

(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6月8日(08.06.2023)



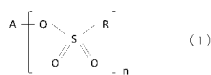
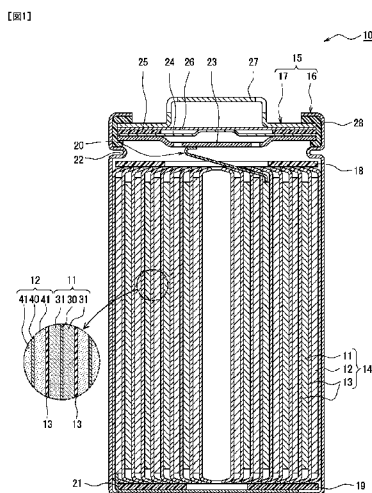
(10) 国際公開番号

WO 2023/100535 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/JP2022/039562
- (22) 国際出願日: 2022年10月24日(24.10.2022)
- (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 2021-194937 2021年11月30日(30.11.2021) 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: 河北 晃宏(KAWAKITA Akihiro). 出口 正樹(DEGUCHI Masaki). 井之上 勝哉(INOUE Katsuya). 小笠原 毅(OGASAWARA Takeshi).
- (74) 代理人: 弁理士法人 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

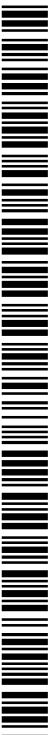
(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法



(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material having a high capacity and improved output characteristics. The positive electrode active material included in this non-aqueous electrolyte secondary battery includes a lithium-containing complex oxide having a layered rock salt structure, and a sulfonic acid compound that is present on the surface of the lithium-containing complex oxide. The lithium-containing complex oxide contains 80 mol% or more of Ni, 1.5 mol% or more of Co, and 4 mol% or more of Al based on the total molar number of metal elements excluding Li. The sulfonic acid compound is represented by the general formula I. (In the formula, A is a Group 1 element or a Group 2 element, R is a hydrocarbon group, and n is 1 or 2.)

(57) 要約: 高容量で、且つ、出力特性が向上した正極活物質を提供する。この非水電解質二次電池に含まれる正極活物質は、層状岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物と、リチウム含有複合酸化物の表面に存在するスルホン酸化合物とを含み、リチウム含有複合酸化物が、Liを除く金属元素の総モル数に対して、80モル%以上のNiと、1.5モル%以上のCoと、4モル%以上のAlとを含有し、スルホン酸化合物が、一般式Iで表される。(式中、Aは1族元素又は2族元素、Rは炭化水素基、nは1又は2である。)



WO 2023/100535 A1

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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、非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池は、電気自動車用の電源や、自然エネルギーを活用するための蓄電装置などへ用途が拡大している。非水電解質二次電池に使用される正極活物質に求められる特性も用途に応じて変化する。例えば、特許文献1には、チタン酸リチウムの表面にスルホン酸リチウム塩化合物が付着した正極活物質が開示されており、この正極活物質は高温保存特性に優れると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-6164号公報

発明の概要

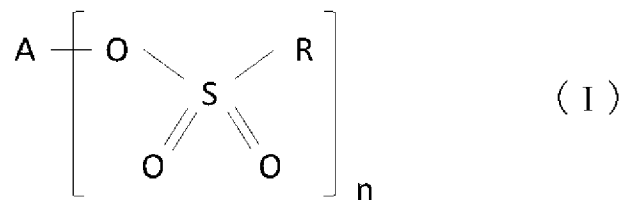
[0004] 一般に、高容量の正極活物質としては、Ni、Co、及びAlを含有するNCA系のリチウム含有複合酸化物が知られている。しかし、NCA系のリチウム含有複合酸化物を用いた二次電池は、高レートでの放電容量が低くなる場合がある。特許文献1の技術は、高容量化と出力特性向上との両立については考慮しておらず、未だ改善の余地がある。

[0005] 本開示の目的は、高容量で、且つ、出力特性が向上した正極活物質を提供することである。

[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、層状岩塩構造

を有するリチウム含有複合酸化物と、リチウム含有複合酸化物の表面に存在するスルホン酸化合物とを含み、リチウム含有複合酸化物が、Liを除く金属元素の総モル数に対して、80モル%以上のNiと、1.5モル%以上のCoと、4モル%以上のAlとを含有し、スルホン酸化合物が、一般式Iで表されることを特徴とする。

[化1]



(式中、Aは1族元素又は2族元素、Rは炭化水素基、nは1又は2である。)

[0007] 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の製造方法は、80モル%以上のNi、1.5モル%以上のCo、及び4モル%以上のAl、を含有する金属酸化物とLi化合物とを混合し、焼成してリチウム含有複合酸化物を得る合成工程と、リチウム含有複合酸化物を水洗し、脱水してケーキ状組成物を得る洗浄工程と、ケーキ状組成物を乾燥させ、粉体状組成物を得る乾燥工程と、ケーキ状組成物又は粉体状組成物に、スルホン酸化合物及びスルホン酸溶液の少なくとも一方を添加する添加工程とを含むことを特徴とする。

[0008] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極は、上記正極活物質を含むことを特徴とする。

[0009] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、上記正極と、負極と、非水電解質とを備えることを特徴とする。

[0010] 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によれば、高容量で、出力特性が向上した非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

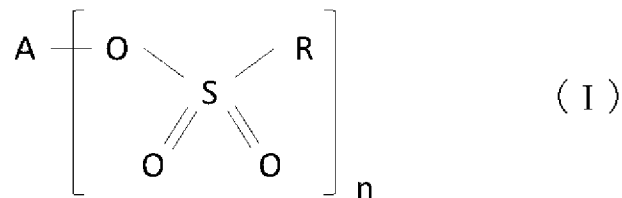
[0011] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の縦方向断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] リチウム含有複合酸化物の層状岩塩構造は、Ni等の遷移金属層、Li層、酸素層が存在し、Li層に存在するLiイオンが可逆的に出入りすることで、電池の充放電反応が進行する。一般に、NCA系のリチウム含有複合酸化物は、高容量の正極活物質として知られている。NCA系のリチウム含有複合酸化物は、Liを除く金属元素の総モル数に対して80モル%以上のNiを含有することで、さらなる高容量化を図ることができる。また、NCA系のリチウム含有複合酸化物は、Liを除く金属元素の総モル数に対して1.5モル%以上のCoを含有することで、耐熱性を向上させることができる。また、NCA系のリチウム含有複合酸化物は、Liを除く金属元素の総モル数に対して4モル%以上のAlを含有することで、リチウム含有複合酸化物の層状岩塩構造を安定化させることができる。しかし、このようなリチウム含有複合酸化物を用いた二次電池は、高レートでの放電容量が低くなることがある。

[0013] そこで、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、一般式Iで表されるスルホン酸化合物をリチウム含有複合酸化物の表面に付着させることで、出力特性が向上することを見出した。

[化2]



(式中、Aは1族元素又は2族元素、Rは炭化水素基、nは1又は2である。)

[0014] 以下、本開示に係る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。以下では、巻回型の電極体が円筒形の外装体に収容された円筒形電池を例示するが、電極体は、巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に1枚ずつ積層されてなる積層型であってもよ

い。また、外装体は円筒形に限定されず、例えば角形、コイン形等であってもよく、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電池ケースであってもよい。

[0015] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の縦方向断面図である。図1に例示するように、非水電解質二次電池10は、電極体14と、非水電解質（図示せず）と、電極体14及び非水電解質を収容する電池ケース15とを備える。電極体14は、正極11と負極12とがセパレータ13を介して巻回された巻回構造を有する。電池ケース15は、有底円筒形状の外装缶16と、外装缶16の開口部を塞ぐ封口体17とで構成されている。

[0016] 電極体14は、帯状の正極11と、帯状の負極12と、帯状の2枚のセパレータ13と、正極11に接合された正極タブ20と、負極12に接合された負極タブ21とで構成される。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より長手方向及び幅方向（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。

[0017] 非水電解質二次電池10は、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板18、19を備える。図1に示す例では、正極11に取り付けられた正極タブ20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極12に取り付けられた負極タブ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。正極タブ20は封口体17の底板23の下面に溶接等で接続され、底板23と電氣的に接続された封口体17のキャップ27が正極端子となる。負極タブ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。

[0018] 外装缶16は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。外装缶16と封口体17との間にはガスケット28が設けられ、電池ケース15の内部空間が密閉される。外装缶16は、例えば側面部を外部からプレスして形成された、封口体17を支持する溝入部22を有する。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。

[0019] 封口体 17 は、電極体 14 側から順に、底板 23、下弁体 24、絶縁部材 25、上弁体 26、及びキャップ 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、例えば円板形状又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 は各々の中央部で互いに接続され、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し、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。

[0020] 以下、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 を構成する正極合剤層 31 に含まれる正極活物質について詳説する。

[0021] [正極]

正極 11 は、正極集電体 30 と、正極集電体 30 の表面に形成された正極合剤層 31 とを有する。正極合剤層 31 は、正極集電体 30 の両面に形成されることが好ましい。正極集電体 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、導電剤、及び結着剤を含んでもよい。正極合剤層 31 の厚みは、例えば正極集電体 30 の片側で $10\ \mu\text{m}$ ~ $150\ \mu\text{m}$ である。正極 11 は、例えば、正極集電体 30 の表面に正極活物質、導電剤、及び結着剤等を含む正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合剤層 31 を正極集電体 30 の両面に形成することにより作製できる。

[0022] 正極合剤層 31 に含まれる導電剤としては、例えば、カーボンブラック (CB)、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ (CNT)、グラフェン、黒鉛等の炭素系材料が挙げられる。これ

らは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0023] 正極合剤層31に含まれる結着剤としては、例えば、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）等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0024] 正極合剤層31に含まれる正極活物質は、リチウム含有複合酸化物と、当該リチウム含有複合酸化物の表面に存在するスルホン酸化合物とを含む。リチウム含有複合酸化物は、例えば、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含む。ここで、リチウム含有複合酸化物の表面とは、リチウム含有複合酸化物の二次粒子の表面、又は、一次粒子同士が接触する界面を意味する。即ち、スルホン酸化合物は、リチウム含有複合酸化物の二次粒子の表面、又は、一次粒子同士が接触する界面に存在する。

[0025] リチウム含有複合酸化物の二次粒子を構成する一次粒子の粒径は、例えば $0.02\mu\text{m}$ ～ $2\mu\text{m}$ である。一次粒子の粒径は、走査電子顕微鏡（SEM）により観察される粒子画像において外接円の直径として測定される。リチウム含有複合酸化物の二次粒子の平均粒子径は、例えば $2\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。ここで、平均粒子径とは、体積基準のメジアン径（D50）を意味する。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。リチウム含有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、MT3000II）を用い、水を分散媒として測定できる。

[0026] リチウム含有複合酸化物は、層状岩塩構造を有する。リチウム含有複合酸化物の層状岩塩構造としては、例えば、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。リチウム含有複合酸化物は、高容量化、結晶構造の安定性の観点から、空間群R-3mに属

する層状岩塩構造を有することが好ましい。リチウム含有複合酸化物の層状岩塩構造は、遷移金属層、Li層、酸素層を含んでもよい。

[0027] リチウム含有複合酸化物は、Liを除く金属元素の総モル数に対して、80モル%以上のNiと、1.5モル%以上のCoと、4モル%以上のAlとを含有する。リチウム含有複合酸化物に含有される金属元素の含有率は、例えば、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析により測定される。

[0028] リチウム含有複合酸化物におけるNiの含有率を80モル%以上とすることで、高容量の電池が得られる。リチウム含有複合酸化物におけるNiの含有率は、90モル%以上であることが好ましい。これにより、より高容量の電池が得られる。

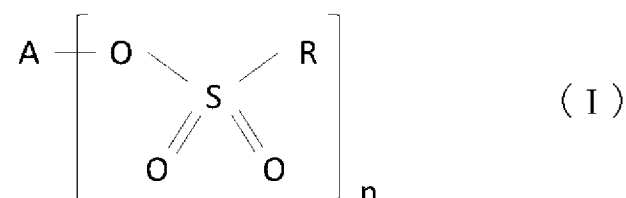
[0029] リチウム含有複合酸化物におけるCoの含有率を1.5モル%以上とすることで、電池の耐熱性を向上させることができる。Coの含有率の上限値は、例えば、16モル%である。

[0030] リチウム含有複合酸化物におけるAlの含有率を4モル%以上とすることで、リチウム含有複合酸化物の結晶構造を安定化させることができる。Alの含有率の上限値は、例えば、18.5モル%である。

[0031] リチウム含有複合酸化物は、一般式 $Li_aNi_xCo_yAl_zM1_wO_{2-b}$ （式中、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.80 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.015 \leq y \leq 0.16$ 、 $0.04 \leq z \leq 0.185$ 、 $0 \leq w \leq 0.145$ 、 $0 \leq b < 0.05$ 、 $x + y + z + w = 1$ 、M1はMn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo及びZnから選ばれる少なくとも一種以上の元素である。）で表される複合酸化物であってもよい。M1は、Mnであることが好ましい。

[0032] リチウム含有複合酸化物の表面に存在するスルホン酸化合物は、以下の一般式Iで表される。

[化3]



(式中、Aは1族元素又は2族元素、Rは炭化水素基、nは1又は2である。)

- [0033] 一般式Iにおいて、Aは、1族元素であることが好ましく、Liであることがより好ましい。これにより、出力特性をより向上させることができる。なお、Aが1族元素の場合には、 $n=1$ となる。
- [0034] 一般式Iにおいて、Rは、アルキル基であることが好ましい。Rは、炭素数が5個以下のアルキル基であることがより好ましく、炭素数が3個以下のアルキル基であることがさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。また、Rにおいて、炭素と結合している水素の一部がフッ素に置換されていてもよい。ただし、Rにおいて、炭素と結合している水素の全部がフッ素に置換されることはない。Rの分子量が小さい方が、反応抵抗を小さくすることができる。
- [0035] スルホン酸化合物としては、メタンスルホン酸リチウム、エタンスルホン酸リチウム、プロパンスルホン酸リチウム、メタンスルホン酸ナトリウム、メタンスルホン酸マグネシウム、フルオロメタンスルホン酸リチウムなどが例示できる。
- [0036] リチウム含有複合酸化物の表面に存在するスルホン酸化合物の量は、リチウム含有複合酸化物の質量に対して、0.1質量%~1質量%であることが好ましく、0.3質量%~0.8質量%であることがより好ましい。
- [0037] リチウム含有複合酸化物の表面におけるスルホン酸化合物の存在は、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)で確認することができる。FT-IRによって得られた赤外吸収スペクトルにおいて、正極活物質は、 1238 cm^{-1} 、 1175 cm^{-1} 、 1065 cm^{-1} 、 785 cm^{-1} 付近の少なくとも1個所以上に吸収ピークを有してもよい。
- [0038] FT-IRによって得られた赤外吸収スペクトルにおいて、例えば、メタンスルホン酸リチウムを含む正極活物質は、 1238 cm^{-1} 、 1175 cm^{-1} 、 1065 cm^{-1} 、 785 cm^{-1} 付近に吸収ピークを有する。 1238 cm^{-1} 、 1175 cm^{-1} 、 1065 cm^{-1} 付近のピークは、メタンスルホン酸リ

チウム由来のSO伸縮振動に起因する吸収ピークである。785 cm⁻¹付近のピークは、メタンスルホン酸リチウム由来のCS伸縮振動に起因する吸収ピークである。

[0039] メタンスルホン酸リチウム以外のスルホン酸化合物を含む正極活物質においても、メタンスルホン酸リチウムを含む正極活物質と同様に、正極活物質に含まれるスルホン酸化合物由来の吸収ピークが同定できる。なお、リチウム含有複合酸化物の表面におけるスルホン酸化合物の存在は、ICP、原子吸光法、X線光電子分光法(XPS)、放射光XRD測定、TOF-SIMS等でも確認することができる。

[0040] スルホン酸化合物の平均粒子径は、好ましくは10 μm以下であり、より好ましくは5 μm以下であり、さらに好ましくは3 μm以下である。スルホン酸化合物の平均粒子径を好ましくは10 μm以下、より好ましくは5 μm以下、さらに好ましくは3 μm以下とすることによって、正極活物質粉末全体により均一に付着させることができ、スルホン酸化合物の効果をより顕著に発現させることができる。スルホン酸化合物の平均粒子径の下限値は、例えば、0.1 μmである。ここで、スルホン酸化合物の平均粒子径は、リチウム含有複合酸化物の表面に付着したスルホン酸化合物をSEMで観察することで求めることができる。具体的には、ランダムに選択した50個の粒子の外形を特定した上で、50個の粒子それぞれの長径(最長径)を求め、それらの平均値をスルホン酸化合物の平均粒子径とする。

[0041] リチウム含有複合酸化物の表面には、金属化合物が存在してもよい。金属化合物は、例えば、Sr、Ca、W、Zr、希土類及びAlからなる群より選ばれた1種以上の金属元素を含む。Srを含有する化合物としては、SrO、Sr(OH)₂やSrCO₃を例示することができる。Caを含有する化合物としては、CaO、Ca(OH)₂やCaCO₃を例示することができる。Wを含有する化合物としては、WO₃を例示することができる。Alを含有する化合物としては、Al₂O₃を例示することができる。Zrを含有する化合物としては、ZrO₂、Zr(OH)₄、Zr(CO₃)₂やZr(SO₄)₂・

4 H₂Oを例示することができる。希土類を含有する化合物としては、希土類の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩を例示することができる。また、金属化合物は、これらの金属元素の複数種類を含有してもよく、SrAlO₄、CaAlO₄を例示することができる。金属化合物は、さらにLiを含有してもよく、タングステン酸リチウムを例示することができる。

[0042] リチウム含有複合酸化物の表面には、非金属化合物が存在してもよい。非金属化合物は、例えばP及びBからなる群より選ばれた1種以上の非金属元素を含む。Pを含有する化合物としては、Li_{3-x}H_xPO₄ (0 ≤ x ≤ 3)を例示することができる。Bを含有する化合物としては、H₃BO₃、Li₃BO₃、Li₂B₄O₇を例示することができる。

[0043] 正極活物質は、当該正極活物質1gを純水70mlに分散した水分散体のろ液を塩酸で滴定した場合に、pH曲線の第1変曲点までの酸消費量をX mmol/g、第2変曲点までの酸消費量をY mmol/gとしたとき、Y-Xの値が、好ましくは130 μmol/g以下であり、より好ましくは100 μmol/g以下であり、さらに好ましくは60 μmol/g以下である。また、X-(Y-X)の値が、好ましくは130 μmol/g以下であり、より好ましくは100 μmol/g以下であり、さらに好ましくは60 μmol/g以下である。即ち、正極活物質は、酸で滴定される水溶性のアルカリ成分を僅かに含んでいてもよい。正極活物質に含まれるアルカリ成分の量が少ないとスラリーの安定性が向上し、生産性が向上する。

[0044] 正極活物質は、アルカリ成分を上述の酸消費量に相当する量だけ含んでいる。アルカリ成分としては、例えば水酸化リチウム(LiOH)、炭酸リチウム(Li₂CO₃)等が挙げられる。炭酸リチウム及び水酸化リチウムは、複合酸化物の粒子内部において各一次粒子の界面、及び一次粒子が凝集してなる二次粒子の表面に存在していてもよい。これらは、一次粒子の表面の一部に偏在することなく、まんべんなく均一に存在することが好ましい。

[0045] 正極活物質から抽出される水溶性のアルカリ成分の具体的な定量法は、下

記の通りである。下記滴定法は、一般的にWardner法と呼ばれる。

(1) 正極活物質 1 g を純水 30 ml に添加して攪拌し、活物質が水中に分散した懸濁液を調製する。

(2) 懸濁液をろ過し、純水を加えて 70 ml にメスアップし、活物質中から溶出した水溶性のアルカリ成分を含むろ液を得る。

(3) ろ液の pH を測定しながら、塩酸を少量ずつろ液に滴下し、pH 曲線の第 1 変曲点 (pH 8 付近) までに消費した塩酸の量 (滴定量) $X \text{ mol/g}$ 、及び第 2 変曲点 (pH 4 付近) までに消費した塩酸の量 $Y \text{ mol/g}$ を求める。なお、変曲点は、滴定量に対する微分値のピーク位置である。

[0046] 正極合剤層 31 は、上記の本実施形態の正極活物質以外に、その他の正極活物質を含んでもよい。その他の正極活物質としては、例えば、Ni の含有率が 0 モル%以上 80 モル%未満のリチウム含有複合酸化物が挙げられる。

[0047] 次に、本実施形態に係る正極活物質の製造方法の一例について説明する。正極活物質の製造方法は、例えば、合成工程と、洗浄工程と、乾燥工程と、添加工程とを含む。

[0048] 合成工程においては、80 モル%以上の Ni、1.5 モル%以上の Co、及び 4 モル%以上の Al を含有する金属酸化物と、Li 化合物とを混合し、焼成してリチウム含有複合酸化物を得る。

[0049] 金属酸化物は、例えば、Ni、Co、Al 及び任意の金属元素 (Mn、Fe 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、Co、Al 及び任意の金属元素を含む複合水酸化物を析出 (共沈) させ、当該複合水酸化物を熱処理することにより得ることができる。熱処理温度は、特に制限されるものではないが、例えば、300°C ~ 600°C の範囲である。

[0050] Li 化合物としては、例えば、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O_2 、 Li_2O 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 Li_2SO_4 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 等が挙げられる。金属酸化物と Li 化合物との混合割合は、上記各パラメータ

を上記規定した範囲に調整することを容易とする点で、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。なお、金属酸化物と、Li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。ここで、他の金属原料とは、金属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。

[0051] 金属酸化物とLi化合物との混合物は、例えば、酸素雰囲気下で焼成される。焼成条件は、450℃以上680℃以下での昇温速度が1.0℃/分超5.5℃/分以下の範囲であり、且つ、到達最高温度が700℃以上850℃以下の範囲であってもよい。680℃超から到達最高温度までの昇温速度は、例えば、0.1℃/分～3.5℃/分としてもよい。また、到達最高温度の保持時間は1時間以上10時間以下であってもよい。また、この焼成工程は、多段階焼成であってもよく、第1昇温速度、第2昇温速度は、上記規定した範囲内であれば、温度領域毎に複数設定してもよい。

[0052] 洗浄工程では、合成工程で得られたリチウム含有複合酸化物を水洗し、脱水してケーキ状組成物を得る。水洗及び脱水は、公知の方法及び条件で行うことができる。リチウム含有複合酸化物からリチウムが溶出して電池特性が劣化しない範囲で行えばよい。なお、本実施形態に係る正極活物質は、水洗しているので、残存するアルカリ成分が少ない。

[0053] 乾燥工程では、洗浄工程で得られたケーキ状組成物を乾燥させ、粉体状組成物を得る。乾燥工程は、真空雰囲気下で行ってもよい。乾燥条件は、例えば、150℃～400℃で0.5時間～15時間である。

[0054] 添加工程では、洗浄工程で得られたケーキ状組成物、又は、乾燥工程で得られた粉体状組成物に、スルホン酸化合物及びスルホン酸溶液の少なくとも一方を添加する。これにより、リチウム含有複合酸化物の表面にスルホン酸化合物を付着させることができる。ケーキ状組成物に、スルホン酸化合物及びスルホン酸溶液の少なくとも一方を添加することが好ましい。スルホン酸化合物の性状は、粉状又は溶液状のいずれでもよい。スルホン酸溶液は、例えば、メタンスルホン酸を水に溶解させたメタンスルホン酸溶液である。ケ

ケーキ状組成物にはLi化合物が残存しており、この残存Li化合物がケーキ状組成物に含水されている水に溶けているので、スルホン酸溶液を添加した場合でも、Liを含むスルホン酸化合物が形成される。また、スルホン酸溶液と共に、Li化合物をケーキ状組成物に添加してもよい。Li化合物は、例えば、LiOHである。ケーキ状組成物に添加するLi化合物及びスルホン酸溶液の量は、モル比で、 $0 \leq \text{Li化合物} / \text{スルホン酸} \leq 1.3$ の関係を満たすことが好ましい。スルホン酸化合物又はスルホン酸の添加量は、リチウム含有複合酸化物の質量に対して、0.1質量%~1質量%であることが好ましく、0.3質量%~0.8質量%であることがより好ましい。スルホン酸溶液及びスルホン酸化合物溶液の各々の濃度は、例えば、0.5質量%~40質量%である。

[0055] Sr、Ca、W、Zr、希土類及びAlからなる群より選ばれた1種以上の金属元素を含む金属化合物、並びに、P及びBからなる群より選ばれた1種以上の非金属元素を含む非金属化合物は、例えば、合成工程途中、合成工程後、洗浄工程途中、洗浄工程後、乾燥工程途中、乾燥工程後、または添加工程途中のいずれかで金属化合物、非金属化合物の原料を添加することで、リチウム含有複合酸化物の表面に付着させることができる。Sr原料としては、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 SrO 、 SrCO_3 、 SrSO_4 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrCl_2 、 SrAlO_4 等が挙げられる。Ca原料としては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、 CaCO_3 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 CaAlO_4 等が挙げられる。Zr原料としては、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 ZrO_2 、 $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。希土類原料としては、希土類の酸化物、水酸化物、炭酸塩等が挙げられる。W原料としては、酸化タングステン(WO_3)、タングステン酸リチウム(Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$)等を例示することができる。なお、W原料としては、Wを含有する溶液を用いてもよい。また、Al原料としては、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等を使用してもよいが、リチウム含有複合酸化物由来のAlであってもよい。P原料としては、 $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{PO}_4$

($0 \leq x \leq 3$) 等が挙げられる。B原料としては、 H_3BO_3 、 Li_3BO_3 、 $Li_2B_4O_7$ 等が挙げられる。

[0056] [負極]

負極12は、負極集電体40と、負極集電体40の表面に形成された負極合剤層41とを有する。負極合剤層41は、負極集電体40の両面に形成されることが好ましい。負極集電体40には、銅、銅合金等の負極12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などを用いることができる。負極合剤層41は、負極活物質、及び結着剤を含んでもよい。負極合剤層41の厚みは、例えば、負極集電体40の片側で $10\mu m \sim 150\mu m$ である。負極12は、例えば、負極集電体40の表面に負極活物質、結着剤等を含む負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合剤層41を負極集電体40の両面に形成することにより作製できる。

[0057] 負極合剤層41に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、一般的には黒鉛等の炭素材料が用いられる。黒鉛は、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、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のいずれであってもよい。また、負極活物質として、Si、Sn等のLiと合金化する金属、Si、Sn等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。また、これらに炭素被膜を設けたものを用いてもよい。例えば、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表されるSi含有化合物、又は $Li_{2y}SiO_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$) で表されるリチウムシリケート相中にSiの微粒子が分散したSi含有化合物などが、黒鉛と併用されてもよい。

[0058] 負極合剤層41に含まれる結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)又はその塩、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩($PAA-Na$ 、 $PAA-K$ 等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリビニルアルコール(PVA)等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0059] [セパレータ]

セパレータ13には、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造であってもよく、積層構造を有していてもよい。また、セパレータ13の表面には、アラミド樹脂等の耐熱性の高い樹脂層、無機化合物のフィラーを含むフィラー層が設けられていてもよい。

[0060] [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、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。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。

[0061] 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。

[0062] 上記エーテル類の例としては、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,

3-ジオキサラン、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-ジオキサラン、1,4-ジオキサラン、1,3,5-トリオキサラン、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。

[0063] 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 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_x\text{F}_{4-x})$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は1又は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~1.8モルである。また、さらにビニレンカーボネートやプロパンスルトン系添加剤を添加してもよい。

実施例

[0064] 以下、実施例及び比較例により本開示をさらに説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0065] <実施例1>

[正極活物質の作製]

共沈法により得られた $[Ni_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}] (OH)_2$ で表される複合水酸化物を $500^\circ C$ で8時間焼成し、金属酸化物 ($Ni_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$) を得た。次に、 $LiOH$ 及び上記金属酸化物を、 Li と、 Ni 、 Co 、及び Al の総量とのモル比が $1.03:1$ になるように混合して混合物を得た。この混合物を酸素濃度95%の酸素気流下 (10 cm^3 あたり 2 mL/min 及び混合物 1 kg あたり 5 L/min の流量)で、当該混合物を、昇温速度 $2.0^\circ C/min$ で、室温から $650^\circ C$ まで焼成した後、昇温速度 $0.5^\circ C/min$ で、 $650^\circ C$ から $780^\circ C$ まで焼成してリチウム含有複合酸化物を得た(合成工程)。このリチウム含有複合酸化物に、スラリー濃度が 1500 g/L となるように水を加え、15分間攪拌し、濾過してケーキ状組成物を得た(洗浄工程)。このケーキ状組成物に、粉状のメタンスルホン酸リチウムを添加した(添加工程)。メタンスルホン酸リチウムの添加量は、リチウム含有複合酸化物の総質量に対して、 0.1 質量%であった。添加工程後に、真空雰囲気下で $180^\circ C$ 、2時間の条件で乾燥工程を行い、実施例1の正極活物質を得た。なお、フーリエ変換赤外分光法(FTR)により、正極活物質の表面にメタンスルホン酸リチウムが存在することを確認した。また、正極活物質の $Y-X$ の値は $26\text{ }\mu\text{mol/g}$ であり、 $X-(Y-X)$ の値は $24\text{ }\mu\text{mol/g}$ であった。

[0066] [正極の作製]

正極活物質を92質量部、導電材としてアセチレンブラックを5質量部、結着材としてポリフッ化ビニリデンを3質量部の割合で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)と混合して正極スラリーを調製した。次いで、当該スラリーを厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の

両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラーにより、塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、正極を作製した。なお、正極の一部に正極集電体の表面が露出した露出部を設けた。

[0067] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、メチルエチルカーボネート（MEC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、3：3：4の体積比で混合した。当該混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1.2モル／リットルの濃度となるように溶解させて、非水電解質を調製した。

[0068] [試験セルの作製]

正極の露出部に正極リードを、負極としてのLi金属箔に負極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渦巻き状に巻回した後、径方向にプレス成形して扁平状の巻回型電極体を作製した。この電極体をアルミラミネートシートで構成される外装体内に収容し、上記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。

[0069] [出力特性の評価]

試験セルについて、25℃の温度環境下、0.2Cの定電流でセル電圧が4.3V（vsLi）まで充電した後、電流値が0.02Cになるまで4.3V（vsLi）の定電圧で充電した。1時間後、0.2Cの定電流でセル電圧が2.5V（vsLi）まで放電した。その後、再び25℃の温度環境下、0.2Cの定電流でセル電圧が4.3V（vsLi）まで充電した後、電流値が0.02Cになるまで4.3V（vsLi）の定電圧で充電した。次に、0.5Cの定電流でセル電圧が2.5V（vsLi）まで放電し、この時の放電容量を測定した。さらに、10分後、0.02Cの定電流でセル電圧が2.5V（vsLi）まで放電し、この時の放電容量を測定した。以下の式により、試験セルの出力特性を求めた。

出力特性 = (0.5Cでの放電容量) / (0.5Cでの放電容量 + 0.02Cでの放電容量)

[0070] <実施例2>

正極活物質の作製の添加工程において、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するメタンサルホン酸リチウムの添加量を0.3質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0071] <実施例3>

正極活物質の作製の添加工程において、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するメタンサルホン酸リチウムの添加量を0.5質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0072] <実施例4>

正極活物質の作製の添加工程において、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するメタンサルホン酸リチウムの添加量を0.8質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0073] <実施例5>

正極活物質の作製の添加工程において、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するメタンサルホン酸リチウムの添加量を1質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0074] <実施例6>

正極活物質の作製の添加工程において、メタンサルホン酸リチウムの代わりにメタンサルホン酸ナトリウムを添加し、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するメタンサルホン酸ナトリウムの添加量を0.5質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0075] <実施例7>

正極活物質の作製の添加工程において、メタンサルホン酸リチウムの代わりにエタンサルホン酸リチウムを添加し、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するエタンサルホン酸リチウムの添加量を0.5質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0076] <実施例8>

正極活物質の作製の添加工程において、粉状のメタンサルホン酸リチウムの代わりにメタンサルホン酸溶液を添加し、リチウム含有複合酸化物の総質

量に対するメタンスルホン酸の添加量を0.48質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。なお、添加したメタンスルホン酸溶液の濃度は10質量%であり、メタンスルホン酸の添加量が上記のようになるように、メタンスルホン酸溶液を添加した。なお、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）により、正極活物質の表面にメタンスルホン酸リチウムが存在することを確認した。

[0077] <実施例9>

正極活物質の作製の合成工程において、金属酸化物の組成を $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ に変更し、添加工程において、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するメタンスルホン酸リチウムの添加量を0.5質量%としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。なお、正極活物質の $Y-X$ の値は $53\ \mu\text{mol/g}$ であり、 $X-(Y-X)$ の値は $55\ \mu\text{mol/g}$ であった。

[0078] <比較例1>

正極活物質の作製において、添加工程を実施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、評価を行った。

[0079] <比較例2>

正極活物質の作製の添加工程において、メタンスルホン酸溶液の代わりに10質量%のコハク酸リチウム溶液を添加し、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するコハク酸リチウムの添加量を0.5質量%としたこと以外は実施例8と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0080] <比較例3>

正極活物質の作製の添加工程において、メタンスルホン酸溶液の代わりに10質量%のシュウ酸リチウム溶液を添加し、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するシュウ酸リチウムの添加量を0.5質量%としたこと以外は実施例8と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0081] <比較例4>

正極活物質の作製において、添加工程を実施しなかったこと以外は実施例

9と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0082] <比較例5>

正極活物質の作製の添加工程において、粉状のメタンスルホン酸リチウムの代わりに10質量%のコハク酸リチウム溶液を添加し、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するコハク酸リチウムの添加量を0.5質量%としたこと以外は、実施例9と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0083] <比較例6>

正極活物質の作製の添加工程において、粉状のメタンスルホン酸リチウムの代わりに10質量%のシュウ酸リチウム溶液を添加し、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するシュウ酸リチウムの添加量を0.5質量%としたこと以外は、実施例9と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0084] 実施例及び比較例の試験セルの出力特性を表1及び表2に分けて示す。また、表1及び表2には、リチウム含有複合酸化物の組成、添加したスルホン酸化合物、添加方法、添加量を併せて示す。表1に示した実施例1～8及び比較例2～3の試験セルの出力特性は、比較例1の試験セルの出力特性を100として、相対的に表したものである。また、表2に示した実施例9及び比較例5～6の試験セルの出力特性は、比較例4の試験セルの出力特性を100として、相対的に表したものである。

[0085] [表1]

	正極活物質							評価結果
	リチウム含有複合酸化物の組成				スルホン酸化合物			出力特性
	Ni [mol%]	Co [mol%]	Al [mol%]	Mn [mol%]	添加化合物	添加方法	添加量 [質量%]	
実施例1	90	5	5	0	メタンスルホン酸 Li	粉添加	0.1	101.3
実施例2	90	5	5	0	メタンスルホン酸 Li	粉添加	0.3	101.6
実施例3	90	5	5	0	メタンスルホン酸 Li	粉添加	0.5	102.0
実施例4	90	5	5	0	メタンスルホン酸 Li	粉添加	0.8	101.1
実施例5	90	5	5	0	メタンスルホン酸 Li	粉添加	1.0	100.8
実施例6	90	5	5	0	メタンスルホン酸 Na	粉添加	0.5	100.5
実施例7	90	5	5	0	エタンスルホン酸 Li	粉添加	0.5	101.3
実施例8	90	5	5	0	メタンスルホン酸	溶液添加	0.48	101.4
比較例1	90	5	5	0	-	-	-	100
比較例2	90	5	5	0	コハク酸 Li	溶液添加	0.5	99.8
比較例3	90	5	5	0	シュウ酸 Li	溶液添加	0.5	99.4

[0086] [表2]

	正極活物質							評価結果
	リチウム含有複合酸化物の組成				スルホン酸化合物			出力特性
	Ni [mo1%]	Co [mo1%]	Al [mo1%]	Mn [mo1%]	添加化合物	添加方法	添加量 [質量%]	
実施例 9	82	2	6	10	メタンスルホン酸 Li	粉添加	0.5	102.3
比較例 4	82	2	6	10	-	-	-	100
比較例 5	82	2	6	10	コハク酸 Li	溶液添加	0.5	99.8
比較例 6	82	2	6	10	シュウ酸 Li	溶液添加	0.5	99.5

[0087] 表 1 及び表 2 において、実施例の試験セルは、比較例の試験セルよりも出力特性が向上した。所定の組成を有するリチウム含有複合酸化物の表面に、スルホン酸化合物を存在させた正極活物質を用いることで、高容量で、出力特性が向上した非水電解質二次電池を提供することができる。

[0088] <実施例 10>

正極活物質の作製の添加工程において、粉状のメタンスルホン酸リチウムの代わりにメタンスルホン酸リチウムを純水に溶解させたメタンスルホン酸リチウム溶液を添加し、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するメタンスルホン酸リチウムの添加量を 0.5 質量%と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、評価を行った。なお、添加したメタンスルホン酸リチウム溶液の濃度は 10 質量%であり、メタンスルホン酸リチウムの添加量が上記になるように、メタンスルホン酸リチウム溶液を添加した。フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) により、正極活物質の表面にメタンスルホン酸リチウムが存在することを確認した。

[0089] <実施例 11>

正極活物質の作製の添加工程において、メタンスルホン酸リチウム溶液の代わりにメタンスルホン酸と LiOH をモル比で 1 : 0.5 になるように純水に溶解させたメタンスルホン酸及び LiOH を含む溶液 (以下、メタンスルホン酸 + LiOH 溶液) を添加し、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するメタンスルホン酸リチウムの添加量を 0.49 質量%としたこと以外は実施例 10 と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。なお、添加したメタンスルホン酸 + LiOH 溶液の濃度は 10 質量%であり、メタンスルホ

ン酸リチウムの添加量が上記になるようにメタンスルホン酸+LiOH溶液を添加した。

[0090] <実施例12>

正極活物質の作製の添加工程において、メタンスルホン酸リチウム溶液の代わりにメタンスルホン酸とLiOHをモル比で1:1になるようにメタンスルホン酸+LiOH溶液を添加し、リチウム含有複合酸化物の総質量に対するメタンスルホン酸リチウムの添加量を0.5質量%としたこと以外は実施例10と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。なお、添加したメタンスルホン酸+LiOH溶液の濃度は10質量%であり、メタンスルホン酸リチウムの添加量が上記になるようにメタンスルホン酸+LiOH溶液を添加した。

[0091] 実施例10~12、及び比較例1の試験セルの出力特性を表3に示す。表3に示した実施例10~12の試験セルの出力特性は、比較例1の試験セルの出力特性を100として、相対的に表したものである。

[0092] [表3]

	正極活物質						評価結果	
	リチウム含有複合酸化物の組成				スルホン酸化合物			出力特性
	Ni [mol%]	Co [mol%]	Al [mol%]	Mn [mol%]	添加化合物	添加方法	添加量 [質量%]	
実施例10	90	5	5	0	メタンスルホン酸Li	溶液添加	0.5	102.0
実施例11	90	5	5	0	メタンスルホン酸+LiOH (Li/メタンスルホン酸=0.5 [モル比])	溶液添加	0.49	101.8
実施例12	90	5	5	0	メタンスルホン酸+LiOH (Li/メタンスルホン酸=1.0 [モル比])	溶液添加	0.5	102.0
比較例1	90	5	5	0	-	-	-	100

[0093] 表3において、実施例10~12の試験セルは、比較例1の試験セルよりも出力特性が向上した。スルホン酸溶液とLi化合物をケーキ状組成物に添加する方法によっても、正極活物質の表面にメタンスルホン酸リチウムを形成することができて、出力特性が向上することがわかる。

符号の説明

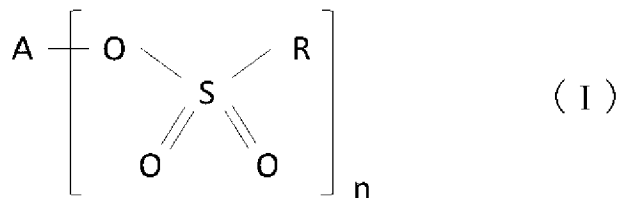
[0094] 10 非水電解質二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、15 電池ケース、16 外装缶、17 封口体、18、19 絶縁板、20 正極タブ、21 負極タブ、22 溝入部、23 底

板、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28
ガスケット、30 正極集電体、31 正極合剤層、40 負極集電体、
41 負極合剤層

請求の範囲

- [請求項1] 層状岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物と、
前記リチウム含有複合酸化物の表面に存在するスルホン酸化合物と
を含み、
前記リチウム含有複合酸化物が、Liを除く金属元素の総モル数に
対して、80モル%以上のNiと、1.5モル%以上のCoと、4モ
ル%以上のAlとを含有し、
前記スルホン酸化合物が、一般式Iで表される、非水電解質二次電
池用正極活物質。

[化1]



(式中、Aは1族元素又は2族元素、Rは炭化水素基、nは1又は2
である。)

- [請求項2] 前記Aが1族元素である、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AがLi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4] 前記Rがアルキル基である、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Rがメチル基である、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6] 前記リチウム含有複合酸化物の表面に存在する前記スルホン酸化合
物の量が、前記リチウム含有複合酸化物の質量に対して、0.1質量
%～1質量%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解
質二次電池用正極活物質。

- [請求項7] 赤外吸収スペクトルにおいて、 1238 cm^{-1} 、 1175 cm^{-1} 、 1065 cm^{-1} 、 785 cm^{-1} 付近の少なくとも1個所以上に吸収ピークを有する、請求項1～6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] 前記スルホン酸化合物の平均粒子径は、 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下である、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活物質。
- [請求項9] 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活物質であって、
前記非水電解質二次電池用正極活物質 1 g を純水 70 ml に分散した水分散体のろ液を塩酸で滴定した場合に、 pH 曲線の第1変曲点までの酸消費量を $X\text{ mol/g}$ 、第2変曲点までの酸消費量を $Y\text{ mol/g}$ としたとき、 $Y-X$ の値が $130\text{ }\mu\text{ mol/g}$ 以下であり、 $X-(Y-X)$ の値が $130\text{ }\mu\text{ mol/g}$ 以下である、非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項10] 80 モル%以上の Ni 、 1.5 モル%以上の Co 、及び 4 モル%以上の Al を含有する金属酸化物と、 Li 化合物とを混合し、焼成してリチウム含有複合酸化物を得る合成工程と、
前記リチウム含有複合酸化物を水洗し、脱水してケーキ状組成物を得る洗浄工程と、
前記ケーキ状組成物を乾燥させ、粉体状組成物を得る乾燥工程と、
前記ケーキ状組成物又は前記粉体状組成物に、スルホン酸化合物及びスルホン酸溶液の少なくとも一方を添加する添加工程とを含む、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～9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を含む、非水電解質二次電池用正極。
- [請求項12] 請求項11に記載の非水電解質二次電池用正極と、負極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i FI: H01M4/525; H01M4/36 C		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/525; H01M4/36		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 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) CAplus/REGISTRY (STN)		
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 2019-169286 A (TDK CORP) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0034]-[0035], examples 15-16, fig. 1	1-8, 10-12 9
X A	JP 2009-187940 A (SONY CORP) 20 August 2009 (2009-08-20) paragraph [0038], examples A-E	10 1-9, 11-12
X A	JP 2011-159496 A (ASAHI GLASS CO LTD) 18 August 2011 (2011-08-18) paragraph [0015], production example 1	10 1-9, 11-12
A	JP 2018-6164 A (UBE INDUSTRIES) 11 January 2018 (2018-01-11)	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: "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 07 December 2022		Date of mailing of the international search report 20 December 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2022/039562

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-169286 A	03 October 2019	(Family: none)	
JP 2009-187940 A	20 August 2009	(Family: none)	
JP 2011-159496 A	18 August 2011	(Family: none)	
JP 2018-6164 A	11 January 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i FI: H01M4/525; H01M4/36 C		
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）） H01M4/525; H01M4/36 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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 2019-169286 A (TDK株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) 段落0034-0035、実施例15-16、図1	1-8, 10-12 9
X A	JP 2009-187940 A (ソニー株式会社) 20.08.2009 (2009-08-20) 段落0038、実施例A-E	10 1-9, 11-12
X A	JP 2011-159496 A (旭硝子株式会社) 18.08.2011 (2011-08-18) 段落0015、製造例1	10 1-9, 11-12
A	JP 2018-6164 A (宇部興産株式会社) 11.01.2018 (2018-01-11)	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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “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 07.12.2022		国際調査報告の発送日 20.12.2022
名称及びあて先 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		権限のある職員（特許庁審査官） 松村 駿一 4X 7878 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/039562

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2019-169286 A	03.10.2019	(ファミリーなし)	
JP 2009-187940 A	20.08.2009	(ファミリーなし)	
JP 2011-159496 A	18.08.2011	(ファミリーなし)	
JP 2018-6164 A	11.01.2018	(ファミリーなし)	