

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月10日(10.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/095977 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/039139

(22) 国際出願日: 2023年10月30日(30.10.2023)

(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 2022-175166 2022年10月31日(31.10.2022) 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: 小鹿 裕希(KOSHIKA, Yuki); 〒7920002
愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属
鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 野
間 雄一郎(NOMA, Yuichiro); 〒7920002 愛媛
県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株
式会社 電池研究所内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠重, 外(ITOH, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, 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、リチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material for lithium ion secondary batteries comprising a lithium/nickel complex oxide including secondary particles in which a plurality of primary particles are aggregated, and having a hexagonal layer structure. The lithium/nickel complex oxide contains Li:Ni:Ti:B:M in the ratio of a:b:c:d:e (where $0.95 \leq a \leq 1.10$, $0.50 \leq b < 1.00$, $0.00 < c \leq 0.05$, $0.00 < d \leq 0.03$, $0.00 \leq e \leq 0.47$, and $b+c+d+e=1$) in terms of mass ratio. In an XRD pattern of the positive electrode active material, the ratio of the total of peak intensities of the strongest lines of the titanium compound with respect to the diffraction peak intensity of a (003) plane is not more than 0.2. The ratio of the B content ratio to the C content ratio as calculated from an XPS measurement result for the positive electrode active material is 0.8-30.0.

(57) 要約: 六方晶系の層状構造を有し、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウムニッケル複合酸化物を含有する正極活物質であって、リチウムニッケル複合酸化物は、物質量の比で、 $Li:Ni:Ti:B:M = a:b:c:d:e$ ($0.95 \leq a \leq 1.10$, $0.50 \leq b < 1.00$, $0.00 < c \leq 0.05$, $0.00 < d \leq 0.03$, $0.00 \leq e \leq 0.47$, $b+c+d+e=1$) の割合で含有し、正極活物質のXRDパターンにおいて、(003)面の回折ピーク強度に対する、チタン化合物の最強線のピーク強度の合計量の比が0.2以下であり、正極活物質についてのXPS測定結果から算出した、C含有割合に対するB含有割合の比が0.8以上30.0以下である、リチウムイオン二次電池用正極活物質。



WO 2024/095977 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、リチウムイオン二次電池

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、リチウムイオン二次電池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や耐久性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、電動工具やハイブリット自動車をはじ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。さらに、上記の要求特性に加え、繰り返し使用しても劣化しにくい、高い耐久性をもつ二次電池の要望が高まっている。

[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。リチウムイオン二次電池は、負極および正極と電解質等で構成され、負極および正極の活物質として、リチウムを脱離および挿入することが可能な材料が用いられている。リチウムイオン二次電池は、上述のように高いエネルギー密度、出力特性、耐久性を有している。

[0004] リチウムイオン二次電池については、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金属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] リチウムイオン二次電池の正極材料として、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)、リチウムニッケルマンガ

ン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) などのリチウム金属複合酸化物が提案されている。

[0006] 近年では、リチウムイオン二次電池について、更なる電池特性の向上が求められており、例えばサイクル特性の向上や（例えば特許文献1）、高出力化等について検討が進められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2016-189320号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年ではリチウムイオン二次電池に用いた場合に、反応抵抗を低減できるリチウムイオン二次電池用正極活物質も求められるようになっている。

[0009] 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、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、反応抵抗を低減できるリチウムイオン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

[0010] 上記課題を解決するため本発明の一態様によれば、

六方晶系の層状構造を有し、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウムニッケル複合酸化物を含有するリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、

前記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、チタン (Ti) と、ホウ素 (B) と、元素M (M) とを、物質量の比で、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Ti}:\text{B}:\text{M}=\text{a}:\text{b}:\text{c}:\text{d}:\text{e}$ (ただし、 $0.95 \leq \text{a} \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq \text{b} < 1.00$ 、 $0.00 < \text{c} \leq 0.05$ 、 $0.00 < \text{d} \leq 0.03$ 、 $0.00 \leq \text{e} \leq 0.47$ 、 $\text{b} + \text{c} + \text{d} + \text{e} = 1$ 、前記元素MがMn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、PおよびAlからなる群から選択

される少なくとも1種の元素)の割合で含有し、

前記リチウムイオン二次電池用正極活物質のXRDパターンにおいて、六方晶系の層状構造の最強線である(003)面の回折ピーク強度に対する、チタン化合物の最強線のピーク強度の合計量の比が0.2以下であり、

前記リチウムイオン二次電池用正極活物質についてのXPS測定結果から算出した、表面におけるリチウム、ニッケル、チタン、ホウ素、前記元素M、炭素の合計の物質質量である総物質質量に対する炭素の物質質量の割合をC含有割合とし、前記総物質質量に対するホウ素の物質質量の割合をB含有割合とした場合に、

前記C含有割合に対する前記B含有割合の比が0.8以上30.0以下である、リチウムイオン二次電池用正極活物質を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様によれば、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、反応抵抗を低減できるリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、実施例、比較例で作製したコイン型電池の説明図である。

[図2A]図2Aは、インピーダンス評価の測定例である。

[図2B]図2Bは、インピーダンス評価の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

[0013] 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]

[0014] 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(以下、単に「正極活物質」とも記載する)について説明する。

(1) リチウムニッケル複合酸化物について

[0015] 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を含有する。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のみから構成されていても良いが、この場合でも、製造工程等で混入する不可避不純物を含有することを排除するものではない。

(1-1) 組成について

[0016] 上記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、チタン (Ti) と、ホウ素 (B) とを含有できる。

[0017] リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム、ニッケル、チタン、ホウ素以外の元素も含有でき、例えば以下に説明する元素Mを含有することもできる。

[0018] リチウムニッケル複合酸化物は、物質量の比で、リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、チタン (Ti) と、ホウ素 (B) と、元素M (M) とを、 $Li : Ni : Ti : B : M = a : b : c : d : e$ の割合で含有することが好ましい。

[0019] 上記a、b、c、d、eは、 $0.95 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b < 1.00$ 、 $0.00 < c \leq 0.05$ 、 $0.00 < d \leq 0.03$ 、 $0.00 \leq e \leq 0.47$ 、 $b + c + d + e = 1$ を充足することが好ましい。また、元素Mは、Mn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、PおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種の元素であることが好ましい。

[0020] リチウムニッケル複合酸化物は、例えば一般式： $Li_a Ni_b Ti_c B_d M_e O_{2+\alpha}$ で表記できる。上記一般式中のa、b、c、d、e、元素Mについては既述のため、ここでは説明を省略する。 α は、例えば $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ を充足することが好ましい。

(ニッケル (Ni))

リチウムニッケル複合酸化物において、ニッケル含有割合が高いほど、リチウムイオン二次電池の正極材料として使用した場合に高容量化が可能とな

る。

[0021] このため、上述のように、ニッケルの含有割合を示す b は、 0.50 以上であることが好ましく、 0.60 以上であることがより好ましく、 0.70 以上であることがさらに好ましく、 0.80 以上であることが特に好ましい。

[0022] ニッケルの含有割合を示す b の上限値は上述のように 1.00 未満であることが好ましく、 0.97 以下であることがより好ましい。

(チタン (Ti))

リチウムイオン二次電池において、例えば正極と負極との間で短絡が生じた場合等に、発熱する場合がある。リチウムイオン二次電池が発熱した場合、正極活物質も加熱され、正極活物質の熱安定性が低い場合、低温から分解が生じて酸素が放出される。また正極活物質が分解することで、正極活物質や、その分解物が電解質と反応し、さらに発熱することが知られている。

[0023] これに対して、リチウムニッケル複合酸化物がチタンを含有することで、該リチウムニッケル複合酸化物を含む正極活物質の熱安定性を高められる。このため、リチウムイオン二次電池が発熱した場合でも、正極活物質の分解を抑制し、上記酸素の放出や、リチウムイオン二次電池のさらなる発熱を抑制できる。

[0024] このため、チタンの含有割合を示す c は、 0.00 より大きいことが好ましく、 0.02 より大きいことがより好ましく、 0.022 以上であることがさらに好ましい。

[0025] チタンの含有割合を示す c の上限値は上述のように 0.05 以下であることが好ましく、 0.04 以下であることがより好ましい。

(ホウ素 (B))

上述のように、本実施形態のリチウムニッケル複合酸化物はホウ素を含有できる。本発明の発明者らの検討によれば、リチウムニッケル複合酸化物がホウ素を含有することで、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、反応抵抗を低減できる。

[0026] 反応抵抗を低減できる正確なメカニズムは明らかではないが、リチウムニッケル複合酸化物がホウ素を含有することで、該ホウ素が該リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に付着したりチウム成分と、低抵抗な反応生成物を形成していると考えられる。このため、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面において、リチウムの挿入脱離に伴う抵抗が低減されることで、反応抵抗を低減できると考えられる。

[0027] 上述のように、ホウ素の含有割合を示す d は、 0.00 より大きいことが好ましく、 0.001 以上であることがより好ましく、 0.002 以上であることがさらに好ましく、 0.003 以上であることが特に好ましい。

[0028] ホウ素の含有割合を示す d の上限値は特に限定されないが、過度に添加しても効果が飽和すると考えられることから、 0.03 以下であることが好ましく、 0.025 以下であることがより好ましく、 0.02 以下であることが特に好ましい。

(元素M)

[0029] 上述のように、本実施形態のリチウムニッケル複合酸化物は、任意の成分として元素Mを含有することもできる。元素Mに好適に用いることができる元素群は既に説明したため、ここでは説明を省略する。特に、リチウムニッケル複合酸化物の熱安定性を高め、例えばリチウムニッケル複合酸化物の熱分解を抑制する観点からは、元素Mとして、少なくともコバルト (Co)、マンガン (Mn) から選択された少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0030] 元素Mは、任意の含有成分であるため、元素Mの含有割合を示す e は、上述のように 0.00 以上であることが好ましく、 0.05 以上であることがより好ましく、 0.10 以上であることがさらに好ましい。

[0031] 元素Mの含有割合を示す e の上限値は、上述のように 0.47 以下であることが好ましく、 0.25 以下であることがより好ましく、 0.20 以下であることがさらに好ましい。

[0032] なお、リチウムニッケル複合酸化物が複数の種類の元素Mを含有する場合

、該複数の種類の元素Mの含有割合の合計が、上記範囲を充足することが好ましい。

[0033] リチウムニッケル複合酸化物は、後述するように炭素も含有する。しかし、リチウムニッケル複合酸化物は、炭素を不可避不純物として、極微量含有するものであるため、該炭素については上記リチウムニッケル複合酸化物の一般式等には表記されない。

(1-2) 結晶構造について

リチウムニッケル複合酸化物は、六方晶系の層状構造を有していることが好ましい。リチウムニッケル複合酸化物が六方晶系の層状構造を含有することで、層間に容易にリチウムを挿入、脱離でき、リチウムイオン二次電池に適用した場合に出力特性や、サイクル特性を特に高められる。

[0034] リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造は、リートベルト解析を行うことで確認できる。

(1-3) 粒子の形態について

リチウムニッケル複合酸化物の粒子は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含有できる。

[0035] なお、リチウムニッケル複合酸化物は、二次粒子以外に凝集していない一次粒子を含有していても良い。すなわち、リチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子、二次粒子の両方を含むこともできる。

(2) B含有割合、C含有割合について

[0036] 既述のように、上記リチウムニッケル複合酸化物がホウ素を含有することで、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、反応抵抗を低減できる。

[0037] リチウムニッケル複合酸化物が含有するホウ素は、該リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に付着したリチウム成分と、低抵抗な反応生成物を形成していると考えられる。このため、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面において、炭酸リチウム等の抵抗増加をもたらす不純物の生成を抑制し、反応抵抗を低減できるものと推認される。

[0038] 本実施形態の正極活物質について、XPS (X-ray Photoel

electron Spectroscopy) 測定を実施した場合に、該正極活物質が含有するリチウムニッケル複合酸化物粒子の表層に存在する元素の種類や、存在量等を評価できる。

[0039] そして、上記反応抵抗を低減する効果を高める観点から、本実施形態の正極活物質について、XPS測定を実施した場合、ホウ素（B）の含有割合が高く、抵抗増加の原因となる炭酸リチウム等に由来する炭素（C）の含有割合が抑制されていることが好ましい。

[0040] ここで、本実施形態の正極活物質についてのXPS測定結果から算出した、表面におけるリチウム（Li）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、ホウ素（B）、元素M、炭素（C）の合計の物質質量である総物質質量に対する炭素（C）の物質質量の割合をC含有割合とする。また、本実施形態の正極活物質についてのXPS測定結果から算出した、上記総物質質量に対するホウ素（B）の物質質量の割合をB含有割合とする。

[0041] 上記の場合に、C含有割合に対するB含有割合の比が0.8以上であることが好ましく、1.0以上であることがより好ましく、2.0以上であることがさらに好ましく、2.5以上であることが特に好ましい。

[0042] 上記C含有割合に対するB含有割合の比を0.8以上とすることで、炭酸リチウム等の抵抗増加の原因となる成分の割合を抑制し、低抵抗化に寄与するホウ素を含む化合物の割合を高められていると考えられる。このため、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、反応抵抗を特に低減できる。

[0043] ただし、上記C含有割合に対するB含有割合の比を過度に高めるためには、リチウムニッケル複合酸化物において、ホウ素の含有量を多くし、他のニッケルや、チタン、元素Mの含有量を抑制する必要がある。また、炭酸リチウム等の混入を抑制するため、長時間の水洗や、熱処理時の雰囲気の精密な制御等を行う必要があるが生じ、電池特性低下や、コスト増の原因ともなる。

[0044] このため、上記C含有割合に対するB含有割合の比は、30.0以下であることが好ましく、15.0以下であることがより好ましく、10.0以下であることがさらに好ましく、8.0以下であることが特に好ましい。

[0045] 上記C含有割合は小さいことが好ましく、例えば30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。C含有割合を30%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層に含まれる、炭酸リチウム等の抵抗増加の原因となる化合物の含有量を十分に抑制できていることになる。このため、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、反応抵抗を特に低減できる。

[0046] 上記C含有割合の下限値は特に限定されず、0以上が好ましく、5%以上がより好ましく、10%以上がさらに好ましい。

[0047] 上記B含有割合、C含有割合は、以下の手順により測定、算出できる。まず、正極活物質についてXPS測定を行う。そして、XPS測定により得られたリチウム(Li)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、ホウ素(B)、元素M、炭素(C)についてのスペクトルのピーク面積から算出された半定量値から正極活物質表面の各成分の物質質量比を得る。各成分の物質質量比を求める際に用いるピークは元素等に応じて選択できるが、例えば測定したXPSのスペクトルについてピーク分離を行った後、強度が最も高いピークを用いることができる。

[0048] 次いで、上記の組成分析の結果を用いて、以下の式(1)、式(2)、式(3)によりC含有割合、B含有割合、C含有割合に対するB含有割合の比を算出できる。式中のMLi、MC、MNi、MTi、MB、MMは、それぞれXPS測定の結果から算出した、リチウムの物質質量比、炭素の物質質量比、ニッケルの物質質量比、チタンの物質質量比、ホウ素の物質質量比、元素Mの物質質量比を意味する。

$$[0049] \quad (C \text{ 含有割合}) = [MC \div (MLi + MNi + MTi + MB + MM + MC)] \times 100 \quad \dots (1)$$

$$(B \text{ 含有割合}) = [MB \div (MLi + MNi + MTi + MB + MM + MC)] \times 100 \quad \dots (2)$$

$$(C \text{ 含有割合に対する } B \text{ 含有割合の比}) = (B \text{ 含有割合}) \div (C \text{ 含有割合}) \quad \dots (3)$$

(3) XRDパターンの強度比

本実施形態の正極活物質について、XRDパターンの測定を行った場合に、六方晶系の層状構造の最強線である(003)面の回折ピーク強度に対する、チタン化合物の最強線のピーク強度の合計の比(以下、「ピーク強度比」と記載する)が0.2以下であることが好ましい。

[0050] これは、上記ピーク強度比を0.2以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物に添加したチタンのほとんどが、異相を形成することなく、リチウムニッケル複合酸化物内にとどまり、熱安定性を特に高められるからである。

[0051] 上記ピーク強度比は0.1以下であることがより好ましい。

[0052] 上記ピーク強度比を算出する際、チタン化合物の最強線のピーク強度は、以下の手順により算出できる。まず、相同定により正極活物質に含まれる、リチウムニッケル複合酸化物ではない異相である、チタン化合物を特定する。次いで、特定された各チタン化合物のピークのうち、最も強度が大きくなる最強線のピークの強度を求める。そして、求めた各チタン化合物の最強線のピーク強度を合算し、チタン化合物の最強線のピーク強度の合計とすることができる。

[0053] 得られたチタン化合物の最強線のピーク強度の合計を、六方晶系の層状構造の最強線である(003)面の回折ピーク強度で割ることで、既述のピーク強度比を算出できる。

(4) 滴定曲線について

本実施形態の正極活物質は、純水と混合した後、ろ過することで得られたろ液について、中和滴定することで得られる滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量の体積比が、0.5以下であることが好ましい。

[0054] 上記滴定曲線の作成に供するろ液は、本実施形態の正極活物質10gを50mLの純水に添加後、該純水中で5分間攪拌した後、ろ過し、固液分離す

ることで得られたろ液を用いることができる。純水は、中和滴定に影響に与える成分を極力除去した水であることが好ましく、蒸留水等を好適に用いることができる。また、上記滴定曲線を作成する際に、上記ろ過後のろ液を中和滴定する酸である塩酸（HCl）として、1.0M、すなわち1.0mol/dm³（1.0mol/L）の塩酸を用いることができる。

[0055] 本発明の発明者らの検討によると、上記滴定曲線におけるpHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量は、主に正極活物質が含有する炭酸リチウムとの反応に消費されたHClを意味する。

[0056] また、本実施形態の正極活物質の上記ろ液について中和滴定を行った場合、滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域に、他のpHの領域と比較してpHの変動が抑制され、平坦に近くなる領域が現れる。具体的には例えば、該滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域において、pHが5.0以上8.0未満の領域よりも、HClの滴下量に対してpHの変動が小さくなる領域が現れる。

[0057] 既述のように、リチウムニッケル複合酸化物がホウ素を微量含有することで、該ホウ素が該リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に付着したリチウム成分と、低抵抗な反応生成物であるリチウム-ホウ素含有化合物を形成していると考えられる。そして、該リチウム-ホウ素含有化合物が正極活物質の反応抵抗を低減しているものと考えられる。

[0058] 上記滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量は、主に上記リチウム-ホウ素含有化合物との反応に消費されたHClを意味すると推認される。

[0059] このため、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量の体積比を0.5以下とすることで、炭酸リチウムの含有量を抑制し、上記リチウム-ホウ素含有化合物を十分に生成できていることを意味すると考えられる。従って、該正極活物質をリチウムイオン二次電池に適用した場合に、正極活物質の反応抵抗を特に低減できると考えられる。

[0060] pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHC I 滴下量に対する、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHC I 滴下量の体積比VRは、以下の式(4)で算出できる。

[0061] 以下の式(4)中、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHC I 滴下量を「V(8.0~11.0)」、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHC I 滴下量を「V(5.0~8.0)」と表記している。

[0062] $VR = V(5.0 \sim 8.0) \div V(8.0 \sim 11.0) \dots (4)$

上記VRは、上述のように、0.5以下とすることが好ましく、0.25以下とすることがより好ましく、0.2以下とすることがさらに好ましい。

[0063] 上記VRの下限値は特に限定されないが、炭酸リチウムを完全に除去することは困難であることから、0.01以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましい。

(5) 粒径のばらつき指数、体積平均粒径について

本実施形態の正極活物質は、粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / \text{体積平均粒径}Mv]$ が0.70以上1.20以下であることが好ましく、0.80以上1.00以下であることがより好ましい。

[0064] 本明細書においてD10は累積10%粒子径であり、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における体積基準の10%径、すなわち体積積算値10%での粒径を意味する。D90は累積90%粒子径であり、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における体積基準の90%径、すなわち体積積算値90%での粒径を意味する。本明細書の他の部分においてもD10、D90は同様の意味を有する。

[0065] 体積平均粒径Mvは、粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径についても、レーザー回折式粒度分布計を用いたレーザー回折・散乱法によって、測定、算出できる。

[0066] 正極活物質の粒径のばらつき指数を0.70以上とすることで、例えば正極を作製する際等に、比較的大きな粒径の粒子の間に比較的小きな粒径の粒

子が配置することになり、正極活物質の充填密度を大きくすることができるからである。

[0067] 正極活物質の粒径のばらつき指数を1.20以下とすることで、過度に粗大な粒子や、微小な粒子が混入することを抑制でき、係る正極活物質を、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、特に出力特性を高めることができるからである。

[0068] 本実施形態の正極活物質の体積平均粒径M_vは特に限定されないが、例えば8 μm以上20 μm以下であることが好ましく、10 μm以上18 μm以下であることがより好ましい。

[0069] 本実施形態の正極活物質の体積平均粒径M_vを上記範囲とすることで、本実施形態の正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極に用いた際に、出力特性および電池容量を特に高め、さらに正極への高い充填性を両立させることができる。具体的には本実施形態の正極活物質の体積平均粒径M_vを8 μm以上とすることで、正極への充填性を高めることができる。また、本実施形態の正極活物質の体積平均粒径M_vを20 μm以下とすることで、出力特性および電池容量を特に高めることができる。

[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について説明する。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によれば、既述の正極活物質を製造できる。このため、既に説明した事項については一部説明を省略する。なお、既述の正極活物質を製造する方法は以下の正極活物質の製造方法に限定されるものではない。

[0070] 本実施形態の正極活物質の製造方法は、以下の混合工程、焼成工程、水洗工程、ホウ素添加工程、熱処理工程、冷却工程を有することができる。

[0071] 混合工程では、リチウムニッケル複合酸化物が含有する元素のうち、リチウム(Li)、ホウ素(B)、酸素(O)以外の元素、例えばニッケル(Ni)や、チタン(Ti)、必要に応じて元素M(M)を含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、第1原料混合物を調製できる。

[0072] 焼成工程では、上記第1原料混合物を、酸化性雰囲気下で焼成し、焼成物を生成できる。

[0073] 水洗工程では、上記焼成工程で得られた焼成物を水により水洗して水洗粉を得ることができる。

[0074] ホウ素添加工程では、水洗粉と、ホウ素含有物とを混合し、第2原料混合物を調製できる。

[0075] 熱処理工程では、第2原料混合物を熱処理できる。

[0076] 以下に各工程について説明する。

(1) 混合工程

混合工程では、上述のように少なくともニッケル、チタンを含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、第1原料混合物を調製できる。以下、用いる原料について説明する。

(1-1) ニッケル含有物

混合工程に供するニッケル含有物は、上述のように目的とするリチウムニッケル複合酸化物が含有する元素のうち、リチウム、ホウ素、酸素以外の元素であるニッケルや、チタン、必要に応じて元素Mを含有できる。なお、上記ニッケル含有物においては、元素Mは任意の添加成分であるため、含有しなくても良い。

[0077] ニッケル含有物はリチウムニッケル複合酸化物の目的組成に対応した元素を含有していればよく、その組成等は特に限定されない。例えばニッケル含有物は、ニッケル複合水酸化物や、ニッケル複合水酸化物の焙焼物であるニッケル複合化合物を好適に含有できる。なお、ニッケル含有物は、上記ニッケル複合化合物から構成することもできる。ニッケル複合水酸化物の焙焼物としては、ニッケル複合酸化物や、ニッケル複合酸化物とニッケル複合水酸化物との混合物が挙げられる。

[0078] また、ニッケル含有物は、例えば酸化ニッケルや水酸化ニッケル等の表面にチタンや元素Mを含有するコート層を有する材料、および酸化ニッケルや水酸化ニッケル等とチタン化合物や元素Mの化合物との混合物から選択され

た1種類以上であっても良い。

- [0079] リチウムニッケル複合酸化物が、元素Mを複数種類含有する場合、一部の元素Mを含有するニッケル複合化合物と、残部の元素Mの化合物との混合物をニッケル含有物とすることもできる。この場合、上記ニッケル複合化合物はニッケル複合酸化物や、ニッケル複合水酸化物から選択された1種類以上が好ましい。
- [0080] なお、ニッケル含有物がチタンの化合物を含有する場合、該チタンの化合物の形態は特に限定されず、水酸化物、酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等から選択された1種類以上を用いることができる。
- [0081] ニッケル含有物が元素Mの化合物を含有する場合、該元素Mの化合物の形態は特に限定されず、水酸化物、酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等から選択された1種類以上を用いることができる。
- [0082] ニッケル含有物は、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、および元素M (M) を、物質量の比で、 $Ni : Ti : M = b : c : e$ の割合で含有することが好ましい。上記式中のb、c、e、元素Mについては、正極活物質の「(1) リチウムニッケル複合酸化物について」の「(1-1) 組成について」で説明した同じ好適な範囲、材料にできるため、ここでは説明を省略する。
- [0083] ニッケル含有物がニッケル複合酸化物の場合、ニッケル含有物は、例えば一般式： $Ni_b \cdot Ti_c \cdot M_e \cdot O_{1+\beta}$ で表すことができる。
- [0084] ニッケル含有物がニッケル複合水酸化物の場合、ニッケル含有物は、例えば一般式： $Ni_b \cdot Ti_c \cdot M_e \cdot (OH)_{2+\gamma}$ で表すことができる。
- [0085] なお、 b' 、 c' 、 e' は、既述のb、c、eと $b' : c' : e' = b : c : e$ との関係にあり、 $b' + c' + e' = 1$ を充足する。b、c、e、および元素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。 β 、 γ は、例えば $-0.2 \leq \beta \leq 0.2$ 、 $-0.2 \leq \gamma \leq 0.2$ であることが好ましい。
- [0086] ニッケル含有物がニッケル複合水酸化物を含有する場合、該ニッケル複合水酸化物の製造方法等は特に限定されず、例えば、共沈法、均一沈殿法など

の晶析法等で得られたニッケル複合水酸化物を使用することができる。

[0087] 混合工程では、ニッケル含有物の一部または全部として、上記のニッケル複合水酸化物をそのまま用いることもできるが、ニッケル複合水酸化物を酸化焙焼して焙焼物としてから使用しても良い。

[0088] ニッケル複合水酸化物を酸化焙焼する際の条件は特に限定されないが、既述のニッケル複合水酸化物を、酸化性雰囲気において、500℃以上800℃以下の温度で酸化焙焼することが好ましい。

[0089] ニッケル複合化合物として、ニッケル複合水酸化物の焙焼物を用いると、リチウム化合物と混合した第1原料混合物を焼成してリチウムニッケル複合酸化物を得た際に、リチウムニッケル複合酸化物中のLiと、Niや、Ti、元素Mとの組成比を特に安定させることができる。

[0090] 酸化焙焼を行う際の雰囲気は特に制限されるものではなく、上述のように酸化性雰囲気を実施することが好ましく、簡易的に行える大気雰囲気（空気雰囲気）や、空気気流中において行うことがより好ましい。

（1-2）リチウム化合物

リチウム化合物としては特に限定されないが、例えば水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、および酸化リチウムから選択された1種類以上を好ましく用いることができる。リチウム化合物としては、より好ましくは水酸化リチウム、および炭酸リチウムから選択された1種類以上を用いることができる。水酸化リチウムは、ニッケル複合化合物との反応性が高く、反応温度が低いことから、リチウム化合物としては水酸化リチウムを用いることがさらに好ましい。

[0091] そして、本実施形態の正極活物質の製造方法では、既述の様にニッケル含有物とリチウム化合物とを混合し、第1原料混合物を調製することができる。

[0092] ニッケル含有物とリチウム化合物の混合比は特に限定されないが、焼成後に得られる焼成物におけるリチウムと、ニッケルや元素Mとの組成は、ニッケル含有物とリチウム化合物とを混合して得られた第1原料混合物中の組成

がほぼ維持される。

[0093] ただし、後述する水洗工程を実施した際等に、リチウムが若干減少する場合があることから、ニッケル含有物中の例えばニッケル、チタンおよび元素Mの合計量 (M_e) に対して、リチウム化合物中のリチウム量 (Li) が物質量の比 (Li/M_e) で1.005以上1.100以下になるように調整することが好ましい。

[0094] 上記 Li/M_e を1.005以上とすることで、得られるリチウムニッケル複合酸化物の結晶性を高め、得られるリチウムニッケル複合酸化物中のリチウムの、酸素以外の元素に対する含有割合を目的組成とすることができる。

[0095] また、上記 Li/M_e を1.100以下とすることで、焼成が過度に進み、例えば得られるリチウムニッケル複合酸化物中の二次粒子同士の焼結等が進行することを抑制できる。

[0096] ニッケル含有物とリチウム化合物を混合する装置や方法は、両者を均一に混合することができるものであればよく、特に限定されない。例えば、Vブレンダー等の乾式混合機または混合造粒装置等を使用することができる。

(2) 焼成工程

焼成工程では、第1原料混合物を酸化性雰囲気中で焼成して焼成物を得ることができる。焼成工程において第1原料混合物を焼成すると、ニッケル含有物に、リチウム化合物中のリチウムが拡散して反応した焼成物が得られる。

[0097] 焼成工程において、第1原料混合物を焼成する焼成温度は特に限定されないが、例えば600℃以上1000℃以下とすることができる。

[0098] 焼成温度を、600℃以上とすることで、ニッケル含有物中へのリチウムの拡散を十分に進行させることができる。

[0099] また、焼成温度を1000℃以下とすることで、生成する焼成物の粒子間で焼結が進行することを抑制することができる。また、異常粒成長の発生を抑制し、得られる焼成物の粒子が粗大化することを抑制することができる。

- [0100] 焼成温度まで昇温する過程で、用いたリチウム化合物の融点付近から焼成温度までの温度領域、例えば400℃以上550℃以下の温度領域にて1時間以上5時間以下程度保持することもできる。上記温度領域で保持することにより反応を特に均一に行わせることができる。
- [0101] 焼成時の雰囲気は酸化性雰囲気とすることが好ましい。酸化性雰囲気としては、特に限定されないが、酸素含有ガス雰囲気を用いることができ、例えば酸素濃度が18容量%以上100容量%以下の雰囲気とすることがより好ましい。
- [0102] これは焼成時の雰囲気中の酸素濃度を18容量%以上とすることで、リチウム化合物とニッケル含有物との反応を促進し、リチウムニッケル複合酸化物の結晶性を高めることができるからである。
- [0103] 酸素含有ガス雰囲気とする場合、該雰囲気を構成する気体としては、例えば大気や、酸素、酸素と不活性ガスとの混合気体等を用いることができる。
- [0104] なお、酸素含有ガス雰囲気を構成する気体として、例えば上述のように酸素と不活性ガスとの混合気体を用いる場合、該混合気体中の酸素濃度は上述の範囲を満たすことが好ましい。
- [0105] 特に、焼成工程は、酸素含有ガス気流中で実施することが好ましく、大気、または酸素気流中で行うことがより好ましい。電池特性を考慮すると、焼成工程は、酸素気流中で行うことがさらに好ましい。
- [0106] なお、焼成に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、所定の雰囲気中で第1原料混合物を焼成できるものであればよいが、炉内の雰囲気を均一に保つ観点から、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の炉をいずれも用いることができる。
- [0107] 本実施形態の正極活物質の製造方法においては、焼成工程で焼成物の粒子に凝集が発生している場合、焼成物を解砕する解砕工程（第1解砕工程）を有することができる。
- [0108] ここで、解砕とは、焼成時に二次粒子間の焼結ネッキングなどにより生じた複数の二次粒子からなる凝集体に、機械的エネルギーを投入して、二次粒

子自体をほとんど破壊することなく二次粒子を分離させて、凝集体をほぐす操作を意味する。例えば、ピンミル、ハンマーミル、パルペライザーなどを用いて、二次粒子が破壊されない程度に解砕すればよい。

[0109] なお、焼成工程で調製した焼成物の製造方法は、上記方法に限定されない。例えば、所望の金属元素を含有する水溶液を全て混合した液を噴霧熱分解処理する方法や、ボールミルなど機械粉碎により所望の元素の化合物を全て粉碎混合した後焼成する方法等により調製することもできる。

(3) 水洗工程

水洗工程では、焼成工程で得られた焼成物を水洗して水洗粉を得ることができる。水洗工程では、焼成工程で得た焼成物と、水とを混合してスラリーとして水洗できる（スラリー化工程）。焼成物を水洗する際のスラリー濃度としては、特に限定されるものではなく、例えば200g/L以上5000g/L以下とすることができる。スラリー濃度を5000g/L以下とすることで、スラリーの攪拌を容易にすることができ、付着物の溶解速度を向上させることができる。

[0110] 一方、スラリー濃度を200g/L以上とすることで、焼成物の結晶格子中からのリチウムの脱離を防止し、結晶の崩れを抑制することができる。また、スラリー濃度を5000g/L以下とすることで、高pHの水溶液が大気中の炭酸ガスを吸収することによる炭酸リチウムの再析出を防止することができる。

[0111] また、水洗は、スラリーの温度が10℃以上40℃以下の温度範囲で、かつスラリーの液体部の電気伝導度を30mS/cm以上90mS/cm以下となるように制御して実施することができる。

[0112] 水洗工程で調製したスラリーの電気伝導度を上記範囲とすることで、焼成物の粒子の表面に付着した余剰成分、例えば余剰リチウム等を選択的、かつ十分に低減することができる。

[0113] 水洗工程で用いる水は特に限定されないが、例えば電気伝導度が10μS/cm未満、好ましくは1μS/cm以下の水を用いることができる。

- [0114] 水洗時間については特に限定されないが、焼成物の粒子の表面に付着した余剰成分を十分に除去しつつ、生産性も高める観点から、例えば3分間以上2時間以下とすることができる。なお、水洗の間、作製したスラリーを攪拌しておくことが好ましい。
- [0115] 水洗工程において、スラリー化後は、スラリーを固液分離、すなわちろ過および脱水をして水洗粉を得ることができる（固液分離工程）。ろ過および脱水は、特に限定されるものではなく、例えば、フィルタープレス式固液分離装置を用いることができる。
- [0116] 水洗工程において、固液分離後に得られた水分を含む水洗粉は乾燥してから、ホウ素添加工程に供することが好ましい。このため、水洗粉を乾燥することができる（乾燥工程）。乾燥条件は特に限定されない。
- [0117] 乾燥は、例えば酸化性雰囲気、または真空雰囲気中で100℃以上250℃以下の温度で実施することが好ましい。乾燥温度を100℃以上とすることで、水洗粉中の水分を十分に蒸発させることができる。また、乾燥温度を250℃以下とすることで、乾燥に要するエネルギーを抑制し、コストを低減できる。
- [0118] 乾燥時の雰囲気は、雰囲気中の水分や炭酸と、水洗粉との反応を避けるため、水蒸気や二酸化炭素が抑制されているか、含まない雰囲気が好ましく、具体的には酸素雰囲気などのような酸化性雰囲気、または真空雰囲気とすることが好ましい。また、乾燥により発生する水蒸気を速やかに排出できるという観点から、乾燥装置に排気機構を付加するのが好ましい。
- [0119] 乾燥時間についても特に限定されないが、例えば0.5時間以上48時間以下であることが好ましい。乾燥時間、すなわち、乾燥時の最高到達温度における保持時間を0.5時間以上とすることで、水洗粉中の水分を十分に低減、除去できる。また、乾燥時間を48時間以下とすることで、生産性を高められる。

(4) ホウ素添加工程

ホウ素添加工程では、水洗粉と、ホウ素含有物とを混合し、第2原料混合

物を調製できる。

- [0120] 添加するホウ素含有物としては、特に限定されないが、例えばホウ素単体であっても良く、ホウ素を含有するホウ素含有化合物であっても良い。すなわち、ホウ素含有物はホウ素単体、およびホウ素含有化合物から選択された少なくとも1種であることが好ましい。ホウ素含有化合物としては、ホウ素以外の成分が、後述する熱処理工程で系外に排出できる成分であることが好ましく、例えば、オルトホウ酸 ($H_3B O_3$)、酸化ホウ素 ($B_2 O_3$)、窒化ホウ素 (BN) 等のB以外の成分が水素、酸素、窒素から選択された1種類以上である化合物を好適に用いることができる。
- [0121] 水洗粉とホウ素含有物の混合比は特に限定されず、熱処理後に得られるリチウムニッケル複合酸化物が目的組成となるように、予め試験等を行い、混合比を選択できる。
- [0122] ただし、通常、熱処理後に得られるリチウムニッケル複合酸化物における組成は、第2原料混合物中の組成がほぼ維持される。このため、第2原料混合物の組成が、目的とするリチウムニッケル複合酸化物における組成と同じになるように第2原料混合物を調製することが好ましい。
- [0123] ここで、後の熱処理工程においてホウ素と水洗粉を均一に反応させるために、添加するホウ素含有物を細かく粉砕することが好ましい。具体的には、表面SEM像において観測されるホウ素含有物の二次粒子の長軸方向の平均径が $0.1 \mu m$ 以上 $100 \mu m$ 以下であることが好ましい。この長軸方向の平均径は、表面SEM像で観察されるホウ素含有物の二次粒子を任意に30個以上抽出し、各二次粒子について測定した長軸方向の粒径の平均値をとることで算出される。なお、長軸方向の粒径を測定する二次粒子の数の上限値は特に限定されないが、評価に要する時間を抑制する観点から100個以下とすることが好ましい。
- [0124] 水洗粉とホウ素含有物を混合する装置や方法は、両者を均一に混合することができるものであればよく、特に限定されない。例えば、Vブレンダー等の乾式混合機または混合造粒装置等を使用することができる。

[0125] ただし、水洗粉等が雰囲気中の水分や炭酸と反応することを避けるため、混合時の容器は不活性ガスでパージされていることが好ましい。また、ホウ素含有物の凝集による不均一化を抑制するために、ホウ素含有物の混合後に、第2原料混合物を数回篩掛けし、凝集をほぐすことが好ましい。

(5) 熱処理工程

熱処理工程では、第2原料混合物について熱処理できる。

[0126] 熱処理工程を実施することで、ホウ素と、水洗粉の表面に付着していたリチウム成分との反応による、リチウム-ホウ素含有化合物の生成を促進できると考えられる。

[0127] 熱処理工程において、第2原料混合物を熱処理する熱処理温度は特に限定されず、添加したホウ素含有物等に応じて選択できる。熱処理工程においては、例えば200℃以上500℃以下で熱処理することが好ましく、200℃以上400℃以下で熱処理を行うことがより好ましい。

[0128] 熱処理温度を、200℃以上とすることで、上記ホウ素と、リチウム成分との反応を十分に進行させることができる。

[0129] また、熱処理温度を500℃以下とすることで、ホウ素がリチウム成分と反応する前に、雰囲気中に飛散等することを防止できる。

[0130] 熱処理工程における熱処理時の雰囲気は特に限定されず、例えば酸化性雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で実施できる。

[0131] 酸化性雰囲気としては、特に限定されないが、酸素含有ガス雰囲気を用いることができ、例えば酸素濃度が18容量%以上100容量%以下の雰囲気とすることが好ましい。

[0132] 酸素含有ガス雰囲気とする場合、該雰囲気を構成する気体としては、例えば大気や、酸素、酸素と不活性ガスとの混合気体等を用いることができる。

[0133] 熱処理工程は、脱炭酸ガス雰囲気等の炭酸ガス濃度が抑制された雰囲気下で実施することが好ましい。このため、例えば上記酸化性雰囲気や、不活性ガス雰囲気の場合でも炭酸ガス濃度が抑制されていることが好ましい。

[0134] 熱処理雰囲気中の炭酸ガス濃度は特に限定されず、通常の大気よりも炭酸

ガス濃度が低減されていればいい。このため、熱処理雰囲気中の二酸化炭素濃度は、0.03体積%未満であることが好ましく、0.02体積%以下であることがより好ましく、0.01体積%以下であることがさらに好ましく、0.008体積%以下であることが特に好ましい。

[0135] 炭酸ガス濃度が抑制された雰囲気下で熱処理を行うことで、炭酸リチウム等の炭素含有化合物の生成を抑制できるため、既述のC含有割合を抑制し、C含有割合に対するB含有割合も高くすることができる。熱処理後、冷却時も炭酸ガス濃度が抑制された雰囲気とすることが好ましい。

[0136] 熱処理に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、所定の雰囲気中で第2原料混合物を熱処理できるものであればよいが、炉内の雰囲気を均一に保つ観点から、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の炉をいずれも用いることができる。

[0137] 本実施形態の正極活物質の製造方法は、熱処理工程後、リチウムニッケル複合酸化物の粒子に凝集が発生している場合、リチウムニッケル複合酸化物を解砕する解砕工程（第2解砕工程）を有することもできる。解砕については、既述の第1解砕工程の場合と同様に実施できるため、説明を省略する。

[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、正極、負極、および非水系電解質を少なくとも備え、正極は、既述のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含むことができる。

[0138] 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、負極およ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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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（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。

[0144] 必要に応じて、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。

[0145] 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を用いてもよい。

[0146] 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、微小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。

[0147] 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。

- [0148] 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、フルオロエ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、ブタンスルホ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。
- [0149] 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。
- [0150] 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。
- [0151] 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。
- [0152] 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 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (

$0 \leq X \leq 2/3$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0153] 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、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0154] 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 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 等を用いてもよい。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 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。本実施形態の二次電池は、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。

[0158] 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、純粋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

[0159] 以下に、実施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。

[0160] ここではまず、以下の実施例、比較例で得られた正極活物質、二次電池の評価方法について説明する。

（正極活物質の評価）

得られた正極活物質について以下の評価を行った。

[0161] （a）組成、結晶構造、粒子構造の評価

ICP発光分光分析装置（株式会社島津製作所製、ICPE-9000）を用いて、組成の分析を行った。

[0162] また、得られた正極活物質について粉末X線回折パターンを測定し、リートベルト解析により結晶構造等を特定した。その結果、以下の実施例、比較例で作製した正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物からなり、リチウムニッケル複合酸化物は、六方晶系の層状構造を有していることを確認できた。

[0163] さらに、正極活物質について、走査型電子顕微鏡を用いて粒子を観察した

ところ、以下の実施例、比較例で作製した正極活物質は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含むことを確認できた。

[0164] (b) B含有割合、C含有割合

XPS装置（アルバックファイ社製、Versa Probe II）を用い、モノクロメーターで単色化を行ったAl-K α 線を照射X線源とし、 1.0×10^{-6} Pa以下の真空雰囲気中で、正極活物質の光電子スペクトルの測定を行った。

[0165] そして、得られた光電子スペクトルのピーク面積から、表面におけるリチウム、ニッケル、チタン、ホウ素、元素M、炭素の物質質量比を算出し、既述の式（1）～式（3）により、B含有割合、C含有割合、C含有割合に対するB含有割合の比を算出した。各元素の物質質量比を算出する際には、測定したXPSの光電子スペクトルについてピーク分離を行った後、各元素について強度が最も高いピークを用いた。

[0166] (c) ピーク強度比

線源としてCu-K α 線を用いたXRD回折装置（パナリティカル社製、X'Pert PRO）により正極活物質のXRD回折パターン測定を行った。測定条件は、出力を45 kV、40 mAとし、ステップサイズ：0.0168°、スキャンスピード：0.0508°/secとした。

[0167] 得られたXRDパターンから、相同定により正極活物質に含まれるチタン化合物を特定した。特定したチタン化合物の相は、表1の異相の欄に示している。なお、比較例2を除いてチタン化合物の相は確認されなかった。

[0168] 次に、特定された各チタン化合物のピークのうち、最も強度が大きくなる最強線のピークの強度を求めた。そして、求めた各チタン化合物の最強線のピーク強度を合算し、チタン化合物の最強線のピーク強度の合計とした。

[0169] また、得られたXRDパターンから、六方晶系の層状構造の最強線である（003）面の回折ピーク強度を求めた。

[0170] そして、上記チタン化合物の最強線のピーク強度の合計量を、六方晶系の層状構造の最強線である（003）面の回折ピーク強度で割り、ピーク強度

比 ($I_{\text{Ti化合物}} / I_{(003)}$) を求めた。なお、表 1 中の「 $I_{\text{Ti化合物}} / I_{(003)}$ 」の欄において、「—」と表記しているのは、XRD 回折パターンにおいて、チタン化合物の相が確認されない、すなわち、上記ピーク強度比が 0 であることを示している。

[0171] (d) 滴定曲線

以下の実施例、比較例で得られた正極活物質 10 g を 50 mL の純水中で 5 分間攪拌し、ろ過後のろ液を 1.0 M の HCl を用いて中和滴定することで滴定曲線を測定した。なお、純水には蒸留水を用いた。

[0172] 得られた滴定曲線から、表 1 の「中和滴定 HCl 滴下量」の欄に示した各 pH 領域における HCl の滴下量を求めた。また、既述の式 (4) により HCl 滴下量比である VR を算出した。

[0173] (e) 粒径のばらつき指数

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置 (マイクロトラック・ベル株式会社製、マイクロトラック MT3300EXII) により、体積基準の粒度分布を測定した。粒度分布から D10、D90、体積平均粒径 M_v を算出した。

[0174] そして、粒径のばらつき指数である $[(D90 - D10) / \text{体積平均粒径 } M_v]$ を算出した。

[0175] (電池特性の評価)

(a) 反応抵抗

以下の実施例、比較例で作製したコイン型電池を、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 (ソーラトロン社製、1255B) を使用して交流インピーダンス法により電気抵抗を測定した。測定した機構と周波数の関係をグラフにすると、図 2A に示すナイキストプロットが得られる。

[0176] 上記ナイキストプロットは、溶液抵抗、負極抵抗とその容量、およ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、図 2B に示すように、このナイキストプロットに基づく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、算出した正極抵抗を反応抵抗とした。

[0177] (b) 熱安定性

正極活物質の熱安定性評価は、正極活物質を過充電状態とし、加熱することで放出される酸素量の定量により行った。以下の実施例、比較例で作製したコイン型電池を、カットオフ電圧4.3Vまで0.05CレートでCC充電（定電流一定電圧充電）した。その後、コイン型電池を解体し、短絡しないよう慎重に正極のみ取り出して、DMC（ジメチルカーボネート）で洗浄し、乾燥した。乾燥後の正極をおよそ2mg量りとり、ガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS、島津製作所、QP-2010plus）を用いて、昇温速度10°C/minで室温から450°Cまで昇温した。キャリアガスにはヘリウムを用いた。加熱時に発生した酸素（ $m/z = 32$ ）の発生挙動を測定し、得られた最大酸素発生ピーク強度（ピーク高さ）を求めた。

[0178] 各実施例、比較例での評価結果を、比較例1における最大酸素発生ピーク強度を基準である1.00として、表1の「熱安定性」の欄に相対比で示している。数値が小さくなるほど酸素の発生が抑制され、熱安定性に優れていることを示す。

[実施例1]

(1) 正極活物質の製造

(1-1) 混合工程

(ニッケル含有物)

まず、中和晶析法により調製したニッケル複合水酸化物を、大気雰囲気下で、600°Cの温度で3時間酸化焙焼したニッケル複合酸化物を用意した。なお、ニッケル複合酸化物は、Ni:Mn:Coの物質量の比が85:10:5である $Ni_{0.85}Mn_{0.10}Co_{0.05}O$ であった。

[0179] そして、上記ニッケル複合酸化物と、 TiO_2 との混合物をニッケル含有物として用いた。ニッケル複合酸化物と、 TiO_2 とは、Ni、Mn、Co、Tiの物質量の比が $Ni:Mn:Co:Ti = 0.829:0.098:0.049:0.024$ となるように混合した。

(リチウム化合物)

リチウム化合物としては、水酸化リチウムを用いた。なお、水酸化リチウムとしては、水酸化リチウム無水物を用いた。

[0180] 各元素の物質質量について、 $Li / (Ni + Mn + Co + Ti)$ が 1.055 となるように、上記ニッケル含有物と水酸化リチウムを秤量し、混合して、第 1 原料混合物を得た。

(1-2) 焼成工程

得られた第 1 原料混合物を、電気炉を用いて酸素雰囲気下において、840°C まで昇温し、840°C で 2 時間保持して焼成した。その後、室温まで炉内で冷却した。得られた焼成物について、解砕処理を行った。

(1-3) 水洗工程

次に、得られた焼成物に 20°C の純水を加えて、水 1 L に対して焼成物が 1250 g 含まれるスラリーとし（スラリー化工程）、このスラリーを 20 分間攪拌後、フィルタープレスに通液し、脱水を行うことで水洗粉を含む洗浄ケーキを作製した（固液分離工程）。なお、純水としては、電気伝導度が $1 \mu S / cm$ 以下の水を用いた。

[0181] 得られた洗浄ケーキについて、真空雰囲気下、190°C で 10 時間乾燥を行い、水洗粉を得た（乾燥工程）。

(1-4) ホウ素添加工程

水洗粉と、ホウ素含有物であるオルトホウ酸 (H_3BO_3) とを混合し、第 2 原料混合物を調製した。ここで、表面 SEM 像で観察されたオルトホウ酸の二次粒子を任意に 40 個抽出して算出した長軸方向の平均径は、 $3 \mu m$ であった。

[0182] 水洗粉と、オルトホウ酸とは、熱処理工程後に得られるリチウムニッケル複合酸化物において、含有する以下の元素の物質質量の比が、表 1 に示した割合、すなわち $Li : Ni : Mn : Co : Ti : B = 1.03 : 0.825 : 0.097 : 0.049 : 0.024 : 0.005$ となるように混合容器に投入し、容器を N_2 ガスでパージした上で混合した。混合後、篩掛けを 3 回繰り返すことでオルトホウ酸の凝集をほぐした。

(1-5) 熱処理工程

熱処理工程では、第2原料混合物を、脱炭酸処理を行った大気雰囲気下、304℃で10時間熱処理した。なお、脱炭酸大気雰囲気としては、脱炭酸処理を行うことで二酸化炭素濃度を0.01体積%以下とした空気を用いた。上記熱処理温度で熱処理後、同じ脱炭酸処理を行った大気雰囲気下で室温まで冷却した。

[0183] 得られた正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物について既述の評価を行った。評価結果を表1に示す。

(2) 二次電池の作製

以下の手順により、図1に示す構造のコイン型電池を作製し、該電池について既述の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0184] 図1に示すように、コイン型電池10は、正極11、負極12、セパレータ13、ガスケット14、ウェーブワッシャー15、正極缶16、および負極缶17を備えるリチウムイオン二次電池である。なお、正極11、負極12、およびセパレータ13には電解液を含浸させた。

[0185] コイン型電池10内には、正極11、セパレータ13、負極12、およびウェーブワッシャー15がこの順に正極缶16から負極缶17に向かって積層されるように配置されている。正極11は正極缶16の内面に接触し、負極12はウェーブワッシャー15を介して負極缶17の内面に接触している。

[0186] 正極缶16および負極缶17は、それぞれ中空かつ一端が開口された構成を有しており、正極缶16の開口部に負極缶17が配置される。コイン型電池10は、負極缶17を正極缶16の開口部に配置することで、正極缶16と負極缶17との間に、正極11、負極12、セパレータ13、ガスケット14、およびウェーブワッシャー15が収容される。

[0187] また、ガスケット14が正極缶16と負極缶17との間に配置されており、このガスケット14によって、正極缶16および負極缶17は、これらの間为非接触の状態、すなわち電氣的に絶縁状態を維持するように相対的な移

動を規制し、固定されている。また、ガスケット14は、正極缶16と負極缶17との隙間を密封して、コイン型電池10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。

[0188] コイン型電池10は、以下のようにして作製した。

[0189] まず、作製した正極活物質52、5mg、アセチレンブラック15mg、およびポリテトラフルオロエチレン（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、図1に示す正極11を作製した。その後、作製した正極11を真空乾燥機中120 $^{\circ}$ Cで12時間乾燥した。

[0190] 正極11、負極12、およびセパレータ13に電解液を含浸させた後、露点が一80 $^{\circ}$ Cに管理されたAr雰囲気グローブボックス内でコイン型電池10を作製した。正極缶16に、作製した正極11、セパレータ13、負極12、およびウェーブワッシャー15をこの順に積層した。次いで、負極12がウェーブワッシャー15を介して負極缶17の内面に接触するように正極缶16の開口部に負極缶17を被せることで、コイン型電池10を組み立てた。

[0191] 負極12には、直径14mmの円盤状に打ち抜かれた、平均粒径20 μ m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。

[0192] セパレータ13には、膜厚25 μ mのポリエチレン多孔膜を用いた。

[0193] 電解液には、1MのLiPF₆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）との混合比が体積基準で1：1である等量混合液（富山薬品工業株式会社製）を用いた。

[0194] なお、既述の反応抵抗および熱安定性の評価のため、同じ条件で各評価用に計2個のコイン型電池を作製した。

[0195] [実施例2～実施例4]

ホウ素添加工程において、水洗粉と、オルトホウ酸とを、熱処理工程後に得られるリチウムニッケル複合酸化物において、含有するLi、Ni、Mn

、Co、Ti、Bの物質量の比が表1に示した値となるように混合した。以上の点以外は、実施例1と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0196] [実施例5、実施例6]

熱処理工程において、熱処理温度を表1に示した温度に変更した点以外は、実施例2と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0197] [比較例1]

混合工程においてTiO₂を添加せず、ホウ素添加工程以降を実施しなかった点以外は、実施例1と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。すなわち、水洗工程後に得られた水洗粉を正極活物質としている。評価結果を表1に示す。

[0198] [比較例2]

混合工程においてTiO₂の添加量を増やし、水洗工程後に得られるリチウムニッケル複合酸化物において、含有するLi、Ni、Mn、Co、Tiの物質量の比が表1に示した値となるように混合した。また、ホウ素添加工程以降を実施しなかった。すなわち、水洗工程後に得られた水洗粉を正極活物質としている。以上の点以外は、実施例1と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0199] [比較例3]

熱処理工程を、脱炭酸処理を行っていない空気雰囲気下で実施した。すなわち、空気雰囲気中の二酸化炭素濃度は、0.03体積%以上であった。以上の点以外は、実施例2と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0200]

[表1]

	熱処理工程 の条件		物質量比(モル比)						正極活物質							電池評価						
			温度	雰囲気	Li	Ni	Ti	B	M	異相	I _{Ti化合物} /I ₀₀₃	XPS		中和滴定				HCl 滴下量 比	Mv	(D90- D10) /Mv	反応 抵抗	熱安 定性
												B含有 割合	C含有 割合	(1) 8.0 ≤ pH ≤ 11.0	(2) 5.0 ≤ pH < 8.0							
実施例 1	304	脱炭酸 Air	1.03	0.825	0.024	0.005	Mn 0.097 Co 0.049	-	-	-	54.1	16.3	3.3	0.96	0.12	0.13	13.5	0.93	2.8	0.45		
実施例 2	304	脱炭酸 Air	1.03	0.822	0.024	0.009	Mn 0.097 Co 0.048	-	-	-	68.2	15.7	4.3	1.01	0.11	0.11	13.7	0.89	2.7	0.47		
実施例 3	304	脱炭酸 Air	1.03	0.819	0.024	0.012	Mn 0.097 Co 0.048	-	-	-	70.1	14.6	4.8	1.03	0.13	0.13	13.5	0.90	2.7	0.46		
実施例 4	304	脱炭酸 Air	1.03	0.817	0.024	0.015	Mn 0.096 Co 0.048	-	-	-	72.6	13.2	5.5	1.06	0.13	0.12	13.6	0.91	2.6	0.44		
実施例 5	324	脱炭酸 Air	1.03	0.822	0.024	0.009	Mn 0.097 Co 0.048	-	-	-	65.3	15.9	4.1	1.05	0.11	0.10	14.1	0.92	2.7	0.45		
実施例 6	354	脱炭酸 Air	1.03	0.822	0.024	0.009	Mn 0.097 Co 0.048	-	-	-	63.1	15.8	4.0	1.08	0.11	0.10	13.6	0.91	2.7	0.43		
比較例 1	-	-	1.03	0.850	-	-	Mn 0.100 Co 0.050	-	-	-	-	-	-	0.14	0.13	0.93	13.7	0.88	2.9	1.00		
比較例 2	-	-	1.03	0.787	0.074	-	Mn 0.093 Co 0.046	LiTiO ₂	0.33	-	-	-	-	0.16	0.12	0.75	13.5	0.90	4.3	0.33		
比較例 3	304	Air	1.03	0.822	0.024	0.009	Mn 0.097 Co 0.048	-	-	-	19.7	35.4	0.6	0.63	0.23	0.37	13.9	0.88	3.6	0.41		

[0201] 表1に示した結果によると、実施例1～実施例6の正極活物質は、ホウ素を所定の割合で含有し、ピーク強度比が0.2以下であり、C含有割合に対するB含有割合の比が0.8以上30.0以下であることを確認できた。そ

して、実施例1～実施例6の正極活物質を二次電池に用いた場合、上記規定を充足しない比較例1～比較例3の正極活物質と比較して、反応抵抗を低減できていることを確認できた。

[0202] また、実施例1～実施例6の正極活物質を二次電池に用いた場合、比較例1の正極活物質と比較して熱安定性に優れることも確認できた。

[0203] 本出願は、2022年10月31日に日本国特許庁に出願された特願2022-175166号に基づく優先権を主張するものであり、特願2022-175166号の全内容を本国際出願に援用する。

符号の説明

- [0204] 10 コイン型電池（リチウムイオン二次電池）
- 11 正極
 - 12 負極
 - 13 セパレータ
 - 14 ガスケット
 - 15 ウェーブワッシャー
 - 16 正極缶
 - 17 負極缶

請求の範囲

[請求項1]

六方晶系の層状構造を有し、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を
含むリチウムニッケル複合酸化物を含有するリチウムイオン二次電池
用正極活物質であって、

前記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、チタン (Ti) と、ホウ素 (B) と、元素M (M) とを、物質量の比で、 $Li : Ni : Ti : B : M = a : b : c : d : e$ (ただし、 $0.95 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b < 1.00$ 、 $0.00 < c \leq 0.05$ 、 $0.00 < d \leq 0.03$ 、 $0.00 \leq e \leq 0.47$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、前記元素MがMn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、PおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種の元素)の割合で含有し、

前記リチウムイオン二次電池用正極活物質のXRDパターンにおいて、六方晶系の層状構造の最強線である(003)面の回折ピーク強度に対する、チタン化合物の最強線のピーク強度の合計量の比が0.2以下であり、

前記リチウムイオン二次電池用正極活物質についてのXPS測定結果から算出した、表面におけるリチウム、ニッケル、チタン、ホウ素、前記元素M、炭素の合計の物質質量である総物質質量に対する炭素の物質質量の割合をC含有割合とし、前記総物質質量に対するホウ素の物質質量の割合をB含有割合とした場合に、

前記C含有割合に対する前記B含有割合の比が0.8以上30.0以下である、リチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項2]

前記リチウムイオン二次電池用正極活物質10gを50mLの純水中で5分間攪拌し、ろ過後のろ液を1.0MのHClを用いて中和滴定することで得られる滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが5.0以上8.0

未満の領域におけるH C I 滴下量の体積比が、0.5以下である、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。

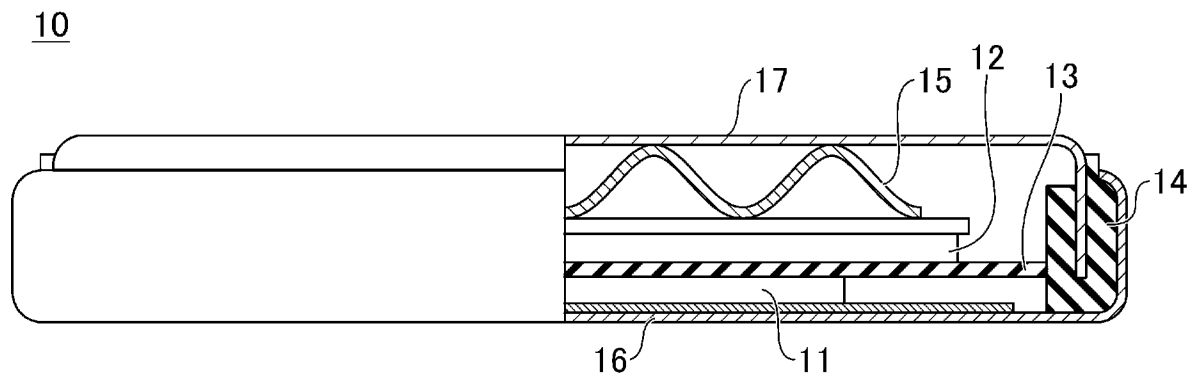
[請求項3] 前記C含有割合が30%以下である請求項1または請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項4] レーザー回折・散乱法による粒度分布における体積基準の90%径であるD90と、前記粒度分布における体積基準の10%径であるD10と、体積平均粒径M_vとによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / M_v]$ が、0.70以上1.20以下であり、

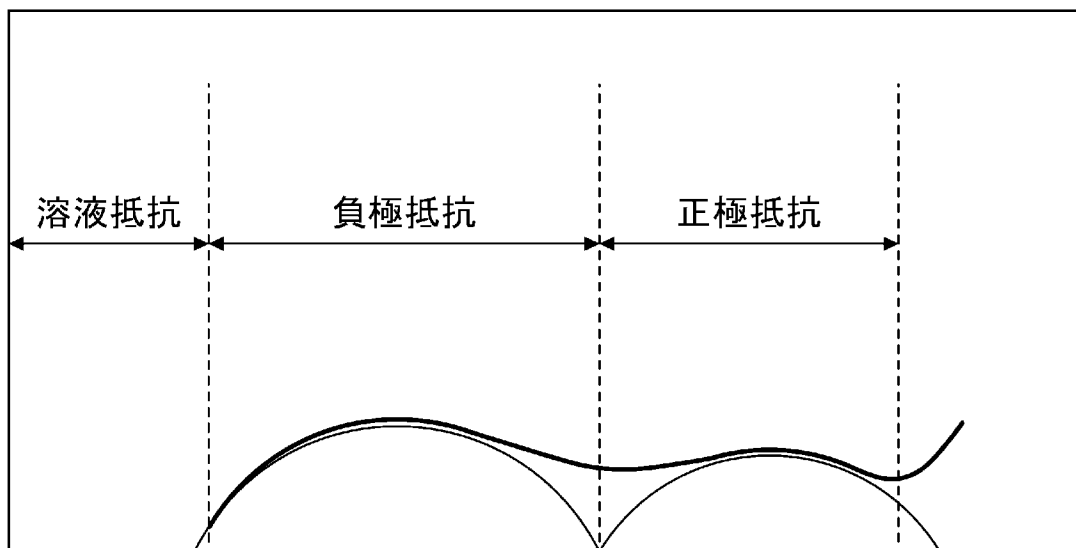
前記体積平均粒径M_vが8 μm以上20 μm以下である、請求項1または請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項5] 正極、負極、および非水系電解質を少なくとも備え、
前記正極は、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を含む、リチウムイオン二次電池。

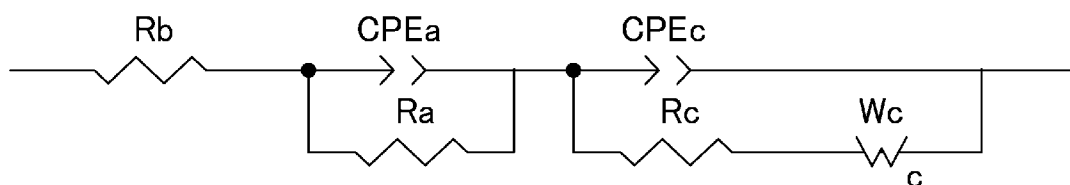
[圖1]



[圖2A]



[圖2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M10/0525		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/525; H01M4/505; H01M10/0525		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 2018-14199 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 25 January 2018 (2018-01-25)	1-5
A	JP 2017-188219 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12)	1-5
A	JP 4894969 B1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 14 March 2012 (2012-03-14)	1-5
A	JP 2012-252964 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 20 December 2012 (2012-12-20)	1-5
A	JP 2017-50056 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 09 March 2017 (2017-03-09)	1-5
A	JP 2020-173968 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 22 October 2020 (2020-10-22)	1-5
A	JP 2021-5474 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 14 January 2021 (2021-01-14)	1-5
A	JP 2020-4506 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09)	1-5
<input 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 06 December 2023		Date of mailing of the international search report 19 December 2023
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/039139

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-14199	A	25 January 2018	(Family: none)	
JP	2017-188219	A	12 October 2017	(Family: none)	
JP	4894969	B1	14 March 2012	US 2013/0078520	A1
				WO 2012/169083	A1
				EP 2557068	A1
				CN 102884659	A
				KR 10-2013-0009739	A
JP	2012-252964	A	20 December 2012	(Family: none)	
JP	2017-50056	A	09 March 2017	(Family: none)	
JP	2020-173968	A	22 October 2020	(Family: none)	
JP	2021-5474	A	14 January 2021	US 2022/0359860	A1
				WO 2020/262264	A1
				EP 3993102	A1
				CN 114026715	A
JP	2020-4506	A	09 January 2020	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M10/0525</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/525; H01M4/505; H01M10/0525</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																			
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-14199 A（住友金属鉱山株式会社）25.01.2018（2018-01-25）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-188219 A（住友金属鉱山株式会社）12.10.2017（2017-10-12）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4894969 B1（住友金属鉱山株式会社）14.03.2012（2012-03-14）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-252964 A（住友金属鉱山株式会社）20.12.2012（2012-12-20）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-50056 A（住友金属鉱山株式会社）09.03.2017（2017-03-09）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-173968 A（住友金属鉱山株式会社）22.10.2020（2020-10-22）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-5474 A（住友金属鉱山株式会社）14.01.2021（2021-01-14）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-4506 A（住友金属鉱山株式会社）09.01.2020（2020-01-09）</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			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 2018-14199 A（住友金属鉱山株式会社）25.01.2018（2018-01-25）	1-5	A	JP 2017-188219 A（住友金属鉱山株式会社）12.10.2017（2017-10-12）	1-5	A	JP 4894969 B1（住友金属鉱山株式会社）14.03.2012（2012-03-14）	1-5	A	JP 2012-252964 A（住友金属鉱山株式会社）20.12.2012（2012-12-20）	1-5	A	JP 2017-50056 A（住友金属鉱山株式会社）09.03.2017（2017-03-09）	1-5	A	JP 2020-173968 A（住友金属鉱山株式会社）22.10.2020（2020-10-22）	1-5	A	JP 2021-5474 A（住友金属鉱山株式会社）14.01.2021（2021-01-14）	1-5	A	JP 2020-4506 A（住友金属鉱山株式会社）09.01.2020（2020-01-09）	1-5
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 2018-14199 A（住友金属鉱山株式会社）25.01.2018（2018-01-25）	1-5																											
A	JP 2017-188219 A（住友金属鉱山株式会社）12.10.2017（2017-10-12）	1-5																											
A	JP 4894969 B1（住友金属鉱山株式会社）14.03.2012（2012-03-14）	1-5																											
A	JP 2012-252964 A（住友金属鉱山株式会社）20.12.2012（2012-12-20）	1-5																											
A	JP 2017-50056 A（住友金属鉱山株式会社）09.03.2017（2017-03-09）	1-5																											
A	JP 2020-173968 A（住友金属鉱山株式会社）22.10.2020（2020-10-22）	1-5																											
A	JP 2021-5474 A（住友金属鉱山株式会社）14.01.2021（2021-01-14）	1-5																											
A	JP 2020-4506 A（住友金属鉱山株式会社）09.01.2020（2020-01-09）	1-5																											
<p><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。</p>																													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.12.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.12.2023</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>前田 寛之 4X 2930</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																												

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/JP2023/039139

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-14199 A	25.01.2018	(ファミリーなし)	
JP 2017-188219 A	12.10.2017	(ファミリーなし)	
JP 4894969 B1	14.03.2012	US 2013/0078520 A1 WO 2012/169083 A1 EP 2557068 A1 CN 102884659 A KR 10-2013-0009739 A	
JP 2012-252964 A	20.12.2012	(ファミリーなし)	
JP 2017-50056 A	09.03.2017	(ファミリーなし)	
JP 2020-173968 A	22.10.2020	(ファミリーなし)	
JP 2021-5474 A	14.01.2021	US 2022/0359860 A1 WO 2020/262264 A1 EP 3993102 A1 CN 114026715 A	
JP 2020-4506 A	09.01.2020	(ファミリーなし)	