

(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  
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/170548 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)  
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012635
- (22) 国際出願日: 2017年3月28日(28.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-067667 2016年3月30日(30.03.2016) JP  
特願 2017-008699 2017年1月20日(20.01.2017) JP
- (71) 出願人: BASF 戸田バッテリーマテリアルズ  
合同会社 (BASF TODA BATTERY MATERIALS  
LLC) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南二丁目1  
6番4号品川グランドセントラルタワー6階  
Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 梶山 亮尚(Kajiyama Akihisa); 〒7560847  
山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 B A  
S F 戸田バッテリーマテリアルズ合同会社小野  
田事業所内 Yamaguchi (JP). 古賀 一路(Koga Ka-  
zumichi); 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁  
目1番1号 B A S F 戸田バッテリーマテリア  
ルズ合同会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 脇  
山 剛(Wakiyama Tsuyoshi); 〒7560847 山口県山陽

小野田市新沖1丁目1番1号 B A S F 戸田  
バッテリーマテリアルズ合同会社小野田事業所  
内 Yamaguchi (JP). 正木 竜太(Masaki Ryuta); 〒  
7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1  
号 B A S F 戸田バッテリーマテリアルズ合同  
会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 山村 貴幸  
(Yamamura Takayuki); 〒7560847 山口県山陽小野  
田市新沖1丁目1番1号 B A S F 戸田バッテ  
リーマテリアルズ合同会社小野田事業所内  
Yamaguchi (JP). 松本 和順(Matsumoto Kazutoshi);  
〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番  
1号 B A S F 戸田バッテリーマテリアルズ合  
同会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP).

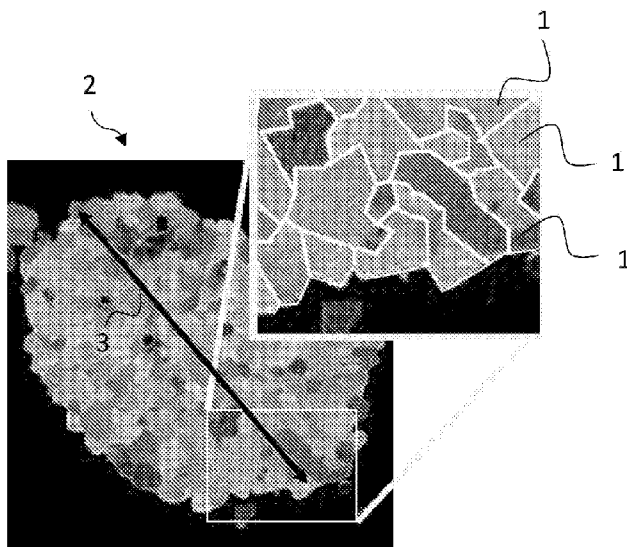
- (74) 代理人: 井関 勝守, 外(ISEKI Katsumori et al.); 〒  
5310072 大阪府大阪市北区豊崎3-19-3 ピ  
アスタワー14階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,  
IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC,  
LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG,  
PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用の正極活物質及びその製造方法、並びにそれを用いた非水電解質二次電池

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To achieve a positive electrode active material which is suppressed in deterioration caused by repeated charging and discharging, thereby enabling stable charging and discharging, thereby enabling the achievement of higher output and longer service life of a nonaqueous electrolyte secondary battery. [Solution] A positive electrode active material, which is composed of a layered lithium transition metal oxide represented by general formula  $Li_a(Ni_bCo_cAl_dMe_e)O_2$  (wherein Me = Mn, Mg, Ti, Ru, Zr, Nb, Mo or W;  $1.00 \leq a \leq 1.15$ ;  $0.25 < b < 1$ ;  $0 < c \leq 0.30$ ;  $0 \leq d \leq 0.05$ ; and  $0 \leq e \leq 0.40$ ), is configured of secondary particles, each of which is composed of aggregated primary particles. With respect to the Li composition ratio of unreacted Li and Li produced by a decomposition reaction in the secondary particles, the variation coefficient of the Li composition ratio represented by  $Li/M$  ( $M = Ni + Co + Al + Me$ ) is 30% or less.

(57) 要約: 【課題】繰り返しの充放電に対して劣化が少なく、安定な充放電を行うことを可能とする正極活物質を得て、非水電解質二次電池の高出力化と長寿命化を可能とする。

[続葉有]



WO 2017/170548 A1



SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【解決手段】正極活物質は、一般式が  $Li_x(Ni_bCo_cAl_dMe_e)O_2$  (但し、 $Me=Mn、Mg、Ti、Ru、Zr、Nb、Mo、W$  であり、 $1.00 \leq a \leq 1.15$ 、 $0.25 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.30$ 、 $0 \leq d \leq 0.05$ 、 $0 \leq e \leq 0.40$  である) で表されるリチウム遷移金属層状酸化物からなる正極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子により構成され、該二次粒子内における未反応若しくは分解反応によって生じた  $Li$  組成比に関して、 $Li/M$  ( $M=Ni+Co+Al+Me$ ) で表される  $Li$  組成比の変動係数が 30% 以下である。

## 明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用の正極活物質及びその製造方法、並びにそれを用いた非水電解質二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用の正極活物質及びその製造方法、並びにそれを用いた非水電解質二次電池に関し、特に、繰り返しの充放電に対して、劣化が少ない安定な充放電を行うことができる正極活物質及びその製造方法、並びにそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、AV機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型電源の用途のために耐久特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、繰り返しの充放電寿命及び出力特性に優れたリチウムイオン二次電池が注目されている。

[0003] このような要求を満たすために、通常、充放電中のLiイオンの挿入脱離に伴う、電極活物質と電解液の界面反応を制御する手段が採られている。その一例が活物質の各種表面処理であり、その効果は実証されている。

[0004] また、活物質の出力や耐久性を向上させる目的で、活物質の結晶子を微細化し、且つ、それらの凝集体を挙動単位とした二次粒子状の粒子設計が主流となり、それによる効果も実証されている。しかしながら、このような二次粒子を挙動単位とする活物質に特有な問題として、充放電中の凝集形態の崩壊、すなわち粒界を起点とした挙動粒子の割れを挙げることができる。このような割れは導電パスの減少や電極密度の低下を招き、ひいては電池特性の急激な低下を招くものである。したがって、より一層の性能向上のためには

、このような結晶界面の剥離等により、徐々にその特性が損なわれるという問題を解決する必要がある。

[0005] このような問題を解決するために、二次粒子を挙動単位とする粒子において、挙動単位の内部に形成される結晶粒界の組成制御に着目し、被膜を凝集粒子内部の結晶界面にまで生成させて結晶界面の剥離を防止する先行技術が報告されている。

[0006] その例としては、Niを有する層状酸化物正極活物質において、粒界にTiを存在させること（例えば特許文献1等を参照。）、Nbを存在させること（例えば特許文献2等を参照。）、Ti、Zr、Hf、Si、Ge、Snの少なくとも一種の元素を含む化合物を存在させること（例えば特許文献3等を参照。）等が挙げられる。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2012-28163号公報

特許文献2：特開2002-151071号公報

特許文献3：特開2007-317576号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、前記特許文献1～3に記載の手段のみでは、正極活物質の性能を十分に向上することができず、繰り返しの充放電に対して、劣化が少ない安定な充放電を十分に行うことができる正極を得ることは困難である。

[0009] 本発明は、前記の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、繰り返しの充放電に対して劣化が少なく、安定な充放電を行うことを可能とする正極活物質を得て、電池の高出力化と長寿命化を可能とすることにある。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本願発明者らは、鋭意検討を行った結果、正極活物質の原料であるLi成分の粒界析出が電池寿命の阻害因子になっていることを見出した。さらに、

このようなLi成分の粒界析出は、活物質合成の際のLi余剰添加や原料の混合不良による粒子内におけるLi濃度のばらつきによって生じるものであることを見出した。

[0011] そこで、本発明では、非水電解質二次電池用の正極活物質をリチウム遷移金属層状酸化物で構成し、その粒子内におけるLi濃度の変動係数を30%以下とした。

[0012] 具体的に、本発明に係る正極活物質は、一般式が $Li_a(Ni_bCo_cAl_dMe_e)O_2$ （但し、 $Me = Mn, Mg, Ti, Ru, Zr, Nb, Mo, W$ であり、 $1.00 \leq a \leq 1.15$ 、 $0.25 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.30$ 、 $0 \leq d \leq 0.05$ 、 $0 \leq e \leq 0.40$ である）で表されるリチウム遷移金属層状酸化物からなり、一次粒子が凝集した二次粒子により構成され、該二次粒子内における $Li/M$ （ $M = Ni + Co + Al + Me$ ）で表される変動係数が30%以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用の正極活物質である。

[0013] 本発明に係る正極活物質は層状酸化物で構成されており、例えば $LiMn_2O_4$ スピネル酸化物のような全率固溶体とは異なり、Liの固溶領域が極めて小さい。このため、合成直後の結晶中におけるLiに対して、M元素（ $M = Ni, Co, Al, Mn, Mg, Ti, Ru, Zr, Nb, Mo, W$ ）との比である $Li/M$ の値は1.0から大きく外れることはない。一方で、凝集拳動粒子（二次粒子）の内部において、M元素（ $M = Ni, Co, Al, Mn, Mg, Ti, Ru, Zr, Nb, Mo, W$ ）の濃度が低い部分が存在する場合は、そこに結晶粒界が存在する。 $Li/M$ の比の変動は、このような粒界部分におけるM濃度の低下と、未反応若しくは分解生成物であるLiの析出とによって大きくなるが、本発明では、 $Li/M$ 比の変動係数が30%以下であるため、 $Li/M$ の変動が少なく局所的な組成のずれが抑制され、凝集粒子の全体で平均的な組成を有する。従って、本発明に係る正極活物質によると、Li成分の粒界析出を抑制でき、その結果、繰り返しの充放電に対して劣化が少なく、安定な充放電を可能とし、電池の高出力化と長寿命化

を可能とする。

[0014] 本発明に係る正極活物質において、二次粒子の粒界にF、Mg、Al、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Te、Mo、Sc、Nb及びW（以下、A元素とする）のうちの複数、若しくはいずれかが存在することが好ましい。これらのA元素は未反応若しくは分解生成物であるLiの一部と反応し、Li-A-O化合物となるため、変動係数の低減に繋がる。尚、この場合の二次粒子の粒界とは、一次粒子同士が互いに接触している界面を示す。

[0015] 本発明者らが鋭意検討した結果、粒界に析出し易い未反応若しくは分解生成物であるLi成分がA元素との化合物となることで上記変動係数が抑制され、結果的に電池における抵抗成分の除去が達成されることを見出した。更にはこの反応生成物はLiイオン伝導体であるため、電池としたときの繰り返しの充放電に対して劣化が少なく、より安定な充放電が可能な正極活物質を得ることができる。尚、優れた電池特性を得るためには該変動係数が30%以下であることであるとの結論に至った。ここで、変動係数に係るLi/M比の「Li」は上記のA元素と化合していないLiを意味する。

[0016] 本発明に係る正極活物質において、結晶子サイズは100nm以上600nm以下であり、且つ平均二次粒子径は3.0 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下であることが好ましい。

[0017] 結晶子サイズについて、上限値が600nmを超える場合、二次粒子の機械的な凝集強度が低下し、凝集体の割れの要因になる。下限値が100nmを下回る場合、二次凝集体構造内の粒界面積が増加し、副反応による電池性能劣化要因が支配的となる。また、平均二次粒子径について、上限値が20 $\mu$ mを超える場合、充放電に伴うLiの拡散が阻害され電池の入出力低下の要因となる。下限値が3.0 $\mu$ mを下回る場合、活物質と電解液界面が増加し、好ましくない副反応の増加につながる。従って、結晶子サイズは100nm以上600nm以下であり、且つ平均二次粒子径は3.0 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下であることが好ましい。

- [0018] 本発明に係る非水電解質二次電池は、上記の非水電解質二次電池用の正極活物質を使用したことを特徴とする。
- [0019] 本発明に係る非水電解質二次電池によると、上記のような正極活物質が用いられるため、繰り返しの充放電に対して劣化が少なく、安定な充放電を可能とし、電池の高出力化と長寿命化が可能となる。
- [0020] 本発明に係る正極活物質の製造方法は、Ni化合物とCo化合物と、任意にAl化合物及びMe化合物の少なくとも一つとを用いた共沈法によりNiとCoと、任意にAl及びMe元素の少なくとも一つとを主成分とする複合化合物前駆体を得るステップと、前駆体にリチウム化合物をLi/M (M = Ni + Co + Al + Me) のモル比率が1.00以上1.15以下の範囲となるように混合して混合物を得るステップと、混合物を酸化性雰囲気において600℃以上950℃以下で焼成するステップと、焼成された混合物を500℃以上750℃以下でアニール処理するステップとを備えていることを特徴とする。
- [0021] 本発明に係る正極活物質の製造方法によると、上記のような、Li/M比の変動係数が30%以下であり、Li成分の粒界析出を抑制でき、その結果、繰り返しの充放電に対して劣化が少なく、安定な充放電を可能とする正極活物質を得ることができる。
- [0022] 本発明に係る正極活物質の製造方法は、前駆体を得るステップにおいて、F、Mg、Al、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb及びWのうちの複数、若しくはいずれかの金属成分を含む化合物を、Ni化合物とCo化合物と、任意にAl化合物及びMe化合物の少なくとも一つと共に共沈反応させて複合化合物前駆体を得てもよい。
- [0023] また、この代わりに、本発明に係る正極活物質の製造方法は、混合物にF、Mg、Al、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb及びWのうちの複数、若しくはいずれかの金属成分を含む化合物を混合するステップをさらに備えていてもよい。
- [0024] これらの方法を用いることにより、粒界における未反応若しくは分解生成

物であるLiの析出を抑制でき、電池における繰り返しの充放電に対して劣化が少なく、より安定な充放電を可能な正極活物質を得ることができる。

[0025] また、得られた複合化合物前駆体に対して酸化性雰囲気中で400℃～800℃の温度範囲で3時間～5時間の熱処理を行うことが好ましい。

[0026] このようにすると、前駆体の残留炭酸根を減少させ、該前駆体を酸化させてから使用することができ、これにより前駆体とLiとの合成を容易にでき、また、得られた活物質中の残存する炭酸リチウムを低減できる。

### 発明の効果

[0027] 本発明に係る正極活物質によると、Li成分の粒界析出を抑制できるため、電池において繰り返しの充放電に対して劣化が少なく、安定な充放電を可能とする。また、本発明に係る非水電解質二次電池によると、上記正極活物質を用いているため、高出力化と長寿命化を可能とする。

### 図面の簡単な説明

[0028] [図1]実施例における二次粒子の断面の組成比を測定する際の概念図である。

### 発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明を実施するための形態を説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用方法或いはその用途を制限することを意図するものではない。

[0030] まず、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用の正極活物質について説明する。

[0031] 本実施形態に係る正極活物質は、バルク主要成分であるNi、Co及びAl並びにMe (Me=Mn、Mg、Ti、Ru、Zr、Nb、Mo、W) に対する未反応若しくは分解生成物であるLi濃度比の変動係数が30%以下であり、一般式が $Li_a(Ni_bCo_cAl_dMe_e)O_2$  (但し、 $1.00 \leq a \leq 1.15$ 、 $0.25 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.30$ 、 $0 \leq d \leq 0.05$ 、 $0 \leq e \leq 0.40$ である) で表される層状酸化物からなる。

[0032] 本実施形態では、上記の通り、正極活物質の二次粒子中におけるLi組成比(Li/M (M=Ni+Co+Al+Me))の変動係数が30%以下で

あるため、 $Li/M$ 比の変動が少なく、局所的な組成のずれが抑制され、凝集粒子の全体で平均的な組成を有する。従って、電池において $Li$ 析出に起因する二次粒子内部の初期抵抗、ならびにサイクル途中の抵抗成分の生成を低減することができ、その結果、繰り返し充放電の凝集形態の割れやそれに伴う電池性能劣化を低減することができる。より好ましい変動係数は28%以下、更により好ましくは27%以下である。また、下限値はゼロである。但し、下限値について、粒界の $Li/M$ が結晶内部のそれよりも下回る場合はこの限りではない。

[0033] 本実施形態に係る正極活物質において、より好ましい組成は、 $Li_a(Ni_bCo_cAl_dMe_e)O_2$ において、 $a$ の範囲( $Li/M$ )が1.00~1.15であり、より好ましい $a$ の範囲は1.00~1.12で、更により好ましくは1.00~1.10であり、 $b$ の範囲が0.30~0.98、 $c$ の範囲が0.05~0.35、 $d$ の範囲が0~0.05、 $e$ の範囲が0~0.35である。特に $a$ を上記範囲にすると、組成がストイキオに対して $Li$ -richとなるため、 $Ni$ が3aサイトである $Li$ サイトに侵入することを防ぐことができる。

[0034] また、本実施形態に係る正極活物質は、二次粒子の粒界にF、Mg、Al、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb、W等の異種金属を含有することが好ましい。これにより、上記の元素が粒界における僅かな $Li$ 成分(未反応若しくは分解生成物である $Li$ 成分)と反応して $Li$ 化合物が生じ、これが一種の $Li$ イオン伝導体として機能する。その結果、粒界における $Li$ 成分の析出を抑制できる。また、正極活物質の結晶格子内において上記異種金属が置換されて含まれていてもよい。このような場合でも、電池において繰り返しの充放電によって、上記異種金属が二次粒子の粒界に移動すると考えられ、結果として、粒界における分解生成物である $Li$ 成分と反応できて、上述の効果を奏することができると考えられる。なお、上記異種金属は、二次粒子の粒界に加えて、二次粒子の表面に存在していても構わない。

[0035] 本発明に係る正極活物質の結晶子サイズは100nm～600nmが好ましい。上限値が600nmを超える場合、二次粒子の機械的な凝集強度が低下し、凝集体の割れの要因になる。下限値が100nmを下回る場合、二次凝集体構造内の粒界面積が増加し、副反応による電池性能劣化要因が支配的となる。より好ましい結晶子サイズは150nm～500nmである。

[0036] 本実施形態に係る正極活物質の平均二次粒子径は3.0μm～20μmが好ましい。上限値が20μmを超える場合、充放電に伴うLiの拡散が阻害され電池の入出力低下の要因となる。下限値は3.0μmが好ましい。これを下回る場合、活物質と電解液界面が増加し、好ましくない副反応の増加につながる。より好ましい平均二次粒子径は4.0μm～19μmである。

[0037] 次に、本発明の一実施形態に係る正極活物質の製造方法について述べる。本実施形態に係る正極活物質は、例えば、以下のようにして製造することができる。

[0038] まず、最適なpH値に調整した水溶液にニッケル、コバルト、マンガンの混合硫酸水溶液を、連続的に供給することで湿式共沈反応させて、前駆体としての球状のニッケル・コバルト・マンガン系複合化合物粒子を得る。このニッケル・コバルト・マンガン系複合化合物粒子は複合水酸化物であることが好ましい。次いで、この前駆体とリチウム化合物とを、モル比でLi/(Ni+Co+Mn)を所定の範囲、例えば1.00～1.15程度とした混合物を得、これを酸化性雰囲気下で600～950℃にて焼成する。尚、この焼成後の冷却途中、もしくは一旦冷却した後に酸化性雰囲気下で500℃～750℃にてアニールを行うことも出来る。このアニール処理によって、得られる正極活物質の二次粒子中におけるLi組成比(Li/M)の変動係数を低減することができる。このようにして、本実施形態に係る正極活物質を得ることができる。なお、以上では、Me元素が含まれていない場合について説明したが、当然にMe元素を追加して複合酸化物を製造しても構わない。

[0039] 本実施形態では、F、Mg、Al、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、C

e、Zr、La、Mo、Sc、Nb、W等の異種金属を添加してもよく、その添加時期については上記湿式共沈反応時であってもよく、又はその後に乾式混合によって添加してもよく、特に制限されない。

[0040] 得られた該複合化合物粒子は、結晶子サイズが100nm~600nm、平均二次粒子径が3 $\mu$ m~20 $\mu$ m、BET比表面積が0.15m<sup>2</sup>/g~1.0m<sup>2</sup>/gとなるように調製されることが好ましく、場合によっては粉碎等の処理を行っても構わない。

[0041] 本実施形態に用いるリチウム化合物としては特に限定されることなく各種のリチウム塩を用いることができるが、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ピルビン酸リチウム、硫酸リチウム、及び酸化リチウムなどが挙げられるが、好ましくは、炭酸リチウムもしくは水酸化リチウム・一水和物である。

[0042] 本実施形態において、前駆体とLi化合物との混合物におけるLi/M比は、モル比で1.00~1.15である。Li/M比が1.00よりも小さい場合、結晶構造のLiサイトにNiが混入し、単一結晶相が得られず、電池性能の低下要因になる。Li/M比が1.15よりも大きい場合には、量論組成よりも過剰分のLiが抵抗成分の要因となり電池性能の低下を引き起こす。より好ましいLi/M比はモル比で1.00~1.12であり、更により好ましくは1.00~1.10である。

[0043] 本実施形態において、前駆体とLi化合物との混合物を焼成する際の雰囲気は酸化性雰囲気であり、好ましい酸素含有量は20vol%以上である。酸素含有量が前記範囲を下回る場合、Liイオンが遷移金属サイトに混入し、電池性能の低下につながる。酸素含有率の上限は特に制限されない。

[0044] 本実施形態において、焼成温度は600℃~950℃が好ましい。焼成温度が600℃を下回る場合、元素の拡散エネルギーが不足するため、目的とする熱平衡状態の結晶構造に到達することができず、単層を得ることができ

ない。また、焼成温度が950℃を上回る場合、遷移金属の還元による結晶の酸素欠損が生じ、目的とする結晶構造の単層を得ることができない。なお、好ましい焼成時間は5～20時間で、更により好ましい焼成時間は5～15時間である。

[0045] 焼成後のアニール処理は500℃～750℃の温度範囲が好ましく、雰囲気は酸化性雰囲気が好ましい。アニール温度が500℃未満の場合には、元素の拡散エネルギーが不足するため、未反応若しくは分解生成物であるLiがA元素と反応して粒界に拡散することができない。その結果、目的とする組成変動の低減ができず、すなわち、Li/Mの変動係数を30%以下にすることができない。アニール温度が750℃を超える場合には、酸素の活性が不足し、不純物相である遷移金属の岩塩構造酸化物が生成する。より好ましいアニール温度は550℃～730℃、更により好ましくは580℃～700℃である。また、好ましいアニール時間は3～20時間で、さらに好ましくは3～15時間である。また、焼成後のアニール処理は、焼成処理の後に続けて行うことが好ましい。

[0046] さらに、アニールの効果を良好に発揮させるために、アニール温度は焼成温度よりも低温であることが必要であり、より好ましくは焼成温度よりも30℃以上低温でアニールすることが好ましい。

[0047] 次に、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池について述べる。

[0048] 本実施形態に係る非水電解質二次電池は、前記正極活物質を含む正極、負極及び電解質から構成される。本発明に係る非水電解質二次電池は、作動電圧もしくは初期の結晶相転移に伴う電圧がリチウム基準で4.5V以下であっても使用することができる。

[0049] 本発明における正極合剤としては、特に限定されるものではないが、たとえば活物質：導電剤：バインダーの比率が90：5：5で混練することで得られる。

[0050] 負極活物質としては、リチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、ケイ素、ケイ素／カーボン複合体、グラファイト等を用い

ることができる。

[0051] また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレン（EC）と炭酸ジエチル（DEC）の組み合わせ以外に、炭酸プロピレン（PC）、炭酸ジメチル（DMC）等を基本構造としたカーボネート類や、ジメトキシエタン（DME）等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

[0052] さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）以外に、過塩素酸リチウム（LiClO<sub>4</sub>）、四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF<sub>4</sub>）等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

#### <作用>

[0053] 本発明において重要な点は、本発明に係る正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、低温から高温までの繰り返し充放電において、容量劣化が少ない安定な充放電を行うことができるという点である。

[0054] 本発明では、凝集二次粒子を挙動単位とする正極活物質としてのリチウム遷移金属酸化物に対する繰り返し充放電において、結晶表面すなわち粒界で起こる副反応が抑制されるため、電池容量劣化の低減ができる。ここで、副反応とは、界面の高抵抗が引き起こす電気二重層増大に起因する反応等のことである。これらが原因となる副作用としては、粒界中での副反応生成物による粒界の剥離、更には、それによる二次粒子挙動単位内での導電性の低下、有機不純物の分解、及び金属不純物の溶解析出などであり、マクロ的には電極の膨張等である。

[0055] 本発明では、上述の通り、正極活物質の二次粒子中におけるLi組成比Li<sub>i</sub>/Mの変動係数が30%以下であるため、Li<sub>i</sub>/Mの変動が少なく、局所的な組成のずれが抑制され、凝集粒子の全体で平均的な組成を有する。従って、電池において未反応若しくは分解生成物であるLiの析出に起因する二次粒子内部の初期抵抗、ならびにサイクル途中の抵抗成分の生成を低減させることができ、その結果、繰り返し充放電の凝集形態の割れやそれに伴う電池性能劣化を低減することができる。

[0056] これに加えて、本発明では、安定性の向上のために、F、Mg、Al、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb、W等の異種金属を正極活物質の二次粒子の粒界に存在させることが好ましい。これは、本発明者らが見出した原料由来の未反応若しくは分解生成物であるLi成分の一次粒子同士間における粒界析出が電池寿命の阻害因子になっていることをさらに発展させ、凝集二次粒子の内部（後述する実施例では凝集二次粒子の破断面）の粒界において、特に余剰Li分（未反応若しくは分解生成物であるLi分）と他元素を反応させ、Liイオン伝導体が生成し、その結果粒界の抵抗成分が低減され、低温から高温までの繰り返し充放電において、容量劣化が少ない安定な充放電を行うことができるとの知見によるものである。

### 実施例

[0057] 本発明の代表的な実施例を以下に示す。まず、本実施例における正極活物質に対する各種測定方法について述べる。

[0058] 正極活物質における結晶粒界箇所の確認および粒界近傍の結晶粒子内部の結晶構造は、Arイオンミリングで得た断面を、加速電圧300keVにてTEM Image多干渉像、および制限視野電子回折パターンで同定した。

[0059] 正極活物質における結晶粒界箇所および粒界を含んだ二次粒子断面内のイオン分布の確認は、二次イオン質量分析法によって行った。具体的には、二次イオン質量分析装置Nano-SIMS50L（AETEK CAMECA製）を用い、Cs<sup>+</sup>イオンを8keVで加速し、直径100nm以下に絞り、削りだした観察断面に60nm刻みで照射し、サンプルから発せられる二次イオンを同定した。これによって60ないし100ナノオーダーの微細な空間分解能を持つLiを含めた主要元素であるNi等の分布状態を測定した。

[0060] なお、凝集粒子の断面（観察面）は、樹脂に封入した正極活物質をイオンミリングにて削り出して得た。このときの断面は少なくとも直径が3μmと

なるようにし、凝集粒子の一端から反対側の一端までの少なくとも  $3\ \mu\text{m}$  の直線部分について連続的に組成比を測定し、標準偏差値、平均値を算出し、変動係数（標準偏差／平均値）とした。

[0061] 当該測定のご概念図を図1に示す。本発明に係る正極活物質は、多数の一次粒子（結晶粒子）1が凝集した二次粒子2である。樹脂に封入した二次粒子2の観察断面について、所定の長さとなる直線部分3を選択し、組成比を測定した。

[0062] 更に、補助的な分析として、事前にFIB-SIM像と上記NanoSIMSのNi分布を比較し、NanoSIMSで得られるNi分布と、実際の粒界位置が一致することを確認した。

[0063] 同じく、粒界近傍すなわち結晶表面近傍の遷移金属の状態分析は、STEM-EELSを用い、加速電圧200keV、ビーム径0.2nm、照射電流1.00nAで行った。

[0064] 本実施形態に係る正極活物質を含む正極合剤の繰り返し充放電特性測定には、2032サイズのコインセルを用いた。そのコインセルについては、正極活物質としての複合酸化物90重量%と、導電剤としてのカーボンブラック5重量%と、バインダーとしてのN-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン5重量%とを混合した後、Al金属箔に塗布し110℃にて乾燥した。このシートを $\phi 16\text{mm}$ に打ち抜いた後、 $3.0\text{t}/\text{cm}^2$ で圧着したものを正極に用いた。負極には金属リチウム箔を用いた。電解液には、ECとDMCを体積比1:2で混合した溶媒に $1\text{mol}/\text{L}$ のLiPF<sub>6</sub>を溶解したものを、上記サイズのコインセルを作製した。

[0065] 繰り返し充放電特性の測定については、上記コインセルを0.5Cレートで4.3Vまで(CC-CV)で充電し、その後1Cレートにて3.0Vまで放電(CC)し、これを100サイクル繰り返し、容量維持率を算出した。尚、この試験は60℃の恒温槽の中で実施した。

[0066] 平均二次粒子径(D50)の値は、レーザー式粒度分布測定装置マイクロトラックHRA[日機装(株)製]を用いて、湿式レーザー法で測定した体

積基準の平均粒子径である。

[0067] 正極活物質粒子の結晶子サイズの算出には、X線回折装置 [SmartLab (株) リガク製] にて、スリットは2/3度として、 $2\theta/\theta$ が $10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲を、 $0.02^\circ$ 刻みで $1.2^\circ/\text{min}$ ステップスキャンで行った。その後、テキストデータを用いてRietveld解析を行うことにより結晶子サイズを算出した。

[0068] 尚、Rietveld解析では、S値が1.3以下のときの値を使用した。解析方法には、例えば、「R. A. Young, ed., "The Rietveld Method", Oxford University Press (1992)」を参考にした。

[0069] 実施例1

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、 $\text{pH}=12.0$ となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が $0.80\text{mol/l}$ となるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン混合水溶液を、 $\text{Ni/Co/Mn}=0.8/0.1/0.1$ の組成比となるように、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液の $\text{pH}$ が12、アンモニア濃度が $0.8\text{mol/l}$ となるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

[0070] 反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、 $150^\circ\text{C}$ で12時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・マンガン系化合物粒子（ニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子）を得た。この複合水酸化物と水酸化リチウム・1水塩とをモル比で $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.02$ となるように混合した。

[0071] 混合物は、酸化性雰囲気下、 $750^\circ\text{C}$ にて10時間焼成し、その後酸化性雰囲気下、アニール処理として $650^\circ\text{C}$ にて7時間の熱処理を行った後に解砕した。得られた焼成物の化学組成は、ICP分析の結果、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_0.$

$_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ であった。また、平均二次粒子径は $10.4\ \mu\text{m}$ であり、結晶子サイズは $462\ \text{nm}$ であった。

[0072] 得られた $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ に $\text{ZrO}_2$ を $\text{Zr}/\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2=0.01$ となるように混合し、 $650^\circ\text{C}$ で7時間追焼成し、最終生成物を得た。この焼成で元の結晶子サイズは変わらなかった。

[0073] この粒子の断面に関して、上記NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めた $\text{Li}/\text{M}$ の変動係数は $24.6\%$ であった。また、 $\text{Zr}$ は $\text{Li}$ 濃度の高い粒界に共存在することを確認した。

[0074] 補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、 $20\ \text{nm}$ 間隔で行った。その結果、粒界近傍における結晶構造はバルクと同じく $R-3m$ 構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

[0075] また、上記最終生成物を正極活物質として、上述の方法でコインセルを製作し、その充放電サイクル測定を行った結果、 $99.6\%$ の維持率を得た。

[0076] 実施例2

前駆体の組成比について $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}=1.0/1.0/1.0$ に変更し、 $\text{Li}$ 原料と遷移金属混合球状酸化物と $\text{ZrO}_2$ と $\text{La}_2\text{O}_3$ の混合物を酸化性雰囲気下、 $850^\circ\text{C}$ にて10時間焼成し、その後アニール処理として大気雰囲気下で $630^\circ\text{C}$ にて8時間熱処理を行った。これを解砕して正極活物質粉末を得た以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

[0077] この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めた $\text{Li}/\text{M}$ の変動係数は $26.7\%$ であった。また、 $\text{Zr}$ は $\text{Li}$ 濃度の高い粒界に共存在することを確認した。

[0078] 補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、 $20\ \text{nm}$ 間隔で行った。その結果、粒界近傍における結晶構造はバルク

と同じく R-3 m 構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

[0079] 実施例 2 で得られた正極活物質を用いて上述の方法でコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、99.1%の維持率を得た。

[0080] 実施例 3

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、 $\text{pH} = 12.0$ となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が $0.80 \text{ mol/l}$ となるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、アルミン酸ナトリウム混合水溶液を、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液の $\text{pH}$ が12、アンモニア濃度が $0.8 \text{ mol/l}$ となるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

[0081] 反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、 $150^\circ\text{C}$ で12時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・アルミニウム系化合物粒子（ニッケル・コバルト・アルミニウム複合水酸化物粒子）を得た。この得られた前駆体に対して、大気中で $580^\circ\text{C}$ の温度で5時間の熱処理を行った。該前駆体の組成比について $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Al} = 0.95/0.02/0.03$ であり、水酸化リチウムと該遷移金属混合球状酸化物と $\text{WO}_3$ の混合物とを酸化性雰囲気下、 $740^\circ\text{C}$ にて10時間焼成し、その後アニール処理として酸素雰囲気化で $660^\circ\text{C}$ にて5時間熱処理を行った。これを解砕して正極活物質粉末を得た以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得た。

[0082] この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めた $\text{Li}/\text{M}$ 比の変動係数は26.5%であった。また、WはLi濃度の高い粒界に共存在することを確認した。

[0083] 補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、 $20 \text{ nm}$ 間隔で行った。その結果、粒界近傍における結晶構造はバルク

と同じく R-3 m 構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

[0084] 実施例 3 で得られた正極活物質を用いて上述の方法でコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、98.0%の維持率を得た。

[0085] 実施例 4

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、 $\text{pH} = 12.0$ となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が $0.80 \text{ mol/l}$ となるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、アルミン酸ナトリウム、硫酸マンガン、硫酸マグネシウム混合水溶液を、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液の $\text{pH}$ が12、アンモニア濃度が $0.8 \text{ mol/l}$ となるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

[0086] 反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、 $150^\circ\text{C}$ で12時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・アルミニウム・マンガン・マグネシウム系化合物粒子（ニッケル・コバルト・アルミニウム・マンガン・マグネシウム複合水酸化物粒子）を得た。この得られた前駆体に対して、大気中で $600^\circ\text{C}$ の温度で5時間の熱処理を行った。該前駆体の組成比について $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Al}/\text{Mn}/\text{Mg} = 0.92/0.02/0.03/0.02/0.01$ であり、水酸化リチウムと該遷移金属混合球状酸化物と $\text{ZrO}_2$ の混合物とを酸化性雰囲気下、 $740^\circ\text{C}$ にて10時間焼成し、その後アニール処理として酸素雰囲気化で $600^\circ\text{C}$ にて4時間熱処理を行った。これを解砕して正極活物質粉末を得た以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得た。

[0087] この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めた $\text{Li}/\text{M}$ 比の変動係数は25.3%であった。また、 $\text{Zr}$ は $\text{Li}$ 濃度の高い粒界に共存在することを確認した。

[0088] 補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、20nm間隔で行った。その結果、粒界近傍における結晶構造はバルクと同じくR-3m構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

[0089] 実施例4で得られた正極活物質を用いて上述の方法でコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、98.0%の維持率を得た。

[0090] 実施例5

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、pH=12.0となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が0.80mol/lとなるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、アルミン酸ナトリウム、硫酸チタン混合水溶液を、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液のpHが12、アンモニア濃度が0.8mol/lとなるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

[0091] 反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、150℃で12時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・アルミニウム・チタン系化合物粒子（ニッケル・コバルト・アルミニウム・チタン複合水酸化物粒子）を得た。この得られた前駆体に対して、大気中で630℃の温度で5時間の熱処理を行った。該前駆体の組成比についてNi/Co/Al/Ti=0.91/0.05/0.03/0.01であり、水酸化リチウムと該遷移金属混合球状酸化物とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の混合物とを酸化性雰囲気下、750℃にて10時間焼成し、その後アニール処理として酸素雰囲気化で660℃にて5時間熱処理を行った。これを解砕して正極活物質粉末を得た以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

[0092] この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めたLi/M比の変動係数は26.8%であった。ま

た、NbはLi濃度の高い粒界に共存在することを確認した。

[0093] 補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、20nm間隔で行った。その結果、粒界近傍における結晶構造はバルクと同じくR-3m構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

[0094] 実施例5で得られた正極活物質を用いて上述の方法でコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、96.7%の維持率を得た。

[0095] 実施例6

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、 $\text{pH}=12.0$ となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が $0.80\text{mol/l}$ となるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、アルミン酸ナトリウム、硫酸ルテニウム混合水溶液を、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液の $\text{pH}$ が12、アンモニア濃度が $0.8\text{mol/l}$ となるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

[0096] 反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、 $150^\circ\text{C}$ で12時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・アルミニウム・ルテニウム系化合物粒子（ニッケル・コバルト・アルミニウム・ルテニウム複合水酸化物粒子）を得た。この得られた前駆体に対して、大気中で $580^\circ\text{C}$ の温度で5時間の熱処理を行った。該前駆体の組成比について $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Al}/\text{Ru}=0.70/0.20/0.05/0.05$ であり、水酸化リチウムと該遷移金属混合球状酸化物と $\text{Y}_2\text{O}_3$ の混合物とを酸化性雰囲気下、 $730^\circ\text{C}$ にて10時間焼成し、その後アニール処理として酸素雰囲気化で $620^\circ\text{C}$ にて4時間熱処理を行った。これを解砕して正極活物質粉末を得た以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

[0097] この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったと

ころ、結晶と粒界を含めたLi/M比の変動係数は24.5%であった。また、YはLi濃度の高い粒界に共存在することを確認した。

[0098] 補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、20nm間隔で行った。その結果、粒界近傍における結晶構造はバルクと同じくR-3m構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

[0099] 実施例6で得られた正極活物質を用いて上述の方法でコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、98.9%の維持率を得た。

[0100] 実施例7

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、pH=12.0となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が0.80mol/lとなるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、アルミン酸ナトリウム、硫酸マンガン混合水溶液を、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液のpHが12、アンモニア濃度が0.8mol/lとなるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

[0101] 反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、150℃で12時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・アルミニウム・マンガン系化合物粒子（ニッケル・コバルト・アルミニウム・マンガン複合水酸化物粒子）を得た。この得られた前駆体に対して、大気中で600℃の温度で5時間の熱処理を行った。該前駆体の組成比についてNi/Co/Al/Mn=0.92/0.08/0.02/0.02であり、水酸化リチウムと該遷移金属混合球状酸化物とTeO<sub>2</sub>の混合物とを酸化性雰囲気下、750℃にて10時間焼成し、その後アニール処理として酸素雰囲気化で630℃にて5時間熱処理を行った。これを解砕して正極活物質粉末を得た以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

[0102] この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めたLi/M比の変動係数は25.5%であった。また、TeはLi濃度の高い粒界に共存在することを確認した。

[0103] 補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、20nm間隔で行った。その結果、粒界近傍における結晶構造はバルクと同じくR-3m構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

[0104] 実施例7で得られた正極活物質を用いて上述の方法でコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、98.5%の維持率を得た。

[0105] 実施例8

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、 $\text{pH} = 12.0$ となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が $0.80 \text{ mol/l}$ となるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、アルミン酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、酸化モリブデン混合水溶液を、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液の $\text{pH}$ が12、アンモニア濃度が $0.8 \text{ mol/l}$ となるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

[0106] 反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、 $150^\circ\text{C}$ で12時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・アルミニウム・マンガン系化合物粒子（ニッケル・コバルト・アルミニウム・マンガン複合水酸化物粒子）を得た。この得られた前駆体に対して、大気中で $570^\circ\text{C}$ の温度で5時間の熱処理を行った。該前駆体の組成比について $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Al}/\text{Mg}/\text{Mo} = 0.80/0.10/0.05/0.02/0.03$ であり、水酸化リチウムと該遷移金属混合球状酸化物と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ の混合物とを酸化性雰囲気下、 $760^\circ\text{C}$ にて10時間焼成し、その後アニール処理として

酸素雰囲気化で640℃にて6時間熱処理を行った。これを解砕して正極活物質粉末を得た以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

[0107] この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めたLi/M比の変動係数は27.3%であった。また、PはLi濃度の高い粒界に共存在することを確認した。

[0108] 補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、20nm間隔で行った。その結果、粒界近傍における結晶構造はバルクと同じくR-3m構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

[0109] 実施例7で得られた正極活物質を用いて上述の方法でコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、98.2%の維持率を得た。

[0110] 比較例1

前駆体の組成比についてNi/Co/Mn=0.6/0.2/0.2に変更し、Li原料と遷移金属混合球状酸化物の混合物に対して、焼成条件を酸化性雰囲気下、750℃にて10時間とし、アニール処理は行わず、その後解砕して活物質粉末を得た以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

[0111] この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めたLi/Mの変動係数は32.0%であった。

[0112] 補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、20nm間隔で行った。その結果、粒界近傍以外における結晶構造はバルクと同じくR-3m構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認したが、粒界最近傍部のみ、遷移金属のLiサイトへの混入が認められ、同時に、遷移金属の還元を示唆するEELSのエネルギーシフトを確認した。

[0113] 比較例1で得られた正極活物質を用いて、上述の方法でコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、90.0%の維持率を得た。

## [0114] 比較例 2

前駆体の組成比について  $Ni/Co/Mn = 0.5/0.2/0.3$  に変更し、 $Li$  原料と遷移金属混合球状酸化物の混合物に対して、焼成条件を酸化性雰囲気下、 $950^{\circ}C$  にて 10 時間とし、アニール処理を行わず、その後解砕して活物質粉末を得た以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得た。

[0115] この粒子の断面に関して、 $NanoSIMS$  にて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めた  $Li/M$  の変動係数は 28.8% であった。

[0116] 補助的な測定として、高分解能  $TEM$  にて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更に  $STEM-EELS$  分析を、粒界から結晶内部にかけて、 $20nm$  間隔で行った。その結果、粒界近傍以外における結晶構造はバルクと同じく  $R-3m$  構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認したが、粒界最近傍部のみ、遷移金属の  $Li$  サイトへの混入が認められ、同時に、遷移金属の還元を示唆する  $EELS$  のエネルギーシフトを確認した。

[0117] 比較例 2 で得られた正極活物質を用いて、上述の方法でコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、96.2% の維持率を得た。

## [0118] 比較例 3

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、 $pH = 12.0$  となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が  $0.80mol/l$  となるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、アルミン酸ナトリウム混合水溶液を、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液の  $pH$  が 12、アンモニア濃度が  $0.8mol/l$  となるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

[0119] 反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、 $150^{\circ}C$  で 12 時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・アルミニウム系化合物粒子（ニッケル・コバルト・アルミニウム複合水酸化物粒子）を得た。

この得られた前駆体に対して、大気中で570℃の温度で5時間の熱処理を行った。該前駆体の組成比についてNi/Co/Al=0.80/0.15/0.05であり、水酸化リチウムと該遷移金属混合球状酸化物の混合物に対して、焼成条件を酸化性雰囲気下、750℃にて10時間とし、アニール処理を行わず、その後解砕して活物質粉末を得た以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

[0120] この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めたLi/Mの変動係数は34.0%であった。

[0121] 補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、20nm間隔で行った。その結果、粒界近傍以外における結晶構造はバルクと同じくR-3m構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認したが、粒界最近傍部のみ、遷移金属のLiサイトへの混入が認められ、同時に、遷移金属の還元を示唆するEELSのエネルギーシフトを確認した。

[0122] 比較例3で得られた正極活物質を用いて、上述の方法でコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、95.0%の維持率を得た。

[0123] 実施例1～8及び比較例1～3で得られた正極活物質のLi/M比の変動係数及び充放電特性を含む種々の特徴について表1に示す。

[0124] [表1]

	組成	アニール温度(°C)	アニール時間(hr)	Li/M変動係数	cycle(101st/1st)(%)	平均二次粒子径(μm)	結晶子サイズ(nm)	dopant
実施例1	Li1.02Ni0.8Co0.1Mn0.1O2	650	7	24.6	99.6	10.4	462	Zr
実施例2	Li1.05Ni0.33Co0.33Mn0.33O2	630	8	26.7	99.1	9.13	556	La, Zr
実施例3	Li1.01Ni0.95Co0.02Al0.03O2	660	5	26.5	98.0	10.3	300	W
実施例4	Li1.01Ni0.92Co0.02Al0.03Mn0.02Mg0.01O2	600	4	25.3	98.0	11.2	342	Zr
実施例5	Li1.01Ni0.91Co0.05Al0.03Ti0.01O2	660	5	26.8	96.7	12.1	435	Nb
実施例6	Li1.02Ni0.70Co0.20Al0.05Ru0.05O2	620	4	24.5	98.9	11.5	356	Y
実施例7	Li1.01Ni0.92Co0.08Al0.02Mn0.02O2	630	5	25.5	98.5	11.8	451	Te
実施例8	Li1.01Ni0.80Co0.10Al0.05Mg0.02Mo0.03O2	640	6	27.3	98.2	12.3	392	P
比較例1	Li1.01Ni0.6Co0.2Mn0.2O2	-	-	32.0	90.0	9.13	556	--
比較例2	Li1.04Ni0.5Co0.2Mn0.3O2	-	-	28.8	96.2	10.4	462	--
比較例3	Li1.01Ni0.8Co0.15Al0.05O2	-	-	34.0	95.0	10.4	462	Al

[0125] 以上の結果から、本発明に係る正極活物質の特徴を備えた実施例1～8の正極活物質を用いて作製した二次電池は、比較例1～3の正極活物質を用いて作製した二次電池と比較して、繰り返し充放電特性に優れることが明らか

となった。

### 産業上の利用可能性

[0126] 本発明に係る正極活物質は、放電容量が大きくサイクル特性に優れているので、非水電解質二次電池用の正極活物質として好適である。

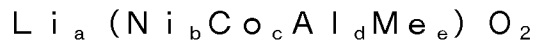
### 符号の説明

- [0127] 1 一次粒子  
2 二次粒子  
3 組成比を測定する目安となる直線

## 請求の範囲

[請求項1]

一般式が、



(但し、 $Me = Mn, Mg, Ti, Ru, Zr, Nb, Mo, W$ であり、 $1.00 \leq a \leq 1.15$ 、 $0.25 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.30$ 、 $0 < d \leq 0.05$ 、 $0 \leq e \leq 0.40$ である)

で表されるリチウム遷移金属層状酸化物からなる正極活物質であって、

前記正極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子により構成され、該二次粒子内における  $Li / M$  ( $M = Ni + Co + Al + Me$ ) の変動係数が 28.0% 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用の正極活物質。

[請求項2]

前記二次粒子の粒界に、 $F, Mg, Al, P, Ca, Ti, Y, Sn, Bi, Te, Ce, Zr, La, Mo, Sc, Nb$  及び  $W$  のうちの複数、若しくはいずれかが存在する請求項 1 に記載の正極活物質。

[請求項3]

前記正極活物質における結晶子サイズは 100 nm 以上 600 nm 以下であり、且つ平均二次粒子径は  $3.0 \mu m$  以上  $20 \mu m$  以下である請求項 1 又は 2 に記載の正極活物質。

[請求項4]

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を用いた非水電解質二次電池。

[請求項5]

請求項 1 に記載の正極活物質を製造する方法であって、

$Ni$  化合物と  $Co$  化合物と  $Al$  化合物と任意に  $Me$  化合物とを用いた共沈法により  $Ni$  と  $Co$  と  $Al$  と、任意に  $Me$  元素とを主成分とする複合化合物前駆体を得るステップと、

前記前駆体にリチウム化合物を  $Li / M$  ( $M = Ni + Co + Al + Me$ ) のモル比率が 1.00 以上 1.15 以下の範囲となるように混合して混合物を得るステップと、

前記混合物を酸化性雰囲気において  $600^\circ C$  以上  $950^\circ C$  以下で焼

成するステップと、

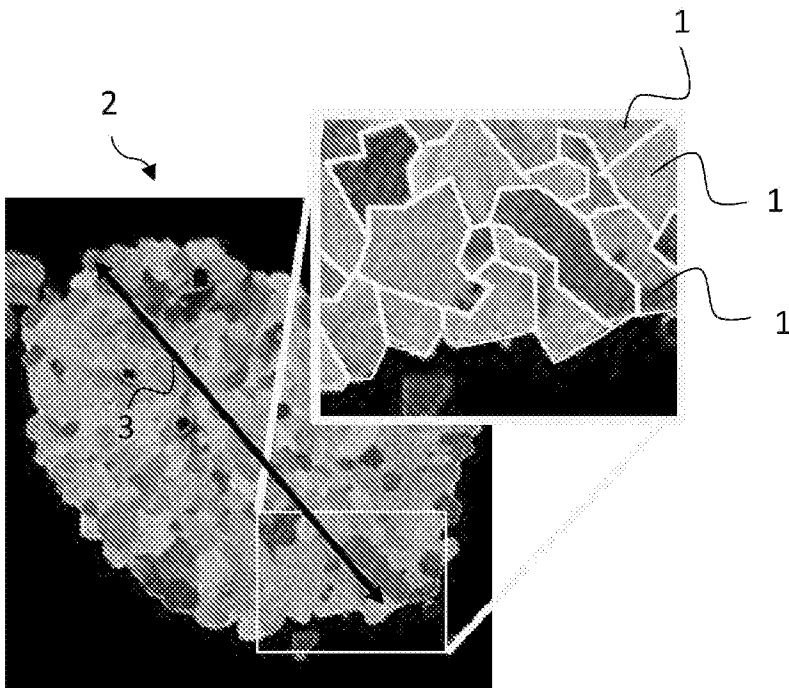
前記焼成するステップの後に続けて前記焼成された混合物を500℃以上750℃以下でアニール処理するステップとを備えていることを特徴とする正極活物質の製造方法。

[請求項6] 前記前駆体を得るステップにおいて、F、Mg、Al、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb及びWのうちの複数、若しくはいずれかの金属成分を含む化合物を、前記Ni化合物とCo化合物とAl化合物と任意にMe化合物と共に共沈反応させて複合酸化物前駆体を得る請求項5に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項7] 前記混合物にF、Mg、Al、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb及びWのうちの複数、若しくはいずれかの金属成分を含む化合物を混合するステップをさらに備えている請求項5に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項8] 前記前駆体を得るステップの後で且つ前記混合物を得るステップの前に、得られた前記複合化合物前駆体に対して酸化性雰囲気中にて400℃～800℃の温度で3時間～5時間の熱処理を行うことを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載の正極活物質の製造方法。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/012635

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M4/525, C01G53/00, H01M4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-230898 A (Toda Kogyo Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims; paragraphs [0032] to [0037], [0045], [0059] to [0061]; examples & US 2014/0087262 A1 claims; paragraphs [0050] to [0055], [0063], [0077] to [0079]; examples & WO 2012/141258 A1 & EP 2698351 A1 & TW 201304259 A & CN 103459321 A & KR 10-2014-0016314 A	1-7 1-8
Y	WO 2016/002158 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 January 2016 (07.01.2016), paragraph [0038] (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 05 June 2017 (05.06.17)	Date of mailing of the international search report 13 June 2017 (13.06.17)
--	---

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012635

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-164119 A (Panasonic Corp.), 10 September 2015 (10.09.2015), paragraph [0040] & US 2015/0221934 A1 paragraph [0050] & CN 104821393 A	3-8
Y	JP 2012-28163 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), paragraphs [0056] to [0059] & US 2013/0189581 A1 paragraphs [0131] to [0135] & WO 2012/011212 A1 & CN 103098272 A & KR 10-2013-0076860 A	8
P,X	WO 2016/133042 A1 (Toda Kogyo Corp.), 25 August 2016 (25.08.2016), claims; paragraphs [0020] to [0032]; examples & TW 201705591 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01M4/525, C01G53/00, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2012-230898 A（戸田工業株式会社）2012.11.22	1-7
Y	特許請求の範囲、段落0032-0037、0045、0059-0061、実施例 & US 2014/0087262 A1, Claims, Paragraphs 0050-0055, 0063, 0077-0079, Examples & WO 2012/141258 A1 & EP 2698351 A1 & TW 201304259 A & CN 103459321 A & KR 10-2014-0016314 A	1-8
Y	WO 2016/002158 A1（三洋電機株式会社）2016.01.07 段落0038（ファミリーなし）	1-8

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	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 05.06.2017	国際調査報告の発送日 13.06.2017
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X	7 8 7 8
--	--	-----	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-164119 A (パナソニック株式会社) 2015. 09. 10 段落 0 0 4 0 & US 2015/0221934 A1, Paragraph 0050 & CN 104821393 A	3-8
Y	JP 2012-28163 A (住友金属鉱山株式会社) 2012. 02. 09 段落 0 0 5 6 - 0 0 5 9 & US 2013/0189581 A1, Paragraphs 0131-0135 & WO 2012/011212 A1 & CN 103098272 A & KR 10-2013-0076860 A	8
P, X	WO 2016/133042 A1 (戸田工業株式会社) 2016. 08. 25 請求の範囲、段落 0 0 2 0 - 0 0 3 2、実施例 & TW 201705591 A	1-8