(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 4 月 2 日(02.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/045340 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/004812

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 18 日(18.09.2014)

(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 2013-203347 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP

(71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 滝尻 学(TAKIJIRI, Manabu). 柳田 勝功(YANAGIDA, Katsunori). 小笠原 毅(OGASAWARA, Takeshi). 長田 かおる(NAGATA, Kaoru).

(74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

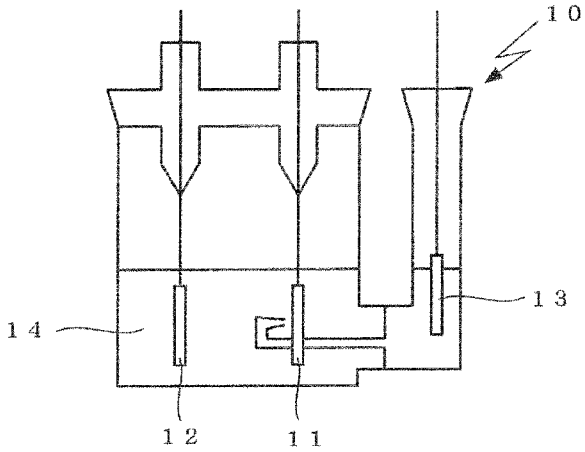
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

[続葉有]

(54) **Title**: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAME

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



(57) **Abstract**: Provided are: a positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which has a good balance between high capacity and increase of output power; and a nonaqueous electrolyte secondary battery which uses this positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries. A positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to the present invention is a lithium-containing transition metal oxide having a layered structure and containing at least Ni as a transition metal. The ratio of elemental Ni relative to the total number of moles of metal elements other than lithium in the lithium-containing transition metal oxide is 89% by mole or more, and the lithium-containing transition metal oxide is configured so that a zirconium compound is present on the surface thereof.

(57) 要約: 高容量と高出力化を両立した非水電解質二次電池用正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池を提供する。本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有し、遷移金属として少なくともＮｉを含有するリチウム含有遷移金属酸化物において、該リチウム含有遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するＮｉ元素の割合が８９モル%以上であり、かつ前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面にジルコニウム化合物を存在させる。

WO 2015/045340 A1

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)）

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それを用いた非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明の一形態は、非水電解質二次電池用正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

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

[0003] 更に最近では、非水電解質二次電池は電動工具や電気自動車等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。こうした動力用電源では、長時間使用可能な高容量化と高い出力特性の両立が求められる。

[0004] ここで、電池の高出力化を達成する手法として、例えば特許文献1には、結晶中Ｌｉサ
イトのＬｉ席占有率とメタルサイトのメタル席占有率を規定したニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムが提案されている。しかし、特許文献１の正極活物質では、高出力化が不十分であり、更なる改善が必要である。

[0005] 一方、特許文献２には、一般式：$LiNi_{1-x-y}Co_xE_yO_2$（ただし、ＥはＭｎ、Ａｌ、Ｔｉの群から選ばれる１種以上の元素、０．１０≦ｘ≦０．２０、０．０２≦ｙ≦０．１０）で示される組成の１次粒子をＺｒとＬｉの酸化物で接合し、不活性ガス雰囲気下で７５０℃に昇温したときの示唆熱減量を規定することにより、高容量と熱安定性を両立することが提案されてい

る。しかし、特許文献２には高出力化に関する記載がされていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００８－２１８１２２号公報

特許文献2：特開平１１－２１９７０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、高容量と高出力化を両立した非水電解質二次電池用正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一形態は、非水電解質二次電池用正極活物質において、層状構造を有し、遷移金属として少なくともＮｉを含有するリチウム含有遷移金属酸化物において、該リチウム含有遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するＮｉ元素の割合が８９モル％以上であり、かつ前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面にジルコニウム化合物を存在させる。

発明の効果

[0009] 本発明の一形態に係る非水電解質二次電池用正極活物質によれば、高容量を維持したまま、出力特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係る三電極式試験セルの概略構造を示す模式図。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の一形態に係る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を、各種実験例を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す実験例は、本発明の技術思想を具体化するための非水電解質二次電池用正極活物質及び非水電解質二次電池の一例を示すために例示したものであり、本発明をこれらの実験例のいずれかに限定することを意図するものではない。本発明は、これらの実験例に示したものに対して、特許請求の範囲に示した

技術思想を逸脱することなく、種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

[0012] 〔第１実験例〕

（実験例１）

〔正極の作製〕

$LiNi_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}O_2$で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム１００ｇに酸化ジルコニウムZrO_2（平均粒子径：１μｍ）を０．６４ｇ投入し混合することにより、表面にジルコニウム化合物が均一に存在するニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムを得た。尚、上記ジルコニウム化合物の量は、上記ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムのリチウム以外の金属元素の総モル量に対して、ジルコニウム元素換算で、０．５モル％であった。

[0013] 次に、上記正極活物質１００質量部に、炭素導電剤としてのアセチレンブラック１質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン０．９質量部とを混合し、更に、ＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）を適量加えることにより正極スラリーを調製した。次に、該正極スラリーを、アルミニウムからなる正極集電体の両面に塗布、乾燥した。最後に、所定の電極サイズに切り取り、ローラーを用いて圧延し、更に、正極集電体に正極リードを取り付けることにより、正極を作製した。

[0014] ［三電極式試験セルの作製］

図１に示すような三電極式試験セル１０を作製した。この際、上記正極を作用極１１として用いる一方、負極となる対極１２及び参照極１３にそれぞれ金属リチウムを用いた。また、非水電解液１４として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとを３０：３０：４０の体積比で混合させた混合溶媒に、$LiPF_6$を１．０モル／リットルの濃度になるように溶解させ、さらにビニレンカーボネートを１質量％溶解させたものを用いた。このようにして作製したセルを実験例１の電池と称する。

[0015] （実験例２）

$LiNi_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}O_2$で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物を存在させなかったこと以外は、上記実験例１と同様にしてセルを作製した。作製したセルを実験例２の電池と称する。

[0016] （実験例３）

$LiNi_{0.89}Co_{0.08}Al_{0.03}O_2$で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムを用いたこと以外は、上記実験例１と同様にしてセルを作製した。作製したセルを実験例３の電池と称する。

[0017] （実験例４）

$LiNi_{0.89}Co_{0.08}Al_{0.03}O_2$で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムを用いたことと、該ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物を存在させなかったこと以外は、上記実験例１と同様にしてセルを作製した。作製したセルを実験例４の電池とする。

[0018] （実験例５）

$LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムを用いたこと以外は、上記実験例１と同様にしてセルを作製した。作製したセルを実験例５の電池と称する。

[0019] （実験例６）

$LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムを用いたことと、該ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物を存在させなかったこと以外は、上記実験例１と同様にしてセルを作製した。作製したセルを実験例６の電池と称する。

[0020] （実験）

〔定格容量の測定〕

上述のようにして作製された実験例１～６の電池を、それぞれ２５℃の温度条件下において、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）まで定電流充電を行い、４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）の定電圧で

電流密度が０．０４ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った後、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で２．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）まで定電流放電を行った。このときの放電容量を測定し、上記実験例１～６の各電池の定格容量とした。そして、実験例６の電池の定格容量を１００％とした場合に対する、実験例１～５の電池の定格容量の相対値を求めた。その結果を表１に示した。

[0021] 〔出力値の測定〕

次に、上記実験例１～６の電池を、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で上記定格容量の５０％まで（即ち、充電深度ＳＯＣが５０％となるまで）充電させた後、それぞれ２５℃との条件の下で、開回路電圧から０．０８ｍＡ／ｃｍ^2、０．４ｍＡ／ｃｍ^2、０．８ｍＡ／ｃｍ^2、１．６ｍＡ／ｃｍ^{2}の各電流値でそれぞれ１０秒間放電を行い、１０秒後の電圧を各電流値に対してプロットして、上記実験例１～６の各電池における電流－電圧直線を求めた。そして、求めた各電流－電圧直線より、放電終止電圧が２．５Ｖでの電流値Ｉｐを求め、下記の式（１）により２５℃での出力値を算出した。

出力値＝Ｉｐ×２．５・・・式（１）

[0022] そして、実験例１、３、５の電池の出力値は、実験例１、３、５とニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの組成がそれぞれ同じで、該ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物が存在していない実験例２、４、６の電池における出力値をそれぞれ１００％とした場合に対する相対値を求めた。その結果を表２に示した。

[0023] [表1]

	リチウム含有遷移金属酸化物の組成			Zr化合物（モル%）	定格容量の相対値（%）
	Ni	Co	Al		
実験例1	91	6	3	0.5	103.0
実験例2	91	6	3	0	103.9
実験例3	89	8	3	0.5	102.6
実験例4	89	8	3	0	101.9
実験例5	82	15	3	0.5	97.0
実験例6	82	15	3	0	100.0

[0024] [表2]

	リチウム含有遷移金属酸化物の組成			Zr化合物（モル%）	出力値（S.O.C50%）の相対値（%）
	Ni	Co	Al		
実験例1	91	6	3	0.5	104
実験例2	91	6	3	0	100
実験例3	89	8	3	0.5	119
実験例4	89	8	3	0	100
実験例5	82	15	3	0.5	97
実験例6	82	15	3	0	100

[0025] 上記表１から明らかなように、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物が存在する場合、Ｎｉ元素の割合が８９％以上の実験例１、３の電池は、Ｎｉ元素の割合が８２％の実験例５の電池に比べて、定格容量が向上している。また、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物が存在していない場合も、Ｎｉ元素の割合が８９％以上の実験例２、４の電池は、Ｎｉ元素の割合が８２％の実験例６の電池に比べて、定格容量が向上している。このことから、Ｎｉ元素の割合を上げていくと定格容量が向上することがわかる。

[0026] 一方で、上記表２から明らかなように、Ｎｉ元素の割合が８９％以上の場合、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物が存在している実験例１、３の電池の出力値は、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物が存在していない実験例２、４の電池の出力値に比べて大きくなっている。しかしながら、上記実験例１、３と同じようにニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物が存在していても、Ｎｉ元素の割合が８２％の場合には、実験例５の電池の出力値は、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物が存在していない実験例６の電池の出力値に比べて小さくなっている。このことから、上記した出力値の向上の効果は、Ｎｉ元素の割合が８９％以上のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、かつリチウム含有遷移金属酸化物の表面にＺｒ化合物を存在させた構成により得られる効果であることがわかる。

[0027] このような結果が得られた理由は定かではないが、以下に述べるとおりの

ものと考えられる。Ｎｉ元素の割合が８９％以上のリチウム含有遷移金属酸化物は、ＬｉサイトのＬｉ量が０．２５～０．４の範囲で結晶構造が変化（相転移）して単斜晶と六方晶が共存する状態となる。そして、Ｎｉ元素の割合が８９％以上のリチウム含有遷移金属酸化物では、この相転移がＬｉ基準で４．１５Ｖ～４．２Ｖと高い電位で生じるため、リチウム遷移金属酸化物表面にＺｒ化合物が存在すると、非水電解液と相互作用して、リチウム含有遷移金属酸化物の表面において高いイオン透過性を兼ね備えた良質な被膜を形成する。その結果、出力が高くなる。一方、Ｚｒが存在しない場合は、生じる被膜がイオン透過性の低いものとなり、この被膜が抵抗となるため、出力が低下する。Ｎｉ元素の割合が８９％未満の場合は、相転移しないか、相転移領域の電位が低く、４．１５Ｖ未満であるため、高いイオン透過性を兼ね備えた良質な被膜を形成できない。従って、Ｎｉ元素の割合が８９％以上のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、かつリチウム含有遷移金属酸化物の表面にＺｒ化合物を存在させることで、高容量と高出力化の両立が可能となる。

[0028] 実験例１、３、５では、リチウム含有遷移金属酸化物がニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの場合について述べたが、リチウム含有遷移金属酸化物としては、Ｎｉ元素の割合が８９％以上であればよく、同様の効果を奏する。なお、本発明においてＮｉ元素の割合が８９％以上とは、リチウム含有遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するＮｉ元素の割合が８９モル％以上のことである。

[0029] なお、Ｎｉ比率を高めていくと充放電に伴う活物質の構造劣化に伴う出力低下が大きくなり、上記の良質な被膜の効果が十分に得られなくなる。このため、Ｎｉ元素の割合は、８９％～９８％ 、好ましくは８９～９５％、さらに好ましくは８９～９１％である。

[0030] 〔第２実験例〕

（実験例７）

〔正極活物質の合成〕

$Ni_{0.89}Co_{0.08}Al_{0.03}O_2$で表されるニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物１００ｇに対してニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物のリチウム以外の金属元素の総モル量に対してリチウム元素が１．０２５の割合になるように水酸化リチウムリチウムを混合し、さらにニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物のリチウム以外の金属元素の総モル量に対してジルコニウム元素換算で０．５モル％となるように酸化ジルコニウムを混合した。混合後、酸素雰囲気下で１８時間焼成することで、表面にジルコニウム化合物が存在する$LiNi_{0.89}Co_{0.08}Al_{0.03}O_2$で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムを得た。

[0031] ［三電極式試験セルの作製］

上記で得られた正極活物質を用いたことと、非水電解液として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとを３０：３０：４０の体積比で混合させた混合溶媒に、$LiPF_6$を１．０モル／リットルの濃度になるように溶解させ、さらにビニレンカーボネートを１質量％、アジポニトリルを０．５質量％溶解させたものを用いたこと以外は、上記実験例１と同様にして三電極式試験セルを作製した。このようにして作製したセルを実験例７の電池と称する。

[0032] （実験例８）

非水電解液にアジポニトリルを溶解しなかったこと以外は、上記実験例７と同様にしてセルを作製した。作製したセルを実験例８の電池と称する。

[0033] （実験例９）

$LiNi_{0.89}Co_{0.08}Al_{0.03}O_2$で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物を存在させなかったこと以外は、上記実験例７と同様にしてセルを作製した。作製したセルを実験例９の電池と称する。

[0034] （実験例１０）

$LiNi_{0.89}Co_{0.08}Al_{0.03}O_2$で表されるニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムの表面にＺｒ化合物を存在させなかったことと、非水電解液

にアジポニトリルを溶解しなかったこと以外は、上記実験例７と同様にしてセルを作製した。作製したセルを実験例１０の電池と称する。

[0035] （実験）

上述のようにして作製された実験例７～１０の電池を、それぞれ２５℃の温度条件下において、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）まで定電流充電を行い、４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）の定電圧で電流密度が０．０４ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った後、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で２．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）まで定電流放電を行った。

[0036] 〔抵抗値の測定〕

次に、上記実験例７～１０の電池について、２５℃の温度条件下において、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）まで定電流充電を行い、４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）の定電圧で電流密度が０．０４ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った後、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で放電し、放電開始０．１秒後の電位と放電開始直前の電位より、下記の式（２）を用いて、抵抗値を算出した。

抵抗値＝（放電開始直前の電位－放電開始０．１秒後の電位）／（放電電流密度×電極面積）・・・式（２）

[0037] なお、実験例７～１０の各電池の抵抗値は、実験例１０の電池の抵抗値を１００％とした場合に対する相対値で示した。その結果を表３に示す。

[0038] [表3]

	リチウム含有遷移金属酸化物の組成			Zr化合物（モル%）	ニトリル化合物添加有無	抵抗値の相対値（%）
	Ni	Co	Al			
実験例7	89	8	3	0.5	アジポニトリル	97
実験例8	89	8	3	0.5	無し	98
実験例9	89	8	3	0	アジポニトリル	121
実験例10	89	8	3	0	無し	100

[0039] 上記表３から明らかなように、Ｎｉ元素の割合が８９％以上のリチウム含有遷移金属酸化物の表面にＺｒ化合物が存在している実験例７、８は、実験

例９、１０に比べて抵抗値が低く、出力特性に優れていることがわかる。また、リチウム含有遷移金属酸化物の表面にＺｒ化合物が存在しているがアジポニトリルが添加されていない実験例８は、それらのどちらも備えていない実験例１０に比べて抵抗値が低減しているが、リチウム含有遷移金属酸化物の表面にＺｒ化合物が存在していないがアジポニトリルが添加されている実験例９は、それらのどちらも備えていない実験例１０に比べて抵抗値が大きく増加している。しかしながら、両者が兼ね備わった実験例７の電池では、Ｚｒ化合物のみの実験例８よりも抵抗値が低くなっている。このことから、Ｎｉ元素の割合が８９％以上のリチウム含有遷移金属酸化物の表面にＺｒ化合物を存在させた正極活物質を用い、さらに非水電解液中にアジポニトリル化合物を含有することで、より高出力化が可能となることがわかる。

[0040] また、リチウム含有遷移金属酸化物の表面にＺｒ化合物が存在していない場合には、非水電解液にアジポニトリルを含む実験例９の電池は、アジポニトリルを含まない実験例１０の電池に比べて大きく抵抗が増加している。しかしながら、リチウム含有遷移金属酸化物の表面にＺｒ化合物が存在している場合には、非水電解液にアジポニトリルを含む実験例７の電池は、アジポニトリルを含まない実験例８の電池に比べて抵抗は増加せずに減少している。このことから、アジポニトリルの添加による抵抗値の低減効果は、Ｎｉ元素の割合が８９％以上のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、かつリチウム含有遷移金属酸化物の表面にＺｒ化合物が存在する場合の特有の効果であることがわかる。

[0041] このような結果が得られた理由は定かではないが、以下に述べるとおりのものと考えられる。Ｎｉ元素の割合が８９％以上のリチウム含有遷移金属酸化物で生じる４．１５Ｖ～４．２Ｖの相転移領域で、非水電解質中に存在するニトリル化合物のＣＮ結合が、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に存在するジルコニウムと反応することで、より電子伝導性とイオン透過性を兼ね備えた良質な被膜が形成されたと考えられる。よって、本発明の構成のリチウム含有遷移金属酸化物を用いた非水電解質二次電池においては、非水電解

液中にニトリル化合物を含有することがより好ましい。

[0042] なお、実験例７では、ニトリル化合物がアジポニトリルの場合について述べたが、ニトリル化合物としては、ＣＮ結合を含んでいればよく、炭素数に制限はない。このようなニトリル化合物であれば、同様の効果を奏する。より好ましくは、ジニトリル化合物であり、さらに好ましくは、アジポニトリル、スクシノニトリル、ピメロニトリルなどが挙げられる。

[0043] 本発明の一形態は、一般式：$Li_aNi_xM_{1-x}O_2$（ただし、０．９≦ａ≦１．２、０．８９≦ｘ、ＭはＣｏ、Ｍｎ、ＡＩから選択される少なくとも1種の元素）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化の表面にジルコニウム化合物を存在させることが好ましい。好ましくは、０．８９≦ｘ≦１、より好ましくは０．８９≦ｘ≦０．９８ 、さらに好ましくは０．８９≦ｘ≦０．９５、さらに好ましくは０．８９≦ｘ≦０．９１である。

[0044] 上記のジルコニウム化合物は、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に存在すればよく、化合物の状態は特に規定されない。このため、酸化物、水酸化物、硫化物、硫酸塩、窒化物、硝酸塩、塩化物、ケイ化物、ケイ酸塩、タングステン酸塩、リン酸塩、炭酸塩でもよい。具体的には、ZrO_2、$Zr(OH)_2$、ZrS_2、$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$、ＺｒＮ、$Zr(NO_3)_2O \cdot 2H_2O$、$ZrCl_3$、$ZrCl_4$、$ZrSi_2$、$ZrSiO_4$、$Zr(WO_4)_2$、$ZrO(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$、$ZrOCO_3 \cdot ZrO_2 \cdot nH_2O$などが挙げられる。また、Ｚｒの状態は、有機塩でもよく、具体的には、$Zr(C_{11}H_{23}COO)_2O$、$Zr(OC_3H_7)_4$、$Zr(OC_4H_9)_4$などが挙げられる。

[0045] 上記ジルコニウム化合物の平均粒子径は１ｎｍ以上５０００ｎｍ以下であることが好ましい。ジルコニウム化合物の平均粒子径が５０００ｎｍを超えると、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の粒径に対するジルコニウムの化合物の粒径が大きくなり過ぎるために、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面がジルコニウムの化合物によって緻密に覆われなくなる。したがって、リチウム含有遷移金属酸化物粒子と非水電解質が直に触れる面積が大きくなる

ため、イオン透過性の高い被膜の形成が出来ず、出力特性が低下する。

[0046] 一方、ジルコニウムの化合物の平均粒子径が１ｎｍ未満になると、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面をジルコニウムの化合物によって緻密に覆われ過ぎるため、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面におけるリチウムイオンの吸蔵，放出性能が低下して、出力特性が低下する。このようなことを考慮すれば、ジルコニウムの化合物の平均粒径は、１０ｎｍ以上３０００ｎｍ以下であることが、より好ましい。

[0047] 上記ジルコニウムをリチウム含有遷移金属酸化物の表面に存在させる方法に特に制限はなく、具体的には、リチウム化合物、遷移金属酸化物と一緒にジルコウム化合物を混合して焼成する方法、リチウム含有遷移金属酸化物を分散した溶液に、ジルコニウム塩を溶解した水溶液を混合する方法、正極スラリー作製時にジルコニウム化合物を投入する方法などが挙げられる。プロセス面を考慮した場合、リチウム化合物、遷移金属酸化物と一緒にジルコニウム化合物を混合して焼成する方法や正極スラリー作製時にジルコニウム化合物を投入する方法がより好ましい。

[0048] リチウム含有遷移金属酸化物におけるリチウムを除く金属の総モル量に対するジルコニウム元素の割合は、０．００１モル％以上２．０モル％以下であることが好ましい。該割合が０．００１モル％未満になると、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に存在するジルコニウムの効果が十分に発揮されないことがある一方、該割合が２．０モル％を超えると、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面におけるリチウムイオン透過性が低くなって、出力特性が低下することがある。

[0049] なお、上述のリチウム含有遷移金属酸化物は、マグネシウム、アルミニウム、チタン、クロム、バナジウム、鉄、銅、亜鉛、ニオブ、モリブデン、ジルコニウム、錫、タングステン、ナトリウム及びカリウムからなる群から選ばれた少なくとも一種をさらに含んでいても良く、その中でもアルミニウムを含んでいることが好ましい。好ましく用いられるリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、$LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$、$LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O_2$

、$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$、$LiNi_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$等が挙げられる。より好ましくは、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムやニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムが挙げられる。また、リチウム含有遷移金属酸化物は、酸素の一部がフッ素などにより置換されたものでもよい。

[0050] 上記のリチウム酸化物のうち、特に、一般式：$Li_aNi_xCo_yAl_zO_2$（ただし、０．９≦ａ≦１．２、０．８９≦ｘ≦１、０＜ｙ＋ｚ≦０．１１、０＜ｙ、０＜ｚ） が好ましい。さらに好ましくは０．８９≦ｘ≦０．９８、さらに好ましくは、０．８９≦ｘ≦０．９５、より好ましくは、０．８９≦ｘ≦０．９１である。

[0051] （その他の事項）

（１）非水電解質の溶媒は特に限定するものではなく、非水電解質二次電池に従来から用いられてきた溶媒を使用することができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートや、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ－ブチロラクトン等のエステルを含む化合物や、プロパンスルトン等のスルホン基を含む化合物や、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、１，２－ジオキサン、１，４－ジオキサン、２－メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物や、ブチロニトリル、バレロニトリル、ｎ－ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタルニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、１，２，３－プロパントリカルボニトリル、１，３，５－ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物や、ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を用いることができる。特に、これらのＨの一部がＦにより置換されている溶媒が好ましく用いられる。また、これらを単独又は複数組み合わせて使用することができ、特に環状カーボネートと鎖状カーボネートとを組み合わせた溶媒や、

さらにこれらに少量のニトリルを含む化合物やエーテルを含む化合物が組み合わされた溶媒が好ましい。

[0052] また、非水電解質の非水系溶媒としてイオン性液体を用いることもでき、この場合、カチオン種、アニオン種については特に限定されるものではないが、低粘度、電気化学的安定性、疎水性の観点から、カチオンとしては、ピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、４級アンモニウムカチオンを、アニオンとしては、フッ素含有イミド系アニオンを用いた組合せが特に好ましい。

[0053] 更に、上記の非水電解質に用いる溶質としても、従来から非水電解質二次電池において一般に使用されている公知のリチウム塩を用いることができる。そして、このようなリチウム塩としては、Ｐ、Ｂ、Ｆ、Ｏ、Ｓ、Ｎ、Ｃｌの中の一種類以上の元素を含むリチウム塩を用いることができ、具体的には、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$等のリチウム塩及びこれらの混合物を用いることができる。特に、非水電解質二次電池における高率充放電特性を高めるためには、$LiPF_6$を用いることが好ましい。

[0054] また、溶質としては、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩を用いることもできる。このオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩としては、ＬｉＢＯＢ〔リチウムビスオキサラトボレート〕の他、中心原子に$C_2O_4^{2-}$が配位したアニオンを有するリチウム塩、例えば、$Li[M(C_2O_4)_xR_y]$（式中、Mは遷移金属，周期律表のIIIb族，IVb族，Ｖｂ族から選択される元素、Ｒはハロゲン、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基から選択される基、ｘは正の整数、ｙは０又は正の整数である。）で表わされるものを用いることができる。具体的には、$Li[P(C_2O_4)_3]$等がある。但し、高温環境下においても負極の表面に安定な被膜を形成するためには、ＬｉＢＯＢを用いることが最も好ましい。尚、上

記溶質は、単独で用いるのみならず、２種以上を混合して用いても良い。また、溶質の濃度は特に限定されないが、非水電解液１リットル当り０．８～１．７モルであることが望ましい。更に、大電電流での放電を必要とする用途では、上記溶質の濃度が非水電解液１リットル当たり１．０～１．６モルであることが望ましい。

[0055] （２）負極活物質としては、リチウムを可逆的に吸蔵，放出できるものであれば特に限定されず、例えば、炭素材料や、リチウムと合金化する金属或いは合金材料や、金属酸化物等を用いることができる。なお、材料コストの観点からは、負極活物質に炭素材料を用いることが好ましく、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維（ＭＣＦ）、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、コークス、ハードカーボン等を用いることがきる。特に、高率充放電特性を向上させる観点からは、負極活物質として、黒鉛材料を低結晶性炭素で被覆した炭素材料を用いることが好ましい。

[0056] （３）セパレータとしては、従来から用いられてきたセパレータを用いることができる。具体的には、ポリエチレンからなるセパレータのみならず、ポリエチレンの表面にポリプロピレンからなる層が形成されたものや、ポリエチレンのセパレータの表面にアラミド系の樹脂等が塗布されたものを用いても良い。

[0057] （４）正極とセパレータとの界面、又は、負極とセパレータとの界面には、従来から用いられてきた無機物のフィラーを含む層を形成することができる。該フィラーとしても、従来から用いられてきたチタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独もしくは複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているものを用いることができる。また、上記フィラー層の形成は、正極、負極、或いはセパレータに、フィラー含有スラリーを直接塗布して形成する方法や、フィラーで形成したシートを、正極、負極、或いはセパレータに貼り付ける方法等を用いることができる。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明の一形態は、例えば携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン等

の移動情報端末の駆動電源や、電気自動車、ＨＥＶや電動工具といった高出力向けの駆動電源や、蓄電関連の電源に展開が期待できる。

符号の説明

[0059] １０　三電極式試験セル

１１　作用極

１２　対極

１３　参照極

１４　非水電解液

請求の範囲

[請求項1] 層状構造を有し、遷移金属として少なくともＮｉを含有するリチウム含有遷移金属酸化物において、該リチウム含有遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するＮｉ元素の割合が８９モル％以上であり、かつ前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面にジルコニウム化合物が存在する非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項2] 前記リチウム含有遷移金属酸化物が、一般式：$Li_aNi_xM_{1-x}O_2$（ただし、０．９≦ａ≦１．２、０．８９≦ｘ、ＭはＣｏ、Ｍｎ、ＡＩから選択される少なくとも1種の元素）で表わされる、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] 前記ジルコニウム化合物が、酸化ジルコニウムである、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。

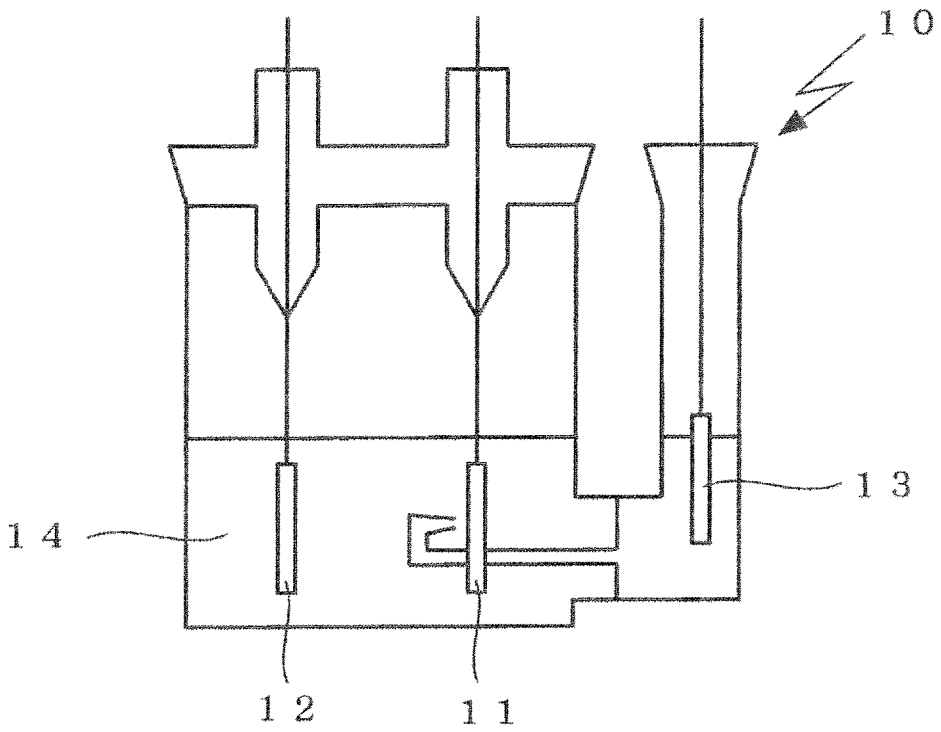
[請求項4] 前記リチウム含有遷移金属酸化物が、４．１５Ｖ（ｖｓＬｉ／Ｌｉ＋）以上の電位で相転移が生じる、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項5] 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用いた正極と、負極と、ニトリル化合物が含有された非水電解液と、を備えた非水電解質二次電池。

[請求項6] 前記ニトリル化合物が、アジポニトリルである、請求項５に記載の非水電解質二次電池。

WO 2015/045340 PCT/JP2014/004812

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/004812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/525(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0567*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0567

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2006/101138 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claim 1; paragraphs [0033], [0064], [0077] to [0082]; examples 2, 5, 12, 15; comparative examples 2, 4; fig. 1 & JP 2006-302880 A & KR 10-2007-0102618 A & CN 101147282 A & US 2008/0090150 A1	1-5 6
X A	Jaephil Cho et al., High-Performance ZrO_2-Coated $LiNiO_2$ Cathode Material, Electrochemical and Solid-State Letters, 2001.08.14, Volume 4, Issue 10, pp. A159-A161, [online]	1-4 5-6

☒ 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
16 October, 2014 (16.10.14)	04 November, 2014 (04.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/004812

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2010/147179 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 23 December 2010 (23.12.2010), claim 8; paragraphs [0103], [0118] to [0128]; example 12 & JP 2011-82150 A & US 2011/0269018 A1 & KR 10-2011-0126683 A & CN 102356487 A	1,3-5 2,6
A	JP 2011-192395 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), entire text; all drawings; particularly, paragraph [0015]; examples; comparative examples & EP 2365571 A2 & US 2011/0223492 A1 & KR 10-2011-0102832 A & CN 102195094 A	1-6
A	JP 2011-054560 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), entire text; all drawings; particularly, paragraphs [0035] to [0037], [0086] to [0087]; examples; comparative examples & US 2011/0050178 A1 & KR 10-2011-0025018 A & EP 2302725 A1 & CN 102013515 A & KR 10-2012-0100868 A	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／００４８１２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0567

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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）

The ECS Digital Library

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 A	WO 2006/101138 A1 (松下電器産業株式会社) 2006.09.28, 請求項 1,段落[0033],[0064],[0077]-[0082],実施例 2,5,12,15, 比較例 2,4,図 1 & JP 2006-302880 A & KR 10-2007-0102618 A & CN 101147282 A & US 2008/0090150 A1	1-5 6
X A	Jaephil Cho et al., High-Performance ZrO_2-Coated $LiNiO_2$ Cathode Material, Electrochemical and Solid-State Letters, 2001.08.14, Volume 4, Issue 10, pp. A159-A161, [online]	1-4 5-6

☑　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 １６．１０．２０１４	国際調査報告の発送日 ０４．１１．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　４８６３ 宮田　透 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
X A	WO 2010/147179 A1（日立マクセル株式会社）2010.12.23, 請求項8,段落[0103],[0118]-[0128],実施例12 & JP 2011-82150 A & US 2011/0269018 A1 & KR 10-2011-0126683 A & CN 102356487 A	1,3-5 2,6
A	JP 2011-192395 A（三洋電機株式会社）2011.09.29, 全文,全図、特に段落【0015】,実施例,比較例 & EP 2365571 A2 & US 2011/0223492 A1 & KR 10-2011-0102832 A & CN 102195094 A	1-6
A	JP 2011-054560 A（三星エスディアイ株式会社）2011.03.17, 全文,全図、特に段落【0035】-【0037】,【0086】-【0087】, 実施例,比較例 & US 2011/0050178 A1 & KR 10-2011-0025018 A & EP 2302725 A1 & CN 102013515 A & KR 10-2012-0100868 A	1-6