

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-127004

(P2016-127004A)

(43) 公開日 平成28年7月11日(2016.7.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	4 G O 4 8
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	5 H O 5 0
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C	
C O 1 G 53/00 (2006.01)	H O 1 M 4/36 A	
C O 1 G 41/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00 A	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-212403 (P2015-212403)	(71) 出願人	000183303
(22) 出願日	平成27年10月28日 (2015.10.28)		住友金属鉱山株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-264247 (P2014-264247)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(32) 優先日	平成26年12月26日 (2014.12.26)	(74) 代理人	100123869
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 押田 良隆
		(72) 発明者	近藤 健太郎
			愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属
			鉱山株式会社 電池研究所内
		(72) 発明者	横山 潤
			愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属
			鉱山株式会社 電池研究所内
		(72) 発明者	古市 佑樹
			愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属
			鉱山株式会社 電池研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、及び該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極材として用いられた場合に高容量、高出力が得られる非水系電解質二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式： $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ （MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表される一次粒子及び一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるLiNi複合酸化物粒子を、水と混合して水洗した後に固液分離して洗浄ケーキを得る水洗工程と、その洗浄ケーキに、Liを含有しないW化合物粉末を混合してW混合物を得る混合工程と、そのW混合物を熱処理する熱処理工程を有し、その熱処理工程がW混合物の熱処理により、一次粒子表面にWを分散させる第1熱処理工程と、次に行う第1熱処理工程より高い温度で熱処理して一次粒子表面にタングステン酸リチウム化合物を形成する第2熱処理工程を有することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式： $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.95 < z < 1.30$ 、MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表される一次粒子及び一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなる層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粉末を、水と混合してスラリーを形成して、前記リチウムニッケル複合酸化物粉末を水洗した後に固液分離し、洗浄されたリチウムニッケル複合酸化物粒子で構成される洗浄ケーキを得る水洗工程と、

前記洗浄ケーキに、リチウムを含有しないタングステン化合物粉末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、洗浄後リチウムニッケル複合酸化物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を反応させて前記タングステン化合物を溶解して、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の一次粒子表面にタングステン酸リチウム化合物を形成し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ことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記水洗工程におけるスラリー濃度が、 $500 \sim 2500 \text{ g/L}$ であることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3】

前記水洗工程におけるスラリーの温度が、 $20 \sim 30$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記水洗工程において、得られる洗浄ケーキの水分率が、 $3.0 \sim 15.0$ 質量%に制御されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 5】

前記混合工程において用いる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)、またはタングステン酸($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】

前記タングステン混合物に含まれるタングステン量が、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子に含まれるNi、Co及びMの原子数の合計に対して、 $0.05 \sim 2.0$ 原子%であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 7】

前記熱処理工程における雰囲気、脱炭酸空気、不活性ガス、真空のいずれかであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記第1熱処理工程における熱処理の温度が、 $60 \sim 80$ であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 9】

前記第2熱処理工程における熱処理の温度が、 $100 \sim 200$ であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

一次粒子および一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなる層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粉末から構成された非水系電解質二次電池用正極活物質であって、

一般式： $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_a\text{O}_{2+\alpha}$ （ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.95 - z < 1.30$ 、 $0 < a < 0.03$ 、 $0 < \alpha < 0.15$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、Ti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が存在し、

前記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タングステン酸リチウム以外のリチウム化合物に含有されるリチウム量が、正極活物質の全量に対して0.05質量%以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

10

【請求項11】

前記正極活物質に含まれるタングステン量が、前記リチウムニッケル複合酸化物粉末に含まれるNi、Co及びMの原子数の合計に対して0.05～2.0原子%であることを特徴とする請求項10に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項12】

前記タングステン酸リチウムが、粒子径1～500nmの微粒子として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする請求項10または11に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

20

【請求項13】

前記タングステン酸リチウムが、膜厚1～200nmの被膜として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする請求項10または11に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項14】

前記タングステン酸リチウムが、粒子径1～500nmの微粒子及び膜厚1～200nmの被膜の両形態として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする請求項10または11に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項15】

硫酸根含有量が0.05質量%以下であることを特徴とする10～14のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

30

【請求項16】

請求項10～15のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を有することを特徴とする非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、及び該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

40

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が強く望まれている。

【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に代表される非水系電解質二次電池がある。このリチウムイオン二次電池は、負極及び正極と電解液等で構成され、負極及び正極の活物質は、リチウムを脱離及び挿入することの可能な材料が用いられている。

このような非水系電解質二次電池は、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

50

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。

【0004】

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。

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おり、近年では高出力化に必要な低抵抗化が重要視されている。

10

【0005】

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。

例えば、特許文献 1 には、Mo、W、Nb、Ta 及び Re から選ばれる 1 種以上の元素が、Mn、Ni 及び Co の合計モル量に対して 0.1 ~ 5 モル % 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、一次粒子の表面部分の Li 並びに Mo、W、Nb、Ta 及び Re 以外の金属元素の合計に対する Mo、W、Nb、Ta 及び Re の合計の原子比が、一次粒子全体の該原子比の 5 倍以上であることが好ましいとされている。

20

この提案によれば、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及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。

【0006】

しかし、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 及び 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。

30

【0007】

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、ホウ素及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。

【0008】

これにより、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質が得られるとされ、特に、粒子の表面にモリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素及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、負荷特性及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している。

40

【0009】

しかしながら、このモリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素及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及び初期効率の向上にあるとされ、出力特性に言及したものではない。また、開示されている製造方法によれば、添加元素をリチウム化合物と同時に熱処理した水酸化物と混合して焼成するため、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。

【0010】

50

さらに、特許文献 3 には、正極活物質の周りに Ti、Al、Sn、Bi、Cu、Si、Ga、W、Zr、B、Mo から選ばれた少なくとも一種を含む金属及びまたはこれら複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆した正極活物質が提案されている。

このような被覆により、酸素ガスを吸収させ安全性を確保できるとしているが、出力特性に関しては全く開示されていない。また、開示されている製造方法は、遊星ボールミルを用いて被覆するものであり、このような被覆方法では、正極活物質に物理的なダメージを与えてしまい、電池特性が低下してしまう。

【0011】

また、特許文献 4 には、ニッケル酸リチウムを主体と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 重量% 以下である正極活物質が提案されている。

この提案によれば、正極活物質の表面にタングステン酸化合物またはタングステン酸化合物の分解物が存在し、充電状態における複合酸化物粒子表面の酸化活性を抑制するため、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しているが、出力特性に関しては全く開示されていない。

【0012】

さらに、開示されている製造方法は、好ましくは被着成分を溶解した溶液の沸点以上に加熱した複合酸化物粒子に、タングステン酸化合物とともに硫酸化合物、硝酸化合物、ホウ酸化合物またはリン酸化合物を被着成分として溶媒に溶解した溶液を被着させるものであり、溶媒を短時間で除去するため、複合酸化物粒子表面にタングステン化合物が十分に分散されず、均一に被着されないという問題点がある。

【0013】

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。

例えば特許文献 5 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ニッケル複合酸化物であって、そのリチウムニッケル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。

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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献 1】特開 2009 - 289726 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 251716 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 16566 号公報

【特許文献 4】特開 2010 - 40383 号公報

【特許文献 5】特開 2013 - 125732 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は係る問題点に鑑み、正極材に用いられた場合に高容量とともに高出力が得られる非水系電解質二次電池用正極活物質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】

【0016】

本発明者は、上記課題を解決するため、非水系電解質二次電池用正極活物質として用いられているリチウムニッケル複合酸化物の粉体特性、及び電池の正極抵抗に対する影響について鋭意研究したところ、リチウムニッケル複合酸化物粉末を構成する一次粒子表面に、タングステン酸リチウム化合物を形成させることで、電池の正極抵抗を低減して出力特

10

20

30

40

50

性を向上させることが可能であることを見出した。

【0017】

さらに、その製造方法として、リチウムニッケル複合酸化物を水洗し、その洗浄ケーキにタングステン化合物を混合し、熱処理することにより、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化合物を形成させることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】

すなわち、本発明の第1の発明は、一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.95 < z < 1.30$ 、MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表される一次粒子及び、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなる層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粉末を、水と混合してスラリーを形成して、前記リチウムニッケル複合酸化物粉末を水洗した後に固液分離し、洗浄されたリチウムニッケル複合酸化物粒子で構成される洗浄ケーキを得る水洗工程と、その洗浄ケーキに、リチウムを含有しないタングステン化合物粉末を混合してタングステン混合物を得る混合工程と、得られたタングステン混合物を熱処理する熱処理工程を有し、その熱処理工程が、タングステン混合物を熱処理することにより、洗浄後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リチウム化合物とタングステン化合物を反応させてタングステン化合物を溶解して、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、第1熱処理工程の次に行う、第1熱処理工程より高い温度で熱処理することにより、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化合物を形成し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ことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

10

20

【0019】

本発明の第2の発明は、第1の発明の水洗工程におけるスラリー濃度が、 $500 \sim 2500 \text{ g/L}$ であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0020】

本発明の第3の発明は、第1及び第2の発明の水洗工程におけるスラリーの温度が、 $20 \sim 30$ であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

30

【0021】

本発明の第4の発明は、第1～3の発明の水洗工程において、得られる洗浄ケーキの水分率が、 $3.0 \sim 15.0$ 質量%に制御されることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0022】

本発明の第5の発明は、第1～4の発明における混合工程において用いる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)、またはタングステン酸($WO_3 \cdot H_2O$)であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

40

【0023】

本発明の第6の発明は、第1～5の発明におけるタングステン混合物に含まれるタングステン量が、リチウムニッケル複合酸化物粒子に含まれるNi、Co及びMの原子数の合計に対して、 $0.05 \sim 2.0$ 原子%であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0024】

本発明の第7の発明は、第1～6の発明における熱処理工程における雰囲気が、脱炭酸空気、不活性ガス、真空のいずれかであることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0025】

50

本発明の第 8 の発明は、第 1 ~ 7 の発明の第 1 熱処理工程における熱処理温度が、60 ~ 80 であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0026】

本発明の第 9 の発明は、第 1 ~ 8 の発明の第 2 熱処理工程における熱処理の温度が、100 ~ 200 であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0027】

本発明の第 10 の発明は、一次粒子及び、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなる層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粉末から構成された非水系電解質二次電池用正極活物質であって、一般式： $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y W_a O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.95 < z < 1.30$ 、 $0 < a < 0.03$ 、 $0 < \alpha < 0.15$ 、M は、Mn、V、Mg、Mo、Nb、Ti および Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素）で表され、その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が存在し、その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タングステン酸リチウム化合物以外のリチウム化合物に含有されるリチウム量が、正極活物質の全量に対して 0.05 質量% 以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

10

【0028】

本発明の第 11 の発明は、第 10 の発明における正極活物質に含まれタングステン量が、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれる Ni、Co 及び M の原子数の合計に対して 0.05 ~ 2.0 原子% であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

20

【0029】

本発明の第 12 の発明は、第 10 及び第 11 の発明におけるタングステン酸リチウムが、粒子径 1 ~ 500 nm の微粒子として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0030】

本発明の第 13 の発明は、第 10 及び第 11 の発明におけるタングステン酸リチウムが、膜厚 1 ~ 200 nm の被膜として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0031】

本発明の第 14 の発明は、第 10 及び第 11 の発明におけるタングステン酸リチウムが、粒子径 1 ~ 500 nm の微粒子及び膜厚 1 ~ 200 nm の被膜の両形態として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

30

【0032】

本発明の第 15 の発明は、第 10 ~ 第 14 の発明において、硫酸根含有量が 0.05 質量% 以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0033】

本発明の第 16 の発明は、第 10 ~ 15 の発明で得られた非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を有する非水系電解質二次電池である。

40

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、電池の正極材に用いた場合に、高容量とともに高出力が実現可能であり、サイクル特性が良好な非水系電解質二次電池用正極活物質が得られる。

さらに、その製造方法は、容易で工業的規模での生産に適したものであり、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図 1】インピーダンス評価の測定例と解析に使用した等価回路の概略説明図である。

【図 2】電池評価に使用したコイン型電池 1 の概略断面図である。

50

【図3】本発明のリチウムニッケル複合酸化物の断面SEM写真（観察倍率10000倍）である。

【発明を実施するための形態】

【0036】

以下、本発明について、まず本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質について説明した後、その製造方法と本発明による正極活物質を用いた非水系電解質二次電池について説明する。

【0037】

(1) 非水系電解質二次電池用正極活物質

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、

一次粒子と、一次粒子が凝集して形成された二次粒子とからなる層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粉末から構成された非水系電解質二次電池用正極活物質（以下、単に正極活物質ということがある。）であって、正極活物質の組成が一般式： $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y W_a O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 < y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、 $0 < a \leq 0.03$ 、 $0 < \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表され、その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が存在し、その一次粒子表面に存在するタングステン酸リチウム以外のリチウム化合物に含有されるリチウム量が、正極活物質の全量に対して0.05質量%以下であることを特徴とするものである。

【0038】

本発明においては、母材として組成が一般式： $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ （ただし、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 < y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表され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ものである。より高い充放電容量を得るためには、上記一般式において、 $x + y \leq 0.2$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.10$ とすることが好ましい。

さらに、その母材が一次粒子と一次粒子が凝集して形成された二次粒子とから構成されたリチウム金属複合酸化物粉末（以下、二次粒子と単独で存在する一次粒子を合わせて「リチウム金属複合酸化物粒子」ということがある。）の形態を採り、その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を存在させるとともに、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タングステン酸リチウム以外のリチウム化合物に含有されるリチウム量を正極活物質の全量に対して0.05質量%以下にすることにより、充放電容量を維持しながら出力特性を向上させ、さらにサイクル特性を向上させたものである。

【0039】

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持つ高容量という長所が消されてしまう。

対して、本発明においては、リチウムニッケル複合酸化物粒子の表面及び内部の一次粒子の表面にタングステン酸リチウム（以下、タングステン酸リチウムを「LWO」ということがある。）を形成させているが、このLWOは、リチウムイオン伝導性が高く、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一次粒子表面にLWOを形成させることで、電解液との界面でLiの伝導パスを形成することから、正極活物質の反応抵抗（以下、「正極抵抗」ということがある。）を低減して出力特性を向上させるものである。

【0040】

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、電池の充放電

10

20

30

40

50

容量（以下、「電池容量」ということがある。）も向上するものである。

【0041】

ここで、正極活物質の二次粒子表面のみを層状物で被覆した場合には、その被覆厚みに関わらず、比表面積の低下が起こるため、たとえ被覆物が高いリチウムイオン伝導性を持っていたとしても、電解液との接触面積が小さくなってしまう。また、層状物を形成すると、化合物の形成が特定の粒子表面に集中するという結果になり易い。

したがって、被覆物としての層状物が高いリチウムイオン伝導性を持っていることにより、充放電容量の向上、正極の反応抵抗の低減という効果が得られるものの、十分ではなく改善の余地がある。

【0042】

さらに、電解液との接触は、一次粒子表面で起こるため、一次粒子表面にLWOが形成されていることが重要である。

ここで、本発明における一次粒子表面とは、二次粒子の外表面で露出している一次粒子の表面と二次粒子外部と通じて電解液が浸透可能な二次粒子の表面近傍及び内部の空隙に露出している一次粒子の表面を含むものである。さらに、一次粒子間の粒界であっても一次粒子の結合が不完全で電解液が浸透可能な状態となっていれば含まれるものである。

この電解液との接触は、一次粒子が凝集して構成された二次粒子の外表面のみでなく、上記二次粒子の表面近傍及び内部の空隙、さらには上記不完全な粒界でも生じるため、上記一次粒子の表面にもLWOを形成させ、リチウムイオンの移動を促すことが必要である。

即ち、電解液との接触が可能な一次粒子表面のより多くにLWOを形成させることで、正極活物質の反応抵抗をより一層低減させることが可能となる。

【0043】

したがって、正極抵抗低減のより高い効果を得るため、LWOは、粒子径1～500nmの微粒子として一次粒子表面に存在することが好ましい。

このような形態を採ることにより、電解液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、充放電容量を向上させるとともに正極の反応抵抗をより効果的に低減させることができる。

その粒子径が1nm未満では、微細な粒子が十分なりチウムイオン伝導性を有しない場合がある。また、粒子径が500nmを超えると、一次粒子表面における微粒子の形成が不均一になり、反応抵抗の低減効果が十分に得られない場合があるためである。微粒子を一次粒子表面に均一に形成させてより高い効果を得るため、微粒子の粒径を1～300nmとすることがより好ましく、5～200nmとすることがさらに好ましい。

【0044】

ここで、LWOは完全に一次粒子表面の全面において形成されている必要はなく、点在している状態でもよい。

点在している状態でも、リチウムニッケル複合酸化物粒子の外表面及び内部に露出している一次粒子表面にLWOが形成されていれば、反応抵抗の低減効果が得られる。また、微粒子は、全てが粒子径1～500nmの微粒子として存在する必要がなく、好ましくは一次粒子表面に形成された微粒子の個数で50%以上が、1～500nmの粒子径範囲で形成されていれば高い効果が得られる。

【0045】

一方、一次粒子表面を薄膜で被覆すると、比表面積の低下を抑制しながら、電解液との界面で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LWOにより一次粒子表面を被覆する場合には、膜厚1～200nmの被膜としてリチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することが好ましい。より高い上記効果を得るためには、膜厚は1～150nmがより好ましく、膜厚は1～100nmがさらに好ましい。

その膜厚が1nm未満では、被膜が十分なりチウムイオン伝導性を有しない場合がある。また、膜厚が200nmを超えると、リチウムイオン伝導性が低下し、反応抵抗低減のより高い効果が得られない場合がある。

10

20

30

40

50

【0046】

しかし、この被膜は、一次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1～200nm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1～200nmの被膜が形成されていれば、高い効果が得られる。

さらに、微粒子形態と薄膜の被膜形態が混在して一次粒子表面にLWOが形成されている場合にも、電池特性に対する高い効果が得られる。

【0047】

このようなリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面の性状は、例えば、電界放射型走査電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡で観察することにより判断でき、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質については、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面にタン

10

【0048】

一方、リチウムニッケル複合酸化物粒子間で不均一にLWOが形成された場合は、リチウムニッケル複合酸化物粒子間でのリチウムイオンの移動が不均一となるため、特定のリチウムニッケル複合酸化物粒子に負荷がかかり、サイクル特性の悪化や反応抵抗の上昇を招きやすい。

したがって、リチウムニッケル複合酸化物粒子間においても均一にLWOが形成されていることが好ましい。

【0049】

さらに、本発明の正極活物質においては、一次粒子表面に存在するタングステン酸リチウム以外のリチウム化合物に含有されるリチウム量（以下、「余剰リチウム量」という。）は、正極活物質の全量に対して0.05質量%以下、好ましくは0.03質量%以下である。

20

【0050】

このように余剰リチウム量を制限することにより、高い充放電容量と出力特性を得るとともにサイクル特性を向上させている。

リチウムニッケル複合酸化物粒子の一次粒子表面には、タングステン酸リチウム以外にも水酸化リチウムおよび炭酸リチウムが存在し、これらの余剰リチウム量として存在量を表すことができるリチウム化合物は、リチウムの伝導性が悪く、リチウムニッケル複合酸化物質からのリチウムイオンの移動を阻害している。

30

【0051】

すなわち、余剰リチウム量を低減することで、タングステン酸リチウムによるリチウムイオンの移動促進効果を高め、充放電時のリチウムニッケル複合酸化物への負荷を低減してサイクル特性を向上させることができる。

また、余剰リチウム量を制御することで、リチウムニッケル複合酸化物粒子間でのリチウムイオンの移動も均一化され、特定のリチウムニッケル複合酸化物粒子に負荷がかかることが抑制され、サイクル特性を向上させることができる。

余剰リチウムが少なくなり過ぎることは、タングステン酸リチウムが形成される際にリチウムニッケル複合酸化物粒子の結晶中から過剰にリチウムが引き抜かれていることを示している。したがって、電池特性の低下を抑制するため、余剰リチウム量は0.01質量%以上であることが好ましい。

40

【0052】

さらに、正極活物質は、硫酸根（硫酸基）含有量（硫酸基含有量とも称す）が好ましくは0.05質量%以下、より好ましくは0.025質量%以下、さらに0.020質量%以下が好ましい。

このように正極活物質中の硫酸根含有量が、0.05質量%を超えると、電池を構成する際、正極活物質の不可逆容量に相当する分、負極材料を余計に電池に使用せざるを得ず、その結果、電池全体としての重量当たり及び体積当たりの容量が小さくなる上、不可逆容量として負極に蓄積された余分なリチウムは安全性の面からも問題となるため好ましくない。また、正極活物質中の硫酸根含有量の下限は、特に限定されないが、例えば、0.

50

0.01質量%以上である。

硫酸根含有量は、IPC発光分光分析（ICP法）により、測定されたS（硫黄元素）量を、硫酸根（ SO_4 ）量に換算して求めることができる。

【0053】

タングステン酸リチウムに含まれるタングステン量は、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるNi、Co及びMの原子数の合計に対して、3.0原子%以下、好ましくは0.05～2.0原子%、より好ましくは0.08～1.0原子%である。3.0原子%以下のタングステンを添加することで、出力特性の改善効果が得られる。

さらに、0.05～2.0原子%とすることにより、LWOの形成量を正極抵抗を低減させるために十分な量とするとともに、電解液との接触が可能な一次粒子表面を十分に確保できる量とすることができ、高い充放電容量と出力特性をさらに両立することができる。

10

タングステン量が0.05原子%未満では、出力特性の改善効果が十分に得られない場合があり、タングステン量が2.0原子%を超えると、形成される上記化合物が多くなり過ぎてリチウムニッケル複合酸化物と電解液のリチウム伝導が阻害され、充放電容量が低下することがある。

【0054】

また、正極活物質全体のリチウム量は、正極活物質中のNi、Co及びMの原子数の和（Me）とLiの原子数との比「 Li/Me 」が、0.95～1.30であり、0.97～1.25であることが好ましく、0.97～1.20であることがより好ましい。これにより、芯材としてのリチウム金属複合酸化物粒子の Li/Me を好ましくは0.95～1.25、より好ましくは0.95～1.20として高い電池容量を得るとともに、LWOの形成に十分な量のリチウムを確保することができる。ここで、芯材とはLW化合物を含まないリチウム金属複合酸化物粒子であり、リチウム金属複合酸化物粒子の一次粒子表面にLW化合物が形成されることで正極活物質となる。

20

その Li/Me が0.95未満であると、得られた正極活物質を用いた非水系電解質二次電池における正極の反応抵抗が大きくなるため、電池の出力が低くなってしまう。また、 Li/Me が1.30を超えると、正極活物質の初期放電容量が低下するとともに、正極の反応抵抗も増加してしまう。LWO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粒子から供給されるため、LWOの形成前後において正極活物質全体の

30

【0055】

すなわち、LWO形成後の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ため、正極活物質全体の 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。

したがって、より高い電池容量を得るためには、正極活物質全体のリチウム量は、0.97～1.15であることがより好ましい。また、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、0.95～1.15であることがより好ましく、0.95～1.10であることがさらに好ましい。

【0056】

40

本発明の正極活物質は、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酸リチウムを設け、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、通常に用いられる正極活物質の範囲内であればよい。

また、リチウムニッケル複合酸化物粒子の一次粒子表面に、タングステン酸リチウムを設けることによる効果は、たとえば、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。

【0057】

50

(2) 正極活物質の製造方法

以下、本発明の非水系電解質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。

【0058】

[水洗工程]

水洗工程は、母材となるその組成が一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.95 < z < 1.30$ 、MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表される一次粒子及び一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなる層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粉末を、水と混合してスラリーを形成して水洗し、濾過及び固液分離して洗浄されたリチウムニッケル複合酸化物粒子からなる洗浄ケーキを得る工程である。

10

【0059】

リチウムニッケル複合酸化物粉末、特にニッケル複合水酸化物、もしくはニッケル複合酸化物とリチウム化合物を焼成して得られたリチウムニッケル複合酸化物粉末は、二次粒子や一次粒子の表面に未反応のリチウム化合物が存在している。

したがって、水洗することで、リチウムニッケル複合酸化物粒子から電池特性を劣化させる過剰な水酸化リチウムや炭酸リチウムなどの未反応のリチウム化合物や硫酸根、その他の不純物元素を除去することができる。

さらに、水洗工程では、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粉末に付与することができる。

20

【0060】

このようなリチウムニッケル複合酸化物粉末に対する水洗は、スラリー濃度を $500 \sim 2500 \text{ g/L}$ とすることが好ましく、 $750 \sim 2000 \text{ g/L}$ とすることがより好ましい。ここで、スラリー濃度は「 g/L 」は、水1Lと混合するリチウムニッケル複合酸化物粒子の量「 g 」を意味する。

スラリー濃度が 750 g/L 未満では、タングステン化合物との反応に必要なリチウムニッケル複合酸化物粒子の表面に存在するリチウム化合物まで洗い流されてしまい、後工程でのリチウム化合物とタングステン化合物との反応が十分に進まないことがある。

30

一方、スラリー濃度が 1500 g/L を超えると、必要以上の未反応のリチウム化合物や不純物元素が残存し、電池特性を劣化させてしまうことがある。

【0061】

水洗温度は、 $10 \sim 40$ とすることが好ましく、 $20 \sim 30$ とすることがより好ましい。水洗温度が 10 より低いと必要以上にリチウム化合物が残存することになり、電池特性を劣化させてしまうことがある。また、 40 より高いとリチウム化合物が過剰に洗い流されてしまうことがある。

【0062】

水洗時間は特に限定されないが、 $5 \sim 60$ 分間程度とすることが好ましい。水洗時間が短いと、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や不純物が十分に除去されず、残留することがある。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。

40

【0063】

スラリーを形成するために使用する水は、特に限定されないが、正極活物質への不純物の付着による電池特性の低下を防ぐ上では、電気伝導率測定で $10 \mu\text{S/cm}$ 未満の水が好ましく、 $1 \mu\text{S/cm}$ 以下の水がより好ましい。

【0064】

水洗後の固液分離の方法は、特に限定されるものではなく、通常に用いられる装置や方法で実施される。例えば、吸引濾過機、遠心機、フィルタープレスなどが好ましく用いられる。

50

ここで、水洗後の固液分離によって得られた洗浄されたリチウムニッケル複合酸化物粒子からなるケーキ、すなわち、洗浄ケーキの水分率は、2.0質量%以上とすることが好ましく、3.0～15.0質量%とすることがより好ましく、6.5～11.5質量%とすることがより好ましい。

水分率を2.0質量%以上とすることで、その洗浄されたリチウムニッケル複合酸化物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の量をより十分なものとすることができる。この十分な量の水により、タングステン化合物が溶解し、二次粒子外部と通じている一次粒子間の空隙や不完全な粒界まで水分とともにタングステン化合物に含まれるタングステンが浸透し、一次粒子表面に十分な量のタングステンを分散させることができる。

10

【0065】

また、より好ましくは3.0～15.0質量%、さらに好ましくは6.5～11.5質量%とすることで、洗浄ケーキのスラリー化による高粘度化を抑制してタングステン化合物の混合を容易にするとともに、乾燥時間を短縮して生産性をさらに向上させることができる。また、リチウムニッケル複合酸化物粒子からのリチウムの溶出が増加し、得られる正極活物質を電池の正極に用いた際の電池特性が悪化することをさらに抑制することができる。

【0066】

[混合工程]

混合工程は、水洗工程で得られた洗浄ケーキに、リチウムを含有しないタングステン化合物粉末を混合して、洗浄ケーキを構成するリチウムニッケル複合酸化物粒子とのタングステン混合物（以下、単に「混合物」という。）を得る工程である。

20

【0067】

使用するタングステン化合物は、二次粒子内部の一次粒子の表面まで浸透させるため、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、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、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、混合物は、後工程の熱処理工程で加熱されるため、常温では水に溶解させることが困難であっても、熱処理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粒子表面のリチウム化合物と反応してタングステン酸リチウムを形成して溶解するものあればよい。

30

さらに、溶解したタングステン化合物は、二次粒子内部の一次粒子の表面まで浸透できる量があればよい。また、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。

【0068】

このように、タングステン化合物は、リチウムを含まず、かつ熱処理工程時の加熱の際に、水に溶解可能な状態となっていればよく、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などが好ましく、不純物混入の可能性が低い酸化タングステン（ WO_3 ）またはタングステン酸（ $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）がより好ましい。

【0069】

40

さらに、この混合物中に含まれるタングステン量を、リチウムニッケル複合酸化物粒子に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対して、3.0原子%以下とすることが好ましく、0.05～3.0原子%とすることがより好ましく、0.05～2.0原子%とすることがさらに好ましく、0.08～1.0原子%とすることが特に好ましい。

これにより、正極活物質中におけるタングステン酸リチウム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、正極活物質の高い充放電容量と出力特性をさらに両立することができる。

【0070】

また、洗浄ケーキとタングステン化合物との混合は、50℃以下の温度で行うことが好ましい。

50

50 を超える温度とすると、混合中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混合物中の水分量が得られないことがある。

【0071】

リチウムニッケル複合酸化物の洗浄ケーキとタングステン化合物の粉末を混合する際には、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してやればよい。

【0072】

[熱処理工程]

熱処理工程は、タングステン混合物を熱処理する工程であり、さら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リチウム化合物とタングステン化合物を反応させてタングステン化合物を溶解させ、一次粒子表面にタングステンを分散させる第1熱処理工程と、その第1熱処理工程の熱処理温度より高い温度で熱処理することにより、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化合物を形成させる第2熱処理工程を有するものである。

【0073】

ここで、リチウムを含有しないタングステン化合物を用いることと、リチウム化合物とタングステン化合物を反応させてタングステン化合物を溶解させ、一次粒子表面にタングステンを分散させる第1熱処理工程が重要である。

第1熱処理工程において、リチウムを含有しないタングステン化合物を含む混合物を加熱することで、混合物中に溶出しているリチウムのみならず、リチウムニッケル複合酸化物粒子の一次粒子表面に残存しているリチウム化合物がタングステン化合物と反応してタングステン酸リチウムが形成される。このタングステン酸リチウムの形成により、得られる正極活物質における余剰リチウムを大幅に低減して電池特性を向上させることができる。

さらには、リチウムニッケル複合酸化物粒子中に過剰に存在するリチウムを引き抜く効果も有し、その引き抜かれたリチウムはタングステン化合物と反応し、正極活物質となった際のリチウムニッケル複合酸化物粒子の結晶性の向上にも寄与し、電池特性をより高いものとすることができる。

【0074】

このような反応によって形成されたタングステン酸リチウムは、混合物中の水分で溶解し、二次粒子内部の一次粒子間の空隙や不完全な粒界まで浸透し、一次粒子表面にタングステンを分散させることができる。

このようにリチウム化合物とタングステン化合物と反応させ、タングステンを分散させるためには、反応が十分に進行し、かつタングステンが浸透するまで水分が残存することが好ましい。

【0075】

したがって、第1熱処理工程における熱処理温度は、60～80 とすることが好ましい。

60 未満では、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リチウム化合物とタングステン化合物の反応が十分に起こらず、必要量のタングステン酸リチウムが合成されないことがある。一方、80 より高い場合は、水分の蒸発が早過ぎるため、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とタングステンの浸透が十分に進まないことがある。

【0076】

第1熱処理工程の加熱時間は、特に限定されないが、リチウム化合物とタングステン化合物が反応し、タングステンを十分に浸透させるため、0.5～2時間とすることが好ましい。

【0077】

第2熱処理工程は、第1熱処理工程の熱処理温度より高い温度で熱処理することにより

10

20

30

40

50

、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酸リチウム化合物を形成させるものであり、その熱処理温度は、100～200 とすることが好ましい。

100 未満では、水分の蒸発が十分ではなく、タングステン酸リチウム化合物が十分に形成されない場合がある。一方、200 を超えると、タングステン酸リチウムを介してリチウムニッケル複合酸化物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粒子の比表面積が大きく低下したりすることで電池特性が低下してしまうことがある。

【0078】

第2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酸リチウム化合物を形成させるために1～15時間とすることが好ましく、5～12時間とすることが好ましい。

熱処理工程における雰囲気は、雰囲気中の水分や炭酸とリチウムニッケル複合酸化物粒子の表面のリチウムの反応を避けるため、脱炭酸空気、不活性ガスまたは真空雰囲気とすることが好ましい。

【0079】

(3) 非水系電解質二次電池

本発明の非水系電解質二次電池は、正極、負極及び非水系電解液などからなり、一般の非水系電解質二次電池と同様の構成要素により構成される。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、本発明の非水系電解質二次電池は、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、本発明の非水系電解質二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

【0080】

(a) 正極

先に述べた非水系電解質二次電池用正極活物質を用い、例えば、以下のようにして、非水系電解質二次電池の正極を作製する。

まず、粉末状の正極活物質、導電材、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材ペーストを作製する。

その正極合材ペースト中のそれぞれの混合比も、非水系電解質二次電池の性能を決定する重要な要素となる。溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を100質量部とした場合、一般の非水系電解質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、導電材の含有量を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。

【0081】

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。

【0082】

正極の作製にあたって、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。

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（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、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。

【0083】

なお、必要に応じ、正極活物質、導電材、活性炭を分散させ、結着剤を溶解する溶剤を

10

20

30

40

50

正極合材に添加する。

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ができる。

【0084】

(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材を、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。

【0085】

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。

【0086】

(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、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。

【0087】

(d) 非水系電解液

非水系電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。

使用する有機溶媒としては、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、トリフルオロプロピレンカーボネート等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、ジプロピルカーボネート等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、ジメトキシエタン等のエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルトン等の硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等のリン化合物等から選ばれる1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0088】

支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等、及びそれらの複合塩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、界面活性剤及び難燃剤等を含んでいてもよい。

【0089】

(e) 電池の形状、構成

以上、説明した正極、負極、セパレータ及び非水系電解液で構成される本発明の非水系電解質二次電池の形状は、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、非水系電解質二次電池を完成させる。

【0090】

(f) 特性

本発明の正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、高容量で高出力となる。

特に、より好ましい形態で得られた本発明による正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、例えば、2032型コイン電池の正極に用いた場合、 165mAh/g 以上の高い初期放電容量と低い正極抵抗が得られ、さらに高容量で高出力である。また、熱安定性

10

20

30

40

50

が高く、安全性においても優れているといえる。

【0091】

なお、本発明における正極抵抗の測定方法を例示すれば、次のようになる。

電気化学的評価手法として一般的な交流インピーダンス法にて電池反応の周波数依存性について測定を行うと、溶液抵抗、負極抵抗と負極容量、及び正極抵抗と正極容量に基づくナイキスト線図が図1のように得られる。

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。

【0092】

この等価回路を用いて測定したナイキスト線図に対してフィッティング計算を行い、各抵抗成分、容量成分を見積もることができる。

正極抵抗は、得られるナイキスト線図の低周波数側の半円の直径と等しい。

以上のことから、作製される正極について、交流インピーダンス測定を行い、得られたナイキスト線図に対し等価回路でフィッティング計算することで、正極抵抗を見積もることができる。

【実施例】

【0093】

本発明により得られた正極活物質を用いた正極を有する二次電池について、その性能（初期放電容量、正極抵抗、サイクル特性）を測定した。

以下、本発明の実施例を用いて具体的に説明するが、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。

【0094】

（電池の製造及び評価）

正極活物質の評価には、図2に示す2032型コイン電池1（以下、コイン型電池と称す）を使用した。

図2に示すように、コイン型電池1は、ケース2と、このケース2内に収容された電極3とから構成されている。

ケース2は、中空かつ一端が開口された正極缶2aと、この正極缶2aの開口部に配置される負極缶2bとを有しており、負極缶2bを正極缶2aの開口部に配置すると、負極缶2bと正極缶2aとの間に電極3を収容する空間が形成されるように構成されている。

電極3は、正極3a、セパレータ3c及び負極3bとからなり、この順で並ぶように積層されており、正極3aが正極缶2aの内面に接触し、負極3bが負極缶2bの内面に接触するようにケース2に収容されている。

【0095】

なお、ケース2はガスケット2cを備えており、このガスケット2cによって、正極缶2aと負極缶2b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2cは、正極缶2aと負極缶2bとの隙間を密封してケース2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。

【0096】

図2に示すコイン型電池1は、以下のようにして製作した。

まず、非水系電解質二次電池用正極活物質52.5mg、アセチレンブラック15mg、及びポリテトラフルオロエチレン樹脂（PTFE）7.5mgを混合し、100MPaの圧力で直径11mm、厚さ100μmにプレス成形して、正極3aを作製した。作製した正極3aを真空乾燥機中120℃で12時間乾燥した。

【0097】

この正極3aと、負極3b、セパレータ3c及び電解液とを用いて、図2に示すコイン型電池1を、露点が-80℃に管理されたAr雰囲気グローブボックス内で作製した。

なお、負極3bには、直径14mmの円盤状に打ち抜かれた平均粒径20μm程度の黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンが銅箔に塗布された負極シートを用いた。

10

20

30

40

50

セパレータ 3 c には膜厚 25 μm 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。

【0098】

製造したコイン型電池 1 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。

初期放電容量は、コイン型電池 1 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 mA/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。

10

【0099】

正極抵抗は、コイン型電池 1 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ノスタット (ソーラトロン製、1255B) を使用して交流インピーダンス法により測定すると、図 1 に示すナイキストプロットが得られる。

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ため、このナイキストプロットに基づき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。

【0100】

サイクル特性の評価は、サイクル試験後の容量維持率と正極抵抗の増加率により行った。サイクル試験は、初期放電容量測定後、10 分間休止し、初期放電容量測定と同様に充放電サイクルを、初期放電容量測定も含めて 500 サイクル (充放電) 繰り返した。500 サイクル目の放電容量を測定して、1 サイクル目の放電容量 (初期放電容量) に対する 500 サイクル目の放電容量の百分率を容量維持率 (%) として求めた。また、500 サイクル後の正極抵抗を測定し、サイクル試験前の正極抵抗からの増加率 (倍) により評価した。

20

【0101】

なお、本実施例では、複合水酸化物製造、正極活物質及び二次電池の作製には、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】

【0102】

Ni を主成分とする酸化物と水酸化リチウムを混合して焼成する公知技術で得られた $\text{Li}_{1.025}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物粒子の粉末を母材とした。

150 g の母材に、25 の純水を 100 mL 添加しスラリーとし、15 分間の水洗を行った。水洗後はヌッチェを用いて濾過することで固液分離した。洗浄ケーキの水分率は 8.5 質量%であった。

次にリチウムニッケル複合酸化物に含まれる Ni、Co 及び Al の原子数の合計に対して W 量が 0.30 原子% となるように、洗浄ケーキに酸化タングステン (WO_3) を 1.08 g 添加し、シェーカーミキサー装置 (ウィリー・エ・バックコーフェン (WAB) 社製 TURBULA Type T2C) を用いて十分に混合し、混合粉末を得た。

40

【0103】

得られた混合粉末はアルミ製袋中に入れ、窒素ガスパージした後にラミネートし、80 に加温した乾燥機に 1 時間ほど入れた。加温後はアルミ製袋から取り出し、SUS 製容器に入れ替え、190 に加温した真空乾燥機を用いて 10 時間、静置乾燥し、その後炉冷した。

【0104】

最後に目開き 38 μm の篩にかけ解砕することにより、一次粒子表面にタングステン酸リチウム化合物を有する正極活物質を得た。

得られた正極活物質を ICP 法により分析したところ、タングステン含有量は Ni、Co 及び Al の原子数の合計に対して 0.30 原子% であり、Li/Me は、0.99 であ

50

ることが確認された。また、I P C 法により測定された硫黄含有量から換算して求めた硫酸根含有量は、0.01 質量%であった。

【0105】

[余剰リチウム分析]

得られた正極活物質の余剰リチウムを、正極活物質から溶出してくるLiを滴定することにより評価した。得られた正極活物質に純水を加えて一定時間攪拌後、ろ過したろ液のpHを測定しながら塩酸を加えていくことにより出現する中和点から溶出するリチウムの化合物状態を分析して余剰リチウム量の評価したところ、余剰リチウム量は、正極活物質の全量に対して0.02 質量%であった。

【0106】

[タングステン酸リチウムの形態分析]

得られた正極活物質を、樹脂に埋め込み、クロスセクションポリッシャ加工を行い観察用試料を作製した。その試料を用いて倍率を5000倍としたSEMによる断面観察を行ったところ、一次粒子および一次粒子が凝集した二次粒子からなり、その一次粒子表面にタングステン酸リチウムの微粒子が形成されていることを確認した。その微粒子の粒子径は、20～150 nmであった。

また、一次粒子表面にタングステン酸リチウムが形成されている二次粒子は、観察した二次粒子数の85%であり、二次粒子間で均一にタングステン酸リチウムが形成されていることが確認された。

さらに、得られた正極活物質の一次粒子の表面付近を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察したところ、一次粒子の表面に膜厚2～65 nmの被膜が形成され、被膜はタングステン酸リチウムであることを確認した。

【0107】

[電池評価]

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2に示すコイン型電池1の電池特性を評価した。なお、サイクル試験前の正極抵抗は実施例1を「1.00」とした相対値を評価値とした。

初期放電容量は、216 mAh/gであった。

以下、実施例及び比較例については、実施例1と変更した物質、条件のみを示す。また、実施例1の水洗工程から熱処理工程までの条件を表1に、評価結果を表2に示す。

【実施例2】

【0108】

リチウムニッケル複合酸化物に含まれるNi、Co及びAlの原子数の合計に対してW量が0.15原子%となるように、洗浄ケーキに酸化タングステン(WO₃)を0.52 g添加した以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得るとともに評価を行った。

その結果を表1及び表2に示す。

【実施例3】

【0109】

リチウムニッケル複合酸化物に含まれるNi、Co及びAlの原子数の合計に対してW量が0.10原子%となるように、洗浄ケーキに酸化タングステン(WO₃)を0.36 g添加した以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得るとともに評価を行った。

その結果を表1及び表2に示す。

【実施例4】

【0110】

150 gの母材に25 の純水を150 mL添加しスラリーとしたこと、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるNi、Co及びAlの原子数の合計に対してW量が0.15原子%となるように、洗浄ケーキに酸化タングステン(WO₃)を0.54 g添加したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得るとともに評価を行った。

その結果を表1及び表2に示す。

【実施例5】

10

20

30

40

50

【 0 1 1 1 】

150 g の母材に 25 の純水を 200 mL 添加してスラリーとしたこと、リチウムニッケル複合酸化物に含まれる Ni、Co 及び Al の原子数の合計に対して W 量が 0.15 原子% となるように、洗浄ケーキに酸化タングステン (WO_3) を 0.54 g 添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価を行った。

その結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 実施例 6 】

【 0 1 1 2 】

150 g の母材に 40 の純水を 100 mL 添加しスラリーとしたこと、リチウムニッケル複合酸化物に含まれる Ni、Co 及び Al の原子数の合計に対して W 量が 0.15 原子% となるように、洗浄ケーキに酸化タングステン (WO_3) を 0.54 g 添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価を行った。

その結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 実施例 7 】

【 0 1 1 3 】

水洗後のヌッチェを用いた濾過における条件を調整し、固液分離後の洗浄ケーキの水分率を 2.5 質量% に調整したこと、リチウムニッケル複合酸化物に含まれる Ni、Co 及び Al の原子数の合計に対して W 量が 0.15 原子% となるように、洗浄ケーキに酸化タングステン (WO_3) を 0.54 g 添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価を行った。

その結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

(比較例 1)

150 g の母材に 25 の純水を 200 mL 添加してスラリーとしたこと、固液分離後の洗浄ケーキにタングステン化合物を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価を行った。

その結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 1 1 5 】

(比較例 2)

150 g の母材に 25 の純水を 200 mL 添加してスラリーとしたこと、リチウムニッケル複合酸化物に含まれる Ni、Co 及び Al の原子数の合計に対して W 量が 0.15 原子% となるように、洗浄ケーキにタングステ酸リチウム (Li_2WO_4) を添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価を行った。

その結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 1 1 6 】

10

20

30

【表 1】

	スラリー 濃度 [g/L]	水温 [°C]	水分率 [質量%]	W源* ¹	第1 熱処理 温度 [°C]	第2 熱処理 温度 [°C]
実施例 1	1500	25	8.5	WO ₃	80	190
実施例 2	1500	25	8.5	WO ₃	80	190
実施例 3	1500	25	8.5	WO ₃	80	190
実施例 4	1000	25	8.2	WO ₃	80	190
実施例 5	750	25	8.2	WO ₃	80	190
実施例 6	1500	40	8.3	WO ₃	80	190
実施例 7	1500	25	2.5	WO ₃	80	190
比較例 1	750	25	9.5	—	80	190
比較例 2	750	25	8.5	LWO	80	190

*¹: LWOは、WO₃と電池初期特性に顕著な差異はないが、サイクル後（500サイクル）の電池特性が低下。

【 0 1 1 7 】

10

20

【表 2】

	W量 [質量%]	硫酸根 含有量 [質量%]	余剰Li [質量%]	一次粒子表面LWO			初期 放電容量 [mAh/g]	サイクル前 正極抵抗 *2	500サイクル後	
				形態	粒子径 [nm]	膜厚 [nm]			容量 維持率 [%]	正極抵抗 増加率*3
実施例 1	0.30	0.01	0.02	薄膜＋ 微粒子	20～150	2～65	216	1.00	85	12
実施例 2	0.15	0.01	0.02	薄膜＋ 微粒子	10～120	1～55	218	0.91	86	12
実施例 3	0.10	0.01	0.03	薄膜	—	1～55	217	0.91	86	12
実施例 4	0.15	0.01	0.02	薄膜＋ 微粒子	20～160	2～60	219	0.95	87	11
実施例 5	0.15	0.02	0.02	薄膜	—	2～70	215	1.00	85	12
実施例 6	0.15	0.01	0.005	薄膜＋ 微粒子	10～145	1～55	215	1.00	83	12
実施例 7	0.15	0.01	0.04	薄膜＋ 微粒子	10～140	1～55	215	1.02	82	13
比較例 1	0.00	0.02	0.03	—	—	—	204	4.32	73	45
比較例 2	0.15	0.02	0.06	薄膜＋ 微粒子	20～215	2～105	215	1.09	81	15

*2: サイクル前反応抵抗は実施例1を1.00として算出

*3: 反応抵抗増加率＝サイクル後反応抵抗／サイクル前反応抵抗

【0118】

[評価]

表1および表2から明らかなように、実施例1～7の正極活物質は、本発明に従って製造されたため、比較例に比べて初期放電容量が高く、正極抵抗も低いものとなっており、

10

20

30

40

50

また、サイクル特性も良好であって、優れた特性を有した電池となっている。

また、図 3 に本発明の実施例で得られた正極活物質の断面 S E M 観察結果の一例を示すが、得られた正極活物質は一次粒子及び一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなり、一次粒子表面にタングステン酸リチウムが形成されていることが確認された。タングステン酸リチウム化合物が確認された位置を図 3 において丸印で示す。

【 0 1 1 9 】

実施例 6 は、水洗温度が 4 0 と高かったため、タングステン化合物との反応に必要な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リチウム化合物の洗い流された量が多くなり、タングステン酸リチウム化合物が形成される際にリチウムニッケル複合酸化物の結晶中から引き抜かれたリチウムが増加して結晶性が低下したため、サイクル試験の容量維持率がやや低下している。

10

実施例 7 は、洗浄ケーキの水分率が低かったため、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に存在しているリチウム化合物とタングステン化合物の反応が不十分となり、タングステン酸リチウム化合物の形成が減少するとともに分散性が低下し、また余剰リチウムもやや多くなったため、出力特性とサイクル試験の電池特性がやや低下している。

【 0 1 2 0 】

対して、比較例 1 は、一次粒子表面に本発明に係るタングステン酸リチウムが形成されていないため、正極抵抗が大幅に高く、高出力化の要求に対応することは困難である。

また、比較例 2 は、洗浄ケーキにタングステン酸リチウムを添加したため、正極活物質の余剰リチウムが増加し、出力特性とサイクル試験の電池特性が低下している。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 1 】

本発明の非水系電解質二次電池は、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池にも好適である。

【 0 1 2 2 】

また、本発明の非水系電解質二次電池は、優れた安全性を有し、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、本発明は、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。

30

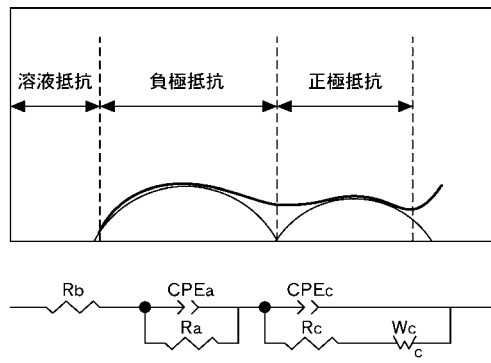
【符号の説明】

【 0 1 2 3 】

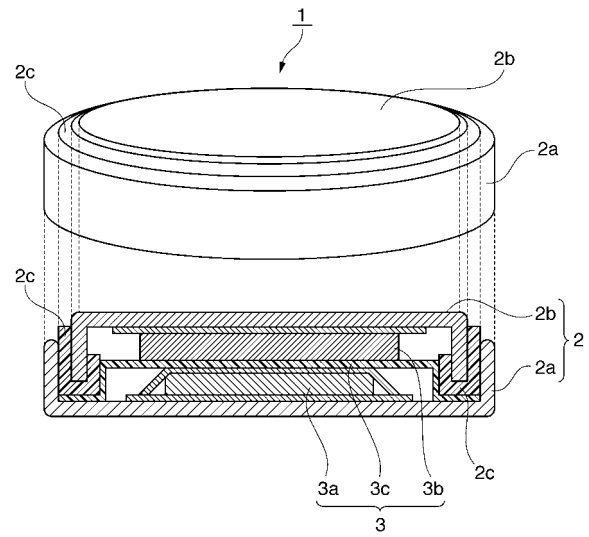
- 1 コイン型電池
- 2 ケース
- 2 a 正極缶
- 2 b 負極缶
- 2 c ガスケット
- 3 電極
- 3 a 正極
- 3 b 負極
- 3 c セパレータ

40

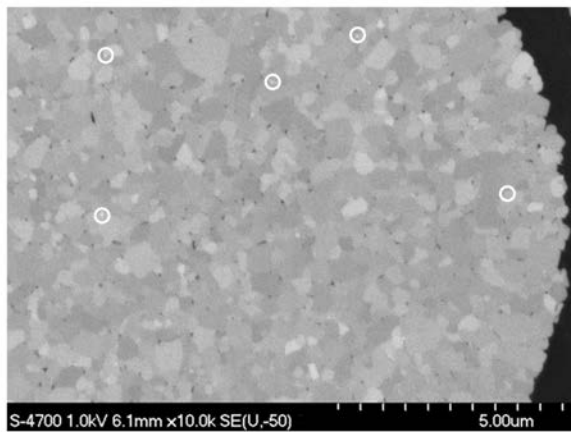
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 1 G 41/00 B

(72)発明者 小向 哲史

愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内

F ターム(参考) 4G048 AA03 AA04 AB02 AB06 AC06 AD04 AE05
5H050 AA02 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 CB12 DA09
EA10 EA12 EA24 FA17 FA18 FA19 GA02 GA10 GA12 GA22
GA27 HA01 HA02 HA04 HA05 HA10 HA14