

(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  
2023年2月2日(02.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/008232 A1

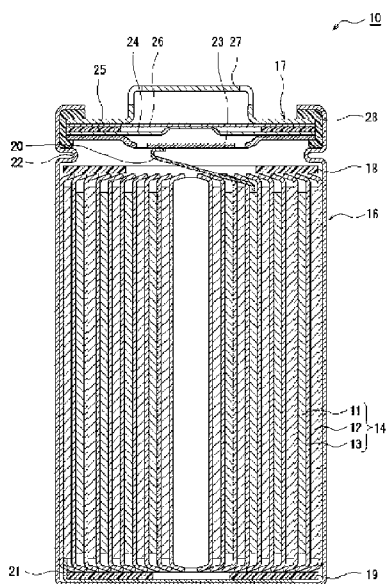
- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/027862
- (22) 国際出願日: 2022年7月15日(15.07.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-125806 2021年7月30日(30.07.2021) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番6-1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 地藤 大造(JITO Daizo), 小笠原 毅(OGASAWARA Takeshi).
- (74) 代理人: 特許業務法人 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, 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, 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, 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,

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

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



(57) Abstract: The present invention provides a positive electrode active material which is capable of improving the battery capacity. A positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to one embodiment of the present disclosure contains a first lithium transition metal composite oxide that is represented by general formula  $Li_aNi_bM1_{1-b}O_2$  (wherein  $1.5 \leq a \leq 2.5$ ;  $0.95 \leq b \leq 1.00$ ; and M1 represents at least one element that is selected from among Cu, Sr, Ca, Nb, Si and Al); the first lithium transition metal composite oxide has voids inside; and the void fraction of the first lithium transition metal composite oxide is 2% to 10%.

(57) 要約: 電池容量を向上させることが可能な正極活物質を提供する。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、一般式  $Li_aNi_bM1_{1-b}O_2$  (式中、 $1.5 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.95 \leq b \leq 1.00$ 、M1はCu、Sr、Ca、Nb、Si、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表される第1リチウム遷移金属複合酸化物を含み、第1リチウム遷移金属複合酸化物は内部に空隙を有し、第1リチウム遷移金属複合酸化物の空隙率は2%~10%である。

WO 2023/008232 A1

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：

- 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及び非水電解質二次電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極活物質、及び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] 従前から、正極と負極との間でLiイオン等を移動させて充放電を行う非水電解質二次電池が広く利用されており、近年、電池特性の益々の向上が求められている。特許文献1には、負極にSi系材料等の不可逆性の負極活物質を含みつつ、正極にLi補填剤として $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ を含むことで、初期充電時にLiイオンを負極に供給して、初期充放電の容量維持率の低下を抑制した二次電池が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特許第6058151号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004]  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ は、初期充電時にLiを放出して $\text{LiNiO}_2$ に変化し、 $\text{LiNiO}_2$ は、その後の充放電にほとんど寄与しない。そのため、正極に含有される $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ の量が多過ぎると、電池容量が小さくなってしまう。そこで、本発明者らは、鋭意検討し、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ の形態によっては、正極に含有される $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ の量を抑制しつつ、十分な量のLiイオンを負極に供給することができることを見出した。特許文献1の技術は、最適な $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ の形態については考慮しておらず、未だ改善の余地がある。

[0005] 本開示の目的は、電池容量を向上させることが可能な正極活物質を提供することである。

## 課題を解決するための手段

- [0006] 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、一般式  $Li_a Ni_b M_{1-b} O_2$  (式中、 $1.5 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.95 \leq b \leq 1.00$ 、MはCu、Sr、Ca、Nb、Si、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表される第1リチウム遷移金属複合酸化物を含み、第1リチウム遷移金属複合酸化物は内部に空隙を有し、第1リチウム遷移金属複合酸化物の空隙率は2%~10%であることを特徴とする。
- [0007] 本開示の一態様であ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。

## 発明の効果

- [0008] 本開示に係る正極活物質によれば、非水電解質二次電池の電池容量を向上させることができる。

## 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の断面図である。  
[図2]実施形態の一例である電極体の断面の一部を拡大して示す図である。  
[図3]実施形態の一例である第1リチウム遷移金属酸化物の断面を模式的に表した図である。

## 発明を実施するための形態

- [0010] 非水電解質二次電池では、初期充電時において、正極から負極に移動したLiイオンの一部が負極活物質に吸収されたままで放電時に負極から放出されず、電池の容量維持率が低下する現象が見られる。この現象は、負極活物質として一般的な黒鉛等の炭素系材料を用いた場合でも見られるが、Si含有化合物等の材料を用いた場合に特に顕著である。そこで、この容量維持率の低下を抑制するために、正極に  $Li_2 Ni O_2$  を添加し、負極の不可逆性を補填するLiイオンを正極から供給する方法が提案されている。 $Li_2 Ni O_2$  は、初期充電時にLiイオンを供給する補填剤として機能する。しかし、 $Li_2 Ni O_2$  は、初期充電時にLiを放出して  $Li Ni O_2$  に変化し、 $Li Ni$

$O_2$ は、その後の充放電にほとんど寄与しない。そのため、正極に含有される  $Li_2NiO_2$ の量が多過ぎると、電池容量が小さくなってしまう。

[0011] 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、 $Li_2NiO_2$ 等の上記一般式  $Li_aNi_bM_{1-b}O_2$ で表される第1リチウム遷移金属複合酸化物が内部に空隙を有しつつ、その空隙率が2%~10%である場合には、正極に含有される  $Li_2NiO_2$ の量を抑制しつつ十分な量の  $Li$ イオンを負極に供給できるので、電池容量が向上することを見出した。

[0012] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る正極活物質、及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及び変形例を選択的に組み合わせることは本開示に含まれている。

[0013] 以下では、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ず、例えば、角形の外装缶（角形電池）や、コイン形の外装缶（コイン形電池）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外装体（ラミネート電池）であってもよい。また、電極体は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。

[0014] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面を模式的に示す図である。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、非水電解質と、電極体14及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、及びセパレータ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、外装缶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、外装缶16の底部側を下とする。

[0015] 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 1 2 は、リチウムの析出を防止するために、正極 1 1 よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極 1 2 は、正極 1 1 よりも長手方向及び幅方向（短手方向）に長く形成される。セパレータ 1 3 は、少なくとも正極 1 1 よりも一回り大きな寸法で形成され、正極 1 1 を挟むように 2 枚配置される。電極体 1 4 は、溶接等により正極 1 1 に接続された正極リード 2 0 と、溶接等により負極 1 2 に接続された負極リード 2 1 とを有する。

[0016] 電極体 1 4 の上下には、絶縁板 1 8, 1 9 がそれぞれ配置されている。図 1 に示す例では、正極リード 2 0 が絶縁板 1 8 の貫通孔を通して封口体 1 7 側に延び、負極リード 2 1 が絶縁板 1 9 の外側を通して外装缶 1 6 の底部側に延びている。正極リード 2 0 は封口体 1 7 の内部端子板 2 3 の下面に溶接等で接続され、内部端子板 2 3 と電氣的に接続された封口体 1 7 の天板であるキャップ 2 7 が正極端子となる。負極リード 2 1 は外装缶 1 6 の底部内面に溶接等で接続され、外装缶 1 6 が負極端子となる。

[0017] 外装缶 1 6 は、上述の通り、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る。外装缶 1 6 と封口体 1 7 の間にはガスケット 2 8 が設けられ、電池内部の密閉性及び外装缶 1 6 と封口体 1 7 の絶縁性が確保される。外装缶 1 6 には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体 1 7 を支持する溝入部 2 2 が形成されている。溝入部 2 2 は、外装缶 1 6 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 1 7 を支持する。封口体 1 7 は、溝入部 2 2 と、封口体 1 7 に対して加締められた外装缶 1 6 の開口端部とにより、外装缶 1 6 の上部に固定される。

[0018] 封口体 1 7 は、電極体 1 4 側から順に、内部端子板 2 3、下弁体 2 4、絶縁部材 2 5、上弁体 2 6、及びキャップ 2 7 が積層された構造を有する。封口体 1 7 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 2 5 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 2 4 と上弁体 2 6 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 2 5 が介在している。電池に異常が発生して内圧が上昇すると、下弁体 2 4 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。

[0019] 以下、図2を参照しながら、非水電解質二次電池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について詳述する。図2は、電極体14の断面の一部を拡大して示す模式図である。

[0020] <正極>

図2に示すように、正極11は、正極芯体30と、正極芯体30の少なくとも一方の面に形成された正極合剤層31とを有する。正極芯体30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。正極合剤層31は、正極活物質、結着剤、及び導電剤を含み、正極芯体30の両面に形成されることが好ましい。正極活物質には、リチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。正極11は、正極芯体30上に正極活物質、結着剤、及び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、圧縮して正極合剤層31を正極芯体30の両面に形成することにより製造できる。

[0021] 正極合剤層31に含まれる結着剤としては、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、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）又はその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド（PEO）などが併用されてもよい。結着剤の含有量は、正極合剤層31の総質量に対して、0.1質量%～5質量%が好ましく、0.5質量%～3質量%がより好ましい。

[0022] 正極合剤層31に含まれる導電剤としては、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、黒鉛等の粒子状導電剤、気相成長炭素繊維（VGCF）、電界紡糸法炭素繊維、ポリアクリロニトリル（PAN）系

炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、グラフェン、カーボンナノチューブ（CNT）等の繊維状導電剤などが例示できる。導電剤の含有量は、正極合剤層31の総質量に対して、0.01質量%～5質量%が好ましく、0.05質量%～3質量%がより好ましい。

[0023] 正極合剤層31には、少なくとも第1リチウム遷移金属複合酸化物が含まれる。第1リチウム遷移金属複合酸化物（以下、「複合酸化物（A）」とする）は、一般式 $Li_aNi_bM_{1-b}O_2$ （式中、 $1.5 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.95 \leq b \leq 1.00$ 、M1はCu、Sr、Ca、Nb、Si、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表される複合酸化物である。複合酸化物（A）は、例えば、 $Li_2NiO_2$ である。

[0024] 正極合剤層31には、さらに、第2リチウム遷移金属複合酸化物（以下、「複合酸化物（B）」とする）が含まれることが好ましい。複合酸化物（B）は、一般式 $Li_cNi_{2-c-d}M_2O_2$ （式中、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、M2はLi、Niを除く少なくとも1種の金属元素）で表される複合酸化物である。正極合剤層31において、複合酸化物（A、B）が共存することにより、初期充放電時、及びサイクル試験の初期段階での抵抗上昇が特異的に抑制される。複合酸化物（B）は、複合酸化物（A）の粒子表面を保護し、粒子表面の劣化を効果的に抑制すると共に、複合酸化物（A）と電解質との副反応を抑制すると考えられ、その結果、抵抗上昇が効果的に抑制される。なお、複合酸化物（B）は、強いせん断力、圧縮力を加えて複合酸化物（A）と混合され、複合酸化物（A）の表面に固定化処理されてもよい。

[0025] 複合酸化物（B）は少量の添加で上記効果を発揮するが、高容量を維持しつつ、効率良く抵抗上昇の抑制を図るという観点から、複合酸化物（B）の添加量には好ましい範囲が存在する。複合酸化物（B）の含有量は、複合酸化物（A、B）の質量に対して、好ましくは0.1質量%～20質量%、より好ましくは0.5質量%～20質量%、さらに好ましくは1質量%～15質量%、特に好ましくは2質量%～15質量%である。複合酸化物（B）の量が当該範囲内であれば、抵抗上昇を効率良く抑制できる。

[0026] 正極合剤層31には、さらに、第3リチウム遷移金属複合酸化物（以下、「複合酸化物（C）」とする）が含まれることが好ましい。複合酸化物（C）は、一般式 $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_3O_2$ （式中、 $0.97 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、M3はMn、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al及びZrから選択される少なくとも1種の元素）で表される複合酸化物である。複合酸化物（A、B）と複合酸化物（C）を併用する場合、より高容量で抵抗上昇が高度に抑制された非水電解質二次電池10を実現できる。

[0027] 複合酸化物（C）は、例えば電池容量確保の観点から、複合酸化物（A、B）よりも多く正極合剤層31に添加される。複合酸化物（A、B）の含有量は、複合酸化物（A、B、C）の質量に対して、好ましくは0.1質量%～15質量%、より好ましくは0.5質量%～15質量%、さらに好ましくは1質量%～15質量%、特に好ましくは1質量%～10質量%である。複合酸化物（A、B）の量が当該範囲内であれば、初期充電時に負極12の不可逆性を補填するLiイオンが正極11から十分に供給されて容量維持率の低下が抑制されると共に、抵抗上昇が効果的に抑制される。

[0028] なお、正極合剤層31には、本開示の目的を損なわない範囲で、複合酸化物（A、B、C）以外の複合酸化物（例えば、上記各一般式を満たさないリチウム遷移金属複合酸化物）が含まれていてもよい。複合酸化物（A、B、C）は、正極合剤層31の総質量に対して50質量%以上の量で含まれることが好ましい。正極合剤層31の総質量に対する複合酸化物（A、B、C）の合計の含有量の下限値は、85質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が特に好ましい。正極合剤層31の総質量に対する複合酸化物（A、B、C）の合計の含有量の上限値は、例えば、99質量%である。

[0029] [第1リチウム遷移金属複合酸化物（複合酸化物（A））]

複合酸化物（A）は、上述の通り、一般式 $Li_aNi_bM_1O_2$ （式中、 $1.5 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.95 \leq b \leq 1.00$ 、M1はCu、Sr、Ca、

Nb、Si、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表される複合酸化物である。金属元素M1の含有量は、Li、Niの含有量より少なく、Liを除く金属元素の総モル量に対して5mol%以下であり、実質的に0mol%であってもよい。なお、複合酸化物(A)の組成はICP発光分光分析を用いて解析できる。

[0030] 複合酸化物(A)は内部に空隙を有し、複合酸化物(A)の空隙率は2%~10%である。これにより、非水電解質二次電池10の電池容量を向上させることができる。メカニズムの詳細については明らかではないが、複合酸化物(A)は、内部に空隙を有することで、初期充電時の結晶構造変化を誘起しやすくなり、放出するLiの量が増えると推察される。複合酸化物(A)の空隙率が2%未満の場合は、複合酸化物(A)の結晶構造変化を誘起できず、放出するLiの量も十分でない。複合酸化物(A)の空隙率が10%超の場合は、複合酸化物(A)が嵩高くなり、放出するLi量の増加による効果が、正極合材層31の密度低下により相殺され、電池容量がほぼ増加せず、場合によっては低下してしまう。

[0031] 複合酸化物(A)の内部の空隙について、図3を参照しつつ、説明する。図3は、複合酸化物(A)の断面を模式的に表した図である。複合酸化物(A)は、例えば、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子35である。複合酸化物(A)の体積基準のメジアン径(D50)は、1 $\mu$ m~15 $\mu$ mが好ましく、1 $\mu$ m~10 $\mu$ mがより好ましい。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。複合酸化物の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、MT300011)を用い、水を分散媒として測定できる。複合酸化物(A)の一次粒子の粒径は、例えば、0.05 $\mu$ m~1 $\mu$ mである。一次粒子の粒径は、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察される二次粒子の断面画像において外接円の直径として測定される。また、複合酸化物(A)のBET比表面積は、例えば、0.5m<sup>2</sup>/g~2.5m<sup>2</sup>/gである。BET比表面積は、J1

S R 1 6 2 6 記載の B E T 法（窒素吸着法）に従って測定される。

[0032] 図3に示す二次粒子35は、内部に空隙37a, 37b, 37c, 及び37dを有する。空隙37a, 37b, 及び37cは、二次粒子35の外部と接続しておらず、二次粒子35の内部に閉じた状態で存在している。また、空隙37dは、二次粒子35の外縁において外部と接続しているが、二次粒子35の外縁での幅W1と、幅W1と平行な方向における空隙37dの最大幅W2とが、 $W1/W2 \leq 0.9$ の関係を満たしている。なお、窪み39は、二次粒子35の外縁において外部と接続し、二次粒子35の外縁での幅W3と、幅W3と平行な方向における窪み39の最大幅W4との関係が $W3/W4 > 0.9$ であるので、空隙ではない。このように、本願明細書において、空隙とは、二次粒子35の内部に閉じた状態で存在しているか、二次粒子35の外縁において外部と接続しつつ二次粒子35の外縁での幅 $W_0$ と、幅 $W_0$ と平行な方向における空隙の最大幅 $W_m$ とが、 $W_0/W_m \leq 0.9$ の関係を満たすものをいう。

[0033] 複合酸化物（A）の空隙率は、例えば、以下のようにして算出できる。

[0034] <複合酸化物（A）の空隙率の算出方法>

（1）二次粒子35の断面を露出させる。断面を露出させる方法としては、例えば、二次粒子35を樹脂に埋め込み、イオンミリング装置（例えば、日立ハイテク社製、IM4000PLUS）で加工して、二次粒子35の断面を露出させる方法が挙げられる。

（2）走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、上記露出させた二次粒子35の断面の反射電子像を撮影する。

（3）上記により得られた断面画像をコンピュータに取り込み、画像解析ソフト（例えば、アメリカ国立衛生研究所製、ImageJ）を用いて二値化処理を行い、粒子断面に存在する空隙を白色とし、二次粒子35の外縁によって囲まれた領域の内空隙を除いた領域を黒色に変換した二値化処理画像を得る。この際、図3に示すような、空隙37dと窪み39とを区別するように補正を行う。

(4) 上記二値化処理画像から、空隙の面積と二次粒子断面の面積（上記白色と黒色の面積の合計）を測定する。空隙率は、以下の式に基づいて算出できる。

$$\text{空隙率} = \text{空隙の面積} / \text{二次粒子断面の面積} \times 100$$

(5) 同じ複合酸化物(A)に含まれる10個の二次粒子35について、上記測定を行い、10個の二次粒子の各々について算出された空隙率の平均値を複合酸化物(A)の空隙率とした。

[0035] 複合酸化物(A)は、初期充電時に負極活物質の不可逆性を補填するためのLiイオンを負極12に供給し、容量維持率の低下を抑制する。また、複合酸化物(A)は、例えば、初期充電時にLiを放出して活性の高いLiNiO<sub>2</sub>に変化する。このLiNiO<sub>2</sub>と電解質との副反応により、複合酸化物(A)の劣化や、分解反応物の負極12への堆積などが生じ、電池抵抗が上昇すると考えられるが、複合酸化物(B)の効果により抵抗上昇が効果的に抑制される。

[0036] 複合酸化物(A)は、例えば、少なくとも初期充放電前において、空間群Immmに属する結晶構造を有する。また、複合酸化物(A)は、初期充放電後において、一般式Li<sub>a</sub>Ni<sub>b</sub>M<sub>1-b</sub>O<sub>2</sub> (0.5 ≤ a ≤ 1.5) で表される組成を有する。なお、複合酸化物(A)は、初期充放電後においても、充放電時にある程度Liを放出し、吸蔵するが、電池容量を確保するためには複合酸化物(C)を添加することが好ましい。複合酸化物(A)には、組成が類似する複数種の複合酸化物が含まれていてもよく、上記一般式を満たさない化合物、例えばLi<sub>2</sub>O及びNiOが含まれていてもよい。

[0037] 複合酸化物(B)は、正極合剤層31において、例えば、複数の複合酸化物(A)に囲まれた状態で存在している。そして、複合酸化物(A, B)の粒子表面同士が互いに接触している。この場合、複合酸化物(A, B)の相互作用がより効果的に発現され、抵抗上昇の抑制効果が高まると考えられる。なお、複合酸化物(B)は、意図的に添加されるものに限定されず、他の複合酸化物の副生成物、又は他の正極材料の不純物として混入されるもので

あってもよい。

- [0038] 複合酸化物 (A) は、例えば、所定量の Li 原料及び Ni 原料を混合して混合物を得る第 1 工程と、当該混合物を 500℃～800℃で、10時間～30時間焼成する第 2 工程とを経て製造される。第 1 工程では、必要により原料を粉砕してもよく、上記一般式を満たす範囲で、金属元素 M1 を含有する原料を添加してもよい。また、第 2 工程では、混合物をペレット状に成形してから焼成を行ってもよく、焼成後に解砕処理を行ってもよい。第 2 工程の焼成は、例えば、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行う。
- [0039] 複合酸化物 (A) の空隙率の調整方法は特に限定されないが、複合酸化物 (A) の空隙率は、例えば、Ni 原料に対する Li 原料の比率、原料の粒径や純度、金属元素 M1 の添加量、ペレットの密度、焼成プロファイルや焼成時間により調整できる。複合酸化物 (A) の合成反応を妨げない範囲内で、Ni 原料に対する Li 原料の比率は小さく、原料粒径は大きく、原料純度は低く、金属元素 M1 の添加量を多く、ペレット密度は低く（もしくは成型しない）、焼成時間は短くすることで、空隙率を高く調整できる。
- [0040] Li 原料の一例としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{LiF}$  等が挙げられる。Ni 原料の一例としては、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiCO}_3$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  等が挙げられる。M1 原料としては、例えば、M1 の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等が挙げられる。各原料の混合割合は、複合酸化物 (A) の組成が上記一般式を満たすように調整される。例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$  及び  $\text{NiO}$  を、Ni に対する Li のモル比が 2～2.1 となるように混合することで、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  が得られる。
- [0041] 複合酸化物 (A) には、上述のように、 $\text{Li}_2\text{O}$  及び  $\text{NiO}$  が含まれていてもよい。例えば、原料として  $\text{Li}_2\text{O}$  及び  $\text{NiO}$  を用いた場合に、これらが未反応成分として複合酸化物 (A) に含まれる場合がある。また、複合酸化物 (A) と N-メチルピロリドン (NMP) とを、0.1 : 20 の質量比で混合、攪拌して 24 時間常温保存した際に、NMP に抽出される Li 量が 10

0  $\mu$ mol/g以下であることが好ましい。この方法により、複合酸化物（A）に含まれる、NMPにより抽出されやすい状態で存在するLi量を測定できる。NMPに抽出されるLi量が100  $\mu$ mol/g超の場合は、正極合剤スラリーの性状が悪化することがある。

[0042] [第2リチウム遷移金属複合酸化物（複合酸化物（B））]

複合酸化物（B）は、上述の通り、 $\text{Li}_c\text{Ni}_{2-c-d}\text{M}_2\text{O}_2$ （式中、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、M2はLi、Niを除く少なくとも1種の金属元素）で表される複合酸化物である。金属元素M2の含有量は、Li、Niの含有量より少ないことが好ましく、例えば、金属元素の総モル量に対して10mol%未満、又は5mol%未満である。金属元素M2の一例としては、Cu、Sr、Ca、Nb、Si、及びAlから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0043] 複合酸化物（B）は、充放電によりLiの放出、吸蔵が起こらず、その組成は変化しない。初期充電時によりLiを放出した複合酸化物（A）は、活性が高く、電解質と反応することで電池の抵抗が上昇することがあるが、複合酸化物（B）を複合酸化物（A）と併用した場合、電池の抵抗上昇が特異的に抑制される。この2種類の複合酸化物の併用による抵抗上昇抑制のメカニズムは明らかではないが、複合酸化物（B）が複合酸化物（A）の粒子表面を保護し、Li放出後の複合酸化物（A）と電解質との副反応を抑制していると考えられる。複合酸化物（B）には、組成が類似する複数種の複合酸化物が含まれていてもよい。上記一般式中のcは、より好ましくは $0.1 \leq c \leq 0.5$ 、又は $0.2 \leq c \leq 0.4$ である。cが当該範囲内であれば、抵抗上昇がより効果的に抑制される。なお、複合酸化物（B）の組成は、X線回折パターンから同定でき、またICP発光分光分析を用いて解析できる。

[0044] 複合酸化物（B）は、例えば、放射光X線回折（光エネルギー16 keV）の回折角（ $2\theta$ ） $21.40^\circ \sim 21.65^\circ$ にピークトップを有する少なくとも1つの回折ピークをもつ複合酸化物である。この回折ピークは、 $2\theta = 21.40^\circ \sim 21.65^\circ$ の範囲にピークトップが存在すればよく、

ピークの全体がこの範囲に存在しないブロードなピークであってもよい。複合酸化物（B）のX線回折パターンには、例えば、 $2\theta = 21.40^\circ \sim 21.65^\circ$  の範囲に1つのピークトップが存在する。

[0045] 複合酸化物（B）のX線回折パターンは、放射光施設（あいちシンクロトロン光センターのビームラインBL5S2）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。

光エネルギー；16 keV

スキャン範囲； $10^\circ \sim 90^\circ$

解析光学系：デバイシェラー型

得られたデータを同定解析ソフトPDXL（リガク社製）でピークサーチし、複合酸化物（B）の同定を行う。上記の装置での測定では、NiOは $21.36^\circ$  にピークをもち、上記一般式中のcが増えるに従いピークは高角度側にシフトする。上記一般式中のcが上記の範囲内であれば、 $21.40^\circ \sim 21.65^\circ$  にメインピークが存在する。他のピークも含めてJCPDSカードと照合することにより複合酸化物（B）を同定することができる。

[0046] 複合酸化物（B）は、例えば、複合酸化物（A）よりも粒径が小さな粒子であって、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子である。複合酸化物（B）のD50は、 $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$  が好ましく、 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  がより好ましく、 $2\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$  が特に好ましい。複合酸化物（B）の粒径を複合酸化物（A）の粒径よりも小さくすることで、各粒子の良好な接触状態が得られ、抵抗上昇の抑制効果が高まる。また、複合酸化物（B）のBET比表面積は、例えば、 $0.5\text{m}^2/\text{g} \sim 2.5\text{m}^2/\text{g}$  である。

[0047] 複合酸化物（B）は、正極合剤層31において、例えば、複数の複合酸化物（A）に囲まれた状態で存在している。そして、複合酸化物（A，B）の粒子表面同士が互いに接触している。この場合、複合酸化物（A，B）の相互作用がより効果的に発現され、抵抗上昇の抑制効果が高まると考えられる。なお、複合酸化物（B）は、意図的に添加されるものに限定されず、他の複合酸化物の副生成物、又は他の正極材料の不純物として混入されるもので

あってもよい。

[0048] 複合酸化物 (B) は、例えば、所定量の Li 原料及び Ni 原料を混合して混合物を得る第 1 工程と、当該混合物を 500℃～800℃で、10時間～30時間焼成する第 2 工程とを経て製造される。第 1 工程では、必要により原料を粉砕してもよく、複合酸化物 (B) の X 線回折パターンが上記条件を満たす範囲で、金属元素 M2 を含有する原料を添加してもよい。また、第 2 工程では、混合物をペレット状に成形してから焼成を行ってもよく、焼成後に解砕処理を行ってもよい。第 2 工程の焼成は、例えば、大気中又は酸素雰囲気下で行う。

[0049] Li 原料の一例としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{LiF}$  等が挙げられる。Ni 原料の一例としては、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni(OH)}_2$ 、 $\text{NiCO}_3$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{Ni(NO}_3)_2$  等が挙げられる。Li 原料と Ni 原料の混合比は、例えば、複合酸化物 (B) の X 線回折パターンが上記条件を満たすように、また上記一般式中の c が、 $0 < c \leq 0.5$  の条件を満たすように調整される。

[0050] [第 3 リチウム遷移金属複合酸化物 (複合酸化物 (C)) ]

複合酸化物 (C) は、上記一般式  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_3\text{zO}_2$  (式中、 $0.97 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、M3 は Mn、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al 及び Zr から選択される少なくとも 1 種の元素) で表される複合酸化物であって、必須構成元素として Mn、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al 及び Zr から選択される少なくとも 1 種の金属元素 M3 を含有する。また、複合酸化物 (C) は Co を含有することが好ましい。但し、Co は特に希少で高価であることから、複合酸化物 (C) は実質的に Co を含有しないものであってもよい。複合酸化物 (C) が Co を含有する場合、Co 含有量は、Li を除く金属元素の総モル量に対して、20 mol% 以下であることが好ましく、0.1 mol%～10 mol% であることがより好ましく、0.5 mol%～5 mol% であることが

特に好ましい。なお、複合酸化物中の金属元素のモル分率は、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析により測定できる。

[0051] 複合酸化物（C）は、Liを除く金属元素のうち、Niの含有量が最も多いことが好ましい。Ni含有量は、Liを除く金属元素の総モル量に対して、好ましくは50mol%以上であり、より好ましくは70mol%以上、特に好ましくは80mol%以上である。Ni含有量の好適な一例は、80mol%～97mol%、又は85mol%～95mol%である。即ち、上記一般式においてNi含有量を示す $(1-y-z)$ の好適な一例は、 $0.80 \leq (1-y-z) \leq 0.97$ 、又は $0.85 \leq (1-y-z) \leq 0.95$ である。

[0052] 複合酸化物（C）の好適な一例は、上述のように、Liを除く金属元素の総モル量に対して80mol%以上のNiを含有する複合酸化物である。複合酸化物（C）中の金属元素に占めるNiの割合を多くすることで、電池の高容量化を図ることができる。また、Niリッチな複合酸化物（C）は、複合酸化物（B）との相性が良好であり、サイクル特性の改善の面でも有効である。上記一般式においてLi含有量を示す $x$ は、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、又は $0.97 \leq x \leq 1.2$ であり、複合酸化物（C）は遷移金属に対するLiのモル比が1を超えるリチウム過剰型の複合酸化物であってもよい。

[0053] 複合酸化物（C）は、Mn、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al及びZrから選択される少なくとも1種の金属元素M3を含有する。金属元素M3は、Mn及びAlの少なくとも一方を含有することが好ましい。金属元素M3の含有量は、元素が複数である場合は合計で、Liを除く金属元素の総モル量に対して50mol%以下であることが好ましく、0.1mol%～20mol%であることがより好ましく、0.5mol%～10mol%であることがさらに好ましく、1mol%～10mol%であることが特に好ましい。

[0054] 複合酸化物（C）は、例えば、空間群R-3mに属する結晶構造を有する。そして、複合酸化物（C）は、遷移金属層、Li層、及び酸素層を含む層

状構造を有する。この場合、複合酸化物（A，B）の機能がより効果的に作用し、充放電を繰り返しても安定した結晶構造が維持される。複合酸化物（C）は、例えば、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子である。複合酸化物（C）のD50は、 $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ であることがより好ましい。複合酸化物（C）の一次粒子の粒径は、例えば、 $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ である。また、複合酸化物（C）のBET比表面積は、例えば、 $0.2\text{m}^2/\text{g}\sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0055] また、複合酸化物（C）の粒子表面には、Sr、Ca、W、Mg、Nb、Al、B及びZrから選択される少なくとも1種（以下、「金属元素M4」とする）を含有する化合物が固着していてもよい。金属元素M4を含有するM4化合物は、複合酸化物（C）の粒子表面に点在していてもよく、粒子表面の全体を覆うように層状に存在していてもよい。M4化合物の層の厚みは、例えば、 $0.1\text{nm}\sim 5\text{nm}$ である。M4化合物は、複合酸化物（C）の表面を保護し、また複合酸化物（A，B）の表面も保護すると考えられ、これにより複合酸化物（A，B，C）の粒子表面における電解質の副反応が抑制される。

[0056] M4化合物は、酸化物、水酸化物、又は炭酸塩である。M4化合物の具体例としては、SrO、CaO、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 等が挙げられる。M4化合物の量は、複合酸化物（C）を構成するLiを除く金属元素の総モル量に対して、例えば、金属元素M4換算で $0.05\text{mol}\% \sim 1.0\text{mol}\%$ である。M4化合物の存在は、エネルギー分散型X線分光法（TEM-EDX）により確認できる。また、金属元素M4は、複合酸化物（C）をフッ硝酸に溶解させた溶液をICP発光分光分析することで測定できる。

[0057] 複合酸化物（C）は、例えばNi、金属元素M3等を含む複合酸化物を得る第1工程と、当該複合酸化物とLi原料を混合して混合物を得る第2工程と、当該混合物を焼成する第3工程とを経て製造される。複合酸化物（C）の粒子表面にM4化合物を固着させる場合、第2工程で金属元素M4を含む

原料（以下、「M4原料」とする）を添加してもよい。複合酸化物（C）及びM4化合物の組成、粒径、BET比表面積等は、原料の混合比率、第3工程における焼成条件等を制御することにより調整できる。

[0058] 第1工程では、例えばNi、金属元素M3等の金属元素を含む金属塩の溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液を滴下し、pHをアルカリ側（例えば8.5～12.5）に調整することにより、金属元素を含む複合水酸化物を析出（共沈）させる。その後、この複合水酸化物を焼成することにより、Ni、金属元素M3等を含む複合酸化物を得る。焼成温度は、特に制限されないが、一例としては300～600℃である。

[0059] 第2工程では、第1工程で得られた複合酸化物、Li原料、及び必要によりM4原料を混合して混合物を得る。Li原料の一例としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{LiF}$ 等が挙げられる。M4原料の一例としては、M4の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等が挙げられる。第1工程で得られた複合酸化物とLi原料との混合比率は、例えば、Liを除く金属元素：Liのモル比が、1：0.98～1：1.22となるように調整する。また、複合酸化物と、M4原料との混合比率は、例えば、Liを除く金属元素：M4のモル比が、1：0.0005～1：0.01となるように調整する。

[0060] 第3工程では、第2工程で得られた混合物を所定の温度及び時間で焼成し、焼成物を得る。混合物の焼成は、例えば、焼成炉内で、酸素気流下、450℃以上680℃以下の第1設定温度まで第1昇温速度で焼成する第1焼成工程と、第1焼成工程後に、焼成炉内で、酸素気流下、680℃超過800℃以下の第2設定温度まで第2昇温速度で焼成する第2焼成工程とを含む、多段階焼成により行われる。第1昇温速度は1.5℃/min～5.5℃/minであり、第2昇温速度は第1昇温速度より遅く、0.1℃/min～3.5℃/minとしてもよい。なお、昇温速度は、各焼成工程において複数設定されてもよい。

[0061] 第1焼成工程における第1設定温度の保持時間は、0時間～5時間が好ましく、0時間～3時間がより好ましい。なお、設定温度の保持時間とは、設定温度に達した後、設定温度を維持する時間である。第2焼成工程における第2設定温度の保持時間は、1時間～10時間が好ましく、1時間～5時間がより好ましい。混合物の焼成は、酸素濃度60%以上の酸素気流中に行い、酸素気流の流量を、焼成炉10cm<sup>3</sup>あたり、0.2mL/min～4mL/min、及び混合物1kgあたり0.3L/min以上としてもよい。焼成物は、水洗、脱水、乾燥を行い、不純物を除去してもよい。

[0062] なお、第2工程でM4原料を添加せず、第3工程、焼成物の水洗時、又は乾燥時に、M4原料を添加し、例えば、真空雰囲気中、150℃～400℃、0.5時間～15時間の熱処理を行うことで、複合酸化物(C)の粒子表面にM4化合物を固着させてもよい。

[0063] <負極>

図2に示すように、負極12は、負極芯体40と、負極芯体40の少なくとも一方の面に形成された負極合剤層41とを有する。負極芯体40には、銅、銅合金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。負極合剤層41は、負極活物質及び結着剤を含み、負極芯体40の両面に形成されることが好ましい。また、負極合剤層41には、導電剤が添加されていてもよい。負極12は、負極芯体40上に負極活物質及び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、圧縮して負極合剤層41を負極芯体40の両面に形成することにより製造できる。

[0064] 負極合剤層41には、負極活物質として、炭素系活物質と、Si、Sn、Sb、Mg及びGeから選択される少なくとも1種（以下、「金属元素M5」とする）及び金属元素M5を含有するM5化合物の少なくとも一方が含まれる。金属元素M5及びM5化合物の含有量は、負極活物質の総質量に対して、0.5質量%～30質量%が好ましく、1質量%～15質量%がより好ましい。

- [0065] 負極合剤層41には金属元素M5が添加されてもよいが、好ましくはM5化合物が添加される。M5化合物の一例としては、SiC、SnO<sub>2</sub>、酸化ケイ素相及び当該酸化ケイ素相中に分散したSiを含有する第1のケイ素材料(SiO)、ケイ酸リチウム相及び当該ケイ酸リチウム相中に分散したSiを含有する第2のケイ素材料(LSX)、炭素相と炭素相に分散したSiを含有する第3のケイ素材料(Si-C)等が挙げられる。中でも、SiO、LSX、又はSi-Cが好ましい。
- [0066] 炭素系活物質には、例えば、鱗片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などが用いられる。炭素系活物質(黒鉛)の含有量は、負極活物質の質量に対して、70質量%~99.5質量%が好ましく、85質量%~99質量%がより好ましい。また、炭素系活物質のD50は、1μm~20μmが好ましく、2μm~15μmがより好ましい。炭素系活物質とM5化合物を併用することにより、良好なサイクル特性を維持しつつ、高容量化を図ることができる。
- [0067] SiO及びLSXは、例えば、D50が黒鉛のD50よりも小さな粒子である。SiO及びLSXのD50は、1μm~15μmがより好ましく、3μm~10μmがより好ましい。SiO及びLSXの粒子表面には、導電性の高い材料で構成される導電層が形成されていてもよい。好適な導電層の一例は、炭素材料で構成される炭素被膜である。導電層の厚みは、導電性の確保と粒子内部へのLiイオンの拡散性を考慮して、好ましくは1nm~200nmであり、より好ましくは5nm~100nmである。
- [0068] SiOは、酸化ケイ素相中に微細なSi粒子が分散した粒子構造を有する。好適なSiOは、非晶質の酸化ケイ素のマトリックス中に微細なSi粒子が略均一に分散した海島構造を有し、一般式SiO<sub>x</sub>(0<x≤2)で表される。酸化ケイ素相は、Si粒子よりも微細な粒子の集合によって構成される。Si粒子の含有率は、電池容量とサイクル特性の両立等の観点から、SiOの総質量に対して35質量%~75質量%が好ましい。
- [0069] 酸化ケイ素相中に分散するSi粒子の平均粒径は、例えば、充放電前にお

いて500nm以下であり、好ましくは200nm以下、又は50nm以下である。充放電後においては、例えば400nm以下、又は100nm以下である。Si粒子の平均粒径は、SiOの粒子断面をSEM又は透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察し、100個のSi粒子の最長径の平均値として求められる（LSX、Si-Cについても同様）。

[0070] LSXは、ケイ酸リチウム相中に微細なSi粒子が分散した粒子構造を有する。好適なLSXは、ケイ酸リチウムのマトリックス中に微細なSi粒子が略均一に分散した海島構造を有する。ケイ酸リチウム相は、Si粒子よりも微細な粒子の集合によって構成される。Si粒子の含有率は、SiOの場合と同様に、LSXの総質量に対して35質量%～75質量%が好ましい。また、Si粒子の平均粒径は、例えば充放電前において500nm以下であり、好ましくは200nm以下、又は50nm以下である。

[0071] ケイ酸リチウム相は、一般式 $Li_{2z}SiO_{(2+z)}$  ( $0 < z < 2$ ) で表される化合物で構成されることが好ましい。即ち、ケイ酸リチウム相には、 $Li_4SiO_4$  ( $Z=2$ ) が含まれない。 $Li_4SiO_4$ は、不安定な化合物であり、水と反応してアルカリ性を示すため、Siを変質させて充放電容量の低下を招く場合がある。ケイ酸リチウム相は、安定性、作製容易性、Liイオン導電性等の観点から、 $Li_2SiO_3$  ( $Z=1$ ) 又は $Li_2Si_2O_5$  ( $Z=1/2$ ) を主成分とすることが好適である。 $Li_2SiO_3$ 又は $Li_2Si_2O_5$ を主成分とする場合、当該主成分の含有量はケイ酸リチウム相の総質量に対して50質量%超過であることが好ましく、80質量%以上がより好ましい。

[0072] Si-Cは、炭素相と、炭素相内に分散しているSi粒子とを有する。好適なSi-CのSi粒子の含有量は、高容量化等の点で、30質量%以上、80質量%以下であることが好ましく、35質量%以上、75質量%以下であることが好ましく、55質量%以上、70質量%以下であることがより好ましい。好適なSi粒子の平均粒径は、一般的に充放電前において500nm以下であり、200nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましい。充放電後においては、400nm以下が好ましく、100nm以下がより

好ましい。

[0073] 負極合剤層41に含まれる結着剤には、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、特にスチレン-ブタジエンゴム(SBR)を用いることが好ましい。また、負極合剤層41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。結着剤の含有量は、負極活物質の質量に対して、例えば0.1質量%~5質量%である。

[0074] <セパレータ>

図2に示すように、セパレータ13は、多孔質の基材50と、基材50の表面のうち正極11側を向いた表面に形成された表層51とを有する。表層51は、無機粒子及び結着剤を含む層である。表層51は、基材50の両面に形成されてもよいが、高容量化等の観点から正極11側を向いた基材50の片面のみに形成されることが好ましい。セパレータ13は、正極11と負極12の間に介在して両極の電氣的接触を防止する多孔質シートであって、イオン透過性及び絶縁性を有する。セパレータ13の空隙率は、例えば30%~70%である。なお、セパレータ13の空隙率は基材50の空隙率によって決定される。

[0075] 基材50は、樹脂製の多孔質シートである。基材50の厚みは、好ましくは5 $\mu$ m~50 $\mu$ mであり、より好ましくは10 $\mu$ m~30 $\mu$ mである。基材50を構成する樹脂は特に限定されないが、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと $\alpha$ オレフィンの共重合体等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、フッ素樹脂、セルロース等が挙げられる。基材50は、単層構造であってもよく、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンの3層構造等の積層構造を有していてもよい。

[0076] 表層51は、基材50と同様に多孔質であり、イオン透過性及び絶縁性を有する。表層51の厚みは特に限定されないが、基材50の厚みより薄いことが好ましく、例えば、 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ である。表層51は、正極合剤層31の表面に接しており、基材50の片面の略全域に形成されることが好ましい。表層51は、例えば、無機粒子及び結着剤を含むスラリーを基材50の表面全体に塗布した後、塗膜を乾燥させることにより形成できる。

[0077] 表層51は、無機粒子を主成分とする層である。無機粒子の含有量は、表層51の総質量に対して、好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上である。無機粒子の含有量の好適な範囲は、70質量%~99質量%が好ましく、80質量%~98質量%がより好ましく、85質量%~95質量%が特に好ましい。表層51は、導電性異物によるセパレータ13の損傷、異常発熱時のセパレータ13の変形等を抑制する機能を有する。さらに、正極11と接する表層51は、複合酸化物(B)との相互作用により正極11における電解質の副反応を抑制すると考えられ、表層51を設けることで、電池のサイクル特性及び保存特性が特異的に向上する。

[0078] 表層51に含まれる無機粒子としては、金属酸化物、金属窒化物、金属フッ化物、金属炭化物、水酸化アルミニウム(ベーマイト)、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の金属炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム等の金属硫酸塩などの粒子が挙げられる。無機粒子は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。無機粒子のD50は、好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である。

[0079] 金属酸化物の一例は、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化珪素、酸化マンガン等である。金属窒化物の一例は、窒化チタン、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マグネシウム、窒化ケイ素等である。金属フッ化物の一例は、フッ化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化マグネシウム

、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等である。金属炭化物の一例は、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化タングステン等である。サイクル特性及び保存特性改善の観点から、好適な無機粒子の一例は、アルミナ、ベーマイト、及び硫酸バリウムから選択される少なくとも1種である。

[0080] 表層51に含まれる結着剤は、無機粒子同士を固着できると共に、基材50に対して無機粒子を固着でき、かつ耐電解液性を有するものであれば特に限定されず、例えば、正極合剤層31及び負極合剤層41に用いられる結着剤と同種のものを使用できる。具体例としては、PVDF、PTFE等のフッ素樹脂、PAN、アクリル樹脂などが挙げられる。また、アラミド樹脂のような耐熱性の高い樹脂を用いてもよい。好適な結着剤の一例としては、アラミド樹脂及びアクリル樹脂から選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0081] <非水電解質>

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、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むとしてもよい。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。なお、非水電解質は、液体電解質に限定されず、固体電解質であってもよい。

[0082] 非水電解質には、電解質塩として、スルホニルイミド塩が含まれている。複合酸化物(A, B)又は複合酸化物(A, B, C)を含む正極11を備えた非水電解質二次電池10において、非水電解質にスルホニルイミド塩を添加することにより、正極活物質の粒子表面に良好な保護被膜が形成され、粒子表面における電解質の副反応が抑えられると考えられ、サイクル特性が特異的に向上する。スルホニルイミド塩の濃度は、好ましくは0.05mol

／L～2.5 mol/Lであり、より好ましくは0.1 mol/L～2.0 mol/Lであり、特に好ましくは0.1 mol/L～1.5 mol/Lである。スルホニルイミド塩の含有量が当該範囲内であれば、サイクル特性をより効果的に改善することができる。

- [0083] 非水電解質に添加されるスルホニルイミド塩は、リチウムスルホニルイミドであることが好ましい。リチウムスルホニルイミドは、例えば、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウムビス（ノナフルオロブタンスルホニル）イミド、リチウムビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミド（LIBETI）等が挙げられる。中でも、LiFSI、及びリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドから選択される少なくとも1種のリチウムスルホニルイミドが好ましい。スルホニルイミド塩は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。
- [0084] 非水電解質には、さらに、他のリチウム塩が含有されていてもよい。他のリチウム塩の例としては、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSCN、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、Li(P(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)F<sub>4</sub>)、LiPF<sub>6-x</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>x</sub>（1<x<6、nは1又は2）、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiCl、LiBr、LiI、クロロランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Li(B(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>)等のホウ酸塩類などが挙げられる。中でも、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、LiPF<sub>6</sub>を用いることが好ましい。
- [0085] 非水電解質には、リチウムスルホニルイミド及び第2のリチウム塩が共存していることが好ましい。この場合、LiFSIとLiPF<sub>6</sub>の組み合わせが特に好ましい。リチウムスルホニルイミドの濃度は、第2のリチウム塩が含まれる場合も、例えば、上記範囲に調整される。具体例としては、リチウムスルホニルイミドの濃度を0.1 mol/L～1.5 mol/Lとし、リチウム塩の合計の濃度を1.5 mol/L～2.5 mol/Lとする。リチウムスルホニルイミドの濃度は、例えば、非水電解質に含まれるリチウム塩の

濃度の30%~70%である。

[0086] また、非水電解質には、ビニレンカーボネート（VC）、エチレンサルファイト（ES）、シクロヘキシルベンゼン（CHB）、オルトターフェニル（OTP）、プロパンスルトン系化合物等の添加剤が含有していてもよい。中でも、高容量化等の観点から、VCを添加することが好ましい。添加剤の濃度は特に制限されるものではないが、一例としては0.1質量%~5質量%である。

[0087] 非水溶媒には、上述の通り、エステル類及びエーテル類が用いられる。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、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、 $\gamma$ -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。

[0088] 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-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、1,3,5-トリオキサソラン、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。

## 実施例

[0089] 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。

[0090] [正極の作製]

原料に $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{NiO}$ を用いて上記のように条件を調整して焼成することにより、空隙率2.2%の $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ を含む複合酸化物(A1)を準備した。複合酸化物(A1)と、アセチレンブラック(AB)と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、92:5:3の固形分質量比で混合し、N-メチルピロリドン(NMP)を適量加えた後、これを混練して正極合剤スラリーを調製した。当該正極合剤スラリーをアルミニウム箔からなる正極芯体に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延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剤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。複合酸化物(A1)は、主成分の $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ と、少量の $\text{Li}_2\text{O}$ 、及び $\text{NiO}$ とを含み、X線回折法により、結晶構造が空間群 $\text{Immm}$ に属するものと同定された。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した複合酸化物(A1)のD50は $10\mu\text{m}$ であった。

[0091] [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)とを、3:7の体積比(25℃、1気圧)で混合した混合溶媒に対して、 $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/L}$ の濃度で溶解し、非水電解質を調製した。

[0092] [試験セルの作製]

負極として、 $\text{Li}$ 箔を所定の大きさに切り出したものを用いた。作製した

正極の露出部にアルミニウムリードを、当該負極の所定の位置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対向させて電極体を作製した。この電極体を外装体内に収容し、調製した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。

[0093] <実施例 2>

正極の作製において、複合酸化物 (A 1) の代わりに空隙率 3.6% の  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  を含む複合酸化物 (A 2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

[0094] <実施例 3>

正極の作製において、複合酸化物 (A 1) の代わりに空隙率 4.8% の  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  を含む複合酸化物 (A 3) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

[0095] <実施例 4>

正極の作製において、複合酸化物 (A 1) の代わりに空隙率 6.4% の  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  を含む複合酸化物 (A 4) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

[0096] <実施例 5>

正極の作製において、複合酸化物 (A 1) の代わりに空隙率 8.2% の  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  を含む複合酸化物 (A 5) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

[0097] <比較例>

正極の作製において、複合酸化物 (A 1) の代わりに空隙率 1.1% の  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  を含む複合酸化物 (A 6) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

[0098] 実施例及び比較例の各試験セルについて、下記の方法により初回充電容量の評価を行った。評価結果は、正極に用いた複合酸化物 (A) の空隙率と共に表 1 に示した。表 1 に示す初回充電容量は、比較例の試験セルの充電容量を基準 (100) としたときの相対値である。

## [0099] [初回充電容量の評価]

試験セルを、25℃の温度環境下、0.3Cで電池電圧が4.3Vになるまで定電流充電を行い、4.3Vで電流値が0.02Cになるまで定電圧充電を行った。この時の充電容量を初回充電容量とした。

## [0100] [表1]

|       | 複合酸化物 A<br>の空隙率<br>(%) | 初回充電容量 |
|-------|------------------------|--------|
| 実施例 1 | 2.2                    | 106    |
| 実施例 2 | 3.6                    | 109    |
| 実施例 3 | 4.8                    | 110    |
| 実施例 4 | 6.4                    | 111    |
| 実施例 5 | 8.2                    | 111    |
| 比較例   | 1.1                    | 100    |

[0101] 表1に示す結果から理解されるように、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、初回充電容量が大きくなっている。つまり、正極活物質として空隙率が2%~10%の複合酸化物を用いることで、初期充電時に十分な量のLiを負極に供給することができるので、電池容量を向上させることができる。

[0102] また、別途、以下のように複合酸化物(B1)を準備し、複合酸化物(B1)と複合酸化物Aとの混合物を正極活物質として、実施例6及び7の試験セルを作製した。

## [0103] [複合酸化物(B1)の合成]

Li<sub>2</sub>O、NiOを、LiとNiのモル比が0.3:1.7となるように秤量し、これらを粉碎しつつ混合して混合物を作製した。次に、この混合物を、酸素雰囲気下、650℃で20時間焼成し、さらに解砕することで複合酸化物(B1)を得た。上記放射光施設を用いて複合酸化物(B1)のX線回折測定を行ったところ、得られたX線回折パターンの2θ=21.40°~21.65°の範囲には、21.48°にピークトップを有する1本のピークが確認された。また、複合酸化物(B1)の組成は、他のピークも含めた

JCPDSカードとの照合により、 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.7}\text{O}_2$ であることが確認された。複合酸化物（B1）のD50は $5\mu\text{m}$ であった。

[0104] <実施例6>

正極の作製において、複合酸化物（A1）の代わりに複合酸化物（A1，B1）を98：2質量比で混合したものをを用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製した。

[0105] <実施例7>

正極の作製において、複合酸化物（A6）の代わりに複合酸化物（A6，B1）を98：2の質量比で混合したものをを用いたこと以外は、実施例5と同様にして試験セルを作製した。

[0106] 実施例1、5、6及び7の試験セルについて、下記の方法により抵抗上昇率の評価を行った。評価結果は、正極の構成と共に表2に示した。表2に示す抵抗上昇率は、実施例1の試験セルの抵抗上昇率を基準（100）としたときの相対値である。

[0107] [抵抗上昇率の評価]

下記サイクル試験の1サイクル後の抵抗と、15サイクル後の抵抗とを、日置電機製バッテリーハイテスタBT3562（測定ソース周波数：1kHz）を用いて求め、下記式により抵抗上昇率を算出した。

抵抗上昇率 =  $(15\text{サイクル後抵抗} - 1\text{サイクル後抵抗}) / (1\text{サイクル後抵抗})$

<サイクル試験>

試験セルを、 $25^\circ\text{C}$ の温度環境下、 $0.3\text{C}$ で電池電圧が $4.3\text{V}$ になるまで定電流充電を行い、 $4.3\text{V}$ で電流値が $0.02\text{C}$ になるまで定電圧充電を行った。その後、 $0.05\text{C}$ で電池電圧が $2.5\text{V}$ になるまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを15サイクル繰り返した。

[0108]

[表2]

|       | 正極                  |                    |                      | 抵抗上昇率 |
|-------|---------------------|--------------------|----------------------|-------|
|       | 複合酸化物 A<br>含有量(質量%) | 複合酸化物 A<br>の空隙率(%) | 複合酸化物B 1<br>含有量(質量%) |       |
| 実施例 1 | 100                 | 2.2                | 0                    | 100   |
| 実施例 6 | 98                  | 2.2                | 2                    | 98.0  |
| 実施例 5 | 100                 | 8.2                | 0                    | 101.0 |
| 実施例 7 | 98                  | 8.2                | 2                    | 98.1  |

[0109] 表 2 に示す結果から理解されるように、実施例 6 の試験セルは実施例 1 の試験セルと比べて、15 サイクル後の抵抗上昇が低く抑えられている。つまり、複合酸化物 (A 1) と、複合酸化物 (B 1) とを含む正極を用いた場合、電池の抵抗上昇が特異的に抑制される。

[0110] また、実施例 5 の試験セルは実施例 1 の試験セルと比べて、15 サイクル後の抵抗上昇が大きい。これは空隙率の高い複合酸化物 (A 5) の充電容量が大きく、活性の高い  $\text{LiNiO}_2$  が多く存在するため、電解質との副反応が起こり易いことに加え、上記で説明したように外部と接続する空隙 37 d の存在する数も増加し、そこを活性点とした副反応が起こりやすくなるのが原因と考えられる。そのような場合においても実施例 7 のように複合酸化物 (B 1) を混合することにより副反応を引き起こしやすい複合酸化物 (A 5) の粒子表面を効果的に保護し、結果実施例 6 とほぼ同等の抵抗上昇にとどめることが可能になる。

### 符号の説明

[0111] 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asket、30 正極芯体、31 正極合剤層、40 負極芯体、41 負極合剤層

## 請求の範囲

- [請求項1] 一般式  $Li_aNi_bM1_{1-b}O_2$  (式中、 $1.5 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.95 \leq b \leq 1.00$ 、 $M1$ はCu、Sr、Ca、Nb、Si、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表される第1リチウム遷移金属複合酸化物を含み、
- 前記第1リチウム遷移金属複合酸化物は内部に空隙を有し、前記第1リチウム遷移金属複合酸化物の空隙率は2%~10%である、非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記第1リチウム遷移金属複合酸化物は、空間群  $Immm$  に属する結晶構造を有する、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3] 前記第1リチウム遷移金属複合酸化物には、 $Li_2O$  及び  $NiO$  が含まれる、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] 一般式  $Li_cNi_{2-c-d}M2_dO_2$  (式中、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $M2$ はLi、Niを除く少なくとも1種の金属元素) で表される第2リチウム遷移金属複合酸化物をさらに含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 前記第2リチウム遷移金属複合酸化物の含有量は、前記第1リチウム遷移金属複合酸化物及び前記第2リチウム遷移金属複合酸化物の総質量に対して0.1質量%~20質量%である、請求項4に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 前記第2リチウム遷移金属複合酸化物には、放射光X線回折(光エネルギー16keV)の回折角( $2\theta$ )  $21.40^\circ \sim 21.65^\circ$  にピークトップを有する少なくとも1つの回折ピークをもつ、請求項4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項7] 一般式  $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM3_zO_2$  (式中、 $0.97 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、 $M3$ はMn、W、Mg、M

o、Nb、Ti、Si、Al及びZrから選択される少なくとも1種の元素)で表される第3リチウム遷移金属複合酸化物をさらに含む、請求項4～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項8] 前記第1及び前記第2リチウム遷移金属複合酸化物の含有量は、前記第1リチウム遷移金属複合酸化物、前記第2リチウム遷移金属複合酸化物、及び前記第3リチウム遷移金属複合酸化物の総質量に対して0.1質量%～15質量%である、請求項7に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項9] 前記第3リチウム遷移金属複合酸化物は、空間群R-3mに属する結晶構造を有する、請求項7又は8に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

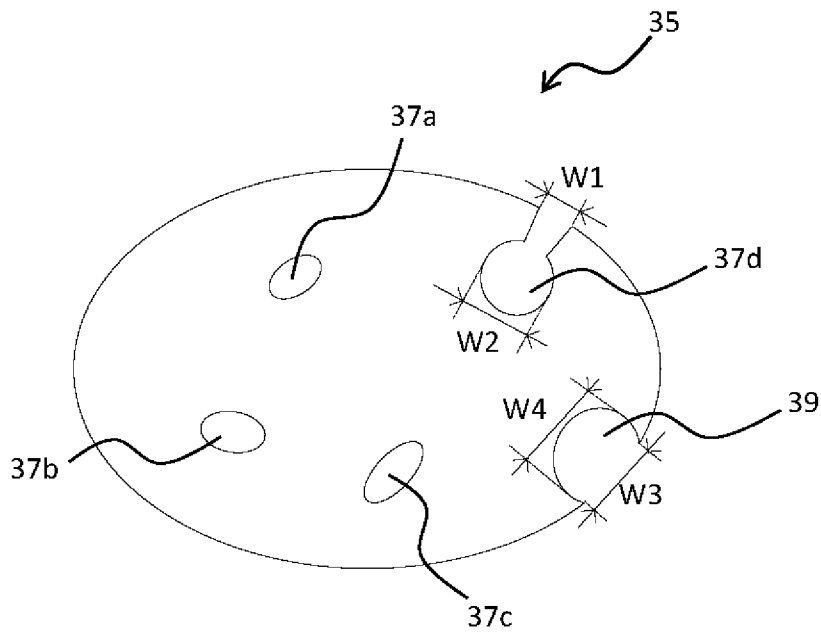
[請求項10] 前記第3リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面には、Sr、Ca、W、Mg、Nb、Ti、Si、Al、B及びZrから選択される少なくとも1種の元素を含有する化合物が固着している、請求項7～9のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項11] 前記Sr、Ca、W、Mg、Nb、Al、B及びZrから選択される少なくとも1種の金属元素を含有する化合物の量は、前記第3リチウム遷移金属複合酸化物のLiを除く金属元素に対して当該金属元素換算で0.05mol%～1.0mol%である、請求項10に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項12] 請求項1～11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た、非水電解質二次電池。



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/027862

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |   |  |
|--|---|--|
| <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i<br>FI: H01M4/525; H01M4/36 E; H01M4/36 A   |   |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |   |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01M4/525; H01M4/36   |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022  |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)   |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                  | Relevant to claim No.  |
| A  | WO 2021/039063 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 04 March 2021 (2021-03-04) | 1-12   |
| A  | JP 09-241027 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 16 September 1997 (1997-09-16)                              | 1-12   |
| A  | JP 2012-004109 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 January 2012 (2012-01-05)                               | 1-12   |
| <input 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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>07 September 2022</b>  |   | Date of mailing of the international search report<br><b>20 September 2022</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>   |   | Authorized officer<br><br>Telephone No.  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

|   |
|---|
| International application No.<br><b>PCT/JP2022/027862</b> |
|---|

| Patent document cited in search report |             |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |                 |    | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-----------------|----|-----------------------------------|
| WO                                     | 2021/039063 | A1 | 04 March 2021                     | CN                      | 114270573       | A  |                                   |
| -----                                  |             |    |                                   |                         |                 |    |                                   |
| JP                                     | 09-241027   | A  | 16 September 1997                 | US                      | 5817436         | A  |                                   |
|  |             |    |                                   | EP                      | 794155          | A1 |                                   |
| -----                                  |             |    |                                   |                         |                 |    |                                   |
| JP                                     | 2012-004109 | A  | 05 January 2012                   | US                      | 2011/0305955    | A1 |                                   |
|  |             |    |                                   | EP                      | 2395582         | A1 |                                   |
|  |             |    |                                   | KR                      | 10-2011-0136689 | A  |                                   |
|  |             |    |                                   | CN                      | 102280636       | A  |                                   |
| -----                                  |             |    |                                   |                         |                 |    |                                   |

|  |   |                          |
|--|---|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i<br>FI: H01M4/525; H01M4/36 E; H01M4/36 A  |   |                          |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>H01M4/525; H01M4/36<br>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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2022年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2022年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2022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<br>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<br>請求項の番号           |
| A  | WO 2021/039063 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 04.03.2021 (2021-03-04)        | 1-12                     |
| A  | JP 09-241027 A (シャープ株式会社) 16.09.1997 (1997-09-16)                     | 1-12                     |
| A  | JP 2012-004109 A (三星エスディアイ株式会社) 05.01.2012 (2012-01-05)               | 1-12                     |
| <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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |   |                          |
| 国際調査を完了した日   | 07.09.2022  | 国際調査報告の発送日<br>20.09.2022 |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br><br>村岡 一磨 4X 3448<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3435 |                          |

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/JP2022/027862

| 引用文献  |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献 |                 |    | 公表日 |
|-------|-------------|----|------------|-------------|-----------------|----|-----|
| WO    | 2021/039063 | A1 | 04.03.2021 | CN          | 114270573       | A  |     |
| ----- |             |    |            |             |                 |    |     |
| JP    | 09-241027   | A  | 16.09.1997 | US          | 5817436         | A  |     |
|       |             |    |            | EP          | 794155          | A1 |     |
| ----- |             |    |            |             |                 |    |     |
| JP    | 2012-004109 | A  | 05.01.2012 | US          | 2011/0305955    | A1 |     |
|       |             |    |            | EP          | 2395582         | A1 |     |
|       |             |    |            | KR          | 10-2011-0136689 | A  |     |
|       |             |    |            | CN          | 102280636       | A  |     |
| ----- |             |    |            |             |                 |    |     |