

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月4日(04.01.2024)



(10) 国際公開番号

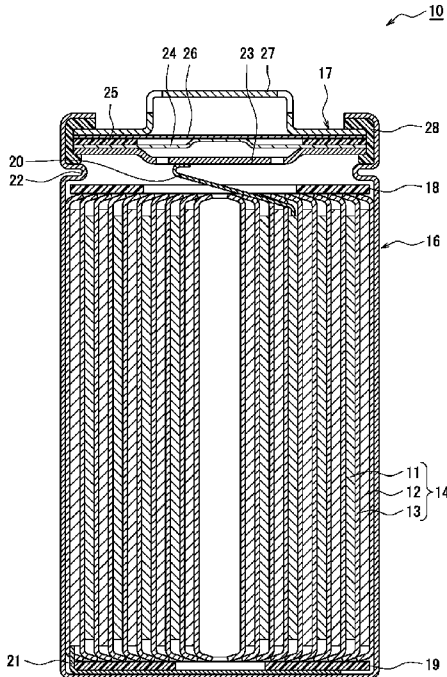
WO 2024/004626 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/021859
- (22) 国際出願日: 2023年6月13日(13.06.2023)
- (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 2022-104645 2022年6月29日(29.06.2022) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 青木 良憲(AOKI Yoshinori). 地藤 大造(JITO Daizo). 藤谷 尚也(FUJITANI Naoya). 井之上 勝哉(INOUE Katsuya). 小笠原 毅(OGASAWARA Takeshi).
- (74) 代理人: 弁理士法人 Y K I 国際特許事務所(YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, METHOD OF PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL 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、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法、及び非水電解質二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material able to reduce reaction resistance. This positive electrode active material, which is included in a non-aqueous electrolyte secondary battery, contains a lithium-transition metal composite oxide. The lithium-transition metal composite oxide contains prescribed amounts of Ni, Ca, P, and Me (Me being at least one element selected from the group consisting of B, Al, Si, Ti, Mn, Fe, Co, Sr, Zr, Nb, Mo, Sn, W, and Bi). The lithium-transition metal composite oxide contains secondary particles formed by agglomeration of primary particles. On the surfaces of the primary particles, including the surfaces of the secondary particles, there is a surface modification layer containing Ca and P.

(57) 要約: 反応抵抗を低減することができる正極活物質を提供する。この非水電解質二次電池に含まれる正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物を含み、リチウム遷移金属複合酸化物は、所定の量のNi、Ca、P、及びMe (Meは、B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W、及びBiからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素) を含有し、リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、二次粒子の表面を含む一次粒子の表面には、Ca及びPを含有する表面修飾層が存在する。

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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法、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、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法、及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

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

[0003] 特許文献1には、Ni、Mn、Co、及びSrを含有するリチウム遷移金属複合酸化物の表面に、 Li_3PO_4 を含む酸化物コーティング層が形成された正極活物質が開示されている。特許文献1には、この正極活物質を用いることで、二次電池の充放電サイクル特性が向上すると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6749973号公報

発明の概要

[0005] ところで、Niの含有率が高いリチウム遷移金属複合酸化物は非水電解質と副反応を起こしやすいので、二次電池の反応抵抗が大きくなることがある。特許文献1に記載の技術は、電池の反応抵抗の抑制については検討しておらず、未だ改善の余地がある。

[0006] 本開示の目的は、電池の反応抵抗を低減することができる正極活物質を提供することである。

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物を含み、リチウム遷移金属複合酸化物は、Ni、Ca、P、

及びMe (Meは、B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W、及びBiからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素)を含有し、リチウム遷移金属複合酸化物におけるNiの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、75モル%以上95モル%以下であり、リチウム遷移金属複合酸化物におけるCaの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、0モル%超2モル%以下であり、リチウム遷移金属複合酸化物におけるPの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、0モル%超2モル%以下であり、リチウム遷移金属複合酸化物におけるMeの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、2モル%以上25モル%未満であり、リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、二次粒子の表面を含む一次粒子の表面には、Ca及びPを含有する表面修飾層が存在することを特徴とする。

[0008] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、少なくともNiを含有する金属酸化物と、Li原料と、Ca原料と、P原料とを混合して混合物を得るステップと、混合物を焼成するステップとを含むことを特徴とする。

[0009] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、上記の非水電解質二次電池用正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えることを特徴とする。

[0010] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質によれば、電池の反応抵抗を低減することができるので、高出力の非水電解質二次電池を得ることができる。また、本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法によれば、この非水電解質二次電池用正極活物質を作製することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の縦方向断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造は、Ni等の遷移金属層、及びL

i層が存在し、Li層に存在するLiイオンが可逆的に出入りすることで、電池の充放電反応が進行する。一般に、Niを主成分とするリチウム遷移金属複合酸化物は、高容量の正極活物質として知られている。しかし、このようなリチウム遷移金属複合酸化物を用いた二次電池は、非水電解質と副反応を起こしやすく、電池の反応抵抗が大きくなることがある。

[0013] 特許文献1は、充放電サイクル特性向上の観点から、Ni、Mn、Co、及びSrを含有するリチウム遷移金属複合酸化物の表面に、 Li_3PO_4 を含む酸化物コーティング層が形成された正極活物質を開示している。しかし、特許文献1は、電池の反応抵抗の抑制については検討していない。

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する一次粒子の表面に、Ca及びPを含有する表面修飾層を形成することで、電池の反応抵抗を低減することができることを見出した。表面修飾層に含有されたCaとPの相乗効果により、リチウム遷移金属複合酸化物の非水電解質からの保護、及び電子的相互作用によるリチウム遷移金属複合酸化物の表面状態の変化が生じ、電池の反応抵抗が抑制されると推察される。

[0015] 以下、本開示に係る非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体が円筒形の外装体に収容された円筒形電池を例示するが、電極体は、巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に1枚ずつ積層されてなる積層型であってもよい。また、外装体は円筒形に限定されず、例えば角形、コイン形等であってもよく、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された電池ケースであってもよい。

[0016] 図1は、実施形態の一例である円筒形の二次電池10の軸方向断面図である。図1に示すように、二次電池10は、巻回型の電極体14と、電解液と、電極体14及び電解質を収容する外装体16とを備える。電極体14は、正極11、負極12、及びセパレータ13を含み、正極11と負極12がセパレータ13を介して渦巻き状に巻回された巻回構造を有する。外装体16

は、軸方向一方側が開口した有底円筒形状の金属製容器であって、外装体 16 の開口は封口体 17 によって塞がれている。以下では、説明の便宜上、電池の封口体 17 側を上、外装体 16 の底部側を下とする。

[0017] 電極体 14 を構成する正極 11、負極 12、及びセパレータ 13 は、いずれも矩形形状の長尺体であって、長手方向に渦巻状に巻回されることで電極体 14 の径方向に交互に積層される。セパレータ 13 は、正極 11 及び負極 12 を相互に隔離している。負極 12 は、リチウムの析出を防止するために、正極 11 よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極 12 は、正極 11 よりも長手方向及び短手方向に長く形成される。2 枚のセパレータ 13 は、少なくとも正極 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 とを備える。電極体 14 において、正極 11 及び負極 12 の長手方向が巻回方向となり、正極 11 及び負極 12 の短手方向が軸方向となる。即ち、正極 11 及び負極 12 の短手方向の端面は、電極体 14 の軸方向の端面を形成する。

[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 の貫通孔を通して封口体 17 側に延び、負極リード 21 が絶縁板 19 の外側を通して外装体 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 と電氣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 は外装体 16 の底部内面に溶接等で接続され、外装体 16 が負極端子となる。

[0019] 外装体 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。外装体 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、外装体 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 に対してかしめ

られた外装体 16 の開口端部とにより、外装体 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、及びキャップ 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氣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、二次電池 10 を構成する正極 11、負極 12、セパレータ 13 及び非水電解質について、特に正極 11 について詳説する。

[0022] [正極]

正極 11 は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有する。正極合剤層は、正極集電体の両面に形成されることが好ましい。正極集電体には、アルミニウム、アルミニウム合金など、正極 11 の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極集電体の厚みは、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ である。

[0023] 正極合剤層は、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含む。正極合剤層の厚みは、例えば、正極集電体の片側で $10\ \mu\text{m}$ ～ $150\ \mu\text{m}$ である。正極 11 は、例えば、正極集電体の表面に正極活物質、導電剤等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合剤層を正極集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0024] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、例えば、カーボンブラック (CB)、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ (CNT)、グラフェン、黒鉛等のカーボン系粒子などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0025] 正極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0026] 正極合剤層に含まれる正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物を含む。リチウム遷移金属複合酸化物は、Ni、Ca、P、及びMe（Meは、B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W、及びBiからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素）を含有する。
- [0027] リチウム遷移金属複合酸化物におけるNiの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、75モル%以上95モル%以下である。Niの割合は、高容量化と構造の安定化の両立の観点から、この範囲であることが好ましい。Niの割合は、好ましくは80モル%以上であり、より好ましくは85モル%以上である。
- [0028] リチウム遷移金属複合酸化物におけるCaの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、0モル%超2モル%以下である。この割合のCaをPと共存させることで、表面修飾層の効果を発現させることができる。Caの割合は、好ましくは0.01モル%以上であり、より好ましくは0.05モル%以上であり、さらに好ましくは0.2モル%以上である。また、リチウム遷移金属複合酸化物がCaを含有することで、二次電池10の充放電の繰り返しによる電池容量の低下を抑制することができる。
- [0029] リチウム遷移金属複合酸化物におけるPの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、0モル%超2モル%以下である。この割合のPをCaと共存させることで、表面修飾層の効果を発現させることができる。Caの割合は、好ましくは0.01モル%以上であり、より好ましくは0.05モル%以上であり、さらに好ましくは0.2モル%以上である。また、リチウム遷移金属複合酸化物がPを含有することで、二次電池10の安全性を向上させることができる。

- [0030] リチウム遷移金属複合酸化物におけるMeの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、2モル%以上25モル%未満である。Meの割合は、高容量化と構造の安定化の両立の観点から、この範囲であることが好ましい。Meの割合は、好ましくは2モル%~24モル%であり、より好ましくは5モル%~20モル%である。
- [0031] リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、一般式 $Li_aNi_xCa_yP_zMewO_{2-b}$ (式中、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.75 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 < y \leq 0.02$ 、 $0 < z \leq 0.02$ 、 $2 \leq w < 0.25$ 、 $0 \leq b \leq 0.05$ 、 $x + y + z + w = 1$ 、Meは、B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W、及びBiからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素)で表される複合酸化物である。リチウム遷移金属複合酸化物に含有される金属元素の割合は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)により測定できる。
- [0032] リチウム遷移金属複合酸化物において、Caの割合yに対するPの割合zの比 z/y は、好ましくは $0.1 \leq z/y \leq 5$ であり、より好ましくは $0.25 \leq z/y \leq 4$ であり、さらに好ましくは $0.5 \leq z/y \leq 2$ である。これにより、表面修飾層の効果がより顕著となる。
- [0033] リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含む。一次粒子の粒径は、例えば、 $0.02 \mu m \sim 2 \mu m$ である。一次粒子の粒径は、走査電子顕微鏡(SEM)により観察される粒子画像において外接円の直径として測定される。二次粒子の平均粒子径は、例えば、 $2 \mu m \sim 30 \mu m$ である。ここで、平均粒子径とは、体積基準のメジアン径(D50)を意味する。D50は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から50%となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。二次粒子の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置(例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3000II)を用い、水を分散媒として測定できる。
- [0034] 二次粒子の表面を含む一次粒子の表面には、Ca及びPを含有する表面修

飾層が存在する。これにより、一次粒子と非水電解質との間の副反応を抑制し、電池の反応抵抗を低減することができる。表面修飾層におけるCa及びPの存在は、例えば、エネルギー分散型X線分光法（TEM-EDX）で確認することができる。

[0035] 表面修飾層は、例えば、Caを含有する化合物及びPを含有する化合物を含んでもよいし、Ca及びPを含有する化合物を含んでもよい。また、表面修飾層は、Caを含有する化合物、Pを含有する化合物、並びに、Ca及びPを含有する化合物を含有してもよい。これらの化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面を含む一次粒子の表面全体に均一に分散していてもよいし、一部に存在していてもよい。これらの化合物は、例えば、酸化物である。

[0036] Ca及びPは、表面修飾層中、及び一次粒子の表面近傍30nmに存在してもよい。これにより、電池の反応抵抗を低減する効果がより顕著となる。

[0037] X線回折によるX線回折パターンの(104)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出されるリチウム遷移金属複合酸化物の結晶子サイズsは、電池の高容量化および電池の出力特性改善の観点から、 $300\text{Å} \leq s \leq 700\text{Å}$ であることが好ましい。

[0038] X線回折パターンは、粉末X線回折装置（株式会社リガク製、商品名「RINT-TTR」、線源Cu-K α ）を用いて、以下の条件による粉末X線回折法によって得られる。

測定範囲：15–120°

スキャン速度：4°/min

解析範囲：30–120°

バックグラウンド：B-スプライン

プロファイル関数：分割型擬Voigt関数

束縛条件：Li(3a) + Ni(3a) = 1

Ni(3a) + Ni(3b) = α (α は各々のNi含有割合)

ICSD No. : 98-009-4814

[0039] シェラーの式は、下式で表される。下式において、 s は結晶子サイズ、 λ はX線の波長、 B は(104)面の回折ピークの半値幅、 θ は回折角(rad)、 K はシェラ一定数である。本実施形態において K は0.9とする。

$$s = K \lambda / B \cos \theta$$

[0040] リチウム遷移金属複合酸化物は、層状構造を有してもよい。リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造としては、例えば、空間群 $R-3m$ に属する層状構造、空間群 $C2/m$ に属する層状構造等が挙げられる。リチウム遷移金属複合酸化物は、高容量化、結晶構造の安定性の観点から、空間群 $R-3m$ に属する層状構造を有することが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造は、遷移金属層、及び Li 層を含んでもよい。

[0041] リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造において、 Li 層に存在する Li 以外の金属元素の割合は、リチウム遷移金属複合酸化物中の Li を除く金属元素の総モル数に対して、8モル%以下である。 Li 層における Li 以外の金属元素の割合が8モル%超の場合は、 Li 層中の Li イオンの拡散性が低下し、電池容量が低下することがある。 Li 層に存在する Li 以外の金属元素は、主に Ni であるが、他の金属元素を含んでもよい。 Li 層における Li 以外の金属元素の割合は、例えば、0.1モル%以上である。

[0042] 層状構造の Li 層に存在する Li 以外の金属元素の割合は、リチウム遷移金属複合酸化物の上記X線回折測定によるX線回折パターンのリートベルト解析結果から得られる。X線回折パターンのリートベルト解析には、例えば、リートベルト解析ソフトであるPDXL2(株式会社リガク)を使用することができる。

[0043] リチウム遷移金属複合酸化物は、上記X線回折によるX線回折パターンの(110)面の回折ピークの半値幅 n に対する(003)面の回折ピークの半値幅 m の比 m/n が、 $0.75 \leq m/n \leq 0.85$ であることが好ましい。この範囲であれば、層状構造を面方向に適度な歪みを持った状態にすることができるので、高容量で充放電サイクル特性が向上した電池を得ることができる。 m/n が0.75未満の場合、層状構造の歪みが大きすぎて層状構

造が脆くなる。また、 m/n が0.85超の場合、電池容量が低下する。

[0044] 正極合剤層は、上記の本実施形態の正極活物質以外に、その他の正極活物質を含んでもよい。その他の正極活物質としては、例えば、Ca及びPを含有しないリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

[0045] 次に、本実施形態に係る正極活物質の製造方法の一例について説明する。正極活物質の製造方法は、例えば、少なくともNiを含む複合酸化物と、Li原料と、Ca原料と、P原料とを混合して混合物を得るステップと、当該混合物を焼成して正極活物質を得るステップとを備える。

[0046] 少なくともNiを含有する金属酸化物は、pHを調整した溶液を攪拌している反応槽に、Ni、Co、Al、Mn等を含有する金属塩の溶液と、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液とを別々に滴下し、pHをアルカリ側（例えば8.5～12.5）に調整することにより、複合水酸化物を析出（共沈）させ、当該金属水酸化物を熱処理することにより作製できる。焼成温度は、特に制限されるものではないが、例えば、250℃～600℃の範囲である。

[0047] 次に、少なくともNiを含有する金属酸化物と、Li原料と、Ca原料と、Pの原料とを混合することで混合物が得られる。Liの原料としては、例えば、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O_2 、 Li_2O 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 Li_2SO_4 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 等が挙げられる。Caの原料としては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaO 、 CaCO_3 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 CaAlO_4 等が挙げられる。Pの原料としては、 P_2O_5 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等が挙げられる。なお、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、及び $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は、Ca及びPを添加できる原料である。また、混合の際に、Me原料を混合してもよい。混合の際に添加されるMe原料としては、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 SrCO_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 SiO 、 SiO_2 、 Li_2MoO_4 、 MoO_3 、 H_2MoO_4 、 WO_3 、 Li_2WO_4 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 、

$Al_2(SO_4)_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ 等が挙げられる。

[0048] 上記の混合物を焼成することで、正極活物質としてのリチウム遷移金属複合酸化物が得られる。混合物は、例えば、酸素濃度60%以上の酸素気流中で行い、酸素気流の流量を、焼成炉10cm³あたり0.1L/min~4L/minの範囲又は混合物1kgあたり1L/min以上で焼成される。焼成条件における、第一設定温度は450℃以下で設定され、第一設定温度の保持時間は、0時間以上8時間以下の範囲であり、450℃以下での昇温速度は1.5℃/分超6.0℃/分以下の範囲である。第二設定温度は450℃以上680℃以下で設定され、第二設定温度の保持時間は、0時間以上8時間以下の範囲であり、450℃以上680℃以下での昇温速度は1.0℃/分超4.5℃/分以下の範囲である。また、到達最高温度が690℃以上900℃以下の範囲である。680℃超から到達最高温度までの昇温速度は、例えば、0.1℃/分~3.5℃/分としてもよい。また、到達最高温度の保持時間は1時間以上10時間以下であってもよい。また、この焼成工程は、多段階焼成であってもよく、上記規定した範囲内であれば、温度領域毎に複数設定してもよい。例えば、第一設定温度、第二設定温度、最高到達までの各々の昇温速度、各々の保持時間を変更することで、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶性が変化し、半値幅の比m/nの値を調整することができる。

[0049] 作製したリチウム遷移金属複合酸化物は、その後、水洗乾燥工程、熱処理工程を経てもよい。水洗乾燥工程は、公知の方法及び条件で行うことができる。なお、水洗後のケーキ状組成物、または、熱処理工程時にMe原料を添加してもよい。熱処理工程は、例えば、真空中や酸素気流中、大気中で、150℃~600℃の温度で行われる。水洗後又は熱処理工程時に添加されるMe原料としては、例えば、酸化タングステン(WO_3)、タングステン酸リチウム(Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $Li_6W_2O_9$)、ホウ酸(H_3BO_3)、ホウ酸リチウム($Li_2B_4O_7$ 、 Li_3BO_3 、 LiB_3O_5 、 $LiBO_2$)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、硫酸アルミニウム($Al_2(SO_4)_3$)等が挙

げられる。

[0050] [負極]

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

[0051] 負極合剤層に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、一般的には黒鉛等の炭素材料が用いられる。黒鉛は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛のいずれであってもよい。また、負極活物質として、Si、Sn等のLiと合金化する金属、Si、Sn等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。また、これらに炭素被膜を設けたものを用いてもよい。例えば、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるSi含有化合物、又は $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$) で表されるリチウムシリケート相中にSiの微粒子が分散したSi含有化合物などが、黒鉛と併用されてもよい。

[0052] 負極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)又はその塩、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩(PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリビニルアルコール(PVA)等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0053] [セパレータ]

セパレータ13には、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造であってもよく、積層構造を有していてもよい。また、セパレータ13の表面には、アラミド樹脂等の耐熱性の高い樹脂層、無機化合物のフィラーを含むフィラー層が設けられていてもよい。

[0054] [非水電解質]

非水電解質は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0055] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[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エーテル等の鎖状エーテルなどが挙げられる。

[0057] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_4)\text{F}_4$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は1又は2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は0以上の整数)等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、例えば非水溶媒1L当り0.5モル~2モルである。また、さらにビニレンカーボネートやプロパンスルトン系添加剤を添加してもよい。

実施例

[0058] 以下、実施例及び比較例により本開示をさらに説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0059] <実施例 1-1>

[正極活物質の作製]

共沈法により得られた $[\text{Ni}_{0.94}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.04}](\text{OH})_2$ で表される複合水酸化物を 500°C で 8 時間焼成し、金属酸化物 ($\text{Ni}_{0.94}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$) を得た。次に、Ni、Mn、及び Al の総量に対する Ca 及び P のモル比が各々 0.5 モル% となるように上記金属酸化物及び CaHPO_4 を混合し、さらに、Ni、Mn、Al、Ca、及び P の総量に対する Li のモル比が 103 モル% となるように水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) を混合して、混合物を得た。この混合物を酸素濃度 95% の酸素気流下 (混合物 1 kg あたり 3 L/min の流量) で、当該混合物を、昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で、室温から 400°C まで昇温した後、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で 400°C から 650°C まで昇温した。その後、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で 650°C から 700°C まで昇温した後、6 時間保持して、リチウム遷移金属複合酸化物を得た。このリチウム遷移金属複合酸化物に対して、水洗、乾燥を行い、実施例 1-1 の正極活物質を得た。なお、TEM-EDX により、正極活物質の表面に Ca 及び P を含有する表面修飾層の存在を確認した。

[0060] ICP 発光分光分析装置 (Thermo Fisher Scientific 製、iCAP 6300) により、得られた正極活物質を測定した結果、Li、O を除く元素として、後述の表 1 に示す元素が確認された。また、TEM-EDX により、二次粒子の表面を含む一次粒子の表面に、Ca 及び P が存在することが確認できた。

[0061] [正極の作製]

95 質量部の上記正極活物質と、3 質量部のアセチレンブラック (AB) と、2 質量部のポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを混合し、さらに N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を適量加えて、正極合剤スラリーを調製

した。次いで、正極合剤スラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラーにより、塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、正極を作製した。なお、正極の一部に正極集電体の表面が露出した露出部を設けた。

[0062] [非水電解質の調製]

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

[0063] [試験セルの作製]

正極の露出部に正極リードを、負極としてのLi金属箔に負極リードをそれぞれ取り付け、ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回した後、径方向にプレス成形して扁平状の巻回型電極体を作製した。この電極体をアルミラミネートシートで構成される外装体内に収容し、上記非水電解質を注入した後、外装体の開口部を封止して試験セルを得た。

[0064] [反応抵抗の評価]

環境温度25℃の下、試験セルを、電流値0.2Cで、4.3Vまで定電流充電した後、4.3Vで、電流値0.01Cになるまで定電圧充電した。続いて、セル電圧が2.5Vになるまで電流値0.2Cで定電流放電を行った。その後、再びセル電圧が4.3Vになるまで電流値0.2Cで定電流充電を行い、その後、電流値が0.01Cになるまで4.3Vで定電圧充電を行った。次いで、交流インピーダンス測定器を用いて試験セルの20kHz～0.01Hzの交流インピーダンスを測定した。得られた測定データからコールコールプロットを描画し、10Hz～0.1Hzの間の円弧の大きさから、反応抵抗を求めた。

[0065] <比較例1-1>

正極活物質の作製において、P原料を混合せず、Ni、Mn、及びAlの総量に対するCaのモル比が0.5モル%となるように上記金属酸化物及び

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0066] <比較例1-2>

正極活物質の作製において、Ca原料を混合せず、Ni、Mn、及びAlの総量に対するPのモル比が0.5モル%となるように上記金属酸化物及び P_2O_5 を混合したことで、当該混合物を、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で、室温から 650°C まで昇温し、昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で 650°C から 700°C まで昇温した後、6時間保持したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0067] <比較例1-3>

正極活物質の作製において、金属酸化物の組成を $\text{Ni}_{0.94}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ に変更したことで、混合物の作製時にCa原料及びP原料を混合しなかったことで、Ni、Mn、及びAlの総量に対するCa及びPのモル比が各々1モル%となるように、正極の作製時に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び Li_3PO_4 を混合したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0068] <比較例1-4>

正極活物質の作製において、金属酸化物の組成を $\text{Ni}_{0.94}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ に変更したことで、混合物の作製時にCa原料及びP原料を混合せずに、Ni、Mn、及びAlの総量に対するSrの割合が1モル%となるように $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を混合したことで、Ni、Mn、及びAlの総量に対するPのモル比が1モル%となるように、正極の作製時に Li_3PO_4 を混合したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0069] <実施例2-1>

以下のようにして正極活物質を作製したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

(1) 共沈法により得られた $[\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.09}](\text{OH})_2$ で表される複合水酸化物を 400°C で8時間焼成し、金属酸化物($\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_2$)を得た。

$._{02}Mn_{0.09}O_2$)を得た。次に、Ni、Co、及びMnの総量に対するCa及びPのモル比が各々0.25モル%となるように上記金属酸化物及び $CaHPO_4$ を混合し、さらにNi、Co、Mn、Ca、及びPの総量に対するLiのモル比が105モル%となるように水酸化リチウム一水和物($LiOH \cdot H_2O$)を混合して、混合物を得た。この混合物を酸素濃度95%の酸素気流下(混合物1kgあたり2L/minの流量)で、当該混合物を、昇温速度 $4^\circ C/min$ で、室温から $400^\circ C$ まで昇温後、 $400^\circ C$ で4時間保持した後、昇温速度 $3^\circ C/min$ で $400^\circ C$ から $680^\circ C$ まで昇温した。その後、昇温速度 $0.5^\circ C/min$ で $680^\circ C$ から $750^\circ C$ まで昇温した後、4時間保持して、リチウム遷移金属複合酸化物を得た。このリチウム遷移金属複合酸化物に対して、水洗、乾燥を行い、実施例2-1の正極活物質を得た。

[0070] <実施例2-2>

正極活物質の作製において、金属酸化物の組成を $Ni_{0.93}Co_{0.02}Al_{0.05}O_2$ に変更したことで、Ni、Co、及びAlの総量に対するCa及びPのモル比が各々1.5モル%、Tiのモル比が1モル%となるように上記金属酸化物、 $CaHPO_4$ 、及び TiO_2 を混合したことで、Ni、Co、Al、Ca、P及びTiの総量に対するLiのモル比が102モル%となるように水酸化リチウム一水和物($LiOH \cdot H_2O$)を混合したことで、昇温速度 $0.5^\circ C/min$ で $680^\circ C$ から $720^\circ C$ まで昇温した後、3時間保持したこと以外は、実施例2-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0071] <実施例2-3>

正極活物質の作製において、金属酸化物の組成を $Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ に変更したことで、Ni、Co、及びMnの総量に対するCa及びPのモル比が各々0.25モル%、Zrのモル比が0.5モル%となるように上記金属酸化物、 $CaHPO_4$ 、及び ZrO_2 を混合したことで、当該混合物を酸素濃度95%の酸素気流下中、混合物1kgあたり6L/minの流量で焼成したこと以外は、実施例2-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0072] <比較例 2-1>

正極活物質の作製において、混合物の作製時にCa原料及びP原料を混合せずに、Ni、Co、及びMnの総量に対するZrの割合が1モル%となるようにZrO₂を混合したこと以外は、実施例2-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0073] <実施例 3-1>

以下のようにして正極活物質を作製したこと以外は、実施例1-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

(1) 共沈法により得られた[Ni_{0.82}Co_{0.08}Mn_{0.10}](OH)₂で表される複合水酸化物を400℃で8時間焼成し、金属酸化物(Ni_{0.82}Co_{0.08}Mn_{0.10}O₂)を得た。次に、Ni、Co、及びMnの総量に対するCaのモル比が0.5モル%、Pのモル比が1モル%、Siのモル比が0.5モル%となるように、上記金属酸化物、Ca(H₂PO₄)₂、及びSiOを混合し、さらにNi、Co、Mn、Ca、P及びSiの総量に対するLiのモル比が105モル%となるように水酸化リチウム一水和物(LiOH·H₂O)を混合して、混合物を得た。この混合物を酸素濃度90%の酸素気流下(混合物1kgあたり5L/minの流量)で、当該混合物を、昇温速度2℃/minで、室温から400℃まで昇温後、昇温速度1.5℃/minで400℃から650℃まで昇温した後、650℃で2時間保持した。その後、昇温速度1℃/minで650℃から780℃まで昇温した後、4時間保持して、リチウム遷移金属複合酸化物を得た。このリチウム遷移金属複合酸化物に対して、水洗、乾燥を行い、実施例3-1の正極活物質を得た。

[0074] <実施例 3-2>

正極活物質の作製において、Ni、Co、及びMnの総量に対するCaのモル比が1.5モル%、Pのモル比が1モル%、Moのモル比が0.5モル%となるように上記金属酸化物、Ca₃(PO₄)₂、及びLi₂MoO₄を混合したことと、Ni、Co、及びMnの総量に対するBのモル比が1モル%となるように、リチウム遷移金属複合酸化物にH₃BO₄を混合し、酸素気流中

400℃で熱処理を行い、正極活物質を得たこと以外は、実施例3-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0075] <実施例3-3>

正極活物質の作製において、Ni、Co、及びMnの総量に対するCaのモル比が0.5モル%、Pのモル比が0.25モル%、Srのモル比が0.25モル%、Wのモル比が0.5モル%となるように上記金属酸化物、CaHPO₄、Sr(OH)₂、及びWO₃を混合したこと以外は、実施例3-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0076] <実施例3-4>

正極活物質の作製において、金属酸化物の組成をNi_{0.84}Co_{0.08}Mn_{0.08}O₂に変更したことと、Ni、Co、及びMnの総量に対するCa及びPのモル比が各々1.75モル%となるように上記金属酸化物、Ca(OH)₂、及びLi₃PO₄を混合したことと、当該混合物を酸素濃度95%の酸素気流下中、混合物1kgあたり0.8L/minの流量で焼成したことと、昇温速度1℃/minで650℃から780℃まで昇温した後、8時間保持したこと以外は、実施例3-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0077] <比較例3-1>

正極活物質の作製において、混合物の作製時にCa原料及びP原料を混合しなかったこと以外は、実施例3-1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0078] 実施例及び比較例の試験セルの評価結果を表1~3に分けて示す。また、表1~3には、正極活物質の組成、一次粒子表面でのCa及びPの有無、Li層におけるLi以外の金属元素の割合、結晶子サイズs、及び半値幅の比m/nを併せて示す。表1において、比較例1-1以外の試験セルの反応抵抗は、比較例1-1の試験セルの反応抵抗を100として、相対的に表したものである。また、表2~3において、実施例の反応抵抗は、比較例の試験セルの反応抵抗を100として、相対的に表したものである。

[0079]

[表1]

	正極活物質の組成				一次粒子表面でのCa及びPの存在	Li層におけるLi以外の金属元素の割合 [mol%]	結晶子サイズ [Å]	半値幅の比 m/n	電池抵抗
	Ni	Ca	P	Me					
実施例 1-1	93	0.5	0.5	Mn 2 Al 4	有	2.6	402	0.76	71
比較例 1-1	93.5	0.5	0	Mn 2 Al 4	有	4.2	369	0.76	100
比較例 1-2	93.5	0	0.5	Mn 2 Al 4	有	5.5	507	0.71	116
比較例 1-3	93	1	1	Mn 3 Al 2	無	3.1	395	0.81	108
比較例 1-4	93	0	1	Mn 3 Al 2 Sr 1	無	3.4	346	0.79	105

[0080] [表2]

	正極活物質の組成				一次粒子表面でのCa及びPの存在	Li層におけるLi以外の金属元素の割合 [mol%]	結晶子サイズ [Å]	半値幅の比 m/n	電池抵抗
	Ni	Ca	P	Me					
実施例 2-1	88	0.25	0.25	Co 2 Mn 9 Nb 0.5	有	5.9	404	0.75	87
実施例 2-2	89	1.5	1.5	Co 2 Al 5 Ti 1	有	3.3	373	0.79	60
実施例 2-3	89	0.25	0.25	Co 5 Mn 5 Zr 0.5	有	2.0	528	0.77	57
比較例 2-1	88	0	0	Co 2 Mn 9 Zr 1	無	3.7	483	0.80	100

[0081] [表3]

	正極活物質の組成				一次粒子表面でのCa及びPの存在	Li層におけるLi以外の金属元素の割合 [mol%]	結晶子サイズ [Å]	半値幅の比 m/n	電池抵抗
	Ni	Ca	P	Me					
実施例 3-1	80	0.5	1	Co 8 Mn 10 Si 0.5	有	1.5	448	0.83	88
実施例 3-2	78	1.5	1	Co 8 Mn 10 B 1 Mo 0.5	有	1.7	460	0.76	69
実施例 3-3	80.5	0.5	0.25	Co 8 Mn 10 Sr 0.25 W 0.5	有	3.4	503	0.79	67
実施例 3-4	80.5	1.75	1.75	Co 8 Mn 8	有	0.9	662	0.72	94
比較例 3-1	82	0	0	Co 8 Mn 10	無	2.5	532	0.77	100

[0082] 表1～3において、実施例の試験セルは、比較例の試験セルよりも反応抵抗が低減されている。よって、正極活物質としてのリチウム遷移金属複合酸化物を構成する一次粒子の表面に、Ca及びPを含有する表面修飾層を形成することで、反応抵抗を抑制できることがわかる。

[0083] 本開示は、以下の実施形態によりさらに説明される。

構成1：

リチウム遷移金属複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質であ

って、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、Ni、Ca、P、及びMe（Meは、B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W、及びBiからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素）を含有し、

前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるNiの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、75モル%以上95モル%以下であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるCaの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、0モル%超2モル%以下であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるPの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、0モル%超2モル%以下であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるMeの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、2モル%以上25モル%未満であり、

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を含み、

前記二次粒子の表面を含む前記一次粒子の表面には、Ca及びPを含有する表面修飾層が存在する、非水電解質二次電池用正極活物質。

構成2：

前記リチウム遷移金属複合酸化物は層状構造を有し、

前記層状構造のLi層に存在するLi以外の金属元素の割合は、前記リチウム遷移金属複合酸化物中のLiを除く金属元素の総モル数に対して、8モル%以下である、構成1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成3：

X線回折によるX線回折パターンの(104)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出される前記リチウム遷移金属複合酸化物の結晶子サイズsは、 $300 \text{ \AA} \leq s \leq 700 \text{ \AA}$ 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：

X線回折によるX線回折パターンの(110)面の回折ピークの半値幅nに対する(003)面の回折ピークの半値幅mの比 m/n は、 $0.75 \leq m/n \leq 0.85$ である、構成1～3のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成5：

少なくともNiを含有する金属酸化物と、Li原料と、Ca原料と、P原料とを混合して混合物を得るステップと、

前記混合物を焼成するステップとを含む、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

構成6：

構成1～4のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質を含む正極と、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

[0084] 10 二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、16 外装体、17 封口体、18, 19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 溝入部、23 内部端子板、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット

請求の範囲

[請求項1] リチウム遷移金属複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、Ni、Ca、P、及びMe（Meは、B、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Sr、Zr、Nb、Mo、Sn、W、及びBiからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素）を含有し、

前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるNiの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、75モル%以上95モル%以下であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるCaの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、0モル%超2モル%以下であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるPの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、0モル%超2モル%以下であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるMeの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、2モル%以上25モル%未満であり、

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を含み、

前記二次粒子の表面を含む前記一次粒子の表面には、Ca及びPを含有する表面修飾層が存在する、非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項2] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は層状構造を有し、

前記層状構造のLi層に存在するLi以外の金属元素の割合は、前記リチウム遷移金属複合酸化物中のLiを除く金属元素の総モル数に対して、8モル%以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項3] X線回折によるX線回折パターンの(104)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出される前記リチウム遷移金属複合酸

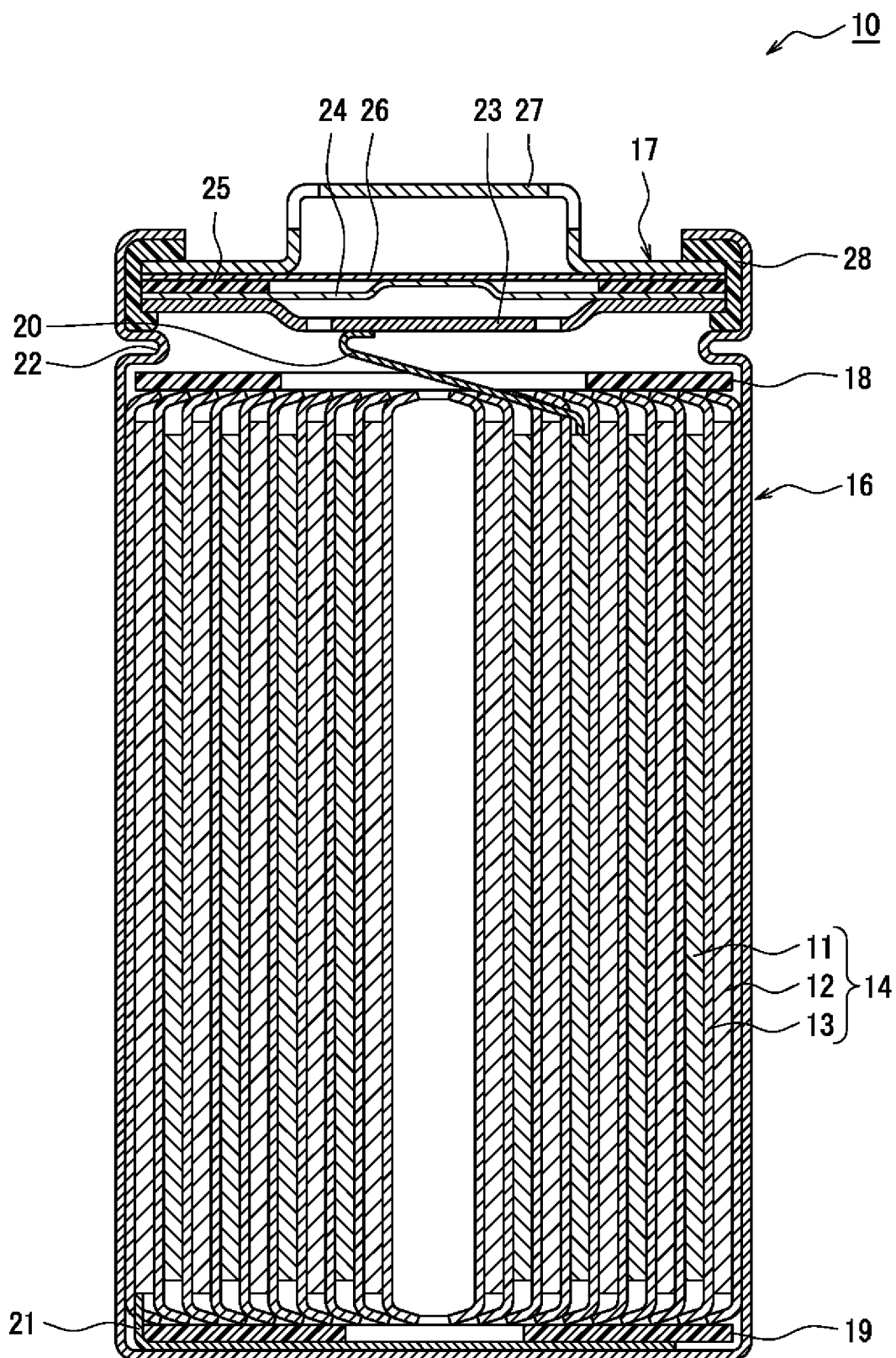
化物の結晶子サイズ s は、 $300 \text{ \AA} \leq s \leq 700 \text{ \AA}$ である、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項4] X線回折によるX線回折パターンの(110)面の回折ピークの半値幅 n に対する(003)面の回折ピークの半値幅 m の比 m/n は、 $0.75 \leq m/n \leq 0.85$ 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5] 少なくとも Ni を含有する金属酸化物と、 Li 原料と、 Ca 原料と、 P 原料とを混合して混合物を得るステップと、
前記混合物を焼成するステップとを含む、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項6] 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]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/021859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>C01G 53/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 C; C01G53/00 A		
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; H01M4/505		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Scopus		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SATTAR, Tahir. Understanding the combined effect of Ca doping and phosphate coating on Ni-rich LiNi _{0.91} Co _{0.06} Mn _{0.03} O ₂ cathode material for Li-ion batteries. <i>Electrochimica Acta</i> . 14 October 2021, 399, 139417 pp. 1-4	1, 5-6
Y		2-4
Y	WO 2022/130982 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 23 June 2022 (2022-06-23) paragraphs [0037], [0039], examples, claims	2, 4
Y	WO 2021/106324 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) paragraph [0036], examples, claims	3
A	CN 114551835 A (HONEYCOMB ENERGY SCIENCE AND TECHNOLOGY SHARE LIMITED COMPANY) 27 May 2022 (2022-05-27) entire text	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 September 2023		Date of mailing of the international search report 12 September 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/021859

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/130982 A1	23 June 2022	(Family: none)	
WO 2021/106324 A1	03 June 2021	US 2023/0032577 A1 paragraph [0047], examples, claims EP 4067310 A1 CN 114762150 A	
CN 114551835 A	27 May 2022	(Family: none)	
JP 2012-253009 A	20 December 2012	CN 102779991 A entire text TW 201248978 A	

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; H01M 4/505(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 C; C01G53/00 A		
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; 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 1971-2023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） Scopus		
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	Tahir Sattar, Understanding the combined effect of Ca doping and phosphate coating on Ni-rich LiNi _{0.91} Co _{0.06} Mn _{0.0302} cathode material for Li-ion batteries, <i>Electrochimica Acta</i> , 2021.10.14, 399, 139417 p.1-4	1, 5-6
Y		2-4
Y	WO 2022/130982 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 23.06.2022 (2022-06-23) 段落0037、0039、実施例、請求の範囲	2, 4
Y	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) 段落0036、実施例、請求の範囲	3
A	CN 114551835 A (HONEYCOMB ENERGY SCIENCE AND TECHNOLOGY SHARE LIMITED COMPANY) 27.05.2022 (2022-05-27) 全文	1-6
A	JP 2012-253009 A (日本化学工業株式会社) 20.12.2012 (2012-12-20) 全文	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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 04.09.2023	国際調査報告の発送日 12.09.2023	
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） 佐宗 千春 4X 5578 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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/JP2023/021859

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/130982 A1	23.06.2022	(ファミリーなし)	
WO 2021/106324 A1	03.06.2021	US 2023/0032577 A1 [0047], Examples, Claims EP 4067310 A1 CN 114762150 A	
CN 114551835 A	27.05.2022	(ファミリーなし)	
JP 2012-253009 A	20.12.2012	CN 102779991 A 全文 TW 201248978 A	