(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月4日(04.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/004577 A1

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

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/021475

(22) 国際出願日： 2023年6月9日(09.06.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-104909 2022年6月29日(29.06.2022) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 東郷 政一 (**TOGO Masakazu**). 井之上 勝哉 (**INOUE Katsuya**). 小笠原 毅 (**OGASAWARA Takeshi**).

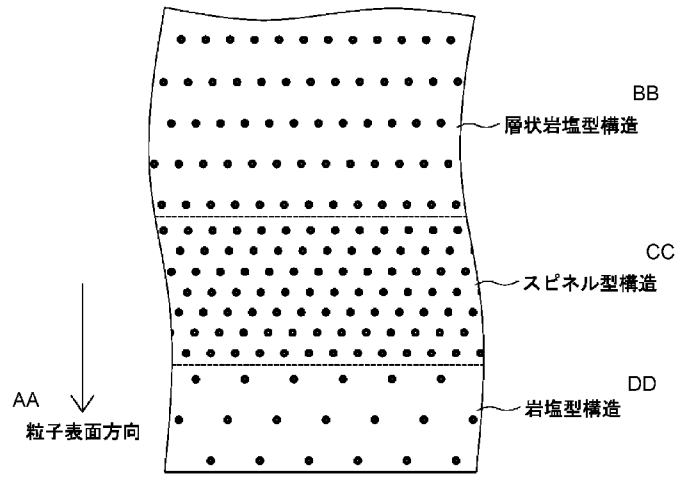
(74) 代理人: 弁理士法人ＹＫＩ国際特許事務所 (**YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS**); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池

[図3]



AA Particle surface direction
BB Layered rock salt structure
CC Spinel structure
DD Rock salt structure

(57) **Abstract:** A non-aqueous electrolyte secondary battery according to one embodiment of the present invention comprises: a positive electrode containing a positive electrode active substance; a negative electrode; and a non-aqueous electrolyte. The positive electrode active substance comprises a lithium transition metal compound oxide containing at least Ni. The lithium transition metal compound oxide is secondary particles formed by aggregation of primary particles, and

WO 2024/004577 A1

[続葉有]

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

the primary particles present on the surface of the secondary particles have a crystal structure that includes a rock salt structure, a spinel structure, and a layered rock salt structure formed in order from the particle surface.

(57) 要約:実施形態の一例である非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える。正極活物質は、少なくともＮｉを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含む。リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であって、二次粒子の表面に存在する一次粒子は、粒子表面から順に形成された、岩塩型構造、スピネル型構造、および層状岩塩型構造を含む結晶構造を有する。

明　細　書

発明の名称 ：

非水電解質二次電池用正極活物質およ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および当該正極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、Ｎｉ含有量の多いリチウム遷移金属複合酸化物が、高エネルギー密度の正極活物質として注目されている。しかし、Ｎｉ含有量の多いリチウム遷移金属複合酸化物は、複合酸化物粒子の表面構造が不安定化し易く、長期の充放電サイクル時に容量低下が大きくなるという課題がある。

[0003] かかる状況に鑑みて、特許文献１では、組成式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$で表される正極活物質であって、空間群Ｒ－３ｍの層状岩塩型構造を有するコア粒子と、コア粒子を被覆するスピネル型構造を有する被覆層とを含む正極活物質が提案されている。特許文献１には、この正極活物質を用いることにより、正極活物質の容量低下や伝導抵抗の上昇を抑制できる、との効果が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０２０－９５６２号公報

発明の概要

[0005] 上述のように、非水電解質二次電池の正極活物質としてＮｉ含有量の多いリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合に、充放電に伴う容量低下を抑制して、サイクル特性（耐久性）を向上させることは重要な課題である。なお、本発明者らの検討の結果、特許文献１の正極活物質を用いた場合、電池の初期容量が低くなることが分かった。即ち、Ｎｉ含有量の多いリチウム遷移金属複合酸化物は高エネルギー密度であることが期待されるが、特許文献１

の正極活物質では、その効果が失われることになる。

[0006] 本開示に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、少なくともＮｉを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含み、リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であって、二次粒子の表面に存在する一次粒子は、粒子表面から順に形成された、岩塩型構造、スピネル型構造、および層状岩塩型構造を含む結晶構造を有する。

[0007] 本開示に係る非水電解質二次電池は、上記正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える。

[0008] 本開示に係る正極活物質は、Ｎｉ含有量の多い高エネルギー密度の正極活物質であって、非水電解質二次電池の充放電に伴う容量低下を抑制し、サイクル特性を向上させる。本開示に係る正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、例えば、エネルギー密度が高く、サイクル特性に優れる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池（円筒形電池）の軸方向断面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の粒子断面を模式的に示す図である。

[図3]透過型電子顕微鏡により観察される正極活物質の粒子表面およびその近傍における結晶構造を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 上述の通り、正極活物質としてＮｉ含有量の多いリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合、長期の充放電サイクル時に容量低下が大きくなるという課題がある。これは、充放電に伴って正極活物質の粒子表面構造が不安定化し、粒子表面の結晶構造が岩塩型構造のＮｉＯ相に変位して成長することが大きな要因であると考えられる。そして、ＮｉＯ相によりＬｉイオンの拡散が阻害される結果、抵抗が上昇して容量が低下する。

[0011] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、正極活物質（Ｎｉを含有するリチウム遷移金属複合酸化物）の二次粒子の表面に存在する一次粒子において、粒子表面から順に、岩塩型構造、スピネル型構造、および層

状岩塩型構造を形成することで、サイクル特性が特異的に向上することを見出した。岩塩型構造のＮｉＯ相の下層としてスピネル型構造を生成させることでＮｉＯ相の成長が抑制され、その結果、充放電に伴う容量低下が効果的に抑制されたと考えられる。

[0012] なお、高エネルギー密度と良好なサイクル特性を両立させるためには、二次粒子の表面に存在する一次粒子の表層として、岩塩型構造とスピネル型構造の積層構造が必要不可欠であると考えられる。

[0013] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る正極活物質および当該正極活物質を用いた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。なお、以下で説明する複数の実施形態、変形例の各構成要素を選択的に組み合わせてなる構成は本開示の範囲に含まれている。

[0014] 以下では、非水電解質二次電池として、巻回型の電極体１４が有底円筒形状の外装缶１６に収容された円筒形電池を例示するが、電池の外装体は円筒形の外装缶に限定されない。本開示に係る非水電解質二次電池は、例えば、角形の外装缶を備えた角形電池、コイン形の外装缶を備えたコイン形電池であってもよく、金属層および樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体を備えたパウチ型電池であってもよい。また、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積層された積層型の電極体であってもよい。

[0015] 図１は、実施形態の一例である非水電解質二次電池１０の断面図である。図１に示すように、非水電解質二次電池１０は、巻回型の電極体１４と、非水電解質（図示せず）と、電極体１４および非水電解質を収容する外装缶１６とを備える。電極体１４は、正極１１、負極１２、およびセパレータ１３を有し、正極１１と負極１２がセパレータ１３を介して渦巻き状に巻回された巻回構造を有する。外装缶１６は、軸方向一端側が開口した有底円筒形状の金属製容器であって、外装缶１６の開口部は封口体１７によって塞がれている。以下では、説明の便宜上、電池の封口体１７側を上、外装缶１６の缶底側を下とする。

[0016] 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。非水溶媒には、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、およびこれらの２種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒の一例としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、およびこれらの混合溶媒等が挙げられる。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（例えば、フルオロエチレンカーボネート等）を含有していてもよい。電解質塩には、例えば、ＬｉＰＦ$_6$等のリチウム塩が使用される。また、非水電解質の質量に対して５質量％以下のビニレンカーボネート（ＶＣ）が添加されてもよい。

[0017] 電極体１４を構成する正極１１、負極１２、およびセパレータ１３は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体１４の径方向に交互に積層される。負極１２は、リチウムの析出を防止するために、正極１１よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極１２は、正極１１よりも長手方向および幅方向に長く形成される。セパレータ１３は、少なくとも正極１１よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば、正極１１を挟むように２枚配置される。電極体１４は、溶接等により正極１１に接続された正極リード２０と、溶接等により負極１２に接続された負極リード２１とを有する。

[0018] 電極体１４の上下には、絶縁板１８，１９がそれぞれ配置される。図１に示す例では、正極リード２０が絶縁板１８の貫通孔を通って封口体１７側に延び、負極リード２１が絶縁板１９の外側を通って外装缶１６の底部側に延びている。正極リード２０は封口体１７の内部端子板２３の下面に溶接等で接続され、内部端子板２３と電気的に接続された封口体１７の天板であるキャップ２７が正極端子となる。負極リード２１は外装缶１６の底部内面に溶接等で接続され、外装缶１６が負極端子となる。

[0019] 外装缶１６と封口体１７の間にはガスケット２８が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。外装缶１６には、側面部の一部が内側に張り出した、

封口体１７を支持する溝入部２２が形成されている。溝入部２２は、外装缶１６の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体１７を支持する。封口体１７は、溝入部２２と、封口体１７に対して加締められた外装缶１６の開口端部とにより、外装缶１６の上部に固定される。

[0020] 封口体１７は、電極体１４側から順に、内部端子板２３、下弁体２４、絶縁部材２５、上弁体２６、およびキャップ２７が積層された構造を有する。封口体１７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２５を除く各部材は互いに電気的に接続されている。下弁体２４と上弁体２６は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材２５が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体２４が上弁体２６をキャップ２７側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体２４と上弁体２６の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体２６が破断し、キャップ２７の開口部からガスが排出される。

[0021] 以下、電極体１４を構成する正極１１、負極１２、セパレータ１３について、特に正極１１を構成する正極活物質について詳説する。

[0022] ［正極］

正極１１は、正極芯体と、正極芯体の表面に設けられた正極合材層とを有する。正極芯体には、アルミニウムなどの正極１１の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表面に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質、結着材、および導電材を含み、正極リード２０が接続される部分を除く正極芯体の両面に設けられることが好ましい。正極１１は、例えば、正極活物質、結着材、および導電材等を含む正極合材スラリーを正極芯体の表面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合材層を正極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0023] 正極合材層に含まれる導電材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、カーボンナノファイバー、グラフェンなどの炭素材料が例示できる。正極合材層に含ま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）等の含フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィンなどが例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）等が併用されてもよい。

[0024] 正極１１は、少なくともＮｉを含有するリチウム遷移金属酸化物を含む。以下、説明の便宜上、当該リチウム遷移金属複合酸化物を「複合酸化物（Ｚ）」とする。複合酸化物（Ｚ）は、正極活物質として機能する。正極活物質は、複合酸化物（Ｚ）を主成分とし、実質的に複合酸化物（Ｚ）のみで構成されていてもよい。なお、正極活物質には、本開示の目的を損なわない範囲で、複合酸化物（Ｚ）以外の複合酸化物、或いはその他の化合物が含まれてもよい。

[0025] 複合酸化物（Ｚ）は、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対して８０モル％以上のＮｉを含有する。Ｎｉの含有率を８０モル％以上とすることで、高エネルギー密度の電池が得られる。Ｎｉの含有率は、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対して８５モル％以上であってもよく、又は９０モル％以上であってもよい。Ｎｉの含有率の上限は、例えば、９５モル％である。

[0026] 複合酸化物（Ｚ）は、さらに、ＭｎおよびＣｏから選択される少なくとも１種を含有することが好ましい。好適な複合酸化物（Ｚ）の一例としては、Ｎｉ、Ｃｏ、およびＡｌを含有するリチウム遷移金属複合酸化物、Ｎｉ、Ｃｏ、およびＭｎを含有するリチウム遷移金属複合酸化物、ＮｉおよびＭｎを含有するリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。複合酸化物（Ｚ）がＣｏを含有する場合、Ｃｏの含有率は、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対して２～７モル％が好ましい。この場合、材料コストを抑えながら、高容量でサイクル特性に優れた電池を実現し易い。

[0027] 複合酸化物（Ｚ）がＭｎを含有する場合、Ｍｎの含有率は、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対して２～１５モル％が好ましい。Ｎｉの含有率が９０モル％以上である場合、Ｍｎの含有率は、例えば、２～１０モル％である。この場合、容量、サイクル特性等の電池性能をより効果的に改善できる。複

合酸化物（Ｚ）がＡｌを含有する場合、Ａｌの含有率は、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対して１～５モル％が好ましい。この場合、高容量を確保しつつ、結晶構造の安定性を高めることができ、サイクル特性をより効果的に改善できる。

[0028] 複合酸化物（Ｚ）は、さらに、ＣａおよびＳｒから選択される少なくとも１種を含有することが好ましい。複合酸化物（Ｚ）は、例えば、組成式$Li_aNi_bCo_cMn_dAl_eCa_fSr_gO_h$（式中、０．８≦ａ≦１．２、０．８０≦ｂ＜１、０≦ｃ≦０．０７、０≦ｄ≦０．１０、０≦ｅ≦０．０５、０≦ｆ≦０．０１、０≦ｇ≦０．０１、１≦ｈ≦２、ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＋ｆ+ｇ＝１）で表される複合酸化物である。複合酸化物（Ｚ）がＣａおよびＳｒから選択される少なくとも１種を含有する場合、サイクル特性の改善効果がより顕著になる。

[0029] 複合酸化物（Ｚ）において、ＣａおよびＳｒの含有率は、例えば、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対して１モル％以下である。複合酸化物（Ｚ）がＣａおよびＳｒを含有する場合、それらの合計が１モル％以下であることが好ましい。この場合、抵抗の増加、容量低下などの不具合を招くことなく、サイクル特性を効果的に改善できる。ＣａおよびＳｒは、極少量であっても有効であるが、その含有率の下限は、好ましくは０．０５モル％である。ＣａおよびＳｒの合計の含有率は、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対して０．０５～１モル％が好ましく、０．１～０．５モル％がより好ましい。

[0030] ＣａおよびＳｒから選択される少なくとも１種は、例えば、少なくとも複合酸化物（Ｚ）の二次粒子の内部において、一次粒子同士の界面に存在する。この場合、副反応の抑制効果が顕著になると考えられ、サイクル特性を効果的に改善できる。一次粒子の界面に存在するＣａ、Ｓｒは、ＴＥＭ－ＥＤＸ、ＳＴＥＭ－ＥＤＸにより確認できる。ＣａおよびＳｒから選択される少なくとも１種は、例えば、各一次粒子同士の界面にまんべんなく分散した状態で存在している。なお、これらは二次粒子の表面に付着していてもよい。

[0031] 複合酸化物（Ｚ）は、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｃａ、およびＳｒ

以外の元素を含有していてもよい。当該元素の一例としては、Ｎｂ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｗ、Ｓｉ、Ｂ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｎａ、Ｋ、Ｂａ、Ｍｏ等が挙げられる。複合酸化物（Ｚ）を構成する元素の含有率は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ＩＣＰ－ＡＥＳ）、電子線マイクロアナライザー（ＥＰＭＡ）、又はエネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＸ）等により測定することができる。

[0032] 図２は、複合酸化物（Ｚ）の粒子断面を模式的に示す図である。図２に示すように、複合酸化物（Ｚ）は、複数の一次粒子３１が凝集してなる二次粒子３０である。複合酸化物（Ｚ）の体積基準のメジアン径（Ｄ５０）は、例えば、３μｍ～３０μｍ、好ましくは５μｍ～２５μｍである。複合酸化物（Ｚ）は一次粒子３１が凝集してなる二次粒子３０であるから、複合酸化物のＤ５０は二次粒子３０のＤ５０を意味する。

[0033] Ｄ５０は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から５０％となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。複合酸化物（Ｚ）の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、ＭＴ３０００ＩＩ）を用い、水を分散媒として測定できる。

[0034] 一次粒子３１の平均粒径は、例えば、０．０５μｍ～１μｍである。一次粒子３１の平均粒径は、二次粒子３０の断面の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像の解析により抽出された一次粒子３１の外接円の直径を平均化して算出される。二次粒子３０の内部には、所定の空隙が存在していてもよい。空隙は、例えば、一次粒子３１同士の界面に存在する。二次粒子３０の平均空隙率は、例えば、０．１～５％である。二次粒子３０の空隙率は、二次粒子断面に占める空隙の面積の割合であって、式：（空隙の面積／二次粒子の断面積）×１００により算出される。

[0035] 二次粒子３０の空隙率は、二次粒子断面のＳＥＭ画像の解析から求められる。一次粒子３１および空隙の領域の抽出については、Ｉｍａｇｅ Ｊ、Ａｖｉｚｏ－Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｓｃｉｅｎｃｅ等の画像解析ソフトを適宜

選択して行う。ＳＥＭ画像にノンローカルミーンズフィルタ、ＢＭ３Ｄ等のノイズ除去を施し、エッジ検出とＭａｒｋｅｒＢａｓｅｄ－Ｗａｔｅｒｓｈｅｄ法に輝度の閾値を重ね合わせて適用することで、一次粒子３１および空隙の領域を抽出する。なお、高輝度値領域を中心としてＷａｔｅｒｓｈｅｄにより検出された領域を一次粒子、低輝度領域を空隙と定義する。

[0036] 図３は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ、ＳＴＥＭ）により観察される複合酸化物（Ｚ）の粒子表面およびその近傍（図２中のＸで示す領域）における結晶構造を模式的に示す図である。複合酸化物（Ｚ）の微小領域における結晶構造は、ＴＥＭを用いたナノビーム電子回折法により解析できる。図３では、二次粒子３０の表面に存在する一次粒子３１の表面近傍におけるナノビームの電子回折パターンを模式的に示している。

[0037] 図３に示すように、二次粒子３０の表面に存在する一次粒子３１には、３種類の結晶相が含まれている。二次粒子３０の表面に存在する一次粒子３１は、粒子表面から順に形成された、岩塩型構造、スピネル型構造、および層状岩塩型構造を含む結晶構造を有する。即ち、一次粒子３１の表面から所定の深さ範囲（以下、「表層」という場合がある）には、結晶構造が互いに異なる３相構造が形成されている。当該３相構造は、二次粒子３０の表面に存在する一次粒子３１の表層の他に、二次粒子３０の内部空隙に接する一次粒子３１の表層に形成されていてもよい。

[0038] 複合酸化物（Ｚ）の結晶構造は、例えば、二次粒子３０の表面に存在する一次粒子３１の表層、および内部空隙に接する一次粒子３１の表層を除く大部分が、層状岩塩型構造である。層状岩塩型構造は、遷移金属イオンとＬｉイオンが交互に配列した層状の結晶構造であって、空間群Ｒ－３ｍに属する。層状岩塩型構造内では、Ｌｉイオンがスムーズに移動できる。

[0039] 本実施形態では、上記の通り、二次粒子３０の表面に存在する一次粒子３１の表層、および二次粒子３０の内部空隙に接する一次粒子３１の表層だけに、岩塩型構造およびスピネル型構造が形成されている。岩塩型構造は、粒子表層に生成したＮｉＯ相に由来する結晶相であると考えられ、空間群Ｆｍ

－３ｍに属する。岩塩型構造は、層状岩塩型構造と異なり、Ｌｉイオンの拡散を阻害する。スピネル型構造は、空間群Ｆｄ－３ｍに属する。

[0040] 岩塩型構造の平均厚みは、５ｎｍ以下が好ましく、４ｎｍ以下がより好ましく、３ｎｍ以下が特に好ましい。岩塩型構造の平均厚みが当該範囲内であれば、サイクル特性の改善効果がより顕著になる。なお、岩塩型構造の平均厚みとは、一次粒子３１の断面において、粒子表面の任意の位置からスピネル型構造との界面までの最短距離の平均値であって、ＴＥＭを用いたナノビーム電子回折法により解析できる。岩塩型構造の平均厚みの下限値は特に限定されないが、一例としては０．５ｎｍである。

[0041] 岩塩型構造は、特定の一次粒子３１の表面から５ｎｍ、特に好ましくは３ｎｍの厚み範囲内のみに形成される。岩塩型構造が当該範囲に限定して形成されるのは、岩塩型構造よりも粒子内部側に存在するスピネル型構造の効果であると考えられる。岩塩型構造は、電池の充放電前に形成されている。

[0042] スピネル型構造の平均厚みは、７ｎｍ以下が好ましく、６ｎｍ以下がより好ましく、５ｎｍ以下が特に好ましい。スピネル型構造の平均厚みが当該範囲内であれば、サイクル特性の改善効果がより顕著になる。なお、スピネル型構造の平均厚みとは、一次粒子３１の断面において、岩塩型構造との界面から層状岩塩型構造との界面までの最短距離の平均値であって、ＴＥＭを用いたナノビーム電子回折法により解析できる。スピネル型構造の平均厚みの下限値は特に限定されないが、一例としては１．５ｎｍである。

[0043] スピネル型構造は、電池の充放電前には存在せず、充放電後に形成されることが好ましい。スピネル型構造の上記平均厚みは、例えば、後述のサイクル試験後における値である。即ち、岩塩型構造、スピネル型構造、および層状岩塩型構造の３相構造は、電池の充放電に伴って生成し、後述のサイクル試験と同様の充放電サイクル後において、上記厚みのスピネル型構造が形成される。本発明者らの検討の結果、スピネル構造が形成されるか否かは、正極活物質の合成方法に依存することが分かった。即ち、充放電後にスピネル型構造が生成する複合酸化物（Ｚ）と生成しない複合酸化物とを作り分ける

ことができる。

[0044] 複合酸化物（Ｚ）は、例えば、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｏ、ＡＩ等を含有する遷移金属酸化物、Ｃａ原料、Ｓｒ原料、および水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）等のＬｉ原料を混合して焼成することにより合成できる。焼成物を粉砕した後、水洗することにより、複合酸化物（Ｚ）が得られる。Ｃａ原料の一例としては、$Ca(OH)_2$、ＣａＯ、$CaCO_3$、$CaSO_4$、$Ca(NO_3)_2$等が挙げられる。Ｓｒ原料の一例としては、$Sr(OH)_2$、$Sr(OH)_2 \cdot H_2O$、$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$、ＳｒＯ、$SrCO_3$、$SrSO_4$、$Sr(NO_3)_2$等が挙げられる。

[0045] 複合酸化物中の金属元素（Ｍｅ）とＬｉ原料中のＬｉとのモル比（Ｌｉ／Ｍｅ比）、および焼成条件は、一次粒子３１の表層に上記３種類の結晶相を形成する上で特に重要な因子であり、厳格に制御する必要がある。好適なＬｉ／Ｍｅ比は、混合物の組成によっても多少異なるが、一例としては１．０１５～１．０５５である。例えば、Ｌｉ／Ｍｅ比が１．０００のように低過ぎると、ミキシングが増加してスピネル型構造が形成されない。他方、Ｌｉ／Ｍｅ比が１．０６０のように高過ぎると、結晶成長が進み過ぎて急速な岩塩構造化が進行し、スピネル型構造が形成されない。

[0046] 上記混合物の焼成工程には、例えば、第１の焼成工程と、第１の焼成工程よりも高温の第２の焼成工程とが含まれる。また、混合物の焼成は酸素雰囲気下で行われるが、酸素濃度を８５％以上に設定することが好ましい。例えば、酸素濃度が８０％以下のように低過ぎると、酸素欠陥が多くなってスピネル型構造が形成されない。好適な第１の焼成温度は、混合物の組成によっても多少異なるが、一例としては６００～６８０℃である。好適な第２の焼成温度は、例えば、７００～７８０℃である。焼成温度が高すぎると、結晶成長が進み過ぎて急速な岩塩構造化が進行し、スピネル型構造が形成されない。

[0047] 焼成工程は、上記混合物を焼成炉に投入することで行われる。室温から第１の焼成温度までの第１の昇温速度は、２～４℃／ｍｉｎが好ましい。また

、第１の焼成温度から第２の焼成温度までの昇温速度は、第１の昇温速度よりも遅いことが好ましい。昇温速度が速過ぎると、酸素欠陥、構造中の歪み等が残存してスピネル型構造が形成されない。

[0048] ［負極］

負極１２は、負極芯体と、負極芯体の表面に設けられた負極合材層とを有する。負極芯体には、銅などの負極１２の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表面に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層は、負極活物質および結着材を含み、負極リード２１が接続される部分を除く負極芯体の両面に設けられることが好ましい。負極１２は、例えば、負極芯体の表面に負極活物質、および結着材等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合材層を負極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0049] 負極合材層には、負極活物質として、一般的に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素材料が含まれる。炭素材料の好適な一例は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛（ＭＡＧ）、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）等の人造黒鉛などの黒鉛である。また、負極活物質として、Ｓｉ、Ｓｎ等のＬｉと合金化する元素、および当該元素を含有する材料の少なくとも一方を含む活物質が用いられてもよい。当該活物質の好適な一例は、SiO_2相又はリチウムシリケート等のシリケート相、或いは非晶質炭素相中にＳｉ微粒子が分散したＳｉ含有材料である。負極活物質として、黒鉛とＳｉ含有材料が併用されてもよい。

[0050] 負極合材層に含まれる結着材には、正極１１の場合と同様に、フッ素樹脂、ＰＡＮ、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることもできるが、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）を用いることが好ましい。また、負極合材層は、さらに、ＣＭＣ又はその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）などを含むことが好ましい。中でも、ＳＢＲと、ＣＭＣ又はその塩、ＰＡＡ又はその塩を併用することが好適である。

[0051] ［セパレータ］

セパレータ１３には、イオン透過性およ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１３の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ１３は、単層構造であってもよく、複層構造を有していてもよい。また、セパレータ１３の表面には、アラミド樹脂等の耐熱性の高い樹脂層が形成されていてもよい。

[0052] セパレータ１３と正極１１および負極１２の少なくとも一方との界面には、無機物のフィラーを含むフィラー層が形成されていてもよい。無機物のフィラーとしては、例えばＴｉ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｍｇ等の金属元素を含有する酸化物、リン酸化合物などが挙げられる。フィラー層は、当該フィラーを含有するスラリーを正極１１、負極１２、又はセパレータ１３の表面に塗布して形成することができる。

実施例

[0053] 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。

[0054] ＜実施例Ａ１＞

［リチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）の合成］

Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌを含有する複合酸化物と、水酸化リチウムとを、複合酸化物中の金属元素（Ｍｅ）と水酸化リチウムのＬｉとのモル比（Ｌｉ／Ｍｅ比）が１：１．０２０となるように混合した。この混合物を焼成炉に投入し、２段階の焼成を行った。焼成工程では、酸素濃度９５％の酸素気流下（１０ｃｍ^{3}あたり２ｍＬ／ｍｉｎおよび混合物１ｋｇあたり５Ｌ／ｍｉｎの流量）、３℃／ｍｉｎの昇温速度（以下、「第１の昇温速度」とする）で、室温から６５０℃（以下、「第１の焼成温度」とする）まで昇温した。その後、１℃／ｍｉｎの昇温速度（以下、「第２の昇温速度」とする）で、６５０℃から７５０℃（以下、「第２の焼成温度」とする）まで昇温し、７５０℃で

３時間保持した。当該焼成物を粉砕後、水洗して、リチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）を得た。

[0055] ＩＣＰ－ＡＥＳにより、上記リチウム遷移金属複合酸化物を分析した結果、当該複合酸化物の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$であることが確認された。また、リチウム遷移金属複合酸化物のＳＥＭ画像から、当該複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であることが確認された。

[0056] ［正極の作製］

正極活物質として上記リチウム遷移金属複合酸化物を用いた。正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を、９５：３：２の固形分質量比で混合し、分散媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を用いて正極合材スラリーを調製した。当該正極合材スラリーをアルミニウム箔からなる正極芯体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、正極芯体の両面に正極合材層が形成された正極を得た。なお、正極の一部に正極芯体の表面が露出した露出部を設けた。

[0057] ［負極の作製］

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

[0058] ［非水電解液の調製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）と、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）と、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）を、３：３：４の体積比（２５℃）で

混合した混合溶媒に対して、$LiPF_6$を１．２モル／リットルの濃度で溶解させて非水電解液を調製した。

[0059] ［試験セル（非水電解質二次電池）の作製］

上記正極の露出部にアルミニウムリードを、上記負極の露出部にニッケルリードをそれぞれ取り付け、ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回し、巻回型の電極体を作製した。この電極体を有底円筒状の外装缶内に収容し、上記非水電解液を注入した後、外装缶の開口部を封口体で塞いで試験セルを得た。

[0060] ＜実施例Ａ２＞

上記第２の焼成温度を７３０℃に変更したこと以外は、実施例Ａ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0061] ＜実施例Ａ３＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化カルシウムをさらに添加したこと以外は、実施例Ａ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.887}Co_{0.04}Al_{0.05}Ca_{0.023}O_2$であることが確認された。

[0062] ＜実施例Ａ４＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化ストロンチウムをさらに添加したこと以外は、実施例Ａ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.899}Co_{0.05}Al_{0.05}Sr_{0.01}O_2$であることが確認された。

[0063] ＜実施例Ａ５＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化カルシウムおよび水酸化ストロンチウムをさらに添加したこと以外は、実施例Ａ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて

試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.877}Co_{0.05}Al_{0.04}Ca_{0.023}Sr_{0.01}O_2$であることが確認された。

[0064] ＜比較例Ａ１＞

上記第１の昇温速度を５℃／ｍｉｎ、上記第２の昇温速度を３℃／ｍｉｎにそれぞれ変更したこと以外は、実施例Ａ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0065] ＜比較例Ａ２＞

上記焼成工程の酸素濃度を８０％に変更したこと以外は、実施例Ａ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0066] ＜比較例Ａ３＞

上記第２の焼成温度を８００℃に変更したこと以外は、実施例Ａ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0067] ＜比較例Ａ４＞

上記Ｌｉ／Ｍｅ比を１．０００に変更したこと以外は、実施例Ａ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0068] ＜比較例Ａ５＞

上記Ｌｉ／Ｍｅ比を１．０６０に変更すると共に、上記第２の焼成温度を８００℃に変更したこと以外は、実施例Ａ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0069] ＜実施例Ｂ１＞

［リチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）の合成］

Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎを含有する複合酸化物と、水酸化リチウムとを、複合酸

化物中の金属元素（Ｍｅ）と水酸化リチウムのＬｉとのモル比（Ｌｉ／Ｍｅ比）が１：１．０５０となるように混合した。この混合物を焼成炉に投入し、２段階の焼成を行った。焼成工程では、酸素濃度９５％の酸素気流下（１０ｃｍ^{3}あたり２ｍＬ／ｍｉｎおよび混合物１ｋｇあたり５Ｌ／ｍｉｎの流量）、第１の昇温温度を３℃／ｍｉｎとし、室温から６３０℃（第１の焼成温度）まで昇温した。その後、第２の昇温速度を１℃／ｍｉｎとして、６３０℃から７７０℃（第２の焼成温度）まで昇温し、７７０℃で５時間保持した。当該焼成物を粉砕後、水洗して、リチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）を得た。

[0070] ＩＣＰ－ＡＥＳにより、上記リチウム遷移金属複合酸化物を分析した結果、当該複合酸化物の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$であることが確認された。また、リチウム遷移金属複合酸化物のＳＥＭ画像から、当該複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であることが確認された。

[0071] ＜実施例Ｂ２＞

上記Ｌｉ／Ｍｅ比を１．０３０に変更すると共に、上記第２の焼成温度の保持時間を８時間に変更したこと以外は、実施例Ｂ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0072] ＜実施例Ｂ３＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化カルシウムをさらに添加したこと以外は、実施例Ｂ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.89}Co_{0.05}Mn_{0.04}Ca_{0.02}O_2$であることが確認された。

[0073] ＜実施例Ｂ４＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化カルシウムおよび水酸化ストロンチウムをさらに添加したこと以外は、実施例Ｂ１と同様にしてリ

チウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.885}Co_{0.04}Mn_{0.04}Ca_{0.03}Sr_{0.005}O_2$であることが確認された。

[0074] ＜比較例Ｂ１＞

上記第１の昇温速度を５℃／ｍｉｎ、上記第２の昇温速度を３℃／ｍｉｎにそれぞれ変更すると共に、上記第２の焼成温度を７５０℃に変更したこと以外は、実施例Ｂ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0075] ＜実施例Ｃ１＞

［リチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）の合成］

Ｎｉ、Ｍｎを含有する複合酸化物と、水酸化リチウムとを、複合酸化物中の金属元素（Ｍｅ）と水酸化リチウムのＬｉとのモル比（Ｌｉ／Ｍｅ比）が１：１．０３０となるように混合した。この混合物を焼成炉に投入し、２段階の焼成を行った。焼成工程では、酸素濃度９５％の酸素気流下（１０ｃｍ^{3}あたり２ｍＬ／ｍｉｎおよび混合物１ｋｇあたり５Ｌ／ｍｉｎの流量）、第１の昇温温度を２℃／ｍｉｎとし、室温から６５０℃（第１の焼成温度）まで昇温した。その後、第２の昇温速度を１℃／ｍｉｎとして、６５０℃から７３０℃（第２の焼成温度）まで昇温し、７３０℃で５時間保持した。当該焼成物を粉砕後、水洗して、リチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）を得た。

[0076] ＩＣＰ－ＡＥＳにより、上記リチウム遷移金属複合酸化物を分析した結果、当該複合酸化物の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$であることが確認された。また、リチウム遷移金属複合酸化物のＳＥＭ画像から、当該複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であることが確認された。

[0077] ＜実施例Ｃ２＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化アルミニウムをさらに

添加したこと以外は、実施例Ｃ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.91}Mn_{0.04}Al_{0.05}O_2$であることが確認された。

[0078] ＜実施例Ｃ３＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化カルシウムをさらに添加したこと以外は、実施例Ｃ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.88}Mn_{0.09}Ca_{0.03}O_2$であることが確認された。

[0079] ＜実施例Ｃ４＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化カルシウムおよび水酸化ストロンチウムをさらに添加したこと以外は、実施例Ｃ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.87}Mn_{0.10}Ca_{0.02}Sr_{0.01}O_2$であることが確認された。

[0080] ＜実施例Ｃ５＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、および水酸化ストロンチウムをさらに添加したこと以外は、実施例Ｃ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.89}Mn_{0.03}Al_{0.05}Ca_{0.02}Sr_{0.01}O_2$であることが確認された。

[0081] ＜比較例Ｃ１＞

上記第１の昇温速度を５℃／ｍｉｎ、上記第２の昇温速度を３℃／ｍｉｎにそれぞれ変更すると共に、上記第２の焼成温度を７５０℃に変更したこと以外は、実施例Ｃ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0082] ＜比較例Ｃ２＞

上記第１の昇温速度を５℃／ｍｉｎ、上記第２の昇温速度を３℃／ｍｉｎにそれぞれ変更すると共に、上記第２の焼成温度を７５０℃に変更したこと以外は、実施例Ｃ２と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0083] ＜実施例Ｄ１＞

［リチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）の合成］

Ｎｉ、Ｍｎを含有する複合酸化物と、水酸化リチウムとを、複合酸化物中の金属元素（Ｍｅ）と水酸化リチウムのＬｉとのモル比（Ｌｉ／Ｍｅ比）が１：１．０５０となるように混合した。この混合物を焼成炉に投入し、２段階の焼成を行った。焼成工程では、酸素濃度９５％の酸素気流下（１０ｃｍ^{3}あたり２ｍＬ／ｍｉｎおよび混合物１ｋｇあたり５Ｌ／ｍｉｎの流量）、第１の昇温温度を２℃／ｍｉｎとし、室温から６７０℃（第１の焼成温度）まで昇温した。その後、第２の昇温速度を１℃／ｍｉｎとして、６７０℃から７６０℃（第２の焼成温度）まで昇温し、７６０℃で５時間保持した。当該焼成物を粉砕後、水洗して、リチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）を得た。

[0084] ＩＣＰ－ＡＥＳにより、上記リチウム遷移金属複合酸化物を分析した結果、当該複合酸化物の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.81}Mn_{0.19}O_2$であることが確認された。また、リチウム遷移金属複合酸化物のＳＥＭ画像から、当該複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であることが確認された。

[0085] ＜実施例Ｄ２＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として水酸化カルシウムをさらに添加したこと以外は、実施例Ｄ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.80}Mn_{0.18}Ca_{0.02}O_2$であることが確認された。

[0086] ＜実施例Ｄ３＞

リチウム遷移金属複合酸化物の原料として、水酸化カルシウムおよび水酸化ストロンチウムをさらに添加したこと以外は、実施例Ｄ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。ＩＣＰ－ＡＥＳにより、正極活物質の組成は、$Li_{0.99}Ni_{0.80}Mn_{0.17}Ca_{0.02}Sr_{0.01}O_2$であることが確認された。

[0087] ＜比較例Ｄ１＞

上記第１の昇温速度を５℃／ｍｉｎ、上記第２の昇温速度を３℃／ｍｉｎにそれぞれ変更すると共に、上記第２の焼成温度を８００℃に変更したこと以外は、実施例Ｄ１と同様にしてリチウム遷移金属複合酸化物を合成し、正極活物質に当該複合酸化物を用いて試験セルを作製した。

[0088] 上記実施例および比較例の各試験セルについて、サイクル試験を行い、試験後の容量維持率の評価を行った。正極活物質の物性と共に、評価結果を表１～表４に示す。各表に示す容量維持率は、各表の比較例１の試験セルの容量維持率を１００とした場合の相対値である。また、ＴＥＭを用いたナノビーム電子回折法により、サイクル試験における正極活物質について、二次粒子の表面に存在する一次粒子の表層における結晶構造を解析し、岩塩型構造（ＮｉＯ相）およびスピネル型構造の平均厚みを計測した。

[0089] ［サイクル試験後の容量維持率の評価］

上記試験セルを、２５℃の温度環境下、０．３Ｃの定電流で電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電を行い、４．２Ｖで電流値が０．０２Ｃになるまで定電圧充電を行った。その後、０．５Ｃの定電流で電池電圧が２．５Ｖになるまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを５００サイクル行った。サイクル試験の１サイクル目の放電容量と、５００サイクル目の放電容量を求め、下記式により容量維持率を算出した。

容量維持率（％）＝（５００サイクル目放電容量÷１サイクル目放電容量）×１００

[0090]

[表1]

	正極活物質					電池
	構成元素	Ni 含有率	添加元素	NiO 相厚み	スピネル型構造厚み	容量維持率
実施例 A1	Ni, Co, Al	90 mol%	-	2.0 nm	4.0 nm	105
実施例 A2	Ni, Co, Al	90 mol%	-	3.5 nm	4.2 nm	102
実施例 A3	Ni, Co, Al	89 mol%	Ca	1.2 nm	2.6 nm	112
実施例 A4	Ni, Co, Al	90 mol%	Sr	1.8 nm	2.8 nm	105
実施例 A5	Ni, Co, Al	88 mol%	Ca, Sr	1.0 nm	1.8 nm	120
比較例 A1	Ni, Co, Al	90 mol%	-	2.5 nm	0 nm	100
比較例 A2	Ni, Co, Al	90 mol%	-	3.5 nm	0 nm	93
比較例 A3	Ni, Co, Al	90 mol%	-	2.8 nm	0 nm	90
比較例 A4	Ni, Co, Al	90 mol%	-	2.6 nm	0 nm	91
比較例 A5	Ni, Co, Al	90 mol%	-	1.9 nm	0 nm	85

[0091] [表2]

	正極活物質					電池
	構成元素	Ni 含有率	添加元素	NiO 相厚み	スピネル型構造厚み	容量維持率
実施例 B1	Ni, Co, Mn	90 mol%	-	2.0 nm	4.0 nm	108
実施例 B2	Ni, Co, Mn	90 mol%	-	2.0 nm	6.5 nm	102
実施例 B3	Ni, Co, Mn	89 mol%	Ca	2.3 nm	3.6 nm	112
実施例 B4	Ni, Co, Mn	88 mol%	Ca, Sr	1.5 nm	2.4 nm	120
比較例 B1	Ni, Co, Mn	90 mol%	-	2.0 nm	0 nm	100

[0092] [表3]

	正極活物質					電池
	構成元素	Ni 含有率	添加元素	NiO 相厚み	スピネル型構造厚み	容量維持率
実施例 C1	Ni, Mn	90 mol%	-	2.8 nm	4.2 nm	103
実施例 C2	Ni, Mn	91 mol%	Al	2.8 nm	4.0 nm	105
実施例 C3	Ni, Mn	88 mol%	Ca	2.5 nm	3.8 nm	110
実施例 C4	Ni, Mn	87 mol%	Ca, Sr	1.8 nm	2.1 nm	118
実施例 C5	Ni, Mn	89 mol%	Al, Ca, Sr	2.1 nm	2.3 nm	116
比較例 C1	Ni, Mn	90 mol%	Al	2.2 nm	0 nm	100
比較例 C2	Ni, Mn	90 mol%	-	2.8 nm	0 nm	98

[0093] [表4]

	正極活物質					電池
	構成元素	Ni 含有率	添加元素	NiO 相厚み	スピネル型構造厚み	容量維持率
実施例 D1	Ni, Mn	81 mol%	-	2.8 nm	4.5 nm	103
実施例 D2	Ni, Mn	80 mol%	Ca	2.3 nm	3.3 nm	105
実施例 D3	Ni, Mn	80 mol%	Ca, Sr	2.0 nm	2.5 nm	115
比較例 D1	Ni, Mn	81 mol%	-	3.0 nm	0 nm	100

[0094] 表１～表４に示すように、実施例の試験セルはいずれも、比較例の試験セルと比べて、サイクル試験後の容量維持率が高く、サイクル特性に優れる。即ち、正極活物質として、特定の一次粒子の表層に、岩塩型構造、スピネル型構造、および層状岩塩型構造が形成された複合酸化物（Ｚ）を用いた場合、スピネル型構造が形成されない正極活物質を用いた場合と比較して、サイクル特性が大きく改善される。この効果は、Ｎｉ、Ｃｏ、ＡｌをＮＣＡ系の活物質、Ｎｉ、Ｃｏ、ＭｎをＮＣＭ系の活物質のいずれについても確認された。

[0095] また、表１～表４に示す結果から、岩塩型構造およびスピネル型構造の厚み、特にスピネル型構造の厚み、およびＣａ、Ｓｒの添加の有無が、サイクル特性に大きく影響することが理解される。

[0096] 本開示は、以下の実施形態によりさらに説明される。

構成１：

少なくともＮｉを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含み、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であって、前記二次粒子の表面に存在する前記一次粒子は、粒子表面から順に形成された、岩塩型構造、スピネル型構造、および層状岩塩型構造を含む結晶構造を有する、非水電解質二次電池用正極活物質。

構成２：

前記スピネル型構造の平均厚みは、５ｎｍ以下である、構成１に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成３：

前記岩塩型構造の平均厚みは、３ｎｍ以下である、構成１又は２に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成４：

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、ＣａおよびＳｒから選択される少なくとも１種を含有する、構成１～３のいずれか一つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成５：

前記リチウム遷移金属複合酸化物において、Ｎｉの含有率は、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対して８０モル％以上である、構成１～４のいずれか一つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成６：

構成１～５のいずれか一つに記載の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

符号の説明

[0097] １０　非水電解質二次電池、１１　正極、１２　負極、１３　セパレータ、１４　電極体、１６　外装缶、１７　封口体、１８，１９　絶縁板、２０　正極リード、２１　負極リード、２２　溝入部、２３　内部端子板、２４　下弁体、２５　絶縁部材、２６　上弁体、２７　キャップ、２８　ガスケット

請求の範囲

[請求項1] 少なくともＮｉを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含み、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であって、前記二次粒子の表面に存在する前記一次粒子は、粒子表面から順に形成された、岩塩型構造、スピネル型構造、および層状岩塩型構造を含む結晶構造を有する、非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項2] 前記スピネル型構造の平均厚みは、５ｎｍ以下である、請求項１に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

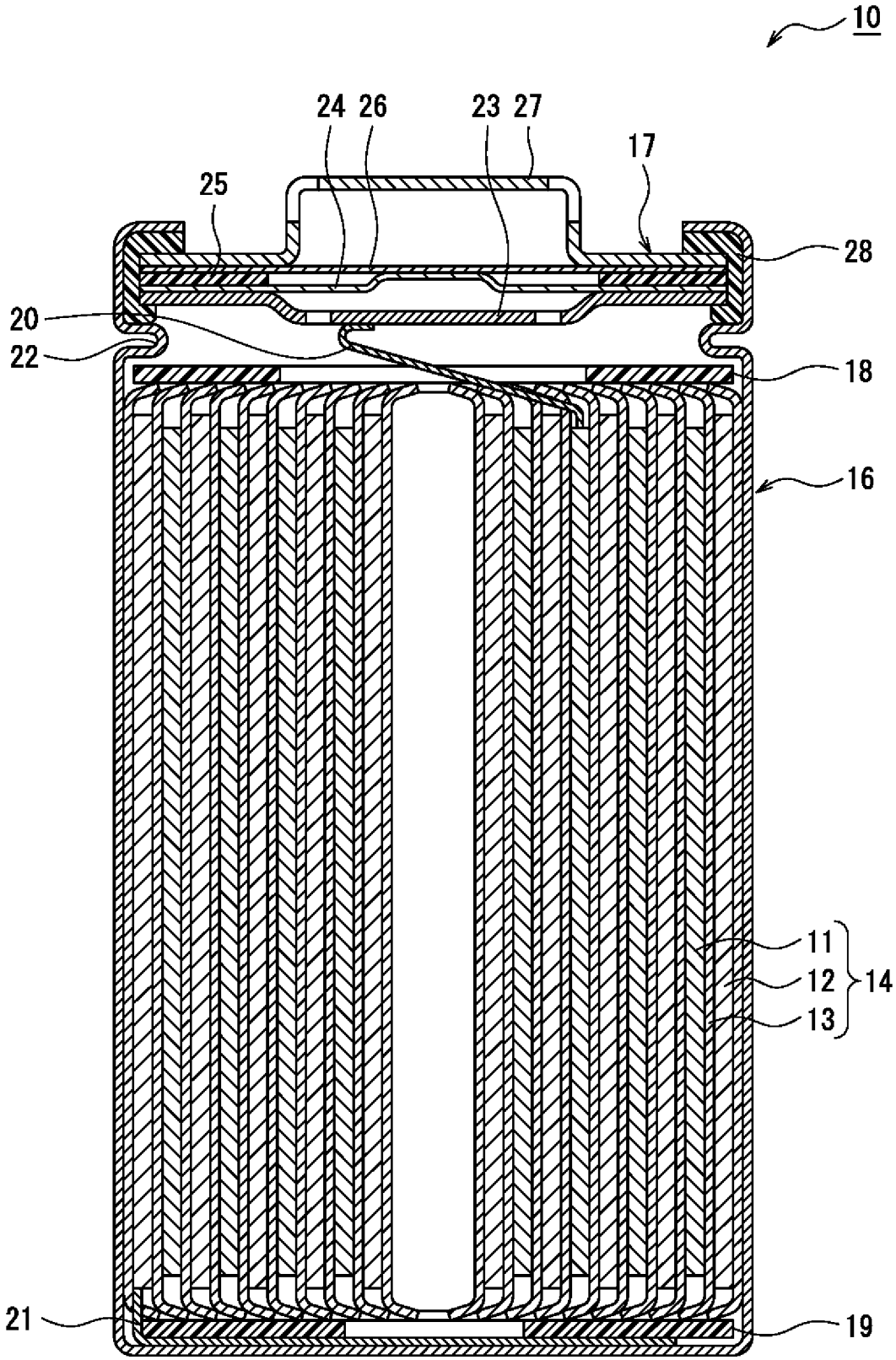
[請求項3] 前記岩塩型構造の平均厚みは、３ｎｍ以下である、請求項１に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項4] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、ＣａおよびＳｒから選択される少なくとも１種を含有する、請求項１に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

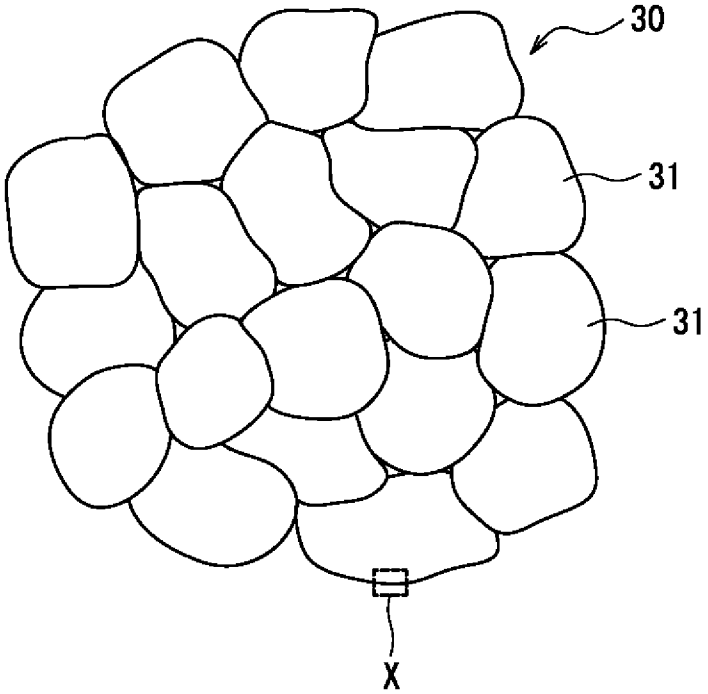
[請求項5] 前記リチウム遷移金属複合酸化物において、Ｎｉの含有率は、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対して８０モル％以上である、請求項１に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載の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。

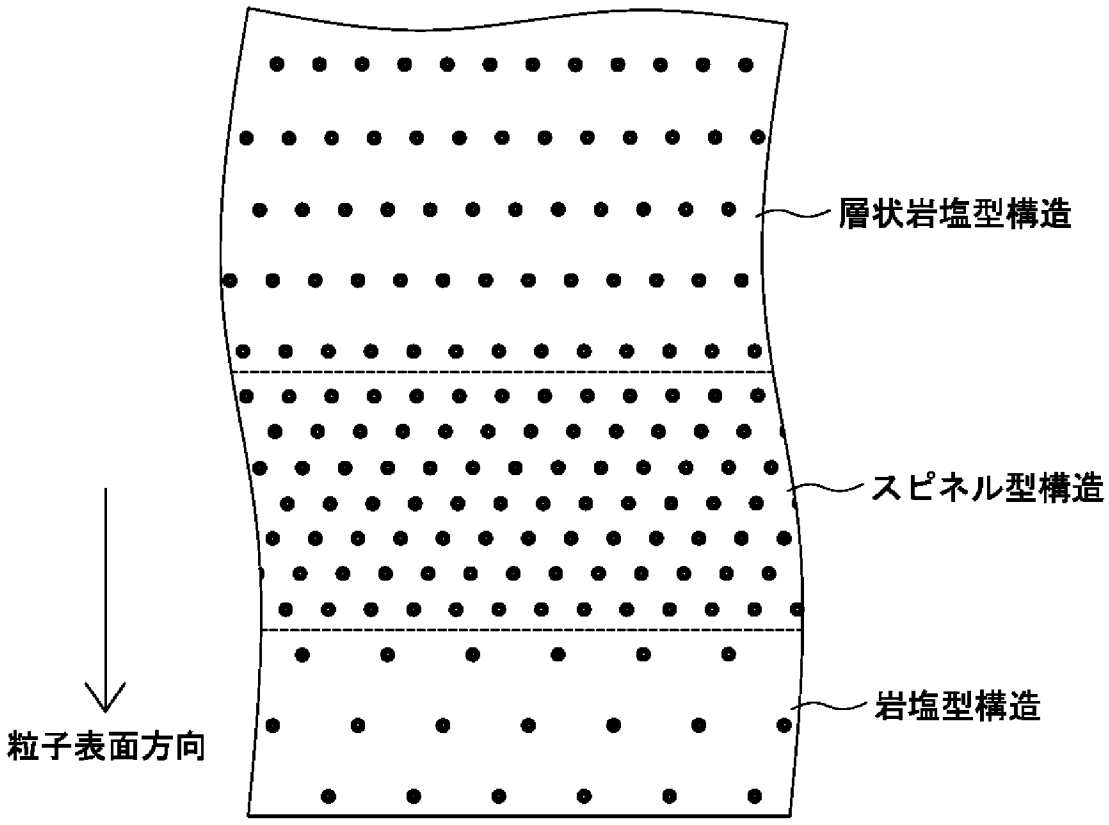
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/021475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i; ***C01G 53/00***(2006.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i
FI: H01M4/525; C01G53/00 A; H01M4/36 C

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/525; C01G53/00; H01M4/36

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/070649 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 07 April 2022 (2022-04-07) claims, paragraphs [0022], [0051]-[0070]	1-6
X	WO 2021/039239 A1 (PANASONIC CORP.) 04 March 2021 (2021-03-04) claims, paragraphs [0028], [0056]-[0091]	1-6
X	WO 2021/106324 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) claims, paragraphs [0030], [0054]-[0075]	1-6
X	WO 2021/100305 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 27 May 2021 (2021-05-27) claims, paragraphs [0021]-[0024], [0046]-[0057]	1-6
A	JP 2020-043052 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 19 March 2020 (2020-03-19) entire text, all drawings	1-6

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 August 2023	**29 August 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/021475

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/040033 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 04 March 2021 (2021-03-04) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2020-102461 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02) entire text, all drawings	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/021475

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/070649 A1	07 April 2022	(Family: none)	
WO 2021/039239 A1	04 March 2021	US 2022/0293931 A1 claims, paragraphs [0028], [0056]-[0084] EP 4023606 A1 CN 114287073 A	
WO 2021/106324 A1	03 June 2021	US 2023/0032577 A1 claims, paragraphs [0030], [0063]-[0082] EP 4067310 A1 CN 114762150 A	
WO 2021/100305 A1	27 May 2021	US 2022/0407062 A1 claims, paragraphs [0022]-[0025], [0055]-[0065] EP 4064387 A1 CN 114730911 A	
JP 2020-043052 A	19 March 2020	US 2020/0075946 A1 all CN 110880585 A	
WO 2021/040033 A1	04 March 2021	US 2022/0285676 A1 all EP 4023603 A1 CN 114342121 A KR 10-2022-0057539 A	
JP 2020-102461 A	02 July 2020	US 2018/0013130 A1 all CN 109417170 A KR 10-2019-0025632 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/021475

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/525(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i
FI: H01M4/525; C01G53/00 A; H01M4/36 C

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））

H01M4/525; C01G53/00; H01M4/36

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2022/070649 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 07.04.2022 (2022-04-07) 請求の範囲, [0022], [0051]-[0070]	1-6
X	WO 2021/039239 A1 (パナソニック株式会社) 04.03.2021 (2021-03-04) 請求の範囲, [0028], [0056]-[0091]	1-6
X	WO 2021/106324 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 03.06.2021 (2021-06-03) 請求の範囲, [0030], [0054]-[0075]	1-6
X	WO 2021/100305 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 27.05.2021 (2021-05-27) 請求の範囲, [0021]-[0024], [0046]-[0057]	1-6
A	JP 2020-043052 A (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 19.03.2020 (2020-03-19) 全文、全図	1-6
A	WO 2021/040033 A1 (住友金属鉱山株式会社) 04.03.2021 (2021-03-04) 全文、全図	1-6

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
22.08.2023	29.08.2023

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）
式部　玲 4X 6111

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 2020-102461 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 02.07.2020 (2020-07-02) 全文、全図	1-6

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/021475

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/070649 A1	07.04.2022	（ファミリーなし）	
WO 2021/039239 A1	04.03.2021	US 2022/0293931 A1 Claims, [0028], [0056]-[0084] EP 4023606 A1 CN 114287073 A	
WO 2021/106324 A1	03.06.2021	US 2023/0032577 A1 Claims, [0030], [0063]-[0082] EP 4067310 A1 CN 114762150 A	
WO 2021/100305 A1	27.05.2021	US 2022/0407062 A1 Claims, [0022]-[0025], [0055]-[0065] EP 4064387 A1 CN 114730911 A	
JP 2020-043052 A	19.03.2020	US 2020/0075946 A1 ALL CN 110880585 A	
WO 2021/040033 A1	04.03.2021	US 2022/0285676 A1 ALL EP 4023603 A1 CN 114342121 A KR 10-2022-0057539 A	
JP 2020-102461 A	02.07.2020	US 2018/0013130 A1 ALL CN 109417170 A KR 10-2019-0025632 A	