

(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  
2018年7月5日(05.07.2018)



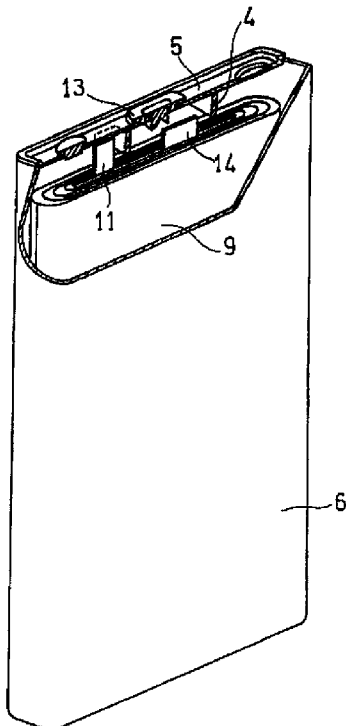
(10) 国際公開番号

WO 2018/123603 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/131* (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)  
*H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/044811
- (22) 国際出願日: 2017年12月14日(14.12.2017)
- (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 2016-256408 2016年12月28日(28.12.2016) 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: 朽尾 孝哉 (TOCHIO Takaya), 長田 かおる (NAGATA Kaoru), 小笠原 毅 (OGASAWARA Takeshi).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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,

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極および非水電解質二次電池



(57) Abstract: This nonaqueous electrolyte secondary battery positive electrode includes a first particle and a second particle. The first particle comprises an electrochemically-active positive electrode active material, while the positive electrode active material comprises a lithium-containing transition metal oxide. The second particle comprises an electrochemically-inactive metal oxide. The surface of the second particle has an electrochemically-inactive phosphoric acid salt attached thereto.

(57) 要約: 非水電解質二次電池用正極は、第1粒子と第2粒子とを含む。第1粒子は、電気化学的に活性な正極活物質を含み、正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物を含む。第2粒子は、電気化学的に不活性な金属酸化物を含む。第2粒子の表面に、電気化学的に不活性なリン酸塩が付着している。



WO 2018/123603 A1

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および非水電解質二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、主として、非水電解質二次電池の正極の改良に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有するため、小型民生用途、電力貯蔵装置および電気自動車の電源として期待されている。非水電解質二次電池では、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物を含む正極について様々な検討が行われている。

[0003] 例えば、サイクル特性を高めるために、C oを主成分として含むリチウム含有遷移金属酸化物の粒子の表面を、L iおよびN iを含む酸化物で被覆することが提案されている（特許文献1参照）。また、高温保存時のガス発生を抑制するために、N iを主成分として含むリチウム含有遷移金属酸化物にケイ酸化合物を被着させて加熱処理を行うことが提案されている（特許文献2参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-159560号公報

特許文献2：特開2010-129470号公報

### 発明の概要

[0005] 非水電解質二次電池（充電状態）が高温環境下で保存された場合、非水電解質が酸化分解することがある。非水電解質の酸化分解に伴い、正極活物質が還元されることで、電池容量が低下する。特許文献1および2に記載の手法では、高温保存時の電池容量の低下を抑制することはできない。

[0006] 以上に鑑み、本開示の一局面の非水電解質二次電池用正極は、第1粒子と

第2粒子とを含む。前記第1粒子は、電気化学的に活性な正極活物質を含み、前記正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物を含む。前記第2粒子は、電気化学的に不活性な金属酸化物を含み、前記第2粒子の表面に、電気化学的に不活性なリン酸塩が付着している。

[0007] 本開示の別の局面の非水電解質二次電池は、上記の正極と、負極と、非水電解質とを備える。

[0008] 本開示によれば、非水電解質二次電池の高温保存時の容量低下が抑制される正極を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池用正極は、第1粒子と第2粒子とを含む。第1粒子は、電気化学的に活性な正極活物質であり、正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物を含む。第2粒子は、電気化学的に不活性な（可逆的に充放電反応に寄与しない）金属酸化物である。第2粒子の表面に、電気化学的に不活性な（可逆的に充放電反応に寄与しない）リン酸塩が付着している。

[0011] リン酸塩が付着した第2粒子を含ませることで、非水電解質二次電池（充電状態）が高温環境下で保存された際の正極活物質の劣化による電池容量の低下を抑制することができる。すなわち、高温保存時に非水電解質が酸化分解される際に、第2粒子の表面に付着したリン酸塩が選択的に還元されるため、正極活物質の還元が抑制される。正極活物質の結晶構造も、正極活物質の還元により不安定化することがなく、維持される。詳細な理由は不明であるが、充電時に電位が高い第1粒子（正極活物質）と、充電に寄与せず電位が低い第2粒子との間に大きな電位差が生じることにより、第1粒子と第2粒子との間で非水電解質の酸化分解が集中して起こり易いと考えられる。そこに電位が低い第2粒子に付着するリン酸塩が存在することで、リン酸塩の

選択的な還元が効率良く起こっていると推察される。

[0012] 正極に含まれるリン酸塩のうち第2粒子の表面に付着するリン酸塩の割合が第1粒子の表面に付着するリン酸塩の割合よりも大きいことが好ましく、正極に含まれるリン酸塩の大部分が第2粒子の表面に付着していることがより好ましい。この場合、リン酸塩が付着した第2粒子による高温保存時の電池容量の低下抑制の効果が十分に得られる。高温保存時に非水電解質の酸化分解が集中して起こり易い第1粒子と第2粒子との間において、リン酸塩の大部分が、第2粒子の表面に付着していれば、当該リン酸塩の一部が、第1粒子に接している場合でも、高温保存時の電池容量の低下が十分に抑制される。

[0013] また、リン酸塩が付着した第2粒子を含ませることで、充電状態の電池が高温環境下で保存された際に、発熱反応である正極活物質の還元反応が抑制されるため、正極の発熱が抑制される。

[0014] リン酸塩は、例えば、Li、Na、Kのようなアルカリ金属や、Mg、Caのようなアルカリ土類金属を含む。リン酸塩としては、例えば、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウムなどが挙げられる。中でも、正極活物質の劣化抑制の観点から、リン酸塩は、リン酸リチウムであることが好ましい。

[0015] 第1粒子のリチウム含有遷移金属酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_a\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ 、 $\text{LiMePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4$ 、Fが挙げられる。ここで、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、およびBよりなる群から選択される少なくとも1種である。Meは、少なくとも遷移元素を含む（例えば、Mn、Fe、Co、Niよりなる群から選択される少なくとも1種を含む）。 $a=0\sim 1.2$ 、 $b=0\sim 0.9$ 、 $c=2.0\sim 2.3$ である。なお、リチウムのモル比を示すa値は、活物質作製直後の値であり、充放電により増減する。

- [0016] リチウム含有遷移金属酸化物は、高容量化の観点からは、Niを含むことが好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるNiの量は、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して80モル%以上であることが好ましい。ただし、Niを含むリチウム含有遷移金属酸化物では、結晶構造の安定性や熱安定性が比較的低いため、高温保存時に正極活物質が劣化し易い。よって、リン酸塩が付着した第2粒子を用いることによる正極活物質の劣化抑制の効果も顕著になる。
- [0017] Niを含むリチウム含有遷移金属酸化物の中では、 $Li_aNi_xCo_yAl_zO_2$  (但し、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq x < 1.0$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 < z \leq 0.05$ 、 $x + y + z = 1$ ) が好ましい。xが0.8以上の範囲でNiを含むことで、高容量化できる。yが0.2以下の範囲でCoを含むことで、高容量を維持しつつ、リチウム含有遷移金属酸化物の結晶構造の安定性を高めることができる。zが0.05以下の範囲でAlを含むことで、出力特性を維持しつつ、リチウム含有遷移金属酸化物の熱安定性を高めることができる。
- [0018] 第2粒子の金属酸化物には、第1粒子の原料となる酸化物を用いることが好ましい。この場合、第1粒子のリチウム含有遷移金属酸化物および第2粒子の金属酸化物は、互いに同種の遷移金属を主成分として含む。第2粒子の金属酸化物は、第1粒子のリチウム含有遷移金属酸化物と同様に、例えば、Ni、Co、Mn、Al、Ti、Fe、Mo、W、Cu、Zn、Sn、Ta、V、Zr、Nb、Mg、Ga、In、La、およびCeよりなる群から選択される少なくとも1種を含む。中でも、金属酸化物は、Niを含むことが好ましく、Ni、CoおよびAlを含むことがより好ましい。金属酸化物に含まれるNiの量は、金属酸化物に含まれる金属元素の総量に対して80モル%以上であることが好ましい。第2粒子の金属酸化物がNiを含む場合、非水電解質の酸化分解の際に、第2粒子の表面に付着したリン酸リチウムが、より選択的に還元され易くなり、正極活物質の劣化が更に抑制される。詳細な理由は不明であるが、Niを含む金属酸化物の電位が比較的高いことが

影響しているものと推察される。

- [0019] 第1粒子と第2粒子とが、同じ化学的性質を有する同種の遷移金属を主成分として含む場合、第2粒子の表面に付着したリン酸リチウムの選択的還元が阻害されることがなく、正極活物質の劣化を十分に抑制することができる。また、第1粒子の原料を用いることにより、電池内での副反応が抑制されるため、安定な充放電特性が得られやすい。
- [0020] なお、金属酸化物に含まれる遷移金属が主成分であるとは、金属酸化物に含まれる金属元素の中で当該遷移金属の割合（モル比率）が最も大きいことを意味する。リチウム含有遷移金属酸化物に含まれる遷移金属が主成分であるとは、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の中で当該遷移金属の割合（モル比率）が最も大きいことを意味する。
- [0021] 第2粒子のBET比表面積が、 $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、第2粒子の球形度が、0.8以上であることが好ましい。このような第2粒子は多孔質であり、リン酸塩を取り込むために適度なサイズ（例えば、平均孔径が $10 \sim 100 \text{ nm}$ ）の孔を有する。また、このような第2粒子では、第2粒子の外部に露出する部分の表面積が比較的小さく、第2粒子の内部（孔内）の表面積が比較的大きい。
- [0022] 上記の特定のBET比表面積および球形度を有する第2粒子は、リン酸塩を当該第2粒子の内部（孔内）に取り込み易く、それにより第2粒子はリン酸塩を保持し易くなる。第2粒子の内部（孔内）にもリン酸塩が付着することにより、正極活物質の劣化抑制の効果がより安定して得られる。また、このような第2粒子は、当該第2粒子の内部（孔内）に、リチウム含有遷移金属酸化物（第1粒子）の表面に残存するアルカリ成分も取り込み易い。アルカリ成分を取り込むことで、リチウム含有遷移金属酸化物の表面にアルカリ成分が残存することによる充放電時や高温保存時のガス発生を抑制することができる。なお、このアルカリ成分は、リチウム含有遷移金属酸化物の合成に用いたリチウム源に由来する。アルカリ成分を取り込む前の第2粒子の金属酸化物は、アルカリ成分をほとんど含まない。

- [0023] なお、第2粒子の球形度は、 $4\pi S/L_a^2$ （ただし、 $S$ は第2粒子の正投影像の面積、 $L_a$ は第2粒子の正投影像の周囲長）で表される。第2粒子の球形度は、例えば、第2粒子のSEM（走査電子顕微鏡）写真の画像処理により測定することができる。このとき、無作為に選び出した任意の100個の粒子の球形度を求め、その平均値を求める。
- [0024] 正極は、第1粒子とリン酸塩が付着した第2粒子の混合物を含むことが好ましい。正極中において、第1粒子と、リン酸塩が付着した第2粒子とは、略均一に分散し、互いに混ざり合っていることが好ましい。第1粒子の周囲に、リン酸塩が付着した第2粒子が適度に存在することで、正極活物質（第1粒子）の劣化を効率良く抑制することができる。
- [0025] 第1粒子の平均粒径 $P1$ と、第2粒子の平均粒径 $P2$ とが、関係式：  
$$0.8 \leq P2/P1 \leq 1.2$$
を満たすことが好ましい。 $P2/P1$ が上記範囲内である場合、第1粒子と第2粒子とが互いに混ざり合い易く、第1粒子の周囲に、リン酸塩が付着した第2粒子が適度に存在するため、正極活物質（第1粒子）の劣化を効率良く抑制することができる。
- [0026] 第1粒子の平均粒径は、 $2\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。この場合、第1粒子と、リン酸塩が付着した第2粒子とが、均質に混在しやすくなり、正極活物質（第1粒子）の劣化を効率良く抑制することができる。また、第1粒子の平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であると、正極活物質（第1粒子）の利用効率を十分に高めることができる。
- [0027] 第2粒子の平均粒径は、 $2\sim 35\mu\text{m}$ であることが好ましい。この場合、第1粒子と、リン酸塩が付着した第2粒子とが、均質に混在しやすくなり、正極活物質（第1粒子）の劣化を効率良く抑制することができる。なお、上記の第1粒子および第2粒子の平均粒径は、体積基準の粒度分布におけるメジアン径を意味する。
- [0028] 金属酸化物（第2粒子）に含まれる金属元素の総量は、リチウム含有遷移金属酸化物（第1粒子）に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して



0.01~0.5モル%であることが好ましい。金属酸化物に含まれる金属元素の総量が、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して0.01モル%以上である場合、リン酸塩が付着した第2粒子による正極活物質（第1粒子）の劣化を抑制する効果を十分に高めることができる。金属酸化物に含まれる金属元素の総量が、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して0.5モル%を超えても、それ以上、上記の効果は向上しない。正極に含ませる金属酸化物（第2粒子）の量は少なくても良いため、正極中の正極活物質（第1粒子）の充填量（正極容量）に影響を及ぼすことがない。

[0029] 第2粒子の表面に付着しているリン酸塩に含まれるリンの量は、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して0.01~1モル%であることが好ましい。第2粒子の表面に付着しているリン酸塩に含まれるリンの量が、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して0.01モル%以上である場合、第2粒子にリン酸塩を付着させることによる正極活物質の劣化を抑制する効果を十分に高めることができる。第2粒子の表面に付着しているリン酸塩に含まれるリンの量が、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して1モル%以下である場合、初期の放電容量を十分に高めることができる。

[0030] 第1粒子と、リン酸塩が付着した第2粒子との混合物は、例えば、以下の方法により作製することができる。まず、第2粒子をリン酸水溶液に分散させて、リン酸が付着した第2粒子の分散液を得る。次に、分散液に第1粒子を投入し、攪拌する。この時、第1粒子（リチウム含有遷移金属酸化物）の表面に残存するアルカリ成分（リチウムを含む）が溶け出し、第2粒子の表面に付着したリン酸と反応して、リン酸リチウムを生成する。その後、第1粒子と、リン酸リチウムが付着した第2粒子との混合物をろ過などにより取り出し、乾燥させる。上記において、第2粒子が、上記の特定のBET比表面積および球形度を有する場合（多孔質である場合）、第2粒子は、その内

部（孔内）にリン酸を取り込み易いため、水溶液中のリン酸のほとんどが第2粒子に付着する。また、第2粒子は、その内部（孔内）にアルカリ成分を取り込み易いため、リン酸リチウムの大部分が第2粒子に付着し易い。

[0031] リン酸リチウムの生成過程で、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に残存するアルカリ成分が溶出するため、リチウム含有遷移金属酸化物の表面にアルカリ成分が残存することによる充放電時や高温保存時のガス発生が抑制される。このアルカリ成分は、リチウム含有遷移金属酸化物の合成に用いたりチウム源に由来する。

[0032] 第1粒子と、リン酸塩が付着した第2粒子との混合物の作製方法は、上記の方法に限定されず、他の方法を用いてもよい。例えば、リン酸塩が付着した第2粒子を得た後、リン酸塩が付着した第2粒子と、第1粒子とを混合してもよい。リン酸塩が付着した第2粒子は、例えば、第2粒子を、リン酸塩の水溶液に分散させた後、ろ過し、乾燥させることで得られる。リン酸塩が付着した第2粒子と、第1粒子との混合は、水などの分散媒中で行うことが好ましい。この場合、ろ過により、リン酸塩が付着した第2粒子と、第1粒子との混合物を取り出した後、乾燥させればよい。

[0033] 第2粒子が金属酸化物である場合、第2粒子は、例えば、以下の方法で作製することができる。

[0034] 所定の金属元素を含む水溶液（例えば、硫酸水溶液）を攪拌しながら、当該水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、沈殿物を得る。沈殿物をろ過により取り出した後、洗浄し、乾燥させる。その後、粉碎し、所定の金属元素を含む金属水酸化物を得る。金属水酸化物を、空气中または酸素雰囲気下において、所定の条件で焼成し（第1焼成）、金属酸化物（第2粒子）を得る。第1焼成の温度は、例えば、500～1200℃である。第1焼成の時間は、例えば、10～24時間である。第1焼成を行うことで、リン酸塩が付着し易い（リン酸およびアルカリ成分を取り込み易い）多孔質な第2粒子が得られる。

[0035] 第2粒子の球形度は、例えば、沈殿物を生成させる際の攪拌速度を変える

ことにより制御することができる。第2粒子のBET比表面積は、例えば、沈殿物を生成させる際の攪拌速度や焼成温度を変えることにより制御することができる。

[0036] 第2粒子の金属酸化物に含まれる金属元素の種類およびその組成比が、第1粒子のリチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の種類およびその組成比と同じであることが好ましい。この場合、第2粒子の金属酸化物は、リチウム含有遷移金属酸化物の合成（第1粒子の作製）にも利用することができ、生産性の面で有利である。また、第1粒子の平均粒径P1と、第2粒子の平均粒径P2との比： $P2/P1$ を、0.8～1.2の範囲内に容易に調整することができる。

[0037] 第2粒子の金属酸化物に含まれる金属元素の種類およびその組成比が、リチウム含有遷移金属酸化物（第1粒子）に含まれるリチウム以外の金属元素の種類およびその組成比と同じである場合、第1粒子は、例えば、以下の方法で作製することができる。

[0038] 金属酸化物（第2粒子）に、リチウム源として、水酸化リチウム、炭酸リチウム、または酸化リチウムなどを加え、混合物を得る。このときの第2粒子は、第1焼成の温度が500～800℃であるものを使用することが好ましい。その混合物を、酸素雰囲気下において、所定の条件で焼成し（第2焼成）、リチウム含有遷移金属酸化物（第1粒子）を得る。第2焼成の温度は、例えば、500～850℃である。第2焼成の時間は、例えば、10～24時間である。第2焼成後は、第1粒子を水などで洗浄した後、乾燥させてもよい。

[0039] 次に、本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池について説明する。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る。

[0040] [正極]

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを具備する。正極合剤層は、正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥

後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

[0041] 正極合剤は、必須成分として、上記の第1粒子（正極活物質）およびリン酸塩が付着した第2粒子（金属酸化物）と、結着剤とを含み、任意成分として導電剤および／または増粘剤などを含むことができる。

[0042] 結着剤としては、樹脂材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）などのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂；アラミド樹脂などのポリアミド樹脂；ポリイミド、ポリアミドイミドなどのポリイミド樹脂；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、エチレン-アクリル酸共重合体などのアクリル樹脂；ポリアクリルニトリル、ポリ酢酸ビニルなどのビニル樹脂；ポリビニルピロリドン；ポリエーテルサルフォン；スチレン-ブタジエン共重合ゴム（S B R）などのゴム状材料などが例示できる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] 導電剤としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；アセチレンブラックなどのカーボンブラック類；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン；アルミニウムなどの金属粉末類；酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；フェニレン誘導体などの有機導電性材料などが例示できる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（C M C）およびその変性体（N a塩などの塩も含む）、メチルセルロースなどのセルロース誘導体（セルロースエーテルなど）；ポリビニルアルコールなどの酢酸ビニルユニットを有するポリマーのケン化物；ポリエーテル（ポリエチレンオキシドなどのポリアルキレンオキサイドなど）などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0045] 正極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔など）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシートなど）が使用される。正極

集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。正極集電体の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $3\sim 50\ \mu\text{m}$ である。

[0046] 分散媒としては、特に制限されないが、例えば、水、エタノールなどのアルコール、テトラヒドロフランなどのエーテル、ジメチルホルムアミドなどのアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、またはこれらの混合溶媒などが例示できる。

[0047] [負極]

負極は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを具備する。負極合剤層は、負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。負極合剤層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

[0048] 負極合剤は、必須成分として負極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤、および／または増粘剤などを含むことができる。

[0049] 負極活物質は、例えば、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する炭素材料を含む。炭素材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）などが例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。黒鉛とは、黒鉛型結晶構造を有する材料を意味し、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子などが含まれる。炭素材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] 負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔など）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシートなど）が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などが例示できる。負極集電体の厚さは、特に限定されないが、負極の強度と軽量化とのバランスの観点から、 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ がより望ましい。

[0051] 結着剤、増粘剤、および分散媒としては、正極について例示したものと同様のものが使用できる。また、導電剤としては、黒鉛を除き、正極について例示したものと同様のものが使用できる。

[0052] [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リチウム塩とを含む。非水電解質におけるリチウム塩の濃度は、例えば、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/L}$ である。非水電解質は、公知の添加剤を含有してもよい。

[0053] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、 $\gamma$ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0054] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（ $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ など）、フッ素含有酸のリチウム塩（ $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ など）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ など）、リチウムハライド（ $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ など）などが使用できる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] [セパレータ]

通常、正極と負極との間には、セパレータを介在させることが望ましい。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布などを用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましい。

[0056] 非水電解質二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群と、非水電解質とが外装体に收容された構造が挙げられる。或いは、巻回型の電極群の代わりに、正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層型の電極群など、他の形態の電極群が適用されてもよい。非水電解質二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型など、いずれの形態であってもよい。

[0057] 図1は、本発明の一実施形態に係る角形の非水電解質二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

[0058] 電池は、有底角形の電池ケース6と、電池ケース6内に收容された電極群9および非水電解質（図示せず）とを備えている。電極群9は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらに介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群9は、負極、正極、およびセパレータは、平板状の巻芯を中心にして捲回され、巻芯を抜き取ることにより形成される。

[0059] 負極の負極集電体には、負極リード11の一端が溶接などにより取り付けられている。正極の正極集電体には、正極リード14の一端が溶接などにより取り付けられている。負極リード11の他端は、封口板5に設けられた負極端子13に電氣的に接続される。正極リード14の他端は、正極端子を兼ねる電池ケース6に電氣的に接続される。電極群9の上部には、電極群9と封口板5とを隔離するとともに負極リード11と電池ケース6とを隔離する樹脂製の枠体4が配置されている。そして、電池ケース6の開口部は、封口板5で封口される。

## 実施例

[0060] 以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0061] <実施例1>

[第2粒子の作製]

硫酸ニッケル六水和物 ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) と、硫酸コバルト七水和物 ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) と、硫酸アルミニウム十六水和物 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 1$

6 H<sub>2</sub>O) とを、Ni と Co と Al との原子比が 0.91 : 0.06 : 0.03 となるように混合し、水に溶解させた。次いで、得られた混合水溶液を所定の攪拌速度で攪拌しながら、当該水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、沈殿物を得た。沈殿物をろ過により取り出した後、洗浄し、乾燥させた。その後、粉碎し、平均粒径約 10 μm の金属水酸化物 (Ni<sub>0.91</sub>Co<sub>0.06</sub>Al<sub>0.03</sub>(OH)<sub>2</sub>) を得た。金属水酸化物を、酸素雰囲気下において、600°C で 12 時間焼成することにより、平均粒径約 10 μm の金属酸化物 (Ni<sub>0.91</sub>Co<sub>0.06</sub>Al<sub>0.03</sub>O) (第 2 粒子) を得た。

[0062] [第 1 粒子の作製]

上記で得られた金属酸化物 (Ni<sub>0.91</sub>Co<sub>0.06</sub>Al<sub>0.03</sub>O) (第 2 粒子) に、リチウム源として水酸化リチウムを添加した後、酸素雰囲気下において、700°C で 12 時間焼成した。このようにして、平均粒径約 10 μm のリチウム含有遷移金属酸化物 (LiNi<sub>0.91</sub>Co<sub>0.06</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>) (第 1 粒子) を得た。

[0063] [第 1 粒子とリン酸リチウムが付着した第 2 粒子との混合物の作製]

上記で得られた第 2 粒子をリン酸水溶液 (濃度 3 質量%) に分散させて、リン酸が付着した第 2 粒子の分散液を得た。その後、この分散液中に上記で得られた第 1 粒子 (正極活物質) を投入し、攪拌した。この時、第 1 粒子の表面に残存するアルカリ成分 (リチウム) が溶出し、第 2 粒子の表面に付着したリン酸と反応して、第 2 粒子の表面においてリン酸リチウムを生成した。その後、ろ過により第 1 粒子とリン酸リチウムが付着した第 2 粒子との混合物を取り出し、乾燥させた。

[0064] 金属酸化物 (第 2 粒子) に含まれる金属元素の総量は、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して 0.05 モル%とした。

[0065] 生成したリン酸リチウムに含まれるリンの量は、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して 0.56 モル%であった。なお、リン酸リチウムに含まれるリンの量は、混合物中のリン酸リチウムが全て第 2 粒子に付着しているものと考えて、得られた混合物について



、ICP発光分光分析法でP濃度を測定することにより求めた。

[0066] 第2粒子は多孔質であり、第2粒子のBET比表面積が $46\text{ m}^2/\text{g}$ であり、第2粒子の球形度が0.89であった。なお、第2粒子の球形度は、SEM（走査電子顕微鏡）写真の画像処理により測定した。このとき、無作為に選び出した任意の100個の粒子の球形度を求め、その平均値を求めた。

[0067] [正極の作製]

上記で得られた第1粒子およびリン酸リチウムが付着した第2粒子の混合物と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、95:2.5:2.5の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加した後、混合機（プライミクス社製、T.K.ハイビスミックス）を用いて攪拌し、正極スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔の表面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の両面に、密度 $3.6\text{ g}/\text{cm}^3$ の正極合剤層が形成された正極を作製した。

[0068] [負極の作製]

黒鉛粉末（平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）と、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）と、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）とを、97.5:1:1.5の質量比で混合し、水を添加した後、混合機（プライミクス社製、T.K.ハイビスミックス）を用いて攪拌し、負極スラリーを調製した。次に、銅箔の表面に負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、銅箔の両面に、密度 $1.5\text{ g}/\text{cm}^3$ の負極合剤層が形成された負極を作製した。

[0069] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを3:7の体積比で含む混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を $1.0\text{ mol}/\text{L}$ 濃度で溶解して非水電解液を調製した。

[0070] [非水電解質二次電池の作製]

各電極にタブをそれぞれ取り付け、タブが最外周部に位置するように、セパレータを介して正極および負極を渦巻き状に巻回することにより電極群を

作製した。セパレータには、厚さ20 $\mu$ mのポリエチレン製の微多孔質フィルムを用いた。電極群をアルミニウムラミネートフィルム製の外装体内に挿入し、105 $^{\circ}$ Cで2時間真空乾燥した後、非水電解液を注入し、外装体の開口部を封止して、非水電解質二次電池を得た。

[0071] <比較例1>

正極の作製において、第1粒子とリン酸リチウムが付着した第2粒子との混合物の代わりに、第1粒子を用いた以外、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0072] <比較例2>

分散媒を用いずに、第1粒子と第2粒子とを混合した。正極の作製において、第1粒子とリン酸リチウムが付着した第2粒子との混合物の代わりに、上記で得られた、第1粒子と第2粒子の混合物を用いた以外、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0073] <比較例3>

第2粒子を水に分散させて、第2粒子の分散液を得た。この分散液中に第1粒子を投入し、攪拌した。その後、ろ過により第1粒子と第2粒子との混合物を取り出し、乾燥させた。このようにして、第1粒子と第2粒子との混合物を得た。

[0074] 正極の作製において、第1粒子とリン酸リチウムが付着した第2粒子との混合物の代わりに、上記で得られた、第1粒子と第2粒子との混合物を用いた以外、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0075] <比較例4>

リン酸水溶液中に第1粒子（正極活物質）を投入し、攪拌した。この時、第1粒子の表面に残存するアルカリ成分（リチウム）が溶出して水溶液中のリン酸と反応し、リン酸リチウムを生成した。生成したリン酸リチウムは第1粒子の表面に付着した。その後、ろ過によりリン酸リチウムが付着した第1粒子を取り出し、乾燥させた。

[0076] 正極の作製において、第1粒子とリン酸リチウムが付着した第2粒子との

混合物の代わりに、上記で得られた、リン酸リチウムが付着した第1粒子を用いた以外、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0077] 実施例および比較例の各電池について、以下の評価を行った。

[0078] [評価]

(A) 初期の放電容量

1 l t (800 mA) の電流で電圧が4.2 Vになるまで定電流充電を行い、その後、4.2 Vの定電圧で電流が1/20 l t (40 mA) になるまで定電圧充電した。充電後、10分間休止した。その後、1 l t (800 mA) の電流で電圧が2.5 Vになるまで定電流放電を行った。

[0079] (B) 高温保存後の容量維持率

各電池について、1 l t (800 mA) の電流で電圧が4.2 Vになるまで定電流充電を行い、その後、4.2 Vの定電圧で電流が1/20 l t (40 mA) になるまで定電圧充電した。充電後の各電池を、85℃の環境下で、12時間保存した。

[0080] 保存後の各電池を、1 l t (800 mA) の電流で電圧が2.5 Vになるまで定電流放電を行った。

[0081] 上記(A)で得られた初期の放電容量と、保存後の放電容量とを用いて、下記式より容量維持率を求めた。

[0082] 容量維持率(%) = (保存後の放電容量) / (初期の放電容量) × 100

(C) 発熱量

各電池について、1 l t (800 mA) の電流で電圧が4.2 Vになるまで定電流充電を行い、その後、4.2 Vの定電圧で電流が1/20 l t (40 mA) になるまで定電圧充電した。充電後の各電池を解体して正極を取り出し、常温で約1時間乾燥させた後、示差走査熱量測定(DSC)により高温時(300℃まで昇温した時)の発熱量を求めた。

[0083] (D) 高温保存時のガス発生量

各電池について、1.0 l t (800 mA) の電流で電圧が4.2 Vになるまで定電流充電を行い、その後、4.2 Vの電圧で電流が1/20 l t (

40 mA) になるまで定電圧充電を行った。充電後の各電池を、85℃の環境下で、12時間放置した。

[0084] 充電後（放置前）および放置後の各電池について、アルキメデス法を用いて電池の密度を測定し、電池の密度の変化量よりガス発生量を求めた。

[0085] 評価結果を表1に示す。なお、表1中の第2粒子の含有量（モル％）は、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対する金属酸化物（第2粒子）に含まれる金属元素の総量である。リン酸リチウムの含有量（モル％）は、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対するリン酸リチウムの量である。後述する表2および3中の第2粒子の含有量およびリン酸リチウムの含有量も同様である。

[0086] [表1]

	第2粒子の分散媒	第2粒子含有量 (mol%)	リン酸リチウム含有量 (mol%)	初期の放電容量 (mAh/g)	高温保存後の容量維持率 (%)	高温保存時のガス発生量 (cc/g)	発熱量 (mW/g)
比較例1	—	—	—	197.1	88.3	1.30	391.5
比較例2	—	0.05	—	195.2	88.8	1.30	352.7
比較例3	水	0.05	—	196.0	88.2	0.97	318.3
比較例4	—	—	0.56	196.2	89.4	0.71	375.2
実施例1	リン酸水溶液	0.05	0.56	197.5	91.3	0.60	189.9

[0087] 実施例1の電池では、高温保存後の容量維持率が高くなった。これは、リン酸リチウムが付着した第2粒子を含ませることで、高温保存時の正極活物質の劣化が抑制されたためである。

[0088] 実施例1の電池では、充電後の正極を加熱した際の発熱量が小さくなった。

[0089] 実施例1の電池では、高温保存時のガス発生量が減少した。これは、リン酸リチウムの生成過程で、第1粒子の表面に残存するアルカリ成分が溶出により除去されたためである。また、第1粒子の表面に残存するアルカリ成分が第2粒子の内部（孔内）に取り込まれたためである。

[0090] 一方、比較例1～4の電池では、リン酸リチウムが付着した第2粒子を含まないため、高温保存後の容量維持率が低下し、充電後の正極を加熱した際の発熱量が増大した。

[0091] 比較例3の電池では、第2粒子の内部（孔内）に第1粒子の表面に残存するアルカリ成分が取り込まれたため、比較例1と比べて、ガス発生量が減少したが、実施例1の電池と比べて、ガス発生量が増大した。比較例2では、第1粒子と第2粒子とが均質に混在しないため、比較例3の電池よりもガス発生量が増大した。

[0092] 比較例4の電池では、リン酸水溶液に第1粒子を投入した際に、第1粒子の表面に残存するアルカリ成分がリン酸リチウムの生成に使われたため、高温保存時のガス発生量が減少した。しかし、第1粒子にリン酸リチウムが付着した比較例4の電池では、リン酸リチウムが選択的に還元されることがなく、正極活物質も還元されてしまうため、高温保存後の容量維持率が低下した。

[0093] <実施例2～6>

第2粒子の含有量（リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対する金属酸化物に含まれる金属元素の総量に換算）を表2に示す値とした以外、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製し、評価した。評価結果を表2に示す。

[0094] [表2]

	第2粒子の分散媒	第2粒子含有量 (mol%)	リン酸リチウム含有量 (mol%)	初期の放電容量 (mAh/g)	高温保存後の容量維持率 (%)	高温保存時のガス発生量 (cc/g)	発熱量 (mW/g)
実施例2	リン酸水溶液	0.005	0.56	196.8	90.1	—	—
実施例3	リン酸水溶液	0.02	0.56	197.4	90.5	0.64	247.3
実施例1	リン酸水溶液	0.05	0.56	197.5	91.3	0.60	189.9
実施例4	リン酸水溶液	0.1	0.56	198.1	91.2	0.68	204.8
実施例5	リン酸水溶液	0.5	0.56	197.8	91.0	0.71	277.7
実施例6	リン酸水溶液	2	0.56	192.3	90.8	0.73	292.5

[0095] 金属酸化物に含まれる金属元素の総量が、リチウム含有遷移金属酸化物に

含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して0.01～0.5モル%である実施例1、3～5では、高い初期容量が得られるとともに、高温保存後の容量維持率が高くなった。

[0096] <実施例7～11>

第1粒子とリン酸リチウムが付着した第2粒子との混合物の作製で用いるリン酸水溶液の濃度や、第1粒子の作製で用いる水酸化リチウム（リチウム源）の量を変えることで、リン酸リチウムの含有量（リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対するリン酸リチウムに含まれるリンの量に換算）を表3に示す値とした。上記以外、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製し、評価した。評価結果を表3に示す。

[0097] [表3]

	第2粒子の分散媒	第2粒子含有量 (mol%)	リン酸リチウム含有量 (mol%)	初期の放電容量 (mAh/g)	高温保存後の容量維持率 (%)	高温保存時のガス発生量 (cc/g)	発熱量 (mW/g)
実施例7	リン酸水溶液	0.05	0.005	199.6	90.0	—	—
実施例8	リン酸水溶液	0.05	0.01	198.5	90.7	0.70	270.9
実施例9	リン酸水溶液	0.05	0.03	199.5	90.7	0.71	210.6
実施例1	リン酸水溶液	0.05	0.56	197.5	91.3	0.60	189.9
実施例10	リン酸水溶液	0.05	0.75	195.6	91.8	0.65	192.4
実施例11	リン酸水溶液	0.05	1.20	187.0	92.4	0.67	201.0

[0098] 第2粒子に付着しているリン酸リチウムに含まれるリンの量が、リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して0.01～1モル%である実施例1、8～10では、高い初期容量が得られるとともに、高温保存後の容量維持率が高くなった。

### 産業上の利用可能性

[0099] 本発明の非水電解質二次電池は、移動体通信機器、携帯電子機器などの主電源に有用である。

### 符号の説明

[0100] 4：枠体

5：封口板

6 : 電池ケース

9 : 電極群

11 : 負極リード

13 : 負極端子

14 : 正極リード

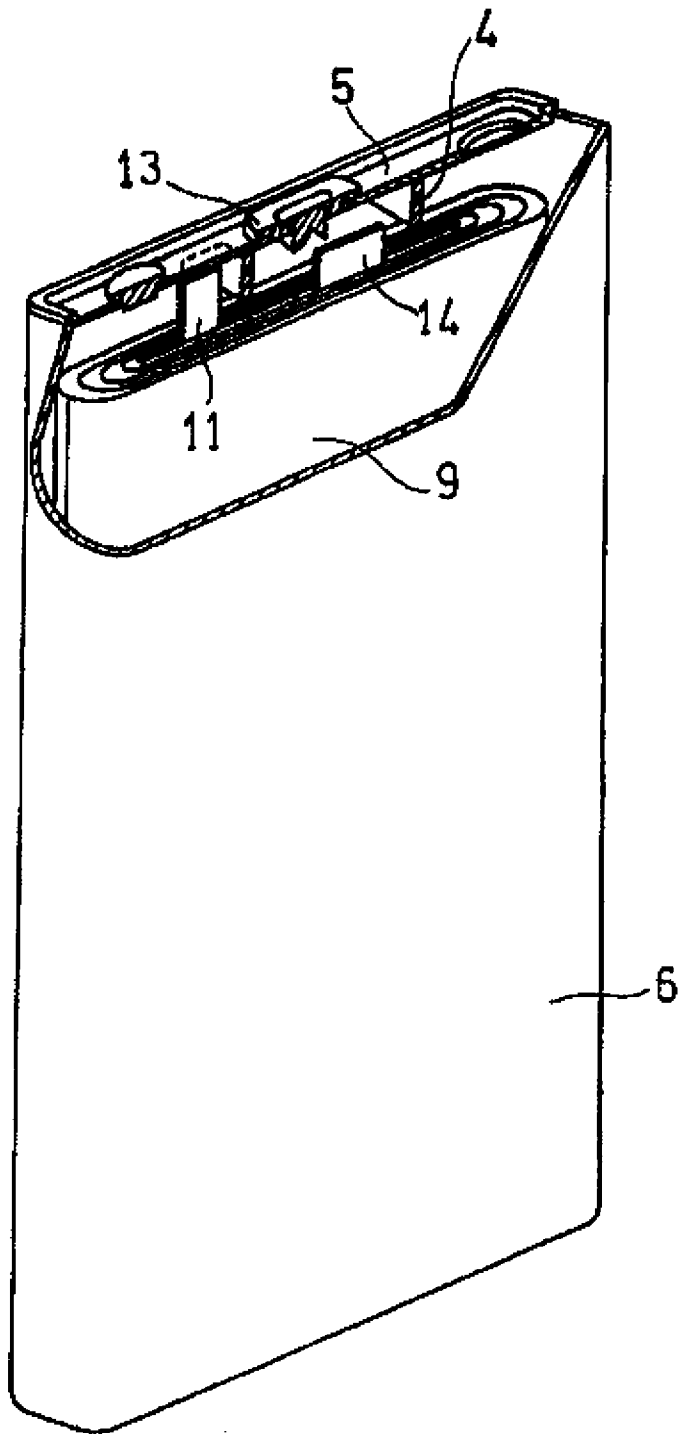
## 請求の範囲

- [請求項1] 第1粒子と第2粒子とを含み、  
前記第1粒子は、電気化学的に活性な正極活物質を含み、  
前記正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物を含み、  
前記第2粒子は、電気化学的に不活性な金属酸化物を含み、  
前記第2粒子の表面に、電気化学的に不活性なリン酸塩が付着している、  
非水電解質二次電池用正極。
- [請求項2] 前記リン酸塩は、リン酸リチウムを含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項3] 前記リチウム含有遷移金属酸化物および前記金属酸化物は、互いに同種の遷移金属を主成分として含む、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項4] 前記リチウム含有遷移金属酸化物は、Niを含む、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。
- [請求項5] 前記リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるNiの量は、前記リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して80モル%以上である、請求項4に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項6] 前記金属酸化物は、Niを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項7] 前記金属酸化物に含まれるNiの量は、前記金属酸化物に含まれる金属元素の総量に対して80モル%以上である、請求項6に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項8] 前記金属酸化物に含まれる金属元素の総量は、前記リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して0.01～0.5モル%である、請求項1～7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極。



- [請求項9] 前記リン酸塩に含まれるリンの量は、前記リチウム含有遷移金属酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の総量に対して0.01～1モル%である、請求項1～8のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の正極と、負極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/044811

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. H01M4/131 (2010.01) i, H01M4/525 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) 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)

Int.Cl. H01M4/131, H01M4/525, H01M4/62

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2008-71569 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 27 March 2008, claims 1-5, 8, 9, paragraphs [0010]-[0021], [0023], [0051]-[0053], fig. 2 & US 2008/0063941 A1, claims 1-5, 8, 9, paragraphs [0011]-[0021], [0025], [0056], [0057], fig. 2 & CN 101145609 A	1, 2, 4, 10 3, 5-9
A	WO 2016/017073 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 04 February 2016 & US 2017/0141441 A1 & CN 106663780 A	1-10
A	WO 2016/121350 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 04 August 2016 (Family: none)	1-10

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 06 February 2018	Date of mailing of the international search report 20 February 2018
---	--

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/JP2017/044811

## 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 2015-103332 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 04 June 2015, & US 2016/0293936 A1 & WO 2015/075521 A1	1-10
A	JP 2015-15169 A (HITACHI MAXELL) 22 January 2015, (Family: none)	1-10
A	JP 2010-40383 A (SONY CORPORATION) 18 February 2010, (Family: none)	1-10
A	JP 2012-49060 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 08 March 2012, & US 2012/0052394 A1 & CN 102386377 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01M4/131, H01M4/525, H01M4/62

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 1971-2018年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2018年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2018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
X A	JP 2008-71569 A（三洋電機株式会社）2008.03.27, 請求項 1-5, 8, 9、 段落 0010-0021, 0023, 0051-0053、図 2 & US 2008/0063941 A1, 請求 項 1-5, 8, 9、[0011]-[0021], [0025], [0056]-[0057]、図 2 & CN 101145609 A	1, 2, 4, 10 3, 5-9
A	WO 2016/017073 A1（三洋電機株式会社）2016.02.04, & US 2017/0141441 A1 & CN 106663780 A	1-10
A	WO 2016/121350 A1（三洋電機株式会社）2016.08.04,（ファミリー	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06.02.2018	国際調査報告の発送日 20.02.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/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） 小森 利永子 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
	なし)	
A	JP 2015-103332 A (トヨタ自動車株式会社) 2015.06.04, & US 2016/0293936 A1 & WO 2015/075521 A1	1-10
A	JP 2015-15169 A (日立マクセル株式会社) 2015.01.22, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-40383 A (ソニー株式会社) 2010.02.18, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2012-49060 A (三洋電機株式会社) 2012.03.08, & US 2012/0052394 A1 & CN 102386377 A	1-10