に示す従来の正極活物質の場合は、複合酸化物粒子の粒界に希土類粒子が多く存在して凝集しており、粒界以外の部分に存在する希土類粒子の量が少ない。

[0048] 図4は、正極活物質10のSEM画像である。

図4から、第1の粒子11の表面に存在する第2の粒子12は殆ど凝集し

ておらず、第2の粒子12の分散性が高いことが分かる。なお、図4に示す正極活物質10において、第1の粒子11に対する第2の粒子12の含有量は、図7に示す希土類粒子の含有量と同じである。即ち、第1の粒子11に対する第2の粒子12の含有量÷複合酸化物粒子に対する希土類粒子の含有量である。図4のSEM画像において第2の粒子12を明確に確認できないが、これは、殆どの第2の粒子12の粒子径が50nm以下と小さいためである。第2の粒子12は、第1の粒子11の表面に略均等に分散している。

[0049] 図5A、Bは、第1の粒子の表面粗さと第2の粒子の分散性との関係を示す図である。

図5Bは、表面粗さが大きな従来の第1の粒子111を示している。第1の粒子111の表面には、大きな凹凸が形成されており、表面の凹部に多数の第2の粒子112が溜まって互いに凝集している。これにより、第2の粒子112が局所的に多くなり、第2の粒子112が殆ど存在しない部分が発生する。図5Aは、表面が滑らかな第1の粒子11を示している。第1の粒子11の表面には、第2の粒子12が溜まるような大きな凹凸が存在しない。このため、第1の粒子11の表面では、第2の粒子12の凝集が大幅に抑制され、第2の粒子12が均一に分散し易くなる。

[0050] 第2の粒子12を第1の粒子11の表面に固着させる方法としては、第1の粒子11を分散した溶液にランタノイド化合物を溶解した溶液を混合する方法や、第1の粒子11を混合しながらランタノイド化合物を溶解した溶液を噴霧する方法が例示できる。当該ランタノイド化合物には、ランタノイドの酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、又は塩化物等を用いることができる。ランタノイドの水酸化物が固着した第1の粒子11を所定温度で熱処理すると、当該水酸化物は、ランタノイドのオキシ水酸化物に変化する。

[0051] なお、第2の粒子12は、ランタノイドの酸化物を含有しないことが好ましい。希土類元素の水酸化物を表面に有する活物質粒子を熱処理すると、オキシ水酸化物や酸化物となるが、一般的に、希土類元素の水酸化物やオキシ水酸化物が安定的に酸化物となる温度は500℃以上である。このような温

度で熱処理すると、希土類元素の化合物の一部は、活物質の内部に拡散して、表面の結晶構造変化を抑制する効果が低下するおそれがある。

[0052] 〔負極〕

負極は、例えば金属箔等の負極集電体と、負極集電体上に形成された負極活物質層とを備える。負極集電体には、アルミニウムや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。負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質の他に、結着剤を含むことが好適である。また、必要により導電材を含んでもよい。

[0053] 負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、リチウム、珪素、炭素、錫、ゲルマニウム、アルミニウム、鉛、インジウム、ガリウム、リチウム合金、予めリチウムを吸蔵させた炭素並びに珪素、及びこれらの合金並びに混合物等を用いることができる。結着剤としては、正極の場合と同様に P T F E 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（S B R）又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着剤は、C M C 等の増粘剤と併用されてもよい。

[0054] 〔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（非水電解液）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、フッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステルが好ましく、両者を混合して用いることがより好ましい。

[0055] 上記エステル類の例としては、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等の環状炭酸エステル、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、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、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カルボン酸エステル類などが挙げられる。

[0056] 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-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、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等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0057] 上記電解質塩は、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、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は1以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (p, q, r は1以上の整数)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (ビス(オキサレート)ホウ酸リチウム(LiBOB))、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、1種類で使用してもよ

く、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0058] 〔セパレータ〕

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、セルロース、又はポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂が好適である。セパレータは、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。

実施例

[0059] 以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0060] <実施例1>

 〔正極活物質の作製〕

$\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （仕込み組成）が得られるように、硝酸ナトリウム（ NaNO_3 ）、酸化ニッケル（II）（ NiO ）、酸化コバルト（II, III）（ Co_3O_4 ）、及び酸化マンガン（III）（ Mn_2O_3 ）を混合した。この混合物を焼成温度850℃で35時間保持することによって、ナトリウム－ニッケル複合酸化物を得た。

[0061] 硝酸リチウム（ LiNO_3 ）と水酸化リチウム（ LiOH ）をモル比で61：39の割合になるように混合した熔融塩床を、得られたナトリウム－ニッケル複合酸化物5gに対し5倍当量（25g）加えた。その後、この混合物30gを焼成温度200℃で10時間保持させることによって、ナトリウム－ニッケル複合酸化物のNaをLiにイオン交換した。さらに、イオン交換後の物質を水洗して、リチウム－ニッケル複合酸化物を得た。

[0062] 得られたリチウム－ニッケル複合酸化物について、粉末X線回折（XRD）法により粉末XRD測定装置（リガク社製、商品名「RINT2200」、線源Cu-K α ）を用いて解析し、結晶構造の同定を行った。得られた結晶構造は、層状岩塩型の結晶構造と帰属された。また、このリチウム－ニッ

ケル複合酸化物の組成を、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法によりICP発光分光分析装置（Thermo Fisher Scientific社製、商品名「iCAP6300」）を用いて測定した結果、 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ であった。

[0063] 得られたリチウム－ニッケル複合酸化物を分級し、 D_{50} が $7\sim 30\mu\text{m}$ のものを第1の粒子A1として用いた。以下の方法により、第1の粒子A1の表面に第2の粒子B1を固着させて正極活物質C1を作製した。

(1) 1000g の第1の粒子A1を 3L の純水に添加して、第1の粒子A1が分散した懸濁液を調製した。

(2) 上記懸濁液に、 1.05g の硝酸エルビウム5水和物 $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ を 200mL の純水に溶解した溶液を加えた。この際、第1の粒子A1が分散した溶液の pH を9に調整するため、 10 重量%の硝酸水溶液又は 10 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えた。

(3) 硝酸エルビウム5水和物溶液の添加終了後に、吸引漉過して水洗を行った後、得られた粉末を 120°C で乾燥して、第1の粒子A1の表面の一部に水酸化エルビウムが固着した粉末を得た。

(4) 得られた粉末を 300°C で5時間、空気中にて熱処理した。当該熱処理により、水酸化エルビウムがオキシ水酸化エルビウムに変化する。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。

こうして、第1の粒子A1の表面に、オキシ水酸化エルビウム（一部が水酸化エルビウムの場合がある）の微粒子である第2の粒子B1が固着した正極活物質C1が得られる。以下では、第2の粒子B1を構成するオキシ水酸化エルビウム及び水酸化エルビウムを総称してエルビウム化合物という（他のランタノイド化合物についても同様）。

[0064] 正極活物質C1におけるエルビウム化合物である第2の粒子B1の固着量を、上記ICP発光分光分析装置を用いて測定した結果、エルビウム元素換算で、第1の粒子A1に対して 0.3 重量%であった。正極活物質C1のSEM画像を図3に示す。上述のように、正極活物質C1の表面における第2

の粒子 B 1 の凝集は殆ど確認されない。

[0065] [正極の作製]

正極活物質 C 1 が 9 2 重量%、炭素粉末が 5 重量%、ポリフッ化ビニリデン粉末が 3 重量%となるよう混合し、これを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液と混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム製の集電体の両面にドクターブレード法により塗布して正極活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて圧縮し、所定サイズに切り抜いた後、正極タブを取り付けて、短辺の長さが 30 mm、長辺の長さが 40 mm である正極を得た。

[0066] [負極の作製]

負極活物質が 9 8 重量%と、スチレン-ブタジエン共重合体が 1 重量%、カルボキシメチルセルロースが 1 重量%となるよう混合し、これを水と混合してスラリーを調製した。負極活物質には、天然黒鉛、人造黒鉛、及び表面を非晶質炭素で被覆した人造黒鉛の混合物を用いた。このスラリーを厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅製の集電体の両面にドクターブレード法により塗布して負極活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて圧縮し、所定サイズに切り抜いた後、負極タブを取り付けて、短辺の長さが 32 mm、長辺の長さが 42 mm である負極を得た。

[0067] [非水電解液の作製]

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との等体積混合非水溶媒に、 LiPF_6 を $1.6\ \text{mol/L}$ 溶解させて非水電解液を得た。

[0068] [非水電解質二次電池の作製]

上記正極、上記負極、上記非水電解液、及びセパレータを用いて、以下の手順で非水電解質二次電池を作製した。

(1) 正極と負極とをセパレータを介して巻回し、巻回電極体を作製した。

(2) 巻回電極体の上下にそれぞれ絶縁板を配置し、直径 18 mm、高さ 65 mm の円筒形状の電池外装缶に巻回電極体を収容した。電池外装缶は、ス

チール製であり、負極端子を兼ねる。

(3) 負極の集電タブを電池外装缶の内側底部に溶接すると共に、正極の集電タブを安全装置が組み込まれた電流遮断封口体の底板部に溶接した。

(4) 電池外装缶の開口部から非水電解液を供給し、その後、安全弁と電流遮断装置を備えた電流遮断封口体によって電池外装缶を密閉して、非水電解質二次電池D1を得た。非水電解質二次電池D1の設計容量は2400mAhである。

[0069] <実施例2>

エルビウム化合物(第2の粒子B1)の固着量が、エルビウム元素換算で、第1の粒子A1に対して0.1重量%となるように硝酸エルビウム5水和物の添加量を変更した以外は、実施例1と同様にして正極活物質C2を作製した。また、正極活物質C2を用いて、実施例1と同様の方法で、非水電解質二次電池D2を作製した。

[0070] <実施例3>

ナトリウム-ニッケル複合酸化物の焼成温度を800℃に変更した以外は、実施例1と同様にして第1の粒子A2を作製した。また、第1の粒子A2を用いて、実施例1と同様の方法で、正極活物質C3及び非水電解質二次電池D3を作製した。

[0071] <実施例4>

エルビウム化合物(第2の粒子B1)の固着量が、エルビウム元素換算で、第1の粒子A3に対して0.1重量%となるように硝酸エルビウム5水和物の添加量を変更した以外は、実施例3と同様にして正極活物質C4を作製した。また、正極活物質C4を用いて、実施例1と同様の方法で、非水電解質二次電池D4を作製した。

[0072] <実施例5>

プラセオジム化合物から構成される第2の粒子B2を、第1の粒子A1の表面に固着させて正極活物質C5を作製した以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池D5を作製した。この場合、第1の粒子A1の表面に第

2の粒子を固着させる工程において、硝酸エルビウム5水和物に代えて、硝酸プラセオジム6水和物を用いた。

正極活物質C5におけるプラセオジム化合物の固着量を、上記ICP発光分光分析装置を用いて測定した結果、プラセオジム元素換算で、第1の粒子A1に対して0.3重量%であった。

[0073] <実施例6>

プラセオジム化合物（第2の粒子B2）の固着量が、プラセオジム元素換算で、第1の粒子A1に対して0.1重量%となるように硝酸プラセオジム6水和物の添加量を変更した以外は、実施例5と同様にして正極活物質C6を作製した。また、正極活物質C6を用いて、実施例1と同様の方法で、非水電解質二次電池D6を作製した。

[0074] <比較例1>

正極活物質の作製において、 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ が得られるように、硝酸リチウム（ LiNO_3 ）、酸化ニッケル（IV）（ NiO_2 ）、酸化コバルト（II, III）（ Co_3O_4 ）、及び酸化マンガン（III）（ Mn_2O_3 ）を混合し、この混合物を焼成温度600℃で焼成し、途中焼成休止を挟みながら10時間保持することによってナトリウム－ニッケル複合酸化物を作製した以外は、実施例1と同様にして第1の粒子X1を作製した。また、第1の粒子X1を用いて、実施例1と同様の方法で、正極活物質Y1及び非水電解質二次電池Z1を作製した。

[0075] 正極活物質Y1のSEM画像を図7に示す。上述のように、複合酸化物粒子である第1の粒子X1の表面において第2の粒子B1（希土類粒子）が凝集していることが分かる。特に、第1の粒子X1を構成する一次粒子の粒界において多くの第2の粒子B1が凝集している。

[0076] <比較例2>

エルビウム化合物（第2の粒子B1）の固着量が、エルビウム元素換算で、第1の粒子X1に対して0.1重量%となるように硝酸エルビウム5水和物の添加量を変更した以外は、比較例1と同様にして正極活物質Y2を作製

した。また、正極活物質 Y 2 を用いて、実施例 1 と同様の方法で、非水電解質二次電池 Z 2 を作製した。

[0077] 実施例 1 ～ 6 及び比較例 1, 2 で作製した第 1 の粒子について、 D_{50} 、一次粒子径、平均表面粗さ、及び円形度の評価を行った。評価結果は表 1, 2 に示す。

[0078] [D_{50} の評価]

第 1 の粒子の D_{50} は、水を分散媒としてレーザー回折散乱式粒度分布測定装置（H O R I B A 製、商品名「L A - 7 5 0」）を用いて測定した。

[0079] [一次粒子径の評価]

一時粒子径の測定手順は、下記の通りである。

S E M（2 0 0 0 倍）で観察して得られた粒子画像から、ランダムに粒子 1 0 個を選択する。次に、選択した 1 0 個の粒子について粒界等を観察し、それぞれの一次粒子を決定する。一次粒子の最長径を求め、1 0 個についての平均値を一次粒子径とした。

[0080] [平均表面粗さの評価]

表面粗さを 1 0 個の粒子について求め、その平均をとって平均表面粗さとした。表面粗さ（％）は、下記の算出式を用いて算出した。

（表面粗さ）＝（粒子半径 r の 1° ごとの変化量の最大値）／（粒子の最長径）

粒子半径 r は、図 3 を用いて説明した形状測定において、粒子の最長径を二等分する点として定義される中心 C から粒子の周囲の各点までの距離として求めた。粒子半径の 1° ごとの変化量は絶対値であり、その最大値とは、粒子の全周について測定した 1° ごとの変化量のうち最大をなすものをいう。

[0081] [円形度の評価]

円形度は、フロー式粒子画像分析装置（シスメックス製、商品名「F P I A - 2 1 0 0」）を用いて測定を行った。円形度は、測定系に試料として粒子を入れ、試料流にストロボ光を照射することにより得られる静止画像に基

づいて算出される。対象粒子数は、5000個以上とした。分散媒には、界面活性剤としてポリオキシレンソルビタンモノウラートを添加させたイオン交換水を用いた。円形度の測定原理や算出式は、上述の通りである。

[0082] 実施例1～6及び比較例1, 2で作製した正極活物質について、第1の粒子の表面に固着する第2の粒子の分散性の評価を行った。なお、第2の粒子の分散性は、SEM観察、及び50nm以下の粒子径を有する第2の粒子の割合によって評価した。

評価結果は表1, 2に示す。

[0083] [SEM観察]

正極活物質をSEM(10万倍)で観察して、第2の粒子の凝集の有無や程度、第2の粒子の偏在等を確認した。第2の粒子の凝集の程度は○、×で評価した。

○：第2の粒子の凝集は殆ど確認されなかった

×：第2の粒子の凝集が多数確認された

[0084] [50nm以下の粒子径を有する第2の粒子の割合]

正極活物質のSEM画像(10万倍)から、20個の第2の粒子について最長径を求めた。第2の粒子の粒子径とは、第1の粒子の表面において独立した1つの粒子単位として存在するものの最長径である。粒子径を求めた第2の粒子の総数(20個)に対して、50nm以下の粒子径を有する第2の粒子の割合を算出した。この割合が多いほど、凝集している第2の粒子の数が少なく、第2の粒子の分散性が高いといえる。

[0085] 実施例1～6及び比較例1, 2で作製した非水電解質二次電池について、充放電サイクルの前後におけるインピーダンスの評価を行った。評価結果は表1, 2及び図6に示す。なお、表1, 2におけるインピーダンスの値は、1Hzにおけるインピーダンスの値を代表値として示す。

[0086] [インピーダンスの測定]

インピーダンスは、電気化学測定システム(ソーラトロン製、型式名「1255型」)を用いて測定を行った。試料には設計容量の半分の電気量を充

電した非水電解質二次電池を使用した。非水電解質二次電池の容量インピーダンスは、測定系に試料として非水電解質二次電池を入れ、試料に対して交流電圧を印加することで、周波数ごとのインピーダンス値を測定した。交流電圧の振幅は10mV、測定系の温度は25℃の条件で100kHzから0.03Hzまでの周波数領域で測定を行った。インピーダンスの測定は非水電解質二次電池のサイクル試験の前と400サイクル完了後に行った。

[0087] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
A	D ₅₀ (μ m)	9.9	9.9	10.2	10.2	9.9	9.9
	一次粒子径(μ m)	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5	1.5
	表面粗さ(%)	2.9	2.9	4.0	4.0	2.9	2.9
	円形度	0.91	0.91	0.90	0.90	0.91	0.91
B	ランタノイド元素	Er	Er	Er	Er	Pr	Pr
	含有量(重量%) ^{※1}	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1
C	SEM観察 ^{※2}	○	○	○	○	○	○
	50nm粒子割合(%) ^{※3}	95	100	90	100	95	100
D	インピーダンス(Ω) (サイクル後)	0.061	0.059	0.062	0.059	0.060	0.060
	インピーダンス(Ω) (サイクル前)	0.058	0.058	0.057	0.058	0.059	0.057
	サイクル前後の 増加率(%)	5.1	1.7	8.1	1.7	1.7	5.2

※1：第1の粒子の重量に対する第2の粒子の含有量（ランタノイド元素換算）

※2：正極活物質のSEM観察により第2の粒子の凝集の程度を○×で評価

※3：50nm以下の粒子径を有する第2の粒子の割合

[0088]

[表2]

		比較例 1	比較例 2
X	$D_{50} (\mu m)$	10.0	10.0
	一次粒子径 (μm)	0.2	0.2
	表面粗さ (%)	5.0	5.0
	円形度	0.91	0.91
B	ランタノイド元素	E r	E r
	含有量(重量%) ^{※1}	0.3	0.1
Y	S E M観察 ^{※2}	×	×
	50 n m粒子割合 (%) ^{※3}	75	75
Z	インピーダンス (Ω) (サイクル後)	0.072	0.070
	インピーダンス (Ω) (サイクル前)	0.059	0.058
	サイクル前後の 増加率 (%)	22.0	20.6

[0089] 表 1 に示すように、実施例の正極活物質の場合は、50 nm以下の粒子径を有する第2の粒子の割合が多く、第1の粒子の表面における第2の粒子の分散性が高い。一方、比較例の正極活物質の場合は、50 nm以下の粒子径を有する第2の粒子の割合が実施例の正極活物質よりも少なく、凝集した第2の粒子が多く存在する。図6に示すように、実施例と比較例の非水電解質二次電池では、充放電サイクル後におけるインピーダンスの増加について大きな差異が見られた。実施例の非水電解質二次電池の場合は、400サイクル後におけるインピーダンスの増加が僅かであるのに対して、比較例の非水電解質二次電池の場合は、400サイクル後においてインピーダンスが大幅に増加した。この結果は、第2の粒子の付着状態の相違に起因するものと考えられる。

[0090] なお、実施例では、エルビウム化合物及びプラセオジム化合物についての実験データを示したが、他のランタノイド（オキシ）水酸化物を用いた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

符号の説明

[0091] 10 正極活物質、11, 111 第1の粒子、12, 112 第2の粒子

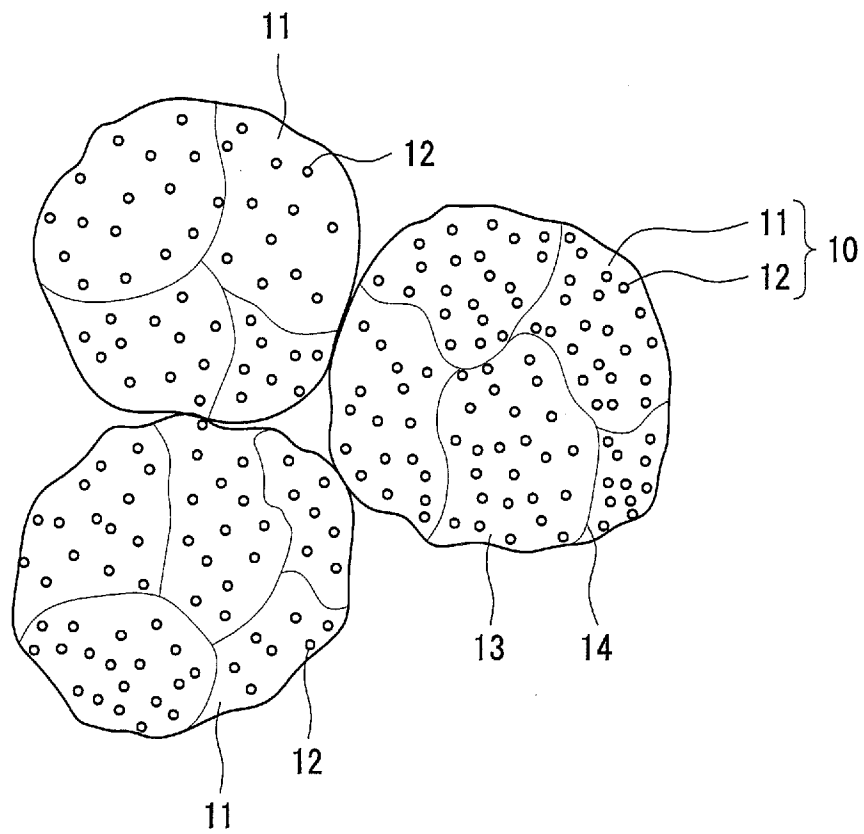
、 1 3 一次粒子、 1 4 粒界

請求の範囲

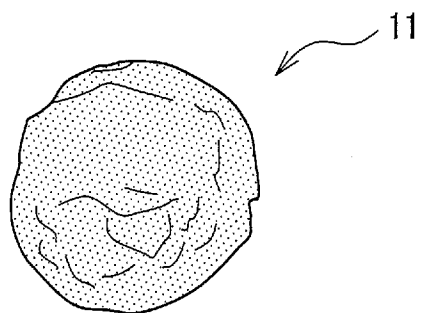
- [請求項1] Li を除く金属元素の総モル数に対する Ni の割合が30モル%よりも多いリチウム－ニッケル複合酸化物を主成分として構成され、平均表面粗さが4%以下である第1の粒子と、
- ランタノイド元素(La , Ce を除く)の水酸化物、オキシ水酸化物から選択される少なくとも1種を主成分として構成され、前記第1の粒子の表面に存在する第2の粒子と、
- を含む、非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記第1の粒子の体積平均粒子径が、 $7 \sim 30 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記ランタノイド元素は、プラセオジム、ネオジム、及びエルビウムから選択される少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記第2の粒子の含有量は、前記ランタノイド元素換算で、前記第1の粒子の重量に対して0.005～0.8重量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 前記第2の粒子の90%以上が、 50 nm 以下の粒径を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- 。
- [請求項6] 前記第2の粒子は、前記第1の粒子の表面において、前記第1の粒子を形成する一次粒子の粒界よりも当該粒界以外の部分に多く存在する、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項7] 前記第1の粒子の90%以上が、0.9以上の円形度を有する、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。
- 。
- [請求項8] 請求項1～7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。

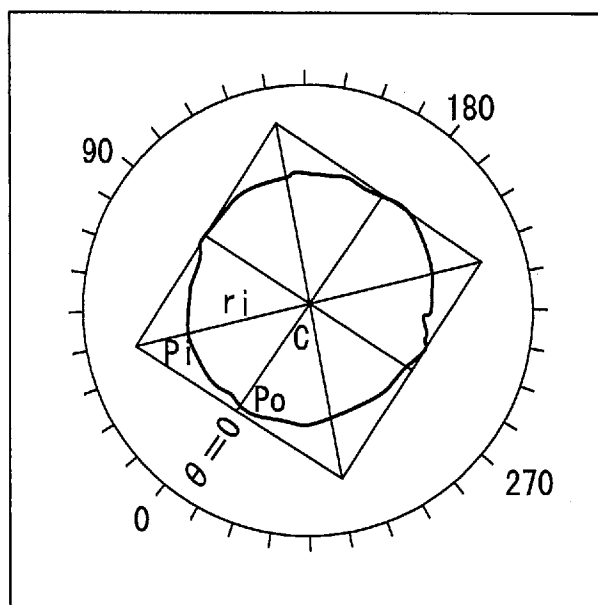
[図1]



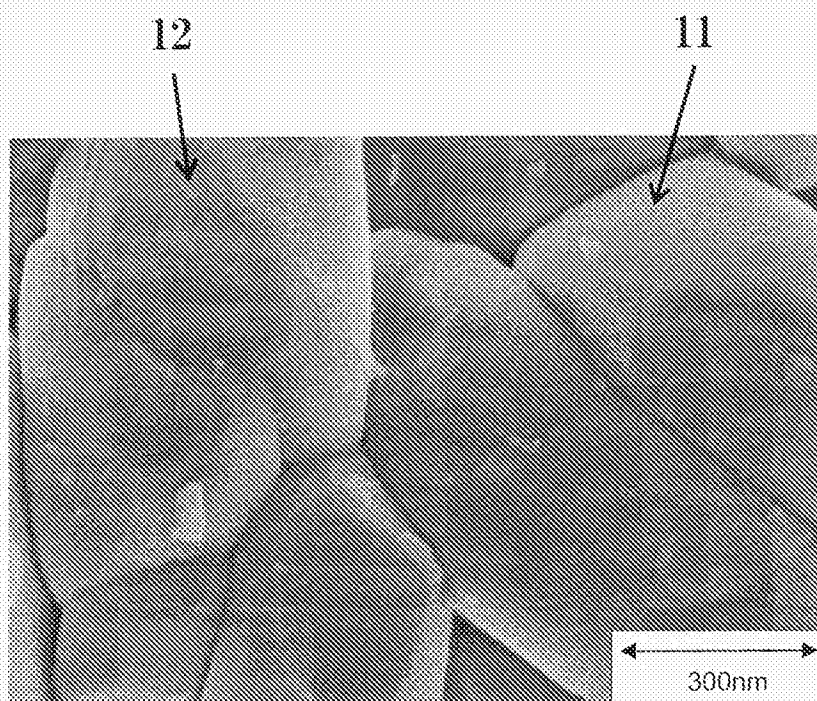
[図2]



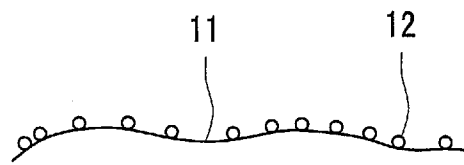
[図3]



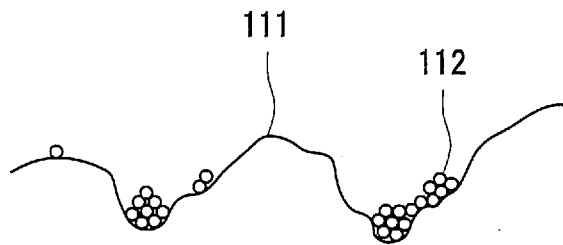
[図4]



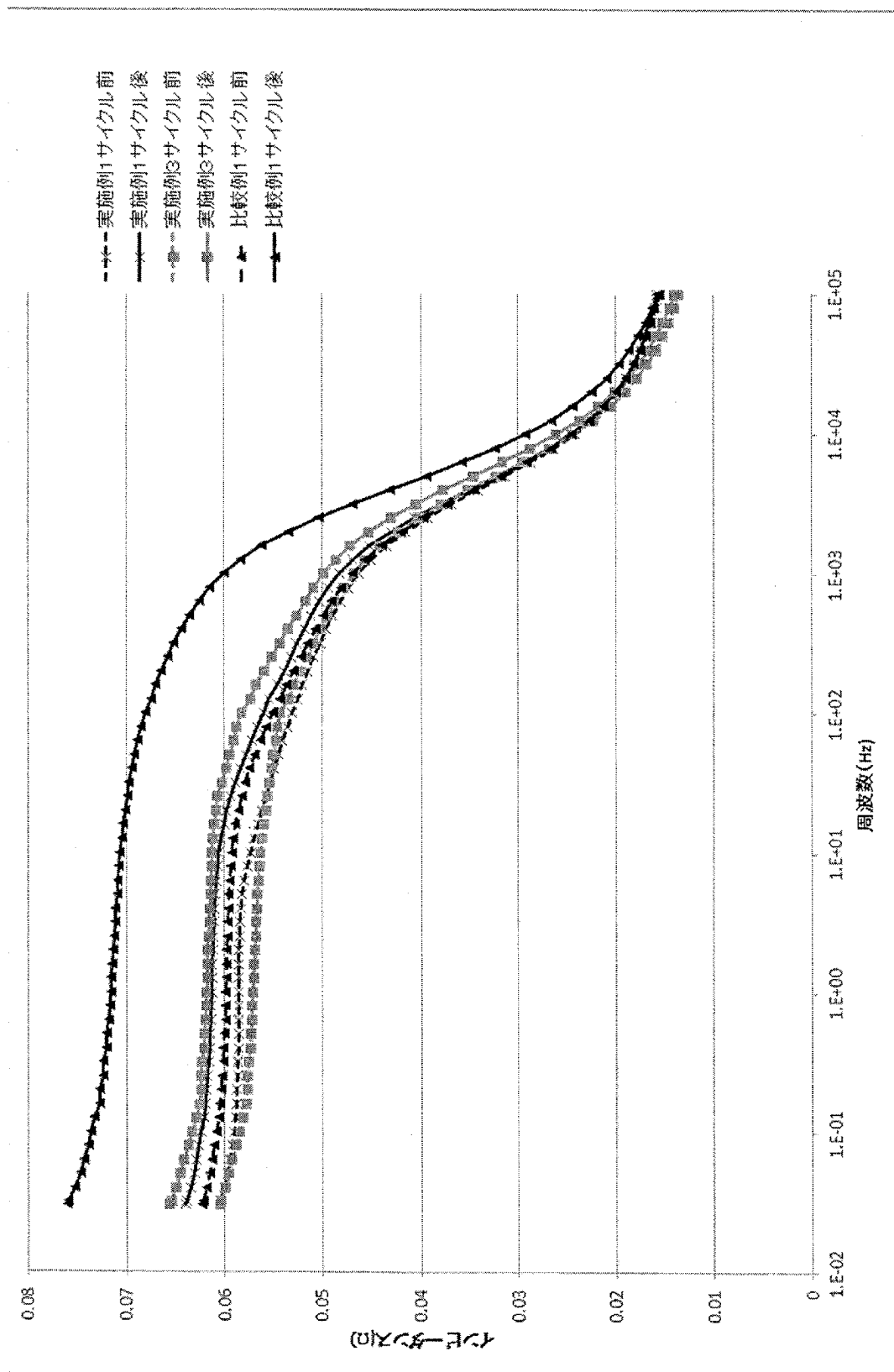
[図5A]



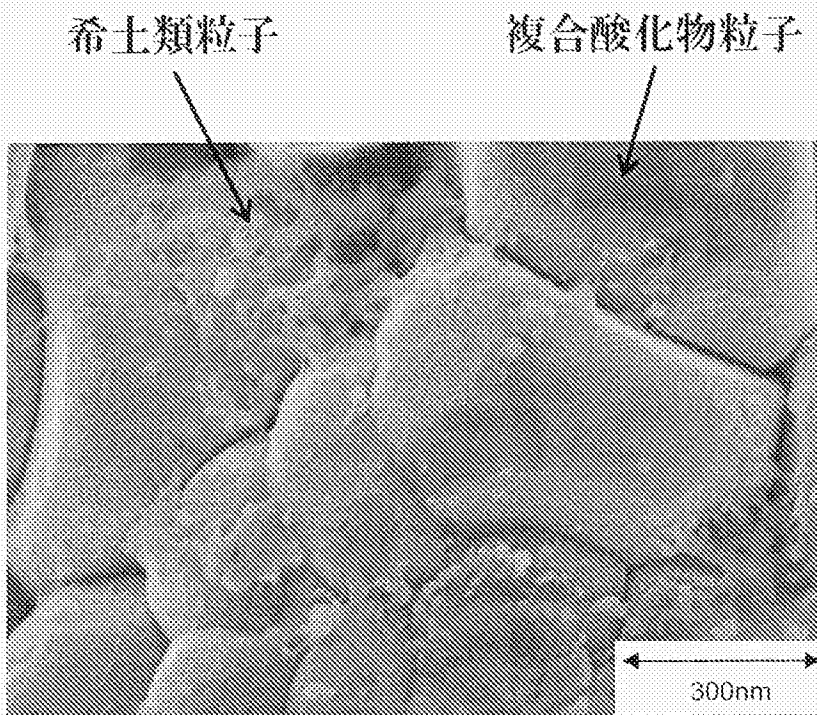
[図5B]



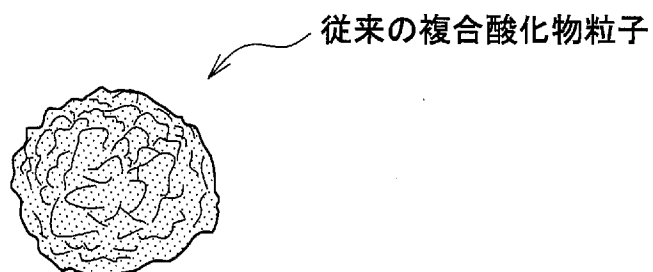
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)n

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, H01M4/131, H01M4/36, C01G53/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/099265 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 July 2012 (26.07.2012), entire text & US 2013/0330628 A1 & EP 2667433 A1	1-8
Y	JP 2008-137837 A (Tosoh Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims 1 to 7; paragraphs [0009], [0019] to [0030], [0040], [0049] (Family: none)	1-8
A	WO 2013/108571 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 July 2013 (25.07.2013), claims 1 to 4, 6 to 9; paragraphs [0041] to [0044], [0050] to [0056], [0062] to [0069] (Family: none)	1-8

☒ 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
06 January 2015 (06.01.15)

Date of mailing of the international search report
13 January 2015 (13.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005205

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 2011/125577 A1 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), paragraphs [0041] to [0047] & JP 5492980 B & US 2013/0130117 A1 & EP 2554515 A1 & CN 102844269 A	1
A	JP 2008-77990 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), paragraph [0024] (Family: none)	1

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, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)n

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, H01M4/131, H01M4/36, C01G53/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	WO 2012/099265 A1（三洋電機株式会社）2012.07.26, 全文 & US 2013/0330628 A1 & EP 2667433 A1	1-8
Y	JP 2008-137837 A（東ソー株式会社）2008.06.19, 【請求項1】－【請求項7】、【0009】、【0019】－【0030】、【0040】、【0049】（ファミリーなし）	1-8
A	WO 2013/108571 A1（三洋電機株式会社）2013.07.25, 【請求項1】－【請求項4】、【請求項6】－【請求項9】、【0041】－【00	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

0 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 1 . 2 0 1 5

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）

瀧 恭子

4 X

3 5 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 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
	44】、【0050】－【0056】、【0062】－【0069】（ファミリーなし）	
A	WO 2011/125577 A1（住友金属工業株式会社）2011.10.13, 【0041】－【0047】 & JP 5492980 B & US 2013/0130117 A1 & EP 2554515 A1 & CN 102844269 A	1
A	JP 2008-77990 A（松下電器産業株式会社）2008.04.03, 【0024】（ファミリーなし）	1