

(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
2022年3月3日(03.03.2022)



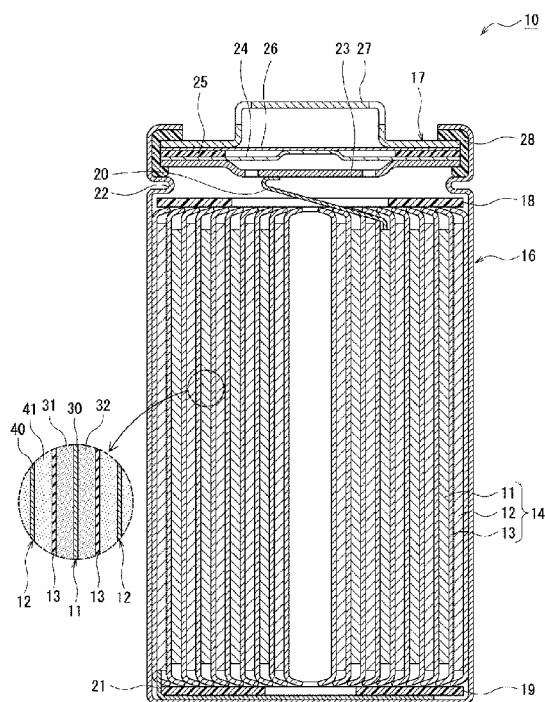
(10) 国際公開番号

WO 2022/044489 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/022505
- (22) 国際出願日: 2021年6月14日(14.06.2021)
- (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 2020-141799 2020年8月25日(25.08.2020) 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 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 金井 敏信(KANAI Toshinobu). 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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,

(54) Title: POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY CELL, AND NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY CELL

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



(57) Abstract: A positive-electrode active material includes a lithium transition metal composite oxide that contains at least 80 mol% of Ni in relation to the total molar amount of metal elements excluding Li. The lithium transition metal composite oxide includes secondary particles obtained by the aggregation of primary particles, at least one element A selected from Ca and Sr being present on the surface of the primary particles in an amount of 1 mol% or less in relation to the total molar amount of metal elements excluding Li, and S and at least one element B selected from Zr, Ti, Mn, Er, Pr, In, Sn, and Ba being present on the surface of the secondary particles.

(57) 要約: 正極活物質は、Liを除く金属元素の総モル量に対して80モル%以上のNiを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含む。リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集してなる二次粒子を含み、一次粒子の表面に、CaおよびSrから選択される少なくとも1種の元素Aが、Liを除く金属元素の総モル量に対して1モル%以下の量で存在し、二次粒子の表面に、Zr、Ti、Mn、Er、Pr、In、Sn、およびBaから選択される少なくとも1種の元素BとSが存在している。

WO 2022/044489 A1

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：

- 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および非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極活物質および当該正極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池等の非水電解質二次電池において、正極活物質は、入出力特性、容量、サイクル特性、保存特性等の電池性能に大きく影響する。一般的に、正極活物質には、Ni、Co、Mn、Al等の金属元素を含有し、一次粒子が凝集してなる二次粒子で構成されるリチウム遷移金属複合酸化物が用いられている。正極活物質は、その組成、粒子形状等によって性質が大きく変化するため、種々の正極活物質について多くの検討が行われてきた。

[0003] 例えば、特許文献1には、Niを含有するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に、酸化タングステンと共に、硫酸化合物、硝酸化合物、ホウ酸化合物、およびリン酸化合物から選択される少なくとも1種を固着させ、当該複合粒子を酸素雰囲気下で熱処理する正極活物質の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-040383号公報

発明の概要

[0005] Ni含有量が多いリチウム遷移金属複合酸化物は電池の高容量化に寄与する正極活物質として期待されているが、これを用いた非水電解質二次電池では、充電保存時に非水電解質が分解してガスが発生し易いという課題がある。なお、特許文献1に開示された技術では、正極活物質中のNi含有比率を

高くした場合に、カチオンミキシングが発生して初期容量の低下が起こり易いという問題がある。

[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、Liを除く金属元素の総モル量に対して80モル%以上のNiを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含み、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集してなる二次粒子を含み、前記一次粒子の表面に、CaおよびSrから選択される少なくとも1種の元素Aが、Liを除く金属元素の総モル量に対して1モル%以下の量で存在し、前記二次粒子の表面に、Zr、Ti、Mn、Er、Pr、In、Sn、およびBaから選択される少なくとも1種の元素BとSが存在している。

[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。

[0008] 本開示の一態様によれば、Ni含有量が多い正極活物質を用いた非水電解質二次電池において、充電保存時のガス発生を抑制することができる。本開示の一態様である正極活物質を用いることにより、例えば、高容量で保存特性に優れた非水電解質二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、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]図2は、実施形態の一例である正極活物質を構成するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子断面を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 上述のように、Ni量が多いリチウム遷移金属複合酸化物は、電池の高容量化・高エネルギー密度化に寄与する有用な正極活物質であるが、背反として電池の充電保存時において非水電解質の分解を促進し、ガスの発生量が多くなるという課題がある。

[0011] 本発明者らは、この課題を解決すべく鋭意検討した結果、Ni量が多いリチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）において、一次粒子の表面にCaおよびSrの少なくとも一方（元素A）を所定量存在させ、二次粒子の表面

にZr、Ti、Mn、Er、Pr、In、Sn、およびBaから選択される少なくとも1種（元素B）とSを所定量存在させることにより、電池の充電保存時におけるガス発生が特異的に抑制されることを見出した。

[0012] Ni量の多い正極活物質は、特に高温雰囲気下で充電率が高い場合、粒子表面の活性化により非水電解質の分解反応が起こり易くなると考えられる。このため、Ni量の多い正極活物質を用いた非水電解質二次電池では、充電保存時のガス発生量が多くなる。本開示に係る正極活物質によれば、元素A、元素B、およびSの共存による相互作用によって、複合酸化物の二次粒子表面に安定な保護層が形成され、活物質表面の安定性が改善される。これにより、活物質表面での電解質の分解反応が抑制され、充電保存時のガス発生量が大きく減少すると考えられる。

[0013] なお、元素A、元素B、またはSが存在しない場合は、活物質表面に安定な保護層が形成されず、本開示の効果は得られない。上述の通り、元素A、元素B、およびSが共存する場合にのみ、活物質表面の安定性が特異的に改善されてガス発生が大きく抑制される。また、元素A、元素B、およびSには適切な添加量が存在するため、厳格に添加量を制御しなければ、ガス発生の抑制効果が得られないばかりか、他の電池性能を低下させることにもなる。

[0014] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る非水電解質二次電池用正極活物質および当該正極活物質を用いた非水電解質二次電池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および変形例を選択的に組み合わせることは当初から想定されている。

[0015] 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、金属層および樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体（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。

- [0016] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面図である。図1に示すように、非水電解質二次電池10は、巻回型の電極体14と、非水電解質と、電極体14および非水電解質を収容する外装缶16とを備える。電極体14は、正極11、負極12、およびセパレータ13を有し、正極11と負極12がセパレータ13を介して渦巻き状に巻回された巻回構造を有する。外装缶16は、軸方向一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。
- [0017] 電極体14を構成する正極11、負極12、およびセパレータ13は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体14の径方向に交互に積層される。負極12は、リチウムの析出を防止するために、正極11よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極12は、正極11よりも長手方向および幅方向（短手方向）に長く形成される。2枚のセパレータ13は、少なくとも正極11よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば正極11を挟むように配置される。電極体14は、溶接等により正極11に接続された正極リード20と、溶接等により負極12に接続された負極リード21とを有する。
- [0018] 電極体14の上下には、絶縁板18、19がそれぞれ配置される。図1に示す例では、正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極リード21が絶縁板19の外側を通して外装缶16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の内部端子板23の下面に溶接等で接続され、内部端子板23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21は外装缶16の底部内面に溶接等で接続され、外装缶16が負極端子となる。
- [0019] 外装缶16と封口体17の間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。外装缶16には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体17を支持する溝入部22が形成されている。溝入部22は、外装缶

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

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

[0021] 以下、正極11、負極12、セパレータ13、および非水電解質について、特に正極11を構成する正極活物質について詳説する。

[0022] [正極]

正極11は、正極芯体30と、正極芯体30の表面に設けられた正極合材層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。正極合材層31は、正極活物質、導電材、および結着材を含み、正極芯体30の両面に設けられることが好ましい。正極11は、例えば、正極芯体30上に正極活物質、導電材、およ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、圧縮して正極合材層31を正極芯体30の両面に形成することにより作製できる。

[0023] 正極合材層31に含ま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、カーボンナノチューブ等の炭素材料が例示できる。正極合材層31に含まれる結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のフッ素樹脂、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などが例示できる。これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）また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。

[0024] 図2は、実施形態の一例である正極活物質を構成するリチウム遷移金属複合酸化物35の粒子断面を模式的に示す図である。本実施形態の正極活物質は、Liを除く金属元素の総モル量に対して80モル%以上のNiを含有するリチウム遷移金属複合酸化物35（以下、「複合酸化物35」とする）を含む。複合酸化物35は、さらにCo、Al、およびMnから選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。また、図2に示すように、複合酸化物35は、一次粒子36が凝集してなる二次粒子37を含む。

[0025] Ni含有量の多い複合酸化物35は、上述のように、電池の高容量化、高エネルギー密度化に寄与する有用な正極活物質であるが、電池の充電保存時におけるガス発生量が多いという課題がある。複合酸化物35は、CaおよびSrから選択される少なくとも1種の元素Aが一次粒子36の表面に存在し、Zr、Ti、Mn、Er、Pr、In、Sn、およびBaから選択される少なくとも1種の元素BとSが二次粒子37の表面に存在しており、これを正極活物質に適用することで、充電保存時のガス発生を高度に抑制できる。

[0026] 本実施形態の正極活物質は、複合酸化物35を主成分とする。ここで、主成分とは、正極活物質を構成する材料のうち最も質量割合が多い成分を意味する。正極合材層31には、正極活物質として、本開示の目的を損なわない範囲で、複合酸化物35以外の複合酸化物が含まれていてもよいが、複合酸化物35の割合は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上である。本実施形態では、正極活物質が実質的に複合酸化物35のみで構成されているものとして説明する。また、正極活物質は、組成が互いに異なる2種類以上の複合酸化物35で構成されていてもよい。

[0027] 複合酸化物35は、Li、Ni、上記元素A、B、およびSに加えて、他の金属元素を含有することが好ましい。他の金属元素の一例としては、Co

、Al、Mn、Nb、W、Fe、Zn、Er、K、Pr、Ca、Ba、Sc、Rb、Ga、In、Sn、Sr等が挙げられる。中でも、Co、Al、およびMnから選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。複合酸化物35に含有される当該他の金属元素の総量は、Liを除く金属元素の総モル量に対して20モル%以下が好ましく、15モル%以下がより好ましく、例えば、5モル%以上20モル%以下である。

[0028] 複合酸化物35のNi含有量は、Liを除く金属元素の総モル量に対して80モル%以上であり、好ましくは85モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。Ni含有量の上限値は、例えば、95モル%である。Ni含有量が当該範囲内であれば、電池の高容量化・高エネルギー密度化と良好な保存特性を両立することができる。好適な複合酸化物35は、Liを除く金属元素の総モル量に対して、合計で5モル%以上20モル%以下の量でCo、Al、およびMnから選択される少なくとも1種を含有する。この場合、複合酸化物35の構造安定性が向上し、保存特性の改善に寄与する。Al、Mnの含有量はそれぞれ、例えば、1モル%以上7モル%以下である。

[0029] 複合酸化物35のCo含有量は、Liを除く金属元素の総モル量に対して5モル%未満であってもよく、複合酸化物35は実質的にCoを含有しなくてもよい。Coは希少で高価であることから、Coを使用しないことにより電池の製造コストを削減できる。なお、複合酸化物35に含有される元素のモル分率は、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)により測定される。

[0030] 複合酸化物35は、層状岩塩構造を有することが好ましい。複合酸化物35の層状岩塩構造としては、空間群R-3mに属する層状岩塩構造、空間群C2/mに属する層状岩塩構造等が挙げられる。

[0031] 複合酸化物35は、上述の通り、一次粒子36が凝集してなる二次粒子37を含む。一次粒子36の平均粒径は、例えば、200nm以上500nm以下である。一次粒子36の平均粒径は、走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察される粒子断面のSEM画像を解析することにより求められる。例

例えば、正極 11 を樹脂中に埋め込み、クロスセクションポリッシャ (CP) 加工により断面を作製し、この断面を SEM で撮影する。SEM 画像から、ランダムに 30 個の一次粒子 36 を選択して粒界を観察し、30 個の一次粒子 36 それぞれの長径 (最長径) を求め、その平均値を平均粒径とする。

[0032] 二次粒子 37 (複合酸化物 35) の体積基準のメジアン径 (以下、「D50」とする) は、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。D50 は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から 50% となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。二次粒子 37 の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置 (例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3000II) を用い、水を分散媒として測定できる。

[0033] 複合酸化物 35 を構成する一次粒子 36 の表面には、Ca および Sr から選択される少なくとも 1 種の元素 A が、Li を除く金属元素の総モル量に対して 1 モル% 以下の量で存在している。元素 A は、二次粒子 37 の表面および一次粒子 36 同士が接する粒子界面に存在し、複合酸化物 35 の二次粒子 37 を構成する全ての一次粒子 36 の表面に存在している。元素 A は化合物の状態では一次粒子 36 の表面にまんべんなく付着し、一次粒子 36 の表面には元素 A を含むコート層 36A が形成されていると考えられる。なお、複合酸化物 35 の粒子断面における元素分布は、エネルギー分散型 X 線分光法 (TEM-EDX) により確認できる。

[0034] 元素 A は、例えば、Ni 等と固溶しておらず、実質的に一次粒子 36 の表面のみに存在している。元素 A は少量の添加であっても、元素 B および S との相互作用によりガス発生の抑制に寄与するが、Li を除く金属元素の総モル量に対して 0.1 モル% 以上添加することで、その効果が顕著になる。他方、元素 A の含有量が 3 モル% を超えると、元素 A を含むコート層 36A が抵抗層となり放電容量が低下する。

[0035] 元素 A の含有量は、Li を除く金属元素の総モル量に対して 3 モル% 以下に制御する必要があるが、より好ましくは 0.7 モル% 以下、特に好ましく

は0.5モル%以下である。元素Aの含有量の下限值は、電池の高容量化と良好な保存特性の両立の観点から、好ましくは0.15モル%、より好ましくは0.20モル%、特に好ましくは0.25モル%である。好適な元素Aの含有量の一例は、0.20モル%以上1モル%以下、または0.25モル%以上0.5モル%以下である。

[0036] 複合酸化物35の二次粒子37の表面には、Zr、Ti、Mn、Er、Pr、In、Sn、およびBaから選択される少なくとも1種の元素BとSが存在している。元素BおよびSは、元素Aと同様に二次粒子37の内部を含む一次粒子36の表面全体に存在していてもよいが、実質的に二次粒子37の内部に存在せず、二次粒子37の表面のみに存在していることが好ましい。この場合、充電保存時のガス発生量を効率良く抑制できる。元素BおよびSは化合物の状態で二次粒子37の表面にまんべんなく付着し、二次粒子37の表面には元素BおよびSを含むコート層37Bが形成されていると考えられる。

[0037] 二次粒子37の表面には、Ni等と固溶していない元素Bが存在している。元素Bは少量の添加であっても、元素AおよびSとの相互作用によりガス発生抑制に寄与するが、Liを除く金属元素の総モル量に対して0.02モル%以上添加することで、その効果が顕著になる。他方、元素Bの含有量が0.5モル%を超えると、元素Bを含むコート層37Bが抵抗層となり放電容量が低下する。

[0038] 元素Bの含有量は、Liを除く金属元素の総モル量に対して0.02モル%以上0.5モル%以下が好ましく、より好ましくは0.04モル%以上、特に好ましくは0.05モル%以上である。元素Bの含有量の上限值は、電池の高容量化と良好な保存特性の両立の観点から、より好ましくは0.5モル%以下、特に好ましくは0.3モル%以下である。好適な元素Bの含有量の一例は、0.02モル%以上0.5モル%以下、または0.04モル%以上0.3モル%以下である。

[0039] 元素BおよびSは、二次粒子37の表面において、元素Aの外側に存在し

ていることが好ましい。即ち、複合酸化物35の粒子断面において、粒子表面側から元素BおよびS、元素Aの順に層状に存在している。二次粒子37の表面には、例えば、元素Aを含むコート層36Aを覆うように、元素BおよびSを含むコート層37Bが形成されている。なお、元素BおよびSの一部は二次粒子37の表面に直接付着していてもよい。

[0040] 複合酸化物35は、純水100mLと、35質量%の塩酸水溶液1mLと、46質量%のフッ酸0.05mLと、64質量%の硝酸0.05mLの混合溶液に1gの複合酸化物35を添加し、5分間攪拌後、この混合溶液を濾過して得た濾液について、ICP-MSにより求められる当該濾液中の元素Aの部分溶出量と、1gの複合酸化物35を全溶解したときに同様に求められる元素Aの全溶出量との比率（（部分溶出量／全溶出量）×100）が、60%以上であることが好ましく、より好ましくは65%以上である。この方法により測定される部分溶出量は、複合酸化物35の表面およびその近傍における元素Aの存在量を示す（Sおよび元素Bについても同様）。元素Aの溶出量比率が当該条件を満たす場合、満たさない場合と比較して充電保存時のガス発生を抑制し易くなる。

[0041] 複合酸化物35の全溶出量は、35質量%の塩酸5mLと、46質量%のフッ酸2.5mLと、64質量%の硝酸2.5mLの混合溶液に200mgの複合酸化物35を添加し、90℃程度で2時間加熱した混合溶液に純水を加え100mLにメスアップし、ICP-MSで全溶出量を求める。

[0042] 複合酸化物35は、純水100mLと、35質量%の塩酸水溶液1mLと、46質量%のフッ酸0.05mLと、64質量%の硝酸0.05mLの混合溶液に1gの複合酸化物35を添加し、5分間攪拌後、この混合溶液を濾過して得た濾液について、ICP-MSにより求められる当該濾液中のSの部分溶出量と、1gの複合酸化物35を全溶解したときに同様に求められるSの全溶出量との比率（（部分溶出量／全溶出量）×100）が、50%以上であることが好ましく、より好ましくは55%以上である。Sの溶出量比率が当該条件を満たす場合、満たさない場合と比較して充電保存時のガス発

生を抑制し易くなる。

- [0043] 複合酸化物35は、純水100mLと、35質量%の塩酸水溶液1mLと、46質量%のフッ酸0.05mLと、64質量%の硝酸0.05mLの混合溶液に1gの複合酸化物35を添加し、5分間攪拌後、この混合溶液を濾過して得た濾液について、ICP-MSにより求められる当該濾液中の元素Bの部分溶出量と、1gの複合酸化物35を全溶解したときに同様に求められる元素Bの全溶出量との比率（（部分溶出量／全溶出量）×100）が、50%以上であることが好ましく、より好ましくは55%以上である。元素Bの溶出量比率が当該条件を満たす場合、満たさない場合と比較して充電保存時のガス発生を抑制し易くなる。
- [0044] 複合酸化物35は、例えば、Ni、Al等の金属元素を含む複合酸化物を得る第1工程と、第1工程で得られた複合酸化物、元素Aを含む化合物、およびLi化合物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、元素Bを含む化合物、およびSを含む化合物を添加して熱処理する第4工程とを経て作製できる。なお、第4工程では、元素BおよびSを含む1種類の化合物を添加してもよい。
- [0045] 第1工程においては、例えば、Ni、Al等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、Ni、Al等の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、Al等の金属元素を含む複合酸化物を合成する。焼成温度は、特に制限されるものではないが、例えば、300℃以上600℃以下である。
- [0046] 第2工程において、第1工程で得られた複合酸化物、元素Aを含む化合物、およびLi化合物を混合して混合物を得る。元素Aを含む化合物の一例としては、Ca(OH)₂、CaO、CaCO₃、CaSO₄、Ca(NO₃)₂、Sr(OH)₂、Sr(OH)₂・8H₂O、SrO、SrCO₃、SrSO₄、Sr(NO₃)₂等が挙げられる。また、Li化合物の一例としては、Li₂C

O_3 、 $LiOH$ 、 Li_2O_2 、 Li_2O 、 $LiNO_3$ 、 $LiNO_2$ 、 Li_2SO_4 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 LiH 、 LiF 等が挙げられる。

[0047] 第1工程で得られた複合酸化物とLi化合物との混合割合は、例えば、Liを除く金属元素：Liのモル比が、1：0.98～1：1.1の範囲となる割合とすることが好ましい。第2工程では、第1工程で得られた複合酸化物と、Li化合物と、元素Aを含む化合物とを混合する際に、必要に応じて他の金属原料を添加してもよい。他の金属原料は、第1工程で得られた複合酸化物を構成する金属元素以外の金属元素を含む酸化物等である。

[0048] 第3工程において、第2工程で得られた混合物を酸素雰囲気下で焼成する。この工程により、一次粒子36の表面に元素Aを含むコート層36Aが形成される。焼成条件の一例としては、450℃以上680℃以下における昇温速度を1.0℃/分以上5.5℃/分以下とし、最高到達温度を700℃以上850℃以下とする。680℃から最高到達温度までの昇温速度は、例えば、0.1℃/分以上3.5℃/分以下である。最高到達温度の保持時間は、1時間以上10時間以下であってもよい。

[0049] 第4工程では、例えば、焼成後の複合酸化物に元素BおよびSを含む化合物を混合し、混合物を熱処理する。この工程により、二次粒子37の表面に元素BおよびSを含むコート層37Bが形成される。第3工程で得られた焼成後の複合酸化物は、従来公知の方法により水洗してもよい。水洗後、複合酸化物の粉末が湿った状態で、元素BおよびSを含む化合物を添加し、その後、熱処理（乾燥）を行ってもよい。元素BおよびSを含む化合物は、粉末の状態で添加してもよく、水に溶解または分散させた状態で添加してもよい。

[0050] 元素BおよびSを含む化合物の例としては、硫酸ジルコニウム、硫酸チタン、硫酸マンガン、硫酸エルビウム、硫酸プラセオジム、硫酸インジウム、硫酸スズ、硫酸バリウム等が挙げられる。なお、元素Bを含む化合物と、Sを含む化合物をそれぞれ添加してもよい。熱処理温度は、例えば、真空雰囲気下で150℃以上300℃以下である。

[0051] [負極]

負極 1 2 は、負極芯体 4 0 と、負極芯体 4 0 の表面に設けられた負極合材層 4 1 とを有する。負極芯体 4 0 には、銅などの負極 1 2 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 4 1 は、負極活物質および結着材を含み、負極芯体 4 0 の両面に設けられることが好ましい。負極 1 2 は、例えば負極芯体 4 0 の表面に負極活物質、導電材、および結着材等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合材層 4 1 を負極芯体 4 0 の両面に形成することにより作製できる。

[0052] 負極合材層 4 1 には、負極活物質として、例えばリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素系活物質が含まれる。好適な炭素系活物質は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛 (MAG)、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ (MCMB) 等の人造黒鉛などの黒鉛である。また、負極活物質には、S i および S i 含有化合物の少なくとも一方で構成される S i 系活物質が用いられてもよく、炭素系活物質と S i 系活物質が併用されてもよい。

[0053] 負極合材層 4 1 に含まれる導電材としては、正極 1 1 の場合と同様に、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、黒鉛等の炭素材料を用いることができる。負極合材層 4 1 に含まれる結着材には、正極 1 1 の場合と同様に、フッ素樹脂、PAN、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることもできるが、スチレンーブタジエンゴム (SBR) を用いることが好ましい。また、負極合材層は、さらに、CMC またはその塩、ポリアクリル酸 (PAA) またはその塩、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 またはその塩、PAA またはその塩を併用することが好適である。

[0054] [セパレータ]

セパレータ 1 3 には、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等

が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと α オレフィンの共重合体等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。セパレータ13の表面には、無機粒子を含む耐熱層、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性の高い樹脂で構成される耐熱層などが形成されていてもよい。

[0055] [非水電解質]

非水電解質は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、およびこれらの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。

[0056] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0057] 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-ジオキサソラン、1

、4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテルなどが挙げられる。

[0058] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は1または2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は0以上の整数)等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、例えば、非水溶媒1L当り0.8モル以上1.8モル以下である。さらに、ビニレンカーボネート、プロパンスルトン系添加剤等を添加してもよい。

[0059] <実施例>

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。

[0060] <実施例 1 >

[正極活物質の合成]

共沈法により得られたNi、Co、Alを含有する複合酸化物（Ni、Co、Alのモル比が、92：4：4）、水酸化物カルシウム、および水酸化リチウムを所定の質量比で混合し、当該混合物を酸素気流中にて、昇温速度2.0℃/分で室温から650℃まで昇温した後、昇温速度0.5℃/分で650℃から730℃まで焼成して焼成物を得た。焼成物を水洗した後、所定量の硫酸ジルコニウムを添加して180℃で2時間乾燥し、表1に示す元素を含有するリチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）を得た。

[0061] [元素A、元素B、Sの溶出量比率の評価]

上述の方法により、得られた正極活物質における元素A、B、Sの部分溶出量および全溶出量を求め、その比率（（部分溶出量/全溶出量）×100）をそれぞれ算出した。

[0062] [正極の作製]

正極活物質として、上記リチウム遷移金属複合酸化物を用いた。正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、所定の固形分質量比で混合し、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いて、正極合材スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔からなる正極芯体上に正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、所定の電極サイズに切断して正極を得た。

[0063] [負極の作製]

黒鉛と、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）のディスパージョンと、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）とを、所定の固形分質量比で混合し、分散媒として水を用いて、負極合材スラリーを調製した。次に、この負極合材スラリーを銅箔からなる負極芯体の両面に塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、所定の電極サイズに切断し、負極芯体の両面に負極合材層が形成された負極を作製した。

[0064] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、エチルメチルカーボネート（EMC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、所定の体積比で混合した。当該混合溶媒に、LiPF₆を添加して非水電解液を得た。

[0065] [試験セル（非水電解質二次電池）の作製]

アルミニウム製の正極リードを取り付けた上記正極、およびニッケル製の負極リードを取り付けた上記負極を、ポリエチレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回し、扁平状に成形して巻回型の電極体を作製した。この電極体をアルミニウムラミネートで構成される外装体内に収容し、上記非水電解液を注入後、外装体の開口部を封止して評価用の試験セルを作製した。

[0066] [充電保存時のガス発生量の評価]

アルキメデス法により体積を測定した試験セルを25℃の温度環境下で初期充電（電池電圧4.2VまでCCCV充電）し、この充電状態で60℃の温度環境下に15日間静置した。充電保存後の試験セルの体積をアルキメデス法により測定し、初期充電前の体積との差分からガス発生量を算出した。ガス発生量は、後述する比較例1の試験セルのガス発生量を100とした相対値として表1に示す。

[0067] [初期容量の評価]

試験セルを、25℃の温度環境下、0.3Cの定電流で電池電圧4.2Vまで充電した後、0.2Cの定電流で電池電圧2.5Vまで放電を行った。このときの放電容量を初期容量として表1に示す。

[0068] <実施例2>

正極活物質の合成において、水酸化カルシウムの添加量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。

[0069] <実施例3>

正極活物質の合成において、硫酸ジルコニウムに代えて硫酸チタンを添加したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の

評価を行った。

[0070] <実施例4>

正極活物質の合成において、Ni、Co、Alを含有する複合酸化物に代えて、Ni、Alを含有する複合酸化物（Ni、Alのモル比は、94：6）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、ガス発生量等の評価を行った。

[0071] <実施例5>

正極活物質の合成において、Ni、Co、Alを含有する複合酸化物に代えて、Ni、Mnを含有する複合酸化物（Ni、Mnのモル比は、94：6）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、ガス発生量等の評価を行った。評価結果を表2に示す。ガス発生量は、後述する比較例5の試験セルのガス発生量を100とした相対値である。

[0072] <実施例6>

正極活物質の合成において、水酸化カルシウムに代えて水酸化ストロンチウムを添加したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。評価結果を表2に示す。ガス発生量は、後述する比較例5の試験セルのガス発生量を100とした相対値である。

[0073] <実施例7>

正極活物質の合成において、Ni、Co、Alを含有する複合酸化物に代えて、Ni、Co、Alを含有する複合酸化物（Ni、Co、Alのモル比は、83：14：3）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、ガス発生量等の評価を行った。評価結果を表3に示す。ガス発生量は、後述する比較例7の試験セルのガス発生量を100とした相対値である。

[0074] <比較例1>

正極活物質の合成において、硫酸ジルコニウムを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。

[0075] <比較例 2>

正極活物質の合成において、水酸化カルシウムの添加量を変更したこと以外は、比較例 1 と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。

[0076] <比較例 3>

正極活物質の合成において、水酸化カルシウムおよび硫酸ジルコニウムを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。

[0077] <比較例 4>

正極活物質の合成において、Ni、Co、Al を含有する複合酸化物に代えて、Ni、Al を含有する複合酸化物（Ni、Al のモル比は、94 : 6）を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。

[0078] <比較例 5>

正極活物質の合成において、Ni、Co、Al を含有する複合酸化物に代えて、Ni、Mn を含有する複合酸化物（Ni、Mn のモル比は、94 : 6）を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。

[0079] <比較例 6>

正極活物質の合成において、水酸化カルシウムに代えて水酸化ストロンチウムを添加したこと以外は、比較例 1 と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。

[0080] <比較例 7>

正極活物質の合成において、硫酸ジルコニウムを添加しなかったこと以外は、実施例 7 と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。

[0081] <比較例 8>

正極活物質の合成において、硫酸ジルコニウムに代えて酸化ジルコニウム

を添加したこと以外は、比較例1と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。

[0082] <比較例9>

正極活物質の合成において、硫酸ジルコニウムに代えて硫酸リチウムを添加したこと以外は、比較例1と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。

[0083] [表1]

	正極活物質										評価		
	主要金属元素 (mol%/活物質)				元素A (mol%/遷移金属)		元素B (mol%/遷移金属)		部分溶出量/全溶出量 (%)			ガス発生量	初期容量
	Ni	Co	Al	Mn	Ca添加量	Sr添加量	添加物	添加量	元素A	元素B	S		
実施例1	92	4	4	-	0.25	-	硫酸Zr	0.1	77	59	62	65	231
実施例2	92	4	4	-	0.5	-	硫酸Zr	0.1	88	60	64	61	231
実施例3	92	4	4	-	0.25	-	硫酸Ti	0.1	84	52	54	62	232
実施例4	92	4	4	-	-	0.25	硫酸Zr	0.1	78	62	65	64	231
比較例1	92	4	4	-	0.25	-	-	-	79	-	-	101	232
比較例2	92	4	4	-	0.5	-	-	-	78	-	-	99	232
比較例3	92	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-	101	231
比較例4	92	4	4	-	-	0.25	-	-	79	-	-	101	232
比較例5	92	4	4	-	0.25	-	酸化Zr	0.1	80	62	-	99	231
比較例9	92	4	4	-	0.25	-	硫酸Li	0.1	79	-	-	101	232

[0084] [表2]

	正極活物質										評価		
	主要金属元素 (mol%/活物質)				元素A (mol%/遷移金属)		元素B (mol%/遷移金属)		部分溶出量/全溶出量 (%)			ガス発生量	初期容量
	Ni	Co	Al	Mn	Ca添加量	Sr添加量	添加物	添加量	元素A	元素B	S		
実施例5	94	-	6	-	0.25	-	硫酸Zr	0.1	79	61	63	61	236
実施例6	94	-	-	6	0.25	-	硫酸Zr	0.1	80	61	62	63	237
比較例5	94	-	6	-	0.25	-	-	-	77	-	-	100	237
比較例6	94	-	-	6	0.25	-	-	-	79	-	-	101	237

[0085] [表3]

	正極活物質										評価		
	主要金属元素 (mol%/活物質)				元素A (mol%/遷移金属)		元素B (mol%/遷移金属)		部分溶出量/全溶出量 (%)			ガス発生量	初期容量
	Ni	Co	Al	Mn	Ca添加量	Sr添加量	添加物	添加量	元素A	元素B	S		
実施例7	83	14	3	-	0.25	-	硫酸Zr	0.1	80	59	60	64	232
比較例7	83	14	3	-	0.25	-	-	-	79	-	-	100	232

[0086] 表1～表3に示すように、実施例の試験セルはいずれも、比較例の試験セルと比べて、充電保存時におけるガス発生量が少なく、保存特性に優れる。表1～表3に示す結果から、リチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子の表面に元素A、元素B、およびSのいずれも存在しない正極活物質（比較例3）、二次粒子の表面に元素BとSが存在しない正極活物質（比較例1～7、9）、およびSのみが存在しない正極活物質（比較例8）をそれぞれ用いた場

合、充電保存時のガス発生量が多くなることが分かる。つまり、元素A、元素B、およびSの相互作用によって活物質表面の安定性が改善され、充電保存時のガスの発生が特異的に抑えられると考えられる。

[0087] <実施例8～10>

正極活物質の合成において、元素Aが表4に示す量となるように水酸化カルシウムを添加量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。ガス発生量は、比較例1の試験セルのガス発生量を100とした相対値である。

[0088] <実施例11～14>

正極活物質の合成において、元素BおよびSが表4に示す量となるように硫酸ジルコニウムの添加量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、ガス発生量等の評価を行った。ガス発生量は、比較例1の試験セルのガス発生量を100とした相対値である。

[0089] [表4]

	正極活物質										評価		
	主要金属元素 (mol%/活物質)				元素A (mol%/活物質)		元素B (mol%/Ni mol)		部分溶出量/全溶出量 (%)			ガス発生 量	初期容量
	Ni	Co	Al	Mn	Ca添加量	Sr添加量	添加物	添加量	元素A	元素B	S		
実施例8	92	4	4	-	0.05	-	硫酸Zr	0.1	84	61	64	98	232
実施例9	92	4	4	-	1	-	硫酸Zr	0.1	-	-	-	74	228
実施例10	92	4	4	-	2	-	硫酸Zr	0.1	-	-	-	68	232
実施例11	92	4	4	-	0.25	-	硫酸Zr	0.05	82	94	63	70	232
実施例12	92	4	4	-	0.25	-	硫酸Zr	0.5	-	-	-	59	229
実施例13	92	4	4	-	0.25	-	硫酸Zr	1	-	-	-	55	224
実施例14	92	4	4	-	0.25	-	硫酸Zr	2	-	-	-	50	220

[0090] 表4に示すように、元素Aを所定量含む場合は、初期容量と良好な保存特性の両立ができていますが、元素Aの量が少ないとガス発生の抑制の効果が小さく、元素Aの量が多過ぎるとガス発生の抑制の効果はあるものの電池の初期容量が低下する傾向が見られる（実施例8～10）。また、元素Bの量が多いと、元素Aを過剰に添加した場合と同様に、ガス発生の抑制の効果はあるものの電池の初期容量が低下する傾向が見られる（実施例14）。つまり、他の電池性能を損なうことなく充電保存時のガス発生を抑制するためには、元素A、元素B、およびSを適切な量に制御することが重要である。

符号の説明

- [0091] 1 0 非水電解質二次電池
- 1 1 正極
 - 1 2 負極
 - 1 3 セパレータ
 - 1 4 電極体
 - 1 6 外装缶
 - 1 7 封口体
 - 1 8, 1 9 絶縁板
 - 2 0 正極リード
 - 2 1 負極リード
 - 2 2 溝入部
 - 2 3 内部端子板
 - 2 4 下弁体
 - 2 5 絶縁部材
 - 2 6 上弁体
 - 2 7 キャップ
 - 2 8 ガスケット
 - 3 0 正極芯体
 - 3 1 正極合材層
 - 3 5 リチウム遷移金属複合酸化物（複合酸化物）
 - 3 6 一次粒子
 - 3 6 A, 3 7 B コート層
 - 3 7 二次粒子
 - 4 0 負極芯体
 - 4 1 負極合材層

請求の範囲

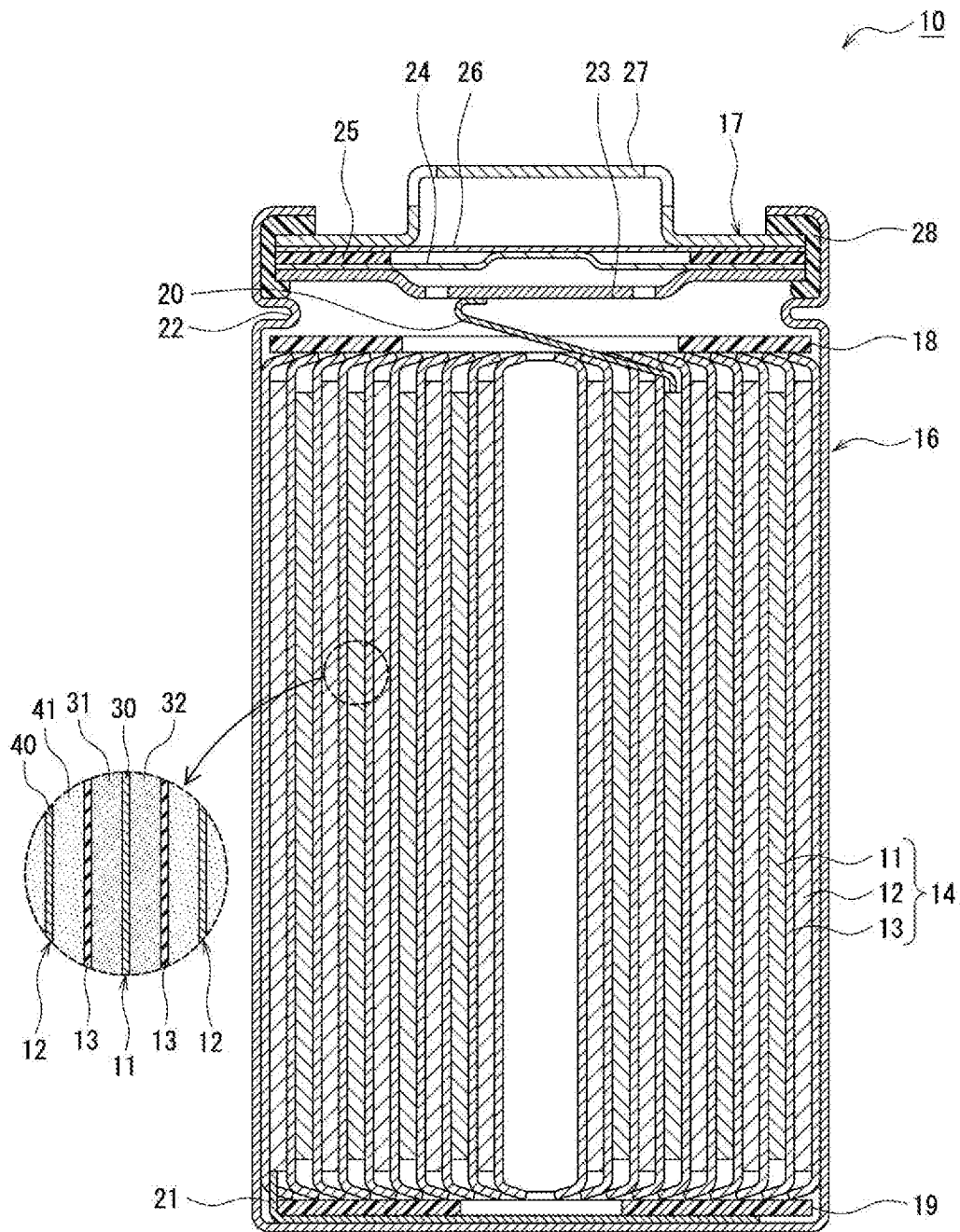
- [請求項1] Liを除く金属元素の総モル量に対して80モル%以上のNiを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含み、
- 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集してなる二次粒子を含み、
- 前記一次粒子の表面に、CaおよびSrから選択される少なくとも1種の元素Aが、Liを除く金属元素の総モル量に対して3モル%以下の量で存在し、
- 前記二次粒子の表面に、Zr、Ti、Mn、Er、Pr、In、Sn、およびBaから選択される少なくとも1種の元素BとSが存在している、非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、Co、Al、およびMnから選択される少なくとも1種を含有し、
- 前記元素Aの含有量は、Liを除く金属元素の総モル量に対して0.1モル%以上0.5モル%以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記元素Bは、ZrおよびTiから選択される少なくとも1種であって、Liを除く金属元素の総モル量に対して0.02モル%以上0.5モル%以下の量で存在する、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記リチウム遷移金属複合酸化物1gを、純水100mLと、35質量%の塩酸水溶液1mLと、46質量%のフッ酸0.05mLと、64質量%の硝酸0.05mLの混合溶液に添加し、5分間攪拌後、この混合溶液を濾過して得た濾液について、誘導結合プラズマ質量分析により求められる当該濾液中のSおよび元素Bの部分溶出量と、前記リチウム遷移金属複合酸化物1gを全溶解したときに同様に求められるSおよび元素Bの全溶出量との比率（（部分溶出量／全溶出量）×100）がそれぞれ50%以上である、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。

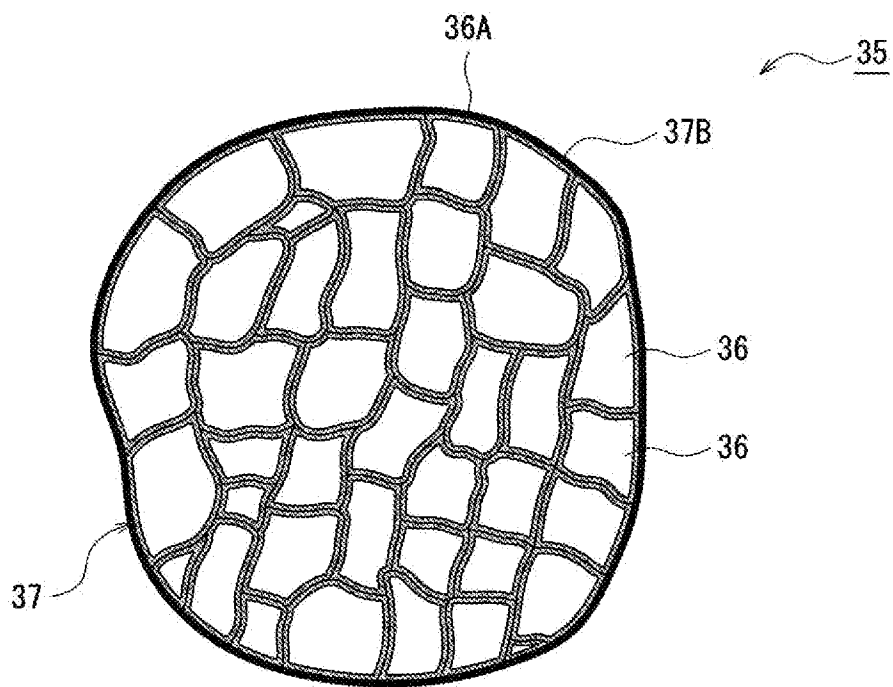
[請求項5] 前記リチウム遷移金属複合酸化物 1 g を、純水 100 mL と、35 質量%の塩酸水溶液 1 mL と、46 質量%のフッ酸 0.05 mL と、64 質量%の硝酸 0.05 mL の混合溶液に添加し、5 分間攪拌後、この混合溶液を濾過して得た濾液について、誘導結合プラズマ質量分析によりより求められる当該濾液中の元素 A の部分溶出と、前記リチウム遷移金属複合酸化物 1 g を全溶解したときに同様に求められる元素 A の全溶出量の比率（（部分溶出量／全溶出量）×100）が60%以上である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項6] 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/022505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/36(2006.01) i, H01M4/505(2010.01) i, H01M4/525(2010.01) i
 FI: H01M4/525, H01M4/36C, H01M4/505

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)

Int.Cl. H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-351378 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 28 December 2006 (2006-12-28), paragraphs [0079]-[0082]	1, 4-6 2-3
X A	JP 2006-302880 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 02 November 2006 (2006-11-02), paragraphs [0092]-[0095], [0150], [0151]	1, 4-6 2-3
A	JP 2007-18985 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 25 January 2007 (2007-01-25)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 2021

Date of mailing of the international search report

27 July 2021

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/022505

JP 2006-351378 A	28 December 2006	US 2009/0081548 A1 paragraphs [0112]-[0115] WO 2006/134851 A1 CN 101199065 A KR 10-2008-0015034 A
JP 2006-302880 A	02 November 2006	US 2008/0090150 A1 paragraphs [0124]-[0127], [0188], [0189] WO 2006/101138 A1 KR 10-2007-0102618 A CN 101147282 A
JP 2007-18985 A	25 January 2007	US 2009/0081547 A1 WO 2007/007542 A1 KR 10-2008-0022188 A CN 101218698 A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/36 C; H01M4/505</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>国際調査でを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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	JP 2006-351378 A (松下電器産業株式会社) 28.12.2006 (2006 - 12 - 28) 段落 0 0 7 9 - 0 0 8 2	1, 4-6 2-3								
X A	JP 2006-302880 A (松下電器産業株式会社) 02.11.2006 (2006 - 11 - 02) 段落 0 0 9 2 - 0 0 9 5、0 1 5 0 - 0 1 5 1	1, 4-6 2-3								
A	JP 2007-18985 A (松下電器産業株式会社) 25.01.2007 (2007 - 01 - 25)	1-6								
<p><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。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
<p>国際調査を完了した日</p> <p>15.07.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.07.2021</p>									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>前田 寛之 4X 2930</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>									

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/JP2021/022505

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2006-351378	A	28.12.2006	US	2009/0081548	A1	
				段落 0 1 1 2 - 0 1 1 5			
				WO	2006/134851	A1	
				CN	101199065	A	
				KR	10-2008-0015034	A	

JP	2006-302880	A	02.11.2006	US	2008/0090150	A1	
				段落 0 1 2 4 - 0 1 2 7、 0 1 8 8 - 0 1 8 9			
				WO	2006/101138	A1	
				KR	10-2007-0102618	A	
				CN	101147282	A	

JP	2007-18985	A	25.01.2007	US	2009/0081547	A1	
				WO	2007/007542	A1	
				KR	10-2008-0022188	A	
				CN	101218698	A	
