

(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12月5日(05.12.2024)



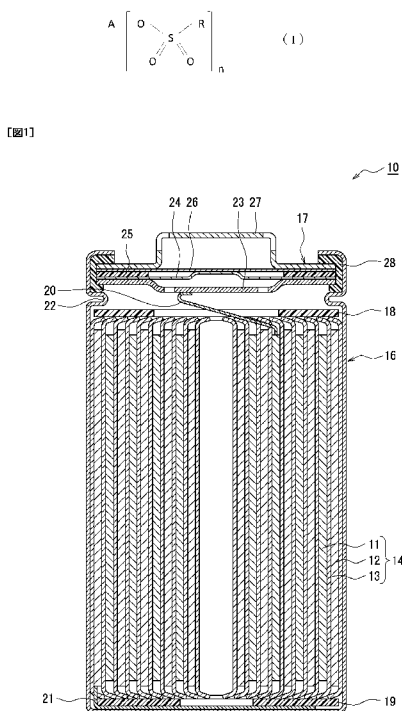
(10) 国際公開番号

WO 2024/247689 A1

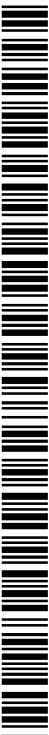
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017608
- (22) 国際出願日: 2024年5月13日(13.05.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-088119 2023年5月29日(29.05.2023) 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2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 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3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, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

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

(54) 発明の名称: 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の製造方法



(57) Abstract: A positive electrode (11) for non-aqueous electrolyte secondary batteries according to one aspect of the present disclosure is characterized by having a positive electrode core body and a positive electrode mixture layer formed on the surface of the positive electrode core body, and is characterized in that: the positive electrode mixture layer contains, as a positive electrode active material, a lithium-containing transition metal composite oxide having a layered structure; the lithium-containing transition metal composite oxide is in the form of secondary particles formed by aggregation of primary particles; a sulfonic acid compound represented by formula (1) is present on the surface of each of the secondary particles; and the positive electrode mixture layer includes a first compound containing at least one element of Ca and Sr, and a second compound containing P, or includes a phosphoric acid salt containing at least one element of Ca and Sr. (In the formula, A represents a group 1 element or a group 2 element, R represents a hydrocarbon group, and n is 1 or 2.)



WO 2024/247689 A1

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))

(57) 要約: 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極(11)は、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し、正極合剤層は、正極活物質として、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(1)で表されるスルホン酸化合物が存在し、正極合剤層は、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む第1化合物と、Pを含む第2化合物とを含むか、またはCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含むリン酸塩を含むことを特徴とする。(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。)

明 細 書

発明の名称：

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、非水電解質二次電池、および非水電解質二次電池用正極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。正極は、電池容量、出力特性、サイクル特性等を含む電池特性に大きく影響するため、正極について多くの検討がなされてきた。例えば、特許文献1には、高温で保存した際のガス発生を抑制することを目的に、硫黄（S）およびリン（P）を含む化合物を含む非水電解質二次電池用正極が開示されている。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用正極が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-123463号公報

特許文献2：特開2019-169286号公報

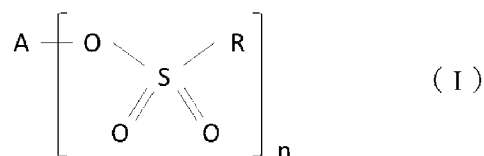
発明の概要

[0004] 近年、Ni含有量の多いリチウム含有遷移金属複合酸化物が、電池の高容量化を実現する正極活物質として注目されている。しかしながら、Ni含有量の多いリチウム含有遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた場合、充電率（SOC）が高い状態において複合酸化物の粒子表面に反応性の高いNi⁴⁺が多く存在するため、リチウム含有遷移金属複合酸化物と非水電解質

との副反応が生じ易くなる。そして、副反応により発生したフッ化水素が、リチウム含有遷移金属複合酸化物と反応し、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。その結果、電池の反応抵抗が増加し、ひいては充放電サイクル特性が低下する。

[0005] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極は、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非水電解質二次電池用正極であって、正極合剤層は、正極活物質として、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 $Li_x Ni_a Co_b Mn_c M_d O_{2-y}$ (式中、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.75 \leq a \leq 0.98$ 、 $0 \leq b \leq 0.15$ 、 $0 \leq c \leq 0.25$ 、 $0 \leq d \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、MはW、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al、Ca、Sr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(1)で表されるスルホン酸化合物が存在し、正極合剤層は、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む第1化合物と、Pを含む第2化合物を含むか、またはCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含むリン酸塩を含むことを特徴とする。

[化1]



(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の製造方法は、正極活物質を作製する活物質作製工程と、正極活物質を含む正極スラリーを調製する調製工程と、正極スラリーを正極芯体の表面に塗布する塗布工程と、塗布工

程で作製した塗膜を圧延する圧延工程と、を含む、非水電解質二次電池用正極の製造方法であって、活物質作製工程は、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第1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、を含み、正極スラリーまたはケーキ状組成物にCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物と、Pを含む化合物を添加するか、またはCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含むリン酸塩を添加する第2添加工程をさらに含むことを特徴とする。

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、上記正極と、負極と、非水電解質とを備えることを特徴とする。

[0008] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極によれば、電池の反応抵抗を低減させつつ、高電圧での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。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の縦方向断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 上記のように、Ni含有量の多いリチウム含有遷移金属複合酸化物は、特にSOCが高い状態において非水電解質との副反応を生じ易い。このため、当該複合酸化物を正極活物質に用いた場合、副反応により発生したフッ化水素が、リチウム含有遷移金属複合酸化物と反応し、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。その結果、電池の反応抵抗が増加する。

[0011] 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(1)で表されるスルホン酸化合物を存在させることにより、電池の反応抵抗を低減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、Liの挿入脱離が起こりや

すくなり、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。しかしながら、スルホン酸化合物を存在させることに付随して、高電圧でのサイクル特性が低下するという新たな課題が生じた。これは、正極の電位が上昇したことに加え、正極での反応性が高くなったことにより、充放電を繰り返した際に、リチウム含有遷移金属複合酸化物と非水電解質との副反応により発生するフッ化水素の量が増加するためと推察される。

[0012] 本発明者らは、さらに鋭意検討を行い、正極を構成する正極合剤層中に、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物（以下、第1化合物）と、Pを含む化合物（以下、第2化合物）とを存在させる、或いはCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含むリン酸塩（以下、単にリン酸塩）を存在させることにより、電池の反応抵抗を低減させつつ、サイクル特性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を低減させつつ、副反応により発生したフッ化水素を第1化合物、第2化合物、およびリン酸塩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。なお、第1化合物、第2化合物およびリン酸塩は、二次粒子の表面に存在していてもよいし、二次粒子から離れた状態で存在していても本開示の効果は発揮される。

[0013] 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。

[0014] 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に收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、コイン型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。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 電極体14の上下には、絶縁板18、19がそれぞれ配置される。図1に示す例では、正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極リード21が絶縁板19の外側を通して外装体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と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21は外装体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。

[0018] 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。

[0019] 封口体 17 は、電極体 14 側から順に、内部端子板 23、下弁体 24、絶縁部材 25、上弁体 26、およびキャップ 27 が積層された構造を有する。封口体 17 を構成する各部材は、例えば円板形状またはリング形状を有し、絶縁部材 25 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 24 と上弁体 26 は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材 25 が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体 24 が上弁体 26 をキャップ 27 側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体 24 と上弁体 26 の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 26 が破断し、キャップ 27 の開口部からガスが排出される。

[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、および非水電解質について、特に正極 11 について詳説する。

[0021] [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、 $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $30\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0022] 正極合剤層は、正極活物質と、Ca および Sr の少なくとも一方の元素を含む化合物（第 1 化合物）と、P を含む化合物（第 2 化合物）とを含む。また、正極合剤層は、第 1 化合物および第 2 化合物に代えて、または加えて Ca および Sr の少なくとも一方の元素を含むリン酸塩（リン酸塩）を含む。

詳しくは後述するが、第1化合物、第2化合物、およびリン酸塩は、正極活物質の粒子表面に存在していてもよいし、正極活物質の粒子表面から離れた状態、例えば、正極活物質粒子の隙間に存在していてもよい。正極合剤層の厚みは、例えば、正極芯体の片側で10 μ m以上、150 μ m以下である。

[0023] 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0.02 μ m以上、2 μ m以下である。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2 μ m以上、30 μ m以下である。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。

[0024] 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。

[0025] 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、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.75 \leq a \leq 0.98$ 、 $0 \leq b \leq 0.15$ 、 $0 \leq c \leq 0.25$ 、 $0 \leq d \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、MはW、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al、Ca、Sr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。

[0026] 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%以上、98モル%以下とすることで、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。

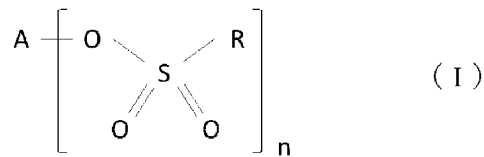
[0027] リチウム含有遷移金属複合酸化物におけるCoの含有率は、0モル%以上、15モル%以下であり、Coは任意成分である。換言すれば、リチウム含有遷移金属複合酸化物は、Coを含有しなくてもよい。リチウム含有遷移金属複合酸化物は、Coを含有することで、電池の耐熱性を向上させることができる。

[0028] 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%以下、25モル%以上であり、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。

[0029] 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、Ca、Sr、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%以上、10モル%以下であり、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。

[0030] 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（1）で表されるスルホン酸化合物が存在している。

[化2]



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。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。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。

[0031] 式(1)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(1)のnは1であることが好ましい。

[0032] 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。

[0033] スルホン酸化合物を二次粒子の表面に存在させることにより、Liの挿入脱離が起こりやすくなる。その結果、正極11における反応抵抗が低減され、電池の反応抵抗の低減を実現できる。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総質量に対して、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く、0.1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より好ましい。スルホン酸化合物の含有率の上限は、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総質量に対して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総質量に対して0.05質量%以上、1.5質量%以下であり、より好ましくは、0.1質量%以上、1.5質量%以下である。

[0034] 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、 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。

[0035] 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 eV 以上、 170 eV 以下付近の、強度（ c/s ）が200以上、1000以下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、 $^1\text{H-NMR}$ 等でも確認することができる。

[0036] 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。

[0037] 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を乾燥させ、粉体状組成物を得る乾燥工程を含む。また、正極活物質の製造工程には、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第1添加工程と、当該ケーキ状組成物にCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物、およびPを含む化合物を添加する第2添加工程が含まれる。なお、第2添加工程の実施に関しては任意であり、後述する正極11作製時の調製工程において実施してもよい。

[0038] 合成工程では、例えば、75モル%以上98モル%以下のNi、0モル%以上15モル%以下のCo、0モル%以上25モル%以下のMn、および0モル%以上10モル%以下のM（MはW、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al、Ca、Sr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。

[0039] 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以上、12.5以下）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℃以上、600℃以下の範囲である。

[0040] 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、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以上、1:1.

2以下の範囲となる割合とすることが好ましく、1:1.0以上、1:1.1以下の範囲となる割合とすることがより好ましい。

[0041] 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℃以上、680℃以下で焼成する第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以上、4.5℃/min以下の第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以上、3.5℃/min以下で、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。

[0042] 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時間以上、10時間以下が好ましく、1時間以上、5時間以下がより好ましい。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10cm³あたり、0.2mL/min以上、4mL/min以下または混合物1kgあたり0.3L/min以上とする。

[0043] 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、Ca、Sr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碎して、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を用いてもよい。

[0044] 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以上、5000g以下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。

[0045] 第1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、 $0 \leq \text{Li化合物} / \text{スルホン酸} \leq 1.3$ 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%以上、1.5質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上、1.0質量%以下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%以上、40質量%以下である。

[0046] 第2添加工程では、洗浄工程で得られたケーキ状組成物にCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物と、Pを含む化合物とを添加する。なお、第2添加工程は、第1添加工程を実施する前に行ってもよいし、第1添加工程を実施した後に行ってもよい。また、第2添加工程は、第1添加工程と同時に進行してもよい。また、第2添加工程は、水洗工程と同時に進行してもよい。

[0047] CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物としては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、 CaCl_2 、 CaCO_3 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 SrO 、 SrCl_2 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCO_3 、 SrSO_4 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 等が挙げられる。なお、これらの化合物は、乾燥工程で発生する水分量を少なくするために、乾燥および脱水してから使用してもよい。また、これらの化合物は粉砕等をして粒子径を0.1 μm 以上、20 μm 以下にしてもよい。また、Pを含む化合物としては、 $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 3$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 P_4O_{10} 、 H_3PO_3 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 等が挙げられる。なお、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物とPを含む化合物とは、同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。また、例えば、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物を添加した後に第1添加工程を実施し、その後、Pを含む化合物を添加してもよい。また、二次粒子の表面には、第2添加工程において添加された化合物と異なる形態の化合物が存在してもよい。

[0048] また、第2添加工程では、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物およびPを含む化合物に代えて、またはこれらに加えて、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含むリン酸塩を添加してもよい。CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含むリン酸塩としては、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 、 $\text{CaHPO}_4(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等が挙げられる。

$\text{P O}_4)_2$ 、 $\text{S r} (\text{H}_2 \text{P O}_4)_2$ 、 S r H P O_4 、 $\text{S r}_3 (\text{P O}_4)_2$ 等が挙げられる。

[0049] また、第2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°C 以上、 600°C 以下である。当該加熱処理は乾燥工程後に行ってもよい。

[0050] 乾燥工程では、スルホン酸化合物等が添加さ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、 100°C 以上、 600°C 以下であり、好ましくは 150°C 以上、 400°C 以下である。乾燥時間は、 0.5 時間以上、 15 時間以下が好ましい。

[0051] 正極合剤層は、前述の通り、 C a および S r の少なくとも一方の元素を含む化合物（第1化合物）と、 P を含む化合物（第2化合物）とを含む。また、正極合剤層は、第1化合物および第2化合物に代えてまたは加えて C a および S r の少なくとも一方の元素を含むリン酸塩（リン酸塩）を含んでもよい。

[0052] 第1化合物、第2化合物およびリン酸塩は、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面に存在する。第1化合物、第2化合物およびリン酸塩は、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する。その結果、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。第1化合物、第2化合物およびリン酸塩は、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。また、第1化合物、第2化合物およびリン酸塩は、二次粒子表面に直接固着していてもよいし、二次粒子の表面に存在するスルホン酸化合物表面に固着していてもよい。また、第1化合物、第2化合物およびリン酸塩の1つの粒子が、スルホン酸化合物の粒子表面と、二次粒子表面との両方に接触した状態で存在していてもよい。

[0053] 第1化合物、第2化合物およびリン酸塩の少なくとも一種が、リチウム含

有遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面に存在する場合、高電圧時におけるリチウム含有遷移金属複合酸化物からの遷移金属の溶出がより抑制される。そのため、第1化合物、第2化合物およびリン酸塩の少なくとも一種が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面に存在する場合は、高電圧でのサイクル特性がより向上する。また、当該効果は、第1化合物、第2化合物およびリン酸塩の少なくとも一種が、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面に存在する場合、顕著に得られることがある。

[0054] また、第1化合物、第2化合物およびリン酸塩は、二次粒子の表面に固着しない状態で、正極合剤層中に存在していてもよい。第1化合物、第2化合物およびリン酸塩は、例えば、粒子状の形態で正極活物質同士の隙間に存在する。この場合においても、第1化合物、第2化合物およびリン酸塩は、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する。その結果、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、本開示の効果が発揮される。

[0055] 第1化合物は、例えば、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む硫酸塩、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。第1化合物の一例としては、 CaSO_4 、 CaO 、 Ca(OH)_2 、 CaCl_2 、 SrSO_4 、 SrO 、 Sr(OH)_2 、 SrCl_2 、が挙げられる。また、第2化合物の一例としては、 $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) が挙げられる。また、リン酸塩の一例としては、 $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 、 $\text{CaHPO}_4(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sr(H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 SrHPO_4 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ が挙げられる。なお、第1化合物、第2化合物およびリン酸塩は、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。第1化合物、第2化合物およびリン酸塩の存在は、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。

[0056] 正極合剤層に含まれるP、Ca、およびSrの量は、正極活物質の総質量に対して、0.001質量%以上、1質量%以下であることが好ましく、0

、0.1質量%以上、1質量%以下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。また、正極合剤層に含まれるP、Ca、およびSrの量は、正極合剤層の厚み方向において異なってもよいが、正極合剤層の厚み方向にわたって略同一であることが好ましい。

[0057] 正極合剤層は、例えば、導電剤と、結着剤とをさらに含む。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（AB）、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用いてもよい。

[0058] 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用いてもよい。

[0059] 実施形態の一例である正極11は、例えば、正極活物質を作製する活物質作製工程と、当該正極活物質、導電剤、および結着剤を含む正極スラリーを調製する調製工程と、正極スラリーを正極芯体の表面に塗布し、乾燥させる塗布工程と、塗布工程で作製した塗膜を圧延する圧延工程とを経て作製できる。ここで、調製工程において、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物と、Pを含む化合物を添加してもよい。これにより、正極合剤層中に第1化合物および第2化合物、またはリン酸塩を分散させることが可能となる。なお、前述の正極活物質の作製において、第2添加工程を実施した場合は、調製工程において、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物と、Pを含む化合物を添加しなくてもよい。

[0060] [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 1 2 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よい。負極 1 2 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 1 2 の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルムなどを用いることができる。負極芯体の厚みは、例えば、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $30\ \mu\text{m}$ 以下である。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 $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $150\ \mu\text{m}$ 以下である。負極 1 2 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。

[0061] 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 ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表される Si 含有化合物、または $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$) 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。

[0062] 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用いてもよい。

[0063] [セパレータ]

セパレータ 1 3 には、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが

用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン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。

[0064] 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。

[0065] [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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 上記エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサソラン、1, 4-ジオキサソラン、1, 3, 5-トリオキサソラン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタンエチルチルエーテル、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、 α -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。

[0069] 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_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、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_2F_2 ）、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸リチウム（L

i D F B O P)、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(L i B O B)、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム(L i D F O B)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(L i N (F S O 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(L i N (C F ₃ S O 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(L i N (C F ₃ S O ₂) (C ₄ F ₉ S O 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(L i N (C ₂ F ₅ S O 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、L i P F 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1 L当り4モル以下であってよく、3モル以下であってよく、好ましくは1.8モル以下であり、より好ましくは0.8モル以上、1.8モル以下である。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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、イソシアネートメチル（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。

[0074] 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

[0075] 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。

[0076] <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 $500^{\circ}C$ 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 ($LiOH \cdot H_2O$) 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 $2.0^{\circ}C/min$ で、室温から $650^{\circ}C$ まで昇温した後、昇温速度 $0.5^{\circ}C/min$ で、 $650^{\circ}C$ から $740^{\circ}C$ 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)。

[0077] 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、 $CaCl_2$ および H_3PO_4 を同時に添加した (第2添加工程)。なお、 $CaCl_2$ および H_3PO_4 は、正極活物質中のCaおよびPの質量が、正極活物質の総質量に対して、それぞれ0.02質量%、0.02質量%となるように添加した。その後、 $CaCl_2$ および 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 (第1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 $180^{\circ}C$ 、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、リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子表面にCaおよ

びPが存在することを確認した。これにより二次粒子表面には、Ca含有化合物（第1化合物）およびP含有化合物（第2化合物）またはCaを含むリン酸塩が存在すると推察される。

[0078] [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。

[0079] [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（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。

[0080] [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。

[0081] [反応抵抗の評価]

試験セルについて、25℃の温度環境下、0.2Cで電池電圧が4.4V（vsLi）になるまで定電流充電を行い、4.4Vで電流値が0.02Cになるまで定電圧充電を行った。休止1時間の後、0.2Cの定電流で2.5Vになるまで放電して初期充放電とした。次いで、10℃の温度環境下で2時間休止後、Solartron1255B（ソーラトロン社製）を用い

て、電流値が0.01C相当で4.4Vで定電圧充電後、印加電圧10mV、測定周波数域0.01~200kHzで各セルの交流インピーダンスを測定し、ナイキストプロット(1Hz~0.1Hz程度の円弧)から反応抵抗の値を求めた。

[0082] [サイクル特性の評価]

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、0.2C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0.2Cでの放電容量を測定した。以下の式により、容量維持率を求めた。

$$\text{容量維持率} = 30 \text{ サイクル後の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量}$$

[0083] <実施例2>

正極活物質の作製の第2添加工程において、正極活物質中のCaおよびPの質量が、正極活物質の総質量に対して、それぞれ0.02質量%、0.04質量%となるようにCaCl₂およびH₃PO₄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。

[0084] <実施例3>

正極活物質の作製の第2添加工程において、正極活物質中のCaおよびPの質量が、正極活物質の総質量に対して、それぞれ0.04質量%、0.02質量%となるようにCaCl₂およびH₃PO₄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。

[0085] <実施例4>

正極活物質の作製の第2添加工程において、正極活物質中のCaおよびPの質量が、正極活物質の総質量に対して、それぞれ0.04質量%、0.01質量%となるようにCaCl₂およびH₃PO₄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。

[0086] <実施例5>

正極活物質の作製の第2添加工程において、正極活物質中のCaおよびP

の質量が、正極活物質の総質量に対して、それぞれ0.01質量%、0.04質量%となるように CaCl_2 および H_3PO_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。

[0087] <実施例6>

正極活物質の作製の第2添加工程において、 CaCl_2 および H_3PO_4 に代えて $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、正極活物質中のCaおよびPの質量が、正極活物質の総質量に対して、それぞれ0.02質量%、0.04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CaおよびPが存在することを確認した。これにより二次粒子表面には、Ca含有化合物（第1化合物）およびP含有化合物（第2化合物）またはCaを含むリン酸塩が存在すると推察される

[0088] <比較例1>

正極活物質の作製において、第1添加工程および第2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。

[0089] <比較例2>

正極活物質の作製において、第2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。

[0090] <比較例3>

正極の作製において、第1添加工程を実施せず、第2添加工程において、 CaCl_2 のみ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、正極活物質中のCaの質量が、正極活物質の総質量に対して、0.01質量%となるように CaCl_2 を添加した。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Ca含有化合物（第1化合物）が存在することを確認した。

[0091] <比較例4>

正極の作製において、第1添加工程を実施せず、第2添加工程において、 H_3PO_4 のみ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、正極活物質中のPの質量が、正極活物質の総質量に対して、0.04質量%となるように H_3PO_4 を添加した。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P含有化合物（第2化合物）が存在することを確認した。

[0092] <比較例5>

正極の作製において、第1添加工程を実施せず、第2添加工程において、 H_3PO_4 のみ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、正極活物質中のPの質量が、正極活物質の総質量に対して、0.08質量%となるように H_3PO_4 を添加した。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P含有化合物（第2化合物）が存在することを確認した。

[0093] <比較例6>

正極の作製において、第1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。なお、正極活物質中のCaおよびPの質量が、正極活物質の総質量に対して、それぞれ0.01質量%、0.04質量%となるように CaCl_2 および H_3PO_4 を添加した。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CaおよびPが存在することを確認した。これにより二次粒子表面には、Ca含有化合物（第1化合物）およびP含有化合物（第2化合物）またはCaを含むリン酸塩が存在すると推察される。

[0094] <比較例7>

正極の作製において、第2添加工程において、 CaCl_2 のみ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、正極活物質中のCaの質量が、正極活物質の総質量に対して、0.01質量%となるように CaCl_2 を添加した。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Ca含有化合物（第1化合物

) が存在することを確認した。

[0095] <比較例 8>

正極の作製において、第 2 添加工程において、 H_3PO_4 のみ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、正極活物質中の P の質量が、正極活物質の総質量に対して、0.04 質量% となるように H_3PO_4 を添加した。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 P 含有化合物（第 2 化合物）が存在することを確認した。

[0096] <比較例 9>

正極の作製において、第 2 添加工程において、 H_3PO_4 のみ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、正極活物質中の P の質量が、正極活物質の総質量に対して、0.08 質量% となるように H_3PO_4 を添加した。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 P 含有化合物（第 2 化合物）が存在することを確認した。

[0097] 実施例 1～6 および比較例 1～9 の試験セルの反応抵抗および容量維持率を表 1 に示す。また、表 1 には、リチウム含有遷移金属複合酸化物の組成、第 1 添加工程において添加したスルホン酸化合物の種類および添加量、並びに第 2 添加工程で添加した化合物の種類、添加量および添加時期を併せて示す。表 1 に示した実施例 1～6 および比較例 1～9 の試験セルの反応抵抗および容量維持率は、比較例 1 の試験セルの反応抵抗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。反応抵抗は、値が小さいほど反応抵抗が低減していることを意味し、容量維持率は、値が大きいほどサイクル特性に優れていることを意味する。

[0098]

[表1]

	リチウム含有遷移金属複合酸化物				スルホン酸化合物		添加化合物			評価結果	
	組成[mol%]				種類	添加量 [質量%]	種類	添加量 [質量%]	添加時期	反応抵抗 (対値)	容量維持率 (対値)
	Ni	Co	Mn	Al							
実施例 1	90	0	10	0	メタンスルホン酸 Li	0.3	CaCl ₂ , H ₃ PO ₄	Ca:0.02, P:0.02	第 1 添加工程前	73.5	104.5
実施例 2	90	0	10	0	メタンスルホン酸 Li	0.3	CaCl ₂ , H ₃ PO ₄	Ca:0.02, P:0.04	第 1 添加工程前	73	105
実施例 3	90	0	10	0	メタンスルホン酸 Li	0.3	CaCl ₂ , H ₃ PO ₄	Ca:0.04, P:0.02	第 1 添加工程前	74	103.5
実施例 4	90	0	10	0	メタンスルホン酸 Li	0.3	CaCl ₂ , H ₃ PO ₄	Ca:0.04, P:0.01	第 1 添加工程前	73	104
実施例 5	90	0	10	0	メタンスルホン酸 Li	0.3	CaCl ₂ , H ₃ PO ₄	Ca:0.01, P:0.04	第 1 添加工程前	72	105
実施例 6	90	0	10	0	メタンスルホン酸 Li	0.3	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O	Ca:0.02, P:0.04	第 1 添加工程前	73.5	105.5
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 Li	0.3	—	—	—	102	102.5
比較例 3	90	0	10	0	—	—	CaCl ₂	Ca:0.01	第 1 添加工程前	103	101
比較例 4	90	0	10	0	—	—	H ₃ PO ₄	P:0.04	第 1 添加工程前	102	102.5
比較例 5	90	0	10	0	—	—	H ₃ PO ₄	P:0.08	第 1 添加工程前	105	103.5
比較例 6	90	0	10	0	—	—	CaCl ₂ , H ₃ PO ₄	Ca:0.01, P:0.04	第 1 添加工程前	102	106
比較例 7	90	0	10	0	メタンスルホン酸 Li	0.3	CaCl ₂	Ca:0.02	第 1 添加工程前	77	101.6
比較例 8	90	0	10	0	メタンスルホン酸 Li	0.3	H ₃ PO ₄	P:0.04	第 1 添加工程前	79	102
比較例 9	90	0	10	0	メタンスルホン酸 Li	0.3	H ₃ PO ₄	P:0.08	第 1 添加工程前	81	103

[0099] 表 1 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反応抵抗が低減しつつ、サイクル特性が向上している。一方、二次粒子の表面にスルホン酸化合物が存在しつつ、二次粒子の表面に第 1 化合物および第 2 化合物が存在していない比較例 2 の試験セルは、比較例 1 の試験セルに比べ反応抵抗は低減しているものの、サイクル特性は悪化している。これは、スルホン酸化合物の機能により正極での反応性が高くなり、正極活物質と非水電解質との副反応により発生するフッ化水素の量が増加するためと推察される。

[0100] また、二次粒子の表面にスルホン酸化合物が存在せず、第 1 化合物および第 2 化合物、またはリン酸塩が存在している比較例 6 の試験セルは、比較例 1 の試験セルに比べ、サイクル特性は向上しているものの、反応抵抗が増加している。これは、二次粒子の表面の少なくとも一部が、第 1 化合物および第 2 化合物、またはリン酸塩に覆われることにより、二次粒子の表面での Li の挿入脱離が起こりにくくなったためと推察される。

[0101] また、二次粒子の表面にスルホン酸化合物が存在しつつも、第 1 化合物および第 2 化合物のいずれか一方のみが存在している比較例 7, 8, 9 の試験セルは、比較例 1 の試験セルよりも反応抵抗は低減し、サイクル特性は向上している。しかしながら、比較例 7, 8, 9 の試験セルの改善効果は、実施例の試験セルの改善効果よりも小さい。この結果から、二次粒子の表面にス

ルホン酸化合物を存在させつつ、第1化合物および第2化合物の両方、もしくはリン酸塩を存在させることにより、本開示の効果がより顕著に発揮されると言える。また、比較例8の試験セルと比較例9の試験セルとを比較すると、比較例9の試験セルは、サイクル特性がわずかに向上しているものの、反応抵抗は却って増加している。つまり、二次粒子の表面に第1化合物および第2化合物のいずれか一方が存在している場合において、第1化合物または第2化合物の質量を増加させたとしても、優れた反応抵抗とサイクル特性とを両立することは困難である。

[0102] <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 $[Ni_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}](OH)_2$ に変更し、第2添加工程を実施せず、正極の作製において、第2添加工程を実施したこと以外は、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、正極の作製において、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、且つ、 $SrCl_2$ (第1化合物) および Li_3PO_4 (第2化合物) を同時に添加し、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。なお、 $SrCl_2$ および Li_3PO_4 は、正極活物質中のSrおよびPの質量が、正極活物質の総質量に対して、それぞれ0.01質量%、0.04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正極合剤層中にSrおよびPが存在することを確認した。これにより正極合剤層には、少なくともSr含有化合物 (第1化合物) およびP含有化合物 (第2化合物) が存在すると推察される。

[0103] <実施例8>

正極の作製の第2添加工程において、 $SrCl_2$ および Li_3PO_4 に代えて $Ca_3(PO_4)_2$ 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、 $Ca_3(PO_4)_2$ は、正極合剤層中のCaおよびPの質量が、正極活物質の総質量に対して、それぞれ0.02質量%、0.

0.4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正極合剤層中にCaおよびPが存在することを確認した。これにより正極合剤層には、少なくともCaを含むリン酸塩が存在すると推察される。

[0104] <比較例10>

正極活物質の作製において、第1添加工程を実施せず、正極の作製において、第2添加工程を実施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。

[0105] <比較例11>

正極の作製において、第2添加工程を実施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。

[0106] <比較例12>

正極活物質の作製において、第1添加工程を実施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。

[0107] 実施例7、8および比較例10～12の試験セルの反応抵抗および容量維持率を表2に示す。また、表2には、リチウム含有遷移金属複合酸化物の組成、第1添加工程において添加したスルホン酸化合物の種類および添加量、並びに第2添加工程で添加した化合物の種類、添加量および添加時期を併せて示す。表1に示した実施例7、8および比較例10～12の試験セルの反応抵抗および容量維持率は、比較例10の試験セルの反応抵抗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。反応抵抗は、値が小さいほど反応抵抗が低減していることを意味し、容量維持率は、値が大きいほどサイクル特性に優れていることを意味する。

[0108]

[表2]

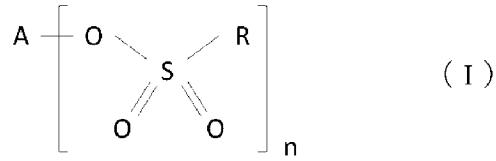
	リチウム含有遷移金属複合酸化物				スルホン酸化合物		添加化合物			評価結果	
	組成[mol%]				種類	添加量 [質量%]	種類	添加量 [質量%]	添加時期	反応抵抗 (相対値)	容量維持率 (相対値)
	Ni	Co	Mn	Al							
実施例 7	90	5	0	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	SrCl ₂ , H ₃ PO ₄	Sr:0.01, P:0.04	正極スラリー調整時	74.5	103.5
実施例 8	90	5	0	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca:0.02, P:0.04	正極スラリー調整時	74.5	104.5
比較例 10	90	5	0	5	—	—	—	—	—	100	100
比較例 11	90	5	0	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	—	—	—	70	85
比較例 12	90	5	0	5	—	—	SrCl ₂ , H ₃ PO ₄	Sr:0.01, P:0.04	正極スラリー調整時	101	104

[0109] 表 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反応抵抗が低減しつつ、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が存在し、正極合剤層中に第 1 化合物および第 2 化合物、またはリン酸塩が存在する場合においても、本開示の効果が発揮される。

[0110] 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：正極芯体と、前記正極芯体の表面に形成された正極合剤層とを有する非水電解質二次電池用正極であって、前記正極合剤層は、正極活物質として、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、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、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.75 \leq a \leq 0.98$ 、 $0 \leq b \leq 0.15$ 、 $0 \leq c \leq 0.25$ 、 $0 \leq d \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、M は W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al、Ca、Sr 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 (1) で表されるスルホン酸化合物が存在し、前記正極合剤層は、Ca および Sr の少なくとも一方の元素を含む第 1 化合物と、P を含む第 2 化合物とを含むか、または Ca および Sr の少なくとも一方の元素を含むリン酸塩を含む、非水電解質二次電池用正極。

[化3]



(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。

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。

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。

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。

構成6：前記第1化合物、前記第2化合物、および前記リン酸塩は、前記二次粒子の表面に存在する、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。

構成7：前記正極活物質において、前記二次粒子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総質量に対して、0.05質量%以上、1.5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。

構成8：前記第1化合物、前記第2化合物、および前記リン酸塩に含まれるP、Ca、およびSrの量は、前記正極活物質の総質量に対して、0.001質量%以上、1質量%以下である、構成1～7のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用正極。

構成9：正極活物質を作製する活物質作製工程と、前記正極活物質を含む正極スラリーを調製する調製工程と、前記正極スラリーを正極芯体の表面に

塗布する塗布工程と、前記塗布工程で作製した塗膜を圧延する圧延工程と、を含む、非水電解質二次電池用正極の製造方法であって、前記活物質作製工程は、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第1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、を含み、前記正極スラリーまたは前記ケーキ状組成物にCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物と、Pを含む化合物とを添加するか、またはCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含むリン酸塩を添加する第2添加工程をさらに含む、非水電解質二次電池用正極の製造方法。

構成10：構成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

[0111] 10 非水電解質二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、16 外装体、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] 正極芯体と、前記正極芯体の表面に形成された正極合剤層とを有する非水電解質二次電池用正極であって、

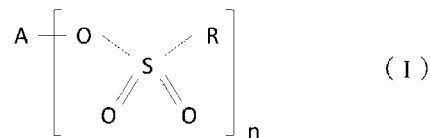
前記正極合剤層は、正極活物質として、層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物を含み、

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、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.75 \leq a \leq 0.98$ 、 $0 \leq b \leq 0.15$ 、 $0 \leq c \leq 0.25$ 、 $0 \leq d \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、MはW、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al、Ca、Sr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(1)で表されるスルホン酸化合物が存在し、

前記正極合剤層は、CaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む第1化合物と、Pを含む第2化合物とを含むか、またはCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含むリン酸塩を含む、非水電解質二次電池用正極。

[化1]



(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。

[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

- 。
- [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。
- [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。
- [請求項6] 前記第1化合物、前記第2化合物、および前記リン酸塩は、前記二次粒子の表面に存在する、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極。
- [請求項7] 前記正極活物質において、前記二次粒子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総質量に対して、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。
- [請求項8] 前記第1化合物、前記第2化合物、および前記リン酸塩に含まれるP、Ca、およびSrの量は、前記正極活物質の総質量に対して、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。
- [請求項9] 正極活物質を作製する活物質作製工程と、
前記正極活物質を含む正極スラリーを調製する調製工程と、
前記正極スラリーを正極芯体の表面に塗布する塗布工程と、
前記塗布工程で作製した塗膜を圧延する圧延工程と、
を含む、非水電解質二次電池用正極の製造方法であって、
前記活物質作製工程は、
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第1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、

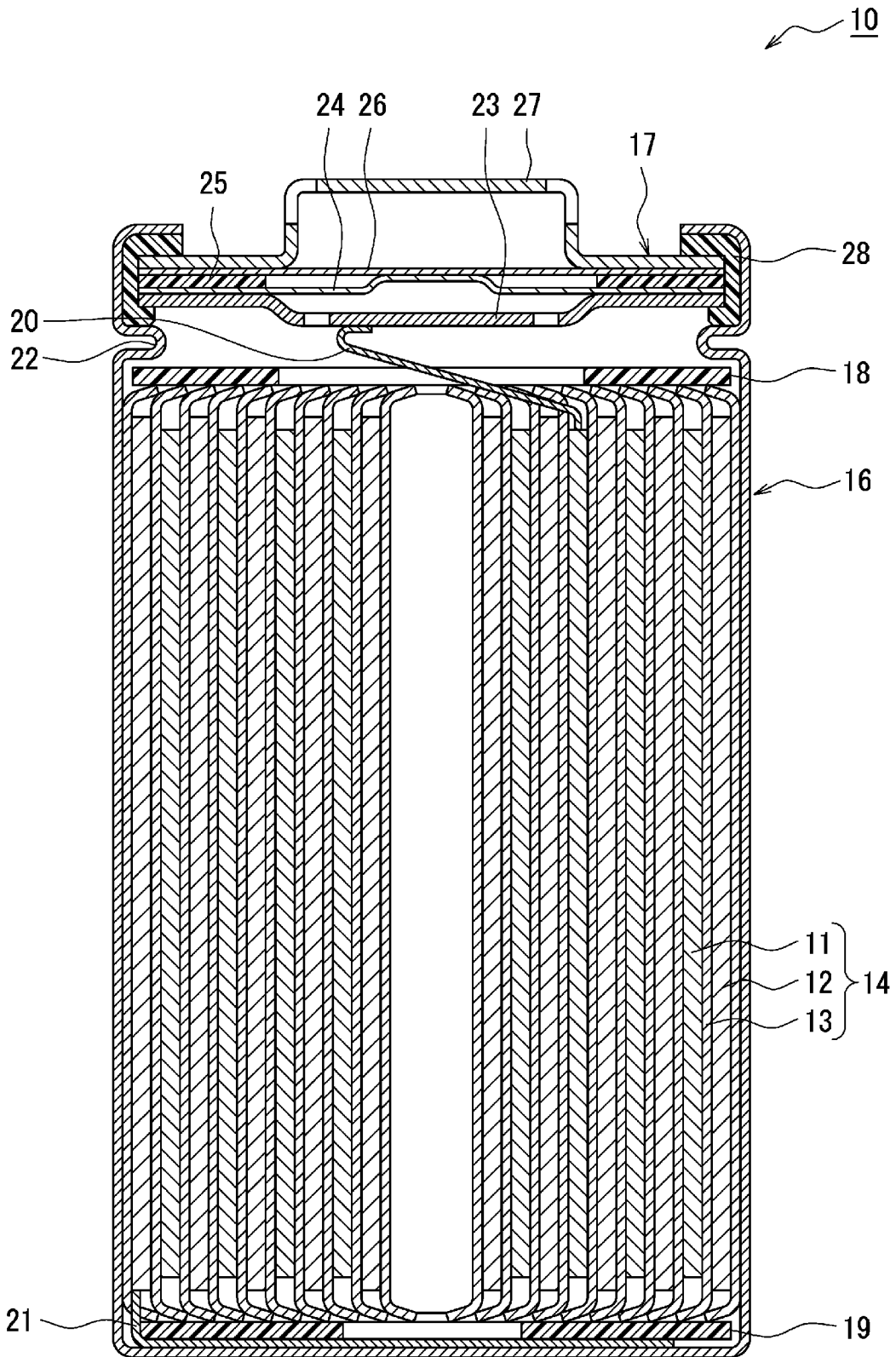
を含み、

前記正極スラリーまたは前記ケーキ状組成物にCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含む化合物と、Pを含む化合物とを添加するか、またはCaおよびSrの少なくとも一方の元素を含むリン酸塩を添加する第2添加工程をさらに含む、非水電解質二次電池用正極の製造方法。

[請求項10]

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/JP2024/017608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1391</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36 C; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z		
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) H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36; H01M4/505; 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 1971-2024 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.
Y	JP 2019-169286 A (TDK CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0007]-[0008], [0098]-[0099], [0105], [0107], example 15, tables 1, 3	1-10
Y	JP 2015-090858 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 11 May 2015 (2015-05-11) paragraphs [0026], [0030], [0054]-[0057], [0061], example 6	1-10
A	JP 2009-187940 A (SONY CORP.) 20 August 2009 (2009-08-20) claims	1-10
A	KR 10-2019-0080815 A (INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION OF SEJONG UNIVERSITY) 08 July 2019 (2019-07-08) claims, fig. 10-11	1-10
P, X	WO 2023/189557 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 October 2023 (2023-10-05) paragraphs [0047]-[0048], example 1	1-10
<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 "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 18 July 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
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/JP2024/017608

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 2015-090858 A	11 May 2015	(Family: none)	
JP 2009-187940 A	20 August 2009	(Family: none)	
KR 10-2019-0080815 A	08 July 2019	(Family: none)	
WO 2023/189557 A1	05 October 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36 C; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z</p>																																		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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																								
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																																	
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-169286 A (TDK株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) 段落0007-0008, 0098-0099, 0105, 0107, 実施例15, 表1, 表3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-090858 A (旭化成株式会社) 11.05.2015 (2015-05-11) 段落0026, 0030, 0054-0057, 0061, 実施例6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-187940 A (ソニー株式会社) 20.08.2009 (2009-08-20) 特許請求の範囲</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2019-0080815 A (INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION OF SEJONG UNIVERSITY) 08.07.2019 (2019-07-08) 特許請求の範囲, 図10-11</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2023/189557 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.10.2023 (2023- 10-05) 段落0047-0048, 実施例1</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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以後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			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	Y	JP 2019-169286 A (TDK株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) 段落0007-0008, 0098-0099, 0105, 0107, 実施例15, 表1, 表3	1-10	Y	JP 2015-090858 A (旭化成株式会社) 11.05.2015 (2015-05-11) 段落0026, 0030, 0054-0057, 0061, 実施例6	1-10	A	JP 2009-187940 A (ソニー株式会社) 20.08.2009 (2009-08-20) 特許請求の範囲	1-10	A	KR 10-2019-0080815 A (INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION OF SEJONG UNIVERSITY) 08.07.2019 (2019-07-08) 特許請求の範囲, 図10-11	1-10	P, X	WO 2023/189557 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.10.2023 (2023- 10-05) 段落0047-0048, 実施例1	1-10	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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以後に公表された文献	
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																																
Y	JP 2019-169286 A (TDK株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) 段落0007-0008, 0098-0099, 0105, 0107, 実施例15, 表1, 表3	1-10																																
Y	JP 2015-090858 A (旭化成株式会社) 11.05.2015 (2015-05-11) 段落0026, 0030, 0054-0057, 0061, 実施例6	1-10																																
A	JP 2009-187940 A (ソニー株式会社) 20.08.2009 (2009-08-20) 特許請求の範囲	1-10																																
A	KR 10-2019-0080815 A (INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION OF SEJONG UNIVERSITY) 08.07.2019 (2019-07-08) 特許請求の範囲, 図10-11	1-10																																
P, X	WO 2023/189557 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.10.2023 (2023- 10-05) 段落0047-0048, 実施例1	1-10																																
* 引用文献のカテゴリー	“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																																	
“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	“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																																	
“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	“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																																	
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																																	
“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以後に公表された文献																																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>18.07.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>30.07.2024</p>																																	
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>森 透 4M 8394</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																																	

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/JP2024/017608

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 2015-090858 A	11.05.2015	(ファミリーなし)	
JP 2009-187940 A	20.08.2009	(ファミリーなし)	
KR 10-2019-0080815 A	08.07.2019	(ファミリーなし)	
WO 2023/189557 A1	05.10.2023	(ファミリーなし)	