

(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)



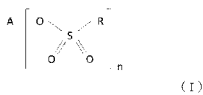
(10) 国際公開番号

WO 2024/224982 A1

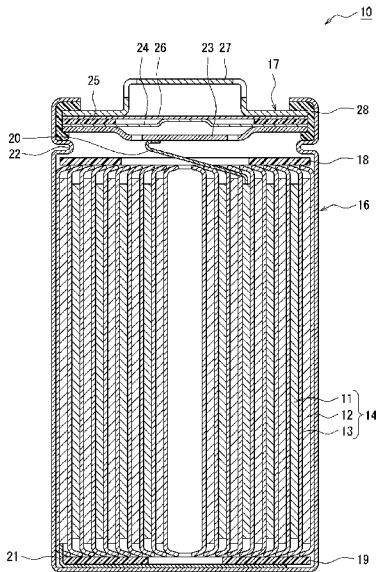
- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/131* (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)  
*H01M 4/505* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/013954
- (22) 国際出願日: 2024年4月4日(04.04.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2023-074238 2023年4月28日(28.04.2023) JP
- (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 NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極および非水電解質二次電池



[図1]



(57) Abstract: A positive electrode (11) for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to 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 a positive electrode active material and an additive; the positive electrode active material contains a lithium-containing transition metal composite oxide having a layered structure; the lithium-containing transition metal composite oxide is composed of secondary particles formed by aggregation of primary particles; a sulfonic acid compound represented by formula (I) is present on the surfaces of the secondary particles; and the additive includes a compound containing at least one element selected from the group consisting of P, Ca, Sr, B, Zr, Er, Ti, and Al. (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 2024/224982 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約: 本開示に係る非水電解質二次電池用正極 (1 1) 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、添加剤とを含み、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 (1) で表されるスルホン酸化合物が存在し、添加剤は P、Ca、Sr、B、Zr、Er、Ti 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および非水電解質二次電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極および非水電解質二次電池に関する。

### 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、サイクル特性を向上させることを目的に、正極活物質として、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）、アルミニウム（Al）等の元素を含む化合物が粒子界面に存在したり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。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塩が点在したり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2022-113728号公報

特許文献2：特開2019-169286号公報

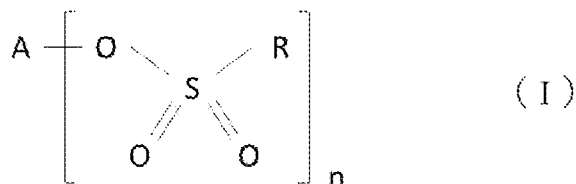
### 発明の概要

[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

Ni<sup>4+</sup>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し、正極合剤層は、正極活物質と、添加剤とを含み、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、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.75 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.15$ 、 $0 \leq c \leq 0.25$ 、 $0 \leq d \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、MはW、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al、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、添加剤はP、Ca、Sr、B、Zr、Er、Ti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。

[0007] 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、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

[0008] [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

[0009] 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。

[0010] 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。

[0011] 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、添加剤として、P、Ca、Sr、B、Zr、Er、Ti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添加剤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。

[0012] 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る構成は本開示の範囲に含まれている。なお、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。

[0013] 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。

[0014] 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收容する外装体 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。

[0015] 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 1 2 を相互に隔離している。2 枚のセパレータ 1 3 は、例えば正極 1 1 を挟むように配置される。電極体 1 4 は、溶接等により正極 1 1 に接続された正極リード 2 0 と、溶接等により負極 1 2 に接続された負極リード 2 1 とを備える。電極体 1 4 において、正極 1 1 および負極 1 2 の長手方向が巻回方向となり、正極 1 1 および負極 1 2 の短手方向が軸方向となる。即ち、正極 1 1 および負極 1 2 の短手方向の端面は、電極体 1 4 の軸方向の端面を形成する。

[0016] 電極体 1 4 の上下には、絶縁板 1 8, 1 9 がそれぞれ配置される。図 1 に示す例では、正極リード 2 0 が絶縁板 1 8 の貫通孔を通して封口体 1 7 側に延び、負極リード 2 1 が絶縁板 1 9 の外側を通して外装体 1 6 の底部側に延びている。正極リード 2 0 は封口体 1 7 の内部端子板 2 3 の下面に溶接等で接続され、内部端子板 2 3 と電氣的に接続された封口体 1 7 の天板であるキャップ 2 7 が正極端子となる。負極リード 2 1 は外装体 1 6 の底部内面に溶接等で接続され、外装体 1 6 が負極端子となる。

[0017] 外装体 1 6 と封口体 1 7 の間にはガスケット 2 8 が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。外装体 1 6 には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体 1 7 を支持する溝入部 2 2 が形成されている。溝入部 2 2 は、外装体 1 6 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 1 7 を支持する。封口体 1 7 は、溝入部 2 2 と、封口体 1 7 に対してかしめられた外装体 1 6 の開口端部とにより、外装体 1 6 の上部に固定される。

[0018] 封口体 1 7 は、電極体 1 4 側から順に、内部端子板 2 3、下弁体 2 4、絶縁部材 2 5、上弁体 2 6、およびキャップ 2 7 が積層された構造を有する。封口体 1 7 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 2 5 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 2 4 と上弁体 2 6 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 2 5 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 2 4 が上弁体 2 6 をキャップ 2 7 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 2 4 と上弁体 2 6 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、カップ27の開口部からガスが排出される。

[0019] 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。

[0020] [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、 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。

[0021] 正極合剤層は、正極活物質と、P、Ca、Sr、B、Zr、Er、Ti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からなる添加剤とを含む。正極合剤層の厚みは、例えば、正極芯体の片側で $10\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ である。

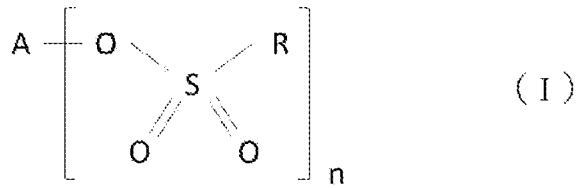
[0022] 正極活物質は、層状構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物を含む。リチウム含有遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含む。リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子を構成する一次粒子の粒径は、例えば $0.02\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ である。一次粒子の粒径は、走査電子顕微鏡(SEM)により観察される粒子画像において外接円の直径として測定される。リチウム含有遷移金属複合酸化物の二次粒子の平均粒子径は、例えば $2\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。ここで、平均粒子径とは、体積基準のメジアン径(D50)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。

[0023] 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。

- [0024] 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、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.75 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.15$ 、 $0 \leq c \leq 0.25$ 、 $0 \leq d \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、 $M$  は  $W$ 、 $Mg$ 、 $Mo$ 、 $Nb$ 、 $Ti$ 、 $Si$ 、 $Al$ 、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。
- [0025] 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。
- [0026] 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。
- [0027] 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。
- [0028] 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。
- [0029] 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状に存在してもよいし、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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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ため、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質量に対して、0.

0.5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、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。

[0033] 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、 $1238\text{ cm}^{-1}$ 、 $1175\text{ cm}^{-1}$ 、 $1065\text{ cm}^{-1}$ 、 $785\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収ピークを有する。 $1238\text{ cm}^{-1}$ 、 $1175\text{ cm}^{-1}$ 、 $1065\text{ cm}^{-1}$ 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。 $785\text{ cm}^{-1}$ 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。

[0034] 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 $165\sim 170\text{ eV}$ 付近の、強度（ $\text{c/s}$ ）が $200\sim 1000$ 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。

[0035] 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。

- [0036] 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。
- [0037] 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。
- [0038] 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8.5~12.5）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。
- [0039] Li化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{LiF}$ 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、1.0~1.1の範囲となる割合とすることがより好ましい。
- [0040] 次に、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、 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 4.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の第1の昇温速度で、 $680^{\circ}\text{C}$ 以下の第1設定温度まで昇温する。第2焼成工程では、 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で、 $900^{\circ}\text{C}$ 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。

- [0041] 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 $10\text{cm}^3$ あたり、 $0.2\text{mL}/\text{min}\sim 4\text{mL}/\text{min}$ または混合物 $1\text{kg}$ あたり $0.3\text{L}/\text{min}$ 以上とする。
- [0042] 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を用いてもよい。
- [0043] 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。

[0044] 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%～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。

[0045] 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。

[0046] 正極合剤層に含まれる添加剤は、P、Ca、Sr、B、Zr、Er、Ti

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含む。添加剤は、例えば、粒子状の形態で正極活物質同士の間隙に存在する。添加剤は、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。

[0047] 添加剤は、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。添加剤の一例としては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{ZrSO}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrF}_4$ 、 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{AlF}_3$ 等が挙げられる。なお、添加剤は、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。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。

[0048] 正極合剤層における添加剤に含まれるP、Ca、Sr、B、Zr、Er、TiおよびAlの量は、正極活物質の総質量に対して、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、複数の添加剤を用いた場合には、全ての添加剤に含まれるP、Ca、Sr、B、Zr、Er、Ti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。また、添加剤の含有量は、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。

[0049] 添加剤の存在は、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。

[0050] 正極合剤層は、正極活物質および添加剤に加えて、例えば、導電剤と、結

着剤とを含む。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。

[0051] 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。

[0052] 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、調製工程において添加剤を添加する。これにより、正極合剤層中に添加剤を分散させることが可能となる。

[0053] [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、 $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ 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 $10\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ 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。

[0054] 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、S i、S n等のL iと合金化する金属、S i、S n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、 $S i O_x$  ( $0.5 \leq x \leq 1.6$ ) で表されるS i含有化合物、または $L i_{2y} S i O_{(2+y)}$  ( $0 < y < 2$ ) で表されるリチウムシリケート相中にS iの微粒子が分散したS i含有化合物などが、黒鉛と併用されてもよい。

[0055] 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 (S B R)、ニトリルブタジエンゴム (N B R)、カルボキシメチルセルロース (C M C) またはその塩、ポリアクリル酸 (P A A) またはその塩 (P A A-N a、P A A-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 (P V A) 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。

[0056] [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。

[0057] 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T i、A l、S i、M g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 1 1、負極 1 2、またはセパレータ 1 3 の表面に塗布して形成することができる。

[0058] [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。

[0059] 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。

[0060] 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、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、 $\gamma$ -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。

[0061] 上記エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサソラン、1

、4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、オー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。

[0062] 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、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、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 ( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ )、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム ( $\text{LiDFBOP}$ )、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 ( $\text{LiBOB}$ )、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム ( $\text{LiDFOB}$ )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 ( $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ )、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、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 ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ )、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ )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<sub>6</sub>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~1.8モルである。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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、イソシアヌ酸メチル(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)、トルレ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。

[0067] 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

[0068] 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。

[0069] <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、Ni、Co、Al を含む金属酸化物を得た。次に、Ni、Co、Al 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 ( $10$

$\text{cm}^3$ あたり  $2 \text{ mL} / \text{min}$  および混合物  $1 \text{ kg}$  あたり  $5 \text{ L} / \text{min}$  の流量) で、当該混合物を、昇温速度  $2.0^\circ\text{C} / \text{min}$  で、室温から  $650^\circ\text{C}$  まで昇温した後、昇温速度  $0.5^\circ\text{C} / \text{min}$  で、 $650^\circ\text{C}$  から  $740^\circ\text{C}$  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)。

[0070] 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  $1500 \text{ g} / \text{L}$  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、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  $180^\circ\text{C}$ 、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。

[0071] [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、且つ、添加剤として、 $\text{TiO}_2$  を添加し、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、 $\text{TiO}_2$  は、 $\text{Ti}$  の質量が、正極活物質の総質量に対して、 $0.08$  質量%となるように添加した。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。

[0072] [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 ( $\text{LiPF}_6$ ) 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。

[0073] [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收容し、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。

[0074] [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。

[0075] [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。

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

[0076] <実施例2~9>

正極の作製において、添加剤の組成を、表1に記載のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。なお、添加剤は、表1に記載の元素の質量が、正極活物質の総質量に対して表1に記

載の添加量となるように添加した。

[0077] <比較例 1 >

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を添加せず、正極の作製において添加剤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。

[0078] <比較例 2 >

正極の作製において、添加剤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。

[0079] <比較例 3 >

正極活物質の作製の添加工程において、メタンスルホン酸リチウムを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0080] <比較例 4 >

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、リチウム含有遷移金属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 1 と同様にして試験セルを作製し、評価を行った。

[0081] 実施例および比較例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と、添加したスルホン酸化合物および添加剤の組成、添加量とを併せて示す。表 1 に示した実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 4 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。

[0082]

[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		添加剤			評価結果	
	組成[mol%]			種類	添加量 [質量%]	元素	添加量 [質量%]	化学式	反応抵抗 (相対値)	容量維持率 (相対値)
	Ni	Co	Al							
実施例 1	90	5	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	Ti	0.08	TiO <sub>2</sub>	77	102
実施例 2	90	5	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	Al	0.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78	102
実施例 3	90	5	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	Al	0.08	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub>	75	102
実施例 4	90	5	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	Al	0.12	Al(PO <sub>4</sub> )	77	101.5
実施例 5	90	5	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	Al	0.08	Al <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	79	102
実施例 6	90	5	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	Zr	0.12	ZrSO <sub>4</sub>	77	101.5
実施例 7	90	5	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	P	0.08	Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	79	102
実施例 8	90	5	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	P	0.3	B(OH) <sub>3</sub>	78	102
実施例 9	90	5	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	Ca	0.02	CaCl <sub>2</sub>	77	101.6
比較例 1	90	5	5	—	—	—	—	—	100	100
比較例 2	90	5	5	メタンスルホン酸 Li	0.3	—	—	—	70	85
比較例 3	90	5	5	—	—	Ti	0.08	TiO <sub>2</sub>	105	103
比較例 4	90	5	5	コハク酸 Li	0.3	Ti	0.08	TiO <sub>2</sub>	104	102

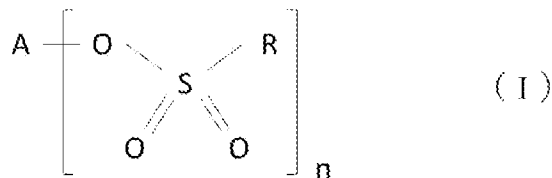
[0083] 表 1 に示すように、実施例の試験セルは、比較例の試験セルよりも反応抵抗が低減しつつ、サイクル特性が向上している。一方、二次粒子の表面にスルホン酸化合物を存在させ、添加剤を添加しなかった比較例 2 の試験セルは、比較例 1 の試験セルに比べ反応抵抗は低減しているものの、サイクル特性は悪化している。また、二次粒子の表面にスルホン酸化合物を存在させず、添加剤を添加した比較例 3 の試験セルは、比較例 1 の試験セルに比べサイクル特性は向上しているものの、反応抵抗は増加している。また、二次粒子の表面にスルホン酸化合物の代わりにコハク酸リチウムを存在させた比較例 4 の試験セルは、比較例 1 の試験セルに比べ反応抵抗が増加している。つまり、スルホン酸化合物以外の化合物を二次粒子の表面に存在させても、本開示の効果を得ることはできない。

[0084] 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、添加剤とを含み、前記正極活物質は、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、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、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.75 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.15$ 、 $0 \leq c \leq 0.25$ 、 $0 \leq d \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、MはW、Mg、Mo、Nb、Ti、S

i、A l、およびZ r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、前記添加剤はP、Ca、Sr、B、Zr、Er、Ti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：前記正極活物質において、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。

構成7：前記正極合剤層において、前記添加剤に含まれるP、Ca、Sr、B、Zr、Er、TiおよびAl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1～6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 : 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。

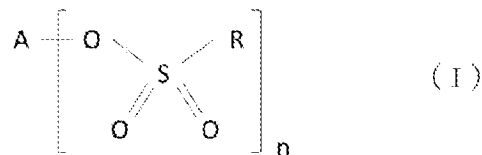
### 符号の説明

[0085] 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、添加剤とを含み、
- 前記正極活物質は、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、
- 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、 $0.8 < x < 1.2$ 、 $0.75 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.15$ 、 $0 \leq c \leq 0.25$ 、 $0 \leq d \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、MはW、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al、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、
- 前記添加剤はP、Ca、Sr、B、Zr、Er、Ti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] 前記正極活物質において、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。
- [請求項7] 前記正極合剤層において、前記添加剤に含まれるP、Ca、Sr、B、Zr、Er、TiおよびAl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8] 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/JP2024/013954

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/131</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; H01M4/36 C; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/131; 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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-169286 A (TDK CORPORATION) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0007], [0019]-[0021], [0037], [0098]-[0099], [0114], examples 1, 15-16, fig. 3, table 3	1-6, 8
A		7
A	CN 113564708 A (SHANGHAI HUAYI (GROUP) CO., LTD.) 29 October 2021 (2021-10-29) paragraph [0054], example 7	7
A	JP 2018-006164 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 11 January 2018 (2018-01-11) example 1	7
A	JP 2003-173782 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 20 June 2003 (2003-06-20) example 1	7
P, X	WO 2023/100535 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 June 2023 (2023-06-08) claims, paragraph [0042]	1-8
<input checked="" 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 <b>17 June 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 June 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/013954**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2023/100532 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 June 2023 (2023-06-08) claims, paragraph [0055]	1-8
P, X	WO 2023/100531 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 June 2023 (2023-06-08) claims, paragraph [0055]	1-8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/013954**

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)	
CN 113564708 A	29 October 2021	(Family: none)	
JP 2018-006164 A	11 January 2018	(Family: none)	
JP 2003-173782 A	20 June 2003	(Family: none)	
WO 2023/100535 A1	08 June 2023	(Family: none)	
WO 2023/100532 A1	08 June 2023	(Family: none)	
WO 2023/100531 A1	08 June 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/131(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; H01M4/36 C; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z		
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）） H01M4/131; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024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
X A	JP 2019-169286 A (TDK株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) 段落0007, 0019-0021, 0037, 0098, -0099, 0114, 実施例1, 実施例15-16, 図3, 表3	1-6, 8 7
A	CN 113564708 A (SHANGHAI HUAYI (GROUP) CO., LTD.) 29.10.2021 (2021-10-29) 段落0054, 実施例7	7
A	JP 2018-006164 A (宇部興産株式会社) 11.01.2018 (2018-01-11) 実施例1	7
A	JP 2003-173782 A (三菱化学株式会社) 20.06.2003 (2003-06-20) 実施例1	7
P, X	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) 特許請求の範囲, 段落0042	1-8
<input checked="" 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、一般的技术水準を示すもの “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	17.06.2024	国際調査報告の発送日 25.06.2024
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）  森 透 4M 8394  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, X	W0 2023/100532 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 08.06.2023 (2023 - 06 - 08) 特許請求の範囲, 段落0055	1-8
P, X	W0 2023/100531 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 08.06.2023 (2023 - 06 - 08) 特許請求の範囲, 段落0055	1-8

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/JP2024/013954

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-169286 A	03.10.2019	(ファミリーなし)	
CN 113564708 A	29.10.2021	(ファミリーなし)	
JP 2018-006164 A	11.01.2018	(ファミリーなし)	
JP 2003-173782 A	20.06.2003	(ファミリーなし)	
WO 2023/100535 A1	08.06.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/100532 A1	08.06.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/100531 A1	08.06.2023	(ファミリーなし)	