(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
2024年10月31日(31.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/224977 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/013926

(22) 国際出願日： 2024年4月4日(04.04.2024)

(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 2023-074467 2023年4月28日(28.04.2023) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 佐々 裕成(**SASSA Hironari**). 河北 晃宏(**KAWAKITA Akihiro**). 井之上 勝哉(**INOUE Katsuya**). 小笠原 毅(**OGASAWARA Takeshi**).

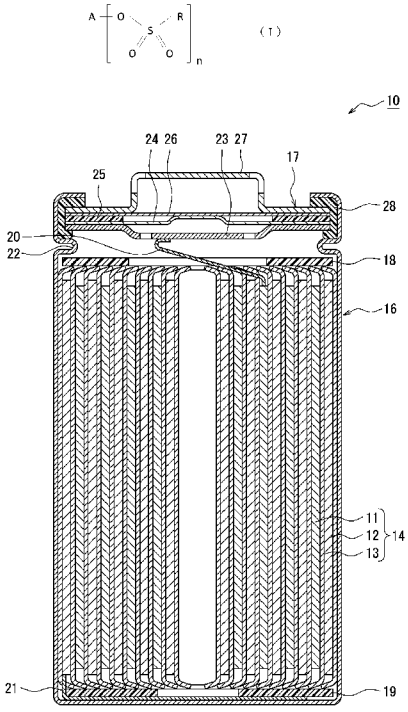
(74) 代理人: 弁理士法人ＹＫＩ国際特許事務所(**YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS**); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 Tokyo (JP).

(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, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

WO 2024/224977 A1

(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、および非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法



(57) **Abstract:** A positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery according to the present disclosure comprises a lithium-containing transition metal composite oxide that has a layered structure, and is characterized in that: the lithium-containing transition metal composite oxide constitutes secondary particles that are formed by aggregation of primary particles; a sulfonic acid compound expressed by formula (I) and a compound X containing at least one element selected from the group consisting of P, Ca, Sr, B, Zr, Er, and Al are present on the surfaces of the secondary particles; and the sulfonic acid compound is present on the surfaces of the secondary particles with the compound X interposed therebetween. (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：本開示に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物を含み、リチウム含有遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であり、二次粒子の表面には、式（Ｉ）で表されるスルホン酸化合物と、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含む化合物Ｘとが存在し、スルホン酸化合物は化合物Ｘを介して二次粒子の表面に存在することを特徴とする。（式中、Ａは第１族または第２族元素、Ｒは炭化水素基、ｎは１または２である。）

［続葉有］

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, SC, 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、およ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、およ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、充放電容量、充放電効率およびサイクル特性を向上させるために、正極活物質として、ニオブ、タングステンまたはモリブデンを添加したリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いた非水電解質二次電池が開示されている。また、特許文献２には、高温で保存した際の反応抵抗を低減させることを目的に、正極活物質として、表面に低溶解性Ｌｉ塩が点在したリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いた非水電解質二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０２３／０１３４９４号

特許文献2：特開２０１９－１６９２８６号公報

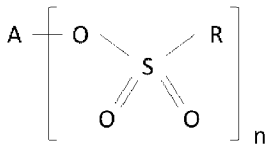
発明の概要

[0004] 非水電解質二次電池において、高容量を確保しつつ、出力特性とハイレート充電時におけるサイクル特性とを向上させることは、重要な課題である。特許文献１および特許文献２に記載の技術は、このような課題に十分対応す

ることができず、未だ改善の余地が大きい。

[0005] 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、層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物を含み、リチウム含有遷移金属複合酸化物は、一般式$Li_xNi_aCo_bMn_cM_dO_{2-y}$（式中、０．８＜ｘ＜１．２、０．７５≦ａ≦０．９５、０≦ｂ≦０．１５、０≦ｃ≦０．２５、０≦ｄ≦０．１０、０≦ｙ＜０．０５、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１、ＭはW、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、ＡｌおよびＺｒからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素）で表され、且つ、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であり、二次粒子の表面には、式（Ｉ）で表されるスルホン酸化合物と、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含む化合物Ｘとが存在し、スルホン酸化合物は化合物Ｘを介して二次粒子の表面に存在することを特徴とする。

[化1]



（Ｉ）

（式中、Ａは第１族または第２族元素、Ｒは炭化水素基、ｎは１または２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の製造方法は、リチウム含有遷移金属複合酸化物を得る合成工程と、リチウム含有遷移金属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、ケーキ状組成物に、スルホン酸化合物およ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、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、を含む、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、洗浄工程または添加工程において、スルホン酸化合物およびスルホン酸溶液の少なくとも一方を添加する前のケーキ状組成物に、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含む化合物を

添加することを特徴とする。

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極は、上記正極活物質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用正極活物質によれば、高容量を確保しつつ、出力特性とハイレート充電時におけるサイクル特性と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

[0010] [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

[0011] リチウム含有遷移金属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、Ｎｉを主成分として含むニッケル酸リチウム系のリチウム含有遷移金属複合酸化物は、高容量の正極活物質として知られている。電池の高容量化の観点から、リチウム含有遷移金属複合酸化物におけるＮｉの含有率は、Ｌｉを除く金属元素の総モル数に対して、７５モル％以上であることが好ましい。

[0012] 本発明者らの検討の結果、正極活物質として用いられるリチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子表面に、上記式（Ｉ）で表されるスルホン酸化合物を存在させることにより、出力特性が向上した非水電解質二次電池を実現できることが明らかになった。これは、スルホン酸化合物の機能により正極における反応抵抗が低減されたためであると考えられる。

[0013] 一方、ハイレート充電時においては、非水電解質の分解によってフッ化水素が発生する場合がある。そして、正極活物質としてＮｉの含有率が７５％以上のリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いると、発生したフッ化水素が正極と反応することで、非水電解質二次電池のサイクル特性が低下する場合がある。これは、フッ化水素がリチウム含有遷移金属複合酸化物と反応する

ことで、反応生成物がリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に堆積したり、リチウム含有遷移金属複合酸化物から遷移金属が溶出したりするために生じると推察される。

[0014] 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、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面に、スルホン酸化合物に加え、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含む化合物（以下、化合物Ｘ）を存在させ、スルホン酸化合物を化合物Ｘを介してリチウム含有遷移金属複合酸化物の表面に存在させることにより、出力特性とハイレート充電時におけるサイクル特性とが向上することを見出した。これは、スルホン酸化合物により正極における反応抵抗が低減しつつ、発生したフッ化水素を化合物Ｘと優先的に反応させることで、リチウム含有遷移金属複合酸化物をフッ化水素から保護できるためと推察される。

[0015] 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、変形例の各構成要素を選択的に組み合わせてなる構成は本開示の範囲に含まれている。また、本明細書において、「～」は、「～」の前後の上限および下限を含む範囲を意味する。

[0016] 以下では、非水電解質二次電池として、巻回型の電極体１４が有底円筒形状の外装体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体に限定されない。本開示に係る非水電解質二次電池は、例えば、角形の外装体を備えた角形電池、コイン形の外装体を備えたコイン型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を備えたパウチ型電池であってもよい。また、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積層された積層型の電極体であってもよい。また、本開示に係る非水電解質二次電池の設計は、例示の非水電解質二次電池の設計に限られず、公知の非水電解質二次電池設計が適用されてもよい。

[0017] 図１は、実施形態の一例である円筒形の非水電解質二次電池１０の軸方向断面図である。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体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を含み、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。外装体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、外装体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、外装体１６の底部側を下とする。

[0018] 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、いずれも矩形形状の長尺体であって、長手方向に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。セパレータ１３は、正極１１および負極１２を相互に隔離している。２枚のセパレータ１３は、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とを備える。電極体１４において、正極１１および負極１２の長手方向が巻回方向となり、正極１１および負極１２の短手方向が軸方向となる。即ち、正極１１および負極１２の短手方向の端面は、電極体１４の軸方向の端面を形成する。

[0019] 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の貫通孔を通って封口体１７側に延び、負極リード２１が絶縁板１９の外側を通って外装体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と電気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は外装体１６の底部内面に溶接等で接続され、外装体１６が負極端子となる。

[0020] 外装体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。外装体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、外装体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に対してかしめられた外装体１６の開口端部とにより、外装体１６の上部に固定される。

[0021] 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気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。

[0022] 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、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。

[0023] ［正極］

正極１１は、例えば、正極芯体と、正極芯体の表面に形成された正極合剤層とを有する。正極合剤層は、正極芯体の両面に形成されることが好ましい。正極芯体には、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。正極芯体の厚みは、例えば、１０μｍ～３０μｍである。

[0024] 正極合剤層は、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含む。正極合剤層の厚みは、例えば、正極芯体の片側で１０μｍ～１５０μｍである。正極１１は、例えば、正極芯体の表面に正極活物質、導電剤等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合剤層を正極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0025] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、例えば、アセチレンブラック（Ａ

Ｂ）、ケッチェンブラック等のカーボンブラック（ＣＢ）、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、黒鉛等のカーボン系粒子などが挙げられる。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。

[0026] 正極合剤層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、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）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。

[0027] 正極合剤層に含まれる正極活物質は、リチウム含有遷移金属複合酸化物を含む。リチウム含有遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含む。リチウム含有遷移金属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０．０２μｍ～２μｍ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。リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子の平均粒子径は、例えば２μｍ～３０μｍ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。リチウム含有遷移金属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。

[0028] リチウム含有遷移金属複合酸化物は、層状構造を有する。リチウム含有遷移金属複合酸化物の層状構造としては、例えば、空間群Ｒ－３ｍに属する層状構造、空間群Ｃ２／ｍに属する層状構造等が挙げられる。リチウム含有遷移金属複合酸化物は、高容量化、結晶構造の安定化の観点から、空間群Ｒ－３ｍに属する層状構造を有することが好ましい。リチウム含有遷移金属複合酸化物の層状構造は、遷移金属層、Ｌｉ層を含んでもよい。

[0029] リチウム含有遷移金属複合酸化物は一般式$Li_xNi_aCo_bMn_cM_dO_{2-y}$

（式中、０．８＜ｘ＜１．２、０．７５≦ａ≦０．９５、０≦ｂ≦０．１５、０≦ｃ≦０．２５、０≦ｄ≦０．１０、０≦ｙ＜０．０５、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１、MはW、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ａｌ、およびＺｒからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素）で表される。リチウム含有遷移金属複合酸化物を構成する元素の含有率は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ＩＣＰ－ＡＥＳ）、電子線マイクロアナライザー（ＥＰＭＡ）、またはエネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＸ）等により測定することができる。

[0030] リチウム含有遷移金属複合酸化物におけるＮｉの含有率を７５モル％～９５モル％とすることで、高容量の電池が得られる。Ｎｉの含有率が高いほど、より高容量の電池が得られる。

[0031] リチウム含有遷移金属複合酸化物におけるＣｏの含有率は、０モル％～１５モル％であり、Ｃｏは任意成分である。換言すれば、リチウム含有遷移金属複合酸化物は、Ｃｏを含有しなくてもよい。リチウム含有遷移金属複合酸化物は、Ｃｏを含有することで、電池の耐熱性を向上させることができる。

[0032] リチウム含有遷移金属複合酸化物におけるＭｎの含有率は、０モル％～２５モル％であり、Ｍｎは任意成分である。換言すれば、リチウム含有遷移金属複合酸化物は、Ｍｎを含有しなくてもよい。リチウム含有遷移金属複合酸化物は、Ｍｎを含有することで、結晶構造を安定化させることができる。

[0033] リチウム含有遷移金属複合酸化物におけるＭ（MはW、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、ＡｌおよびＺｒからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素）の含有率は、０モル％～１０モル％であり、Ｍは任意成分である。換言すれば、リチウム含有遷移金属複合酸化物は、Ｍを含有しなくてもよい。

[0034] リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面には、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含む化合物（化合物Ｘ）が存在する。化合物Ｘは、二次粒子の表面に粒子状または層状に存在する。化合物Ｘは、フッ化水素と反応しやすいため、非水電解質の分解により生じたフッ化水素と優先的に反応し、リチウム含有遷移金属複合酸化物をフッ化水素から保護することができる。

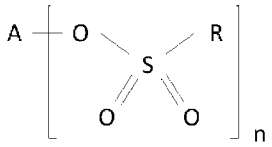
[0035] 化合物Ｘは、例えば、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含むリン酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物および塩化物の少なくとも１つを含む化合物である。化合物Ｘの一例としては、Li_3PO_4、ＣａＯ、$CaCl_2$、$Ca(OH)_2$、ＳｒＯ，ＳｒＣｌ$_2$，$Sr(OH)_2$、B_2O_3、$B(OH)_3$、$ZrSO_4$、ZrO_2、$Er_2(SO_4)_3$、Al_2O_3、$Al(OH)_3$、$NaAl(OH)_4$、$AlPO_4$等が挙げられる。なお、化合物Ｘは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0036] 正極活物質における化合物Ｘに含まれるＰ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌの量は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して、０．００１質量％～１質量％であることが好ましく、０．０１質量％～１質量％であることがより好ましい。この場合、本開示の効果がより顕著に発揮される。なお、複数の種類の化合物Ｘを用いた場合には、全ての化合物Ｘに含まれるＰ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌの合計量が、上記の範囲に含まれるようにすることが好ましい。

[0037] 化合物Ｘの存在は、放射光ＸＲＤ測定、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）、飛行時間型二次イオン質量分析法（ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）等で確認することができる。なお、化合物Ｘは、二次粒子の表面の少なくとも一部を被覆するように点在してもよいし、二次粒子の全面を被覆するように存在してもよい。化合物Ｘは、二次粒子表面に直接固着していることが好ましい。また、化合物Ｘは、リチウム含有遷移金属複合酸化物の一次粒子の表面に存在していてもよい。

[0038] リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面には、式（Ｉ）で表されるスルホン酸化合物が存在している。スルホン酸化合物は、二次粒子の表面に粒子状または層状に存在する。上記の通り、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面には化合物Ｘが存在しているため、スルホン酸化合物は、化合物Ｘを介して二次粒子の表面に存在する。

[化2]



（Ｉ）

式中、Ａは第１族または第２族元素、Ｒは炭化水素基、ｎは１または２である。Ａは、好ましくは第１族元素である。中でも、ＬｉまたはＮａがより好ましく、Ｌｉが特に好ましい。

[0039] 式（Ｉ）において、Ｒは、アルキル基であることが好ましい。アルキル基の炭素数は、５以下が好ましく、３以下がより好ましい。反応抵抗の低減等の観点から、好適なＲの一例は、炭素数が３以下のアルキル基であり、中でも、メチル基が好ましい。なお、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。また、式（Ｉ）のｎは１であることが好ましい。

[0040] スルホン酸化合物の具体例としては、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、エ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挙げられる。中でも、メタンスルホン酸リチウム、エタンスルホン酸リチウム、およびメタンスルホン酸ナトリウムからなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、メタンスルホン酸リチウムが特に好ましい。

[0041] スルホン酸化合物は、正極１１における反応抵抗を低減させる。これにより、電池の初期出力特性の向上を実現できる。スルホン酸化合物は極少量であっても当該効果を発揮するが、リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して、０．０５質量％以上の量で複合酸化物の二次粒子表面に存在させることが好ましい。スルホン酸化合物の含有率の上限は、特に限定されないが、サイクル特性の観点から、リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して１．５質量％が好ましい。よって、スルホン酸化合物の量の好適な範囲の

一例は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して０．０５質量％～１．５質量％である。

[0042] リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子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によって得られる赤外吸収スペクトルにおいて、メタンスルホン酸リチウムを含む正極活物質は、例えば、１２３８ｃｍ$^{-1}$、１１７５ｃｍ$^{-1}$、１０６５ｃｍ$^{-1}$、７８５ｃｍ$^{-1}$付近に吸収ピークを有する。１２３８ｃｍ$^{-1}$、１１７５ｃｍ$^{-1}$、１０６５ｃｍ$^{-1}$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ピークである。７８５ｃｍ$^{-1}$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ピークである。なお、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ついても、赤外吸収スペクトルのスルホン酸化合物由来の吸収ピークからその存在を確認できる。

[0043] また、スルホン酸化合物の存在は、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）により確認することもできる。ＸＰＳによって得られるスペクトルにおいて、メタンスルホン酸リチウムを含む正極活物質は、結合エネルギーが１６５～１７０ｅＶ付近の、強度（ｃ／ｓ）が２００～１０００のピークが観測される。なお、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子表面におけるスルホン酸化合物の存在は、ＩＣＰ、原子吸光法、放射光ＸＲＤ測定、ＴＯＦ－ＳＩＭＳ等でも確認することができる。

[0044] スルホン酸化合物は、化合物Ｘと同様に、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面の少なくとも一部を被覆するように点在してもよいし、二次粒子の全面を被覆するように存在してもよい。化合物Ｘが二次粒子表面の全域を覆うように層状に存在する場合、実質的に全てのスルホン酸化合物が化合物Ｘの表面に固着し、化合物Ｘを介して二次粒子表面に存在する。また、二次粒子の表面には、化合物Ｘからなる第１の層と、第１の層を覆うスルホン酸化合物からなる第２の層が形成されてもよい。

[0045] スルホン酸化合物は、化合物Ｘの表面に固着していることが好ましいが、

化合物Ｘを介することなく、二次粒子の表面に直接固着していてもよい。その場合、化合物Ｘを介して二次粒子の表面に存在するスルホン酸化合物の質量は、二次粒子の表面に直接固着しているスルホン酸化合物の質量より多いことが好ましい。また、本開示の目的を損なわない範囲で、スルホン酸化合物は、化合物Ｘと二次粒子の間に介在していてもよい。また、スルホン酸化合物の１つの粒子が、化合物Ｘの粒子表面と、二次粒子表面の両方に接触した状態で存在していてもよい。また、スルホン酸化合物は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の一次粒子の表面に存在していてもよい。

[0046] 実施形態の一例である正極活物質は、下記の方法により製造できる。なお、ここで説明する製造方法は一例であって、正極活物質の製造方法はこの方法に限定されない。

[0047] 正極活物質の製造工程には、リチウム含有遷移金属複合酸化物を得る合成工程と、合成工程によって得られたリチウム含有遷移金属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、当該ケーキ状組成物にスルホン酸化合物およ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、当該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が含まれる。

[0048] 合成工程では、例えば、７５モル％～９５モル％のＮｉ、０モル％～１５モル％のＣｏ、０モル％～２５モル％のＭｎ、および０モル％～１０モル％のＭ（ＭはW、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、ＡｌおよびＺｒから選ばれる少なくとも１種の元素）を含有する金属酸化物と、Ｌｉ化合物とを混合して、混合物を得る。

[0049] 金属酸化物は、例えば、Ｎｉおよび任意の金属元素（Ｃｏ、Ｍｎ、Ｍ等）を含む金属塩の溶液を撹拌しながら、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およ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、２５０℃～６００℃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、$LiOH \cdot H_2O$、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、金属酸化物における金属元素の総量と、Ｌｉとのモル比が、１：０．８～１：１．２の範囲となる割合とすることが好ましく、１：１．０～１：１．０１の範囲となる割合とすることがより好ましい。

[0051] 次いで、合成工程では、得られた混合物を焼成する焼成工程を含む。焼成工程は、例えば、酸素気流下、３００℃～６８０℃で焼成する第１焼成工程と、第１焼成工程により得られた焼成物を、酸素気流下、６８０℃を超える温度で焼成する第２焼成工程とを少なくとも含む、多段階焼成工程である。第１焼成工程では、０．２℃／ｍｉｎ～４．５℃／ｍｉｎの第１の昇温速度で、６８０℃以下の第１設定温度まで昇温する。第２焼成工程では、０．５℃／ｍｉｎ～３．５℃／ｍｉｎで、９００℃以下の第２設定温度まで昇温する。なお、第１および第２の昇温速度は、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] 第１焼成工程における第１設定温度の保持時間は、５時間以下が好ましく、３時間以下がより好ましい。第１設定温度の保持時間とは、第１設定温度に達した後、第１設定温度を維持する時間であり、保持時間はゼロであってもよい。第２焼成工程における第２設定温度の保持時間は、１時間～１０時間が好ましく、１時間～５時間がより好ましい。第２設定温度の保持時間とは、第２設定温度に達した後、第２設定温度を維持する時間である。混合物の焼成は、例えば、酸素濃度６０％以上の酸素気流中で行い、酸素気流の流量を、焼成炉１０cm^3あたり、０．２ｍＬ／ｍｉｎ～４ｍＬ／ｍｉｎまたは混合物１ｋｇあたり０．３Ｌ／ｍｉｎ以上とする。

[0053] なお、合成工程は上記工程に限らず、例えば、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｍ（ＭはW、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、ＡｌおよびＺｒから選ばれる少なく

とも１種の元素）のうちの少なくとも１種を含む水酸化物、酸化物、炭酸化合物等の化合物を共沈や混合することによって得られる前駆体と、Ｌｉ源とを混合して焼成することでリチウム含有遷移金属複合酸化物を得る、公知の合成方法を含んでもよい。前駆体にM等の化合物が含まれない場合は、前駆体とＬｉ源とを混合して焼成する際に、これらのM等の化合物を混合して焼成してもよい。また、これらの化合物は粉砕して、粒形や粒径を適宜変更したり、水和物を含めて水分量を調整したりしたものを用いてもよい。

[0054] 洗浄工程では、リチウム含有遷移金属複合酸化物を水洗し、脱水してケーキ状組成物を得る。リチウム含有遷移金属複合酸化物は、合成工程で得られた粒子状のものを使用することができる。水洗によって、合成工程において加えられたリチウム化合物の未反応分や、リチウム化合物以外の不純物を除去することができる。水洗の際は、例えば、水１Ｌに対して３００ｇ～５０００ｇのリチウム含有遷移金属複合酸化物を投入する。なお、水洗は複数回繰り返し行ってもよい。水洗後の脱水は、例えば、フィルタープレスで行うことができる。

[0055] 添加工程では、洗浄工程で得られたケーキ状組成物に、スルホン酸化合物およ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、リチウム含有遷移金属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。スルホン酸化合物の性状は、粉状また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。本願の効果をより得やすいという観点からは、スルホン酸溶液とともに、Ｌｉ化合物またはＬｉ化合物溶液をケーキ状組成物に添加してもよく、スルホン酸溶液と、Ｌｉ化合物またはＬｉ化合物溶液と、を予め混合した混合溶液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であり、Ｌｉ化合物溶液は、例えば、ＬｉＯＨを水に溶かしたＬｉＯＨ溶液である

。ケーキ状組成物に添加するＬｉ化合物およびスルホン酸溶液の量は、モル比で、０≦Ｌｉ化合物／スルホン酸≦１．３の関係を満たすことが好ましい。スルホン酸化合物またはスルホン酸の添加量は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して、０．０５質量％～１．５質量％であることが好ましく、０．１質量％～１．０質量％であることがより好ましい。スルホン酸溶液およ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。

[0056] ここで、洗浄工程または添加工程において、スルホン酸化合物を添加する前のケーキ状組成物に、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含む化合物を添加する。つまり、添加工程において当該化合物を添加する場合は、当該化合物を添加した後に、スルホン酸化合物およびスルホン酸溶液の少なくとも一方を添加する。これより、二次粒子表面に直接化合物Ｘを固着させることができる。なお、化合物Ｘは、添加工程において添加された化合物と異なる形態で二次粒子の表面に存在していてもよい。また、添加工程において、当該化合物を添加した後に、加熱処理を行ってもよい。加熱温度は、例えば、１００℃～４５０℃である。当該加熱処理は後述の乾燥工程後に行っても良い。

[0057] 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。

[0058] ［負極］

負極１２は、例えば、負極芯体と負極芯体の表面に形成された負極合剤層とを有していてもよいし、負極１２として金属Ｌｉ箔を用いてもよい。また、負極１２が負極芯体を有し、充電により負極芯体表面にリチウム金属が析出してもよい。負極１２が負極合剤層を有する場合、負極合剤層は、負極芯体の両面に形成されることが好ましい。負極芯体には、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。負極芯体の厚みは、例えば、５μｍ～３０μｍであ

る。負極合剤層は、例えば、負極活物質と結着剤とを含む。負極合剤層の厚みは、例えば、負極芯体の片側で１０μｍ～１５０μｍである。負極１２は、例えば、負極芯体の表面に負極活物質、結着剤等を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合剤層を負極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0059] 負極合剤層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≦ｘ≦１．６）で表されるＳｉ含有化合物、または$Li_{2y}SiO_{(2+y)}$（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。

[0060] 負極合剤層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）またはその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）またはその塩（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て用いてもよい。

[0061] ［セパレータ］

セパレータ１３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、複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が形成されていて

もよい。

[0062] セパレータ１３と正極１１および負極１２の少なくとも一方との界面には、無機物のフィラーを含むフィラー層が形成されていてもよい。無機物のフィラーとしては、例えばＴｉ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｍｇ等の金属元素を含有する酸化物、リン酸化合物などが挙げられる。フィラー層は、当該フィラーを含有するスラリーを正極１１、負極１２、またはセパレータ１３の表面に塗布して形成することができる。

[0063] ［非水電解質］

非水電解質は、イオン伝導性（例えば、リチウムイオン伝導性）を有する。非水電解質は、液状の電解質（電解液）であってもよく、固体電解質であってもよい。

[0064] 液状の電解質（電解液）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。

[0065] 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。

[0066] 上記エーテル類の例としては、１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、１，３，５－トリオキサン、フラン、２－メチルフラン、１，８－シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、１，２－ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ｏ－ジメトキシベンゼン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、１，１－ジメトキシメタン、１，１－ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテルなどが挙げられる。

[0067] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩としては、ＬｉＣｌＯ$_4$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＡｌＣｌ$_4$、ＬｉＳｂＦ$_6$、ＬｉＳＣＮ、ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$、ＬｉＣＦ$_3$ＣＯ$_2$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＢ$_{10}$Ｃｌ$_{10}$、低級脂肪族カルボン酸リチウム、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、リン酸塩、ホウ酸塩、イミド塩が挙げられる。リン酸塩としては、ジフルオロリン酸リチウム（ＬｉＰＯ$_2$Ｆ$_2$）、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸リチウム（ＬｉＤＦＢＯＰ）、テトラフルオロ（オキサラト）リン酸リチウム等が挙げられる。ホウ酸塩としては、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（ＬｉＢＯＢ）、ジフルオロ（オキサラト）ホウ酸リチウム（ＬｉＤＦＯＢ）等が挙げられる。イミド塩としては、ビスフルオロスルホニルイミドリチウム（ＬｉＮ（ＦＳＯ$_2$）$_2$）、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（Ｌｉ

Ｎ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$）、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム（ＬｉＮ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）（Ｃ$_4$Ｆ$_9$ＳＯ$_2$））、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（ＬｉＮ（Ｃ$_2$Ｆ$_5$ＳＯ$_2$）$_2$）等が用いられる。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４モル以下であってよく、３モル以下であってもよく、好ましくは１．８モル以下であり、より好ましくは０．８～１．８モルである。

[0068] 非水電解質は、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、不飽和炭酸エステル、酸無水物、フェノール化合物、ベンゼン化合物、ニトリル化合物、イソシアネート化合物、スルトン化合物、硫酸化合物、ホウ酸エステル化合物、リン酸エステル化合物、亜リン酸エステル化合物等が挙げられる。

[0069] 不飽和環状炭酸エステルとしては、例えば、ビニレンカーボネート、４－メチルビニレンカーボネート、４，５－ジメチルビニレンカーボネート、４－エチルビニレンカーボネート、４，５－ジエチルビニレンカーボネート、４－プロピルビニレンカーボネート、４，５－ジプロピルビニレンカーボネート、４－フェニルビニレンカーボネート、４，５－ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。不飽和環状炭酸エステルは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。不飽和環状炭酸エステルは、水素原子の一部がフッ素原子で置換されていてもよい。酸無水物は、複数のカルボン酸分子が分子間で縮合した無水物であってもよいが、ポリカルボン酸の酸無水物であることが好ましい。ポリカルボン酸の酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸などが挙げられる。

[0070] フェノール化合物として、例えば、フェノール、ヒドロキシトルエンなどが挙げられる。ベンゼン化合物として、フルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼン（ＣＨＢ）などが挙げられる。

[0071] ニトリル化合物としては、アジポニトリル、ピメロニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル等が挙げられる。イソシアネート化合物として、

イソシアン酸メチル（ＭＩＣ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ビスイソシアネートメチルシクロヘキサン（ＢＩＭＣＨ）等が挙げられる。スルトン化合物としては、プロパンスルトン、プロペンスルトン等が挙げられる。硫酸化合物としては、エチレンサルフェート、エチレンサルファイト、硫酸ジメチル、フルオロ硫酸リチウム等が挙げられる。ホウ酸エステル化合物としては、トリメチルボレート、トリス（トリメチルシリル）ボレート等が挙げられる。リン酸エステル化合物としては、トリメチルフォスフェート、トリス（トリメチルシリル）フォスフェート等が挙げられる。亜リン酸エステル化合物としては、トリメチルフォスファイト、トリス（トリメチルシリル）フォスファイト等が挙げられる。

[0072] 固体電解質としては、例えば、固体状もしくはゲル状のポリマー電解質、無機固体電解質等を用いることができる。無機固体電解質としては、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン系固体電解質等）を用いることができる。ポリマー電解質は、例えば、リチウム塩とマトリックスポリマー、あるいは、非水溶媒とリチウム塩とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が挙げられる。

実施例

[0073] 以下、実施例およ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。

[0074] ＜実施例１＞

［正極活物質の作製］

共沈法により得られた［$Ni_{0.90}Mn_{0.10}$］（ＯＨ）$_2$で表される複合水酸化物を５００℃で８時間焼成し、Ｎｉ、Ｍｎを含む金属酸化物を得た。次

に、Ｎｉ、Ｍｎの総量に対するＬｉのモル比が１：１．０３となるように水酸化リチウム一水和物（ＬｉＯＨ・H_2O）を混合して、混合物を得た。そして、この混合物を酸素濃度９５％の酸素気流下（１０ｃｍ^{3}あたり２ｍＬ／ｍｉｎおよび混合物１ｋｇあたり５Ｌ／ｍｉｎの流量）で、当該混合物を、昇温速度２．０℃／ｍｉｎで、室温から６５０℃まで昇温した後、昇温速度０．５℃／ｍｉｎで、６５０℃から７４０℃まで昇温してリチウム含有遷移金属複合酸化物を得た（合成工程）。

[0075] 合成工程で得られたリチウム含有遷移金属複合酸化物に、スラリー濃度が１５００ｇ／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）。そして、得られたケーキ状組成物に、H_3PO_4を添加した。なお、H_3PO_4は、正極活物質中のＰの質量が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．０５質量％となるように添加した。その後、H_3PO_4を添加したケーキ状組成物に、粉状のメタンスルホン酸リチウムを添加した（添加工程）。なお、メタンスルホン酸リチウムの添加量は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．３質量％とした。そして、得られたケーキ状組成物を真空雰囲気下で１８０℃、２時間の条件で乾燥させ、実施例１の正極活物質を得た（乾燥工程）。そして、作製した正極活物質をフーリエ変換赤外分光法（ＦＴ－ＩＲ）により測定したところ、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子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、ＴＯＦ－ＳＩＭＳにより、化合物ＸとしてＰ含有化合物が二次粒子表面に存在し、Ｐ含有化合物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。

[0076] ［正極の作製］

上記正極活物質と、アセチレンブラック（ＡＢ）と、ポリフッ化ビニリデンとを、８６：１０：４の質量比で混合し、分散媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を用いて、正極合剤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剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、正極芯体を所定の電極サイズに切断して、正極芯体の両面に正

極合剤層が配置された正極を得た。なお、正極の一部に正極芯体の表面が露出した露出部を設けた。

[0077] ［非水電解質の調製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）と、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）と、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（$LiPF_6$）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。

[0078] ［試験セルの作製］

正極の露出部に正極リードを、負極としてのリチウム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。

[0079] ［出力特性の評価］

試験セルを、２５℃の温度環境下、０．２Ｃの定電流で４．４Ｖ（ｖｓＬｉ）まで充電した後、電流値が０．０１Ｃ相当になるまで４．４Ｖで定電圧充電した。休止１時間の後、０．２Ｃの定電流で２．５Ｖになるまで放電し初期サイクルとした。次に再び０．２Ｃで電池電圧が４．４Ｖになるまで定電流充電を行い、４．４Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電後、１Ｃで２．５Ｖまで放電した。そのまま１０分の休止後、さらに０．０２Ｃで２．５Ｖまで放電を行い、以下の式により、初期出力を求めた。

初期出力＝１Ｃ放電容量／（１Ｃ放電容量＋０．０２Ｃ放電容量）

[0080] ［ハイレート充電時におけるサイクル特性の評価］

試験セルについて、２５℃の温度環境下、１Ｃの定電流で４．４Ｖ（ｖｓＬｉ）まで充電した後、電流値が０．０１Ｃ相当になるまで４．４Ｖの定電圧で充電した。休止１時間の後、１Ｃの定電流で２．５Ｖになるまで放電し、これを１サイクルとし、３０サイクル後の１Ｃでの放電容量を測定した。以下の式により、ハイレート充電時における容量維持率を求めた。

容量維持率＝３０サイクル目の１Ｃでの放電容量／１サイクル目の１Ｃでの放電容量

[0081] ＜実施例２＞

正極活物質の作製において、H_3PO_4の代わりに$ZrSO_4$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、評価を行った。なお、$ZrSO_4$は、正極活物質中のＺｒの質量が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．０６質量％となるように添加した。また、ＴＯＦ－ＳＩＭＳにより、化合物Ｘとして、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子表面にＺｒ含有化合物が存在することを確認した。

[0082] ＜実施例３＞

正極活物質の作製において、H_3PO_4の代わりに$CaCl_2$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、評価を行った。なお、$CaCl_2$は、正極活物質中のＣａの質量が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．０１質量％となるように添加した。また、ＴＯＦ－ＳＩＭＳにより、化合物Ｘとして、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子表面にＣａ含有化合物が存在することを確認した。

[0083] ＜実施例４＞

正極活物質の作製において、H_3PO_4の代わりに$Er_2(SO_4)_3$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、評価を行った。なお、$Er_2(SO_4)_3$は、正極活物質中のＥｒの質量が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．２質量％となるように添加した。また、ＴＯＦ－ＳＩＭＳにより、化合物Ｘとして、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子表面にＥｒ含有化合物が存在することを確認した。

[0084] ＜実施例５＞

正極活物質の作製において、H_3PO_4の代わりに$NaAl(OH)_4$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、評価を行った。なお、$NaAl(OH)_4$は、正極活物質中のＡｌの質量が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．０２質量％となるように添加した

。また、ＴＯＦ－ＳＩＭＳにより、化合物Ｘとして、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子表面にＡｌ含有化合物が存在することを確認した。

[0085] ＜実施例６＞

正極活物質の作製において、H_3PO_4の代わりに$B(OH)_3$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、評価を行った。なお、$B(OH)_3$は、正極活物質中のＢの質量が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．１質量％となるように添加した。また、ＴＯＦ－ＳＩＭＳにより、化合物Ｘとして、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子表面にＢ含有化合物が存在することを確認した。

＜実施例７＞

正極活物質の作製において、複合水酸化物の組成を$[Ni_{0.90}Mn_{0.10}](OH)_2$に変更し、化合物Ｘとして、$ZrSO_4$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、評価を行った。なお、$ZrSO_4$は、正極活物質中のＺｒの質量が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．０６質量％となるように添加した。

[0086] ＜比較例１＞

正極活物質の作製において、メタンスルホン酸リチウムおよび化合物Ｘ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、評価を行った。

[0087] ＜比較例２＞

正極活物質の作製において、化合物Ｘ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、評価を行った。

[0088] ＜比較例３＞

正極活物質の作製において、メタンスルホン酸リチウムを添加せず、化合物Ｘとして、$ZrSO_4$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、評価を行った。なお、$ZrSO_4$は、正極活物質中のＺｒの質量が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．０６質量％となるように添加した。

[0089] ＜比較例４＞

正極活物質の作製において、得られたケーキ状組成物にメタンスルホン酸リチウムを添加した後に、$ZrSO_4$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、評価を行った。より詳細には、正極活物質の作製において、得られたケーキ状組成物に、粉状のメタンスルホン酸リチウムを添加した（添加工程）。なお、メタンスルホン酸リチウムの添加量は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．３質量％とした。その後、メタンスルホン酸リチウムを添加したケーキ状組成物に、$ZrSO_4$を添加した。なお、$ZrSO_4$は、正極活物質中のＺｒの質量が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．０６質量％となるように添加した。また、ＴＯＦ－ＳＩＭＳにより、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子表面にメタンスルホン酸リチウムを介してＺｒ含有化合物が存在することを確認した。

[0090] ＜比較例５＞

正極活物質の作製において、メタンスルホン酸リチウムおよび化合物Ｘ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、評価を行った。

[0091] ＜比較例６＞

正極活物質の作製の添加工程において、化合物Ｘ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、評価を行った。

[0092] ＜比較例７＞

正極活物質の作製において、メタンスルホン酸リチウムを添加せず、化合物Ｘとして、$ZrSO_4$を添加したこと以外は、実施例７と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。なお、$ZrSO_4$は、正極活物質中のＺｒの質量が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の総質量に対して、０．０６質量％となるように添加した。

[0093] 実施例および比較例の試験セルの初期出力および容量維持率を表１，２に分けて示す。また、表１，２には、リチウム含有遷移金属複合酸化物の組成

と、添加したスルホン酸化合物および化合物Ｘの組成、添加量とを併せて示す。表１に示した実施例１～６および比較例１～４の試験セルの初期出力および容量維持率は、比較例１の試験セルの初期出力および容量維持率を１００として、相対的に表したものである。また、表に示した実施例７および比較例５～７の試験セルの初期出力および容量維持率は、比較例５の試験セルの初期出力および容量維持率を１００として、相対的に表したものである。初期出力は、値が大きいほど出力特性に優れていることを意味し、容量維持率は、値が大きいほどハイレート充電時におけるサイクル特性に優れていることを意味する。

[0094] [表1]

	リチウム含有遷移金属複合酸化物				化合物Ｘ			スルホン酸化合物		添加順序	評価結果	
	組成[mol%]				元素	添加量[質量%]	種類	種類	添加量[質量%]		初期出力(相対値)	容量維持率(相対値)
	Ni	Co	Mn	Al								
実施例１	90	0	10	0	P	0.05	P含有化合物	メタンスルホン酸リチウム	0.3	化合物Ｘ→メタンスルホン酸リチウム	101.5	105
実施例２	90	0	10	0	Zr	0.06	Zr含有化合物	メタンスルホン酸リチウム	0.3	化合物Ｘ→メタンスルホン酸リチウム	101.5	104
実施例３	90	0	10	0	Ca	0.01	Ca含有化合物	メタンスルホン酸リチウム	0.3	化合物Ｘ→メタンスルホン酸リチウム	101.3	103
実施例４	90	0	10	0	Er	0.2	Er含有化合物	メタンスルホン酸リチウム	0.3	化合物Ｘ→メタンスルホン酸リチウム	101.2	103
実施例５	90	0	10	0	Al	0.02	Al含有化合物	メタンスルホン酸リチウム	0.3	化合物Ｘ→メタンスルホン酸リチウム	101.6	105
実施例６	90	0	10	0	B	0.1	B含有化合物	メタンスルホン酸リチウム	0.3	化合物Ｘ→メタンスルホン酸リチウム	101.5	105
比較例１	90	0	10	0	—	—	—	—	—	—	100	100
比較例２	90	0	10	0	—	—	—	メタンスルホン酸リチウム	0.3	—	102	95
比較例３	90	0	10	0	Zr	0.06	Zr含有化合物	—	—	—	98	100
比較例４	90	0	10	0	Zr	0.06	Zr含有化合物	メタンスルホン酸リチウム	0.3	メタンスルホン酸リチウム→化合物Ｘ	101.4	98

[0095] [表2]

	リチウム含有遷移金属複合酸化物				化合物Ｘ			スルホン酸化合物		添加順序	評価結果	
	組成[mol%]				元素	添加量[質量%]	種類	種類	添加量[質量%]		初期出力(相対値)	容量維持率(相対値)
	Ni	Co	Mn	Al								
実施例７	90	5	5	0	Zr	0.06	Zr含有化合物	メタンスルホン酸リチウム	0.3	化合物Ｘ→メタンスルホン酸リチウム	101.7	105
比較例５	90	5	5	0	—	—	—	—	—	—	100	100
比較例６	90	5	5	0	—	—	—	メタンスルホン酸リチウム	0.3	—	103	100
比較例７	90	5	5	0	Zr	0.06	Zr含有化合物	—	—	—	99	100

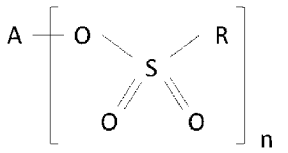
[0096] 表１，２に示すように、実施例の試験セルは、比較例の試験セルよりも出

力特性およびハイレート充電時におけるサイクル特性が向上している。つまり、二次粒子の表面にスルホン酸化合物を存在させ、且つスルホン酸化合物を、化合物Ｘを介して二次粒子の表面に存在させた正極活物質を用いることで、出力特性およびハイレート充電時におけるサイクル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。一方、二次粒子の表面にスルホン酸化合物のみを存在させた比較例２，６の試験セルは、比較例１，５の試験セルに比べて、出力特性は向上しているものの、ハイレート充電時におけるサイクル特性は向上していない。また、二次粒子の表面に化合物Ｘのみを存在させた比較例３，７の試験セルは、比較例１，５の試験セルに比べて、出力特性が悪化している。また、スルホン酸化合物の表面に化合物Ｘを設けた比較例４の試験セルは、比較例１の試験セルに比べて出力特性、ハイレート充電時におけるサイクル特性ともに向上していない。

[0097] 本開示は、以下の実施形態によりさらに説明される。

構成１：層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記リチウム含有遷移金属複合酸化物は、一般式$Li_xNi_aCo_bMn_cM_dO_{2-y}$（式中、０．８＜ｘ＜１．２、０．７５≦ａ≦０．９５、０≦ｂ≦０．１５、０≦ｃ≦０．２５、０≦ｄ≦０．１０、０≦ｙ＜０．０５、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１、MはW、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ａｌ、およびＺｒからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素）で表され、且つ、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、前記二次粒子の表面には、式（Ｉ）で表されるスルホン酸化合物と、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含む化合物Ｘとが存在し、前記スルホン酸化合物は、前記化合物Ｘを介して前記二次粒子の表面に存在する、非水電解質二次電池用正極活物質。

[化3]



（Ｉ）

（式中、Ａは第１族または第２族元素、Ｒは炭化水素基、ｎは１または２である。）

構成２：前記Ａが１族元素である、構成１に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成３：前記ＡがＬｉである、構成１または２に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成４：前記Ｒがアルキル基である、構成１～３のいずれか１つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成５：前記Ｒがメチル基である、構成１～４のいずれか１つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成６：前記リチウム含有遷移金属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、前記リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して、０．０５質量％以上、１．５質量％以下である、構成１～５のいずれか１つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成７：前記化合物Ｘに含まれるＰ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌの量が、前記リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して、０．００１質量％以上、１質量％以下である、構成１～６のいずれか１つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成８：リチウム含有遷移金属複合酸化物を得る合成工程と、前記リチウム含有遷移金属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に、スルホン酸化合物およ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、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、を含む、非水電解質二次電池用正極活物質の製

造方法であって、前記洗浄工程または前記添加工程において、前記スルホン酸化合物および前記スルホン酸溶液の少なくとも一方を添加する前の前記ケーキ状組成物に、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含む化合物を添加する、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

構成９：構成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を含む、非水電解質二次電池用正極。

構成１０：構成９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。

符号の説明

[0098] １０　非水電解質二次電池、１１　正極、１２　負極、１３　セパレータ、１４　電極体、１６　外装体、１７　封口体、１８，１９　絶縁板、２０　正極リード、２１　負極リード、２２　溝入部、２３　内部端子板、２４　下弁体、２５　絶縁部材、２６　上弁体、２７　キャップ、２８　ガスケット

請求の範囲

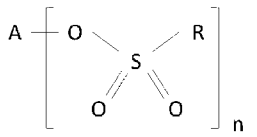
[請求項1] 層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム含有遷移金属複合酸化物は、一般式$Li_xNi_aCo_bMn_cM_dO_{2-y}$（式中、０．８＜ｘ＜１．２、０．７５≦ａ≦０．９５、０≦ｂ≦０．１５、０≦ｃ≦０．２５、０≦ｄ≦０．１０、０≦ｙ＜０．０５、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１、MはW、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ａｌ、およびＺｒからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素）で表され、且つ、一次粒子が凝集して形成された二次粒子であり、

前記二次粒子の表面には、式（Ｉ）で表されるスルホン酸化合物と、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含む化合物Ｘとが存在し、

前記スルホン酸化合物は、前記化合物Ｘを介して前記二次粒子の表面に存在する、非水電解質二次電池用正極活物質。

[化1]



（Ｉ）

（式中、Ａは第１族または第２族元素、Ｒは炭化水素基、ｎは１または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] 前記リチウム含有遷移金属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、前記リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して、０．０５質量％以上、１．５質量％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7] 前記化合物Ｘに含まれるＰ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌの量が、前記リチウム含有遷移金属複合酸化物の質量に対して、０．００１質量％以上、１質量％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8] リチウム含有遷移金属複合酸化物を得る合成工程と、

前記リチウム含有遷移金属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に、スルホン酸化合物およ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、

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、を含む、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、

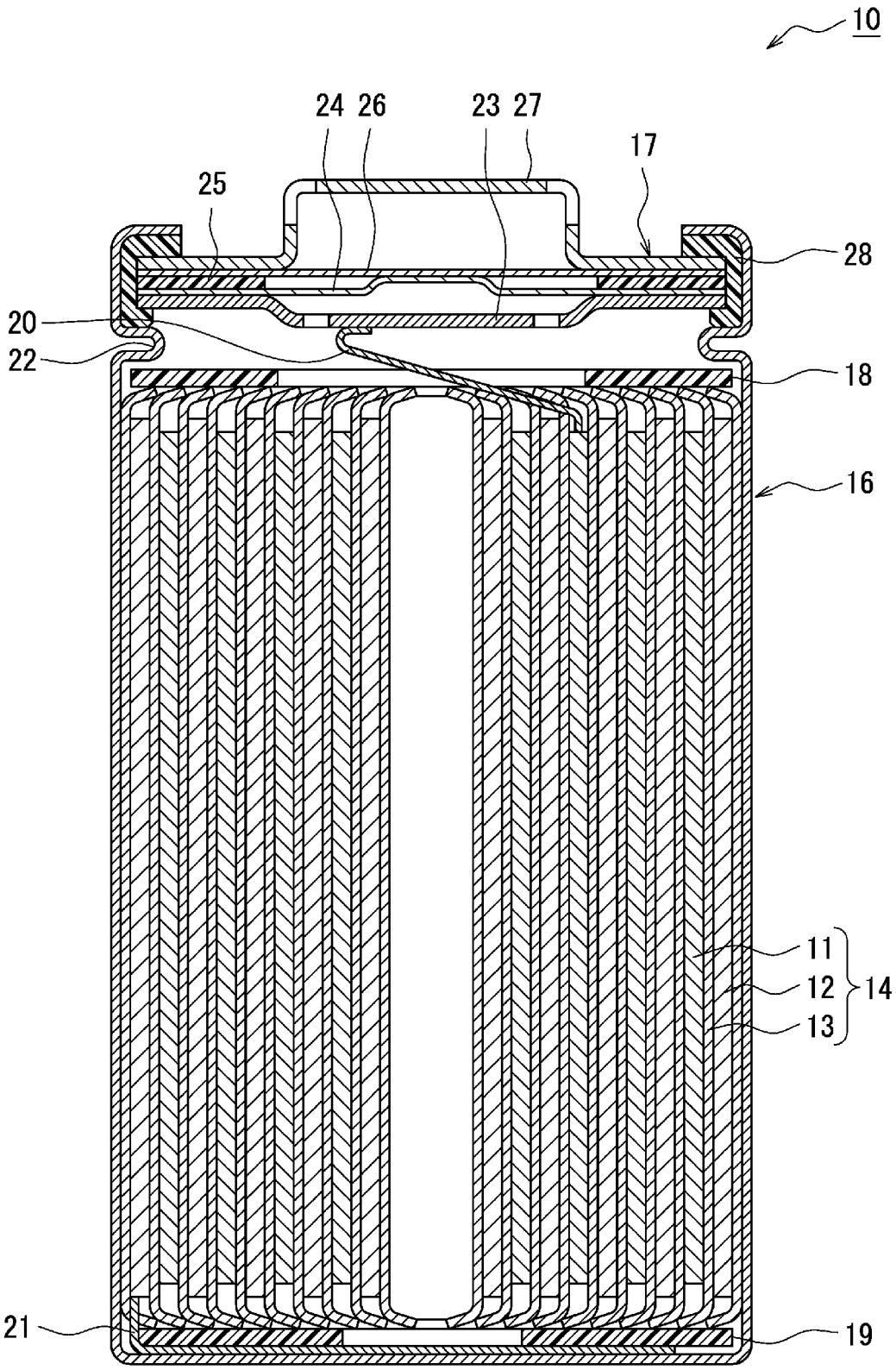
前記洗浄工程または前記添加工程において、前記スルホン酸化合物および前記スルホン酸溶液の少なくとも一方を添加する前の前記ケーキ状組成物に、Ｐ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｚｒ、ＥｒおよびＡｌからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を含む化合物を添加する、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項9] 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を含む、非水電解質二次電池用正極。

[請求項10] 請求項９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。

WO 2024/224977 PCT/JP2024/013926

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/013926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i
FI: H01M4/525; H01M4/36 A; H01M4/36 C; 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)

H01M4/525; H01M4/36; H01M4/505

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/021955 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 14 February 2013 (2013-02-14)	1-10
A	JP 2012-84420 A (HITACHI MAXELL ENERGY LTD.) 26 April 2012 (2012-04-26)	1-10
A	JP 2009-193780 A (SONY CORPORATION) 27 August 2009 (2009-08-27)	1-10
A	CN 109616657 A (LANGFANG INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CAS) 12 April 2019 (2019-04-12)	1-10
A	JP 2019-169286 A (TDK CORPORATION) 03 October 2019 (2019-10-03)	1-10

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
07 June 2024	**18 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2023/100535 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 June 2023 (2023-06-08)	1-10
P, A	WO 2023/162698 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 31 August 2023 (2023-08-31)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/013926

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2013/021955 A1	14 February 2013	US 2014/0154581 A1	
		EP 2741354 A1	
		CN 103703594 A	
		KR 10-2014-0051926 A	
JP 2012-84420 A	26 April 2012	(Family: none)	
JP 2009-193780 A	27 August 2009	US 2009/0202905 A1	
		US 2012/0231335 A1	
		KR 10-2009-0087820 A	
		CN 101510605 A	
CN 109616657 A	12 April 2019	(Family: none)	
JP 2019-169286 A	03 October 2019	(Family: none)	
WO 2023/100535 A1	08 June 2023	(Family: none)	
WO 2023/162698 A1	31 August 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/013926

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; H01M 4/505(2010.01)i
FI: H01M4/525; H01M4/36 A; H01M4/36 C; H01M4/505

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; H01M4/505

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2013/021955 A1 (旭硝子株式会社) 14.02.2013 (2013-02-14)	1-10
A	JP 2012-84420 A (日立マクセルエナジー株式会社) 26.04.2012 (2012-04-26)	1-10
A	JP 2009-193780 A (ソニー株式会社) 27.08.2009 (2009-08-27)	1-10
A	CN 109616657 A (LANGFANG INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CAS) 12.04.2019 (2019-04-12)	1-10
A	JP 2019-169286 A (ＴＤＫ株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03)	1-10
P, A	WO 2023/100535 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 08.06.2023 (2023-06-08)	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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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	国際調査報告の発送日
07.06.2024	18.06.2024

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）

小森　利永子 4M 4491

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
P, A	WO 2023/162698 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 31.08.2023 (2023-08-31)	1-10

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/JP2024/013926

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2013/021955 A1	14.02.2013	US 2014/0154581 A1	
		EP 2741354 A1	
		CN 103703594 A	
		KR 10-2014-0051926 A	
JP 2012-84420 A	26.04.2012	（ファミリーなし）	
JP 2009-193780 A	27.08.2009	US 2009/0202905 A1	
		US 2012/0231335 A1	
		KR 10-2009-0087820 A	
		CN 101510605 A	
CN 109616657 A	12.04.2019	（ファミリーなし）	
JP 2019-169286 A	03.10.2019	（ファミリーなし）	
WO 2023/100535 A1	08.06.2023	（ファミリーなし）	
WO 2023/162698 A1	31.08.2023	（ファミリーなし）	