

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5999208号
(P5999208)

(45) 発行日 平成28年9月28日 (2016. 9. 28)

(24) 登録日 平成28年9月9日 (2016. 9. 9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/525 (2010. 01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/505 (2010. 01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36

A

請求項の数 14 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2015-34268 (P2015-34268)
 (22) 出願日 平成27年2月24日 (2015. 2. 24)
 (65) 公開番号 特開2015-216105 (P2015-216105A)
 (43) 公開日 平成27年12月3日 (2015. 12. 3)
 審査請求日 平成28年2月8日 (2016. 2. 8)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-91355 (P2014-91355)
 (32) 優先日 平成26年4月25日 (2014. 4. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目11番3号
 (74) 代理人 110001704
 特許業務法人山内特許事務所
 (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
 (72) 発明者 中山 朋子
 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、および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表されるリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子および前記一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、

前記一次粒子の表面にタングステン酸リチウムの形態で存在するWおよびLiを含む微粒子を有し、

X線回折のリートベルト解析から得られる前記リチウムニッケル複合酸化物の結晶におけるc軸の長さが、14.183オングストローム以上、14.205オングストローム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。

(化1)

一般式： $Li_b Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2 \cdots (1)$

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素である。bは0.95 ≤ b ≤ 1.03、xは0 < x ≤ 0.15、yは0 < y ≤ 0.07、x+yは0.16を満たす数値である。)

【請求項2】

前記二次粒子の断面観察において計測されるタングステン及びリチウムを含む微粒子も空隙部に含めた空隙率が、0.5～4%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

【請求項3】

前記W及びLiを含む微粒子に含有されるタングステン量が、前記一次粒子のリチウム

ニッケル複合酸化物に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対してWの原子数が0.1～3.0原子%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。

【請求項4】

下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項2に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

(化2)

一般式： $Li_b Ni_{1-x-y} Co_x M_y W_z O_2 + \dots$ (2)

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素である。bは $0.95 < b \leq 1.10$ 、xは $0 < x \leq 0.15$ 、yは $0 < y \leq 0.07$ 、 $x + y \leq 0.16$ 、zは $0.001 \leq z \leq 0.03$ 、は0.0～0.2を満たす数値である。)

10

【請求項5】

前記リチウムニッケル複合酸化物の平均粒径が8～20μm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。

【請求項6】

リチウムニッケル複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、

下記(A)～(D)の工程を、(A)～(D)の工程順に含む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。

20

(A)ニッケルとコバルト、ならびにMg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種を含有するニッケル化合物と、リチウム化合物とを混合した後、酸化性雰囲気下において700～780の温度範囲で焼成して、下記一般式(3)で表され、X線回折のリートベルト解析から得られるc軸の長さが14.183オングストローム以上、14.205オングストローム以下で、一次粒子および前記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の焼成粉末を調製する工程。

(化3)

一般式： $Li_a Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2 \dots$ (3)

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素である。aは、 $0.98 \leq a \leq 1.11$ 、xは $0 < x \leq 0.15$ 、yは $0 < y \leq 0.07$ 、 $x + y \leq 0.16$ を満たす数値である。)

30

(B)前記リチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末の量が、水1Lに対して700g～2000gとなるようにスラリーを形成し、前記(A)工程で調製したリチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末を水洗処理する工程。

(C)前記(B)工程における水洗処理中、もしくは水洗処理後のリチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末に、タングステン化合物を添加し、前記リチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末の一次粒子の表面にWを分散させる工程。

(D)前記(C)工程で作製した一次粒子の表面にWを分散させた焼成粉末を、熱処理してタングステン酸リチウムの形態で存在するWおよびLiを含む微粒子を、前記リチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末の一次粒子の表面に形成する工程。

40

【請求項7】

前記リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面に分散させるタングステン量が、前記リチウムニッケル複合酸化物に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対して、0.1～3.0原子%とすることを特徴とする請求項6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(D)の工程における熱処理が、酸素雰囲気あるいは真空雰囲気中において、100～600で行うことを特徴とする請求項6又は7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。

50

【請求項 9】

前記ニッケル化合物が、

ニッケル複合水酸化物、

前記ニッケル複合水酸化物を酸化剤により酸化して得られるニッケルオキシ複合水酸化物、

前記ニッケルオキシ複合水酸化物を 500 ~ 750 の温度で酸化焙焼して得られるニッケル複合酸化物、

前記ニッケル複合水酸化物を 500 ~ 750 の温度で酸化焙焼して得られるニッケル複合酸化物、

前記ニッケル複合水酸化物及び前記ニッケルオキシ複合水酸化物の混合物を 500 ~ 750 の温度で酸化焙焼して得られるニッケル複合酸化物
のいずれかであることを特徴とする請求項 6 ~ 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。 10

【請求項 10】

前記ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量が、0.1 ~ 0.4 質量%であることを特徴とする請求項 9 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 11】

前記リチウム化合物が、リチウムの水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸塩、硝酸塩及びハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 6 ~ 10 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。 20

【請求項 12】

前記 (A) の工程において、前記ニッケル複合酸化物中の全金属元素の合計量に対する前記リチウム化合物中のリチウム量がモル比で 0.98 ~ 1.11 となるように前記ニッケル化合物と前記リチウム化合物との混合比を調整することを特徴とする請求項 6 ~ 11 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 13】

前記 (B) の工程において、水洗処理時の水洗温度を 10 ~ 40 に調整することを特徴とする請求項 6 ~ 12 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 14】

請求項 1 ~ 5 のいずれか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。 30

【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、およ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】

近年、携帯電話、ノートパソコン等の小型電子機器の急速な拡大と共に、充放電可能な電源として、非水系電解質二次電池の需要が急激に伸びている。 40

この非水系電解質二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) で代表されるリチウムコバルト複合酸化物と共に、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) で代表されるリチウムニッケル複合酸化物、マンガン酸リチウム (LiMnO_2) で代表されるリチウムマンガン複合酸化物等が広く用いられている。

【0003】

ところで、コバルト酸リチウムは、埋蔵量が少ないため高価であり、かつ供給不安定で価格の変動も大きいコバルトを主成分として含有しているという問題点があった。このため、比較的安価なニッケルまたはマンガン主成分として含有するリチウムニッケル複合酸化物またはリチウムマンガン複合酸化物がコストの観点から注目されている。 50

【 0 0 0 4 】

しかしながら、マンガン酸リチウムは、熱安定性ではコバルト酸リチウムに比べて優れているものの、充放電容量が他の材料に比べ非常に小さく、かつ寿命を示す充放電サイクル特性も非常に短いことから、電池としての実用上の課題が多い。一方、ニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウムよりも大きな充放電容量を示すことから、安価で高エネルギー密度の電池を製造することができる正極活物質として期待されている。

【 0 0 0 5 】

このニッケル酸リチウムは、通常、リチウム化合物と水酸化ニッケルまたはオキシ水酸化ニッケルなどのニッケル化合物とを混合、焼成して製造されており、その形状は、一次粒子が単分散した粉末または一次粒子の集合体である空隙を持った二次粒子の粉末となる

10

が、いずれも充電状態で熱安定性がコバルト酸リチウムに劣るという欠点があった。
すなわち、純粋なニッケル酸リチウムでは、熱安定性や充放電サイクル特性等に問題があり、実用電池として使用することができなかった。これは、充電状態における結晶構造の安定性がコバルト酸リチウムに比べて低いためである。

【 0 0 0 6 】

このため、充電過程においてリチウムが抜けた状態における結晶構造の安定化を図り、正極活物質として熱安定性および充放電サイクル特性が良好なリチウムニッケル複合酸化物を得るために、リチウムニッケル複合酸化物におけるニッケルの一部を他の物質と置換することが一般的に行われている。

例えば、特許文献 1 には、正極活物質として、 $Li_a M_b Ni_c Co_d O_e$ (M は Al、Mn、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn、Mo から成る群から選択される少なくとも一種の金属であり、且つ $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.02 \leq d/c + d \leq 0.9$ 、 $1.8 < e < 2.2$ の範囲であって、更に $b + c + d = 1$ である) を用いた非水系電池が提案されている。

20

【 0 0 0 7 】

また、リチウムニッケル複合酸化物の熱的安定性を改善させる方法として、焼成後のニッケル酸リチウムを水洗する技術が開発されている。

例えば、特許文献 2 には、ニッケル水酸化物またはニッケルオキシ水酸化物を、大気雰囲気下、 $600 \sim 1100$ の温度で焼成してニッケル酸化物を調製し、リチウム化合物を混合した後、酸素雰囲気下、最高温度が $650 \sim 850$ の範囲で焼成して、得られた焼成粉末を水中で $A \leq B/40$ (式中、A は、分単位として表示した水洗時間、B は、g/L の単位で表示した焼成粉末のスラリー濃度を表す。) を満足する時間以内で水洗した後、濾過、乾燥する非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法が提案されている。

30

【 0 0 0 8 】

しかしながら、リチウムニッケル複合酸化物におけるニッケルの一部を他の物質と置換する場合、多量の元素置換 (言い換えればニッケル比率を低くした状態) を行った場合、熱安定性は高くなるものの、電池容量の低下が生じる。一方、電池容量の低下を防ぐために、少量の元素置換 (言い換えればニッケル比率を高くした状態) を行った場合には、熱安定性が十分に改善されない。しかも、ニッケル比率が高くなれば、焼成時にカチオンミキシングを生じやすく合成が困難であるという問題点もある。

40

【 0 0 0 9 】

また、焼成後のニッケル酸リチウムを水洗すれば、非水系電解質二次電池に採用した場合に、高容量で熱安定性や高温環境下での保存特性に優れた正極活物質が得られるとされているが、高容量化や高出力化の要求に十分に対応したものは得られていない。

【 0 0 1 0 】

一方、出力特性を改善するため、リチウムニッケル複合酸化物にタングステン化合物を添加する方法が検討されている。

例えば、特許文献 3 には、一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (ただし、 $0.10 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 、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) で表される一次粒

50

子および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粉末の一次粒子表面が、WおよびLi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ている。

【0011】

しかしながら、上記正極活物質は、出力特性は改善されているものの、ニッケル比率が低く、更なる高容量化が望まれる。また、ニッケル比率を高めた際には熱的安定性の検討も必要となる。

【0012】

したがって、ニッケルの一部を他の物質と置換したリチウムニッケル複合酸化物は種々開発されているものの、現状では、非水系電解質二次電池に採用した場合に、高容量化や高出力化の要求に十分に対応できるリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質が得られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平5-242891号公報

【特許文献2】特開2007-273108号公報

【特許文献3】特開2012-079464号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記問題点に鑑み、正極材に用いられた場合に高容量かつ高出力を両立させることができる非水系電解質二次電池用の正極活物質と、この正極活物質を採用した高容量、高出力で安全性の高い非水系電解質二次電池を提供することを目的とする。

また、本発明は、工業的規模においても上記正極活物質を容易に製造できる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】

【0015】

本発明者らは、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金属複合酸化物の粉体特性、およ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、ニッケル比率を高めたリチウムニッケル複合酸化物における結晶構造を制御するとともに、リチウムニッケル複合酸化物を構成する一次粒子表面に、WおよびLiを含む微粒子を形成させることで、高容量かつ高出力を両立させることが可能であるとの知見を得た。

【0016】

さらに、その製造方法として、ニッケル化合物とリチウム化合物とを混合した後の焼成温度を特定の範囲に制御すること、湿潤状態のリチウムニッケル複合酸化物にリチウムを含むタングステン化合物を添加して熱処理することで、上記結晶構造とWおよびLiを含む微粒子の形成が可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0017】

第1発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、下記一般式(1)で表されるリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子および前記一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、前記一次粒子の表面にタングステン酸リチウムの形態で存在するWおよびLiを含む微粒子を有し、X線回折のリートベルト解析から得られる前記リチウムニッケル複合酸化物の結晶におけるc軸の長さが、14.183 Å以上、14.205 Å以下であることを特徴とする。

(化1)

一般式： $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2 \cdots (1)$

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選

10

20

30

40

50

ばれる少なくとも1種の元素である。bは $0.95 < b < 1.03$ 、xは $0 < x < 0.15$ 、yは $0 < y < 0.07$ 、x+yは 0.16 を満たす数値である。)

第2発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、第1発明において、前記二次粒子の断面観察において計測されるタングステン及びリチウムを含む微粒子も空隙部に含めた空隙率が、 $0.5 \sim 4\%$ であることを特徴とする。

第3発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、第1または第2発明において、前記W及びLiを含む微粒子に含有されるタングステン量が、前記一次粒子のリチウムニッケル複合酸化物に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対してWの原子数が $0.1 \sim 3.0$ 原子%であることを特徴とする。

第4発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、第2発明において、下記一般式(2)で表されることを特徴とする。

(化2)

一般式： $Li_b Ni_{1-x-y} Co_x M_y W_z O_2 + \dots$ (2)

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素である。bは $0.95 < b < 1.10$ 、xは $0 < x < 0.15$ 、yは $0 < y < 0.07$ 、x+yは 0.16 、zは $0.001 < z < 0.03$ 、は $0 < \dots < 0.2$ を満たす数値である。)

第5発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、第1～第4発明いずれか1発明において、前記リチウムニッケル複合酸化物の平均粒径が $8 \sim 20 \mu m$ であることを特徴とする。

第6発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、リチウムニッケル複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、下記(A)～(D)の工程を、(A)～(D)の工程順に含むことを特徴とする。

(A)ニッケルとコバルト、ならびにMg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種を含有するニッケル化合物と、リチウム化合物とを混合した後、酸化性雰囲気下において $700 \sim 780$ の温度範囲で焼成して、下記一般式(3)で表され、X線回折のリートベルト解析から得られるc軸の長さが 14.183 オングストローム以上、 14.205 オングストローム以下で、一次粒子および前記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の焼成粉末を調製する工程。

(化3)

一般式： $Li_a Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2 \dots$ (3)

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素である。aは、 $0.98 < a < 1.11$ 、xは $0 < x < 0.15$ 、yは $0 < y < 0.07$ 、x+yは 0.16 を満たす数値である。)

(B)前記リチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末の量が、水1Lに対して $700 g \sim 2000 g$ となるようにスラリーを形成し、前記(A)工程で調製したリチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末を水洗処理する工程。

(C)前記(B)工程における水洗処理中、もしくは水洗処理後のリチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末に、タングステン化合物を添加し、前記リチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末の一次粒子の表面にWを分散させる工程。

(D)前記(C)工程で作製した一次粒子の表面にWを分散させた焼成粉末を、熱処理してタングステン酸リチウムの形態で存在するWおよびLiを含む微粒子を、前記リチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末の一次粒子の表面に形成する工程。

第7発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第6発明において、前記リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面に分散させるタングステン量が、前記リチウムニッケル複合酸化物に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%とすることを特徴とする。

第8発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第6又は第7発明において、前記(D)の工程における熱処理が、酸素雰囲気あるいは真空雰囲気中において、1

10

20

30

40

50

00～600 で行うことを特徴とする。

第9発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第6～第8発明いずれか1発明において、前記ニッケル化合物が、ニッケル複合水酸化物、前記ニッケル複合水酸化物を酸化剤により酸化して得られるニッケルオキシ複合水酸化物、前記ニッケルオキシ複合水酸化物を500～750 の温度で酸化焙焼して得られるニッケル複合酸化物、前記ニッケル複合水酸化物を500～750 の温度で酸化焙焼して得られるニッケル複合酸化物、前記ニッケル複合水酸化物及び前記ニッケルオキシ複合水酸化物の混合物を500～750 の温度で酸化焙焼して得られるニッケル複合酸化物のいずれかであることを特徴とする。

第10発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第9発明において、前記ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量が、0.1～0.4質量%であることを特徴とする。

10

第11発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第6～第10発明いずれか1発明において、前記リチウム化合物が、リチウムの水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸塩、硝酸塩及びハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。

第12発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第6～第11発明いずれか1発明において、前記(A)の工程において、前記ニッケル複合酸化物中の全金属元素の合計量に対する前記リチウム化合物中のリチウム量がモル比で0.98～1.11となるように前記ニッケル化合物と前記リチウム化合物との混合比を調整することを特徴とする。

20

第13発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第6～第12発明いずれか1発明において、前記(B)の工程において、水洗処理時の水洗温度を10～40に調整することを特徴とする。

第14発明の非水系電解質二次電池は、第1～第5発明いずれかの発明において、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。

【発明の効果】

【0018】

第1発明によれば、c軸長さが長くなることによりリチウム層の層間距離が増加するため、結晶からのLiの挿抜性が向上し、そのようなリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として使用すると、高容量、かつ高出力の正極活物質となり、さら一次粒子の表面にWおよびLiを含む微粒子を有することでさらに高い出力特性が得られる。

30

第2発明によれば、適切な空隙率を有しているので、二次粒子内部まで電解液を十分に浸透させることができ、電池容量や出力特性をさらに高いものとすることができる。

第3発明によれば、タングステン量が、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、0.1～3.0原子%とすることにより、高い充放電容量と出力特性を両立することができる。

第4発明によれば、適切なリチウム含有量を有しているので、電池容量および出力特性を向上させることができる。

第5発明によれば、タングステン酸リチウムが形成されているのでリチウムイオン伝導性がさらに高まり、反応抵抗の低減効果がより大きなものとなる。

40

第6発明によれば、リチウムニッケル複合酸化物粒子が適正な平均粒径を有しているので、電池容量や出力特性を維持しつつ正極における充填性を高くすることができる。

第7発明によれば、焼成粉末調整工程(A)、水洗処理工程(B)、チタン分散工程(C)、および微粒子形成工程(D)を順に実行することで容易に工業的規模で高容量、かつ高出力の非水系電解質二次電池用正極活物質を生産することができるので、その工業的価値は極めて大きい。

第8発明によれば、タングステン量が、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、0.1～3.0原子%であることから、高い充放電容量と出力特性を両立することができる。

50

第 9 発明によれば、W および Li を含む微粒子が十分に形成されると共にリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子が焼結を起すこともないので、電池の充放電容量の低下を抑制することができる。

第 10 発明によれば、リチウムニッケル複合酸化物中の Li と Li 以外の金属との組成比を安定させることが可能となる。したがって、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として使用した際に高容量化及び高出力化が可能となる。

第 11 発明によれば、リチウムニッケル複合酸化物の結晶性の制御が容易になり、c 軸の長さを容易に制御することができる。また、焼成時における一次粒子の成長による二次粒子の収縮を適度なものとすることができるので、空隙率も容易に制御できる。

第 12 発明によれば、リチウム化合物の焼成後に不純物が残留しないという利点が得られる。

10

第 13 発明によれば、焼成後のリチウムニッケル複合酸化物におけるリチウムとリチウム以外の金属元素の組成が、ニッケル化合物とリチウム化合物とを混合して得られた混合物中の組成にほぼ維持され、水洗後の組成を最適なものとすることができる。

第 14 発明によれば、リチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末の表面に存在する不純物が除去されるとともに、表面に存在する炭酸リチウムや水酸化リチウムなどの残渣リチウム量を粉末全体に対して 0.10 質量% 以下とすることができ、これにより、得られる正極活物質を電池の正極に用いた場合には、高温保持時のガス発生を抑制することができ、高容量および高出力と高い安全性も両立させることができる。

第 15 発明によれば、高容量で安全性の高い非水系電解質二次電池が得られるので、充放電可能な二次電池として好適である。

20

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図 1】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。

【図 2】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。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明について、まず本発明の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。

(1) 非水系電解質二次電池用正極活物質

30

本発明の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。）は、下記一般式（1）で表されるリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子及び前記一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなる正極活物質であって、その一次粒子の表面にタングステン酸リチウムの形態で存在する W および Li を含む微粒子を有し、X 線回折のリートベルト解析から得られるリチウムニッケル複合酸化物の結晶における c 軸の長さが、 14.183 オングストローム以上、 14.205 オングストローム以下であることを特徴とするものである。

【0021】

(化 1)

一般式： $Li_b Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2 \cdots (1)$

40

（式中、M は、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr および Mo から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。b は $0.95 \leq b \leq 1.03$ 、x は $0 < x \leq 0.15$ 、y は $0 < y \leq 0.07$ 、x+y は 0.16 を満たす数値である。）

【0022】

ここで、リチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子の表面に微粒子を形成させる母材であり、以下に記載する複合酸化物粒子は、表面に微粒子を有する一次粒子と、その一次粒子が凝集して構成された二次粒子を合わせたものを意味する。

【0023】

[組成]

本発明の正極活物質は、六方晶系の層状化合物であるリチウムニッケル複合酸化物から

50

なり、上記一般式(1)において、ニッケル(Ni)の含有量を示す(1-x-y)が、0.84以上、1未満である。

本発明の正極活物質において、ニッケル含有量が多いほど、正極活物質として使用した場合に高容量化が可能となるが、ニッケルの含有量が多くなり過ぎると、熱安定性が十分得られなくなり、焼成時にカチオンミキシングが発生しやすくなる傾向にある。一方、ニッケルの含有量が少なくなると、容量が低下し、正極の充填性を高めても電池容積当たりの容量が十分に得られないなどの問題も生じる。

【0024】

したがって、本発明の正極活物質におけるリチウムニッケル複合酸化物のニッケル含有量は、0.84以上0.98以下とすることが好ましく、0.845以上0.950以下がより好ましく、0.85以上0.95以下がさらに好ましい。

10

【0025】

コバルト(Co)の含有量を示すxは、 $0 < x \leq 0.15$ であり、好ましくは $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、より好ましくは $0.03 \leq x \leq 0.13$ である。

コバルト含有量が上記範囲であることにより、優れたサイクル特性、熱安定性が得られる。このコバルト含有量が増えることによって正極活物質のサイクル特性を改善することができるが、コバルト含有量が0.15を超えると、正極活物質の高容量化が困難となる。

【0026】

また、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素Mの含有量を示すyは、 $0 < y \leq 0.07$ であり、好ましくは、 $0.01 \leq y \leq 0.05$ である。Mの含有量が上記範囲であることにより、優れたサイクル特性、熱安定性が得られる。

20

【0027】

yが0.07を超えると、正極活物質の高容量化が困難となる。添加元素が添加されない場合、電池特性の改善する効果を得ることができないので、電池特性の改善効果を十分に得るためには、yを0.01以上とすることが好ましい。

【0028】

リチウム(Li)の含有量を示すbは、 $0.95 \leq b \leq 1.03$ である。

bが0.95未満になると、層状化合物におけるリチウム層にNiなどの金属元素が混入してLiの挿抜性が低下するため、電池容量が低下するとともに出力特性が悪化する。一方、bが1.03を超えると層状化合物におけるメタル層にLiが混入するため、電池容量が低下する。

30

したがって、本発明における正極活物質中のリチウムニッケル複合酸化物のリチウム含有量は、電池容量および出力特性を良好なものとするためには、 $0.95 \leq b \leq 1.03$ であり、 $0.95 \leq b \leq 1.01$ がより好ましい。

【0029】

[c軸の長さ]

ここで、本発明の正極活物質では、リチウムニッケル複合酸化物のニッケルの含有量は、0.84以上、好ましくは0.98以下であり、非常に高いニッケルの含有量を有している。

40

ニッケルは、その含有量が高くなると、熱安定性の低下等の問題が生じるため、通常、ニッケルの含有量は0.84よりも低く、一般的には0.80~0.83程度になるように調整される。

【0030】

しかし、本発明の正極活物質では、リチウムニッケル複合酸化物の結晶を、X線回折のリートベルト解析を行うことによって得られるc軸の長さを適切に制御することによって、高いニッケルの含有量を可能としている。

すなわち、本発明の正極活物質では、その結晶のX線回折のリートベルト解析を行うことによって得られるc軸の長さ(以下、単にc軸の長さという)を、14.183オング

50

ストローム以上、好ましくは14.185オングストローム以上とすることによって、高いニッケルの含有量を可能としている。

【0031】

また、本発明の正極活物質のような六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物の場合、c軸長さは、結晶からのリチウム(Li)の挿抜性に影響を与える。

一般的には、c軸長さが長くなることによりリチウム層の層間距離が増加するため、結晶からのLiの挿抜性が向上し、そのようなリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として使用すると、高容量、かつ高出力の正極活物質となる。

【0032】

一方、c軸長さが短くなると、結晶からのLiの挿抜性が低下するため、正極活物質として使用した場合、リチウムニッケル複合酸化物は容量が低下し、出力も低くなる。また、カチオンミキシングによる結晶性の低下が生じるので、サイクル特性や熱安定性も劣化する。

例えば、c軸の長さが、14.183オングストローム未満の場合には、結晶からのLiの挿抜性が低下するので、電池容量や出力特性の低下が生じる。

【0033】

本発明の正極活物質は、c軸の長さが、14.183オングストローム以上となっているので、結晶からのLiの挿抜性に優れており、高容量、かつ高出力の正極活物質となる。

すなわち、本発明の正極活物質においては、c軸の長さを14.183オングストローム以上とすることで、ニッケル含有量の増加に伴う高容量化とともに、c軸の長さを長くすることによる高容量化および高出力化を実現している。

【0034】

このc軸の長さの上限は14.205オングストロームであり、本発明の正極活物質では、c軸の長さが14.183オングストローム以上、14.205オングストローム以下であることが好ましい。

c軸の長さが14.185オングストローム以上、14.200オングストローム以下とすれば、より高い結晶性により高容量化と熱安定性が向上する点でより好ましい。

【0035】

[WおよびLiを含む微粒子]

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、本発明では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(W)およびリチウム(Li)を含む微粒子を形成させているが、この微粒子は、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、一次粒子の表面に、その微粒子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、活物質の反応抵抗を低減して出力特性を向上させるものである。

【0036】

ここで、複合酸化物粒子の表面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い、それによって充放電容量の低下、反応抵抗の上昇を招きやすい。

しかし、本発明による微粒子を形成させることで、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を効果的に向上できるため、充放電容量の低下を抑制するとともに反応抵抗を低減させることができる。

【0037】

このような微粒子は、その粒子径が1~100nmであることが好ましい。

その粒子径が1nm未満では、微細な粒子が十分なリ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100nmを超えると、微粒子による被覆の形成が不均一にな

10

20

30

40

50

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。

【0038】

さらに、電解液との接触は、一次粒子表面で起こるため、一次粒子表面に微粒子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および内部の空隙に露出している一次粒子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。

【0039】

したがって、一次粒子表面全体に微粒子を形成させることで、リチウムイオンの移動をさらに促し、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。

また、この微粒子は完全に一次粒子の全表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く、点在している状態においても、複合酸化物粒子の外表面および内部の空隙に露出している一次粒子表面に微粒子が形成されていれば、反応抵抗の低減効果が得られる。

【0040】

このような一次粒子の表面の性状は、例えば、電界放射型走査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からなる一次粒子の表面にWおよびLiを含む微粒子が形成されていることを確認している。

【0041】

一方、リチウムニッケル複合酸化物粒子間で不均一に微粒子が形成された場合は、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微粒子が形成されていることが好ましい。

【0042】

本発明における、この微粒子は、WおよびLiがタングステン酸リチウムの形態となっているものであり、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 Li_6WO_6 、 $Li_2W_4O_{13}$ 、 $Li_2W_2O_7$ 、 $Li_6W_2O_9$ 、 $Li_2W_2O_7$ 、 $Li_2W_5O_{16}$ 、 $Li_9W_{19}O_{55}$ 、 $Li_3W_{10}O_{30}$ 、 $Li_{18}W_5O_{15}$ またはこれらの水和物から選択される少なくとも1種の形態であることが好ましい。このタングステン酸リチウムが形成されることで、リチウムイオン伝導性がさらに高まり、反応抵抗の低減効果がより大きなものとなる。

【0043】

この微粒子に含まれるタングステン量は、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、0.1～3.0原子%とすることが好ましい。これにより、高い充放電容量と出力特性を両立することができる。

タングステン量が0.1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3.0原子%を超えると、形成される上記微粒子が多くなり過ぎてリチウムニッケル複合酸化物粒子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。

【0044】

また、微粒子に含まれるリチウム量は、特に限定されるものではなく、微粒子にリチウムが含まれればリチウムイオン伝導度の向上効果が得られるが、タングステン酸リチウムを形成させるのに十分な量とすることが好ましい。

タングステン量を0.1～3.0原子%とした場合、正極活物質は、下記一般式(2)で表わされることが好ましい。

【0045】

(化2)

一般式： $Li_b Ni_{1-x-y} Co_x M_y W_z O_2 + \dots$ (2)

10

20

30

40

50

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素である。bは $0.95 < b \leq 1.10$ 、xは $0 < x \leq 0.15$ 、yは $0 < y \leq 0.07$ 、x+yは $0.16 \leq x+y \leq 0.2$ 、zは $0.001 \leq z \leq 0.03$ 、は0.2を満たす数値である。)

【0046】

リチウム(Li)の含有量を示すbは、 $0.95 < b \leq 1.10$ である。bが1.10を超えると、リチウムは一次粒子表面に形成される微粒子に消費されるが、リチウムニッケル複合酸化物中のリチウム含有量が多くなり過ぎ、層状化合物におけるメタル層にLiが混入することがある。一方、bが0.95以下になると、リチウムが微粒子に消費される結果、層状化合物におけるリチウム層にNiなどの金属元素が混入し易くなってしまうことがある。そのため、電池容量および出力特性を向上させるためには、 $0.95 < b \leq 1.08$ がより好ましい。

10

【0047】

[平均粒径]

本発明の正極活物質は、これまでに示したリチウムニッケル複合酸化物粒子からなり、その複合酸化物粒子の平均粒径は $8 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

平均粒径が $8 \mu\text{m}$ 未満になると、電池の正極活物質として用いた際の正極における充填性が低下して、体積当たりの電池容量が低下することがある。一方、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ を超えると、正極活物質と電池の電解液との接触面積が減少して、電池容量や出力特性の低下が生じることがある。

20

したがって、本発明の正極活物質は、電池容量や出力特性を維持しつつ正極における充填性を高くするため、前記複合酸化物粒子の平均粒径を $8 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $8 \sim 17 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

【0048】

本発明の正極活物質は、一次粒子、および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなっている。このような粒子構造を採ることにより、上記電解液との接触は、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、二次粒子の表面近傍および内部の空隙、さらには不完全な粒界でも生じることとなる。

このような電解液との接触を成すために、本発明に係る複合酸化物粒子の平均粒径を $8 \sim 20 \mu\text{m}$ とする。この平均粒径の範囲においては、電解液との接触と充填性を両立させることが可能である。

30

【0049】

また、正極活物質のBET法測定による比表面積は、 $0.4 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが好ましく、 $0.4 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

このような比表面積を有することにより、電解液との接触が適正な範囲となり、電池容量や出力特性をより高いものとすることができる。しかし、比表面積が $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満になると、電解液との接触が少なくなり過ぎることがあり、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、電解液との接触が多くなり過ぎて、熱安定性が低下することがある。

【0050】

本発明における上記二次粒子の断面観察において計測される空隙率、すなわちタングステン及びリチウムを含む微粒子も空隙部に含めた空隙率は、 $0.5 \sim 4\%$ であることが好ましく、 $0.7 \sim 3.5\%$ であることがより好ましい。

40

上記のとおり、ここでいう空隙率は、空隙中に存在するタングステン及びリチウムを含む微粒子も空隙部として算出したものである。換言すれば、空隙部は、上記二次粒子の断面において、一般式(1)で表されるリチウムニッケル複合酸化物が存在しない部分である。

上記空隙率とすることにより、二次粒子内部まで電解液を十分に浸透させることができ、電池容量や出力特性をさらに高いものとすることができる。一方、空隙率が 4% を超えると、結晶性が不十分となり、反応抵抗が高くなることがある。

【0051】

50

ここで、空隙率は、前記二次粒子の任意断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、画像解析することによって測定できる。

例えば、複数の二次粒子を樹脂などに埋め込み、クロスセクションポリッシャ加工などにより粒子の断面観察が可能な状態とした後、画像解析ソフト：WinRoof 6.1.1等により、任意の20個以上の二次粒子に対して、二次粒子中の空隙部を黒とし、二次粒子輪郭内の緻密部を白として全粒子の合計面積を測定し、[黒部分/(黒部分+白部分)]の面積比を計算することで空隙率を求めることができる。

【0052】

(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。

10

本発明の正極活物質の製造方法は、下記(A)～(D)の工程を含むことを特徴とする。

【0053】

(A) 焼成工程

焼成工程は、ニッケル化合物とリチウム化合物とを混合したリチウム混合物を、酸素雰囲気下などの酸化性雰囲気中において、700～780の温度範囲で焼成して、次の一般式(3)で表され、一次粒子および前記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の焼成粉末を調製する工程である。

【0054】

20

(化3)

一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2 \cdots (3)$

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素である。aは、0.98～1.11、xは $0 < x \leq 0.15$ 、yは $0 < y \leq 0.07$ 、 $x + y \leq 0.16$ を満たす数値である。)

【0055】

[ニッケル化合物]

焼成工程に用いられるニッケル化合物は、ニッケルおよびコバルトを含有し、かつ添加元素MとしてMg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素を含有する化合物である。

30

ニッケル化合物として、例えば、ニッケル複合水酸化物、前記ニッケル複合水酸化物を酸化剤により酸化して得られるニッケルオキシ複合水酸化物、前記ニッケルオキシ複合水酸化物を500～750の温度で酸化焙焼して得られるニッケル複合酸化物、前記ニッケル複合水酸化物を500～750の温度で酸化焙焼して得られるニッケル複合酸化物、前記ニッケル複合水酸化物及び前記ニッケルオキシ複合水酸化物の混合物を500～750の温度で酸化焙焼して得られるニッケル複合酸化物のいずれかを、焼成工程における原料となるニッケル化合物として用いることも可能である。

【0056】

このニッケル化合物として用いられるニッケル複合水酸化物は、とくに限定されない。例えば、共沈法、均一沈殿法などの晶析法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。

40

晶析法では、種々の条件でニッケル複合水酸化物が得られ、その晶析条件はとくに限定されないが、以下の条件で得られたものが好ましい。

具体的には、40～60に加温した反応槽中に、ニッケルおよびコバルトを含有し、かつ添加元素MとしてMg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素を含む金属化合物の水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液と、を滴下して、得られたニッケル複合水酸化物が好ましい。

【0057】

とくに、反応溶液をアルカリ性、好ましくは液温25基準のpH値で10～14に保持できるように、アルカリ金属水酸化物の水溶液を必要に応じて滴下して調製されたニッ

50

ケル複合水酸化物が好ましい。

なお添加元素Mは、ニッケルおよびコバルトとともに共沈殿させてもよいが、晶析によって水酸化物を得た後、添加元素Mを含む金属化合物で被覆するか、あるいは、その金属化合物を含む水溶液を含浸することによってニッケル複合水酸化物を得ることもできる。

【0058】

上記晶析法により得られたニッケル複合水酸化物は、高嵩密度の粉末となる。

さらに、このような高嵩密度の複合水酸化物は、焼成工程後の水洗処理後において、比表面積が小さいリチウムニッケル複合酸化物粒子を得やすくなるため、非水系電解質二次電池用正極活物質として用いられるリチウムニッケル複合酸化物の原料として好適なニッケル複合水酸化物となる。

10

【0059】

反応溶液の温度が60℃を超えるか、またはpHが14を超えた状態でニッケル水酸化物を晶析すると、液中で核生成の優先度が高まり結晶成長が進まずに微細な粉末しか得られないことがある。一方、温度が40℃未満、またはpHが10未満の状態でニッケル複合水酸化物を晶析すれば、液中で核の発生が少なく、粒子の結晶成長が優先的となり、得られるニッケル複合水酸化物に、粗大粒子が混入することがある。また、反応液中の金属イオンの残存量が多くなり、組成ずれを生じることがある。

【0060】

このような粗大粒子の混入や組成ずれを生じたニッケル複合水酸化物を原料として用いると、得られた正極活物質の電池特性が低下する。

20

したがって、焼成工程においてニッケル化合物として用いられるニッケル複合水酸化物を晶析法によって得る場合には、反応溶液が40～60℃に維持され、かつ、反応溶液を液温25℃基準のpH値で10～14に維持された状態で晶析することが好ましい。

【0061】

焼成工程では、ニッケル化合物として、ニッケルオキシ複合水酸化物を用いることが可能である。ニッケルオキシ水酸化物を得る方法はとくに限定されないが、ニッケル複合水酸化物を、次亜塩素酸ソーダ、過酸化水素水等の酸化剤により酸化して調製されたものが好ましい。この方法により得られたニッケルオキシ複合水酸化物は高嵩密度の粉末となる。

【0062】

このような高嵩密度のニッケルオキシ複合水酸化物は、焼成工程後の水洗処理後において、比表面積が小さいリチウムニッケル複合酸化物粒子を得やすくなるため、非水系電解質二次電池用正極活物質として用いられるリチウムニッケル複合酸化物の原料として好適なニッケルオキシ複合水酸化物となる。

30

【0063】

また、焼成工程では、ニッケル化合物として、ニッケル複合酸化物を使用することも可能である。

ニッケル複合酸化物を得る方法はとくに限定されないが、上記ニッケル複合水酸化物、または、ニッケルオキシ複合水酸化物を、酸化性雰囲気において、500～750℃、より好ましくは550～700℃の温度で酸化焙焼して得ることが好ましい。

40

【0064】

このようにして得られたニッケル複合酸化物を用いると、リチウム化合物と混合した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Li以外の金属との組成比を安定させることが可能となる。すると、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として使用した際に高容量化及び高出力化が可能となるという利点を得られる。

【0065】

ここで、ニッケル複合水酸化物またはニッケルオキシ複合水酸化物を酸化焙焼する際において、酸化焙焼温度が500℃未満の場合、ニッケル複合水酸化物等の酸化物への転換が不完全となることがある。

50

酸化物への転換が不完全なニッケル複合酸化物を使用して得られるリチウムニッケル複合酸化物は、その組成を安定させることが難しく、焼成時に組成の不均一化が起こりやすい。

【0066】

また、酸化焙焼後のニッケル複合酸化物中にニッケル複合水酸化物等が残留していると、焼成時に水蒸気が発生して、リチウム化合物とニッケル複合酸化物の反応が阻害され、結晶性が低下するという問題が生じることがある。

【0067】

一方、酸化焙焼温度が750 を超えると、得られるニッケル複合酸化物の結晶性が高くなり、後工程の焼成におけるリチウム化合物とニッケル複合酸化物の反応性が低下するため、最終的に得られるリチウムニッケル複合酸化物の結晶性が低下して、c 軸の長さが14.183 オングストローム以上とならないことがある。

10

【0068】

また、ニッケル複合酸化物が急激に粒成長を起こし、粗大なニッケル複合酸化物粒子が形成されてしまい、リチウム化合物を混合して焼成して得られるリチウムニッケル複合酸化物の平均粒径が大きくなり過ぎる可能性がある。

【0069】

したがって、ニッケル複合水酸化物またはニッケルオキシ複合水酸化物を、酸化性雰囲気中において酸化焙焼してニッケル複合酸化物を得る場合には、好ましくは、500 ~ 750 、より好ましくは550 ~ 700 の温度で酸化焙焼する。

20

【0070】

また、酸化焙焼温度での保持時間は、1 ~ 10 時間とすることが好ましく、2 ~ 6 時間とすることがより好ましい。1 時間未満では酸化物への転換が不完全となることがあり、10 時間を越えるとニッケル複合酸化物の結晶性が高くなり過ぎることがある。

酸化焙焼の雰囲気は、酸化性雰囲気であればよいが、取扱い性やコストを考慮すると、大気雰囲気とすることが好ましい。

【0071】

ニッケル化合物として用いられるニッケル複合水酸化物は、硫酸根 (SO_4) の含有量が0.1 ~ 0.4 質量%であることが好ましく、0.1 ~ 0.3 質量%であることがより好ましい。これにより、後工程の焼成において、リチウムニッケル複合酸化物の結晶性の制御が容易になる。すなわち、硫酸根の含有量を0.1 ~ 0.4 質量%とすることで、c 軸の長さを容易に制御することができる。また、焼成時における一次粒子の成長による二次粒子の収縮を適度なものとすることができるので、空隙率も容易に制御できる。

30

【0072】

しかしながら、硫酸根の含有量が0.1 質量%未満になると、結晶化の進行が速くなり過ぎ、14.183 オングストローム以上とならないことがある。また、一次粒子が成長して二次粒子の収縮が大きくなり、比表面積や空隙率が小さくなり過ぎる。一方、硫酸根の含有量が0.4 質量%を超えると、一次粒子の成長が抑制されるため、比表面積や空隙率が大きくなり過ぎる。

【0073】

また、ニッケル複合水酸化物から得られたニッケルオキシ複合水酸化物及びニッケル複合酸化物は、ニッケル複合水酸化物に含有される硫酸根とほぼ同量の硫酸根を含有する。

40

したがって、ニッケル複合水酸化物の硫酸根 (SO_4) の含有量を0.1 ~ 0.4 質量%とすることで、ニッケル複合水酸化物から得られるニッケルオキシ複合水酸化物、あるいはニッケル複合酸化物を原料として活物質を得た場合も同様の効果が得られる。

【0074】

上記ニッケル複合水酸化物は、晶析法方法で得られたニッケル複合水酸化物が好ましいが、その際に原料として硫酸ニッケルなどの硫酸塩を用い、晶析後に十分洗浄することで硫酸根を0.1 ~ 0.4 質量%含有量したニッケル複合水酸化物が得ることが好ましい。

さらに、洗浄は、液温25 °基準でpHを11 ~ 13に調整したアルカリ水溶液を用い

50

て行うことが好ましい。アルカリ水溶液のpHが11未満になると、硫酸根の含有量を0.1~0.4質量%まで低減できないことがある。アルカリ水溶液のpHが13を超えても硫酸根を低減する効果が向上しないばかりか、アルカリ水溶液中の陽イオンが不純物として残留する虞がある。

【0075】

アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウムなどの炭酸塩の水溶液が好ましく用いられる。アルカリ水溶液での洗浄後は、水洗することが好ましい。

【0076】

[リチウム化合物との混合]

ニッケル化合物と混合されるリチウム化合物は、とくに限定されないが、リチウムの水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸塩、硝酸塩およびハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用することが好ましい。

このようリチウム化合物を使用した場合には、焼成後に不純物が残留しないという利点を得られる。ニッケル化合物との反応性が良好なリチウムの水酸化物を用いることが、より好ましい。

【0077】

ニッケル化合物とリチウム化合物の混合比は、とくに限定されないが、焼成後のリチウムニッケル複合酸化物におけるリチウムとリチウム以外の金属元素の組成は、ニッケル化合物とリチウム化合物とを混合して得られた混合物中の組成にほぼ維持される。

したがって、ニッケル化合物中のニッケルとその他の金属元素の合計量に対して、リチウム化合物中のリチウム量がモル比で0.98~1.11になるように調整することが好ましい。

【0078】

前記モル比が0.98未満では、得られる焼成粉末の結晶性が非常に悪くなることがある。また、得られる焼成粉末中のリチウム含有量が0.98未満となることがある。

一方、モル比が1.11を超えると、焼成が進みやすくなって過焼成となりやすく、得られる焼成粉末のリチウム含有量も1.11を超える可能性がある。

【0079】

ニッケル化合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又は混合造粒装置等を使用することができる。

【0080】

[焼成]

ニッケル化合物とリチウム化合物を混合したリチウム混合物は、酸化性雰囲気中において700~780の温度範囲、好ましくは730~760の温度範囲で焼成される。

500を超えるような温度で焼成すれば、リチウムニッケル複合酸化物が生成されるものの、700未満ではその結晶が未発達で構造的に不安定となる。このようリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として使用すると、充放電による相転移などにより容易に正極活物質の結晶構造が破壊されてしまう。また、一次粒子の成長も不十分となり、比表面積や空隙率が大きくなり過ぎることがある。

【0081】

一方、780を超えるような温度で焼成すれば、カチオンミキシングが生じやすくなり、リチウムニッケル複合酸化物の結晶内の層状構造が崩れ、リチウムイオンの挿入、脱離が困難となる可能性がある。また、c軸の長さが14.183オングストローム以上とならない。

しかも、リチウムニッケル複合酸化物の結晶が分解してしまい、酸化ニッケルなどが生成されてしまう可能性がある。さらに、複合酸化物粒子が焼結を起こし、粗大な複合酸化物粒子が形成されてしまい、リチウムニッケル複合酸化物の平均粒径が大きくなり過ぎることがある。さらに、一次粒子が成長して、比表面積や空隙率が小さくなり過ぎることが

10

20

30

40

50

ある。

【0082】

したがって、リチウム混合物は、焼成温度が700～780 の温度範囲、好ましくは730～760 の温度範囲で、X線回折のリートベルト解析から得られるc軸の長さが14.183オングストローム以上となるように焼成する。

また、焼成温度での保持時間は、1～6時間とすることが好ましく、2～4時間とすることがより好ましい。保持時間が1時間未満では、結晶化が不十分になってc軸の長さが14.183オングストローム以上とならない場合があり、6時間を越えると焼成が進みすぎ、カチオンミキシングが生じる場合がある。

【0083】

特に、リチウム化合物中の結晶水などを取り除くことができ、さらに、リチウムニッケル複合酸化物の結晶成長が進む温度領域で均一に反応させるため、400～600 の温度で1～5時間、続いて700～780 の温度で3時間以上の2段階で焼成することが特に好ましい。

【0084】

この焼成は、酸化性雰囲気であればリチウムニッケル複合酸化物の合成が可能であるが、18～100容量%の酸素と不活性ガスの混合ガス雰囲気とすることが好ましく、酸素濃度90容量%以上の混合ガス雰囲気とすることがより好ましい。

酸素濃度18容量%以上、すなわち、大気雰囲気より酸素含有量が多い雰囲気では焼成すれば、リチウム化合物とニッケル化合物との反応性を上げることができる。

反応性をさらに上げて、結晶性に優れたリチウムニッケル複合酸化物を得るために、酸素濃度90容量%以上の混合ガス雰囲気とすることがより好ましく、酸素雰囲気（酸素濃度100%）とすることがさらに好ましい。

【0085】

リチウム混合物を焼成する装置や方法は特に限定されない。例えば、酸素雰囲気、除湿及び除炭酸処理を施した乾燥空気雰囲気等の酸素濃度18容量%以上のガス雰囲気には調整可能な電気炉、キルン、管状炉、プッシャー炉等の焼成炉を使用することができる。

【0086】

以上のようにして、下記一般式(4)で表され、X線回折のリートベルト解析から得られるc軸の長さが14.183オングストローム以上で、一次粒子および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の焼成粉末を調製する。

この焼成物から得られる正極活物質を電池の正極に用いた場合には、熱安定性等を維持でき、さらに、リチウムイオンの脱挿入が容易になることにより、高容量化や高出力化を実現することができる。

【0087】

(化4)

一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2 \cdots (4)$

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、ZrおよびMoから選ばれる少なくとも1種の元素である。aは、0.98 ≤ a ≤ 1.11、xは0 < x ≤ 0.15、yは0 < y ≤ 0.07、x + yは0.16を満たす数値である。)

【0088】

ここで、焼成粉末のリチウム含有量を示すaが0.98未満になると、焼成粉末の結晶性が低下するとともに、水洗工程後のリチウムニッケル複合酸化物において、リチウムとリチウム以外の金属とのモル比が0.95未満となり、充放電サイクル時の電池容量の大きな低下を引き起こす要因となる。

【0089】

一方、aが1.11を超えると、焼成粉末の表面に余剰のリチウム化合物が多量に存在し、これを水洗で除去するのが難しくなる。余剰のリチウム化合物の除去が不十分な正極活物質を用いると、電池の充電時にガスが多量に発生されるばかりでなく、高pHを示す粉末であるため電極作製時に使用する有機溶剤などの材料と反応してスラリーがゲル化し

10

20

30

40

50

て不具合を起こす要因ともなる。

【 0 0 9 0 】

さらに、正極活物質中のリチウムニッケル複合酸化物のリチウム含有量が 1 . 0 3 を超え、得られる正極活物質を電池の正極活物質として用いた際に、電池容量が低下するとともに正極の内部抵抗が大きくなってしまう。

【 0 0 9 1 】

リチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末を得る方法として、晶析法によりリチウム以外の金属元素を固溶または分散させたニッケル化合物とリチウム化合物を原料としてこれらを混合し焼成した場合を説明した。

しかし、前記焼成粉末を得る方法は、特に限定されない。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、およびボールミルなど機械粉碎により所望の金属元素の化合物を全て粉碎混合した後焼成する方法が挙げられる。しかし、比表面積が小さく熱安定性が良好な正極活物質を得るためには、上述した方法でリチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末を得ることが好ましい。

【 0 0 9 2 】

(B) 水洗工程

水洗工程は、焼成工程で得られたリチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末を水洗処理する工程である。

具体的には、水 1 L に対して焼成粉末が 7 0 0 g ~ 2 0 0 0 g となるようにスラリーを形成して、水洗処理した後、濾過、乾燥してリチウムニッケル複合酸化物粉末（水洗粉末）を得る。

【 0 0 9 3 】

水洗工程では、水洗処理中の水洗温度が、好ましくは 1 0 ~ 4 0 、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 となるように調整される。

このように温度を調整することで、リチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末の表面に存在する不純物が除去されるとともに、表面に存在する炭酸リチウムや水酸化リチウムなどの残渣リチウム量を粉末全体に対して 0 . 1 0 質量%以下とすることができる。

これにより、得られる正極活物質を電池の正極に用いた場合には、高温保持時のガス発生を抑制することができ、高容量および高出力と高い安全性も両立させることができる。

【 0 0 9 4 】

これに対して、水洗温度が 1 0 未満の場合、焼成粉末を十分に洗浄できず、焼成粉末の表面に付着している不純物が除去されずに多く残留することがある。このように不純物が焼成粉末の表面に残留すると、得られる正極活物質の表面の抵抗が上がるため、電池の正極に用いた場合、正極の抵抗値が上昇する。しかも、正極活物質の比表面積が小さくなり過ぎ、電解液との反応性が低下し、電池の正極に用いた場合に、高容量化や高出力化が達成困難となる。

さらに、複合酸化物粒子の表面に存在する残渣リチウム量が 0 . 1 0 質量%を超え、電池として使用される際の高温保存時のガス発生が起き易い状態となる。

【 0 0 9 5 】

一方、水洗温度が 4 0 を超えると、焼成粉末からのリチウムの溶出量が多くなり、表面層に Li が抜けた酸化ニッケル (Ni O) や Li と H が置換されたオキシ水酸化ニッケル (Ni O O H) が生成されるおそれがある。酸化ニッケル (Ni O) やオキシ水酸化ニッケル (Ni O O H) は、いずれも電気抵抗が高いことから複合酸化物粒子表面の抵抗が上昇するとともに、リチウムニッケル複合酸化物の Li が減少して容量が低下する。

【 0 0 9 6 】

上記水洗では、水と焼成粉末とを混合してスラリーを形成し、このスラリーを攪拌することによって焼成粉末を洗浄する。その際に、スラリー中に含まれる水 1 L に対する焼成粉末の量 (g) を、 7 0 0 ~ 2 0 0 0 g 、好ましくは 7 0 0 ~ 1 5 0 0 g となるように調整する。

【 0 0 9 7 】

すなわち、スラリー濃度が濃くなるほどスラリー中の焼成粉末の量が多くなるが、200 g / Lを超えると、スラリーの粘度が高くなるため攪拌が困難となる。しかも、スラリーの液体中のアルカリ濃度が高くなるので、平衡の関係から、焼成粉末に付着している付着物の溶解速度が遅くなり、また、粉末からの付着物の剥離が起きても再付着することがあり、不純物を除去することが難しくなる。

【0098】

一方、スラリー濃度が700 g / L未満では、希薄過ぎるため、個々の粒子表面からスラリー中に溶出するリチウムの量が多くなる。特に、ニッケル比率が高くなるほど、リチウムの溶出量が多く、表面のリチウム量は少なくなる。このため、リチウムニッケル複合酸化物の結晶格子中からのリチウムの脱離も起きようになり、結晶が崩れやすくなる。

10

したがって、得られた正極活物質を電池の正極に用いた場合、電池容量が低下する。

【0099】

焼成粉末を水洗する時間は特に限定されないが、5～60分間程度とすることが好ましい。水洗時間が短いと、粉末表面の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。

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性能の低下を防ぐ上では、電気伝導率測定で10 μ S / cm未満の水が好ましく、1 μ S / cm以下の水がより好ましい。

【0100】

さらに、水洗処理中、もしくは水洗処理後の焼成粉末に、リチウムを含むタングステン化合物を添加し、前記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を分散させる。このタングステンを分散させる工程は、後述のタングステン分散工程において詳細に説明するが、水洗処理後に乾燥させる場合は、下記のように乾燥させることが好ましい。

20

【0101】

水洗後のリチウムニッケル複合酸化物焼成粉末を乾燥する温度や方法は特に限定されないが、

乾燥温度は、80～500 が好ましく、120～250 がより好ましい。80以上とすることにより、水洗後の焼成粉末を短時間で乾燥し、複合酸化物粒子の表面と内部との間でリチウム濃度の勾配が起こることを抑制して、電池特性をより向上させることができる。

30

【0102】

一方、水洗後の焼成粉末の表面付近では、化学量論比にきわめて近いもしくは若干リチウムが脱離して充電状態に近い状態になっていることが予想される。このため、500を超える温度では、充電状態に近い粉末の結晶構造が崩れる契機になり、電気特性の低下を招く恐れがある。

【0103】

したがって、水洗後のリチウムニッケル複合酸化物焼成粉末の物性および特性上の懸念を低減するためには、80～500 が好ましく、さらに生産性および熱エネルギーコストも考慮すると120～250 がより好ましい。

40

なお、リチウムニッケル複合酸化物焼成粉末の乾燥方法は、ろ過後の粉末を、炭素および硫黄を含む化合物成分を含有しないガス雰囲気下または真空雰囲気下に制御できる乾燥機を用いて所定の温度で行なうことが好ましい。

【0104】

(C) タングステン添加工程

タングステン(W)添加工程は、水洗処理中、もしくは水洗処理後の焼成粉末に、タングステン化合物を添加し、その焼成粉末の一次粒子の表面にWを分散させる工程である。

すなわち、Wの添加は、水洗処理中のスラリーへの添加、水洗処理後の乾燥前の焼成粉末への添加、水洗処理後に乾燥させた焼成粉末への添加のいずれでも可能である。

【0105】

50

焼成粉末の一次粒子の表面に分散させるタングステン量は、その焼成粉末に含まれるN i、C oおよびMの原子数の合計に対して、0.1～3.0原子%とすることが好ましい。これにより、正極活物質の一次粒子の表面にWおよびL iを含む微粒子を形成させ、電池の正極に用いられた際に電解液との界面でL iの伝導パスを形成して、活物質の反応抵抗を低減して出力特性を向上させることが可能となる。

【0106】

(C 1) 水洗処理中のスラリーへの添加

水洗処理中のスラリーにおいてWを添加する場合、Wは、タングステン化合物を溶解させたアルカリ溶液（以下、タングステン化合物を溶解させたアルカリ溶液をアルカリ溶液（W）という。）の形態、あるいはタングステン化合物の形態のいずれで添加してもよい。

10

【0107】

アルカリ溶液（W）として添加する場合、タングステン化合物は、アルカリ溶液に溶解可能なものであればよく、酸化タングステン、タングステン酸リチウム、タングステン酸アンモニウムなど、アルカリに対して易溶性のタングステン化合物を用いることが好ましい。

【0108】

アルカリ溶液（W）に用いるアルカリとしては、高い充放電容量を得るため、正極活物質にとって有害な不純物を含まない一般的なアルカリ溶液を用いる。

不純物混入の虞がないアンモニア、水酸化リチウムを用いることができるが、リチウム（L i）のインターカレーションを阻害しない観点から水酸化リチウムを用いることが好ましい。

20

【0109】

L iはリチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末から溶出して供給されるため、アルカリ溶液（W）に水酸化リチウムを用いる際は、タングステン化合物が溶解するp Hとすれば良く、アルカリ溶液（W）に水酸化リチウムを用いることによりWおよびL iを含む微粒子を形成させるのにより十分な量のL iを供給することができる。なお、p Hの調整を水酸化リチウムによって行う場合でも、アンモニア等を補助的に用いることができる。

【0110】

一方、タングステン化合物の形態で添加する場合、タングステン化合物は、アルカリに対して可溶性のタングステン化合物とすることが好ましく、リチウムを含むタングステン化合物とすることがより好ましく、タングステン酸リチウムとすることがさらに好ましく、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ から選ばれる少なくとも1種であることが特に好ましい。

30

【0111】

水洗時のスラリーは、リチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末から溶出したL iによってアルカリ性となるため、アルカリに対して可溶性のタングステン化合物は、完全に溶解せずともスラリー中で微細な粒子に分散してリチウムニッケル複合酸化物の二次粒子の外面に付着する。また、スラリー中に溶解したタングステン化合物の一部は、二次粒子の内部まで浸透して一次粒子表面にWを分散させることができる。

40

【0112】

スラリーにWを添加した後、タングステンが二次粒子の内部まで浸透するように十分に攪拌し、固液分離する。

固液分離後の残留水分に含まれるタングステン量が、一次粒子の表面に分散させるタングステン量となるので、予め残留する水分を予備試験などで求めておき、スラリーに添加するタングステン量を調整すればよい。

【0113】

(C 2) 水洗処理後の乾燥前の焼成粉末への添加

W添加は、水洗処理後の乾燥前の焼成粉末において行うことが可能で、この場合、上記水洗処理中のスラリーへの添加する際に用いたアルカリ溶液（W）の形態やタングステン

50

化合物の形態で添加することができる。

【 0 1 1 4 】

アルカリ溶液 (W) として添加する際には、その p H を液温 2 5 基準で 9 ~ 1 2 とすることが好ましい。

p H が 9 未満の場合には、焼成粉末からのリチウム溶出量が多くなり過ぎて電池特性が劣化する虞がある。また、p H が 1 2 を超えると、前記複合酸化物粒子に残留する過剰なアルカリが多くなり過ぎて電池特性が劣化する虞がある。

【 0 1 1 5 】

また、アルカリ溶液 (W) のタングステン濃度は、固液分離後の焼成粉末に残留する水分を含めて 0 . 0 5 ~ 2 m o l / L とすることが好ましい。

0 . 0 5 m o l / L 未満では、タングステン濃度が低く混合するアルカリ溶液が大量に必要なため、焼成粉末と混合する際にスラリー化してしまう。スラリー化することにより焼成粉末の層状格子に含まれる L i が溶出してしまい、そのため、電池特性の低下を招いてしまうため好ましくない。一方、タングステン濃度が 2 m o l / L を超えると、アルカリ溶液が少なく、上記一次粒子表面にタングステンを均一に分散できないことがある。

【 0 1 1 6 】

また、アルカリ溶液 (W) は水溶液であることが好ましい。

W を一次粒子表面全体に分散させるためには、二次粒子内部の空隙および不完全な粒界にも浸透させる必要があり、揮発性が高いアルコールなどの溶媒を用いると、アルカリ溶液が二次粒子内部の空隙に浸透する前に、溶媒が蒸発して十分に浸透しないことがある。

【 0 1 1 7 】

一方、タングステン化合物の形態で添加する場合、リチウムニッケル複合酸化物に残留する水分と固液分離後の焼成粉末から溶出した L i により一次粒子表面に W を分散させることができる。

焼成粉末へのタングステンの分散を均一にするために混合する際には、一般的な混合機を使用することができる。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態が破壊されない程度で十分に混合してやればよい。これにより、アルカリ溶液 (W) の形態やタングステン化合物の形態でも W を、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に均一に分布させることができる。

【 0 1 1 8 】

(C 3) 水洗処理後に乾燥させた焼成粉末への添加

乾燥後におけるタングステンの添加は、アルカリ溶液 (W) を用いて乾燥前の添加と同様に行うことができる。その際には、アルカリ溶液 (W) のタングステン濃度を 0 . 0 5 ~ 2 m o l / L とすることが好ましく、固液分離後の焼成粉末が 5 0 以下の温度でアルカリ溶液 (W) を添加することが好ましい。5 0 を超える温度とすると、アルカリ溶液の乾燥が速いため、二次粒子の空隙および粒界に十分に浸透しない虞がある。

また、乾燥が速いと焼成粉末からの L i の溶出が期待できず、特にアルカリ溶液 (W) に L i が含有されない場合、表面に形成される微粒子に L i が含有されないことがある。

【 0 1 1 9 】

乾燥後に W を添加する場合、固液分離による W 含有量の減少がないため、添加した W の全量が、焼成粉末の一次粒子表面に分散、付着するため、添加する W 量は、一次粒子表面に微粒子を形成させるために必要な量とすればよい。

上記いずれの添加方法においても、固液分離や後述のような熱処理後の解砕によって、該複合酸化物粒子の表面上に形成された微粒子中のタングステン含有量は、添加したタングステン量より減少することがあるが、その分を見越して W を添加すればよい。減少量は予備試験等により容易に求めることが可能であり、添加条件を一定とすれば、安定した W 量を添加することができる。

【 0 1 2 0 】

(D) 熱処理工程

熱処理工程は、一次粒子の表面にWを分散させたりチウムニッケル複合酸化物を熱処理することにより、タングステン酸リチウムの形態で存在するWおよびLiを含む微粒子を、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面に形成する工程である。これにより、タングステン添加工程において供給されたWとLiから、WおよびLiを含む微粒子を形成し、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形態で存在するWおよびLi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得られる。なお、水洗処理中のスラリー、あるいは水洗処理後の乾燥前の焼成粉末へ添加した場合には、乾燥を熱処理工程に替えることができる。

【0121】

その熱処理方法は特に限定されないが、非水系電解質二次電池用正極活物質として用いたときの電気特性の劣化を防止するため、酸素雰囲気あるいは真空雰囲気中で100～600の温度で熱処理することが好ましい。

熱処理温度が100未満では、水分の蒸発が十分ではなく、微粒子が十分に形成されない場合がある。一方、熱処理温度が600を超えると、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子が焼結を起こすとともに一部のWがリチウムニッケル複合酸化物の層状構造に固溶してしまうために、電池の充放電容量が低下することがある。

このような電池の充放電容量の低下を抑制するためには、熱処理温度を550以下とすることがより好ましく、500以下とすることがさらに好ましい。

【0122】

熱処理時の雰囲気は、雰囲気中の水分や炭酸との反応を避けるため、酸素雰囲気などのような酸化性雰囲気あるいは真空雰囲気とすることが好ましい。

熱処理時間は、特に限定されないが、複合酸化物粒子中の水分を十分に蒸発させて微粒子を形成するために5～15時間とすることが好ましい。

【0123】

乾燥後の複合酸化物粒子の水分率はとくに限定されないが、0.2質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましい。

粉末の水分率が0.2質量%を超えると、大気中の炭素、硫黄を含むガス成分を吸収して表面にリチウム化合物を生成することがある。なお、上記水分率の測定値は、気化温度300の条件においてカールフィッシャー水分計で測定した場合の測定値である。

【0124】

熱処理後に複合酸化物粒子に凝集が生じた際には、二次粒子の形態が破壊されない程度に解砕して、平均粒径が8～20μmの複合酸化物粒子からなる正極活物質を作製する。

【0125】

(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、これまでに示したりチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質、とくに、上記製造方法により得られたリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いて正極を作製し、この正極を使用して作製されたもので、高容量、高出力で安全性の高いものである。

【0126】

以下、本発明の非水系電解質二次電池の構造を説明する。

本発明の非水系電解質二次電池（以下、単に二次電池という）は、正極の材料に本発明の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）を用いた以外は、一般的な非水系電解質二次電池と実質同等の構造を有している。

【0127】

具体的には、本発明の二次電池は、ケースと、このケース内に収容された正極、負極、非水系電解液およびセパレータを備えた構造を有している。

より具体的にいえば、セパレータを介して正極と負極とを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、正極の正極集電体と外部に通ずる正極端子との間および、負極の負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、それぞれ集電用リードなど

10

20

30

40

50

を用いて接続し、ケースに密閉することによって、本発明の二次電池は形成されている。

なお、本発明の二次電池の構造は、上記例に限定されないのはいうまでもなく、また、その外形も筒形や積層形など、種々の形状を採用することができる。

【0128】

(正極)

まず、本発明の二次電池の特徴である正極について説明する。

正極は、シート状の部材であり、本発明の正極活物質を含有する正極合剤を、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布乾燥して形成することができるが、正極の作製方法はとくに限定されない。例えば、正極活物質粒子と結着剤とを含む正極合剤を、帯状の正極芯材(正極集電体)に担持させることによって正極を作製することも可能である。

10

なお、正極は、使用する電池にあわせて適宜処理される。例えば、目的とする電池に応じて適当な大きさに形成する裁断処理や、電極密度を高めるためにロールプレスなどによる加圧圧縮処理等が行われる。

【0129】

(正極合剤)

正極合剤は、粉末状になっている本発明の正極活物質と、導電材および結着剤とを混合して形成された正極剤に、溶剤を添加して混練して形成することができる。

以下、正極活物質以外の正極合剤を構成する材料について説明する。

【0130】

[結着剤]

20

正極合剤の結着剤としては、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂のいずれを用いてもよいが、熱可塑性樹脂が好ましい。

【0131】

使用する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。

30

【0132】

上記樹脂は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらは、 Na^+ イオンなどによる架橋体であってもよい。

【0133】

40

[導電材]

正極合剤の導電材としては、電池内で化学的に安定な電子伝導性材料であればよく、とくに限定されない。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛等)、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料、フッ化カーボン等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0134】

50

なお、正極合剤に導電材を添加する量は、とくに限定されないが、正極合剤に含まれる正極活物質粒子に対して、0.5～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましく、0.5～15質量%がさらに好ましい。

【0135】

[溶剤]

溶剤は、結着剤を溶解して、正極活物質や導電材等を結着剤中に分散させるものである。この溶剤はとくに限定されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤を使用することができる。

【0136】

[正極芯材]

正極芯材（正極集電体）としては、電池内で化学的に安定な電子伝導体であればよく、とくに限定されない。例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂等からなる箔又はシートを用いることができ、この中でアルミニウム箔、アルミニウム合金箔等がより好ましい。

【0137】

ここで、箔又はシートの表面には、カーボン又はチタンの層を付与したり、酸化物層を形成したりすることもできる。また、箔またはシートの表面に凹凸を付与することもでき、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体等を用いることもできる。

正極芯材の厚みも、とくに限定されないが、例えば、1～500μmが好ましい。

【0138】

[正極以外の構成要素]

次に、本発明の非水系電解質二次電池の構成要素のうち、正極以外の構成要素について説明する。

なお、本発明の非水系電解質二次電池は、上記正極活物質を用いる点に特徴を有するものであり、その他の構成要素は、その用途および要求される性能に応じて適宜選択することができ、後述するものに限定されない。

【0139】

[負極]

負極としては、リチウムを充放電することができるであればよく、特に限定されない。

例えば、負極活物質と結着剤を含み、任意成分として導電材や増粘剤を含む負極合剤を負極芯材に担持させたものを使用することができる。このような負極は、正極と同様の方法で作製することができる。

【0140】

負極活物質としては、リチウムを電気化学的に充放電し得る材料であればよい。例えば、黒鉛類、難黒鉛化性炭素材料、リチウム合金等を用いることができる。

このリチウム合金はとくに限定されないが、ケイ素、スズ、アルミニウム、亜鉛およびマグネシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む合金が好ましい。

また、負極活物質の平均粒径はとくに限定されず、例えば、1～30μmが好ましい。

【0141】

[結着剤]

負極合剤の結着剤としては、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂のいずれを用いてもよいが、熱可塑性樹脂が好ましい。

その熱可塑性樹脂には、とくに限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルピニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフ

10

20

30

40

50

ルオロプロピレン共重合体、プロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体 (E C T F E)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。

【 0 1 4 2 】

これらは単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせ使用してもよい。また、これらは、Na⁺イオンなどによる架橋体であってもよい。

【 0 1 4 3 】

[導電材]

負極合剤の導電材としては、電池内で化学的に安定な電子伝導性材料であればよく、とくに限定されない。例えば、天然黒鉛 (鱗片状黒鉛等)、人造黒鉛等の黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランブブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類、ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等を使用することができる。これらは単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 1 4 4 】

この導電材の添加量は、とくに限定されないが、負極合剤に含まれる負極活物質粒子に対して、1 ~ 30 質量 % が好ましく、1 ~ 10 質量 % がより好ましい。

【 0 1 4 5 】

[負極芯材]

負極芯材 (負極集電体) としては、電池内で化学的に安定な電子伝導体であればよく、とくに限定されない。例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂等からなる箔またはシートを用いることができ、銅および銅合金が好ましい。

【 0 1 4 6 】

この箔またはシートの表面には、カーボン、チタン、ニッケル等の層を付与したり、酸化物層を形成したりすることもできる。また、箔またはシートの表面に凹凸を付与することもでき、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体等を使用することもできる。

【 0 1 4 7 】

負極芯材の厚みも、とくに限定されないが、例えば、1 ~ 500 μm が好ましい。

【 0 1 4 8 】

[非水系電解液]

非水系電解液としては、リチウム塩を溶解した非水溶媒が好ましい。

使用する非水溶媒は、とくに限定されないが、エチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C)、ブチレンカーボネート (B C)、ビニレンカーボネート (V C) などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (D M C)、ジエチルカーボネート (D E C)、エチルメチルカーボネート (E M C)、ジプロピルカーボネート (D P C) などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、1, 2 - ジメトキシエタン (D M E)、1, 2 - ジエトキシエタン (D E E)、エトキシメトキシエタン (E M E) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3 - ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3 - プロパンサ

10

20

30

40

50

ルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0149】

とくに、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒、または環状カーボネートと鎖状カーボネートと脂肪族カルボン酸エステルとの混合溶媒を使用することが好ましい。

【0150】

[リチウム塩]

非水系電解液に溶解するリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、リチウムイミド塩等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせ使用してもよい。なお、少なくとも LiPF_6 を用いることが好ましい。

【0151】

また、非水溶媒中のリチウム塩濃度はとくに限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

【0152】

[他の添加剤]

非水系電解液には、電池の充放電特性を改良する目的で、リチウム塩以外にも種々の添加剤を添加してもよい。

その添加剤はとくに限定されないが、例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n - グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

【0153】

[セパレータ]

また、正極と負極との間には、微細なセパレータを介在させる。

このセパレータはとくに限定されないが、大きなイオン透過度と所定の機械的強度を持ち、かつ絶縁性である微多孔性薄膜が好ましい。とくに、微多孔性薄膜は、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗を上昇させる機能を持つものが好ましい。

【0154】

微多孔性薄膜の材質もとくに限定されないが、例えば、耐有機溶剤性に優れ、疎水性を有するポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンを使用することができる。また、ガラス繊維等から作製されたシート、不織布、織布等も使用することができる。

【0155】

セパレータが微多孔性薄膜の場合、セパレータに形成されている孔の孔径はとくに限定されないが、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましい。セパレータの空孔率もとくに限定されないが、一般的には $30 \sim 80\%$ が好ましい。また、セパレータの厚みもとくに限定されないが、一般的には $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0156】

さらに、セパレータは、正極および負極と別体のものを使用してもよいが、非水系電解液およびこれを保持するポリマー材料からなるポリマー電解質を正極または負極と一体化させてセパレータとして使用することもできる。

このポリマー材料としては、非水系電解液を保持することができるものであれば良く、とくに限定されないが、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましい。

【実施例】

【0157】

以下に、本発明の実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によって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いて、リチウムニッケル複合酸化物の金属の分析方法及びc軸の長さは、以下の方法を用いた。

(1) 金属の分析：ICP発光分析法で行った。

(2) c軸の長さ測定：XRD回析装置(パナリティカル社製：X'Pert PRO)

【0158】

[電池性能評価用二次電池の作製方法]

本発明のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として採用した非水系電解質二次電池の電池性能の評価には、図1に示す2032型コイン型電池(以下、コイン型電池1という)を使用した。

10

【0159】

図1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内に收容された電極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を收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(評価用電極)3a、セパレータ3cおよび負極(リチウム金属負極)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に收容されている。

20

【0160】

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。

【0161】

上記のコイン型電池1は、下記の製造方法により作製した。

まず、正極活物質粉末90重量部にアセチレンブラック5重量部及びポリ沸化ビニリデン5重量部を混合し、n-メチルピロリドンを加えてペースト化した。

30

この作製したペーストを、厚み20 μ mのアルミニウム箔に塗布した。なお、ペーストは、乾燥後の正極活物質の重量が0.05g/cm²となるように塗布した。

その後、ペーストが塗布されたアルミニウム箔について120 $^{\circ}$ で真空乾燥を行い、その後、直径1cmの円板状に打ち抜いて正極3aとした。

【0162】

この正極3aと、負極3bと、セパレータ3cおよび電解液とを用いて、上記コイン型電池1を、露点が-80 $^{\circ}$ Cに管理したAr雰囲気下にあるグローブボックス内で作製した。

なお、負極3bには、直径15mmの円板状に打ち抜かれたリチウム金属を用いた。

セパレータ3cには、膜厚20 μ mのポリエチレン多孔膜を用いた。

40

電解液には1MのLiClO₄を支持塩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)の等量混合溶液(宇部興産社製)を用いた。

【0163】

作製したコイン型電池を用いて、電池特性を評価した。

電池特性は、初期放電容量および正極反応抵抗を測定した。

初期放電容量は、以下の方法で測定した。

まず、コイン型電池1を作製してから24時間程度放置する。

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0.1mA/cm²とし、カットオフ電圧4.3Vまで充電し、1時間の休止後、カットオフ電圧3.0Vまで放電させる。そして、カットオフ電圧3.0V

50

まで放電させたときの容量を初期放電容量とした。

【0164】

次に、正極反応抵抗は、以下の方法で算出した。

まず、各実施例のコイン型電池を、充電電位 4.1 V で充電して、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバノスタット（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する。測定した機構と周波数の関係をグラフにすると、図2に示すナイキストプロットが得られる。

【0165】

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、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、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、正極反応抵抗の値を算出した。

10

【実施例1】

【0166】

まず、反応槽内の温度を 49.5℃ に設定し、20質量%水酸化ナトリウム溶液により反応槽内の反応溶液を液温 25℃ 基準で pH 13.0 に保持しながら、反応溶液に硫酸ニッケルと硫酸コバルトの混合水溶液、アルミン酸ナトリウム水溶液、25質量%アンモニア水を添加し、オーバーフローにより回収した。さらに液温 25℃ 基準の pH が 12.5 の 45 g/L 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、水洗し、乾燥させてニッケル複合水酸化物を得た（中和晶析法）。

【0167】

20

このニッケル複合水酸化物は、1 μm 以下の一次粒子が複数集合して球状となった二次粒子から成り、ICP法により分析したところ、Ni : Co : Al のモル比が 94 : 3 : 3 のニッケル複合水酸化物であることを確認した。

このニッケル複合水酸化物のレーザー回折散乱法測定による体積基準の平均粒径 MV は 13 μm であった。

また、ICP発光分析法により硫黄を定量分析し、硫黄は全て酸化して硫酸根（SO₄）になるものとして係数を乗じることによって求めたところ、硫酸根含有量は 0.28 質量% であった。ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量を表1に示す。

【0168】

次に、このニッケル複合水酸化物を、大気雰囲気下で、600℃ の温度で酸化焙焼してニッケル複合酸化物とした後、モル比で Ni : Co : Al : Li = 0.94 : 0.03 : 0.03 : 1.025 となるように、ニッケル複合酸化物と水酸化リチウム - 水和物を秤量し混合して、リチウム混合物を得た。

30

【0169】

得られたリチウム混合物は、電気炉を用いて酸素雰囲気下において、500℃ の温度で3時間仮焼した後、745℃ で3時間保持し、昇温開始から保持終了までを20時間として焼成した。その後、室温まで炉内で冷却し、解砕処理を行い、タングステン化合物を添加する焼成粉末（以下、母材と称す）を得た。

得られた母材を ICP 法による分析を行ったところ、Ni : Co : Al : Li のモル比が 0.94 : 0.03 : 0.03 : 1.024 であることを確認した。

40

【0170】

次に、得られた母材に 20% の純水を加えて、水 1 L に対して母材が 750 g 含まれるスラリーとし、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、脱水を行い母材ケーキを作製した。

この母材へのタングステンの添加は、フィルタープレス中の脱水後の母材ケーキにタングステン化合物を含有したアルカリ溶液（W）を通液し、再度、脱水し、母材の一次粒子の表面に W を分散させる方法で行った。

【0171】

ここで、タングステン化合物の添加量は、通液するアルカリ溶液（W）のタングステン濃度と脱水後の母材ケーキの水分率で決定される。すなわち、脱水後の水分中に含まれる

50

タングステン量が添加量となる。

本実施例では、純水 1 L に 50.6 g の水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) を溶解した水溶液に 131.8 g の酸化タングステン (WO_3) を添加したタングステン濃度 0.58 mol/L のアルカリ溶液 (W) を用いた。

脱水後の母材ケーキ水分率は 6.1 % であった。

【0172】

得られたアルカリ溶液 (W) が浸潤したリチウムニッケル複合酸化物は、190 に加温した真空乾燥機を用いて 10 時間、静置乾燥した。

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の形態で存在する W および Li を含む微粒子を有する正極活物質を得た。

得られた正極活物質の組成を ICP 法により分析したところ、Ni : Co : Al : Li のモル比は 0.94 : 0.03 : 0.03 : 0.99、タングステン含有量は Ni、Co および Al の原子数の合計に対して 0.35 原子% の組成であることを確認した。

【0173】

また、得られた正極活物質の BET 法による比表面積は、0.93 m^2/g であった。

この正極活物質を、樹脂に埋め込み、クロスセクションポリッシャ加工を行ったものについて、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て構成された二次粒子からなり、一次粒子表面に島状あるいは層状のタングステン酸リチウムが形成されていることが X 線回折分析の結果から確認された。さらに、この観察から求めた、二次粒子の空隙率は 2.1 % であった。

【0174】

[電池評価]

得られた正極活物質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。

以下、実施例 2 ~ 7 および比較例 1 ~ 4 については、上記実施例 1 と変更した物質、条件のみを示す。また、実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 4 の放電容量および正極抵抗の評価値を表 1 に示す。

【実施例 2】

【0175】

アルカリ溶液 (W) を通水し、脱水した後のケーキ水分率を 12.0 % にした以外は、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 に示す。

【実施例 3】

【0176】

ニッケル複合水酸化物として、Ni : Co : Al のモル比が 91 : 6 : 3 となるように晶析したこと以外は、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 に示す。

【実施例 4】

【0177】

ニッケル複合水酸化物として、Ni : Co : Al のモル比が 88 : 9 : 3 となるように晶析したこと、および焼成温度を 745 から 760 に変更したこと以外は、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 に示す。

【実施例 5】

【0178】

ニッケル複合水酸化物として、Ni : Co : Al のモル比が 91 : 6 : 3 となるように晶析したこと、オーバーフローにより回収した後の洗浄に用いた水酸化ナトリウム水溶液を、液温 25 基準の pH が 11.0 の 10 g/L 炭酸ナトリウム水溶液に変更したこと以外は、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 に示す。

【実施例 6】

【0179】

10

20

30

40

50

ニッケル複合水酸化物として、Ni : Co : Al のモル比が 88 : 9 : 3 となるように晶析したこと、オーバーフローにより回収した後の洗浄に用いた水酸化ナトリウム水溶液を、液温 25 基準の pH が 13.5 の 65 g / L 水酸化ナトリウム水溶液に変更したこと以外は、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 に示す。

【実施例 7】

【0180】

オーバーフローにより回収した後の洗浄に用いた水酸化ナトリウム水溶液を、液温 25 基準の pH が 10.5 の 10 g / L 水酸化ナトリウム水溶液に変更したこと以外は、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 に示す。

10

【0181】

(比較例 1)

ニッケル複合水酸化物として、Ni : Co : Al のモル比が 82 : 15 : 3 となるように晶析したこと、および焼成温度を 745 から 760 に変更したこと以外は、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 に示す。

【0182】

(比較例 2)

ニッケル複合水酸化物として、Ni : Co : Al のモル比が 91 : 6 : 3 となるように晶析したこと、およびタングステン化合物を含有したアルカリ溶液 (W) をフィルタプレスに通液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 に示す。

20

【0183】

(比較例 3)

タングステン化合物を含むアルカリ溶液 (W) をフィルタプレスに通液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 に示す。

【0184】

(比較例 4)

ニッケル複合水酸化物として、Ni : Co : Al のモル比が 88 : 9 : 3 となるように晶析したこと、焼成温度を 745 から 790 に変更した以外は、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 に示す。

30

【0185】

【表 1】

	組成 [Ni:Co:Al モル 比]	硫酸根含有量 [wt%]	焼成温度 [°C]	W量 [mol%]	水洗後 Li/M	c 軸長 [Å]	比表面積 [m ² /g]	空隙率 [%]	放電容量 [mAh/g]	正極抵抗
実施例 1	94:3:3	0.28	745	0.35	0.99	14.199	0.93	2.1	221	1.00
実施例 2	94:3:3	0.28	745	0.71	0.99	14.199	0.75	0.8	217	1.03
実施例 3	91:6:3	0.26	745	0.37	0.99	14.195	0.95	2.2	215	1.08
実施例 4	88:9:3	0.26	760	0.35	0.98	14.191	0.96	2.2	213	1.08
実施例 5	91:6:3	0.12	745	0.34	0.99	14.193	0.45	0.5	214	1.03
実施例 6	88:9:3	0.06	745	0.33	0.99	14.183	0.32	0.3	211	1.14
実施例 7	94:3:3	0.51	745	0.37	0.99	14.205	1.24	5.3	212	1.15
比較例 1	82:15:3	0.27	760	0.36	0.99	14.183	0.97	2.8	201	1.17
比較例 2	91:6:3	0.26	745	—	0.99	14.195	1.05	3.3	210	1.89
比較例 3	94:3:3	0.28	745	—	0.98	14.199	1.08	3.5	211	1.61
比較例 4	88:9:3	0.26	790	0.34	0.98	14.182	0.31	0.1	199	1.28

10

20

【0186】

[評価]

表 1 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 1 ~ 4 に比べて放電容量が高く、正極抵抗も低いものとなっており、高容量かつ高出力な非水系電解質二次電池用正極活物質となっている。

【産業上の利用可能性】

【0187】

本発明の非水系電解質二次電池は、高容量で安全性の高い非水系電解質二次電池が得られるので、とくに小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など）で利用される充放電可能な二次電池として好適である。

30

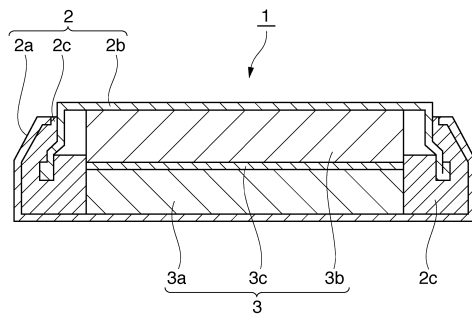
【符号の説明】

【0188】

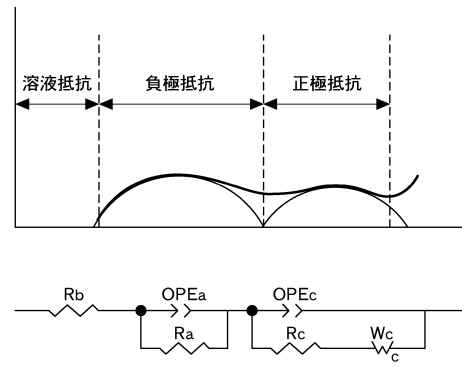
- 1 コイン型電池
- 2 ケース
- 2 a 正極缶
- 2 b 負極缶
- 2 c ガスケット
- 3 電極
- 3 a 正極
- 3 b 負極
- 3 c セパレータ

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 森 建作
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
- (72)発明者 山内 充
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

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 0 2 5 9 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 3 4 3 6 9 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 7 9 4 6 4 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 5 2 8 6 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2