

(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
2022年4月7日(07.04.2022)



(10) 国際公開番号
WO 2022/071192 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/035283
- (22) 国際出願日: 2021年9月27日(27.09.2021)
- (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 2020-167454 2020年10月2日(02.10.2020) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目11番3号 Tokyo (JP). 国立大学法人横浜国立大

学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 Kanagawa (JP).

- (72) 発明者: 相田 平(AIDA, Taira); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 技術本部 電池研究所内 Ehime (JP). 藪内直明(YABUCHI Naoaki); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE Akira et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門5丁目13番7号 虎ノ門A&K-1Pビル Tokyo (JP).

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用正極活物質及びリチウムイオン二次電池

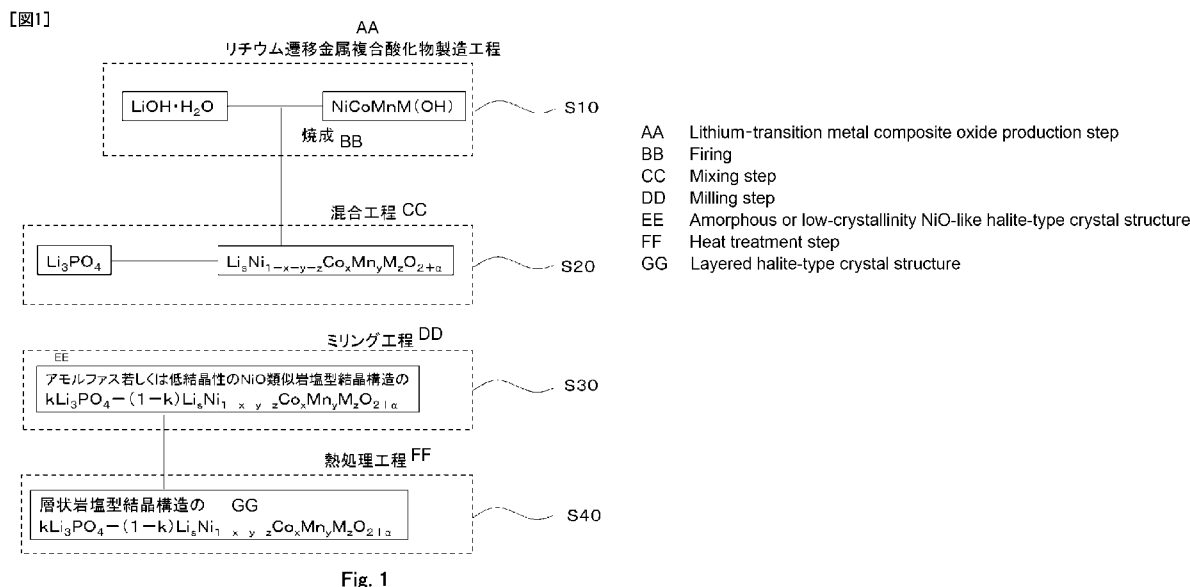


Fig. 1

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to suppress structural changes associated with charging and discharging and thereby achieve high capacity and suppress the capacity reduction from repeated charging and discharging that is a drawback of LNO. The present invention is characterized by having a mixing step for mixing lithium phosphate and a lithium-transition metal composite oxide that has a layered crystal structure, a milling step for applying mechanical stress to the mixture obtained in the mixing step and giving the lithium phosphate

WO 2022/071192 A1

(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, IT, JO, JP, 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, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

and the lithium-transition metal composite oxide an amorphous or low-crystallinity NiO-like halite-type crystal structure, and a heat treatment step for performing a heat treatment on the mixture obtained in the milling step and obtaining a lithium-transition metal composite oxide that has a layered halite-type crystal structure in which the lithium phosphate is dispersed as fine crystals. The present invention is also characterized in that the lithium-transition metal composite oxide is represented by the general formula $Li_sNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_zO_{2+\alpha}$ and in that the lithium phosphate fine crystals coat the surfaces of primary particles of the lithium-transition metal composite oxide that has a layered halite-type crystal structure and are dispersed inside or on the surfaces of secondary particles of the lithium-transition metal composite oxide that has a layered halite-type crystal structure.

(57) 要約 : 充放電に伴う構造変化を抑制することによって、高容量かつ、LNOの欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することを目的とする。リチウム遷移金属複合酸化物とリン酸リチウムとを混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物に機械的応力を加え、層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物と、リン酸リチウムとを、アモルファス若しくは低結晶性のNiO類似岩塩型結晶構造とするミリング工程と、ミリング工程で得られた混合物に熱処理を施し、リン酸リチウムが微細結晶化して分散した層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を得る熱処理工程と、を有し、リチウム遷移金属複合酸化物は一般式 $Li_sNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_zO_{2+\alpha}$ で表され、微細結晶化したリン酸リチウムは、層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を被覆し、かつ層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に分散していることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用正極活物質及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、複数の一次粒子が互いに凝集した二次粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用正極活物質及びリチウムイオン二次電池用正極活物質を正極材料として用いるリチウムイオン二次電池に関する。本出願は、日本国において2020年10月2日に出願された日本特許出願番号特願2020-167454を基礎として優先権を主張するものであり、この出願を参照することにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車用（EV）の航続距離拡大のため、エネルギー密度の高い二次電池が強く望まれている。このような二次電池として、リチウム、リチウム合金、金属酸化物あるいはカーボンを負極として用いるリチウムイオン二次電池（LIB）がある。

[0003] EV用LIBの正極に使用されている正極活物質の中で最も高い容量を発揮する材料は $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ （以下、NCA）である。NCAは、ニッケル酸リチウム： LiNiO_2 （以下、LNO）のNiの一部をCoとAlに置換した正極活物質であり、Co置換によって充放電時の結晶構造変化が抑制され、Al置換によって熱安定性が向上している。

[0004] 例えば、特許文献1には、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）からなる粒子状の正極活物質が提案され、大きな電流供給を可能としている。

[0005] また、特許文献2には、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ただし、Mは、AlまたはMnであり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y + z = 1$ ）からなる正極粒子が提案され、リチウムイオン二次電池の放電容量を改善している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2020-136093号公報

特許文献2：特開2016-110714号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1及び2のような正極活物質は高い容量を示すが、大きな構造変化によって繰り返し充放電にともなう容量低下の大きい問題がある。

[0008] そこで本発明は、上述のような問題に鑑みて、充放電に伴う構造変化を抑制することによって、高容量かつ、LNOの欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、複数の一次粒子が互いに凝集した二次粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法であって、層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物と、リン酸リチウムとを混合する混合工程と、前記混合工程で得られた混合物に機械的応力を加え、前記層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物と、前記リン酸リチウムとを、アモルファス若しくは低結晶性のNiO類似岩塩型結晶構造とするミリング工程と、前記ミリング工程で得られた前記アモルファス若しくは低結晶性のNiO類似岩塩型結晶構造の混合物に熱処理を施し、リン酸リチウムが微細結晶化して分散した層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を得る熱処理工程と、を有し、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_sNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_zO_{2+\alpha}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 、 $1.00 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ 、Mは、V、Mg、Mo、Nb、Ti、WおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で

表され、前記微細結晶化したリン酸リチウムは、前記層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を被覆し、かつ前記層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に分散していることを特徴とする。

[0010] このようにすれば、高容量かつ、LNOの欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができる。

[0011] このとき、前記混合工程では、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対し、前記リン酸リチウムを0より大きく10wt%以下になるように混合してもよい。

[0012] このようにすれば、リチウム遷移金属複合酸化物及びリン酸リチウムの割合が最適となり、高容量かつ、さらに繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができる。

[0013] このとき、前記熱処理工程では、600～700℃の温度で熱処理されてもよい。

[0014] このようにすれば、微細結晶化したリン酸リチウムが、前記層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を被覆し、かつ前記層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に分散することがさらに可能となるため、高容量かつ、繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができる。

[0015] このとき、前記ミリング工程では、メカニカルミリングによって機械的応力を加えてもよい。

[0016] このようにすれば、層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物と、リン酸リチウムとを、アモルファス若しくは低結晶性のNiO類似岩塩型結晶構造とすることがさらに可能となるため、高容量かつ、繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができる。

[0017] このとき、本発明の他の態様では、複数の一次粒子が互いに凝集した二次粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物と、微細結晶化したリン酸リチウムと

、を含む、一般式 $kLi_3PO_4 - (1-k)Li_sNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_zO_{2+\alpha}$ (ただし、 $0 < k < 0.1$ 、 $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 、 $1.00 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ 、Mは、V、Mg、Mo、Nb、Ti、WおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表され、前記微細結晶化したリン酸リチウムは、前記層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を被覆し、かつ前記層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に分散していることを特徴とする。

[0018] このようにすれば、高容量かつ、LNOの欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができる。

[0019] このとき、本発明の一態様では、リチウムイオン二次電池は、少なくとも、上記リチウムイオン二次電池用正極活物質を含む正極を備えることを特徴とする。

[0020] このようにすれば、高容量かつ、LNOの欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することが可能なりチウムイオン二次電池とすることができる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、充放電に伴う構造変化を抑制することによって、高容量かつ、LNOの欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法の概略を示す工程図である。

[図2]図2(A)は比較例1、図2(B)は実施例1、図2(C)は実施例2における正極活物質のSEM像を示す図である。

[図3]図3(A)は実施例1、図3(B)は実施例2における正極活物質のマッピング像を示す図である。

[図4]図4は、実施例1、実施例2及び比較例1における正極活物質の結晶構

造を、XRD装置を用いて確認した図である。

[図5]図5は、実施例1、実施例2及び比較例1における正極活物質を用いたときの充放電プロファイルを確認した図である。

[図6]図6は、実施例1、実施例3及び実施例4における正極活物質を用いたときの充放電プロファイルを確認した図である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明者らは、上記課題を解決するため、電池特性に優れたリチウムイオン二次電池用正極活物質について鋭意検討したところ、層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物からなる粉末と、リン酸リチウムを混合し、その混合物に機械的応力を加え、熱処理を行い、微細結晶化したリン酸リチウムが、層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を被覆し、かつ層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に分散することで、LNOの欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができるとの知見を得た。以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

[0024] なお、以下に説明する本実施形態は、特許請求の範囲に記載された本発明の内容を不当に限定するものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で変更が可能である。また、本実施形態で説明される構成の全てが本発明の解決手段として必須であるとは限らない。本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法等について、下記の順に説明する。

1. リチウム遷移金属複合酸化物製造工程
2. リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法
 - 2-1. 混合工程
 - 2-2. ミリング工程
 - 2-3. 熱処理工程
3. リチウムイオン二次電池用正極活物質
4. リチウムイオン二次電池

[0025] <1. リチウム遷移金属複合酸化物製造工程>

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質は、図1に示す通り、金属複合水酸化物をリチウム塩と混合し焼成させて得られたリチウム遷移金属複合酸化物から製造される。リチウム遷移金属複合酸化物製造工程S10はさらに以下の工程によって製造される。以下に説明する。

[0026] (複合水酸化物粒子製造工程)

複合水酸化物粒子製造工程は、硫酸ニッケル(II)等のニッケル塩と硫酸コバルト(II)等のコバルト塩と硫酸マンガン等のマンガン塩と添加金属塩の混合水溶液に、アルカリ溶液を含む水溶液を加えて、共沈物として複合水酸化物粒子を得る工程である。添加金属塩に用いられる添加元素としてはV、Mg、Mo、Nb、Ti、WおよびAlからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を用いることができる。遷移金属に対するコバルトの濃度、マンガンの濃度および添加元素の濃度は、後述するリチウム遷移金属複合酸化物、正極活物質の組成により適宜決定される。また遷移金属に対するコバルトの濃度及び添加元素の濃度は結晶構造の安定化や安全性の観点から、コバルトの濃度が10原子%以上35原子%以下、添加元素の濃度が0.1原子%以上10原子%以下とすることが好ましい。なおリチウム遷移金属複合酸化物、正極活物質の組成によっては、コバルト塩、マンガン塩および添加金属塩を添加しなくてもよい。

[0027] 混合水溶液は、アルカリ溶液を含む水溶液を加えることで、アルカリ性になるようにする。混合水溶液のpH領域は、錯化剤を加えない場合には、pH=10~11を選択し、且つ混合水溶液の温度を、60℃以上80℃以下の範囲とすることが好ましい。このような範囲とすることで、反応速度を適切な範囲にすることができる。また、Niの溶解度が好ましいものとなり、晶析による粒子の形成を防ぐことができる。pH11を超えた状態で晶析すると細かい粒子を形成し、濾過性も悪くなり、球状粒子が得られなくなる傾向がある。pH10未満にすると水酸化物の生成速度が著しく遅くなり、濾液中にNiが残留し、Niの沈殿量が目的組成からずれて目的の比率の複合水酸化物が得られなくなる傾向がある。また、混合水溶液の温度が60℃未

満となると反応速度が十分でなくなる傾向がある。さらに、混合水溶液の温度が80℃を超えると、水の蒸発量が多くなるため、スラリー濃度が高くなり、Niの溶解度が低下する上、濾液中に硫酸ナトリウム等の結晶が発生し、不純物濃度が上昇する等正極材の充放電容量が低下しやすくなる傾向がある。

[0028] 複合水酸化物粒子製造工程における混合水溶液には、アルカリ溶液を含む水溶液を加えることに加え、さらにアンモニア等の錯化剤を加えることが好ましい。アンモニア等の錯化剤を加えることで、Niの溶解度が上昇させることができる。錯化剤を用いた場合には、混合水溶液のpH領域はpH=10~12.5を選択し、且つ混合水溶液の温度を40℃以上60℃以下の範囲とすることが好ましい。反応槽内において、混合水溶液中の錯化剤濃度は、好ましくは3g/L以上25g/L以下の範囲内で一定値に保持する。アンモニア濃度が3g/L未満であると、金属イオンの溶解度を一定に保持することができないため、形状及び粒径が整った板状の複合水酸化物一次粒子が形成されず、ゲル状の核が生成しやすいため粒度分布も広がりやすくなる傾向がある。一方、アンモニア濃度が25g/Lを超える濃度では、金属イオンの溶解度が大きくなりすぎ、混合水溶液中に残存する金属イオン量が増えて、組成のずれ等が起きる傾向がある。また、アンモニア濃度が変動すると、金属イオンの溶解度が変動し、均一な複合水酸化物粒子が形成されないため、一定値に保持することが好ましい。例えば、アンモニア濃度は、上限と下限の幅を5g/L程度として所望の濃度に保持することが好ましい。

[0029] (加熱工程)

加熱工程は、複合水酸化物粒子製造工程において製造された複合水酸化物粒子を加熱する工程であり、必要に応じて行う。加熱工程により、複合水酸化物粒子に含有されている水分を除去することができる。この加熱工程を行うことによって、粒子中に焼成工程まで残留している水分を減少させることができる。また、複合水酸化物粒子を複合酸化物粒子に転換することができるので、製造される正極活物質中の金属の原子数やリチウムの原子数の割合

がばらつくことを防ぐことができる。なお、正極活物質中の金属の原子数やリチウムの原子数の割合にばらつきが生じない程度に水分が除去できればよいので、必ずしもすべての複合水酸化物粒子を複合酸化物粒子に転換する必要はない。加熱工程において、複合水酸化物粒子は残留水分が除去される温度まで加熱されればよく、その加熱温度はとくに限定されないが、 105°C 以上 800°C 以下とすることが好ましい。複合水酸化物粒子を 105°C 以上に加熱すれば残留水分を除去することができる。なお、 105°C 未満では、残留水分を除去するために長時間を要する傾向にある。 800°C を超えると、複合酸化物に転換された粒子が焼結して凝集する傾向にある。加熱処理を行う雰囲気は特に制限されるものではなく、簡易的に行える空気気流中において行うことが好ましい。

[0030] (焼成工程)

焼成工程は、加熱工程によって得られた粒子と、リチウム又は／及びリチウム化合物とを混合したリチウム混合物を焼成することで層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を得る工程である。リチウム混合物は、リチウム混合物中のリチウム以外の金属の原子数（すなわち、ニッケル、コバルト及び添加金属の原子数の和（ Me ））と、リチウムの原子数（ Li ）との比（ Li/Me ）が、 1.00 を超え～ 1.30 未満が好ましく、そのように、混合される。つまり、リチウム混合物における Li/Me が、本発明の正極活物質における Li/Me と同じになるように混合される。これは、焼成工程前後で、 Li/Me は変化しないので、混合する Li/Me が正極活物質における Li/Me となるからである。

[0031] リチウム化合物は特に限定されるものではないが、例えば、水酸化リチウム、硝酸リチウム又は炭酸リチウム、もしくはその混合物は入手が容易であるという点で好ましい。とくに、取り扱いの容易さ、品質の安定性を考慮すると、水酸化リチウムを用いることがより好ましい。

[0032] なお、リチウム混合物は、焼成前に十分混合しておくことが好ましい。焼成前に混合を十分に行うことで、個々の粒子間で Li/Me （添加金属）の

ばらつきがなくなり、十分な電池特性を得ることができる。

[0033] 焼成工程は、上記のリチウム混合物を焼成して、リチウム遷移金属複合酸化物粒子を得る工程である。焼成工程においてリチウム混合物を焼成すると、上記加熱工程で得られた粒子に、リチウムを含有する物質中のリチウムが拡散するので、層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が形成される。リチウム混合物の焼成は、700℃以上850℃以下で行い、とくに720℃以上820℃以下で行うことが好ましい。焼成温度が700℃未満であると、上記粒子中へのリチウムの拡散が十分に行われなくなり、余剰のリチウムや未反応の粒子が残り、結晶性が十分でない状態になる傾向がある。また、焼成温度が850℃を超えると、上記粒子間で激しく焼結が生じるとともに、異常粒成長を生じる傾向がある。すると、焼成後の粒子が粗大となってしまい粒子形態（後述する球状二次粒子の形態）を保持できなくなる可能性があり、正極活物質を形成したときに、比表面積が低下して正極の抵抗が上昇して電池容量が低下する傾向がある。また、焼成時間は、少なくとも3時間以上とすることが好ましく、より好ましくは、6時間以上24時間以下である。

[0034] また、焼成時の雰囲気は、酸化性雰囲気下とすることが好ましく、とくに、酸素濃度が18容量%以上100容量%以下の雰囲気下とすることがより好ましい。すなわち、焼成は、大気ないしは酸素気流中で行うことが好ましい。これは、酸素濃度が18容量%未満であると、粒子に含まれる複合水酸化物粒子を十分に酸化できず、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶性が十分でない状態になる可能性があるからである。とくに電池特性を考慮すると、酸素気流中で行うことが好ましい。

[0035] 本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質は、上記の焼成工程を経て得られたリチウム遷移金属複合酸化物を用いて製造される。以下に説明する。

[0036] <2. リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法>

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方

法は、複数の一次粒子が互いに凝集した二次粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法であり、混合工程S20と、ミリング工程S30と、熱処理工程S40と、を有する。以下に工程ごとに説明する。

[0037] <2-1. 混合工程>

混合工程S20では、上記の焼成工程を経て得られたリチウム遷移金属複合酸化物を用いる。リチウム遷移金属複合酸化物は、層状構造の結晶構造を有する。また、リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_s Ni_{1-x-y-z} Co_x Mn_y M_z O_{2+\alpha}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 、 $1.00 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ 、Mは、V、Mg、Mo、Nb、Ti、WおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表される。なお、上記範囲となるように、上記リチウム遷移金属複合酸化物製造工程S10にて、各添加元素量を調整する。

[0038] また、混合工程S20では、リチウム遷移金属複合酸化物と、リン酸リチウムとを混合する。混合方法は特に限定はされず、例えば乳鉢で混合する。また、リン酸リチウムは、例えば Li_3PO_4 が挙げられる。

[0039] また、混合工程S20では、リチウム遷移金属複合酸化物に対し、リン酸リチウムを0より大きく10wt%以下になるように混合することが好ましい。さらに好ましくは、0より大きく5wt%以下である。

[0040] <2-2. ミリング工程>

ミリング工程S30では、混合工程S20で得られた混合物に機械的応力を加えながらさらに混合をする。混合物に機械的応力を加えながら混合することによって、層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物と、前記リン酸リチウムとを、アモルファス若しくは低結晶性のNiO類似岩塩型結晶構造とすることができる。

[0041] 混合物に機械的応力を加える方法は、特に限定はされないが、メカニカルミリングによって混合物に機械的応力を加えることが好ましい。このようにすれば、層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物と、リン酸リチウムとを、アモルファス若しくは低結晶性のNiO類似岩塩型結晶構

造とすることがさらに可能となる。

[0042] メカニカルミリングの処理装置は特に限定されないが、例えばボールミル、振動ミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル、遊星型ボールミルを好適に用いることができる。これらのボールミルは、大きな機械的エネルギーが得られるため好ましい。また遊星型ボールミルは、ポットが、自転回転すると共に、台盤により公転回転するため、高い衝撃エネルギーを効率よく発生させることができるのでより好ましい。

[0043] メカニカルミリングの条件は、アモルファス若しくは低結晶性のNiO類似岩塩型結晶構造の混合物が得られるように適宜設定される。例えば、一般的な遊星型ボールミルを用いる場合は、台盤回転数は、例えば100rpm以上2000rpm以下が好ましく、300rpm以上1000rpm以下がより好ましい。また、遊星型ボールミルの処理時間の総計は、例えば600分以上であり、1000分以上であってもよい。但し、連続した処理時間が長時間に及ぶと処理物が高温になり目的以外の副反応が起こることがあるので、混合処理の合間に短時間の冷却時間を取ることが好ましい。遊星型ボールミルに用いられる容器および粉砕用ボールの材料としては、ジルコニア、アルミナを用いることが好ましい。粉砕用ボールの径は、例えば、1mm以上20mm以下が好ましい。メカニカルミリングは、例えばアルゴン雰囲気といった不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。

[0044] 本願におけるアモルファスとは、構成原子の配列に結晶構造のような長距離規則性を持たない固体状態のことをいう。また低結晶性とは、非晶質と結晶の中間に位置するような存在で、異なる方位を有する単結晶の粒「結晶粒」からなり、結晶構造の規則性が比較的短距離（たとえば100nm未満）になっている状態をいう。アモルファスであることは、X線回折結果に明確なピークが見られないことによってわかる。また、低結晶性であることは、X線回折結果において、例えばNiOの岩塩型結晶構造のピークは見られるが回折線がクリアでないことによってわかる。また、本願においてNiO類似岩塩型結晶構造とは、NiOの岩塩型結晶構造が歪んだ構造をいう。

[0045] ミリング工程S30では、混合工程S20で得られた混合物中のリン酸リチウムとリチウム遷移金属複合酸化物を微粉砕すること、微粉砕したリン酸リチウム及びリチウム遷移金属複合酸化物をさらに混合すること、そして、リチウム遷移金属複合酸化物とリン酸リチウムを原子オーダーで混合することができる。これにより、熱処理工程において、リン酸リチウムが微細結晶化して分散した層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができる。

[0046] <2-3. 熱処理工程>

熱処理工程S40では、ミリング工程S30で得られたアモルファス若しくは低結晶性のNiO類似岩塩型結晶構造の混合物に熱処理を施すことにより、リン酸リチウムが微細結晶化して分散した層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができる。熱処理工程S40では、層状岩塩型結晶構造となるのは、リチウム遷移金属複合酸化物のみであり、リン酸リチウムは層状構造とならない。

[0047] また、熱処理工程S40によれば、微細結晶化したリン酸リチウムは、層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を被覆し、かつ層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に分散させることができる。

[0048] 熱処理工程S40を経て得られる正極活物質は、一般式で $kLi_3PO_4 - (1-k)Li_sNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_zO_{2+\alpha}$ (ただし、 $0 < k < 0.1$ 、 $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 、 $1.00 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ 、Mは、V、Mg、Mo、Nb、Ti、WおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表される。

[0049] また、熱処理工程S40では、600~700℃の温度で熱処理されることが好ましい。このようにすれば、微細結晶化したリン酸リチウムが、層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を被覆し、かつ層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に分散することがさらに可能となるため、高容量かつ、繰り返し充放電

時の容量低下を抑制することができる。また、熱処理工程 S 4 0 は、酸素濃度 8 0 体積%以上 1 0 0 体積%以下の酸化雰囲気中で行うことが好ましく、酸素雰囲気で行うことがより好ましい。熱処理時間は、5 時間以上 2 4 時間以下とすることが好ましく、8 時間以上 1 6 時間以下とすることがより好ましい。

[0050] 以上より、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法によれば、充放電に伴う構造変化を抑制することによって、高容量かつ、L N O の欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができる正極活物質となる。

[0051] < 3. リチウムイオン二次電池用正極活物質 >

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質は、複数の一次粒子が互いに凝集した二次粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質である。また、リチウムイオン二次電池用正極活物質は、層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物と、微細結晶化したリン酸リチウムと、を含む、一般式 $k \text{Li}_3\text{PO}_4 - (1 - k) \text{Li}_s\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2+\alpha}$ (ただし、 $0 < k < 0.1$ 、 $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 、 $1.00 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ 、M は、V、Mg、Mo、Nb、Ti、W および Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素) で表される。

[0052] 上記一般式で示される各元素の物質量の比 (モル比) において、 Li_3PO_4 の含有量を示す k は、0 を超え 0.1 未満であり、0.01 以上 0.07 以下であってもよく、0.03 以上 0.05 以下であってもよい。 k が 0 である場合、層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を、リン酸リチウムが被覆することができない。また、層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に、リン酸リチウムを分散させることができない。一方 k が 0.1 以上である場合、充放電に関与するリチウム遷移金属複合酸化物の割合が減少し、充放電容量が減少すると共に、表面のリン酸リチウム層が厚くなりすぎて表面抵抗が大きくなる

- 。
- [0053] 上記モル比において、Liの含有量を示すsは、1.00以上1.30以下であり、1.01以上1.20以下であってもよく、1.05以上1.10以下であってもよい。リチウムの物質量比が1.00未満である場合、リチウムニッケル複合酸化物の結晶内でリチウムが占めるべき部位が他の元素で占められ、充放電容量が低下することがある。一方、物質量比が1.30を超える場合、リチウムニッケル複合酸化物と共に充放電に寄与しない余剰分のリチウム化合物が存在することになり、電池抵抗が増大したり、充放電容量が低下したりすることがある。
- [0054] 上記モル比において、コバルト(Co)の含有量を示すxは、0以上0.35以下であり、0.05以上0.35以下であってもよく、0.1以上0.3以下であってもよい。コバルトを上記範囲内で含む場合、高い電池容量を有し、かつ、サイクル特性に優れる。
- [0055] 上記モル比において、マンガン(Mn)の含有量を示すyは、0以上0.35以下であり、0以上0.10以下であってもよい。マンガンを上記範囲で含む場合、熱安定性に優れる。
- [0056] 上記モル比において、元素Mの含有量を示すzは、例えば、0以上0.10以下である。Mは、要求される特性に応じて複数の元素から選択できる。なお、正極活物質は、本発明の効果を阻害しない範囲において、上記Ni、Co、Mn、及び、元素M以外の元素を少量含んでもよい。
- [0057] なお、上記一般式中、 α は、リチウム金属複合酸化物に含まれるリチウム以外の金属元素の価数、及びリチウム以外の金属元素に対するリチウムの原子数比に応じて変化する係数である。
- [0058] リチウム遷移金属複合酸化物は、層状岩塩型結晶構造である。そして、微細結晶化したリン酸リチウムは、層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を被覆し、かつ層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に分散していることを特徴とする。
- 。

[0059] リン酸リチウム (Li_3PO_4) は、リチウム遷移金属複合酸化物 (LiNiCoMnMO) に対し 10 mol% 以下となることが好ましく、1 mol% 以上 7 mol% 以下がより好ましく、さらに好ましくは 3 mol% 以上 5 mol% 以下である。

[0060] 以上より、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質によれば、充放電に伴う構造変化を抑制することによって、高容量かつ、LNOの欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができる。

[0061] <4. リチウムイオン二次電池>

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、上記リチウムイオン二次電池用正極活物質を含む正極を備えることを特徴とする。また、上記リチウムイオン二次電池は、一般のリチウムイオン二次電池と同様の構成要素により構成されることができ、例えば、正極、負極及び非水系電解質を含む。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、本明細書に記載されている実施形態を基に、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。また、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

[0062] (a) 正極

先に述べたリチウムイオン二次電池用正極活物質を用い、例えば、以下のようにして、リチウムイオン二次電池の正極を作製する。まず、粉末状の正極活物質、導電剤、結着剤を混合し、さらに必要に応じて活性炭、粘度調整等の目的の溶剤を添加し、これを混練して正極合剤ペーストを作製する。正極合剤ペースト中のそれぞれの成分の混合比は、例えば、溶剤を除いた正極合剤の固形分の全質量を 100 質量部とした場合、一般のリチウムイオン二次電池の正極と同様、正極活物質の含有量を 60~95 質量部とし、導電剤の含有量を 1~20 質量部とし、結着剤の含有量を 1~20 質量部とすることが好ましい。

[0063] 得られた正極合剤ペーストを、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面

に塗布し、乾燥して、溶剤を飛散させる。必要に応じ、電極密度を高めるべく、ロールプレス等により加圧することもある。このようにして、シート状の正極を作製することができる。シート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等をして、電池の作製に供することができる。ただし、正極の作製方法は、例示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

[0064] 正極の導電剤としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など）や、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）などのカーボンブラック系材料などを用いることができる。

[0065] 結着剤は、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸などを用いることができる。

[0066] なお、必要に応じ、正極活物質、導電剤、活性炭を分散させ、結着剤を溶解する溶剤を正極合剤に添加する。溶剤としては、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。また、正極合剤には、電気二重層容量を増加させるために、活性炭を添加することができる。

[0067] (b) 負極

負極には、金属リチウムやリチウム合金等、あるいは、リチウムイオンを吸蔵及び脱離できる負極活物質に、結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合剤を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものを使用する。

[0068] 負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の炭素物質の粉状体を用いることができる。この場合、負極結着剤としては、正極同様、P V D F等の含フッ素樹脂等を用いることができ、これらの活物質及び結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

[0069] (c) セパレータ

正極と負極との間には、セパレータを挟み込んで配置する。セパレータは、正極と負極とを分離し、電解質を保持するものであり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い膜で、微少な孔を多数有する膜を用いることができる。

[0070] (d) 非水系電解質

非水系電解質としては、非水電解液を用いることができる。非水系電解液は、例えば、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものをを用いてもよい。また、非水系電解液として、イオン液体にリチウム塩が溶解したものをを用いてもよい。なお、イオン液体とは、リチウムイオン以外のカチオンおよびアニオンから構成され、常温でも液体状を示す塩をいう。

[0071] 有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよびトリフルオロプロピレンカーボネートなどの環状カーボネート、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート、さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランおよびジメトキシエタンなどのエーテル化合物、エチルメチルスルホンやブタンスルトンなどの硫黄化合物、リン酸トリエチルやリン酸トリオクチルなどのリン化合物などから選ばれる1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いることができる。

[0072] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、およびそれらの複合塩などを用いることができる。さらに、非水系電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤および難燃剤などを含んでいてもよい。

[0073] また、非水系電解質としては、固体電解質を用いてもよい。固体電解質は、高電圧に耐えうる性質を有する。固体電解質としては、無機固体電解質、有機固体電解質が挙げられる。

[0074] 無機固体電解質として、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質等が用いられる。

[0075] 酸化物系固体電解質としては、特に限定されず、酸素（O）を含有し、かつ、リチウムイオン電導性と電子絶縁性とを有するものであれば用いることができる。酸化物系固体電解質としては、例えば、リン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ 、 LiBO_2N_x 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ （ $0 \leq x \leq 2/3$ ）、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0076] 硫化物系固体電解質としては、特に限定されず、硫黄（S）を含有し、かつ、リチウムイオン電導性と電子絶縁性とを有するものであれば用いることができる。硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 等が挙げられる。

[0077] なお、無機固体系電解質としては、上記以外のものを用いてよく、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 等を用いてもよい。

[0078] 有機固体電解質としては、イオン電導性を示す高分子化合物であれば、特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、これらの共重合体などを用いることができる。また、有機固体電解質は、支持塩（リチウム塩）を含んでいてもよい。

[0079] (e) 電池の形状、構成

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、例えば、上述したような正極、負極、セパレータ及び非水系電解質で構成される。また、リチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、円筒型、積層型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極及び負

極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、得られた電極体に、非水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、及び、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リード等を用いて接続し、電池ケースに密閉して、リチウムイオン二次電池を完成させる。

[0080] 本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、上述の正極活物質から構成された正極を備えることにより、充放電に伴う構造変化を抑制することによって、高容量かつ、LNOの欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができる。

実施例

[0081] 以下、実施例および比較例によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0082] (実施例1)

実施例1では、アルゴン雰囲気グローブボックス内で、ニッケル酸リチウム0.97gとリン酸リチウム0.03gを電子天秤で秤量し、メノウ乳鉢で十分に混合した後(混合工程)、φ5mmジルコニアボール59gとともに容積40mlのジルコニア製容器に封入した。

[0083] そして、フリッチュ製遊星ボールミル(P-7)を用いて、600rpm×15min処理した後に3min停止させるメカニカルミリング処理を計80回実施した(ミリング工程)。

[0084] その後、アルゴン雰囲気グローブボックス内で、ジルコニア容器を開封し、ジルコニアボール取り除いてメカニカルミリング処理で得られた混合物を取り出した。得られた混合物の結晶構造をXRD装置(Bruker製、商品名:D2 PHASER)で確認し、アモルファスであることを確認した。

[0085] 更にメカニカルミリング処理で得られた混合物を酸素雰囲気焼成炉内で650℃、12時間で熱処理し(熱処理工程)、本発明に係る正極活物質を得た。

[0086] 得られた正極活物質をSEM-EDS(日本電子株式会社製、商品名:J

CM-6000) を使用して観察し、元素マッピング像を取得した。SEM の観察結果を図2、EDXの元素マッピングの結果を図3に示す。

[0087] 更に、得られた正極活物質の結晶構造を確認するためXRD装置 (Bruker製、商品名: D2 PHASER) を使用してXRDプロファイルを得た。その結果を図4に示す。

[0088] 得られた正極活物質をアルゴン雰囲気グローブボックス内で、0.170g秤量し、アセチレンブラック0.010g、PVDF溶液 (クレハ製8%溶液) 0.250g、NMP70 μ lとともに軟膏容器に入れ、攪拌機 (シンキー製AR-100) で混合した。

[0089] 得られたスラリーをアルミ箔に塗工し、常温で2時間真空乾燥させた後、120 $^{\circ}$ Cで2時間真空乾燥させることで電極を得た。

[0090] 得られた電極を ϕ 10mmに打ち抜いて重量を測定した後、これを正極、金属Liを負極、PE製多孔質フィルムをセパレータ、1M LiPF₆/EC (3) + DMC (7) を電解液として使用したコインセルを組み立てた。その後、得られたコインセルに30mA/gの電流を流し、2.5V-4.5Vの範囲で充放電を実施し、充放電プロファイルを確認したその結果を図5に示した。

[0091] また、熱処理工程での熱処理温度650 $^{\circ}$ Cで製造した正極活物質の充放電プロファイルを図6に示した。なお、充放電は20回行っている。

[0092] (実施例2)

実施例2では、ニッケル酸リチウムを0.95g、リン酸リチウムを0.05g使用した。その他は実施例1と同様に正極活物質を合成し、コインセルを組み立てて充放電を実施した。

[0093] (実施例3)

実施例3では、熱処理工程での熱処理温度を600 $^{\circ}$ Cで行った。その他は実施例1と同様に正極活物質を合成し、コインセルを組み立てて充放電を実施した。熱処理工程での熱処理温度600 $^{\circ}$ Cでの充放電プロファイルを図6に示した。

[0094] (実施例4)

実施例4では、熱処理工程での熱処理温度を700℃で行った。その他は実施例1同様に正極活物質を合成し、コインセルを組み立てて充放電を実施した。熱処理工程での熱処理温度700℃での充放電プロファイルを図6に示した。

[0095] (比較例1)

比較例1では、混合工程でリン酸リチウムを混合せず、ミリング工程も実施しなかった。その他は実施例1と同様に正極活物質を合成し、コインセルを組み立てて充放電を実施した。

[0096] (評価)

実施例1、実施例2及び比較例1における正極活物質について、SEMを用いて試料の観察を行った。SEM像を図2に示す。図2に示すように、実施例1(図2(B))及び実施例2(図2(C))における正極活物質では、メカニカルミリングなどの機械的応力によって、ナノ粒子化した層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物であるため、熱処理工程後でも1 μm ~5 μm の小さい正極活物質の粒子径を維持していた。一方、混合工程でリン酸リチウムを混合せず、ミリング工程も実施しなかった比較例1における正極活物質(図2(A))では、粒子径が8 μm より大きくなった。

[0097] また、実施例1及び実施例2における正極活物質の元素分布を確認した。その元素分布を図3(A)及び図3(B)に示す。図3に示すように、実施例1(図3(A))及び実施例2(図3(B))における正極活物質では、得られたマッピング像からリンがサブミクロンオーダーで分散していることを確認した。

[0098] 更に、実施例1、実施例2及び比較例1における正極活物質の結晶構造を確認するためXRD装置を使用して結晶構造を確認した。XRDの結果を図4に示す。図4に示すように、実施例1及び実施例2における正極活物質では、得られたプロファイルから主相が層状岩塩型結晶構造であることを確認した。また、図4に示すように、実施例1及び2における正極活物質では、

僅かにリン酸リチウムの回折ピークも検出したことから、結晶質のリン酸リチウムがサブミクロンオーダーで分散していることも確認した。

[0099] そして、充放電回数に対する放電容量維持率の確認を行った。その結果を図5に示す。図5に示すように、実施例1 ($\text{LiNiO}_2 - 3\% \text{Li}_3\text{PO}_4$) 及び実施例2 ($\text{LiNiO}_2 - 5\% \text{Li}_3\text{PO}_4$) における正極活物質では、サイクルを繰り返した時の放電容量の低下が小さく、サイクル特性に優れていた。一方、比較例1における正極活物質では、サイクルを繰り返した時の放電容量の低下が大きく、サイクル特性が実施例よりも劣っていた。なお、実施例および、図2から6中の「 $\text{LiNiO}_2 - 3\% \text{Li}_3\text{PO}_4$ 」は、リン酸リチウム及びリチウム遷移金属複合酸化物全体の重量に対するリン酸リチウムの重量の割合が3重量%であることを示し、「 $\text{LiNiO}_2 - 5\% \text{Li}_3\text{PO}_4$ 」は、リン酸リチウム及びリチウム遷移金属複合酸化物全体の重量に対するリン酸リチウムの重量の割合が5重量%であることを示す。

[0100] また、熱処理工程での熱処理温度 $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で製造した正極活物質の充放電プロファイルを確認した。その結果を図6に示す。図6において、左下から右上に上昇しているプロットが充電時の容量と電圧であり、右下から左上に上昇しているプロットが放電時の容量と電圧である。図6に示すように、充放電を繰り返しても放電容量の低下が小さく、サイクル特性に優れていた。また、実施例1の 650°C で処理した正極活物質が最もサイクル特性に優れていた。

[0101] 以上より、本発明によれば、充放電に伴う構造変化を抑制することによって、高容量かつ、LNOの欠点である繰り返し充放電時の容量低下を抑制することができた。

[0102] なお、上記のように本発明の各実施形態および各実施例について詳細に説明したが、本発明の新規事項および効果から実体的に逸脱しない多くの変形が可能であることは、当業者には、容易に理解できるであろう。従って、このような変形例は、全て本発明の範囲に含まれるものとする。

[0103] 例えば、明細書又は図面において、少なくとも一度、より広義又は同義な

異なる用語と共に記載された用語は、明細書又は図面のいかなる箇所においても、その異なる用語に置き換えることができる。またリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用正極活物質及びリチウムイオン二次電池の構成、動作も本発明の各実施形態および各実施例で説明したものに限定されず、種々の変形実施が可能である。

符号の説明

[0104] S 1 0 リチウム遷移金属複合酸化物製造工程、S 2 0 混合工程、S 3 0 ミリング工程、S 4 0 熱処理工程

請求の範囲

[請求項1] 複数の一次粒子が互いに凝集した二次粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法であって、

層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物と、リン酸リチウムとを混合する混合工程と、

前記混合工程で得られた混合物に機械的応力を加え、前記層状構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物と、前記リン酸リチウムとを、アモルファス若しくは低結晶性のNiO類似岩塩型結晶構造とするミリング工程と、

前記ミリング工程で得られた前記アモルファス若しくは低結晶性のNiO類似岩塩型結晶構造の混合物に熱処理を施し、リン酸リチウムが微細結晶化して分散した層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を得る熱処理工程と、を有し、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_sNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_zO_{2+\alpha}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 、 $1.00 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ 、Mは、V、Mg、Mo、Nb、Ti、WおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表され、

前記微細結晶化したリン酸リチウムは、前記層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を被覆し、かつ前記層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に分散していることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項2] 前記混合工程では、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対し、前記リン酸リチウムを0より大きく10wt%以下になるように混合することを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項3] 前記熱処理工程では、600～700℃の温度で熱処理されること

を特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項4] 前記ミリング工程では、メカニカルミリングによって機械的応力を加えることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項5] 複数の一次粒子が互いに凝集した二次粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、

層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物と、微細結晶化したリン酸リチウムと、を含む、一般式 $kLi_3PO_4 - (1-k)Li_sNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_zO_{2+\alpha}$ (ただし、 $0 < k < 0.1$ 、 $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 、 $1.00 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ 、Mは、V、Mg、Mo、Nb、Ti、WおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表され、

前記微細結晶化したリン酸リチウムは、前記層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子表面を被覆し、かつ前記層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の内部又は表面に分散していることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項6] 少なくとも、請求項 5 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含む正極を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[図1]

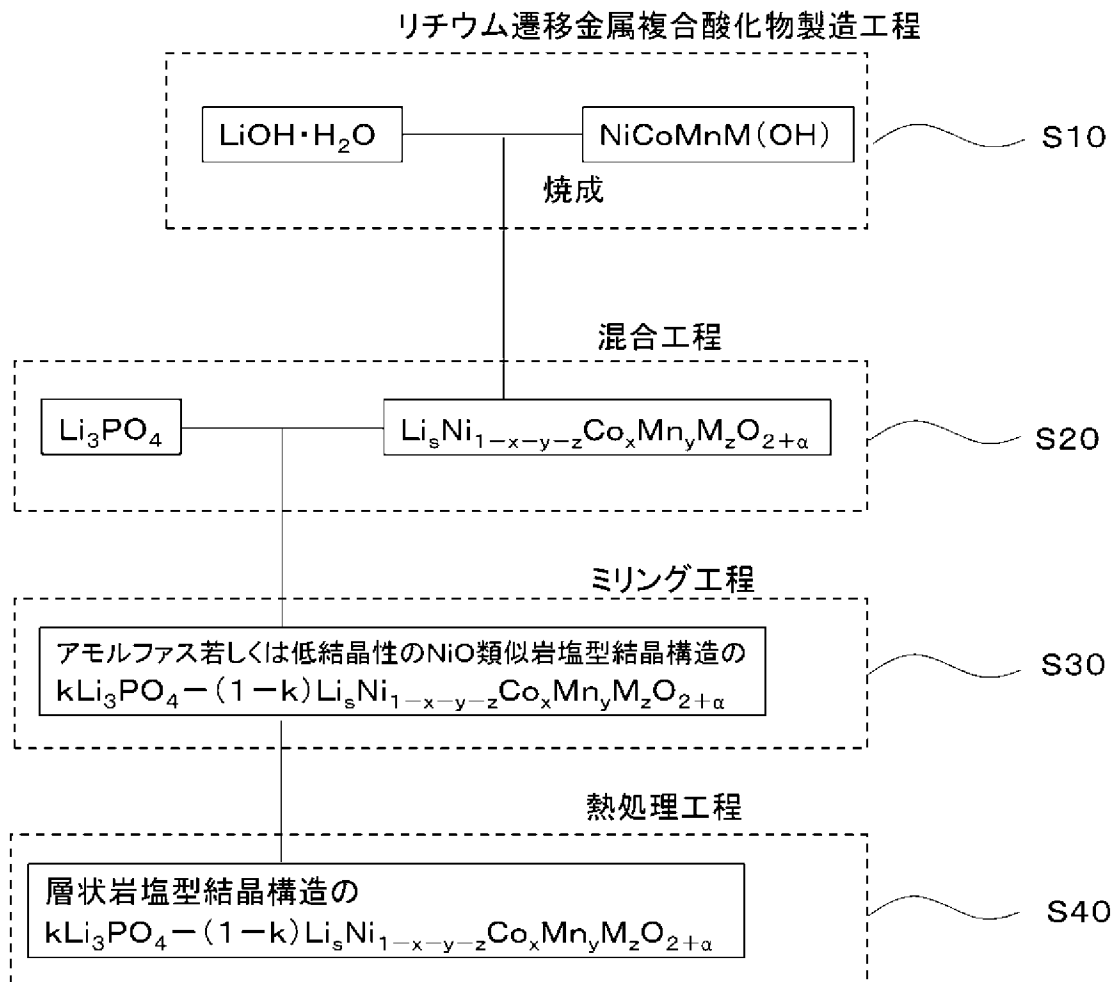


Fig. 1

[図2]

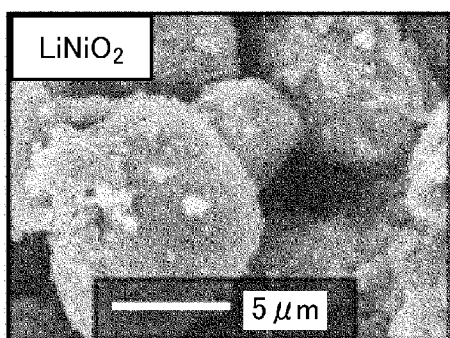


FIG. 2A

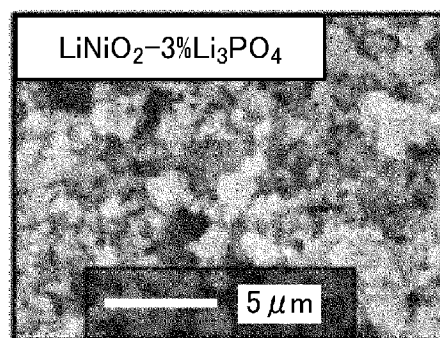


FIG. 2B

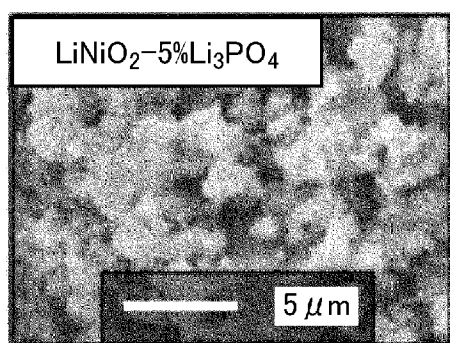


FIG. 2C

[図3]

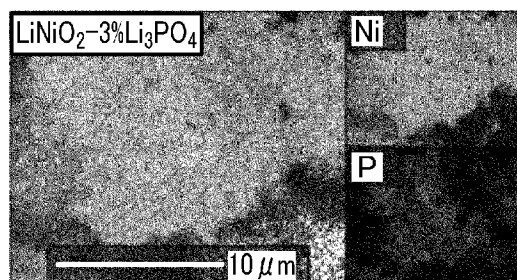


FIG. 3A

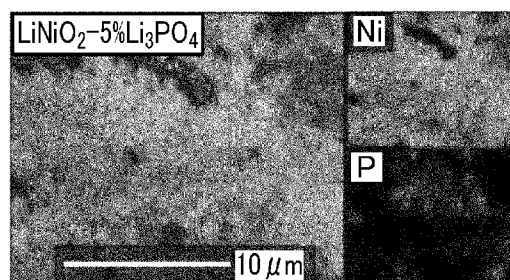


FIG. 3B

[図4]

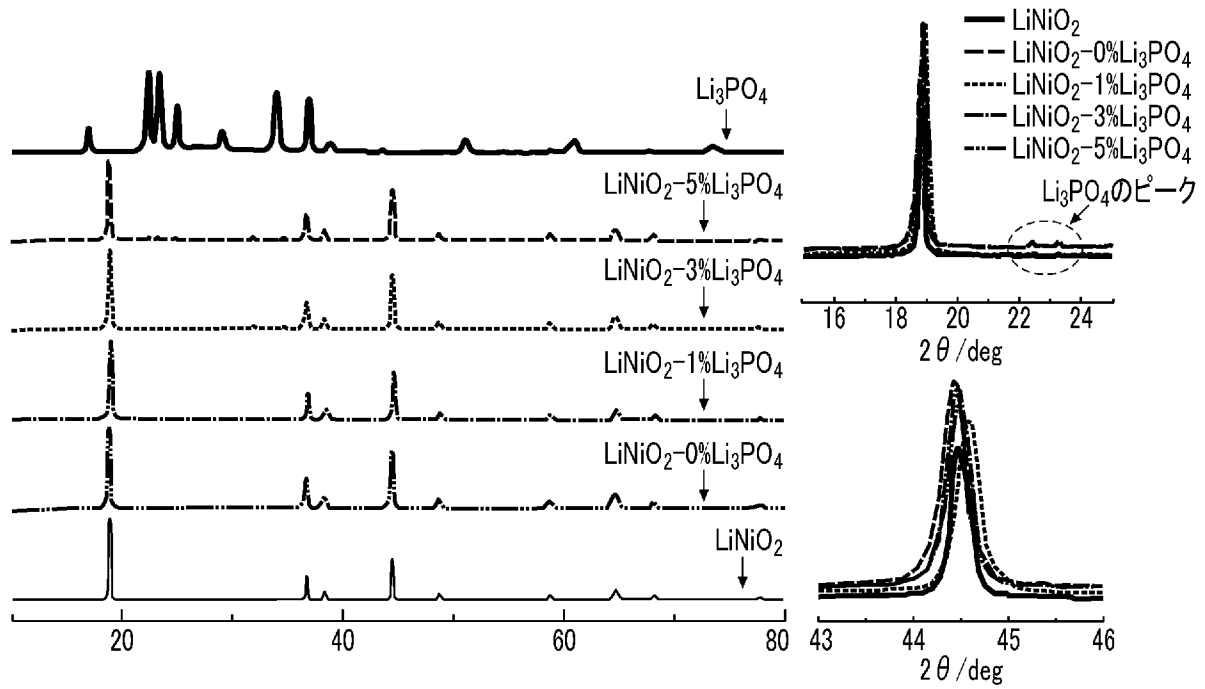


FIG. 4

[図5]

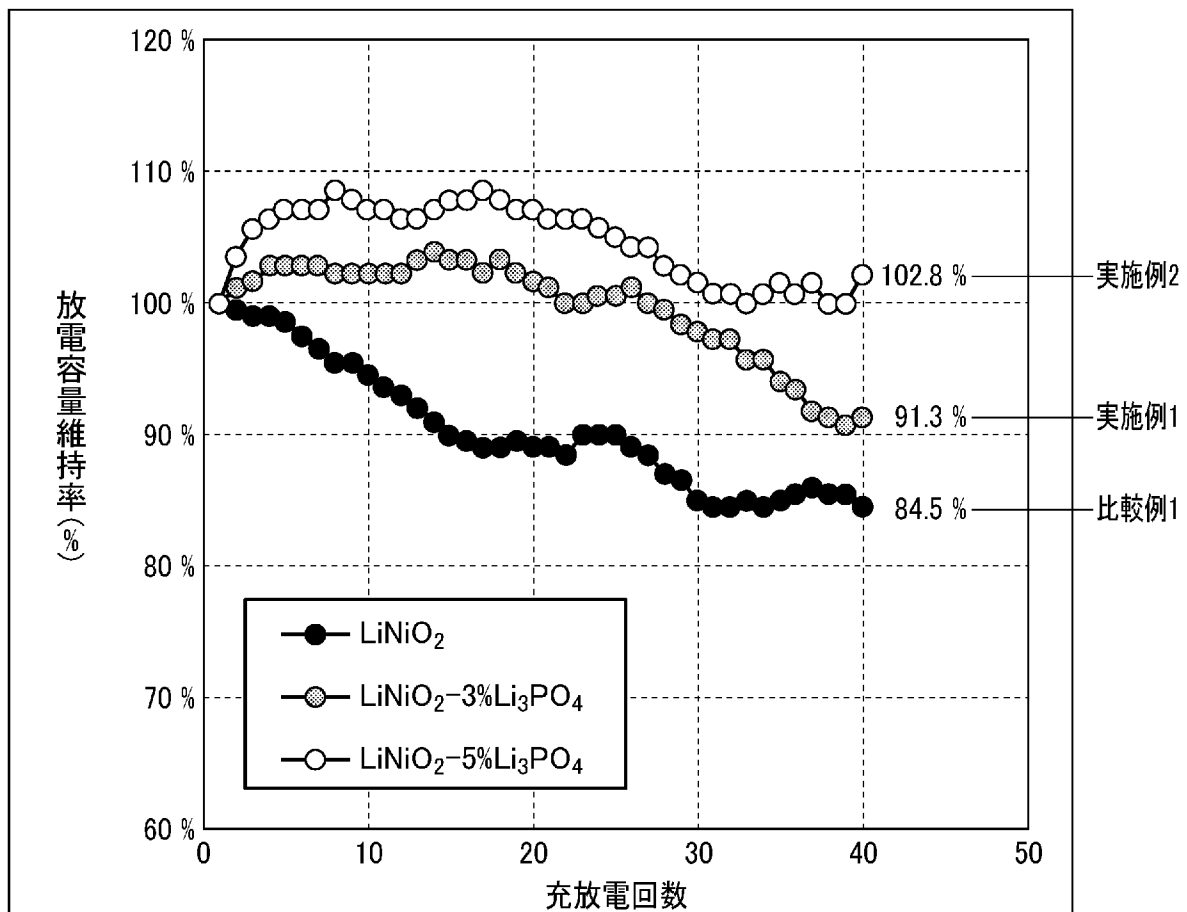


FIG. 5

[図6]

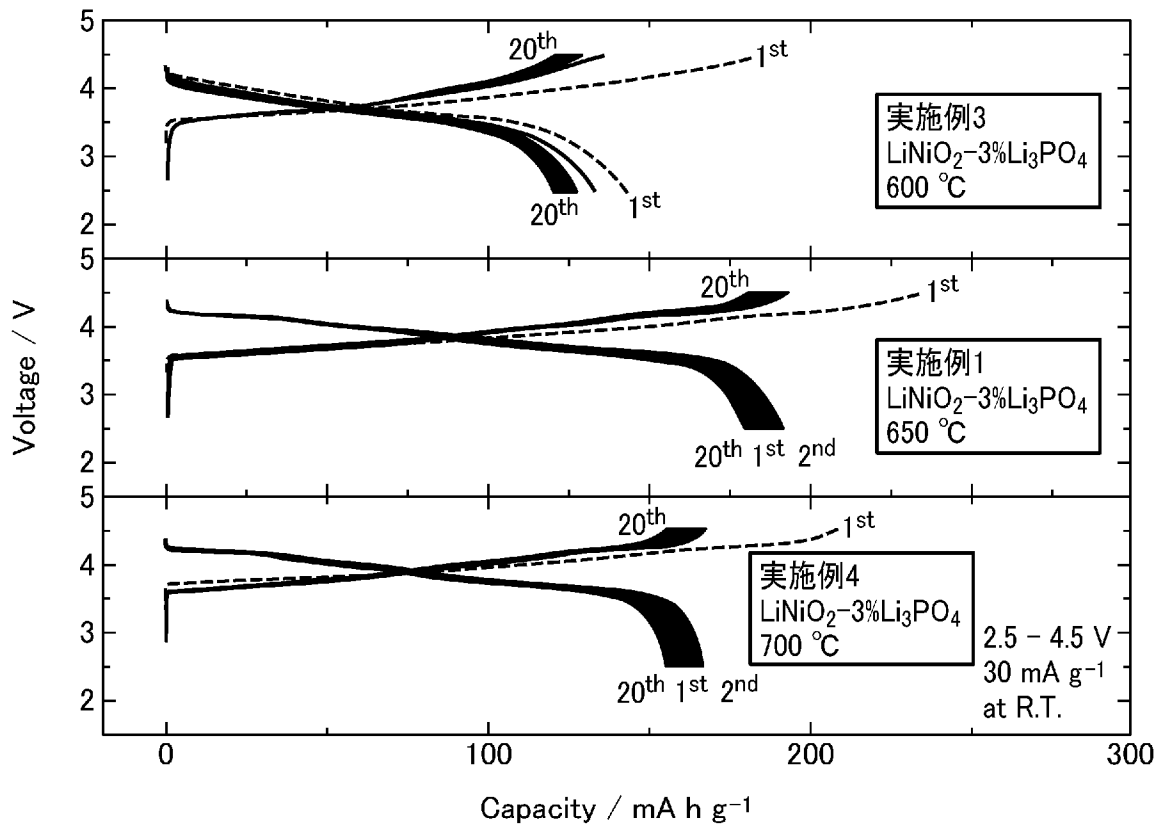


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/035283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01G 53/00</i> (2006.01)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 FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 C; C01G53/00 A; C01G53/00 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) C01G53/00; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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	JP 2007-59142 A (NISSAN MOTOR COMPANY LIMITED) 08 March 2007 (2007-03-08) paragraphs [0015]-[0103], fig. 1, 3	5-6
A	entire text, all drawings	1-4
A	JP 2007-48525 A (NISSAN MOTOR COMPANY LIMITED) 22 February 2007 (2007-02-22) entire text, all drawings	1-6
A	US 2017/0338471 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 23 November 2017 (2017-11-23) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2018-185929 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 22 November 2018 (2018-11-22) entire text	1-6
A	JP 2019-175830 A (TAIHEIYO CEMENT CORPORATION) 10 October 2019 (2019-10-10) entire text	1-6
A	JP 2020-74264 A (SAMSUNG SDI COMPANY LIMITED) 14 May 2020 (2020-05-14) entire text, all drawings	1-6
<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 "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 10 November 2021		Date of mailing of the international search report 22 November 2021
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

International application No.

PCT/JP2021/035283

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6734491 B1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED) 05 August 2020 (2020-08-05) entire text, all drawings	1-6
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/035283

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2007-59142 A	08 March 2007	(Family: none)	
JP 2007-48525 A	22 February 2007	(Family: none)	
US 2017/0338471 A1	23 November 2017	(Family: none)	
JP 2018-185929 A	22 November 2018	(Family: none)	
JP 2019-175830 A	10 October 2019	(Family: none)	
JP 2020-74264 A	14 May 2020	US 2018/0026268 A1 entire text, all drawings EP 3272710 A1 KR 10-2018-0010122 A CN 107644981 A	
JP 6734491 B1	05 August 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 C; C01G53/00 A; C01G53/00 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）） C01G53/00; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525 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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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 2007-59142 A (日産自動車株式会社) 08.03.2007 (2007 - 03 - 08) 段落0015-0103, 図1, 3	5-6
A	全文, 全図	1-4
A	JP 2007-48525 A (日産自動車株式会社) 22.02.2007 (2007 - 02 - 22) 全文, 全図	1-6
A	US 2017/0338471 A1 (Battelle Memorial Institute) 23.11.2017 (2017 - 11 - 23) 全文, 全図	1-6
A	JP 2018-185929 A (トヨタ自動車株式会社) 22.11.2018 (2018 - 11 - 22) 全文	1-6
A	JP 2019-175830 A (太平洋セメント株式会社) 10.10.2019 (2019 - 10 - 10) 全文	1-6
A	JP 2020-74264 A (三星エスディアイ株式会社) 14.05.2020 (2020 - 05 - 14) 全文, 全図	1-6
A	JP 6734491 B1 (住友化学株式会社) 05.08.2020 (2020 - 08 - 05) 全文, 全図	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 10.11.2021	国際調査報告の発送日 22.11.2021	
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） 川村 裕二 4X 3349 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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/JP2021/035283

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-59142 A	08.03.2007	(ファミリーなし)	
JP 2007-48525 A	22.02.2007	(ファミリーなし)	
US 2017/0338471 A1	23.11.2017	(ファミリーなし)	
JP 2018-185929 A	22.11.2018	(ファミリーなし)	
JP 2019-175830 A	10.10.2019	(ファミリーなし)	
JP 2020-74264 A	14.05.2020	US 2018/0026268 A1 全文,全図 EP 3272710 A1 KR 10-2018-0010122 A CN 107644981 A	
JP 6734491 B1	05.08.2020	(ファミリーなし)	