

(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
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/171093 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 41/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006368

(22) 国際出願日: 2020年2月18日(18.02.2020)

(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 2019-029871 2019年2月21日(21.02.2019) 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1
1番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小田 周平(ODA, Shuhei); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池材料事業本部内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠重, 外(ITO, Tadashige et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1
番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安
田生命ビル) 16階 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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES

(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

(57) **Abstract:** A method for producing a positive electrode active material for lithium ion secondary batteries, which comprises: a water washing step wherein a lithium nickel composite oxide containing Li, Ni and an element M is cleaned with water and filtered, thereby obtaining a cleaned cake; a mixing step wherein the cleaned cake and a tungsten compound that does not contain lithium are mixed with each other, while being heated, thereby obtaining a tungsten mixture; and a heat treatment step wherein the tungsten mixture is subjected to a heat treatment. The moisture percentage of the cleaned cake is from 3.0% by mass to 10.0% by mass (inclusive); the ratio of the number of tungsten atoms contained in the tungsten mixture to the total number of Ni atoms and the element M atoms contained in the lithium nickel composite oxide is from 0.05% by atom to 3.00% by atom (inclusive); and the temperature of the mixing step is from 30 ° C to 70°C (inclusive).

(57) 要約: Li と、Ni と、元素Mと、を含有するリチウムニッケル複合酸化物を、水により洗浄、濾過し、洗浄ケーキとする水洗工程と、洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物と、を加熱しながら混合してタングステン混合物を得る混合工程と、タングステン混合物を熱処理する熱処理工程と、を有し、洗浄ケーキの水分率が3.0質量%以上10.0質量%以下であり、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるNi、および元素Mの原子数の合計に対する、タングステン混合物に含まれるタングステンの原子数の割合が0.05原子%以上3.00原子%以下であり、混合工程の温度が30°C以上70°C以下であるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

WO 2020/171093 A1

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 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量の二次電池の開発が強く望まれている。また、ハイブリット自動車を始めとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池の開発も強く望まれている。

[0003] このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池がある。このリチウムイオン二次電池は、負極と正極と電解質等で構成され、負極および正極の活物質は、リチウムを脱離および挿入することの可能な材料が用いられている。

[0004] このようなリチウムイオン二次電池は、現在研究、開発が盛んに行われているところであるが、中でも、層状またはスピネル型のリチウムニッケル複合酸化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。

[0005] これまで主に提案されている材料としては、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) や、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、マンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) などを挙げることができる。

[0006] このうちリチウムニッケル複合酸化物は、サイクル特性が良く、低抵抗で高出力が得られる材料として注目されている。そして、リチウムイオン二次

電池用正極活物質に関して、近年ではリチウムイオン二次電池とした際の高出力化に必要な低抵抗化が重要視されている。

[0007] 上記低抵抗化を実現する方法として異元素の添加が用いられており、とりわけW、Mo、Nb、Ta、Reなどの高価数をとることができる遷移金属が有用とされている。

[0008] 例えば、特許文献1には、所定の組成式を満たし、Mo、W、Nb、TaおよびReから選ばれる1種以上の元素が、上記組成式におけるMn、Ni及びCoの合計モル量に対して0.1モル%以上、5モル%以下の割合で含有されているリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体が提案されている。また、特許文献1では、炭酸リチウムと、Ni化合物、Mn化合物、Co化合物と、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む金属化合物とを、液体媒体中で粉碎し、これらを均一に分散させたスラリーを噴霧乾燥する噴霧乾燥工程と、得られた噴霧乾燥体を焼成する焼成工程とを含むリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法が開示されている。

[0009] 特許文献1によれば、リチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の低コスト化および高安全性化と高負荷特性、粉体取り扱い性向上の両立を図ることができるとされている。

[0010] しかし、特許文献1に開示された上記製造方法によれば、上記リチウム遷移金属系化合物粉体は、原料を液体媒体中で粉碎し、これらを均一に分散させたスラリーを噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥体を焼成することで得ている。そのため、Mo、W、Nb、TaおよびReなどの異元素の一部が層状に配置されているNiと置換してしまい、電池の容量やサイクル特性などの電池特性が低下してしまう問題があった。

[0011] また、特許文献2には、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、そのリチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子及びその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在し、その粒子の少なくとも表面に、モリブデン、

バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を備える化合物を有する非水電解質二次電池用正極活物質が提案されている。また、特許文献2には、上記非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法として、モリブデン化合物等の添加元素の化合物と、リチウム化合物と、コバルト等を共沈させた後熱処理して得られた化合物との混合物である原料混合物を焼成、粉碎する方法が開示されている。

[0012] 特許文献2に開示された非水系電解質二次電池用正極活物質によれば、特に、粒子の表面にモリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する化合物を有することにより、熱安定性、負荷特性および出力特性の向上を損なうことなく、初期特性が向上するとされている。

[0013] しかしながら、特許文献2においては、モリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の添加元素による効果は、初期特性、すなわち初期放電容量および初期効率の向上にあるとされ、出力特性を向上させるものではなかった。また、特許文献2に開示された製造方法によれば、モリブデン化合物等の添加元素の化合物と、リチウム化合物と、コバルト等を共沈させた後熱処理して得られた化合物との混合物である原料混合物を焼成するため、添加元素の一部が層状に配置されているニッケルと置換してしまい電池特性の低下を招く問題があった。

[0014] また、特許文献3には、所定の組成を有する複合酸化物粒子にタングステン酸化合物を被着させて加熱処理を行ったもので、炭酸イオンの含有量が0.15質量%以下である正極活物質が提案されている。また、特許文献3には、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)とを含む複合酸化物粒子に、タングステン酸化合物を被着させる被着工程と、上記タングステン酸化合物を被着させた上記複合酸化物粒子を加熱処理する加熱工程とを有する正極活物質の製造方法が開示されている。

[0015] 特許文献3によれば、非水電解液等の分解によるガス発生を抑制することができるとされている。または、正極活物質中自身からのガス発生を抑制す

ることができる。しかしながら、出力特性を向上させるものではなかった。

[0016] また、リチウムニッケル複合酸化物の高出力化に関する改善も行われている。

[0017] 例えば特許文献4には、一次粒子および、その一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物であって、そのリチウム金属複合酸化物の表面に、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ のいずれかで表されるタングステン酸リチウムを含む微粒子を有する非水系電解質二次電池用正極活物質が提案され、高容量とともに高出力が得られるとされている。

[0018] しかしながら、高容量が維持されながら高出力化されているものの、更なる高容量化が要求されている。

[0019] 特許文献5には、リチウムニッケル複合酸化物粒子と、リチウムを含有しないタングステン化合物粉末および水を混合してタングステン混合物を得る混合工程と、前記タングステン混合物を熱処理する熱処理工程を有し、前記熱処理工程が、前記タングステン混合物を熱処理することにより、リチウムニッケル複合酸化物粒子の一次粒子表面に存在するリチウム化合物とタングステン化合物粒子を反応させて前記タングステン化合物粒子を溶解して、一次粒子表面にタングステンを分散させたリチウムニッケル複合酸化物粒子を形成する第1熱処理工程と、前記第1熱処理工程の次に行う前記第1熱処理工程より高い温度で熱処理することにより、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子の一次粒子表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物を設けたリチウムニッケル複合酸化物粒子を形成する第2熱処理工程を有する非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0020] 特許文献1：日本国特開2009-289726号公報

特許文献2：日本国特開2005-251716号公報

特許文献3：日本国特開2010-40383号公報

特許文献4：日本国特開2013-125732号公報

特許文献5：日本国特開2017-063003号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0021] しかしながら、特許文献5の実施例においては、第1熱処理工程でタングステン混合物の混合粉末をアルミ製袋に入れ窒素ガスパージをした例が開示されているのみであり、係る方法を量産に適用した場合に非常に高コストになるという問題がある。
- [0022] 特許文献5では、混合工程、第1熱処理工程、第2熱処理工程が必要であり、工程数が多く、この点も製造コストを引き上げてしまう。さらに、アルミ製袋や真空乾燥機を使用することで、混合、熱処理の連続処理ができず、この点からもコスト面で不利である。
- [0023] そこで上記従来技術が有する問題に鑑み、本発明の一側面では、低コストで、リチウムイオン二次電池の正極に用いられた場合に、高容量とともに高出力が得られるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0024] 上記課題を解決するため本発明の一態様によれば、
- リチウム（Li）と、ニッケル（Ni）と、元素M（M）と、を含有するリチウムニッケル複合酸化物（ただし、前記元素MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Co及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素）を、水により洗浄、濾過し、洗浄ケーキとする水洗工程と、
- 前記洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物と、を加熱しながら混合してタングステン混合物を得る混合工程と、
- 前記タングステン混合物を熱処理する熱処理工程と、を有し、
- 前記洗浄ケーキの水分率が、3.0質量%以上10.0質量%以下であり、

前記リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケル、および前記元素Mの原子数の合計に対する、前記タングステン混合物に含まれるタングステンの原子数の割合が0.05原子%以上3.00原子%以下であり、

前記混合工程の温度が30℃以上70℃以下であるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

発明の効果

[0025] 本発明の一態様によれば、低コストで、リチウムイオン二次電池の正極に用いられた場合に、高容量とともに高出力が得られるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]偏析粒子を測定する際のSEM像の例である。

[図2]偏析粒子のSEM写真である。

[図3]偏析粒子のSEM写真である。

[図4]実施例、比較例において作製したコイン型電池の断面構成の説明図である。

[図5A]インピーダンス評価の測定例である。

[図5B]解析に使用した等価回路の概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明を実施するための形態について図面を参照して説明するが、本発明は、下記の実施形態に制限されることはなく、本発明の範囲を逸脱することなく、下記の実施形態に種々の変形および置換を加えることができる。

[リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法（以下、単に「正極活物質の製造方法」とも記載する）は、以下の工程を有することができる。

[0028] リチウム（Li）と、ニッケル（Ni）と、元素M（M）と、を含有するリチウムニッケル複合酸化物（ただし、元素MはMn、V、Mg、Mo、N

b、Ti、Co及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素)を、水により洗浄、濾過し、洗浄ケーキとする水洗工程。

洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物(以下、単に「タングステン化合物」とも記載する)と、を加熱しながら混合してタングステン混合物を得る混合工程。

タングステン混合物を熱処理する熱処理工程。

そして、洗浄ケーキの水分率は、3.0質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。また、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケル、および元素Mの原子数の合計に対する、タングステン混合物に含まれるタングステンの原子数の割合が0.05原子%以上3.00原子%以下であることが好ましい。

[0029] 混合工程の温度は30℃以上70℃以下とすることができる。

[0030] 以下、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を工程ごとに詳細に説明する。

(水洗工程)

水洗工程では、リチウムニッケル複合酸化物を、水により洗浄、濾過し、洗浄ケーキとすることができる。

[0031] 水洗工程において、リチウムニッケル複合酸化物を水により洗浄することで、リチウムニッケル複合酸化物から電池特性を劣化させる、粒子の表面に付着した余剰のリチウム成分である余剰リチウムや不純物元素を低減、除去することができる。また、水洗工程後の脱水の程度を調整することで、後述する混合工程でのリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面に存在するリチウム化合物とタングステン化合物との反応を促進させるために必要な水分をリチウムニッケル複合酸化物に付与することができる。

[0032] 水洗工程では、例えばリチウムニッケル複合酸化物を水に添加してスラリーとし、該スラリーを攪拌することでリチウムニッケル複合酸化物の洗浄(水洗)を実施することができる。水により洗浄を行った後は、濾過することで、洗浄ケーキであるリチウムニッケル複合酸化物と、濾液とに分離するこ

とができる。

- [0033] 水洗工程に供するリチウムニッケル複合酸化物は、リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、元素M (M) と、を物質量の比で $Li : Ni : M = y : 1 - x : x$ の割合で含有することができる。なお、 x 、 y は、 $0 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.20$ を満たすことが好ましい。また、元素MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Co及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素とすることができる。そして、リチウムニッケル複合酸化物は層状構造を有する化合物、すなわち層状化合物であることが好ましい。
- [0034] リチウムニッケル複合酸化物は、例えば一般式 $Li_y Ni_{1-x} M_x O_{2+\alpha}$ で表すことができる。なお、 x 、 y 、及び元素Mについては既に説明したため、ここでは説明を省略する。 α は、例えば $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ であることが好ましい。
- [0035] リチウムニッケル複合酸化物は、例えば一次粒子と、一次粒子が凝集した二次粒子とを有する粉末の形態を有することができる。
- [0036] 水洗工程で用いる水については特に限定されないが、不純物の混入を防ぐために純水であることが好ましく、特にリチウムニッケル複合酸化物への不純物の付着による電池特性の低下を防ぐ観点から、電導度が $10 \mu S/cm$ 未満の水がより好ましく、 $1 \mu S/cm$ 以下の水がさらに好ましい。
- [0037] なお、スラリー濃度を低くしてスラリーのハンドリング性を良くしつつ、電池特性への悪影響を防ぐために、スラリーを形成するために使用する水に水酸化リチウムを添加しておくこともできる。スラリーを形成するために使用する水に水酸化リチウムを添加しておく場合、水洗工程で得られる濾液の電導度が $40 mS/cm$ 以上 $80 mS/cm$ 以下となるようにその添加量を調整しておくことが好ましい。
- [0038] 水洗工程における、リチウムニッケル複合酸化物の水洗の程度は特に限定されないが、例えば水洗工程で濾過後に得られる、濾液の電導度が $40 mS/cm$ 以上 $80 mS/cm$ 以下となるように水洗条件、すなわち、洗浄の条件を選択することが好ましい。なお、ここでの洗浄の条件とは、例えばリチ

ウムニッケル複合酸化物を水に添加して得られるスラリーの濃度や、攪拌時間、用いる水の温度等が挙げられる。濾液の電導度が 40 mS/cm 以上となるように水洗することで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面から、リチウム化合物が過剰に洗い流されることを抑制することができる。このため、水洗工程後のリチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面には、タングステン化合物との反応に必要なリチウム化合物が配置され、後述する混合工程で、タングステンおよびリチウムを含む化合物を十分に形成することができる、特に出力特性を向上させることができるからである。

[0039] また、濾液の電導度が 80 mS/cm 以下となるように水洗することで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面から、タングステンおよびリチウムを含む化合物を形成するための必要量よりも多い、余剰のリチウム成分を適切に除去し、電池特性を高めることができる。

[0040] 水洗を行う際に、リチウムニッケル複合酸化物を水に分散させたスラリーのスラリー濃度は特に限定されないが、スラリー濃度が薄いほど濾液の電導度が小さくなり易く、例えば該スラリー濃度は 750 g/L 以上 1500 g/L 以下であることが好ましい。

[0041] また、水洗を行う際の温度、すなわちスラリー温度についても特に限定されないが、温度が低いほど濾液の電導度が小さくなり易く、例えば 20°C 以上 30°C 以下とすることが好ましい。

[0042] 水洗時間、すなわちスラリーを攪拌する時間についても特に限定されないが、5分間以上60分間以下程度とすることが好ましい。水洗時間を5分間以上とすることで、リチウムニッケル複合酸化物の粉末表面の余剰のリチウム成分や、不純物を十分に除去することができる。一方、水洗時間を長くしても洗浄効果の改善はなく、生産性が低下する。このため、上述のように水洗時間は60分間以下とすることが好ましい。

[0043] スラリーを所定時間攪拌して洗浄した後、上述のようにスラリーを濾過して、洗浄ケーキであるリチウムニッケル複合酸化物と、濾液とに分離することができる。濾過の際、必要に応じて洗浄ケーキの水分率を調整するため、

脱水処理をあわせて行うこともできる。

[0044] 洗浄後に得られる洗浄ケーキの水分率は特に限定されないが、3.0質量%以上10.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以上7.0質量%以下であることがより好ましく、4.0質量%以上6.0質量%以下であることがさらに好ましい。

[0045] これは、洗浄ケーキの水分率を3.0質量%以上とすることで、後述する混合工程において、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面に存在するリチウム化合物と、タングステン化合物との反応を特に促進することができるからである。リチウム化合物と、タングステン化合物との反応を促進することで、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物の粒子を十分に形成し、リチウムイオン二次電池の正極に用いた場合に、その出力特性を特に高めることができる。

[0046] 一方、水分率を10.0質量%以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物の洗浄ケーキの粘度が高くなることを抑制し、後述する混合工程等において、タングステン化合物とを特に均一に混合し、混合時間等を抑制することができる。

(混合工程)

混合工程では、洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを加熱しながら混合し、水分を含んだリチウムニッケル複合酸化物とリチウムを含有しないタングステン化合物との混合物であるタングステン混合物を得られる。なお、後述するように、混合工程においてタングステン化合物の少なくとも一部は、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に存在する余剰のリチウム化合物と反応し、タングステンおよびリチウムを含む化合物を生成すると考えられる。このため、タングステン混合物は、タングステン化合物に替えて、もしくはタングステン化合物に加えてさらに、タングステンおよびリチウムを含む化合物を含むこともできる。

[0047] 混合工程はアルミニウムパウチ等の閉鎖された容器内に入れることなく実施することが好ましい。

- [0048] 混合工程において混合した際に、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に存在する余剰のリチウム化合物が水に溶出する。このため、水溶性あるいはアルカリ性溶液において溶解可能なタングステン化合物を用いた場合には、混合工程においてタングステン化合物の溶解とタングステン成分の分散を進行させることができる。
- [0049] また、洗浄ケーキと、タングステン化合物とを加熱しながら混合することで、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に存在する余剰のリチウム化合物とタングステン化合物とを反応させることができる。そして、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に存在する余剰のリチウム化合物とタングステン化合物とを反応させて得られたタングステンおよびリチウムを含む化合物を水に溶解させ、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物を分散させることができる。
- [0050] 使用するタングステン化合物は、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子内部の一次粒子表面まで浸透させるため、タングステン混合物に含有される水分に溶解する水溶性であることが好ましい。また、タングステン混合物中の水分はリチウムの溶出によってアルカリ性となるため、タングステン化合物は、アルカリ性において溶解可能な化合物であってもよい。また、タングステン混合物は、混合工程で加熱されるため、タングステン化合物は、常温では水に溶解させることが困難であっても、混合工程時の加温で水に溶解する、もしくはリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面のリチウム化合物と反応してタングステンおよびリチウムを含む化合物を形成して水に溶解するものであれば好適に用いることができる。
- [0051] さらに、溶解したタングステン化合物は、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子内部の一次粒子表面まで浸透できる量があればよい。例えばタングステン化合物を過剰に添加した場合等には、混合後、さらには加熱後に一部は固体の状態となってもよい。
- [0052] このように、タングステン化合物は、リチウムを含まず、かつ混合工程等の加熱の際に、水に溶解可能な状態となっていることが好ましい。混合工程

に供するリチウムを含有しないタングステン化合物としては特に限定されないが、例えば酸化タングステン、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム等から選択された1種類以上が好ましく、不純物混入の可能性が低い酸化タングステン (WO_3)、およびタングステン酸 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) から選択された1種類以上をより好ましく用いることができる。

[0053] タングステン混合物中に含まれるタングステン量は特に限定されないが、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケル、および元素Mの原子数の合計に対して、タングステン混合物に含まれるタングステンの原子数が0.05原子%以上3.00原子%以下となるようにタングステン化合物を添加することが好ましく、0.05原子%以上2.00原子%以下となるように添加することがより好ましく、0.10原子%以上1.00原子%以下となるように添加することがさらに好ましく、0.10原子%以上0.50原子%以下となるように添加することが特に好ましい。

[0054] タングステン混合物中のタングステン量を上記範囲とすることで、得られる正極活物質中におけるリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に形成された、タングステンおよびリチウムを含む化合物に含まれるタングステン量を好ましい範囲とすることができる。このため、正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極の材料に用いた場合に充放電容量と出力特性とを特に向上し、かつ両立することができる。

[0055] なお、熱処理工程の後において得られる正極活物質に含まれるニッケル、および元素Mの原子数の合計に対するタングステンの原子数の割合は変化しない。このため、熱処理工程後に得られる正極活物質中のニッケル、および元素Mの原子数の合計に対するタングステンの原子数の割合についても上記タングステン混合物の場合と同じ範囲を充足することが好ましい。

[0056] 混合工程では、既述の様にリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に存在する余剰のリチウム化合物とタングステン化合物とを反応させるため、加熱しながら混合することが好ましい。なお、加熱しながら混合することで

、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面にタングステン化合物や、タングステンおよびリチウムを含む化合物を十分に分散させることもできる。

[0057] 混合工程において加熱する温度、すなわち混合温度は特に限定されない。混合工程の温度である混合温度は例えば30℃以上70℃以下とすることが好ましく、30℃以上60℃以下とすることがより好ましい。

[0058] 混合中のリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に存在するリチウム化合物とタングステン化合物との反応により、タングステン混合物の温度が若干上昇することがあるが、混合温度を70℃以下とすることで、混合工程の間のタングステン混合物中の水分量の減少を抑制しながら、タングステン化合物をリチウムニッケル複合酸化物の粒子中に均一に分散できる。また、タングステン化合物を均一に分散することで、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面に存在する余剰のリチウム化合物をタングステン化合物と十分に反応させることができる。ただし、混合温度を70℃を超える温度とすると、タングステン混合物の乾燥により、リチウム化合物とタングステン化合物との反応を促進させるために必要な水分量が得られないことがある。

[0059] 混合温度を30℃以上とすることで、タングステン化合物の分散を特に促進することができ、タングステン化合物と余剰のリチウム化合物の反応も特に促進することができる。

[0060] 混合工程を実施する時間は特に限定されず、混合温度等に応じて任意に選択することができ、5分以上30分以下が好ましい。混合時間を5分以上とすることで、タングステン化合物の分散や、タングステン化合物と余剰のリチウム化合物との反応を特に促進することができる。また、混合時間を過度に長くしてもタングステン化合物の分散や、タングステン化合物と余剰のリチウム化合物との反応の程度には大きな差異はないため、生産性を高め、コストを低減する観点から、混合時間は30分以下とすることが好ましい。

[0061] 混合工程の雰囲気は特に限定されないが、雰囲気中の二酸化炭素とリチウムニッケル複合酸化物粒子表面のリチウム成分との反応を避けるため、混合工程の雰囲気は、脱炭酸空気、不活性ガスのいずれかであることが好ましい。

。なお、脱炭酸空気とは、空気中の炭酸、すなわち二酸化炭素を低減した空気による雰囲気を意味する。不活性ガスとは、希ガス、窒素ガスから選択された1種類以上のガスによる雰囲気を意味する。

[0062] リチウムニッケル複合酸化物とリチウムを含まないタングステン化合物との混合には、一般的な混合機を用いることができる。例えば、シェーカーミキサーやレーディゲミキサー、ジュリアミキサー、Vブレンダーなどを用いてリチウムニッケル複合酸化物の形骸が破壊されない程度で十分に混合すればよい。

(熱処理工程)

熱処理工程では、タングステン混合物を熱処理することができる。熱処理工程では、タングステン混合物中の水分を十分に蒸発させ、リチウムニッケル複合酸化物粒子の一次粒子表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物を定着、すなわち固定することができる。

[0063] 熱処理工程における熱処理温度は特に限定されないが、100℃以上200℃以下であることが好ましい。これは、熱処理温度を100℃以上とすることで、タングステン混合物中の水分を十分蒸発させることができ、タングステンおよびリチウムを含む化合物を、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に十分に定着することができるからである。

[0064] また、熱処理温度を200℃以下とすることで、タングステンおよびリチウムを含む化合物を介してリチウムニッケル複合酸化物の粒子同士がネッキングを形成したり、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の比表面積が過度に低下することを抑制できる。このため、得られた正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極の材料に用いた場合に、電池特性を特に高めることができる。

[0065] 熱処理工程の熱処理時間は、特に限定されないが、水分を十分に蒸発させてタングステンおよびリチウムを含む化合物を定着させるために1時間以上5時間以下とすることが好ましい。また、生産性を向上させるためには減率乾燥時間を長く取るために、昇温速度を2℃/分以上の速度にすることが好

ましい。

[0066] 熱処理工程における雰囲気は、雰囲気中の二酸化炭素と、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面のリチウムとの反応を避けるため、脱炭酸空気、不活性ガスのいずれかであることが好ましい。

[0067] 熱処理工程を実施することで、リチウムニッケル複合酸化物粒子の表面に、タングステンおよびリチウムを含む化合物、具体的には例えばタングステン酸リチウムを形成することができる。

[0068] 以上に説明した本実施形態の正極活物質の製造方法によれば、水洗工程において得られた洗浄ケーキを、混合工程においてリチウムを含有しないタングステン化合物と加熱しながら混合を行うことで、タングステン化合物をリチウムニッケル複合酸化物の粒子中に均一に分散できる。また、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に存在する余剰のリチウム化合物とタングステン化合物とを反応させ、タングステンおよびリチウムを含む化合物を形成し、均一に分散できる。そして、熱処理工程において、水分を十分に蒸発させることで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物、例えばタングステン酸リチウムを均一に定着させることができる。従って、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面に他の粒子よりもタングステンおよびリチウムを含む化合物が多く析出した偏析粒子の割合を抑制できる。偏析粒子の割合を抑制することで、サイクル特性を高め、正極抵抗を抑制することができる。

[0069] また、混合工程で形成するタングステン混合物中のタングステン量を所定の範囲とすることで、得られる正極活物質中におけるリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に形成された、タングステンおよびリチウムを含む化合物に含まれるタングステン量を好ましい範囲とすることができる。このため、本実施形態の正極活物質の製造方法により得られた正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極の材料に用いた場合に充放電容量と出力特性とを特に向上し、かつ両立することができる。すなわち高容量とともに高出力が得られる。

[0070] さらに、本実施形態の正極活物質の製造方法によれば、アルミ製の容器等に密封する等の作業を要することなく、既述の水洗工程と混合工程と熱処理工程により所望の正極活物質を製造できる。このため、低コストで、既述の様に高容量とともに高出力の正極活物質を得ることができる。

[リチウムイオン二次電池用正極活物質]

次に、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質（以下、「正極活物質」とも記載する）の構成例について説明する。なお、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、例えば既述の正極活物質の製造方法により製造することができるため、既に説明した事項の一部は説明を省略する。

[0071] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、リチウム（Li）と、ニッケル（Ni）と、元素M（M）と、を物質量の比でLi : Ni : M = y : 1 - x : xの割合で含有するリチウムニッケル複合酸化物の粒子と、係るリチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面に配置されたタングステンおよびリチウムを含む化合物とを有する複合粒子を複数個含むことができる。

[0072] なお、上記x、yは、 $0 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.20$ を満たすことが好ましい、また、元素MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Co及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素とすることができる。

[0073] そして、複数の複合粒子のうち、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物が、他の複合粒子よりも多く配置された偏析粒子の割合を個数割合で0.1%以下とすることができる。また、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケル、および元素Mの原子数の合計に対する、タングステンおよびリチウムを含む化合物に含まれるタングステンの原子数の割合が、0.05原子%以上3.0原子%以下であることが好ましい。

[0074] 本実施形態の正極活物質は、上述のリチウムニッケル複合酸化物の粒子と、係るリチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面に配置されたタングステンおよびリチウムを含む化合物とを有する複合粒子を複数個有することができる。

る。なお、本実施形態の正極活物質は上記複合粒子から構成することもできる。

[0075] リチウムニッケル複合酸化物は、例えば一般式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2+\alpha}$ で表すことができる。x、y、及び元素Mについては既に説明したため、ここでは説明を省略する。 α は、例えば $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ であることが好ましい。リチウムニッケル複合酸化物は例えば層状構造を有することができる。すなわち層状化合物とすることができる。

[0076] また、リチウムニッケル複合酸化物の粒子は、一次粒子、及び該一次粒子が凝集した二次粒子を有することができる。

[0077] 係るリチウムニッケル複合酸化物を用いることにより高い充放電容量を得ることができる。

[0078] そして、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に、上述のようにタングステンおよびリチウムを含む化合物、例えばタングステン酸リチウムを配置した構成を有することができる。

[0079] 一般的に、正極活物質の表面が異種化合物により完全に被覆されてしまうと、リチウムイオンの移動（インターカレーション）が大きく制限されるため、結果的にリチウムニッケル複合酸化物のもつ高容量という長所が消されてしまうとも考えられる。しかしながら、本実施形態の正極活物質においては、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物を形成させているが、係るタングステンおよびリチウムを含む化合物は、リチウムイオン伝導性に優れ、リチウムイオンの移動を促す効果がある。このため、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物を配置することで、電解質との界面でリチウムの伝導パスを形成でき、正極活物質の反応抵抗（以下、「正極抵抗」と記載する場合もある）を低減して出力特性を向上させることができる。

[0080] すなわち、正極抵抗が低減されることで、電池内で損失される電圧が減少し、実際に負荷側に印加される電圧が相対的に高くなるため、高出力が得られる。また、負荷側への印加電圧が高くなることで、正極でのリチウムの挿

抜が十分に行われるため、電池容量も向上するものである。さらに、反応抵抗の低減により、充放電時における活物質の負荷も低減することから、サイクル特性も向上させることができる。

[0081] このようなタングステンおよびリチウムを含む化合物は、タングステンおよびリチウムを含むことで、リチウムイオン伝導性に優れ、リチウムイオンの移動を促す効果を有することができ、その具体的な組成は特に限定されない。ただし、タングステン酸リチウムであることが好ましく、例えば原子数の割合において、このタングステンおよびリチウムを含む化合物中に含有されるタングステンの50%以上が、 Li_4WO_5 の形態で存在することが好ましい。

[0082] これは、 Li_4WO_5 は、タングステンおよびリチウムを含む化合物の中でもリチウムイオンの導電パスが多く、リチウムイオンの移動を促す効果が高いため、原子数割合でWの50%以上が Li_4WO_5 の形態で存在することで、さらに高い反応抵抗の低減効果が得られる。

[0083] ここで、電解質とリチウムニッケル複合酸化物との接触は、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面で起こるため、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に、タングステンおよびリチウムを含む化合物が形成されていることが好ましい。

[0084] 本実施形態におけるリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面とは、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子の外面で露出している上記一次粒子表面と上記二次粒子外部と通じて電解質が浸透可能な上記二次粒子の表面近傍および内部の空隙に露出している上記一次粒子表面を含むものである。さらに、上記一次粒子間の粒界であっても上記一次粒子の結合が不完全で電解質が浸透可能な状態となっていれば上記一次粒子表面に含まれるものである。

[0085] すなわち、リチウムニッケル複合酸化物と電解質との接触は、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子が凝集して構成された二次粒子の外面のみでなく、上記二次粒子の表面近傍および内部の空隙、さらには上記不完全な粒界でも生じる。このため、上記一次粒子表面にもタングステンおよびリチウム

を含む化合物を形成、配置させ、リチウムイオンの移動を促すことが好ましい。

[0086] したがって、電解質との接触が可能なりチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面の多くにタングステンおよびリチウムを含む化合物を形成させることで、リチウムニッケル複合酸化物粒子の反応抵抗をより一層低減させることが可能となる。

[0087] ここで、タングステンおよびリチウムを含む化合物は完全に電解質との接触が可能な一次粒子の全表面において形成されている必要はなく、部分的に被覆した状態や点在している状態でもよい。部分的に被覆や点在の状態でも、電解質との接触が可能な一次粒子表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物が形成されていれば、正極抵抗の低減効果が得られる。

[0088] 本実施形態の正極活物質に含まれるリチウムニッケル複合酸化物の粒子は、その表面に均一にタングステンおよびリチウムを含む化合物が形成されていることが好ましい。

[0089] ここで、正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物の粒子と、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面に配置されたタングステンおよびリチウムを含む化合物とを有する複合粒子を複数個含んでいる。なお、リチウムニッケル複合酸化物の粒子としては、リチウムニッケル複合酸化物を含む一次粒子や、該一次粒子が凝集した二次粒子を有することができる。

[0090] そして、上記複合粒子間でリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に不均一にタングステンおよびリチウムを含む化合物が形成された場合は、複合粒子間でのリチウムイオンの移動が不均一となるため、特定の複合粒子に負荷がかかり、長期におけるサイクル特性の悪化や正極抵抗の上昇を招く恐れがある。

[0091] 本実施形態の正極活物質が、偏析粒子を含む場合、正極活物質を走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）で観察した場合、他の複合粒子は灰色（グレー色）であるのに対して、係る偏析粒子は白色となる。なお、偏析粒子とは、リチウムニッケル複

合酸化物の粒子表面に、他の複合粒子よりも多く、偏ってタングステンおよびリチウムを含む化合物が析出、配置された粒子を意味する。

[0092] このため、本実施形態の正極活物質を走査型電子顕微鏡で観察することで、偏析粒子の有無や、偏析粒子の個数割合等を算出することができる。

[0093] そして、本実施形態の正極活物質では既述の様に、複数の複合粒子のうち、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物が他の複合粒子よりも多く配置された偏析粒子の割合が個数割合で0.1%以下であることが好ましく、0.01%以下であることがより好ましい。複数の複合粒子のうちの偏析粒子の割合を0.1%以下とすることで、サイクル特性を高め、正極抵抗を抑制できる。

[0094] 複数の複合粒子のうち、偏析粒子の割合の下限値は特に限定されないが、偏析粒子は存在しないことが好ましいことから、0%以上とすることができる。

[0095] 本実施形態の正極活物質が有する複数の複合粒子のうちの、偏析粒子の割合の算出方法は特に限定されないが、例えば走査型電子顕微鏡により、正極活物質を10倍以上1000倍以下の倍率で、3視野以上20視野以下観察し、得られた複数の視野での画像内の複合粒子のうちの偏析粒子の割合を算出できる。走査型電子顕微鏡の観察条件は特に限定されないが、例えば加速電圧を1kV以上20kV以下とすることが好ましい。

[0096] 得られた複合粒子におけるタングステンおよびリチウムを含む化合物の均一性は、例えば、正極活物質から複数回、複合粒子をサンプリングしてタングステン含有量を分析した際のタングステン含有量の変動によって評価、確認することもできる。

[0097] また、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケル、および元素Mの原子数の合計に対する、タングステンおよびリチウムを含む化合物に含まれるタングステンの原子数の割合（以下、「タングステン量」とも記載する）は、0.05原子%以上3.00原子%以下とすることが好ましく、0.05原子%以上2.00原子%以下とすることがより好ましく、0.10原子

%以上1.00原子%以下とすることがさらに好ましく、0.10原子%以上0.50原子%以下とすることが特に好ましい。上記タングステン量を上記範囲とすることにより、正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極材料に用いた場合に、高い充放電容量と出力特性を両立することができる。

[0098] なお、本実施形態の正極活物質においては、例えばタングstenはリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に配置したタングstenおよびリチウムを含む化合物に、ニッケル、元素Mはリチウムニッケル複合酸化物に由来する。このため、上記タングsten量に関して、本実施形態の正極活物質が含有する、ニッケルおよび元素Mの原子数の合計に対する、タングstenの原子数の割合が、上述のように0.05原子%以上3.00原子%以下であることが好ましいと言い換えることもできる。

[0099] 上述のタングsten量を0.05原子%以上とすることで、出力特性を特に高めることができるため好ましい。

[0100] また、上述のタングsten量を3.00原子%以下とすることで、偏析粒子の発生を特に抑制できる。そして、タングsten量を3.00原子%以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物と電解質との間のリチウム伝導性を高め、充放電容量を高めることができる。

[0101] リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面に配置されたタングstenおよびリチウムを含む化合物の形態は特に限定されない。ただし、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面をタングstenおよびリチウムを含む化合物の厚膜である層状物で被覆した場合には、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の粒界に係る厚膜が充填され、比表面積の大幅な低下が起こる恐れがある。また、タングstenおよびリチウムを含む化合物の厚膜である層状物を形成した場合、係るタングstenおよびリチウムを含む化合物が、特定のリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に集中して形成され、他の多くのリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に形成されない場合がある。このため、タングstenおよびリチウムを含む化合物を介した、リチウムニッケル複合酸化物と電解質との接触面積が小さくなる恐れがある。

- [0102] したがって、より高い効果を得るため、タングステンおよびリチウムを含む化合物は、粒子径が1 nm以上300 nm以下の粒子としてリチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面に存在することが好ましい。
- [0103] タングステンおよびリチウムを含む化合物の粒子径を1 nm以上とすることで、特に十分なりチウムイオン伝導性を発揮することができる。また、タングステンおよびリチウムを含む化合物の粒子径を300 nm以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物の粒子を特に均一に形成することができ、反応抵抗を特に低減することができる。
- [0104] タングステンおよびリチウムを含む化合物の粒子が上記形態を採ることにより、電解質との接触面積を十分なものとして、リチウムイオン伝導性を効果的に向上できるため、充放電容量を特に向上させるとともに反応抵抗をより効果的に低減させることができる。
- [0105] ただし、タングステンおよびリチウムを含む化合物の粒子は、全てが粒子径1 nm以上300 nm以下の粒子として存在する必要はない。例えば、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に形成されたタングステンおよびリチウムを含む化合物の粒子の個数で50%以上が、上記範囲を満たしていることが、特に高い効果を得る観点から好ましい。
- [0106] 一方、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面をタングステンおよびリチウムを含む化合物の薄膜で被覆すると、比表面積が過度に低下することを抑制しながら、電解質との界面でLiの伝導パスを形成させることができ、より高い充放電容量の向上、反応抵抗の低減という効果が得られる。このような薄膜状のタングステンおよびリチウムを含む化合物により一次粒子表面を被覆する場合、タングステンおよびリチウムを含む化合物は、膜厚1 nm以上200 nm以下の被膜としてリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に存在することが好ましい。
- [0107] タングステンおよびリチウムを含む化合物の薄膜の膜厚を1 nm以上とすることで、該薄膜が特に十分なりチウムイオン伝導性を有することができる

。また、タングステンおよびリチウムを含む化合物の薄膜の膜厚を200 nm以下とすることで、リチウムイオン伝導性を特に高め、反応抵抗を特に低減することができるため、好ましい。

[0108] タングステンおよびリチウムを含む化合物の薄膜は、リチウムニッケル複合酸化物の粒子全体に形成されている必要はなく、例えばリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面上で部分的に形成されていてもよく、全ての被膜の膜厚範囲が1 nm以上200 nm以下でなくてもよい。一次粒子表面に少なくとも部分的に膜厚が1 nm以上200 nm以下のタングステンおよびリチウムを含む化合物の薄膜が形成されていれば、上述の高い効果が得られる。なお、例えば被膜としてタングステンおよびリチウムを含む化合物が形成される場合には、該化合物中に含有されるタングステン量を既述の範囲に制御することで、効果を得るために十分な量の膜厚1 nm以上200 nm以下の被膜を形成することもできる。

[0109] さらに、粒子形態と薄膜の形態が混在してリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物が形成されている場合にも、電池特性に関して高い効果が得られる。

[0110] また、正極活物質全体のリチウム量は特に限定されないが、正極活物質中のニッケルおよび元素Mの原子数の和(Me)とリチウムの原子数(Li)との比「Li/Me」が、0.95以上1.20以下であることが好ましく、0.97以上1.15以下であることがより好ましい。

[0111] Li/Meを0.95以上とすることで、得られた正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極の材料に用いた場合に、特に正極の反応抵抗を抑制し、電池の出力を高めることができるからである。また、Li/Meを1.20以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面の余剰リチウム成分を抑制することができるため、正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極の材料に用いた場合に、特に初期放電容量を高め、かつ正極の反応抵抗を抑制することができる。

[0112] なお、タングステンおよびリチウムを含む化合物に含まれるリチウム分は

、母材となるリチウムニッケル複合酸化物から供給されるため、タングステンおよびリチウムを含む化合物の形成前後において正極活物質全体のリチウム量は変化しない。

[0113] すなわち、タングステンおよびリチウムを含む化合物の形成後において、母材（芯材）としてのリチウムニッケル複合酸化物粒子の Li/Me は、形成前より減少する。このため、上述の Li/Me を 0.97 以上とすることで、より良好な充放電容量と反応抵抗を得ることができる。

[0114] したがって、正極活物質全体の Li/Me は、0.97 以上 1.15 以下であることがより好ましい。

[0115] 本実施形態の正極活物質の粉体特性は特に限定されないが、例えば比表面積は $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。正極活物質の比表面積を上記範囲とすることで、係る正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極の材料に用いた場合に、特に初期放電容量を高め、かつ正極の反応抵抗を抑制することができる。

[0116] 本実施形態の正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物粒子の二次粒子の表面および一次粒子表面にタングステンおよびリチウムを含む化合物を設け、出力特性およびサイクル特性を改善するもので、正極活物質としての粒径、タップ密度などの粉体特性は、特に限定されず、例えば通常用いられる正極活物質の範囲内であればよい。

[0117] また、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子の表面および一次粒子表面に、タングステンおよびリチウムを含む化合物を設けることによる効果は、例えば、リチウムコバルト系複合酸化物、リチウムマンガン系複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物などの粉末、さらに本発明で掲げた正極活物質だけでなく一般的に使用されるリチウム二次電池用正極活物質にも適用できる。

[リチウムイオン二次電池]

本実施形態のリチウムイオン二次電池（以下、「二次電池」ともいう。）は、既述の正極活物質を含む正極を有することができる。

[0118] 以下、本実施形態の二次電池の一構成例について、構成要素ごとにそれぞれ説明する。本実施形態の二次電池は、例えば正極、負極及び非水系電解質を含み、一般のリチウムイオン二次電池と同様の構成要素から構成される。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、下記実施形態をはじめとして、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、二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

(正極)

本実施形態の二次電池が有する正極は、既述の正極活物質を含むことができる。

[0119] 以下に正極の製造方法の一例を説明する。まず、既述の正極活物質（粉末状）、導電材および結着剤（バインダー）を混合して正極合材とし、さらに必要に応じて活性炭や、粘度調整などの目的の溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製することができる。

[0120] 正極合材中のそれぞれの材料の混合比は、リチウムイオン二次電池の性能を決定する要素となるため、用途に応じて、調整することができる。材料の混合比は、公知のリチウムイオン二次電池の正極と同様とすることができ、例えば、溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を100質量%とした場合、正極活物質を60質量%以上95質量%以下、導電材を1質量%以上20質量%以下、結着剤を1質量%以上20質量%以下の割合で含有することができる。

[0121] 得られた正極合材ペーストを、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、シート状の正極が作製される。必要に応じて、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できる。このようにして得られたシート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等し、電池の作製に供することができる。

[0122] 導電材としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛および膨張黒鉛など）や、アセチレンブラックや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。

[0123] 結着剤（バインダー）としては、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、セルロース系樹脂およびポリアクリル酸等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0124] 必要に応じ、正極活物質、導電材等を分散させて、結着剤を溶解する溶剤を正極合材に添加することもできる。溶剤としては、具体的には、N－メチルー2－ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。また、正極合材には、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もできる。

[0125] 正極の作製方法は、上述した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。例えば正極合材をプレス成形した後、真空雰囲気下で乾燥することで製造することもできる。

（負極）

負極は、金属リチウム、リチウム合金等を用いることができる。また、負極は、リチウムイオンを吸蔵・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材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布、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用いてもよい。

[0126] 負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛およびフェノール樹脂などの有機化合物焼成体、およびコークスなど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などの含フッ素樹脂を用いることができ、これらの活物質および結着剤を分散させる溶剤としては、N－メチルー2－ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。

（セパレータ）

正極と負極との間には、必要に応じてセパレータを挟み込んで配置するこ

とができる。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、公知のものを用いることができ、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどの薄い膜で、微少な孔を多数有する膜を用いることができる。

(非水系電解質)

非水系電解質としては、例えば非水系電解液を用いることができる。

[0127] 非水系電解液としては、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用いることができる。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、常温でも液体状の塩をいう。

[0128] 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や、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、ブタンスルトンなどの硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチルなどのリン化合物等から選ばれる1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いることもできる。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 無機固体電解質としては、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質等が挙げられる。

[0132] 酸化物系固体電解質としては、特に限定されず、例えば酸素（O）を含有し、かつリチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものを好適に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 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O—SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ （ $0 \leq x \leq 2/3$ ）、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0133] 硫化物系固体電解質としては、特に限定されず、例えば硫黄（S）を含有し、かつリチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものを好適に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、 $\text{Li}_2\text{S—P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S—SiS}_2$ 、 $\text{LiI—Li}_2\text{S—SiS}_2$ 、 $\text{LiI—Li}_2\text{S—P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI—Li}_2\text{S—B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—Li}_2\text{S—Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—Li}_2\text{S—SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4\text{—Li}_2\text{S—SiS}$ 、 $\text{LiI—Li}_2\text{S—P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI—Li}_3\text{PO}_4\text{—P}_2\text{S}_5$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0134] なお、無機固体電解質としては、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。

[0135] 有機固体電解質としては、イオン伝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。

（二次電池の形状、構成）

以上のように説明してきた本実施形態のリチウムイオン二次電池は、円筒形や積層形など、種々の形状にすることができる。いずれの形状を採る場合

であっても、本実施形態の二次電池が非水系電解質として非水系電解液を用いる場合であれば、正極および負極を、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、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リードなどを用いて接続し、電池ケースに密閉した構造とすることができる。

[0136] なお、既述の様に本実施形態の二次電池は非水系電解質として非水系電解液を用いた形態に限定されるものではなく、例えば固体の非水系電解質を用いた二次電池、すなわち全固体電池とすることもできる。全固体電池とする場合、正極活物質以外の構成は必要に応じて変更することができる。

[0137] 本実施形態の二次電池では、正極の材料として、既述の正極活物質を用いているため、高容量で高出力となる。

[0138] 特に、既述の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、例えば、2032型コイン電池の正極に用いた場合、200mAh/g以上の高い初期放電容量、すなわち高容量と低い正極抵抗が得られ、さらに高出力である。また、熱安定性が高く、安全性においても優れているといえる。

[0139] そして、本実施形態の二次電池は、各種用途に用いることができるが、高容量、高出力な二次電池とすることができるため、例えば常に高容量を要求される小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など）の電源に好適であり、高出力が要求される電気自動車用電源にも好適である。

[0140] また、本実施形態の二次電池は、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源として好適である。なお、本実施形態の二次電池は、純粹に電気エネルギーで駆動する電気自動車用の電源のみならず、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッド車用の電源としても用いることができる。

実施例

[0141] 以下に、実施例及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なんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における正極活物質及び電池の各種評価方法は、以下の通りである。

(正極活物質の評価)

(a) タングステン量の評価

得られた正極活物質の組成を ICP 発光分光分析装置（島津製作所製 型式：ICPS8100）を用いて評価した。そして、正極活物質の Ni および元素 M の原子数の合計に対する W の原子数の割合であるタングステン量を算出した。

[0142] 以下の各実施例、比較例において得られた正極活物質について、Ni、Co、Al の原子数の合計に対する、W の原子数の割合であるタングステン量を上述のように ICP 発光分光分析装置を用いて評価した。その結果、得られた正極活物質のタングステン量は、混合工程に供した母材であるリチウムニッケル複合酸化物に含まれる Ni、Co、Al の原子数の合計に対する、タングステン混合物に含まれる W の原子数の割合と等しくなることが確認できた。

(b) 偏析粒子割合

正極活物質中の複合粒子に含まれる偏析粒子の割合を算出するに当たって、まず正極活物質の粉末の任意の 10 か所を走査型電子顕微鏡にて印加電圧 5 kV、倍率 100 倍で撮像した。すなわち 10 視野で観察を行った。この際、1 つの視野において、例えば図 1 に示すような走査型電子顕微鏡写真が得られる。そして、その 10 枚の SEM 写真に写っている白色の粒子である偏析粒子の数をカウントし、10 枚の SEM 写真に含まれる複合粒子の内、偏析粒子の割合を算出するという方法で測定した。

[0143] なお、図 2、図 3 に示すように偏析粒子 A は白色の粒子として観察でき、他の複合粒子 B は灰色の粒子として観察できる。

(c) 比表面積

得られた正極活物質比表面積を全自動比表面積測定装置（マウンテック社

製 型式：Mac sorb HM model-1220により評価した。

(電池の製造及び評価)

(a) 電池の製造

正極活物質の評価には、図4に示す2032型コイン電池11(以下、コイン型電池と称す)を使用した。

[0144] 図4に示すように、コイン型電池11は、ケース12と、このケース12内に收容された電極13とから構成されている。

[0145] ケース12は、中空かつ一端が開口された正極缶12aと、この正極缶12aの開口部に配置される負極缶12bとを有しており、負極缶12bを正極缶12aの開口部に配置すると、負極缶12bと正極缶12aとの間に電極13を收容する空間が形成されるように構成されている。

[0146] 電極13は、正極13a、セパレータ13c及び負極13bとからなり、この順で並ぶように積層されており、正極13aが正極缶12aの内面に集電体14を介して接触し、負極13bが負極缶12bの内面に集電体14を介して接触するようにケース12に收容されている。正極13aとセパレータ13cとの間にも集電体14が配置されている。

[0147] なお、ケース12はガスケット12cを備えており、このガスケット12cによって、正極缶12aと負極缶12bとの間が非接触の状態を維持するように相対的な移動が固定されている。また、ガスケット12cは、正極缶12aと負極缶12bとの隙間を密封してケース12内と外部との間を気密液密に遮断する機能も有している。

[0148] 上記の図4に示すコイン型電池11は、以下のようにして製作した。

[0149] まず、各実施例、比較例で作製したリチウムイオン二次電池用正極活物質52.5mg、アセチレンブラック15mg、及びポリテトラフッ化エチレン樹脂(PTFE)7.5mgを混合し、100MPaの圧力で直径11mm、厚さ100 μ mにプレス成形して、正極13aを作製した。作製した正極13aを真空乾燥機中120℃で12時間乾燥した。

[0150] この正極13aと、負極13b、セパレータ13c及び電解液とを用いて

、上述したコイン型電池 11 を、露点が -80°C に管理された Ar 雰囲気グローブボックス内で作製した。

[0151] なお、負極 13b には、直径 14 mm の円盤状に打ち抜かれたペレット状の金属リチウム負極を用いた。

[0152] セパレータ 13c には膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン多孔膜を用いた。電解液には、1 M の LiClO_4 を支持電解質とするエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の等量混合液 (富山薬品工業株式会社製) を用いた。

(b) 評価

製造したコイン型電池 11 の性能を示す初期放電容量、正極抵抗は、以下のように評価した。

(b1) 初期放電容量

初期放電容量は、コイン型電池 11 を製作してから 24 時間程度放置し、開回路電圧 OCV (Open Circuit Voltage) が安定した後、正極に対する電流密度を $0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ としてカットオフ電圧 4.3 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 3.0 V まで放電したときの容量を初期放電容量とした。

(b2) 正極抵抗

正極抵抗は、コイン型電池 11 を充電電位 4.1 V で充電して、周波数応答アナライザ及びポテンショガルバナスタット (ソーラトロン製、1255 B) を使用して交流インピーダンス法により測定すると、図 5 (A) に示すナイキストプロットが得られる。

[0153] このナイキストプロットは、溶液抵抗、負極抵抗とその容量、及び、正極抵抗とその容量を示す特性曲線の和として表している。

[0154] 電極における電池反応は、電荷移動に伴う抵抗成分と電気二重層による容量成分とからなり、これらを電気回路で表すと抵抗と容量の並列回路となり、電池全体としては溶液抵抗と負極、正極の並列回路を直列に接続した等価回路で表される。

[0155] このため、図5（A）に示したナイキストプロットに基づき図5（B）に示した等価回路を用いてフィッティング計算を行い、正極抵抗の値を算出した。

[0156] なお、本実施例では、正極活物質及び二次電池の作製には、特に断らない限り和光純薬工業株式会社製試薬特級の各試料を使用した。

[実施例1]

以下の手順に従い、正極活物質、リチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。

（水洗工程）

Niを主成分とする酸化物と水酸化リチウムを用いて公知技術で得られた $\text{Li}_{1.025}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表される、層状化合物であるリチウムニッケル複合酸化物粒子の粉末を母材とした。なお、以下の他の実施例、比較例でも母材として層状化合物のリチウムニッケル複合酸化物を用いている。

[0157] そして、6000gの母材に25℃の純水を6000mL添加してスラリーとし、15分間該スラリーを攪拌することで水洗を行った。水洗後はフィルタープレスを用いて濾過することで固液分離した。濾過後に得られた濾液の電導度を横河電気株式会社製SCメーターSC72により測定したところ、56mS/cmであった。また、洗浄ケーキの水分率は4.5質量%であった。

（混合工程）

洗浄ケーキをパドル型混合装置（太平洋機工株式会社製、パムアベックスミキサWB-75型）に投入し、洗浄ケーキ中に含まれる母材のNi、Co、Alの原子数の合計に対してタングステン混合物に含まれるタングステンの原子数の割合であるタングステン量が0.15原子%になるように酸化タングステン（ WO_3 ）を洗浄ケーキ上に投入して、60℃で30分混合してタングステン混合物を得た。

（熱処理工程）

その後、スチームチューブ式乾燥機を用いて200℃で120分熱処理をし、その後炉冷した。

[0158] なお、混合工程および熱処理工程の雰囲気は脱炭酸空気とした。

[0159] 最後に目開き38 μm の篩にかけ解砕することにより、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウムの粒子を有する正極活物質を得た。

[0160] 得られた正極活物質について、組成分析を行い、含有するタングステン量の、Ni、および元素Mの原子数の合計に対する割合を算出したところ、混合工程におけるタングステン量と同じ0.15原子%になっていることを確認できた。また、偏析粒子の割合を算出した。

[0161] また、得られた正極活物質を使用して作製された正極を有する図4に示すコイン型電池11の電池特性を評価した。なお、正極抵抗は実施例1を1.00とした相対値を評価値とした。

[0162] 試験条件と評価結果を表1に示す。

[実施例2]

混合工程において、タングステン量が0.05原子%になるように WO_3 を洗浄ケーキ上に投入した点以外は実施例1と同様にして正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0163] 試験条件と評価結果を表1に示す。

[実施例3]

混合工程において、タングステン量が0.30原子%になるように WO_3 を洗浄ケーキ上に投入した点以外は実施例1と同様にして正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0164] 試験条件と評価結果を表1に示す。

[実施例4]

混合工程における混合温度を30℃に変更した点以外は実施例1と同様にして正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0165] 試験条件と評価結果を表1に示す。

[実施例 5]

混合工程における混合温度を 70℃に変更した点以外は実施例 1 と同様に
して正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0166] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[実施例 6]

混合工程における混合時間を 10 分に変更した点以外は実施例 1 と同様に
して正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0167] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[実施例 7]

Ni を主成分とする酸化物と水酸化リチウムを用いて公知技術で得られた
 $\text{Li}_{1.025}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表される、層状化合物であるリ
チウムニッケル複合酸化物粒子の粉末を母材としたこと以外は、実施例 1 と
同様にして正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0168] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[実施例 8]

Ni を主成分とする酸化物と水酸化リチウムを用いて公知技術で得られた
 $\text{Li}_{1.025}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表される、層状化合物であるリ
チウムニッケル複合酸化物粒子の粉末を母材としたこと以外は、実施例 1 と
同様にして正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0169] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[比較例 1]

洗浄工程後、タングステン化合物の添加を行わず、すなわち混合工程を行
わず、洗浄ケーキを熱処理工程に供した点以外は実施例 1 と同様にして正極
活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0170] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[比較例 2]

混合工程において、タングステン量が 0.04 原子%になるように WO_3 を
洗浄ケーキ上に投入した点以外は実施例 1 と同様にして正極活物質、二次電

池を作製し、評価を行った。

[0171] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[比較例 3]

混合工程における混合温度を 25℃に変更した点以外は実施例 1 と同様にして正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0172] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[比較例 4]

混合工程における混合温度を 80℃に変更した点以外は実施例 1 と同様にして正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0173] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[比較例 5]

水洗工程後に得られる洗浄ケーキの水分率を 2.5 質量%とした点以外は実施例 1 と同様にして正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0174] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[比較例 6]

Ni を主成分とする酸化物と水酸化リチウムを用いて公知技術で得られた $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表される、層状化合物であるリチウムニッケル複合酸化物粒子の粉末を母材としたこと以外は、比較例 1 と同様にして正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0175] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[比較例 7]

Ni を主成分とする酸化物と水酸化リチウムを用いて公知技術で得られた $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表される、層状化合物であるリチウムニッケル複合酸化物粒子の粉末を母材としたこと以外は、比較例 1 と同様にして正極活物質、二次電池を作製し、評価を行った。

[0176] 試験条件と評価結果を表 1 に示す。

[0177]

[表1]

	洗浄 ケーキの 水分率 (質量%)	タンゲステン 量 (原子%)	混合工程の条件		評価結果			
			混合 温度 (°C)	混合 時間 (分)	比表 面積 (m ² /g)	正極 抵抗	初期 放電容量 (mAh/g)	偏析 粒子割合 (%)
実施例1	4.5	0.15	60	30	0.96	1.00	210	0.054
実施例2	4.5	0.05	60	30	1.19	1.65	215	0.029
実施例3	4.5	0.30	60	30	0.69	0.95	204	0.073
実施例4	4.5	0.15	30	30	1.04	1.40	214	0.088
実施例5	4.5	0.15	70	30	0.76	0.83	205	0.016
実施例6	4.5	0.15	60	10	1.09	1.13	211	0.063
実施例7	4.5	0.15	60	30	1.05	0.71	212	0.055
実施例8	4.5	0.15	60	30	1.14	0.66	206	0.051
比較例1	4.5	0	-	-	1.40	2.19	216	0
比較例2	4.5	0.04	60	30	1.31	2.01	215	0.021
比較例3	4.5	0.15	25	30	1.32	1.97	214	0.095
比較例4	4.5	0.15	80	30	0.61	1.08	198	0.005
比較例5	2.5	0.15	60	30	1.32	1.98	202	0.140
比較例6	4.5	0	-	-	1.20	1.10	208	0
比較例7	4.5	0	-	-	1.25	1.05	202	0

表1から明らかなように、実施例1～実施例6の正極活物質を正極の材料に用いた二次電池は、正極抵抗は1.70以下と十分に低く、初期放電容量

も 200 mAh/g 以上と十分に高くなることを確認できた。このため、実施例 1～実施例 6 の正極活物質は、リチウムイオン二次電池の正極に用いられた場合に、高容量とともに高出力が得られる正極活物質となっていることを確認できた。また、実施例 1～実施例 6 においては、その製造工程において、アルミ製の容器等に密封する等の作業を要することなく、水洗工程と混合工程と熱処理工程により所望の正極活物質を製造できた。このため、低コストで、高容量とともに高出力の正極活物質を得ることができた。

[0178] 一方、比較例 1～比較例 5 の正極活物質を正極の材料に用いた二次電池は、正極抵抗が 1.70 を超えているか、初期放電容量が 200 mAh/g 未満であり、高容量と高出力を両立した二次電池とすることはできなかった。

[0179] 正極活物質の比表面積は、タングステン酸リチウムが粒子表面に分散している度合いを間接的に示しており、一次粒子上に均一にコートされるほど比表面積は小さくなる傾向を示す。

[0180] タングステン酸リチウム自身は導電性の低い化合物であるため、正極活物質表面を覆いすぎてしまうと、電池の初期放電容量が小さくなり、エネルギー密度が低下する傾向を示す。ただし、タングステン酸リチウムは、イオン導電率が高く、 Li の挿入脱離反応の抵抗を下げる効果を有する。このため、添加量を増やしたり、均一にコートすることで正極抵抗を下げるができる。

[0181] 実施例 1、4、5、比較例 3、4 の結果から、混合時の温度が低いほど、比表面積が高くなり易いことが確認できた。中でも混合温度が 25°C と最も低い比較例 3 は、正極抵抗が 1.97 と非常に高くなっており、混合工程での混合温度が 30°C 未満の場合、タングステン化合物の反応、分散が不十分であり、正極抵抗が高くなることを確認できた。

[0182] 一方、混合時の温度が 70°C を超えて高くなると、比較例 4 の様に、初期放電容量が大幅に低くなることを確認できた。

[0183] これらの結果から、混合温度を 30°C 以上 70°C 以下とすることで、低抵抗と、高容量とを両立できることが分かる。

- [0184] また、実施例 1 ～ 3 と、比較例 1、2 との比較から、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケルおよび元素 M の原子数の合計に対する、タングステン混合物に含まれるタングステンの原子数の割合であるタングステン量が 0.05 原子%以上 3.00 原子%以下となるようにタングステン化合物を添加することで、正極抵抗を大きく低減し、初期放電容量を高く維持できることを確認できた。
- [0185] さらに、実施例 1 と比較例 5 との比較から、ケーキの水分率が 2.5 質量%と低すぎる場合、正極抵抗が高くなることを確認できた。これは、タングステン化合物とリチウム成分との反応が不十分であり、タングステンとリチウムとを含有する化合物の生成が不十分であったためと考えられる。
- [0186] 実施例 1、7、8 と比較例 1、6、7 との比較からリチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケルとコバルトの比率が変わっても、タングステン化合物は同様に反応、分散させることができ、低抵抗と高容量を両立できることが分かる。
- [0187] 以上にリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を、実施形態および実施例等で説明したが、本発明は上記実施形態および実施例等に限定されない。特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形、変更が可能である。
- [0188] 本出願は、2019 年 2 月 21 日に日本国特許庁に出願された特願 2019-029871 号に基づく優先権を主張するものであり、特願 2019-029871 号の全内容を本国際出願に援用する。

請求の範囲

- [請求項1] リチウム (L i) と、ニッケル (N i) と、元素M (M) と、を含有するリチウムニッケル複合酸化物（ただし、前記元素MはM n、V、M g、M o、N b、T i、C o及びA lから選ばれる少なくとも1種の元素）を、水により洗浄、濾過し、洗浄ケーキとする水洗工程と、
- 前記洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物と、を加熱しながら混合してタングステン混合物を得る混合工程と、
- 前記タングステン混合物を熱処理する熱処理工程と、を有し、
- 前記洗浄ケーキの水分率が、3.0質量%以上10.0質量%以下であり、
- 前記リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケル、および前記元素Mの原子数の合計に対する、前記タングステン混合物に含まれるタングステンの原子数の割合が0.05原子%以上3.00原子%以下であり、
- 前記混合工程の温度が30℃以上70℃以下であ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] 前記リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム (L i) と、ニッケル (N i) と、前記元素M (M) と、を物質量の比でL i : N i : M = y : 1 - x : x（ただし、 $0 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.20$ ）の割合で含有する層状化合物である請求項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] 前記水洗工程において、前記濾過後に得られる濾液の電導度が40 mS / cm以上80 mS / cm以下となるように、前記洗浄の条件を選択する請求項1または請求項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] 前記洗浄ケーキの水分率が4.0質量%以上6.0質量%以下である請求項1～請求項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。

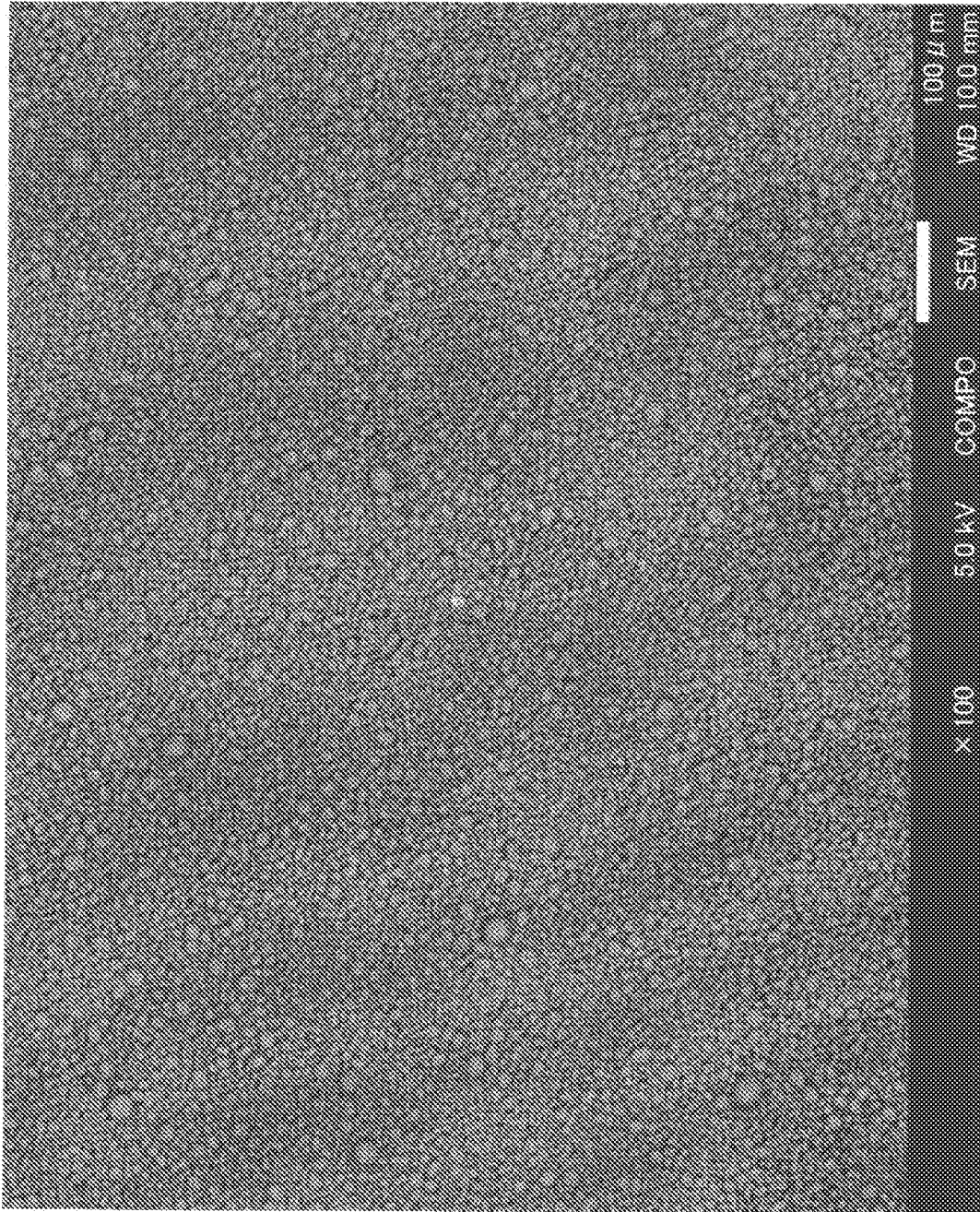
[請求項5] 前記リチウムを含有しないタングステン化合物が、酸化タングステン (WO_3) およびタングステン酸 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) から選択された 1 種類以上である請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項6] 前記混合工程の温度が 30°C 以上 60°C 以下である請求項 1 ～請求項 5 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。

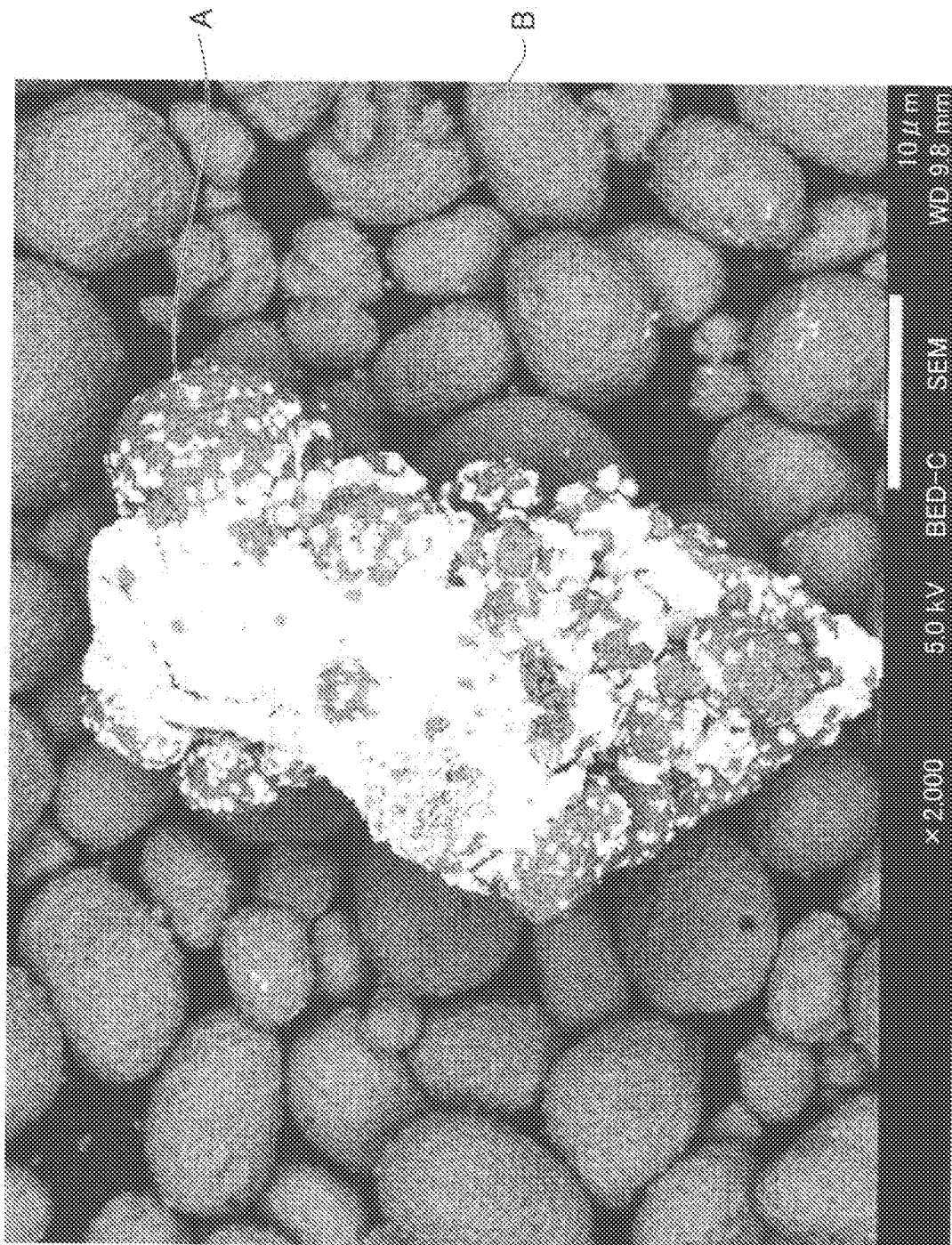
[請求項7] 前記熱処理工程の雰囲気、脱炭酸空気、不活性ガスのいずれかである請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項8] 前記熱処理工程の熱処理温度が、 100°C 以上 200°C 以下である請求項 1 ～請求項 7 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。

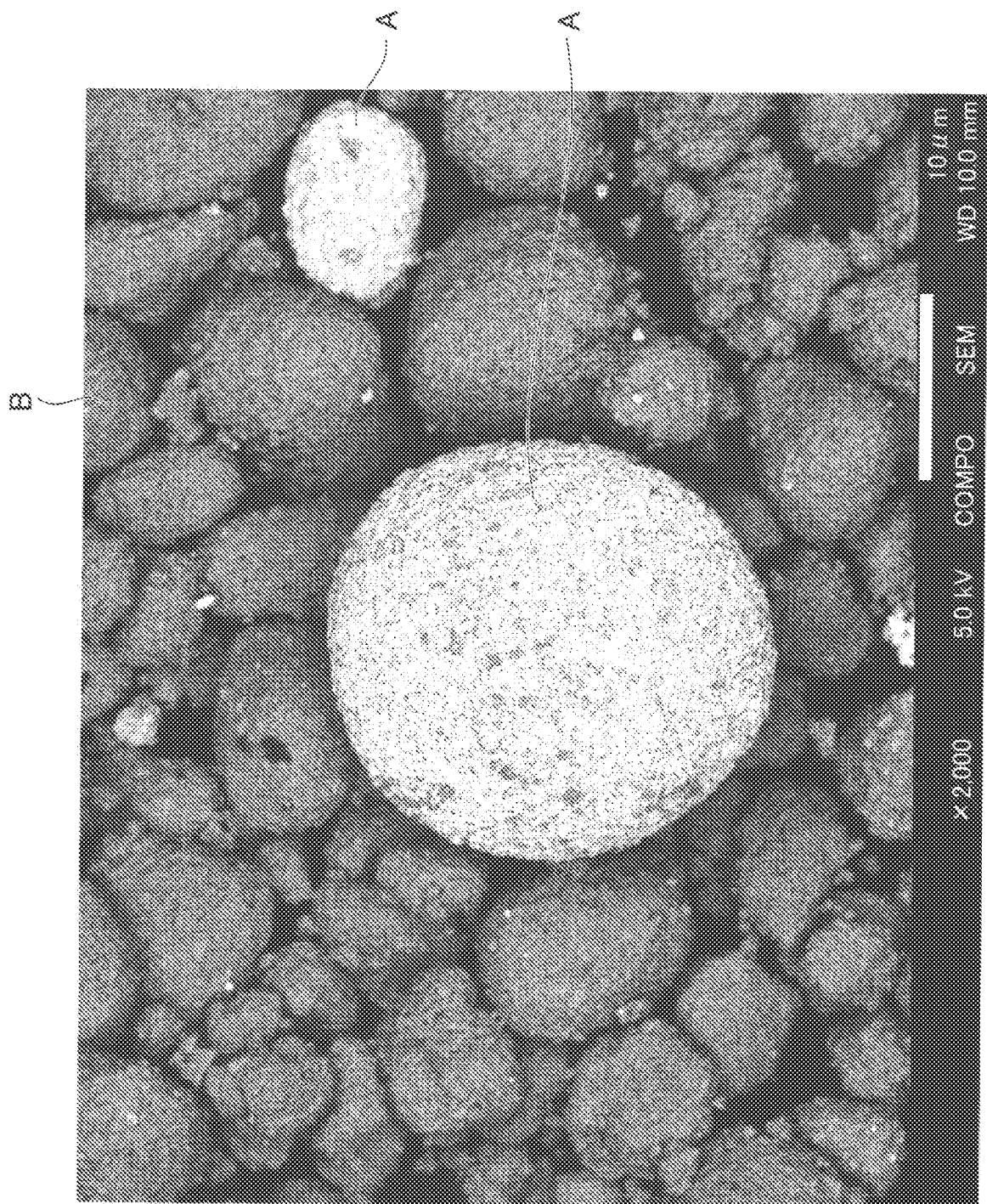
[図1]



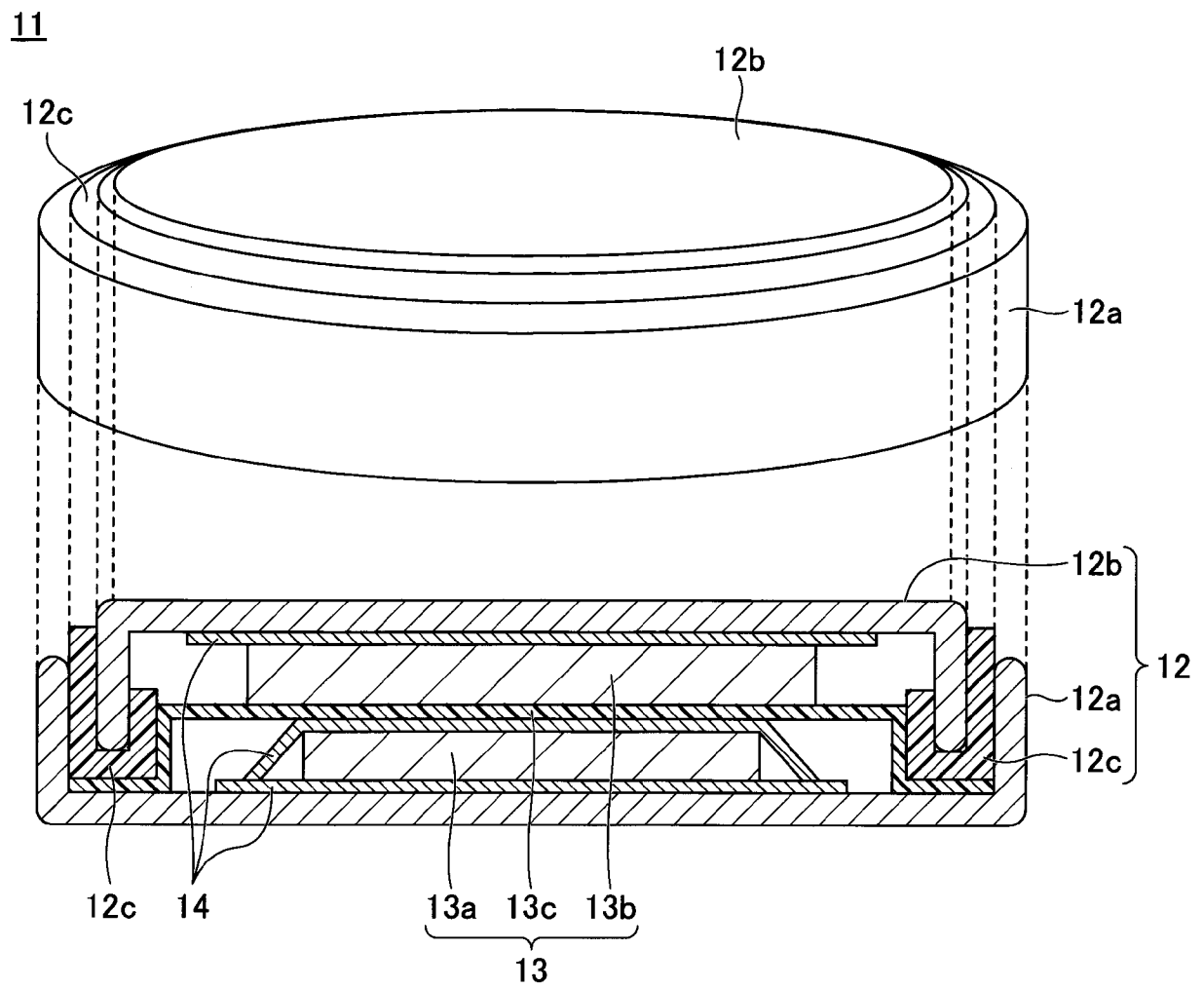
[図2]



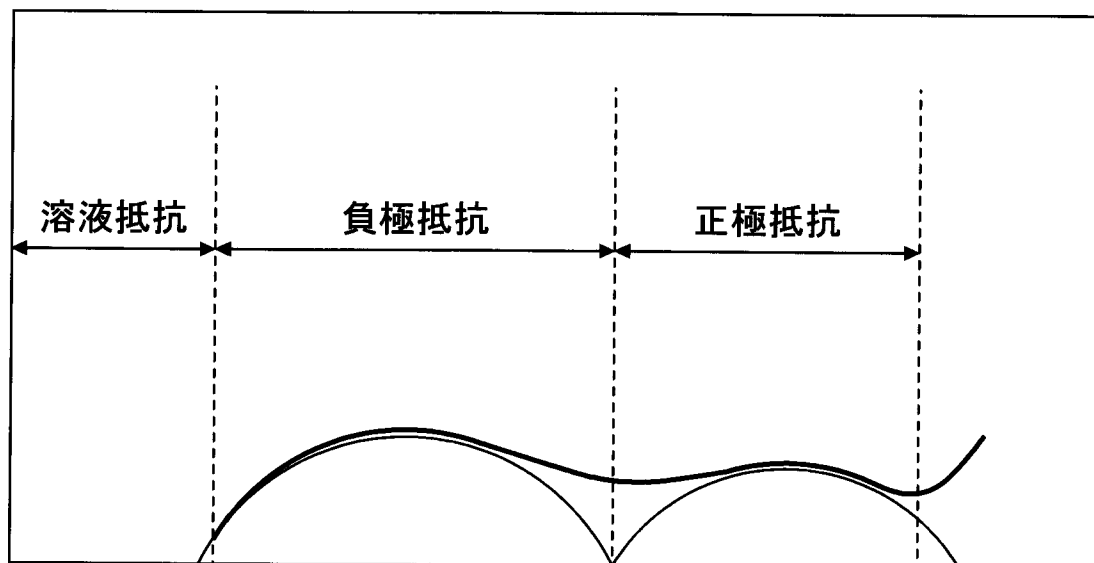
[図3]



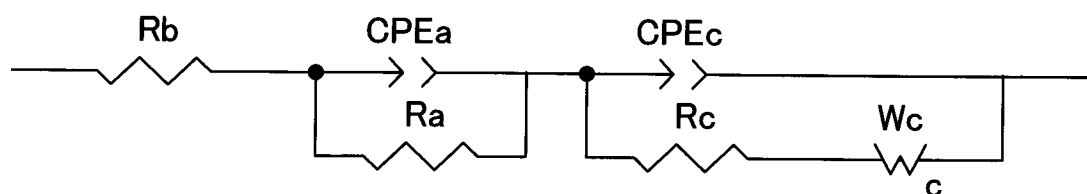
[図4]



[図5A]



[図5B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 41/00(2006.01)i; 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; H01M4/36 C; H01M4/505; C01G53/00 A; C01G41/00 B

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)

C01G41/00; 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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-084628 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 18.05.2017 (2017-05-18)	1-8
A	JP 2016-183090 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 20.10.2016 (2016-10-20)	1-8
A	IJP 2017-117700 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 29.06.2017 (2017-06-29)	1-8
A	JP 2017-117766 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 29.06.2017 (2017-06-29)	1-8
A	JP 11-016566 A (HITACHI, LTD.) 22.01.1999 (1999-01-22)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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

07 May 2020 (07.05.2020)

Date of mailing of the international search report

19 May 2020 (19.05.2020)

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/006368

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-084628 A	18 May 2017	US 2019/0020023 A1 CN 108352527 A	
JP 2016-183090 A	20 Oct. 2016	(Family: none)	
JP 2017-117700 A	29 Jun. 2017	(Family: none)	
JP 2017-117766 A	29 Jun. 2017	(Family: none)	
JP 11-016566 A	22 Jan. 1999	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 41/00(2006.01)i; 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; H01M4/36 C; H01M4/505; C01G53/00 A; C01G41/00 B		
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）） C01G41/00; 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2017-084628 A（住友金属鉱山株式会社）18.05.2017（2017-05-18）	1-8
A	JP 2016-183090 A（住友金属鉱山株式会社）20.10.2016（2016-10-20）	1-8
A	JP 2017-117700 A（住友金属鉱山株式会社）29.06.2017（2017-06-29）	1-8
A	JP 2017-117766 A（住友金属鉱山株式会社）29.06.2017（2017-06-29）	1-8
A	JP 11-016566 A（株式会社日立製作所）22.01.1999（1999-01-22）	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 “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 07.05.2020		国際調査報告の発送日 19.05.2020
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） 阿川 寛樹 4X 4437 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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/JP2020/006368

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-084628	A	18.05.2017	US	2019/0020023	A1	
				CN	108352527	A	
JP	2016-183090	A	20.10.2016	(ファミリーなし)			
JP	2017-117700	A	29.06.2017	(ファミリーなし)			
JP	2017-117766	A	29.06.2017	(ファミリーなし)			
JP	11-016566	A	22.01.1999	(ファミリーなし)			