

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)

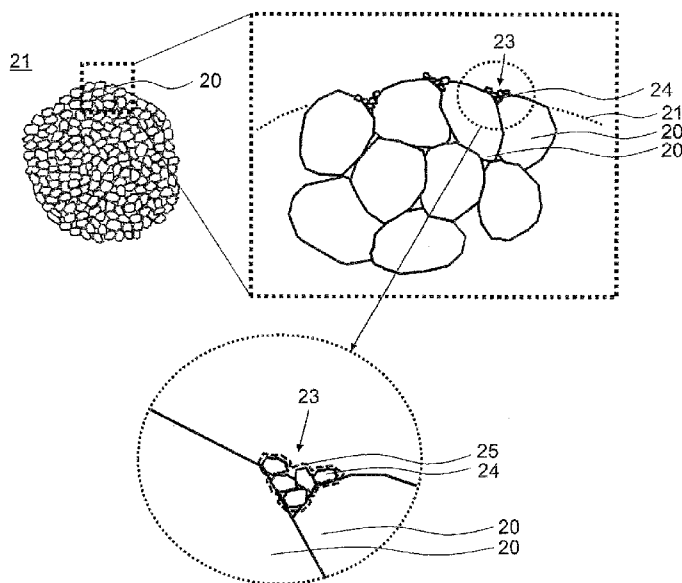


(10) 国際公開番号
WO 2016/136179 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000757
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 15 日(15.02.2016)
- (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 2015-036836 2015 年 2 月 26 日(26.02.2015) 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: 地藤 大造 (JITO, Daizo). 河北 晃宏 (KAWAKITA, Akihiro). 小笠原 毅 (OGASAWARA, Takeshi).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外 (TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: Provided is a nonaqueous electrolyte secondary battery capable of inhibiting an increase in DCR after charge/discharge cycles. In a nonaqueous electrolyte secondary battery according to one embodiment of the present invention, a positive electrode active material for a positive electrode contains secondary particles formed by aggregation of primary particles of a lithium-containing transition metal oxide, and secondary particles formed by aggregation of primary particles of a rare earth compound. The secondary particles of the rare earth compound adhere to the surfaces of the secondary particles of the lithium-containing transition metal oxide at recessed portions formed between adjacent primary particles of the lithium-containing transition metal oxide, and to both of the adjacent primary particles at the recessed portion. The nonaqueous electrolyte includes lithium difluorophosphate.

(57) 要約: 充放電サイクル後の DCR の上昇を抑制することができる非水電解質二次電池を提供する。実施形態の一例である非水電解質二次電池において、正極の正極活物質は、リチウム含

有遷移金属酸化物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子と、希土類化合物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子とを含む。希土類化合物の二次粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の表面において、隣接する一次粒子間に形成された凹部に付着し、且つ当該凹部において隣接し合う一次粒子の両方に付着している。非水電解質は、ジフルオロリン酸リチウムを含む。

WO 2016/136179 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池には、長時間の使用が可能となるような高容量化や、比較的短時間に大電流充放電を繰り返すことが可能となるような出力特性の向上が求められている。

[0003] 例えば、特許文献1には、正極活物質としての母材粒子の表面に周期律表の第3族の元素を存在させることにより、充電電圧を高くした場合においても正極活物質と電解液の反応を抑制することができ、充電保存特性の劣化を抑制できることが示唆されている。

[0004] 特許文献2には、電解質にジフルオロリン酸リチウム(LiPF_6)を含有させることにより、充放電サイクル前のI-V抵抗や高温保存時のガス発生を低減できることが示唆されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2005/008812号

特許文献2：特開2014-7132号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記特許文献1及び2に開示されている技術を用いても、充放電サイクル後の電池の直流抵抗(DCR: Direct Current Resistance、以後、DCRと呼ぶ場合がある)が上昇する、即ち出力特性が低下することが分かった。

[0007] そこで、本発明の目的は、充放電サイクル後のDCRの上昇を抑制することができる非水電解質二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係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た非水電解質二次電池であって、正極の正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子と、希土類化合物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子とを含み、希土類化合物の二次粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の表面において、隣接する一次粒子間に形成された凹部に付着し、且つ当該凹部において隣接し合う一次粒子の両方に付着しており、非水電解質は、ジフルオロリン酸リチウムを含むことを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明に係る非水電解質二次電池によれば、充放電サイクル後のDCRの上昇を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の模式的正面図である。

[図2]図1のA-A線断面図である。

[図3]実施形態の一例である正極活物質粒子及び該正極活物質粒子の一部を拡大した模式的断面図である。

[図4]実験例3，4で作製した正極活物質粒子の一部を拡大した模式的断面図である。

[図5]実験例5，6で作製した正極活物質粒子の一部を拡大した模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の実施形態について以下に説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。実施形態や実験例の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法や量などは、現物と異なる場合がある。

[0012] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の模式的正面図である。図2は、図1のA-A線断面図である。図1及び図2に示すように、非水電解質二次電池11は、正極1と、負極2と、非水電解質（不図示）とを備える。正極1及び負極2は、セパレータ3を介して巻回され、セパレータ3と共に扁平型電極群を構成している。非水電解質二次電池11は、正極集電タブ4、負極集電タブ5と、周縁同士がヒートシールされた閉口部7を有するアルミラミネート外装体6とを備える。扁平型電極群及び非水電解質は、アルミラミネート外装体6内に收容されている。そして、正極1は正極集電タブ4に接続され、負極2は負極集電タブ5に接続され、二次電池として充放電可能な構造となっている。非水電解質二次電池11の非水電解質には、詳しくは後述するように、ジフルオロリン酸リチウムが含まれる。

[0013] 図1及び図2に示す例では、扁平型電極群を含むラミネートフィルムパック電池を示しているが、本開示の適用はこれに限定されない。電池の形状は、例えば、円筒形電池、角形電池、コイン電池等であってもよい。

[0014] 以下に、本実施形態の非水電解質二次電池11の各部材について説明する。

[0015] [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。正極合材層は、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。正極は、例えば正極集電体上に正極活物質、導電材、及び結着材等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合材層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0016] 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。

[0017] 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、且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）等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等が例示できる。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（CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0018] 以下、図3を参照しながら、実施形態の一例である正極活物質粒子について詳説する。図3は、実施形態の一例である正極活物質粒子及び該正極活物質粒子の一部を拡大した模式断面図である。

[0019] 図3に示すように、正極活物質粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20が凝集して形成されたりチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21と、希土類化合物の一次粒子24が凝集して形成された希土類化合物の二次粒子25とを含む。そして、希土類化合物の二次粒子25は、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21の表面において、隣接するリチウム含有遷移金属酸化物の各一次粒子20の間に形成された凹部23に付着し、且つ凹部23において隣接し合う各一次粒子20の両方に付着している。

[0020] ここで、希土類化合物の二次粒子25が、凹部23において隣接し合うリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20の両方に付着しているとは、「リチウム含有遷移金属酸化物粒子の断面を見たとき」、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21の表面において隣接するリチウム含有遷移金属の一次粒子20間に形成された凹部23において、隣接し合うリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20の両方の表面に、希土類化合物の二次粒子25が付着した状態のことである。希土類化合物の二次粒子25の一部が、凹部23以外の二次粒子21の表面に付着していてもよいが、二次粒子25の殆ど、例えば80%以上、又は90%以上、又は実質的に100%が凹部23に存

在する。

[0021] 本実施形態の正極活物質粒子によれば、凹部23において隣接し合うリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20の両方に付着している希土類化合物の二次粒子25により、充放電サイクルにおける、隣接し合うリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20の表面変質が抑制され、凹部23における一次粒子界面からの割れが抑制される。加えて、希土類化合物の二次粒子25は、隣接し合うリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20同士を固定（接着）する効果も有していると考えられるため、充放電サイクルにおいて正極活物質が膨張収縮を繰り返しても、凹部23における一次粒子界面からの割れが抑制される。

[0022] さらに、非水電解質に含まれるジフルオロリン酸リチウムが、希土類化合物が付着している凹部23に選択的に良質な被膜を形成する。この良質な被膜は、第一に、凹部23と電解質との接触を低減することができ、凹部23における一次粒子界面で生じる表面変質をより一層抑制する。第二に、凹部23に付着している希土類化合物の変質を防ぎ、希土類化合物の二次粒子25がリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20同士を固定（接着）する効果が低下することを抑制する。

[0023] このように、充放電サイクルにおける正極活物質の粒子表面の変質及び割れが抑制されることで、例えばリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20同士の接触抵抗の増加が抑制される。また、非水電解質の分解が抑制されることで、例えば正極活物質粒子と非水電解質との界面抵抗の増加が抑制される。その結果、充放電サイクル後のDCRの上昇が抑制される。

[0024] 本実施形態で用いられる希土類化合物としては、希土類の水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸化合物、リン酸化合物及びフッ素化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましい。これらの中でも、特に希土類の水酸化物及びオキシ水酸化物から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましく、これらの希土類化合物を用いると、例えば一次粒子界面で生じる表面変質の抑制効果がより発揮される。

- [0025] 希土類化合物を構成する希土類元素は、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムから選択される少なくとも1種である。これらの中でも、ネオジム、サマリウム、エルビウムが特に好ましい。ネオジム、サマリウム、エルビウムの化合物は、他の希土類化合物に比べて、例えば一次粒子界面で生じる表面変質の抑制効果がより発揮される。
- [0026] 希土類化合物の具体例としては、水酸化ネオジム、オキシ水酸化ネオジム、水酸化サマリウム、オキシ水酸化サマリウム、水酸化エルビウム、オキシ水酸化エルビウム等の水酸化物やオキシ水酸化物の他、リン酸ネオジム、リン酸サマリウム、リン酸エルビウム、炭酸ネオジム、炭酸サマリウム、炭酸エルビウム等のリン酸化合物や炭酸化合物、酸化ネオジム、酸化サマリウム、酸化エルビウム、フッ化ネオジム、フッ化サマリウム、フッ化エルビウム等の酸化物やフッ素化合物等が挙げられる。
- [0027] 希土類化合物の一次粒子の平均粒径としては、5 nm以上100 nm以下であることが好ましく、5 nm以上80 nm以下であることがより好ましい。希土類化合物の二次粒子の平均粒径としては、100 nm以上400 nm以下であることが好ましく、150 nm以上300 nm以下であることがより好ましい。平均粒径が400 nmを超えると、希土類化合物の二次粒子の粒径が大きくなりすぎるために、希土類化合物の二次粒子が付着するリチウム含有遷移金属酸化物の凹部の数が減少する場合がある。その結果、希土類化合物の二次粒子によって保護されないリチウム含有遷移金属酸化物の凹部が多く存在することになり、高温サイクル後の容量維持率の低下が抑制できない場合がある。一方、平均粒径が100 nm未満になると、希土類化合物の二次粒子がリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子間で接触する面積が小さくなるため、隣接し合うリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子同士を固定（接着）する効果が小さくなり、二次粒子表面の一次粒子界面からの割れを抑制する効果が小さくなる場合がある。

[0028] 希土類化合物の割合（付着量）は、リチウム含有遷移金属酸化物の総質量に対して希土類元素換算で、0.005質量%以上0.5質量%以下が好ましく、0.05質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましい。上記割合が0.005質量%未満であると、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子間に形成された凹部に付着する希土類化合物の量が少なくなるため、希土類化合物による上述の効果が十分に得られない場合がある。また、上記割合が0.5質量%を超えると、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子間のみならず、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面も過剰に覆ってしまうため、初期充放電特性が低下する場合がある。

[0029] リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子の平均粒径としては、100nm以上5 μ m以下であることが好ましく、300nm以上2 μ m以下であることがより好ましい。平均粒径が100nm未満になると、二次粒子内部も含めた一次粒子界面が多くなりすぎて、充放電サイクルにおける正極活物質の膨張収縮により、一次粒子の割れが発生しやすくなる場合がある。一方、平均粒径が5 μ mを超えると、二次粒子内部も含めた一次粒子界面の量が少なくなりすぎて、特に低温での出力が低下する場合がある。リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の平均粒径としては、2 μ m以上40 μ m以下であることが好ましく、4 μ m以上20 μ m以下であることがより好ましい。平均粒径が2 μ m未満になると、二次粒子として小さすぎて、正極活物質としての充填密度が低下し、高容量化が十分に図られない場合がある。一方、平均粒径が40 μ mを超えると、特に低温での出力が十分に得られなくなる場合がある。なお、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子が結合（凝集）して形成されるため、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子がリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子よりも大きいことはない。

[0030] 平均粒径は活物質粒子の表面及び断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、例えばそれぞれ数十個の粒子の粒径を測定することにより求めた。また、希土類化合物の一次粒子の平均粒径とは活物質の表面に沿った大き

さのことであり、厚さ方向ではない。

[0031] リチウム含有遷移金属酸化物は、当該酸化物中に占めるニッケル（Ni）の割合が、リチウム（Li）を除く金属元素の総モル量に対して80モル%以上であることが好ましい。これにより、例えば正極の高容量化を図ることができ、後述する一次粒子界面でのプロトン交換反応が生じ易くなる。リチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、リチウム含有ニッケルマンガ複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルトマンガ複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物等が挙げられる。リチウム含有ニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物としては、ニッケルとコバルトとアルミニウムとのモル比が8 : 1 : 1、82 : 15 : 3、85 : 12 : 3、87 : 10 : 3、88 : 9 : 3、88 : 10 : 2、89 : 8 : 3、90 : 7 : 3、91 : 6 : 3、91 : 7 : 2、92 : 5 : 3、94 : 3 : 3等の組成のものを用いることができる。なお、これらは単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

[0032] Ni割合（Ni比率）が80モル%以上であるリチウム含有遷移金属酸化物では、3価のNiの割合が多くなるため、水中で水とリチウム含有遷移金属酸化物中のリチウムとのプロトン交換反応が起こり易くなり、プロトン交換反応により生成したLiOHが、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子界面の内部から二次粒子表面に大量に出てくる。これにより、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面において隣接するリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子間におけるアルカリ（OH⁻）濃度が周囲より高くなる。このため、一次粒子間に形成された凹部のアルカリに引き寄せられるようにして希土類化合物の一次粒子が凝集して二次粒子を形成しながら付着し易くなる。一方、Ni割合が80モル%未満であるリチウム含有遷移金属複合酸化物では、3価のNiの割合が少なく、上記プロトン交換反応が起こりにくくなるため、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子間におけるアルカリ濃度は周囲と殆ど変わらない。このため、析出した希土類化合物の一次粒子が結合して二次粒子を形成したとしても、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着

する際には、衝突しやすいリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子の凸部に付着し易くなる。

[0033] リチウム含有遷移金属酸化物は、高容量化等の観点から、当該酸化物中に占めるコバルト (C o) の割合が、L iを除く金属元素の総モル量に対して7モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましい。コバルトが過少になると、充放電時の構造変化が起こり易くなり、粒子界面での割れが生じ易くなる場合があるため、より一層、表面変質の抑制効果が発揮される。

[0034] リチウム含有遷移金属酸化物は、さらに他の添加元素を含んでいてもよい。添加元素の例としては、ホウ素 (B)、アルミニウム (A l)、チタン (T i)、クロム (C r)、鉄 (F e)、銅 (C u)、亜鉛 (Z n)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、タンタル (T a)、タングステン (W)、ジルコニウム (Z r)、錫 (S n)、ナトリウム (N a)、カリウム (K)、バリウム (B a)、ストロンチウム (S r)、カルシウム (C a)、ビスマス (B i)、ゲルマニウム (G e) 等が挙げられる。

[0035] リチウム含有遷移金属酸化物は、高温保存特性に優れた電池を得るという観点等から、リチウム含有遷移金属酸化物を水等で洗浄し、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着しているアルカリ成分を除去することが好ましい。

[0036] リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面に希土類化合物を付着させる方法としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物を含む懸濁液に、希土類化合物を溶解した水溶液を加える方法が挙げられる。

[0037] リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面に希土類化合物を付着させるにあたり、希土類元素を含む化合物を溶解した水溶液を上記懸濁液に加える間、懸濁液のpHを11.5以上、好ましくはpH12以上の範囲に調整することが望ましい。この条件下で処理することで希土類化合物の粒子がリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の表面に偏在して付着した状態となり易いためである。一方、懸濁液のpHを6以上10以下にすると、希土類化合

物の粒子がリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の表面全体に均一に付着した状態となり易く、二次粒子表面における一次粒子界面で生じる表面変質による活物質の割れを十分に抑制することができない場合がある。また、pHが6未満になると、リチウム含有遷移金属酸化物の少なくとも一部が溶解してしまう場合がある。

[0038] また、上記懸濁液のpHは14以下、好ましくはpH13以下の範囲に調整することが望ましい。pHが14より大きくなると、希土類化合物の一次粒子が大きくなりすぎるだけでなく、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子内部にアルカリが過剰に残留してしまい、スラリー作製時にゲル化しやすくなる場合や、電池の保存時に過剰にガス発生する場合がある。

[0039] リチウム含有遷移金属酸化物を含む懸濁液に、希土類化合物を溶解した水溶液を加える際、単に水溶液を用いた場合には希土類の水酸化物として析出し、一方、十分に二酸化炭素を溶解した場合には希土類の炭酸化合物として析出する。十分にリン酸イオンを懸濁液に加えた場合には希土類のリン酸化合物としてリチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面に希土類化合物を析出させることができる。また、懸濁液の溶解イオンを制御することで、例えば、水酸化物とフッ化物が混じった状態の希土類化合物も得られる。

[0040] 希土類化合物が表面に析出したリチウム含有遷移金属酸化物の粒子は熱処理することが好ましい。熱処理温度としては、80℃以上500℃以下であることが好ましく、特に80℃以上400℃以下であることがより好ましい。80℃未満であると、熱処理により得られた正極活物質を十分に乾燥するのに過剰な時間がかかる恐れがあり、500℃を超えると、表面に付着した希土類化合物の一部がリチウム含有遷移金属酸化物の粒子内部に拡散してしまい、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子界面で生じる表面変質の抑制効果が低下する場合がある。一方、熱処理温度が400℃以下である場合には、リチウム含有遷移金属複合酸化物の粒子内部に希土類元素は殆ど拡散せず、一次粒子界面に強固に付着するため、例えばリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子界面で生じる表面変質の抑制効果、及びこれら一次粒子同士の

接着効果が大きくなる。また、希土類の水酸化物を一次粒子界面に付着させた場合には、約200℃から約300℃で水酸化物の殆どがオキシ水酸化物に変化し、さらに約450℃から約500℃で殆どが酸化物に変化する。このため、400℃以下で熱処理した場合には、表面変質の抑制効果が大きい希土類の水酸化物やオキシ水酸化物をリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子界面に選択的に配置することができるため、充放電サイクル後のDCRの上昇をより抑制することができる。

[0041] 希土類化合物が表面に付着したリチウム含有遷移金属酸化物の熱処理は、真空下で行うことが好ましい。希土類化合物を付着させる際に用いた懸濁液の水分は、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子内部にまで浸透しているが、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面において、一次粒子界面に形成された凹部に希土類化合物の二次粒子が付着していると、乾燥時に内部からの水分が抜けにくくなるため、熱処理を真空下で行わないと水分が効果的に除去されない場合がある。電池内に正極活物質から持ち込まれる水分量が増加すると、水分と非水電解質との反応で生成した生成物により活物質表面が変質する場合がある。

[0042] 希土類化合物を含む水溶液としては、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物又は塩化物等を水や有機溶媒に溶解したものをを用いることができる。溶解度が高いことなどから水に溶解したものをを用いることが好ましい。特に、希土類の酸化物を用いる場合、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸などの酸にこれを溶解して得られた希土類の硫酸塩、塩化物、硝酸塩が溶解した水溶液でもよい。

[0043] なお、リチウム含有遷移金属酸化物と希土類化合物とを乾式で混合する方法を用いて、希土類化合物をリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面に付着させた場合、希土類化合物の粒子が、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面にランダムに付着するため、二次粒子表面の一次粒子界面に選択的に付着させることは困難である。また、乾式で混合する方法を用いた場合は、リチウム含有遷移金属酸化物に希土類化合物を強固に付着させることが困難であるため、一次粒子同士を固着（接着）する効果が十分に得られない

場合がある。また、導電材や結着材などと混合して正極合材を作製する際に、希土類化合物がリチウム含有遷移金属酸化物から脱落し易くなる場合がある。

[0044] 正極活物質としては、上記で説明した本実施形態のリチウム含有遷移金属酸化物の粒子を単独で用いる場合に限定されない。上記で説明した本実施形態のリチウム含有遷移金属酸化物と他の正極活物質とを混合させて使用することも可能である。他の正極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・脱離可能な化合物であれば特に限定されず、例えば、安定した結晶構造を維持したままリチウムイオンの挿入脱離が可能であるコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムなどの層状構造を有するものや、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物などのスピネル構造を有するものや、オリビン構造を有するもの等を用いることができる。なお、同種の正極活物質のみを用いる場合や異種の正極活物質を用いる場合において、正極活物質としては、同一の粒径のものを用いてもよく、また、異なる粒径のものを用いてもよい。

[0045] [負極]

負極は、例えば金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とで構成される。負極集電体には、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。負極合材層は、負極活物質の他に、結着材を含むことが好適である。負極は、例えば負極集電体上に負極活物質、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、圧延して負極合材層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0046] 負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、例えば天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素材料、ケイ素（Si）、錫（Sn）等のリチウムと合金化する金属、又はSi、Sn等の金属元素を含む合金、複合酸化物などを用いることができる。負極活物質は、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。

[0047] 結着剤としては、正極の場合と同様にフッ素樹脂、PAN、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等を用いることができる。水系溶媒を用いて合材スラリーを調製する場合は、CMC又はその塩（CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、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）等を用いることが好ましい。

[0048] [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、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びポリオレフィン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。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータの表面にアラミド樹脂等が塗布されたものを用いてもよい。

[0049] セパレータと正極及び負極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、例えばチタン（Ti）、アルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、マグネシウム（Mg）の少なくとも1種を含有する酸化物、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などが挙げられる。フィラー層は、例えば当該フィラーを含有するスラリーを正極、負極、又はセパレータの表面に塗布して形成することができる。

[0050] [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溶質とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類及びこれらの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。

- [0051] 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）、メチルエチルカーボネート（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、 γ -バレロラクトン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等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。
- [0052] 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。
- [0053] 上記ニトリル類の例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、*n*-ヘプタニトリル、スクシノニトリル、グ

ルタロニトリル、アジボニトリル、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が挙げられる。

[0054] 上記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等を用いることが好ましい。

[0055] 非水電解質には、非水溶媒に溶解した溶質として、ジフルオロリン酸リチウムが含まれる。ジフルオロリン酸リチウムは、リチウム含有遷移金属酸化物の凹部に良質な被膜を形成し、凹部における表面変質をより一層抑制すると共に、凹部に付着する希土類化合物の変質を抑える役割を果たす。非水電解質に含まれるジフルオロリン酸リチウムの濃度は、0.01 M以上0.25 M以下であることが好ましく、0.05 M以上0.20 M以下がより好ましい。濃度が0.01 M未満になると、ジフルオロリン酸リチウム由来の被膜の量が少なくなるため、上記の効果が得られなくなる場合がある。一方、濃度が0.25 M以上になると、被膜の厚みが大きくなりすぎるため、電池抵抗が高くなり、結果出力が低下することがある。

[0056] 溶質としては、ジフルオロリン酸リチウムに加えて、従来から用いられてきた溶質を用いることができる。例えば、フッ素含有リチウム塩である LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、及び LiAsF_6 などを用いることができる。さらに、フッ素含有リチウム塩に、フッ素含有リチウム塩以外のリチウム塩〔P、B、O、S、N、Clの中の種類以上の元素を含むリチウム塩（例えば、 LiClO_4 等）〕を加えたものを用いてもよい。特に、高温環境下においても負極の表面に安定な被膜を形成する点から、フッ素含有リチウム塩とオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩とを含むことが好ましい。

[0057] 上記のオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩の例として、 LiBO

B〔リチウムービスオキサレートボレート〕、Li〔B(C₂O₄)F₂〕、Li〔P(C₂O₄)F₄〕、Li〔P(C₂O₄)₂F₂〕が挙げられる。中でも特に負極で安定な被膜を形成させるLiBOBを用いることが好ましい。なお、上記溶質は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

- [0058] また、上記非水電解質には、過充電抑制剤を添加して用いることができる。例えば、シクロヘキシルベンゼン(CHB)用いることができる。またビフェニル、2-メチルビフェニルなどのアルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、ナフタレン、トルエン、アニソール、シクロペンチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、*tert*-アミルベンゼンなどのベンゼン誘導体、フェニルプロピオネート、酢酸-3フェニルプロピルなどのフェニルエーテル誘導体及び、それらのハロゲン化物や、フロオロベンゼン、クロロベンゼンなどのハロゲン化ベンゼンを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

実験例

- [0059] 以下、実験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験例に限定されるものではない。

[0060] 〔第1実験例〕

(実験例1)

〔正極活物質の作製〕

LiOHと、共沈により得られたNi_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}(OH)₂で表されるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を500℃で熱処理して得られた酸化物とを、Liと遷移金属全体とのモル比が1.05:1になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。次に、この混合物を酸素雰囲気中にて760℃で20時間熱処理後に粉砕することにより、平均二次粒径が約15μmのLi_{1.05}Ni_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}O₂で表されるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物(リチウム含有遷移金属酸化物)の粒子を得た。

- [0061] 上記リチウム含有遷移金属酸化物粒子を1000g用意し、この粒子を1.5Lの純水に添加して攪拌し、純水中にリチウム含有遷移金属酸化物が分

散した懸濁液を調製した。次に、酸化エルビウムを硫酸に溶解して得た 0.1 mol/L の濃度の硫酸エルビウム塩水溶液を、この懸濁液に複数回にわけて加えた。懸濁液に硫酸エルビウム塩水溶液を加えている間の懸濁液の pH は $11.5 \sim 12.0$ であった。次いで、懸濁液を濾過し、得られた粉末を純粋で洗浄した後、真空中 200°C で乾燥して正極活物質を作製した。

[0062] 得られた正極活物質の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、平均粒径 $20 \sim 30 \text{ nm}$ の水酸化エルビウムの一次粒子が凝集して形成された平均粒径 $100 \sim 200 \text{ nm}$ の水酸化エルビウムの二次粒子が、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面に付着していることが確認された。また、水酸化エルビウムの二次粒子の殆どは、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面において隣接するリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子間に形成された凹部に付着しており、凹部において隣接し合うこれらの一次粒子の両方に接するように付着していることが確認された。また、エルビウム化合物の付着量を誘導結合プラズマイオン化 (ICP) 発光分析法により測定したところ、エルビウム元素換算で、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に対して $0.15 \text{ 質量\%}$ であった。

[0063] 実験例 1 では、懸濁液の pH が $11.5 \sim 12.0$ と高いために、懸濁液中で析出した水酸化エルビウムの一次粒子同士が結合 (凝集) して二次粒子を形成したと考えられる。また、実験例 1 では、Ni の割合が 91% と高く、3 価の Ni の割合が多くなるために、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子界面で LiNiO_2 と H_2O の間でプロトン交換が起こり易くなり、プロトン交換反応により生成した多量の LiOH が、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面にある一次粒子と一次粒子が隣接している界面の内部から出てくる。これにより、リチウム含有遷移金属酸化物の表面において隣接する一次粒子間におけるアルカリ濃度が高くなるため、懸濁液中で析出した水酸化エルビウム粒子が、アルカリに引き寄せられるようにして、上記一次粒子界面に形成された凹部に凝集するように二次粒子を形成しながら析出したと考えられる。

[0064] [正極の作製]

上記正極活物質粒子に、カーボンブラックと、ポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン溶液とを、正極活物質粒子と導電材と結着材との質量比が100:1:1となるように秤量し、T.K.ハイビスミックス（プライミクス社製）を用いてこれらを混練して正極合材スラリーを調製した。

[0065] 次いで、上記正極合材スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、集電体にアルミニウム製の集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極極板を作製した。なお、この正極における正極活物質の充填密度は 3.60 g/cm^3 であった。

[0066] [負極の作製]

負極活物質である人造黒鉛と、CMC（カルボキシメチルセルロースナトリウム）と、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）とを、100:1:1の質量比で水溶液中において混合し、負極合材スラリーを調製した。次に、この負極合材スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布した後、塗膜を乾燥させ、圧延ローラーにより圧延し、集電体にニッケル製の集電タブを取り付けた。これにより、負極集電体の両面に負極合材層が形成された負極極板を作製した。なお、この負極における負極活物質の充填密度は 1.75 g/cm^3 であった。

[0067] [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）とを、2:2:6の体積比で混合した混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を 1.3 mol/l の濃度となるように、溶解させた後、当該混合溶媒に対してビニレンカーボネート（VC）を2.0質量%の濃度で溶解させた。さらにこの混合溶媒に対してジフルオロリン酸リチウムを 0.07 mol/l の濃度になるようにそれぞれ溶解させ、非水電解液を調製した。

[0068] [電池の作製]

このようにして得た正極および負極を、これら両極間にセパレータを配置して渦巻き状に巻回した後、巻き芯を引き抜いて渦巻状の電極体を作製した。次に、この渦巻状の電極体を押し潰して、扁平型の電極体を得た。この後、この扁平型の電極体と上記非水電解液とを、アルミニウムラミネート製の外装体内に挿入し、電池 A 1 を作製した。なお、当該電池のサイズは、厚み 3.6 mm × 幅 35 mm × 長さ 62 mm であった。また、当該非水電解質二次電池を 4.20 V まで充電し、3.0 V まで放電したときの放電容量は 950 mAh であった。

[0069] (実験例 2)

非水電解液の調整時にジフルオロリン酸リチウムを溶解させなかったこと以外は、上記実験例 1 と同様にして電池 A 2 を作製した。

[0070] (実験例 3)

正極活物質の作製において、懸濁液に硫酸エルビウム塩水溶液を加えている間の懸濁液の pH を 9 で一定に保持したこと以外は、上記実験例 1 と同様にして正極活物質を作製し、当該正極活物質を用いて電池 A 3 を作製した。なお、上記懸濁液の pH を 9 に調整するために、適宜 10 質量%の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。

[0071] 得られた正極活物質の表面を SEM により観察したところ、平均粒径 10 nm ~ 50 nm の水酸化エルビウムの一次粒子が、二次粒子化することなくリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の表面全体に（凸部にも凹部にも）均一に分散して付着していることが確認された。また、エルビウム化合物の付着量を誘導結合プラズマイオン化（ICP）発光分析法により測定したところ、エルビウム元素換算で、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に対して 0.15 質量%であった。

[0072] 実験例 3 では、懸濁液の pH を 9 にしているために、懸濁液中における水酸化エルビウムの粒子の析出速度が遅くなり、このために水酸化エルビウムの粒子が二次粒子化することなくリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の

表面全体に均一に析出した状態になったと考えられる。

[0073] (実験例 4)

非水電解液の調整時にジフルオロリン酸リチウムを溶解させなかったこと以外は、上記実験例 3 と同様にして電池 A 4 を作製した。

[0074] (実験例 5)

正極活物質の作製において、硫酸エルビウム塩水溶液を加えず、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子表面に水酸化エルビウムを付着させなかったこと以外は、上記実験例 1 と同様にして正極活物質を作製し、当該正極活物質を用いて電池 A 5 を作製した。

[0075] (実験例 6)

非水電解液の調整時にジフルオロリン酸リチウムを溶解させなかったこと以外は、上記実験例 5 と同様にして電池 A 6 を作製した。

[0076] [DCR の測定]

上述のようにして作製した電池 A 1 ～ A 6 の各電池について、下記条件で充放電サイクル前及び 100 サイクル後の DCR の測定を行った。

[0077] <サイクル前の DCR の測定>

SOC 100% まで 475 mA の電流で充電した後、SOC が 100% に到達した電池電圧で電流値が 30 mA となるまで定電圧充電を行った。充電終了後 120 分間休止した時点の開放電圧 (OCV: Open Circuit Voltage) を測定し、475 mA で 0.5 秒間放電を行い、放電 0.5 秒後の電圧を測定した。下記式 (1) によりサイクル前の DCR (SOC 100%) を測定した。

$$\begin{aligned} & \text{DCR} (\Omega) \\ &= (120 \text{ 分休止後の OCV (V)} - \text{放電 0.5 秒後の電圧 (V)}) / (\text{電流値 (A)}) \cdots (1) \end{aligned}$$

[0078] その後、下記条件での充放電を 1 サイクルとして、この充放電サイクルを 100 回繰り返し行った。

[0079] <充放電サイクル試験>

・充電条件

475 mAの電流で電池電圧が4.2 V（正極電位はリチウム基準で4.3 V）となるまで定電流充電を行い、電池電圧が4.2 Vに達した後は、4.2 Vの定電圧で電流値が30 mAとなるまで定電圧充電を行った。

・放電条件

950 mAの定電流で電池電圧が3.0 Vとなるまで定電流放電を行った。

・休止条件

上記充電と放電の間の休止間隔は10分間とした。

[0080] <100サイクル後のDCRの測定>

上述した、サイクル前のDCRの測定と同様の方法で、100サイクル後のDCR値測定を行った。なお、充放電サイクル試験とサイクル後のDCR測定のための休止時間は10分間とした。DCR測定、充放電サイクル試験ともに25℃の恒温槽内で行った。

[0081] [DCR上昇率の算出]

下記式（2）により100サイクル後のDCR上昇率を算出した。結果を表1に示す。

$$\begin{aligned} & \text{DCR上昇率 (SOC100\%)} \\ & = (100\text{サイクル後のDCR (SOC100\%)} / (\text{サイクル前のDCR (SOC100\%)} \times 100) \cdots (2) \end{aligned}$$

[0082] [表1]

電池	希土類元素	希土類化合物の付着状態	ジフルオロリン酸リチウムの濃度 (M)	DCR上昇率 (%)
A1	Er	凹部凝集	0.07	33
A2	Er	凹部凝集	0	41
A3	Er	均一分散	0.07	44
A4	Er	均一分散	0	46
A5	なし	-	0.07	44
A6	なし	-	0	47

[0083] 電池A1について以下考察する。電池A1の正極活物質は、図3に示すように、希土類化合物の二次粒子25が凹部23において隣接し合うリチウム

含有遷移金属酸化物の一次粒子 20 の両方に付着している。これにより、充放電サイクル時において、これら隣接し合う一次粒子 20 のいずれの表面においても、表面変質及び一次粒子界面からの割れが抑制できたと考えられる。加えて、希土類化合物の二次粒子 25 は、隣接し合うリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子 20 同士を固定（接着）する効果も有しているので、凹部 23 において、一次粒子界面から割れが生じるのを抑制できたと考えられる。

[0084] さらに、電池 A1 においては、凹部 23 において隣接し合うリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子 20 の両方に付着している希土類化合物の二次粒子 25 が存在するため、電解質に含まれるジフルオロリン酸リチウムが引き寄せられ、凹部 23 付近にジフルオロリン酸リチウム由来の被膜が形成され易くなる。この被膜が形成されることにより、電解質との接触をより一層抑制することができ、さらに付着している希土類化合物の変質を抑制することができるため、二次粒子界面の表面変質及び一次粒子界面からの割れを抑制することができたと考えられる。

[0085] 即ち、電池 A1 においては、希土類化合物及びジフルオロリン酸リチウム由来の被膜によって、正極活物質の表面変質及び割れが抑制される。さらに、ジフルオロリン酸リチウム由来の被膜は希土類化合物の変質を抑制する。従って、充放電サイクル後の DCR 上昇率が最も小さかったと考えられる。

[0086] 電池 A3 及び A5 について以下考察する。電池 A3 で用いた正極活物質は、図 4 に示すように、希土類化合物の一次粒子 24 が、二次粒子を形成することなく、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子 21 の表面全体に均一に付着している。電池 A5 で用いた正極活物質は、図 5 に示すように、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子 21 の表面に希土類が付着していない。

[0087] 電池 A3 及び電池 A5 においては、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子 21 の表面の凹部 23 に希土類化合物の二次粒子が付着していないため、隣接し合う一次粒子 20 の表面変質及び一次粒子界面からの割れを抑制できないと考えられる。電池 A3 においては、二次粒子表面に均一に希土類化合

物が分散して付着しているため、ジフルロリン酸リチウム由来の被膜が粒子表面にほぼ均一に形成される。そのため凹部に形成される被膜は、電池 A 1 の場合に比べて少ない。即ち、電池 A 3 では、電池 A 1 の場合と比較して、凹部 2 3 における表面変質を十分に抑制できず、一次粒子界面からの割れが発生し易くなる。電池 A 5 については、希土類化合物が存在していないため、電池 A 1、電池 A 3 の場合と比べてジフルロリン酸リチウムが正極活物質表面に引き寄せられにくく、そのため正極活物質表面の凹部に形成されるジフルロリン酸リチウム由来の被膜はさらに少なくなる。このように電池 A 3 及び電池 A 5 では、電池 A 1 と比較すると、凹部に表面変質及び割れを抑制する希土類化合物の二次粒子が無く、電解質との反応を抑制するジフルロリン酸リチウム由来の被膜形成も少ないため、サイクル後の D C R 上昇率が電池 A 1 よりも高くなったと考えられる。

[0088] 電池 A 2、A 4 及び A 6 について考察する。電池 A 2、電池 A 4、電池 A 6 においては、それぞれ、電池 1、電池 3、電池 5 で示した電池において、ジフルロリン酸リチウムを含んでいない電解質を用いている。

[0089] 電池 A 2 においては、希土類化合物の二次粒子 2 5 が、凹部 2 3 において隣接し合うリチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子 2 0 の両方に付着している。これにより、上述した電池 A 1 と同じ理由で、隣接し合う一次粒子 2 0 のいずれの表面においても、表面変質や一次粒子界面からの割れが抑制できると考えられる。しかし、電池 A 2 においては、非水電解質にジフルロリン酸リチウムを含んでいないので、凹部 2 3 付近にジフルオロリン酸リチウム由来の被膜が形成されない。また、被膜が形成されないことにより、希土類化合物の二次粒子の変質を抑制できないため、サイクル中に固着力が低下し、一次粒子界面からの割れを十分に抑制することができない。その結果、正極抵抗が増加して、サイクル後の D C R の上昇率は電池 A 1 よりも高くなったと考えられる。

[0090] 電池 A 4 及び電池 A 6 においては、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子 2 1 の表面の凹部 2 3 において、希土類化合物の二次粒子が付着していな

いため、隣接し合う一次粒子 20 の表面変質及び一次粒子界面からの割れが抑制できない。加えて、電池 A 4 及び電池 A 6 においては、非水電解質にジフルロリン酸リチウムを含んでいないので、凹部 23 付近にジフルオロリン酸リチウム由来の被膜が形成されない。このため、電池 A 4 及び電池 A 6 においては、正極抵抗が電池 A 2 よりも高くなって、サイクル後の DCR 上昇率が電池 A 2 よりも高くなったと考えられる。

[0091] 〔第 2 実験例〕

上記実験例においては、希土類元素としてエルビウムを用いたが、第 2 実験例では、希土類元素として、サマリウム、ネオジムを用いた場合について検討した。

[0092] （実験例 7）

正極活物質の作製において、硫酸エルビウム塩水溶液の代わりに、硫酸サマリウム溶液を用いた以外は、上記実験例 1 と同様にして正極活物質を作製し、当該正極活物質を用いて電池 A 7 を作製した。サマリウム化合物の付着量を誘導結合プラズマイオン化（ICP）発光分析法により測定したところ、サマリウム元素換算で、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に対して 0.13 質量%であった。

[0093] （実験例 8）

正極活物質の作製において、硫酸エルビウム塩水溶液の代わりに、硫酸ネオジム溶液を用いた以外は、上記実験例 1 と同様にして正極活物質を作製し、当該正極活物質を用いて電池 A 8 を作製した。ネオジム化合物の付着量を誘導結合プラズマイオン化（ICP）発光分析法により測定したところ、ネオジム元素換算で、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に対して 0.13 質量%であった。

[0094] 上述のようにして作製した電池 A 7、A 8 について、実験例 1 と同様の条件で、100 サイクル後の DCR 上昇率を算出した。

[0095]

[表2]

電池	希土類元素	希土類化合物の 付着状態	ジフルオロリン酸リ チウムの濃度 (M)	D C R 上昇率 (%)
A 1	E r	凹部凝集	0 . 0 7	3 3
A 7	S m	凹部凝集	0 . 0 7	3 5
A 8	N d	凹部凝集	0 . 0 7	3 5

[0096] 表2からわかるように、エルビウムと同じ希土類元素であるサマリウム、ネオジムを用いた場合においても、D C R 上昇率が抑制される。従って、エルビウム、サマリウム及びネオジム以外の希土類元素を用いた場合においても、同様にD C R 上昇率が抑制されると考えられる。

符号の説明

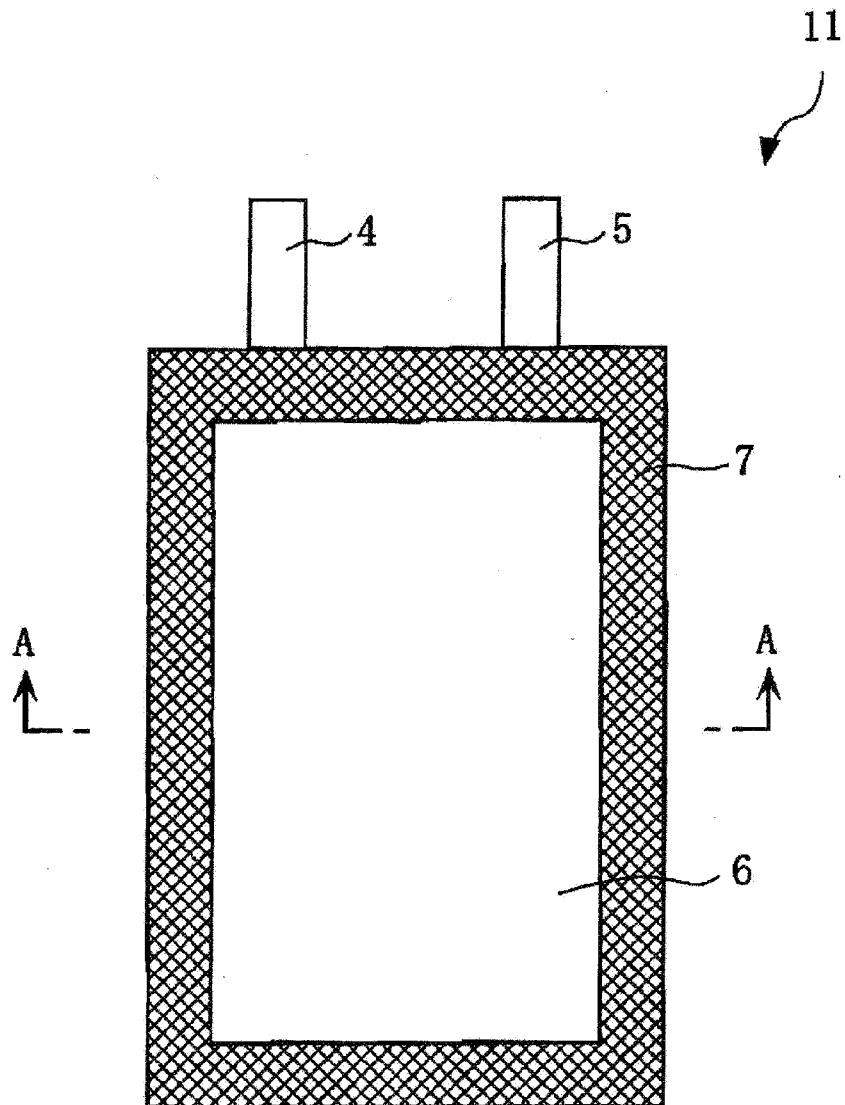
[0097] 1 正極、2 負極、3 セパレータ、4 正極集電タブ、5 負極集電タブ、6 アルミラミネート外装体、7 閉口部、11 非水電解質二次電池、20 リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子、21 リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子、24 希土類化合物の一次粒子、25 希土類化合物の二次粒子、23 凹部、26 凸部

請求の範囲

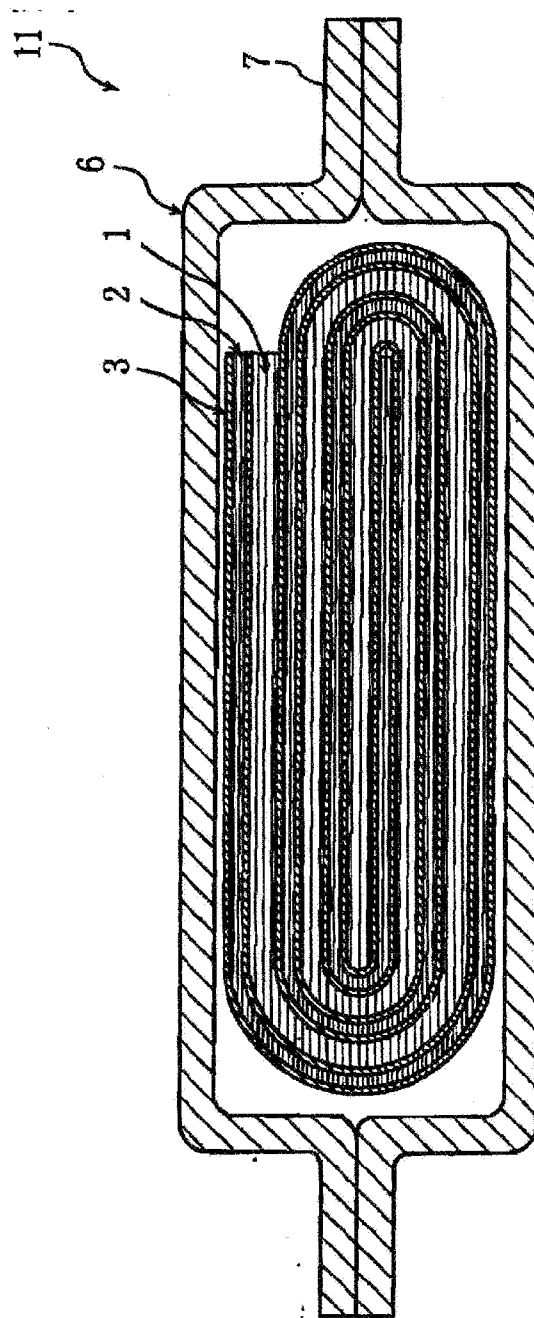
- [請求項1] 正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、
- 前記正極の正極活物質は、
- リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子と、
- 希土類化合物の一次粒子が凝集して形成された二次粒子と、
- を含み、
- 前記希土類化合物の二次粒子は、前記リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の表面において、隣接する前記一次粒子間に形成された凹部に付着し、且つ当該凹部において隣接し合う前記一次粒子の両方に付着しており、
- 前記非水電解質は、ジフルオロリン酸リチウムを含む、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記希土類化合物を構成する希土類元素が、ネオジム、サマリウム及びエルビウムから選ばれる少なくとも1種の元素である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記希土類化合物が、水酸化物及びオキシ水酸化物から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記リチウム含有遷移金属酸化物に占めるニッケルの割合が、リチウムを除く金属元素の総モル量に対して80モル%以上である、請求項1～3の何れか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記非水電解質に含まれる前記ジフルオロリン酸リチウムの濃度は、0.01M以上0.25M以下である、請求項1～4の何れか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記リチウム含有遷移金属酸化物中に占めるコバルトの割合が、リチウムを除く金属元素の総モル量に対して7モル%以下である、請求

項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

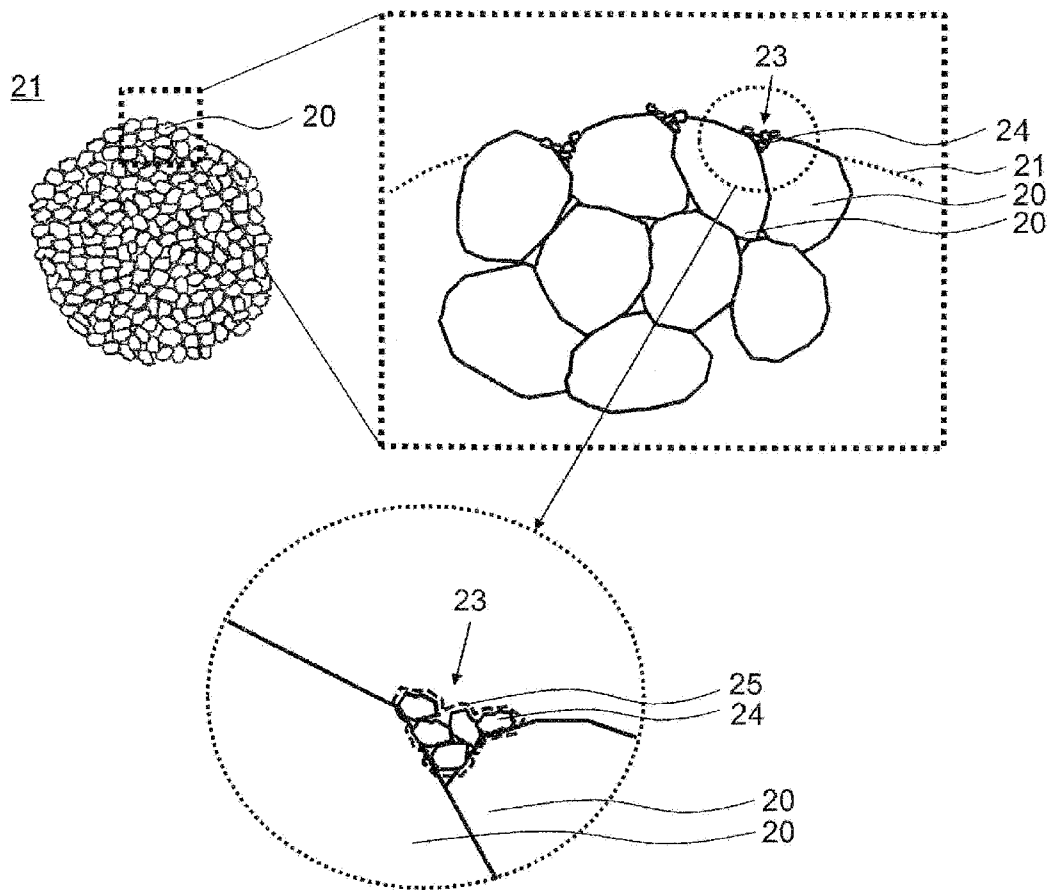
[図1]



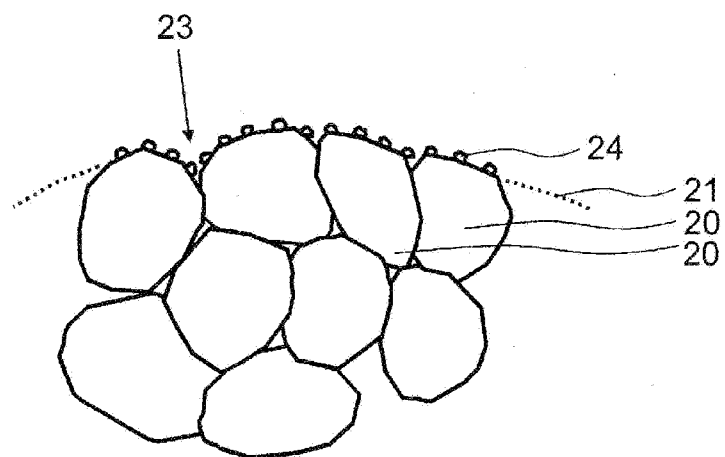
[図2]



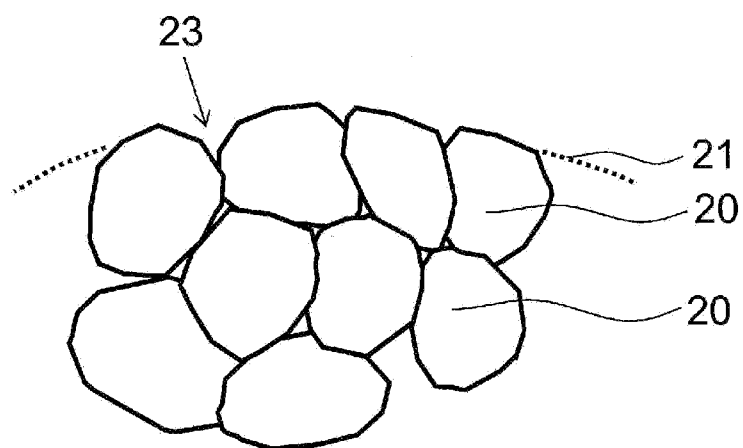
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(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)

H01M10/052, H01M4/36, H01M4/525, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2005/008812 A1 (Yuasa Corp.), 27 January 2005 (27.01.2005), & US 2006/0177739 A1 & CN 1816928 A	1-6
A	JP 2011-159619 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 18 August 2011 (18.08.2011), & US 2011/0165460 A1 & EP 2343761 A1 & CN 102117934 A & KR 10-2011-0081079 A	1-6
A	WO 2014/112026 A1 (Panasonic Corp.), 24 July 2014 (24.07.2014), & US 2015/0270577 A1 & CN 104781973 A	1-6
A	JP 2013-143381 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 22 July 2013 (22.07.2013), & US 2013/0177818 A1 & EP 2615680 A1 & CN 103208647 A & KR 10-2013-0082426 A	1-6

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
21 April 2016 (21.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000757

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-141830 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 June 2007 (07.06.2007), & US 2010/0015514 A1 & WO 2007/055087 A1 & EP 1939971 A1 & KR 10-2008-0056226 A & CN 101292389 A	1-6
A	JP 2008-269978 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 November 2008 (06.11.2008), & US 2010/0099031 A1 & EP 2166611 A1 & CN 101663790 A & KR 10-2010-0015616 A	1-6
A	WO 2014/203621 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 24 December 2014 (24.12.2014), (Family: none)	1-6
A	JP 2014-7132 A (Toyota Motor Corp.), 16 January 2014 (16.01.2014), (Family: none)	1-6
P,A	WO 2015/125444 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 27 August 2015 (27.08.2015), (Family: none)	1-6
A	WO 2014/049977 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), & JP 2015-232924 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(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（I P C））

Int.Cl. H01M10/052, H01M4/36, H01M4/525, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	WO 2005/008812 A1 (株式会社ユアサコーポレーション) 2005.01.27, & US 2006/0177739 A1 & CN 1816928 A	1-6
A	JP 2011-159619 A (三洋電機株式会社) 2011.08.18, & US 2011/0165460 A1 & EP 2343761 A1 & CN 102117934 A & KR 10-2011-0081079 A	1-6
A	WO 2014/112026 A1 (パナソニック株式会社) 2014.07.24, & US 2015/0270577 A1 & CN 104781973 A	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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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） | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

21.04.2016

国際調査報告の発送日

10.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

結城 佐織

4 X

3 1 3 2

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
A	JP 2013-143381 A (三星エスディアイ株式会社) 2013.07.22, & US 2013/0177818 A1 & EP 2615680 A1 & CN 103208647 A & KR 10-2013-0082426 A	1-6
A	JP 2007-141830 A (三菱化学株式会社) 2007.06.07, & US 2010/0015514 A1 & WO 2007/055087 A1 & EP 1939971 A1 & KR 10-2008-0056226 A & CN 101292389 A	1-6
A	JP 2008-269978 A (三菱化学株式会社) 2008.11.06, & US 2010/0099031 A1 & EP 2166611 A1 & CN 101663790 A & KR 10-2010-0015616 A	1-6
A	WO 2014/203621 A1 (日産自動車株式会社) 2014.12.24, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-7132 A (トヨタ自動車株式会社) 2014.01.16, (ファミリーなし)	1-6
P, A	WO 2015/125444 A1 (三洋電機株式会社) 2015.08.27, (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2014/049977 A1 (三洋電機株式会社) 2014.04.03, & JP 2015-232924 A	1-6