

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6651789号  
(P6651789)

(45) 発行日 令和2年2月19日 (2020.2.19)

(24) 登録日 令和2年1月27日 (2020.1.27)

(51) Int. Cl.	F I
<b>H O 1 M 4/525 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/525
<b>H O 1 M 4/505 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/505
<b>H O 1 M 4/36 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/36 A
<b>C O 1 G 53/00 (2006.01)</b>	C O 1 G 53/00 A

請求項の数 20 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2015-212318 (P2015-212318)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成27年10月28日 (2015.10.28)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2017-84628 (P2017-84628A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成29年5月18日 (2017.5.18)	(74) 代理人	100107836
審査請求日	平成30年10月23日 (2018.10.23)		弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100185018
			弁理士 宇佐美 亜矢
		(72) 発明者	横山 潤
			愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属
			鉱山株式会社 電池研究所内
		(72) 発明者	古市 佑樹
			愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属
			鉱山株式会社 電池研究所内

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の一次粒子が互いに凝集して内部に空隙を有する二次粒子で構成され、組成が  $L i_z N i_{1-x-y} C o_x M y W a O_2 +$  (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.95 - z < 1.30$ 、 $0 < a < 0.03$ 、 $0 < a < 0.15$ 、 $M$ は  $M g$ 、 $A l$ 、 $C a$ 、 $T i$ 、 $V$ 、 $C r$ 、 $M n$ 、 $N b$ 、 $Z r$  及び  $M o$  から選ばれる少なくとも1種の元素) で表され、層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子を含む非水系電解質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粒子は、平均粒径が  $1.5 \mu m$  以上  $3.0 \mu m$  以下であり、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子の断面観察により計測される前記空隙の面積割合が、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子の断面積に対して  $1.0\%$  以上  $5.0\%$  以下であり、

前記二次粒子の表面及び内部にタングステン及びリチウムを含むリチウムタングステン化合物を有し、前記リチウムタングステン化合物は、前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在し、

前記複数の一次粒子の表面に存在する前記リチウムタングステン化合物以外のリチウム化合物に含まれるリチウム量が、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子全量に対して  $0.5$  質量% 以下であり、

前記リチウムタングステン化合物は、タングステン酸リチウムを含む

ことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

10

20

## 【請求項 2】

硫酸根含有量が 0.15 質量% 以下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】

タップ密度が  $2.5 \text{ g/cm}^3$  以上であることを特徴とする請求項 1 又は 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】

前記リチウムタングステン化合物は、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子に含まれる Ni、Co 及び M の原子数の合計に対して、タングステンを 0.05 原子% 以上 3.0 原子% 以下含む、ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

10

## 【請求項 5】

前記リチウムタングステン化合物は、粒子径 1 nm 以上 500 nm 以下の微粒子として前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在す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】

前記リチウムタングステン化合物は、膜厚 1 nm 以上 200 nm 以下の被膜として前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在す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 7】

20

前記リチウムタングステン化合物は、粒子径 1 nm 以上 500 nm 以下の微粒子及び膜厚 1 nm 以上 200 nm 以下の被膜の両形態として、前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在す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 8】

複数の一次粒子が互いに結合して内部に空隙を有する二次粒子で構成され、組成が  $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_a\text{O}_2 +$  (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0 < z < 1.30$ 、 $0 < a < 0.03$ 、 $0 < W < 0.15$ 、M は Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr 及び Mo から選ばれる少なくとも 1 種の元素) で表され、層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子を含む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、

30

ニッケルと、任意にコバルト及び M と、を含むニッケル複合水酸化物、前記ニッケル複合水酸化物から得られるニッケルオキシ水酸化物もしくはニッケル複合酸化物又はこれらの混合物と、リチウム化合物とを、前記ニッケル複合水酸化物中の Ni、Co 及び M の原子数の合計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 0.95 以上 1.30 以下となるように混合して、リチウム混合物を得ることと、

前記リチウム混合物を、酸化性雰囲気下 700 °C 以上 900 °C 以下で焼成し、リチウムニッケル複合酸化物粒子を得ることと、

前記焼成後のリチウムニッケル複合酸化物粒子と、水とを混合してリチウムニッケル複合酸化物スラリーを形成して、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子を水洗した後、固液分離して、洗浄された前記リチウムニッケル複合酸化物粒子を含む洗浄ケーキを得ることと、

40

前記洗浄ケーキと、リチウムを実質的に含有しないタングステン化合物とを混合して、タングステン混合物を得ることと、

前記タングステン混合物を熱処理することにより、タングステン化合物を溶解させ、前記一次粒子の表面かつ前記二次粒子の表面及び内部にタングステンを分散させた前記リチウムニッケル複合酸化物粒子を形成する第 1 熱処理を行うことと、

前記第 1 熱処理の後、前記第 1 熱処理より高い温度で熱処理をすることにより、空隙率が 1.0% 以上 5.0% 以下であり、前記一次粒子の表面かつ前記二次粒子の表面及び内部にリチウムタングステン化合物を形成させた前記リチウムニッケル複合酸化物粒子を得

50

る第2熱処理を行うことと、

を含む非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】

前記ニッケル複合水酸化物は、

40 以上60 以下の温度に制御された反応槽内に、ニッケルと、任意にコバルト及びMと、を含む水溶液に、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液を供給して反応液とするとともに、水酸化ナトリウム水溶液を前記反応液に供給し、前記反応液のpHを液温25 基準で12.0以上14.0以下、アンモニア濃度を5 g/L以上20 g/L以下に制御し、ニッケル複合水酸化物スラリーを得ることと、

前記ニッケル複合水酸化物スラリーを固液分離し、ニッケル複合水酸化物ケーキを得ることと、

前記ニッケル複合水酸化物ケーキを水で洗浄又は水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後に水洗し、乾燥させることと、

を含む方法により得られることを特徴とする請求項8に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】

前記ニッケル複合水酸化物ケーキを濃度が3.5質量%以下の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄す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】

前記ニッケル複合水酸化物は、硫酸根含有量が0.5質量%以上2.0質量%以下であることを特徴とする請求項8～10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。

【請求項12】

前記リチウム混合物は、前記ニッケル複合水酸化物を500 以上750 以下の温度で酸化焙焼して得られたニッケル複合酸化物と、前記リチウム化合物と、を混合して得ること、を特徴とする請求項8～11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】

前記リチウムニッケル複合酸化物スラリーは、スラリー濃度が500 g/L以上2500 g/L以下であることを特徴とする請求項8～12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】

前記洗浄ケーキは、水分率が、3.0質量%以上15.0質量%以下に制御されることを特徴とする請求項8～13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15】

前記リチウム化合物は、水酸化リチウム、炭酸リチウム及び酢酸リチウムから選ばれる少なくとも1種である、請求項8～14のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項16】

前記タングステン化合物は、酸化タングステン、タングステン酸、パラタングステン酸アンモニウム及びタングステン酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種である、請求項8～15のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項17】

前記第1熱処理及び前記第2熱処理は、脱炭酸空気、不活性ガス及び真空のいずれかの雰囲気で行うことを特徴とする請求項8～16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18】

前記第1熱処理は、熱処理温度が60 以上80 以下であることを特徴とする請求項

10

20

30

40

50

8 ~ 17 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 19】

前記第 2 熱処理は、熱処理温度が 100 以上 200 以下であることを特徴とする請求項 8 ~ 18 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 20】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を有することを特徴とする非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、及び非水系電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量の二次電池の開発が強く望まれている。また、ハイブリット自動車を始めとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池の開発が強く望まれている。このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池に代表される非水系電解質二次電池がある。リチウムイオン二次電池は、負極及び正極と電解液等で構成され、負極及び正極の活物質は、リチウムを脱離及び挿入することが可能な材料が用いられている。

【0003】

このような非水系電解質二次電池は、現在、研究開発が盛んに行われているところであるが、中でも、層状又はスピネル型のリチウムニッケル複合酸化物粒子を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、4V 級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。

【0004】

これまで主に提案されている正極材料としては、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 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粒子 ( $\text{LiNiO}_2$ )、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 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) などを挙げられる。近年、二次電池の高出力化のために必須となる低抵抗化の特性が重要視されており、正極材料の中でも、リチウムニッケル複合酸化物粒子はサイクル特性が良く、低抵抗で高出力が得られる材料として注目されている。

【0005】

二次電池の低抵抗化を実現する方法としては、上述の正極材料に異元素を添加することが提案されている。中でも、添加元素として、W、Mo、Nb、Ta、Re などの高価数をとることができる遷移金属が有用とされている。

【0006】

例えば、特許文献 1 には、Mo、W、Nb、Ta 及び Re から選ばれる 1 種以上の元素が、Mn、Ni 及び Co の合計モル量に対して 0.1 ~ 5 モル% 含有されているリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体が提案され、粉体における一次粒子の表面部分の Li 並びに Mo、W、Nb、Ta 及び Re 以外の金属元素の合計に対する Mo、W、Nb、Ta 及び Re の合計の原子比が、一次粒子全体の原子比の 5 倍以上であることが好ましいとされている。この提案によれば、リチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の低コスト化及び高安全性化と高負荷特性、粉体取り扱い性向上の両立を図ることができるとされている。

【0007】

しかしながら、特許文献 1 に記載されるリチウム遷移金属系化合物粉体は、原料を液体媒体中で粉碎し、これらを均一に分散させたスラリーを噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥体

10

20

30

40

50

を焼成することで製造している。そのため、Mo、W、Nb、Ta及びReなどの異元素の一部が、層状に配置されているNiと置換してしまうため、電池の容量やサイクル特性などの電池特性が低下してしまうという問題があった。

【0008】

また、特許文献2には、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、そのリチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子及びその凝集体である二次粒子の一方又は両方からなる粒子の形態で存在し、その粒子の少なくとも表面に、モリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素及びフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を備える化合物を有する非水電解質二次電池用正極活物質が提案されている。これにより、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質が得られるとされ、特に、粒子の表面にモリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素及びフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を備える化合物を有することにより、二次電池の熱安定性、負荷特性及び出力特性の向上を損なうことなく、初期特性が向上するとしている。

【0009】

しかしながら、特許文献2には、モリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素及びフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の添加元素による効果として、二次電池の初期特性、すなわち初期放電容量及び初期効率が向上するという効果のみ記載され、出力特性については一切記載されていない。また、特許文献2に開示されている製造方法によれば、添加元素をリチウム化合物と同時に熱処理した水酸化物と混合して焼成するため、添加元素の一部が層状に配置されているニッケルと置換してしまい電池特性の低下を招く問題というがあった。

【0010】

さらに、特許文献3には、正極活物質の周りにTi、Al、Sn、Bi、Cu、Si、Ga、W、Zr、B、Moから選ばれた少なくとも一種を含む金属及び又はこれら複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及び/又は酸化物を被覆した正極活物質が提案されている。特許文献3では、これらの被覆により、酸素ガスを吸収させ安全性を確保できるとしているが、二次電池の出力特性に関しては全く開示されていない。また、特許文献3に開示されている製造方法は、遊星ボールミルを用いて被覆するものであり、このような被覆方法では、正極活物質に物理的なダメージを与えてしまい、電池特性が低下してしまう。

【0011】

また、特許文献4には、ニッケル酸リチウムを主体とする複合酸化物粒子にタングステン酸化合物を被着させて加熱処理を行ったもので、炭酸イオンの含有量が0.15重量%以下である正極活物質が提案されている。この提案によれば、正極活物質の表面にタングステン酸化合物又はタングステン酸化合物の分解物が存在し、充電状態における複合酸化物粒子表面の酸化活性を抑制するため、非水電解液等の分解によるガス発生を抑制することができるとしているが、出力特性に関しては全く開示されていない。

【0012】

さらに、特許文献4に開示されている製造方法は、好ましくは被着成分を溶解した溶液の沸点以上に加熱した複合酸化物粒子に、タングステン酸化合物とともに硫酸化合物、硝酸化合物、ホウ酸化合物又はリン酸化合物を被着成分として溶媒に溶解した溶液を被着させるものである。この場合、溶媒を短時間で除去するため、複合酸化物粒子表面にタングステン化合物が十分に分散されず、均一に被着されないという問題点がある。

【0013】

また、リチウムニッケル複合酸化物粒子の高出力化に関する改善も行われている。例えば、特許文献5には、一次粒子および、その一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウムニッケル複合酸化物粒子であって、そのリチウムニッケル複合酸化物粒子の表面に、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ のいずれかで表されるタングステン酸リチウムを含む微粒子を有する非水系電解質二次電池用正極活物質が提案され、二次

10

20

30

40

50

電池において、高容量とともに高出力が得られるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2009 289726号公報

【特許文献2】特開2005 251716号公報

【特許文献3】特開平11 16566号公報

【特許文献4】特開2010 40383号公報

【特許文献5】特開2013 125732号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

上記特許文献5には、高容量が維持されながら高出力化された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ものの、二次電池の高容量化と高出力化に対する要求は強く、更なる改善が要求されている。また、電池の高エネルギー密度化という観点からは、電池内での充填性向上が重要である。すなわち、正極活物質の充放電容量を向上させるとともに、正極活物質の充填性を向上させることにより、電池の単位体積当たりの容量を向上させることができる。さらに、安全性の観点から高温保存時のガス発生の抑制も重要な課題である。

【0016】

20

本発明は係る問題点に鑑み、高い充放電容量と高出力とともに、充填性が高い非水系電解質二次電池用正極活物質を提供し、この正極活物質を用いることにより、高エネルギー密度と高出力特性を有し、高温保存時のガス発生が抑制された非水系電解質二次電池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】

【0017】

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ニッケル複合酸化物粒子の粉体特性、及び電池の正極抵抗に対する影響について鋭意研究したところ、リチウムニッケル複合酸化物粒子の粒径を大きくするとともに、リチウムニッケル複合酸化物粒子の断面積に占める粒子内部の空隙を大きくし、かつ、一次粒子の表面にリチウムタングステン化合物を形成させることで、電池の正極抵抗を低減して出力特性を向上させるとともに高エネルギー密度にすることが可能であり、さらに高温保存時のガス発生を抑制することが可能であることを見出した。

30

【0018】

さらに、その製造方法として、特定の条件でリチウムニッケル複合酸化物粒子を製造することにより、リチウムニッケル複合酸化物粒子の内部の空隙を大きくすることが可能となること、及び、このリチウムニッケル複合酸化物粒子を水洗及び固液分離して得られる洗浄ケーキにタングステン化合物を添加し、熱処理することにより、一次粒子表面にリチウムタングステン化合物を形成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0019】

本発明の第1の態様では、非水系電解質二次電池用正極活物質は、複数の一次粒子が互いに凝集して内部に空隙を有する二次粒子で構成され、組成が  $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y W_a O_2 +$  (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.95 - z < 1$ 、 $0 < a < 0.03$ 、 $0 < z < 0.15$ 、MはMg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr及びMoから選ばれる少なくとも1種の元素)で表され、層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子を含み、複合酸化物粒子は、平均粒径が  $1.5 \mu m$  以上  $3.0 \mu m$  以下であり、複合酸化物の断面観察により計測される空隙の面積割合が、複合酸化物の断面積に対して  $1.0\%$  以上  $5.0\%$  以下であり、二次粒子の表面及び内部にタングステン及びリチウムを含むリチウムタングステン化合物を有し、リチウ

50

ムタングステン化合物は、一次粒子の表面の少なくとも一部に存在し、一次粒子の表面に存在するリチウムタングステン化合物以外のリチウム化合物に含まれるリチウム量が、複合酸化物粒子全量に対して 0.05 質量% 以下である。

#### 【0020】

また、非水系電解質二次電池用正極活物質は、硫酸根含有量が 0.15 質量% 以下であってもよい。また、非水系電解質二次電池用正極活物質は、タップ密度が  $2.5 \text{ g/cm}^3$  以上であってもよい。また、リチウムタングステン化合物は、リチウムニッケル複合酸化物に含まれる Ni、Co 及び M の原子数の合計に対して、タングステンを 0.05 原子% 以上 3.0 原子% 以下含んでもよい。

#### 【0021】

また、リチウムタングステン化合物は、タングステン酸リチウムを含んでもよい。また、リチウムタングステン化合物が、粒子径 1 nm 以上 500 nm 以下の微粒子として複数の一次粒子のうち少なくとも一部の一次粒子の表面に存在してもよい。また、リチウムタングステン化合物が、膜厚 1 nm 以上 200 nm 以下の被膜として複数の一次粒子のうち少なくとも一部の一次粒子の表面に存在してもよい。また、リチウムタングステン化合物が、粒子径 1 nm 以上 500 nm 以下の微粒子及び膜厚 1 nm 以上 200 nm 以下の被膜の両形態として、複数の一次粒子のうち少なくとも一部の一次粒子の表面に存在してもよい。

#### 【0022】

本発明の第 2 の態様では、複数の一次粒子が互いに凝集して内部に空隙を有する二次粒子で構成され、組成が  $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_a\text{O}_2$  + (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0 < z < 1.30$ 、 $0 < a < 0.03$ 、 $0 < 0.15$ 、M は Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr 及び Mo から選ばれる少なくとも 1 種の元素) で表され、層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子を含む非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、ニッケルと、任意にコバルト及び M と、を含むニッケル複合水酸化物、ニッケル複合水酸化物から得られるオキシ水酸化物もしくは酸化物又はこれらの混合物と、リチウム化合物とを、ニッケル複合水酸化物中の Ni、Co 及び M の原子数の合計に対するリチウム化合物中のリチウム量がモル比で 0.95 以上 1.30 以下となるように混合して、リチウム混合物を得ることと、リチウム混合物を、酸化性雰囲気下 700 以上 900 以下で焼成し、リチウムニッケル複合酸化物粒子を得ることと、焼成後の複合酸化物粒子と、水とを混合してスラリーを形成して、複合酸化物粒子を水洗した後、固液分離して、洗浄された複合酸化物粒子を含む洗浄ケーキを得ることと、洗浄ケーキと、リチウム実質的に含有しないタングステン化合物とを混合して、タングステン混合物を得ることと、タングステン混合物を熱処理することにより、タングステン化合物を溶解させ、一次粒子の表面かつ二次粒子の表面及び内部にタングステンを分散させた複合酸化物粒子を形成する第 1 熱処理を行うことと、第 1 熱処理の後、第 1 熱処理より高い温度で第 2 熱処理をすることにより、空隙率が 1.0 % 以上 5.0 % 以下であり、一次粒子の表面かつ二次粒子の表面及び内部にリチウムタングステン化合物を形成させた複合酸化物粒子を得ることと、を含む。

#### 【0023】

また、ニッケル複合水酸化物は、40 以上 60 以下の温度に制御された反応槽内に、ニッケルと、任意にコバルト及び M と、を含む水溶液、及びアンモニウムイオン供給体を含む水溶液を、供給して反応液とするとともに、水酸化ナトリウム水溶液を供給し、反応液の pH を液温 25 基準で 12.0 以上 14.0 以下、アンモニア濃度を  $5 \text{ g/L}$  以上  $20 \text{ g/L}$  以下に制御し、ニッケル複合水酸化物スラリーを得ることと、ニッケル複合水酸化物スラリーを固液分離し、ニッケル複合水酸化物ケーキを得ることと、ニッケル複合水酸化物ケーキを水で洗浄又は水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後に水洗し、乾燥させることと、を含む方法により得られてもよい。また、ニッケル複合水酸化物ケーキを濃度が 3 質量% 以下の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄してもよい。また、ニッケル複合水酸化物は、硫酸根含有量が 0.5 質量% 以上 2.0 質量% 以下であってもよい。また、ニッケル

10

20

30

40

50

複合水酸化物を 500 以上 750 以下の温度で酸化焙焼して得られたニッケル複合酸化物と、リチウム化合物と、を混合してリチウム混合物を得てもよい。

【0024】

また、スラリーは、スラリー濃度が 500 g/L 以上 2500 g/L 以下であってもよい。また、洗浄ケーキは、水分率が、3.0 質量% 以上 15.0 質量% 以下に制御されてもよい。また、リチウム化合物が、水酸化リチウム、炭酸リチウム及び酢酸リチウムから選ばれる少なくとも 1 種であってもよい。また、タングステン化合物が、酸化タングステン、タングステン酸、パラタングステン酸アンモニウム及びタングステン酸ナトリウムから選ばれる少なくとも 1 種であってもよい。また、第 1 熱処理及び第 2 熱処理は、脱炭酸空気、不活性ガス、真空のいずれかの雰囲気で行ってもよい。また、第 1 熱処理は、熱処理の温度が、60 以上 80 以下であってもよい。また、第 2 熱処理は、熱処理の温度が、100 以上 200 以下であってもよい。

10

【0025】

本発明の第 3 の態様では、非水系電解質二次電池は、上記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。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、電池の正極材に用いた場合に、高エネルギー密度とともに高出力が実現可能であり、高温保存時のガス発生を抑制することができる非水系電解質二次電池用正極活物質が得られる。さらに、その製造方法は、容易で工業的規模での生産に適したものであり、その工業的価値は極めて大きい。

20

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】実施形態に係る正極活物質の一例を示す模式図である。

【図 2】実施形態に係るリチウムニッケル複合酸化物 2 の断面 SEM 観察結果（観察倍率 30、000 倍）の一例を示す図面代用写真である。

【図 3】実施形態に係る正極活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図 4】ニッケル複合水酸化物の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図 5】インピーダンス評価の測定例と解析に使用した等価回路の概略説明図である。

【図 6】電池評価に使用したコイン型電池の概略断面図である。

30

【図 7】電池評価に使用したラミネート型電池の概略説明図である。

【図 8】油圧プレス機によりラミネート型電池を加圧するガス発生量の評価方法を示す概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、図面を参照して、本発明の実施形態を説明する。また、図面においては、各構成をわかりやすくするために、一部を強調して、あるいは一部を簡略化して表しており、実際の構造または形状、縮尺等が異なっている場合がある。以下、本実施形態について説明する。

【0029】

40

1. 非水系電解質二次電池用正極活物質

図 1 (A) ~ (C) は、本実施形態に係る非水系電解質二次電池用正極活物質 1 (以下、単に「正極活物質」ということがある) の一例を示す模式図である。図 1 に示すように、正極活物質 1 は、複数の一次粒子 2 が互いに凝集して内部に空隙 3 を有する二次粒子 4 で構成され、後述するように、二次粒子 4 の表面及び内部にリチウムタングステン化合物 6 を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子 5 (以下、単に「複合酸化物粒子」ということがある。) を含む。

【0030】

複合酸化物粒子 5 は、その組成が  $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y W_a O_2 +$  (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.95 - z < 1.30$ 、 $0 < a < 0.03$

50



、0 0.15、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr及びMoから選ばれる少なくとも1種の元素)で表される。このような組成で表される複合酸化物粒子5は、正極活物質として用いた場合、高い充放電容量を有する。なお、上記組成は、二次粒子4及びリチウムタングステン化合物6を含む複合酸化物粒子5全体の組成を示す。

#### 【0031】

上記複合酸化物粒子5の組成において、複合酸化物粒子5のCoとMの組成比を示す、xとyは、要求される特性等により上記範囲内で適宜調整できる。例えば、より高い充放電容量を得る場合、上記組成におけるxとyの合計であるx+yは、0.20以下とすることが好ましく、0.10以下とすることがより好ましい。

10

#### 【0032】

上記複合酸化物粒子5の組成において、zは、複合酸化物粒子5中のNi、Co及びMの原子数の和(Me)とLiの原子数との比(Li/Me)を示す。zは、0.95以上1.30以下であり、好ましくは0.97以上1.20以下、より好ましくは0.97以上1.15以下である。

#### 【0033】

また、複合酸化物粒子5は、従来公知のリチウムニッケル複合酸化物と同様に、層状構造の結晶構造を有する。複合酸化物粒子5は、層状構造を有する結晶(一次粒子2)を有することにより、二次電池の正極において、リチウムイオンを吸蔵・拡散できる。なお、層状構造は、粉末X線回折測定により確認することができる。

20

#### 【0034】

複合酸化物粒子5(二次粒子4)の平均粒径は15µm以上30µm以下である。従来から正極活物質として用いられたリチウムニッケル複合酸化物の平均粒径は、二次電池における充放電容量(以下、「電池容量」ということがある)と出力特性を維持するため、10µm程度とすることが一般的である。しかしながら、本実施形態の複合酸化物粒子5は、充填性を向上させるため、平均粒径を一般的な平均粒径より大きい上記範囲とする。これにより、正極における複合酸化物粒子5の充填性を向上させることができる。

#### 【0035】

複合酸化物粒子5は、その平均粒径が上記範囲である場合、電池容量や出力特性と正極での充填性のバランスに優れる。また、電池容量や出力特性を維持しつつ正極での充填性をより高くする場合、複合酸化物粒子5の平均粒径が15µm以上25µm以下であることが好ましく、15µm以上20µm以下であることがより好ましい。

30

#### 【0036】

複合酸化物粒子5の平均粒径が15µm未満である場合、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。一方、平均粒径が30µmを超える場合、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。なお、この平均粒径は、体積平均径(MV)であり、レーザー光回折散乱式粒度分布計を用いて測定することができる。

40

#### 【0037】

また、正極活物質1は、タップ密度が2.5g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましい。正極活物質1は、タップ密度が上記範囲である場合、正極での充填性がより高くなり、電池に用いられた際のエネルギー密度をより高いものとすることができる。タップ密度は、2.5g/cm<sup>3</sup>以上4.0g/cm<sup>3</sup>以下であることがより好ましく、2.5g/cm<sup>3</sup>以上3.5g/cm<sup>3</sup>以下であることがさらに好ましい。正極活物質1のタップ密度は、複合酸化物粒子5の平均粒径を上記した範囲内で調整し、空隙率を制御することにより、制御することができる。

#### 【0038】

複合酸化物粒子5は、複合酸化物粒子5の断面観察により計測される空隙3の面積割合

50

が、複合酸化物粒子5の断面積に対して1.0%以上5.0%以下であり、好ましくは1.0%以上4.5%以下である。以下、複合酸化物5の断面観察において計測される空隙3の面積割合を、「空隙率」という。空隙率が上記範囲である場合、二次粒子4の内部まで電解液を十分に浸透させることができる。

#### 【0039】

上述したように、複合酸化物粒子5は、一次粒子2が凝集した二次粒子4で構成されているため、複合酸化物粒子5を電池の正極の正極活物質として用いた場合、複合酸化物5と電解液との接触は、二次粒子4の外表面（表面）及びその表面近傍だけでなく、内部の空隙3でも生じる。複合酸化物粒子5は、一般的な正極活物質より大きい平均粒径を有するが、複合酸化物5の空隙率が上記範囲であることにより、電解液との接触を十分に確保して、電池容量と出力特性を向上させることができる。複合酸化物粒子5の空隙率は、後述するように、例えば、複合酸化物粒子5（母材）の前駆体となるニッケル複合水酸化物の硫酸根（ $\text{SO}_4$ ）含有量を所定の範囲に調整することにより、上記範囲に容易に制御できる。

#### 【0040】

複合酸化物粒子5の空隙率が1.0%未満の場合、複合酸化物粒子5と電解液との接触面積が減少して電池容量と出力特性を向上させることができない。一方、空隙率が5%を超える場合、複合酸化物5と電解液との接触が多くなり、熱的安定性が低下する。また、一次粒子2の結晶性が不十分となり、反応抵抗が高くなることもある。

#### 【0041】

なお、空隙率は、複合酸化物粒子5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。具体的には、複数の複合酸化物粒子5を樹脂などに埋め込み、クロスセクションポリッシュ加工などにより断面試料を作成し、走査型電子顕微鏡により複合酸化物粒子5の断面観察が可能な状態とした後、画像解析ソフト（例えば、WinRoof 6.1.1等）により、任意の20個以上の複合酸化物粒子5に対して、複合酸化物粒子中の空隙3の部分を黒で検出し、複合酸化物粒子5（二次粒子4）の輪郭内の緻密部（一次粒子2の部分）を白で検出し、上記20個以上の複合酸化物粒子5の黒部分および白部分の合計面積を測定し、 $[\text{黒部分} / (\text{黒部分} + \text{白部分})]$ の面積比を計算することで空隙率を算出できる。

#### 【0042】

正極活物質1（複合酸化物粒子5）は、二次粒子4（芯材）の表面及び内部にリチウムタングステン化合物6（以下、「LW化合物」ということがある。）を有する。LW化合物6は、例えば、図1（A）に示すように、微粒子6a、6bの形態で一次粒子2の表面の少なくとも一部に存在する。また、LW化合物6は、例えば、二次粒子4の外表面（表面）に露出する一次粒子2の表面に存在するLW化合物6（6a）や、二次粒子4内部の空隙3に露出する一次粒子2の表面に存在するLW化合物6（6b）を含む。なお、LW化合物6の存在形態は、微粒子6a、6b以外の形態でもよく、例えば、薄膜6c（図1（B））や、微粒子6a、6bと薄膜6cが混在する形態（図1（C））でもよい。

#### 【0043】

LW化合物6は、リチウム（Li）およびタングステン（W）を含み、リチウムイオン伝導率が高く、リチウムイオンの移動を促す効果を有する。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粒子の持つ高容量という長所が抑制されることがある。一方、本実施形態の正極活物質1は、LW化合物6が一次粒子2表面に存在することにより、正極活物質1が二次電池の正極に用いられた際、電解液との界面でLiの伝導パスを形成し、正極活物質の反応抵抗（以下、「正極抵抗」ということがある。）を低減させ、電池容量及び出力特性を向上させる。

#### 【0044】

二次電池の正極抵抗が低減した場合、電池内で損失される電圧が減少し、実際に負荷側に印加される電圧が相対的に高くなるため、高出力が得られる。また、正極抵抗が低減し

10

20

30

40

50

た場合、負荷側への印加電圧が高くなり、正極でのリチウムイオンの挿抜が十分に行われるため、電池容量も向上する。なお、LW化合物6の機能は上記に限定されるものではない。

#### 【0045】

二次電池内における正極活物質1と電解液との接触は、一次粒子2の表面で起こるため、LW化合物6が一次粒子表面に存在することが重要である。なお、一次粒子2の表面は、電池を作成した際、電解液と接触可能な一次粒子2の部分を含み、二次粒子4表面に露出する一次粒子2の表面や、空隙3に露出する一次粒子2の表面だけでなく、例えば、外部と通じて電解液が浸透可能な二次粒子4の表面近傍や一次粒子2間の結合が不完全で電解液が浸透可能な状態となっている一次粒子2間の結晶粒界を含む。正極活物質1は、電解液と接触可能な一次粒子2の表面にLW化合物6を有することにより、複合酸化物5内部のリチウムイオンの移動を促進させる。

10

#### 【0046】

一般的に、正極活物質の粒径は、小さい方が電池容量と出力特性に優れる。一方、本実施形態の正極活物質1は、正極における充填性の向上のため、複合酸化物粒子5の平均粒径を大きくした場合でも、複合酸化物粒子5の空隙率を上記範囲とするとともに、一次粒子2表面にLW化合物6を存在させることで、電池容量と出力特性が大幅に向上する。

#### 【0047】

LW化合物6は、複合酸化物粒子5に含まれるNi、Co及びMの原子数の合計に対して、タングステン(W)を好ましくは0原子%を超えて3.0原子%以下含み、より好ましくは0.05原子%以上3.0原子%以下、さらに好ましくは0.05原子%以上2.0原子%以下、特に好ましくは0.08原子%以上1.0原子%以下である。W量が上記範囲である場合、高い電池容量と出力特性をより向上させる。また、例えば、後述する方法で正極活物質1を製造する場合、一次粒子2の表面に存在するリチウム(余剰リチウム)とタングステン化合物中のWが反応して、LW化合物6が形成されるため、余剰リチウムが低減され、高温保存時の電池内部でのガス発生を抑制することができる。

20

#### 【0048】

LW化合物6は、タングステン酸リチウムを含むことが好ましい。タングステン酸リチウムとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ またはこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、タングステン酸リチウム中に含有されるWの50%(モル比)以上が、 $\text{Li}_4\text{WO}_5$ の形態で存在することが好ましく、Wの65%以上が、 $\text{Li}_4\text{WO}_5$ の形態で存在することがより好ましい。 $\text{Li}_4\text{WO}_5$ は、タングステン酸リチウムの中でもLiイオンの伝導パスが多く、Liイオンの移動を促進する効果が高いため、Wが $\text{Li}_4\text{WO}_5$ の形態で存在することで、さらに高い反応抵抗の低減効果が得られる。

30

#### 【0049】

図1(A)に示すように、LW化合物6が微粒子の形態で存在する場合、LW化合物6の微粒子は、その粒子径が好ましくは1nm以上500nm以下である。この場合、複合酸化物5と電解液とが十分な接触面積を有し、リチウムイオン伝導率が効果的に向上する。また、正極活物質1の充放電容量を向上させるとともに正極抵抗をより効果的に低減させることができる。

40

#### 【0050】

LW化合物6の微粒子は、その粒子径が1nm未満の場合、微粒子が十分なりチウムイオン伝導度を有しない場合がある。一方、LW化合物6の粒子径が500nmを超える場合、一次粒子2の表面における微粒子の形成が不均一になり、反応抵抗の低減効果が十分に得られない場合がある。

#### 【0051】

LW化合物6の微粒子は、その粒子径がより好ましくは1nm以上300nmの範囲で、さらに好ましくは5nm以上200nm以下の範囲である。この粒子径が上記範囲である場合、LW化合物6の微粒子が一次粒子2の表面に均一に形成しやすいため、より高

50

い上述した効果を得ることができる。なお、LW化合物6の微粒子は、一次粒子2の表面に形成された微粒子の個数で50%以上が、上記範囲であればよい。また、LW化合物6の微粒子は、複数の一次粒子2の表面全体に均一に存在することが好ましい。

【0052】

なお、LW化合物6は、一次粒子2の表面の少なくとも一部に存在すればよく、一次粒子2の全体に存在してもよいし、一次粒子2の一部に点在していてもよい。点在している状態でも、二次粒子4の外表面（表面）及び内部に露出する一次粒子2の表面にLW化合物6が形成されていれば、反応抵抗の低減効果が得られる。

【0053】

また、LW化合物6は、例えば、図1（B）に示すように、被膜（薄膜）6cの形態で一次粒子2の表面の少なくとも一部に存在してもよい。一次粒子2は、薄膜6cを有する場合、比表面積の低下を抑制しながら、電解液との界面でLiの伝導パスを形成させることができる。これにより、充放電容量をより向上させ、反応抵抗のより低減という効果が得られる。

【0054】

薄膜6cは、例えば、膜厚1nm以上200nm以下の被膜として一次粒子表面に存在してもよい。薄膜6cの膜厚が1nm未満であると、被膜が十分なリチウムイオン伝導度を有しない場合がある。また、薄膜6cの膜厚が200nmを超えると、リチウムイオン伝導率が低下し、反応抵抗の低減効果において、より高い効果が得られない場合がある。

【0055】

また、薄膜6cの膜厚は、好ましくは1nm以上150nm以下であり、より好ましくは1nm以上100nm以下である。この膜厚が上記範囲である場合、充放電容量をより向上させ、反応抵抗をより低減するという効果を得ることができる。

【0056】

薄膜6cは、一次粒子表面上で部分的に形成されていてもよく、全ての薄膜6cが、上記の膜厚範囲でなくてもよい。例えば、一次粒子2の表面の少なくとも一部に膜厚が1nm以上200nm以下の被膜が形成されていれば、高い効果が得られる。

【0057】

また、LW化合物6は、例えば、図1（C）に示すように、微粒子6a、6bと薄膜6cとが混合する状態で一次粒子2の表面の少なくとも一部に存在してもよい。このような場合にも、電池特性に対する高い効果が得られる。

【0058】

複合酸化物5の一次粒子2の表面の性状は、例えば、電界放射型走査電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡で観察することにより判断できる。図2は、複合酸化物5の断面の電界放射型走査電子顕微鏡像（SEM）である。図2の矢印の部位に、LW化合物6が存在することを確認している。なお、正極活物質1中のLW化合物の存在及び存在形態、組成等は、後述する実施例に記載の方法で検出することができる。

【0059】

正極活物質1は、複合酸化物粒子5間においても均一にLW化合物6が形成されていることが好ましい。複合酸化物粒子5間で不均一にLW化合物6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5に負荷がかかり、電池の正極に用いた場合、サイクル特性の悪化や反応抵抗の上昇を招きやすい。

【0060】

複合酸化物粒子5は、一次粒子2の表面に、LW化合物6以外のリチウム化合物（図示せず）が存在することがある。LW化合物6以外のリチウム化合物は、例えば、水酸化リチウムおよび炭酸リチウムなどである。これらのLW化合物6以外のリチウム化合物は、リチウムの伝導性が悪いいため、リチウムニッケル複合酸化物質からのリチウムイオンの移動を阻害する。本実施形態の複合酸化物5は、比較的、空隙率が大きく、一次粒子2の表面積が大きいいため、LW化合物6以外のリチウム化合物の影響が大きい。

【0061】

10

20

30

40

50

LW化合物6以外のリチウム化合物に含有されるリチウム量（以下、「余剰リチウム量」ということがある）は、複合酸化物5の全量に対して0.05質量%以下であり、好ましくは0.03質量%以下である。余剰リチウム量が上記範囲である場合、高い電池容量と出力特性が得られる。余剰リチウム量を低減することで、LW化合物6によるリチウムイオンの移動促進効果をさらに高め、正極抵抗を低減することができる。

#### 【0062】

また、余剰リチウム量の下限は、電池特定の低下の抑制の観点から、0.01質量%以上であることが好ましい。余剰リチウム量が少なすぎる場合、LW化合物6が形成される際に複合酸化物粒子5の結晶中から過剰にリチウムが引き抜かれることがある。なお、余剰リチウム量は、正極活物質1に純水を添加し、一定時間攪拌後、溶出するリチウム化合物（LW化合物を含む）の各成分の重量を、塩酸を添加し、中和滴定により評価することにより測定することができる。

10

#### 【0063】

正極活物質1は、硫酸根（硫酸基）含有量が好ましくは0.15質量%以下、より好ましくは0.12質量%以下、さらに好ましくは0.10質量%以下である。複合酸化物5中の硫酸基含有量が、0.15質量%を超えると、電池を構成する際、正極活物質の不可逆容量に相当する分、負極材料を余計に電池に使用せざるを得ず、その結果、電池全体としての重量当たり及び体積当たりの容量が小さくなる。また、不可逆容量として負極に蓄積された余分なりチウムは安全性の面からも問題となる。また、正極活物質中の硫酸根含有量の下限は、特に限定されないが、例えば、0.001質量%以上である。なお、硫酸根含有量は、IPC発光分光分析（ICP法）により、測定されたS（硫黄元素）量を、硫酸根（ $\text{SO}_4$ ）量に換算して求めることができる。

20

#### 【0064】

上述したように、正極活物質1（複合酸化物粒子5）全体のリチウム量は、正極活物質1全体における $\text{Li}/\text{Me}$ が、0.95以上1.30以下であり、0.97以上1.20以下であることが好ましく、0.97以上1.15以下であることがさらに好ましい。これにより、二次粒子4（芯材）の $\text{Li}/\text{Me}$ を0.95以上1.25以下、好ましくは0.95以上1.15以下、さらに好ましくは0.95以上1.10以下とすることができる。正極活物質1全体の $\text{Li}/\text{Me}$ が0.95未満であると、得られた正極活物質を用いた非水系電解質二次電池における正極の反応抵抗が大きくなるため、電池の出力が低くなってしまうことがある。また、正極活物質1全体の $\text{Li}/\text{Me}$ が1.30を超えると、正極活物質の初期放電容量が低下するとともに、正極の反応抵抗も増加してしまうことがある。なお、後述する製造方法で正極活物質1を製造する場合、LW化合物6に含まれるリチウム分は、タングステン化合物を混合する前の複合酸化物粒子5（母材）から供給されるため、LW化合物6の形成前後において正極活物質全体のリチウム量は変化しない。

30

#### 【0065】

正極活物質1全体のリチウム量は、より好ましくは $\text{Li}/\text{Me}$ が0.97以上1.15以下である。後述する製造方法で正極活物質1を製造する場合、複合酸化物粒子5の一次粒子2の表面にLW化合物6を形成した後の二次粒子4（芯材）の $\text{Li}/\text{Me}$ は、形成前より減少するため、正極活物質1全体の $\text{Li}/\text{Me}$ を0.97以上とすることで、より良

40

#### 【0066】

なお、リチウムを含む複合酸化物粒子の一次粒子2表面にリチウムタングステン化合物6を有することによる電池容量および出力特性の改善効果は、上記組成を有する複合酸化物粒子5だけでなく、他の組成で表される複合酸化物粒子、例えば、リチウムコバルト系複合酸化物粒子、リチウムマンガン系複合酸化物粒子、リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物粒子や、一般的に使用されるリチウム二次電池用正極活物質にも適用できる。

#### 【0067】

2. 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

50

図3は、本実施形態に係る正極活物質1の製造方法の一例を示すフローチャートである。なお、以下の説明は、製造方法の一例であって、製造方法を限定するものではない。図3のフローチャートを説明する際に、適宜、図4を参照する。

【0068】

本実施形態に係る正極活物質1の製造は、まず、ニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを混合し、リチウム混合物を得る(ステップS1)。ニッケル複合水酸化物は、ニッケルと、任意にコバルト及び添加元素M(Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr及びMoから選ばれる少なくとも1種)と、を含む。

【0069】

ニッケル複合水酸化物の製法は、特に限定されず、例えば、共沈法、均一沈殿法などの晶析法で得られたニッケル複合水酸化物を用いることができる。図4は、ニッケル複合水酸化物の製造方法の好ましい例を示す。ニッケル複合水酸化物の製法としては、図4に示すように、40以上60以下の温度に制御された反応槽内に、ニッケルと、任意にコバルト及び添加元素Mと、を含む水溶液(ニッケル含有水溶液)、及び、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液(アンモニウムイオン含有水溶液)を、供給して反応液とするとともに、水酸化ナトリウム水溶液を反応液に供給し、pH及びアンモニア濃度を制御し、ニッケル水酸化物スラリーを得る(ステップS10)。

【0070】

ニッケル含有水溶液は、ニッケルと、任意にコバルト及びM(Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr及びMoから選ばれる少なくとも1種)を含む。ニッケル含有水溶液の塩濃度は、前記金属(ニッケル、コバルト及びM)の合計で、好ましくは1.5mol/L以上2.5mol/L以下、より好ましくは1.8mol/L以上2.2mol/L以下である。ニッケル含有水溶液の塩濃度が1.5mol/L未満では、複合水酸化物粒子の結晶が十分に成長しないことがある。一方、2.5mol/Lを超えると、常温での飽和濃度を超えるため、結晶が再析出し、配管を詰まらせるなどの危険がある。なお、ニッケル含有水溶液は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、他の成分を含んでもよい。

【0071】

アンモニウムイオン含有水溶液は、反応液中でニッケルアンミン錯体を形成可能であるものであれば、特に制限されることはなく、たとえば、アンモニア水、硫酸アンモニウムや塩化アンモニウムの水溶液を使用することができる。なお、アンモニウムイオン含有水溶液は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、他の成分を含んでもよい。

【0072】

また、ニッケル複合水酸化物のニッケル、コバルト及びMの組成比は、リチウムニッケル複合水酸化物粒子(正極活物質)まで維持されるため、複合水酸化物粒子におけるニッケルとコバルトならびにMの組成比となるようにニッケル含有水溶液を調製する。ニッケルの塩としては、特に限定されないが、後工程の焼成において結晶性の制御が容易となる硫酸塩が好ましい。また、任意成分であるコバルト及びMの塩としては、特に限定されないが、ニッケルと同様に、それぞれ硫酸塩とすることができる。

【0073】

反応槽の温度は、40以上60以下の範囲に制御することが好ましい。40未満では、ニッケル及びコバルトの溶解度が低すぎるため、目的とする組成比を有する複合水酸化物粒子が得られないおそれがある。一方、60を超えると、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。また、反応槽の温度を保持するためのエネルギーが増大し、生産性が悪化するおそれがある。

【0074】

水酸化ナトリウム水溶液を、反応槽内の反応液を所定のpHに保持するために添加量を調整して供給し、反応液のpHを液温25基準で12.0以上14.0以下、アンモニア濃度を5g/L以上20g/L以下に制御し、ニッケル複合水酸化物スラリーを得る。

10

20

30

40

50

## 【0075】

アンモニウムイオン供給体として、アンモニア水を使用する場合、そのアンモニアの濃度は、好ましくは20質量%以上30質量%以下、より好ましくは22質量%以上28質量%以下である。アンモニア水の濃度をこのような範囲に制限することにより、揮発などによるアンモニアの損失を最小限にすることができるため、生産効率の向上を図ることができる。また、反応液のアンモニア濃度は、5 g / L 以上 20 g / L 以下、好ましくは 8 g / L 以上 17 g / L 以下、より好ましくは 10 g / L 以上 15 g / L 以下の範囲に制御する。反応液のアンモニア濃度をこのような範囲に制御することにより、組成ずれを防止しつつ、球状性の高い複合水酸化物粒子を得ることができる。

## 【0076】

水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、好ましくは20質量%以上50質量%以下、より好ましくは20質量%以上30質量%以下である。このような範囲に制限することにより、反応系に供給する水溶液の量を減らしつつ、添加位置で局所的にpH値が高くなることを防止することができるため、粒度分布が狭い複合水酸化物粒子を効率的に得ることができる。

## 【0077】

反応液のpH値は、液温25℃基準で好ましくは12.0以上14.0以下、より好ましくは12.5以上13.5以下、さらに好ましくは12.8以上13.2以下の範囲に制御する。pH値が14.0より高い場合、生成する核が微細になり、反応液がゲル化することがある。pH値が12.0より低い場合、核形成とともに核の成長反応が生じるので、形成される核の粒度分布の範囲が広くなり、不均質なものとなることがある。

## 【0078】

次に、スラリーを固液分離し、ニッケル複合水酸化物ケーキを得る（ステップS11）。固液分離の方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば、フィルターを用いて固液分離する。

## 【0079】

次に、ニッケル複合水酸化物ケーキを水で洗浄又は水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後に水洗する（ステップS12）。ニッケル複合水酸化物ケーキを水酸化ナトリウム水溶液で洗浄する際は、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が3.5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であってもよい。濃度が3.5質量%を超えると、ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量が低くなり、焼成後のリチウムニッケル複合酸化物粒子の空隙が小さくなってしまい、十分な充放電容量及び出力特性を得られないおそれがある。

## 【0080】

次に、洗浄したニッケル複合水酸化物ケーキを乾燥させ、ニッケル複合水酸化物を得る（ステップS13）。ニッケル複合水酸化物の硫酸根（ $\text{SO}_4$ ）含有量は、0.4質量%以上2.0質量%以下であることが好ましい。硫酸根含有量が上記範囲である場合、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、空隙率を容易に制御できる。ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量が0.4質量%未満である場合、焼成後のリチウムニッケル複合酸化物粒子の空隙率が小さくなってしまい、十分な電池容量及び出力特性を得られないおそれがある。一方、ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量が2.0質量%を超える場合、焼成後のリチウムニッケル複合酸化物粒子の空隙率が大きくなり過ぎてタップ密度が低下してしまい、高い充放電容量を得られないおそれや、充放電を繰り返す過程で発生するガス量が増加してしまうおそれがある。ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量は、上記した条件で晶析する（ステップS10）とともに、晶析後に十分洗浄すること（ステップS12）により、上記範囲に制御することができる。

## 【0081】

なお、ステップS1において、ニッケル複合水酸化物は、ニッケルオキシ複合水酸化物を用いてもよい。ニッケルオキシ水酸化物の製造方法はとくに限定されないが、上述の方

10

20

30

40

50

法で製造した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得ることが好ましい。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。

【 0 0 8 2 】

なお、ステップ S 1 において、ニッケル複合水酸化物は、ニッケル複合酸化物を用いてもよい。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リチウムとリチウム以外の金属との組成比を安定させることが可能となり、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い充放電容量と出力特性を得ることができる。

【 0 0 8 3 】

ニッケル複合酸化物の製造方法は、特に限定されないが、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、酸化焙焼して得ることが好ましい。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。

【 0 0 8 4 】

ニッケル複合水酸化物の酸化焙焼温度は、好ましくは 5 0 0 以上 7 5 0 以下であり、より好ましくは 5 5 0 以上 7 0 0 以下である。酸化焙焼温度が 5 0 0 未満の場合、ニッケル複合水酸化物の酸化物への転換が不完全となることがある。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。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。

【 0 0 8 5 】

一方、ニッケル複合水酸化物の酸化焙焼温度が 7 5 0 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しまうことがある。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。

【 0 0 8 6 】

上記酸化焙焼温度での保持時間は、好ましくは 1 時間以上 1 0 時間以下であり、より好ましくは 2 時間以上 6 時間以下である。この保持時間が 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、また、この保持時間が 1 0 時間を超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。

【 0 0 8 7 】

ニッケル複合水酸化物、ニッケルオキシ水酸化物、もしくはニッケル複合酸化物、又はこれらの混合物と混合されるリチウム化合物は、特に制限されないが、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 種を使用することができる。リチウム化合物は、好ましくは、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウムから選ばれる少なくとも 1 種である。このようなリチウム化合物を使用した場合、焼成後に不純物が残留しないという利点が見られる。ニッケル複合酸化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好ましい。

【 0 0 8 8 】

ニッケル複合水酸化物等とリチウム化合物の混合比は、特に制限されないが、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、ニッケル複合水酸化物、もしくはニッケル複合酸化物とリチウム化合物とを混合して得られたリチウム混合物中の組成がほぼ維持される。したがって、リチウム混合物中のニッケルと

10

20

30

40

50



その他の金属元素との合計量（Ni、Co及びM）に対して、リチウム量がモル比で0.95以上1.30以下になるように調整することが好ましく、0.97以上1.15以下になるように調整することがより好ましい。

#### 【0089】

前記モル比が0.95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0.95未満となり、後工程でタングステン化合物と反応させる際にリチウム量が不足してしまい、高い充放電容量と出力特性を得られないおそれがある。一方、モル比が1.30を超えると、焼成が進みやすくなって過焼成となりやすい。また、得られる焼成粉末のリチウム含有量も1.30を超え、後工程でタングステン化合物と反応させる際にリチウム量が過剰となり、炭酸リチウムが生成し、充放電を繰り返す過程で発生するガス量が増加してしまうおそれがある。

10

#### 【0090】

ニッケル複合水酸化物等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。

#### 【0091】

次に、図3に示すように、得られたリチウム混合物を、酸化性雰囲気下で焼成し、リチウムニッケル複合酸化物粒子（母材）を得る（ステップS2）。

20

#### 【0092】

リチウム混合物は、700 以上900 以下の温度範囲で焼成する。リチウム混合物は、通常、500 を超える温度で焼成され、リチウムニッケル複合酸化物粒子（母材）を生成することができる。しかし、焼成温度が700 未満の場合、リチウムニッケル複合酸化物粒子の結晶が未発達で構造的に不安定となりやすい。このようなリチウムニッケル複合酸化物粒子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、リチウムニッケル複合酸化物粒子の比表面積や空隙率が大きくなり過ぎることがある。

#### 【0093】

一方、焼成温度が900 を超える場合、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粒子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。しかも、リチウムニッケル複合酸化物粒子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、リチウムニッケル複合酸化物粒子同士が焼結を起こし、粗大なリチウムニッケル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。また、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ある。

30

#### 【0094】

より高い電池容量を得るためにニッケル複合水酸化物のNiの含有量を高めた場合、リチウム混合物は、好ましくは700 以上780 以下、より好ましくは730 以上760 以下の温度範囲で焼成することができる。上記焼成温度での保持時間は、約1時間以上24時間以下とすることが好ましく、2時間以上12時間以下とすることがより好ましい。保持時間が1時間未満では、結晶化が不十分となる場合があり、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。

40

#### 【0095】

リチウム混合物は、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。この条件により焼成する場合、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ことができる。

#### 【0096】

焼成雰囲気は、酸化性雰囲気であればリチウムニッケル複合酸化物（母材）の合成が可

50

能であり、中でも、好ましくは18容量%以上100容量%以下の酸素と不活性ガスの混合ガス雰囲気であり、より好ましくは酸素濃度90容量%以上の混合ガス雰囲気、さらに好ましくは酸素雰囲気（酸素濃度100%）である。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焼成すれば、リチウム化合物とニッケル複合酸化物との反応性を向上させることができる。また、酸素濃度90容量%以上の雰囲気とした場合、より反応性が上がり、結晶性に優れたリチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。

#### 【0097】

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。

10

#### 【0098】

次に、焼成により得られた複合酸化物粒子を、スラリーを形成して水洗した後、固液分離し、洗浄ケーキを得る（ステップS3）。洗浄ケーキは、洗浄されたりチウムニッケル複合酸化物粒子を含む。

#### 【0099】

焼成後の複合酸化物粒子は、焼成したままの状態では二次粒子の表面や一次粒子表面に未反応のリチウム化合物、すなわち余剰リチウムが存在している。特に、ニッケル複合酸化物やニッケル複合酸化物とリチウム化合物とを焼成して得られた複合酸化物粒子は、余剰リチウム量が多い。複合酸化物粒子を水洗することで、余剰リチウムやその他の硫酸根などの不純物元素を複合酸化物粒子から除去することができる。余剰リチウムやその他の不純物元素は、電池特性を劣化させることがある。

20

#### 【0100】

また、水洗は、複合酸化物粒子の一次粒子表面に存在するリチウム化合物とタングステン化合物との反応を促進させるために必要な水分を複合酸化物粒子に付与する。

#### 【0101】

水洗は、複合酸化物粒子と、水とを混合してスラリーを形成することにより行う。スラリーは、スラリー濃度を500g/L以上2500g/L以下とすることが好ましく、750g/L以上2000g/L以下とすることがより好ましく、1000g/L以上2200g/L以下とすることがさらに好ましい。ここで、スラリー濃度（g/L）は、水1Lと混合する複合酸化物粒子の質量（g）を意味する。

30

#### 【0102】

スラリー濃度が500g/L未満の場合、タングステン化合物との反応に必要なリチウムニッケル複合酸化物粒子の表面に存在するリチウム化合物まで洗い流されてしまい、後工程でのリチウム化合物とタングステン化合物との反応が十分に進まないことがある。一方、スラリー濃度が2500g/Lを超える場合、必要以上の未反応のリチウム化合物や不純物元素が残存し、電池特性を劣化させてしまうことがある。

#### 【0103】

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

40

#### 【0104】

水洗時間は特に限定されないが、約5分以上60分以下の間で水洗することが好ましい。水洗時間が短いと、リチウムニッケル複合酸化物の粉末表面のリチウム化合物や不純物が十分に除去されず、残留することがある。一方、水洗時間を長くしても洗浄効果の改善はなく、生産性が低下する。

#### 【0105】

スラリーを形成するために使用する水は、特に制限されないが、正極活物質への不純物の付着による電池特性の低下を防ぐ上では、電気伝導率測定で10μS/cm未満の水が

50

好ましく、 $1 \mu\text{S} / \text{cm}$ 以下の水がより好ましい。

【0106】

水洗後の固液分離の方法は、特に限定されるものではなく、通常に用いられる装置や方法で実施される。例えば、吸引濾過機、遠心機、フィルタプレスなどが好ましく用いられる。固液分離により、洗浄された複合酸化物粒子を含む洗浄ケーキが得られる。

【0107】

洗浄ケーキの水分率は、好ましくは2.0質量%以上であり、より好ましくは3.0質量%以上15.0質量%以下であり、より好ましくは6.5質量%以上11.5質量%以下である。水分率が上記範囲である場合、後述する第1熱処理において、タングステン化合物が溶解し、二次粒子外部と通じている一次粒子間の空隙や不完全な粒界まで水分とともにタングステン化合物に含まれるタングステンが浸透し、一次粒子表面に十分な量のタングステンを分散させることができる。

10

【0108】

水分率が上記下限の範囲である場合、その洗浄された複合酸化物粒子の表面に存在するリチウム化合物とタングステン化合物との反応を促進させるための水分の量をより十分なものとすることができる。また、水分率が上記上限の範囲である場合、洗浄ケーキがスラリー化して高粘度となることを抑制し、タングステン化合物の混合を容易にする。また、乾燥時間を短縮して生産性をさらに向上させることができる。また、リチウムニッケル複合酸化物粒子からのリチウムの溶出により、得られる正極活物質を電池の正極に用いた際の電池特性が悪化することをより抑制することができる。

20

【0109】

次に、得られた洗浄ケーキと、リチウムを実質的に含まないタングステン化合物とを混合して、タングステン混合物を得る（ステップS4）。ここで、リチウムを実質的に含まないとは、例えば、タングステン化合物中のリチウム含有量が0.05質量%以下であり、0質量%でもよい。

【0110】

タングステン化合物は、水溶性であることが好ましい。水溶性のタングステン化合物粉末は、タングステン混合物に含有される水分（洗浄ケーキに含まれる水分由来）により溶解し、タングステンを二次粒子内部の一次粒子の表面まで浸透させることができる。

【0111】

また、タングステン化合物は、常温では水に溶解させることが困難であっても、後述する第1及び第2熱処理時の加温で水に溶解するものであってもよく、又は、複合酸化物粒子表面のリチウム化合物と反応してタングステン酸リチウムを形成して溶解できるものであってもよい。

30

【0112】

溶解したタングステン化合物は、二次粒子内部の一次粒子の表面まで浸透できる量があればよい。また、混合後、さらには加熱後に一部は固体の状態となってもよい。また、タングステン混合物に含有される水分は、水へリチウムが溶出することによりアルカリ性となるため、タングステン化合物粉末は、アルカリ性において溶解可能な化合物であってもよい。

40

【0113】

タングステン化合物は、例えば、酸化タングステン、タングステン酸、パラタングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウムなどが好ましく、中でも、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )またはタングステン酸( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )がより好ましい。これらのタングステン化合物は、不純物混入の可能性が低い。

【0114】

タングステン混合物中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原子%を超えて3.0原子%以下とすることが好ましく、0.05~3.0原子%とすることがより好ましく、0.05~2.0原子%とすることがさらに好ましく、0.08~1.0原子%とすることが特に好ましい。タン

50

グステン量を上記範囲とする場合、正極活物質中におけるLW化合物に含まれるタングステン量を好ましい範囲に制御することができ、正極活物質の高い充放電容量と出力特性をよりバランスよく両立することができる。

【0115】

洗浄ケーキとタングステン化合物との混合は、50 以下の温度で行うことが好ましい。50 を超える温度とすると、混合中の乾燥によりリチウム化合物とタングステン化合物との反応を促進させるために必要な混合物中の水分量が得られないことがある。温度の下限は特に限定されないが、例えば、10 以上とすることができる。

【0116】

洗浄ケーキとタングステン化合物と混合方法は、特に限定されず、例えば、混合機により、リチウムニッケル複合酸化物の形骸が破壊されない程度で十分に混合すればよい。混合機は、一般的な混合機を用いて行うことができ、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ることができる。

10

【0117】

次に、図3に示すように、タングステン混合物を熱処理し、複合酸化物粒子の一次粒子の表面かつ二次粒子の表面及び内部にタングステンを分散させた複合酸化物粒子を得る(第1熱処理)(ステップS5)。第1熱処理では、タングステン化合物を溶解させ、一次粒子表面にタングステンを分散させることが重要である。

【0118】

また、第1熱処理では、複合酸化物粒子中のリチウムがリチウムイオンとして溶出してもよい。また、タングステン混合物中、溶出しているリチウム(リチウムイオン)や、複合酸化物粒子の一次粒子表面に残存しているリチウム化合物の少なくとも一部が、リチウムを含有しないタングステン化合物と反応してもよい。

20

【0119】

リチウムを実質的に含有しないタングステン化合物を用いることは、複合酸化物粒子の結晶中に過剰に存在するリチウムを引き抜く効果も有する。引き抜かれたリチウムはタングステン化合物と反応することにより、複合酸化物粒子の結晶性を向上させ、電池の正極に用いられた際、電池特性をより高いものとする。

【0120】

第1熱処理において、リチウムを実質的に含有しないタングステン化合物は、タングステン混合物中の水分に溶解し、二次粒子内部の一次粒子間の空隙や不完全な粒界まで浸透し、二次粒子の表面及び内部の一次粒子表面に、タングステンを分散させることができる。

30

【0121】

第1熱処理の処理温度は、60 以上80 以下とすることが好ましい。熱処理温度が60 未満である場合、タングステン化合物の溶解が十分に起こらず、タングステンの分散が不十分となり、複合酸化物の一次粒子表面に存在するリチウム化合物とタングステン化合物の反応が十分に起こらないことがある。一方、処理温度が80 より高い場合、水分の蒸発が早過ぎるため、一次粒子の表面に存在するリチウム化合物とタングステン化合物との反応やタングステンの浸透が十分に進まないことがある。

40

【0122】

第1熱処理の処理時間は、特に制限されないが、タングステンを二次粒子内部に十分に浸透させるため、0.5時間以上2時間以内とすることが好ましい。

【0123】

次に、図3に示すように、第1熱処理より高い温度で熱処理し、複合酸化物粒子の一次粒子表面かつ二次粒子の表面及び内部に、LW化合物を形成させたりチウムニッケル複合酸化物粒子を得る(第2熱処理)(ステップS6)。第2熱処理は、第1熱処理の処理温度より高い温度で熱処理することにより、タングステン混合物中の水分を十分に蒸発させ、複合酸化物粒子の一次粒子かつ二次粒子表面及び内部にLW化合物を形成させるものである。LW化合物は、水分中に溶解したリチウム化合物とタングステン化合物が反応して

50

形成される。LW化合物の形成により、得られる正極活物質における余剰リチウムを大幅に低減して電池特性を向上させることができる。

【0124】

第2熱処理の処理温度は、100以上200以下とすることが好ましい。熱処理温度が100未満である場合、タングステン混合物中の水分の蒸発が十分ではなく、LW化合物が十分に形成されない場合がある。一方、熱処理温度が200を超える場合、LW化合物を介して複合酸化物粒子同士がネッキングを形成したり、複合酸化物粒子の比表面積が大きく低下したりすることで電池特性が低下してしまうことがある。

【0125】

第2熱処理の処理時間は、特に制限されないが、好ましくは1時間以上15時間以内であり、より好ましくは5時間以上12時間以内である。処理時間がこの範囲である場合、タングステン混合物中の水分を十分に蒸発させてLW化合物を形成させることができる。

10

【0126】

第1熱処理及び第2熱処理の雰囲気は、脱炭酸空気、不活性ガスまたは真空雰囲気とすることが好ましい。これらの雰囲気とする場合、雰囲気中に含まれる水分や炭酸と、複合酸化物粒子の表面のリチウムとの反応を避けることができる。

【0127】

3. 非水系電解質二次電池

本実施形態に係る非水系電解質二次電池（以下、「二次電池」ともいう。）は、上述した正極活物質を含む正極を備える。非水系電解質二次電池は、従来公知の非水系電解質二次電池と同様の構成要素により構成されることができ、例えば、正極、負極及び非水系電解液を備える。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、本実施形態に係る非水系電解質二次電池は、本明細書に記載されている実施形態を基に、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。また、本実施形態に係る非水系電解質二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

20

【0128】

(1) 正極

正極の製造方法は、特に限定されず、従来公知の製造方法を用いることができるが、例えば、以下のようにして、作製することができる。

【0129】

まず、上述した正極活物質、導電材、結着剤を混合し、さらに必要に応じて活性炭、粘度調整等の目的の溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製する。正極合材ペースト中のそれぞれの成分の混合比は、特に限定されず、要求される非水系電解質二次電池の性能に応じて、適宜調整できる。例えば、溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を100質量部とした場合、一般の非水系電解質二次電池の正極と同様、正極活物質の含有量を60～95質量部とし、導電材の含有量を1～20質量部とし、結着剤の含有量を1～20質量部とすることができる。

30

【0130】

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、シート状の正極を作製する。必要に応じ、電極密度を高めるべく、ロールプレス等により加圧してもよい。シート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等をして、電池の作製に供することができる。なお、正極の作製方法は、例示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

40

【0131】

正極に用いられる導電剤は、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など）や、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）などのカーボンブラック系材料などを用いることができる。

【0132】

正極に用いられる結着剤は、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ素

50

ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸などを用いることができる。

【0133】

なお、必要に応じ、溶剤を正極合材に添加してもよい。溶剤は、正極活物質、導電材、活性炭を分散させ、結着剤を溶解する。溶剤は、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。また、活性炭を正極合材に添加してもよい、活性炭は、電気二重層容量を増加させることができる。

【0134】

(2) 負極

負極は、特に限定されず、従来公知の負極を用いることができる。負極は、例えば、金属リチウムやリチウム合金等又はリチウムイオンを吸蔵及び脱離できる負極活物質に、結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものを使用

10

【0135】

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

20

【0136】

(3) セパレータ

セパレータは、正極と負極との間に挟み込んで配置される。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る。セパレータは、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。セパレータは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系の多孔質膜や、ポリオレフィン系以外の耐熱性ゴムや耐熱性樹脂など材料を主成分として用いた多孔質膜などを用いることができる。

【0137】

(4) 非水系電解液

非水系電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。有機溶媒は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、さらに、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルホン等の硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等のリン化合物等から選ばれる1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

30

【0138】

リチウム塩は、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等、及びそれらの複合塩を用いることができる。また、非水系電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤及び難燃剤等を含んでいてもよい。

40

【0139】

(5) 電池の形状、構成

本実施形態に係る二次電池の形状は、特に限定されず、従来公知の形状とすることができる。二次電池の形状は、例えば、円筒型、積層型等とすることができる。二次電池は、いずれの形状を採る場合であっても、正極及び負極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、得られた電極体に、非水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、及び、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リード等を用いて接続し、電池ケースに密閉して、非水系電解質二次電池を完成させる。

【0140】

50

## (6) 特性

本実施形態の二次電池は、高容量で高出力となる。上述した正極活物質を用いた非水系二次電池は、例えば、2032型コイン電池の正極に用いた場合、165mAh/g以上の高い初期放電容量をすることができる。また、本実施形態の二次電池は、低い正極抵抗を得ることができ、高容量で高出力である。また、本実施形態の二次電池は、熱安定性が高く、安全性においても優れる。

### 【0141】

なお、正極抵抗の測定方法を例示すれば、次のようになる。電気化学的評価手法として一般的な交流インピーダンス法にて電池反応の周波数依存性について測定を行うと、溶液抵抗、負極抵抗と負極容量、及び正極抵抗と正極容量に基づくナイキスト線図が図5のよう

10

### 【0142】

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

### 【0143】

この等価回路を用いて測定したナイキスト線図に対してフィッティング計算を行い、各抵抗成分、容量成分を見積もることができる。正極抵抗は、得られるナイキスト線図の低周波数側の半円の直径と等しい。以上のことから、作製される正極について、交流インピーダンス測定を行い、得られたナイキスト線図に対し等価回路でフィッティング計算すること

20

### 【実施例】

### 【0144】

以下、本発明の実施例を用いて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

### 【0145】

#### 1. 電池の製造及び評価

本実施形態により得られた正極活物質を用いた正極を有する二次電池について、その性能（初期放電容量、正極抵抗、ガス発生量）を測定した。図6は、正極活物質の初期放電容量および正極抵抗の評価に用いた2032型コイン型電池CBA（以下、コイン型電池という）を示す図である。図7は、正極活物質のガス発生量の評価に用いたラミネート型電池LBAを示す図である。

30

### 【0146】

#### (1) コイン型電池

コイン型電池CBAは、図6に示すように、電極ELと、この電極ELを内部に収納するケースCAと、から構成されている。電極ELは、正極PEL、セパレータSE1及び負極NELとからなり、この順で並ぶように積層されており、正極PELが正極缶PCの内面に接触し、負極NELが負極缶NCの内面に接触するようにケースCAに収容されている。

### 【0147】

40

ケースCAは、中空かつ一端が開口された正極缶PCと、この正極缶PCの開口部に配置される負極缶NCとを有しており、負極缶NCを正極缶PCの開口部に配置すると、負極缶NCと正極缶PCとの間に電極ELを収容する空間が形成されるように構成されている。ケースCAはガasket GAを備えており、このガasket GAによって、正極缶PCと負極缶NC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asket GAは、正極缶PCと負極缶NCとの隙間を密封してケースCA内と外部との間を気密液密に遮断する機能も有している。

### 【0148】

コイン型電池CBAは、以下のようにして製作した。

まず、正極活物質52.5mg、アセチレンブラック15mg、及びポリテトラフ化

50

エチレン樹脂 ( P T F E ) 7 . 5 m g を混合し、1 0 0 M P a の圧力で直径 1 1 m m 、厚さ 1 0 0 μ m にプレス成形して、正極 P E を作製した。作製した正極 P E を真空乾燥機中 1 2 0 ° C で 1 2 時間乾燥した。

#### 【 0 1 4 9 】

負極 N E には、直径 1 4 m m の円盤状に打ち抜かれた平均粒径 2 0 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。セパレータ S E 1 には膜厚 2 5 μ m のポリエチレン多孔膜を用いた。電解液には、1 M の L i C l O <sub>4</sub> を支持電解質とするエチレンカーボネート ( E C ) とジエチルカーボネート ( D E C ) の等量混合液 ( 富山薬品工業株式会社製 ) を用いた。

#### 【 0 1 5 0 】

この正極 P E と、負極 N E 、セパレータ S E 1 及び電解液 ( 図示せず ) とを用いて、図 6 に示すコイン型電池 C B A を、露点が - 8 0 ° C に管理された A r 雰囲気グローブボックス内で作製した。

#### 【 0 1 5 1 】

##### ( 2 ) 初期放電容量及び正極抵抗の評価

製造したコイン型電池 C B A の性能を示す初期放電容量、正極抵抗は、以下のように評価した。初期放電容量は、コイン型電池 B A を製作してから 2 4 時間程度放置し、開回路電圧 O C V ( Open Circuit Voltage ) が安定した後、正極に対する電流密度を 0 . 1 m A / c m <sup>2</sup> としてカットオフ電圧 4 . 3 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 3 . 0 V まで放電したときの容量を初期放電容量とした。

正極抵抗は、コイン型電池 C B A を充電電位 4 . 1 V で充電して、周波数応答アナライザ及びポテンショガルバノスタット ( ソーラトロン製、1 2 5 5 B ) を使用して交流インピーダンス法により測定すると、図 5 に示すナイキストプロットが得られる。

図 5 に示されるナイキストプロットは、溶液抵抗、負極抵抗とその容量、及び、正極抵抗とその容量を示す特性曲線の和として表しているため、このナイキストプロットに基づき等価回路を用いてフィッティング計算を行い、正極抵抗の値を算出した。

#### 【 0 1 5 2 】

##### ( 3 ) ラミネート型電池 ( ラミネートセル )

正極活物質のガス発生量の評価には、図 7 に示すラミネート型電池 L B A を使用した。

#### 【 0 1 5 3 】

ラミネート型電池 L B A の製造は、まず、アルミニウム製集電箔 ( 厚さ 0 . 0 2 m m ) に、正極活物質をペースト化し、外部と接続する導電部を残して塗布し、乾燥させ、正極活物質の目付が 7 m g / c m <sup>2</sup> の正極活物質層が形成された正極シート P S を作製した。また、銅製集電箔 ( 厚さ 0 . 0 2 m m ) に負極活物質としてカーボン粉 ( アセチレンブラック ) をペースト化し、同様にして負極活物質の目付が 5 m g / c m <sup>2</sup> の負極活物質層が形成された負極シート N S を作製した。作製された正極シート P S および負極シート N S の間に、ポリプロピレン製微多孔膜 ( 厚さ 2 0 . 7 μ m 、空孔率密度 4 3 . 9 % ) からなるセパレータ S E 2 を介挿して積層シートを形成した。そして、この積層シートを 2 枚のアルミラミネートシート A S ( 厚さ 0 . 0 5 m m ) によって挟み、アルミラミネートシート A S の 3 辺を熱融着して密封し、図 7 に示すような構成のラミネート型電池 L B A を組み立てた。

#### 【 0 1 5 4 】

その後、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒 ( 容量比 3 : 3 : 4 ) に L i P F <sub>6</sub> ( 1 m o l / L ) とシクロヘキシルベンゼン ( 2 w t % ) を溶解した宇部興産製の電解液を 2 6 0 μ l 注入し、残りの一辺を熱融着して、図 7 に示すようなラミネート型電池 L B A を作製した。作製されたラミネート型電池 L B A は、縦 6 0 m m 、幅 9 0 m m となった。

#### 【 0 1 5 5 】

##### ( 4 ) ガス発生量の評価

##### ( 試験条件 )



作製したラミネート型電池 L B A を 2 5 に設定された日立アプライアンス製の恒温槽 (コスモピア) に 1 2 時間保存した。

1 2 時間保存した後、恒温槽内に収容した状態のまま、充放電装置 ( 北斗電工製 : H J 1 0 0 1 S D 8 ) を用いて、3 . 0 - 4 . 3 V の範囲で、0 . 2 C の一定電流モードで 3 回充放電させた。充放電の後に、4 . 6 V まで 1 C の一定電流モードで充電したのち、恒温槽内に 7 2 時間放置して、ガスをラミネート型電池 L B A 内に発生させた。この際、ラミネート型電池 L B A は一対の板状部材 ( S U S 製 ) の間に挟んで保持し、一対の板状部材からラミネート型電池 L B A の端から幅 1 c m 分を露出させて露出部とした。

【 0 1 5 6 】

( 発生したガス量の評価 )

上記ガス発生試験を終えたラミネート型電池 L B A を恒温槽から取り出して、ラミネート型電池 L B A の端から幅 1 c m 分の所に油性マジックでマーキングを行った。その後、図 8 のように、ラミネート型電池 L B A を、手動油圧プレス機 P A 4 エヌピーエーシステム製 : 型番 T B - 5 0 H ) のテーブル T 上に載せて、このラミネート型電池 L B A の上に、その端から幅 1 c m 分 ( マーキングした部分からラミネートセルの端までの部分 : L 1 、非加圧部 U P A ) を残して、加圧部材 P P となる直方体の押さえ板 ( S U S 製 ) を置いた。また、非加圧部 U P A には、載置部材 M P として直方体の測定板 ( S U S 製 ) を配置し、測定板における一端部 ( 非加圧部に載せられている部分 ) の上面にダイヤルゲージ D G ( C I T I Z E N 製 : 2 A - 1 0 4 ) を設置した。

【 0 1 5 7 】

その後、図 8 のように手動油圧プレス機 P A によって 4 k N の圧力をかけて加圧部材 P P をプレスすることで、ラミネート型電池 L B A のガスが非加圧部 U P A に集められ、非加圧部 U P A が膨らみ、載置部材 M P における一端部が上方に移動した。最後に、ダイヤルゲージ D G の値を読んで、載置部材 M P の一端部の移動量を測定し、発生ガス量を評価した。

【 0 1 5 8 】

なお、本実施例では、複合水酸化物製造、正極活物質及び二次電池の作製には、和光純薬工業株式会社製試薬特級の各試料を使用した。

【 0 1 5 9 】

## 2 . 実施例及び比較例

( 実施例 1 )

[ ニッケル複合水酸化物水酸化物の調整 ]

まず、反応槽 ( 5 L ) 内に、水を半分の量まで入れて攪拌しながら、槽内温度を 5 0 に設定した。このときの反応槽内は、窒素雰囲気 ( 酸素濃度 : 1 容量 % 以下 ) とした。この反応槽内の水に、2 5 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液と 2 5 質量 % アンモニア水を適量加えて、反応槽内の p H 値が液温 2 5 基準で 1 3 . 0 に、アンモニア濃度が 1 3 g / L となるように調製した。また、硫酸ニッケルと硫酸コバルトの水和物をニッケルとコバルトのモル比が 9 4 : 6 となるように純水に溶かして 2 . 0 m o l / L の原料水溶液を調製した。この原料水溶液及びアルミン酸ソーダ ( アルミニウム換算で 5 . 5 m o l / L ) を反応槽に一定速度で滴下し、ニッケルとコバルトとアルミニウムのモル比が 9 1 : 6 : 3 の反応液とした。また、反応液の塩濃度は、N i 、C o 及び A l の合計で 2 . 2 m o l / L とした。同時に 2 5 質量 % アンモニア水及び 2 5 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液も一定速度で滴下し、反応液の p H 値が液温 2 5 基準で 1 3 . 0 に、アンモニア濃度が 1 3 g / L に維持されるように制御し、ニッケル複合水酸化物粒子を晶析させた ( ステップ S 1 0 ) 。その後、このニッケル複合水酸化物スラリーを濾過し、ケーキを回収した ( ステップ S 1 1 ) 。回収したケーキは水で洗浄し ( ステップ S 1 2 ) 、再度濾過して乾燥させて ( ステップ S 1 3 ) 、ニッケル複合水酸化物を得た。

【 0 1 6 0 】

得られたニッケル複合水酸化物の組成を、I C P 発光分光器 ( V A R I A N 社製、7 2 5 E S ) を用いて分析した結果、 $Ni_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}(OH)_2$  で表

10

20

30

40

50

されるものであることが確認され、硫酸根含有量は1.7質量%であることが確認された。また、このニッケル複合水酸化物について、レーザー光回折散乱式粒度分布計（日機装株式会社製、マイクロトラックMT3000II）を用いて測定した体積平均粒径（MV）は、19.0 μmであった。

#### 【0161】

[ニッケル複合酸化物の調整]

晶析工程で得られたニッケル複合水酸化物を大気雰囲気下で、酸化焙焼温度600で1時間焼成し、ニッケル複合酸化物を得た（酸化焙焼）。このニッケル複合酸化物の組成を、ICP発光分光器（VARIAN社製、725ES）を用いて分析した結果、Ni<sub>0.91</sub>Co<sub>0.06</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>で表されるものであることが確認された。

10

#### 【0162】

[正極活物質の製造]

ニッケル複合酸化物100gに含まれるNi、Co及びAlの原子数の合計に対してLi原子数の比が1.050となるように水酸化リチウムを33.5g添加し、シェーカーミキサー装置（ウィリー・エ・バッコフエン（WAB）社製TURBURA Type T2C）を用いて十分に混合し、リチウム混合物を得た（ステップS1）。

#### 【0163】

得られたリチウム混合物をマグネシア製焼成容器に入れ、100%酸素気流中において、750まで昇温して10時間焼成し、その後室温まで炉冷した。炉冷後、解砕し、最後に目開き38 μmの篩にかけて、母材とするリチウムニッケル複合酸化物粒子を得た（ステップS2）。得られたリチウムニッケル複合酸化物粒子に含まれるNi、Co及びAlの原子数の合計に対するLiの原子数の比をICP法により分析したところ、1.048であることが確認された。

20

#### 【0164】

焼成工程で得られたリチウムニッケル複合酸化物粒子（母材）を25の純水で1000g/Lのスラリーとして20分間洗浄を行った後、ヌッチェにより固液分離を行い、洗浄ケーキを得た（ステップS3）。洗浄ケーキの水分率は5.2質量%であった。

#### 【0165】

洗浄ケーキ100gに含まれるNi、Co及びAlの原子数の合計に対するWの原子数が0.15原子%となるように酸化タングステンを0.36g添加し、シェーカーミキサー装置（ウィリー・エ・バッコフエン（WAB）社製TURBURA Type T2C）を用いて十分に混合し、タングステン混合物を得た（ステップS4）。

30

#### 【0166】

得られたタングステン混合物をアルミ製袋中に入れ、窒素ガスパージした後にラミネートし、80に加温した乾燥機に1時間ほど入れた（ステップS5）。加温後はアルミ製袋から取り出し、SUS製容器に入れ替え、190に加温した真空乾燥機を用いて10時間、静置乾燥し（ステップS6）、その後炉冷した。最後に目開き38 μmの篩にかけて解砕することにより、一次粒子表面にリチウムタングステン化合物を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子からなる正極活物質を得た。

#### 【0167】

得られた正極活物質をICP法により分析したところ、Ni:Co:Al:は91:6:3であり、Ni、Co及びAlの原子数の合計に対してLi原子数の比は、0.981、タングステン含有量はNi、Co及びAlの原子数の合計に対して0.15原子%であることが確認され、硫酸根含有量は0.07質量%であることが確認された。

40

#### 【0168】

この正極活物質について、レーザー光回折散乱式粒度分布計（日機装株式会社製、マイクロトラックMT3000II）を用いて測定した体積平均粒径（MV）は、18.7 μmであった。

#### 【0169】

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

50

いて、倍率を5000倍とした走査型電子顕微鏡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、一次粒子表面に微粒子状あるいは膜状のリチウムタングステン化合物が形成されていることが確認された。さらに画像解析ソフト:WinRoof 6.1.1を用いて、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)]の面積比を計算したところ、二次粒子の空隙率は3.6%であった。

【0170】

[タングステン酸リチウムおよび余剰リチウム分析]

得られた正極活物質中のリチウムタングステン化合物の存在状態について、正極活物質から溶出してくるLiを滴定することにより評価した。得られた正極活物質に純水を加えて一定時間攪拌後、ろ過したろ液のpHを測定しながら塩酸を加えていくことにより出現する中和点から溶出するリチウムの化合物状態を評価したところ、リチウムタングステン化合物はタングステン酸リチウムであり、タングステン酸リチウム中には $\text{Li}_4\text{WO}_5$ の存在が確認され、含まれる $\text{Li}_4\text{WO}_5$ の存在比率を算出したところ、60mol%であった。また、余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して0.03質量%であった。

【0171】

[タングステン酸リチウムの形態分析]

得られた正極活物質を、樹脂に埋め込み、クロスセクションポリッシャ加工を行ったものについて、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、一次粒子表面にタングステン酸リチウムの微粒子が形成されていることが確認された。微粒子の粒子径は15~130nmであった。

【0172】

さらに、得られた正極活物質の一次粒子の表面付近を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察したところ、一次粒子表面に膜厚1~80nmのタングステン酸リチウムの被膜が形成されていることを確認した。

この正極活物質を測定用メスシリンダーに所定量投入し、タップ密度測定装置((株)蔵持科学器械製作所KRS-406)を用いて500回タッピングした後、(粉末重量)/(粉末体積)を算出したところ、2.60g/cm<sup>3</sup>であった。

【0173】

[電池評価]

得られた正極活物質を使用して作製された正極を有する図2に示すコイン型電池CBA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。初期放電容量は、222mAh/gであった。

【0174】

[ガス発生量の評価]

得られた正極活物質を正極材として用いてラミネート型電池LBAを作製し、ガス発生量を評した。評価は、実施例1を100とした相対値にて、ガスの発生量を評価した。

【0175】

以下、実施例及び比較例については、実施例1と変更した物質、条件のみを示す。また、実施例1の初期放電容量及び正極抵抗を表1に示す。

(実施例2)

ニッケル複合水酸化物のケーキを1.2質量%の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後に、水洗・濾過して乾燥させてニッケル複合水酸化物を得ること以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得るとともに電池特性の評価を行った。実施例1と同様に一次粒子表面にタングステン酸リチウムの微粒子および被膜が形成されていることが確認された。その結果を表1に示す。

【0176】

(実施例3)

10

20

30

40

50

ニッケル複合水酸化物のケーキを 3 . 3 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後に、水洗・濾過して乾燥させてニッケル複合水酸化物を得ること以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに電池特性の評価を行った。実施例 1 と同様に一次粒子表面にタングステン酸リチウムの微粒子および被膜が形成されていることが確認された。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 7 】

( 実施例 4 )

ニッケル複合酸化物 1 0 0 g に含まれる N i 、 C o 及び A l の原子数の合計に対して L i 原子数の比が 1 . 0 3 0 となるように水酸化リチウム 3 2 . 5 g 添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに電池特性の評価を行った。実施例 1 と同様に一次粒子表面にタングステン酸リチウムの微粒子および被膜が形成されていることが確認された。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 8 】

( 実施例 5 )

ニッケル複合酸化物 1 0 0 g に含まれる N i 、 C o 及び A l の原子数の合計に対して L i 原子数の比が 1 . 0 7 0 となるように水酸化リチウム 3 4 . 0 g 添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに電池特性の評価を行った。実施例 1 と同様に一次粒子表面にタングステン酸リチウムの微粒子および被膜が形成されていることが確認された。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 9 】

( 比較例 )

洗浄ケーキに酸化タングステンを添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに電池特性の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 8 0 】

( 比較例 2 )

ニッケル複合水酸化物のケーキを 8 . 0 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後に、水洗・濾過して乾燥させてニッケル複合水酸化物を得ること、洗浄ケーキに酸化タングステンを添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに電池特性の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

( 比較例 3 )

ニッケル複合水酸化物のケーキを 8 . 0 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後に、水洗・濾過して乾燥させてニッケル複合水酸化物を得ること以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに電池特性の評価を行った。二次粒子表面にタングステン酸リチウムの微粒子および被膜が形成されていることが確認されたが、二次粒子内部にはタングステン酸リチウムが確認されなかった。その結果を表 1 に示す。

( 比較例 4 )

ニッケル複合水酸化物のケーキを水洗する際の水量を調整して硫酸根含有量を 2 . 8 質量 % とした以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに電池特性の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

( 比較例 5 )

ニッケル複合水酸化物のケーキを 1 2 . 5 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後に、水洗・濾過して乾燥させてニッケル複合水酸化物を得ること以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに電池特性の評価を行った。二次粒子表面にタングステン酸リチウムの微粒子および被膜が形成されていることが確認されたが、二次粒子内部にはタングステン酸リチウムが確認されなかった。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 8 1 】

10

20

30

40

【表 1】

正極活物質													
	水酸化物	SO <sub>4</sub> 含有量	水洗前 Li/Me	W/Me (×100%)	水洗後 Li/Me	SO <sub>4</sub> 含有量	平均粒径	空隙率	タップ 密度	初期 放電容量	正極抵抗	余剰 リチウム	ガス 発生量
		[wt%]	[－]	[mol%]	[－]	[wt%]	[μm]	[%]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[mAh/g]	[－]	[wt%]	[－]
実施例1		1.7	1.048	0.15	0.981	0.07	18.7	3.6	2.60	222	1.00	0.03	100
実施例2		0.95	1.047	0.15	0.984	0.05	18.9	1.9	2.61	220	1.02	0.02	95
実施例3		0.47	1.049	0.15	0.986	0.03	18.6	1.2	2.62	219	1.05	0.02	93
実施例4		1.7	1.029	0.15	0.971	0.09	18.5	2.5	2.61	220	1.10	0.03	96
実施例5		1.7	1.068	0.15	0.999	0.07	19.0	4.2	2.55	222	0.94	0.05	103
比較例1		1.7	1.048	—	0.987	0.08	18.7	3.8	2.45	216	1.31	0.24	150
比較例2		0.16	1.048	—	0.991	<0.01	18.9	0.28	2.62	205	5.25	0.11	130
比較例3		0.16	1.048	0.15	0.991	<0.01	18.9	0.28	2.59	212	2.25	0.03	91
比較例4		2.8	1.084	0.15	1.011	0.16	19.1	5.9	2.40	215	1.21	0.10	115
比較例5		0.08	1.048	0.15	0.994	<0.01	18.8	0.10	2.60	210	2.90	0.02	90

【0182】

〔評価〕

表1から明らかなように実施例の正極活物質は、比較例に比べて初期放電容量が高く、正極抵抗も低いものとなっている。また、図2に本発明の実施例で得られた正極活物質の

10

20

30

40

50

断面SEM観察結果の一例を示すが、得られた正極活物質は一次粒子及び一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなり、二次粒子表面及び内部の一次粒子表面にLW化合物が微粒子状又は薄膜状で形成されていることが確認された。LW化合物が確認された位置を図2において矢印で示す。

#### 【0183】

一方、比較例1では、一次粒子表面及び二次粒子表面に本発明に係るLW化合物が形成されていないため、正極抵抗が高く、高出力化の要求に対応することは困難である。比較例2では、二次粒子内部の空隙率が低いため、正極抵抗が高く、高出力化の要求に対応することは困難である。比較例3および5では、空隙が少ないため、二次粒子内部にタングステン酸リチウムが確認されず、正極抵抗が高くなっている。比較例4では、空隙が多く、添加した酸化タングステンが少なかったため、二次粒子表面および内部を十分に被覆することができず、正極抵抗が高くなっている。

10

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0184】

本発明の非水系電解質二次電池は、常に高容量を要求される小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など）の電源に好適であり、高出力が要求される電気自動車用電池にも好適である。また、本発明の非水系電解質二次電池は、優れた安全性を有し、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源として好適である。なお、本発明は、純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。

20

#### 【符号の説明】

#### 【0185】

- 1 ... 正極活物質
- 2 ... 一次粒子
- 3 ... 空隙
- 4 ... 二次粒子
- 5 ... リチウムニッケル複合酸化物粒子
- 6 ... リチウムタングステン化合物
- 6 a ... リチウムタングステン化合物微粒子（二次粒子表面）
- 6 b ... リチウムタングステン化合物微粒子（二次粒子内部）
- 6 c ... リチウムタングステン化合物被膜
- C B A ... コイン型電池
- C A ... ケース
- P C ... 正極缶
- N C ... 負極缶
- G A ... ガスケット
- E L ... 電極
- P E ... 正極
- N E ... 負極
- S E 1 ... セパレータ
- L B A ... ラミネート型電池（ラミネートセル）
- P S ... 正極シート
- N S ... 負極シート
- S E ... セパレータ
- A S ... アルミラミネートシート
- P A ... 手動油圧プレス機
- U P A ... 非加圧部
- P P ... 加圧部材
- M P ... 載置部材

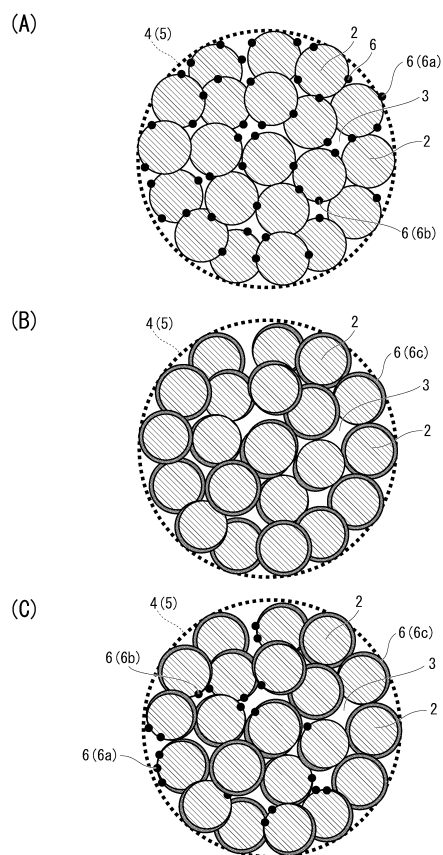
30

40

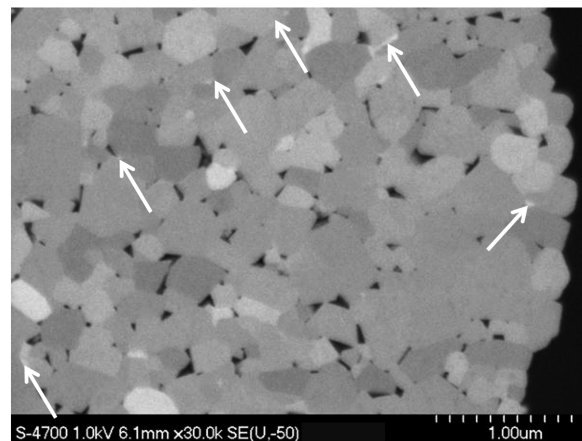
50

D G ...ダイヤルゲージ  
T ...テーブル  
S P P ...滑り防止用部材

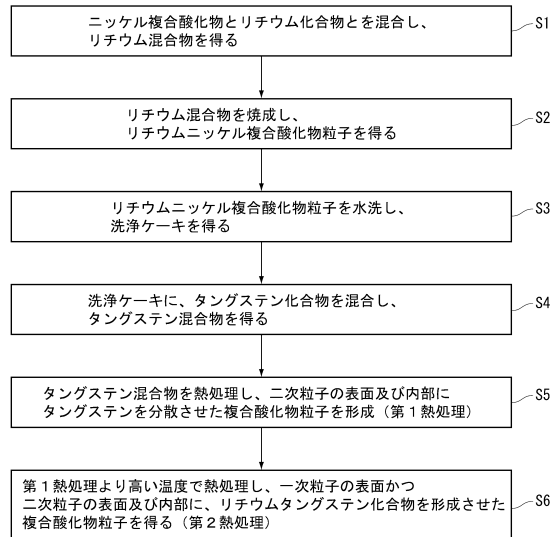
【図 1】



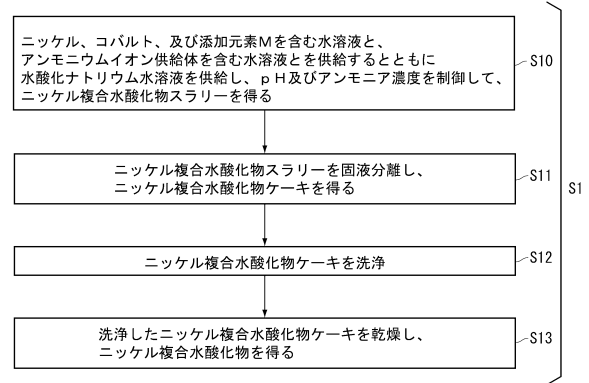
【図 2】

111

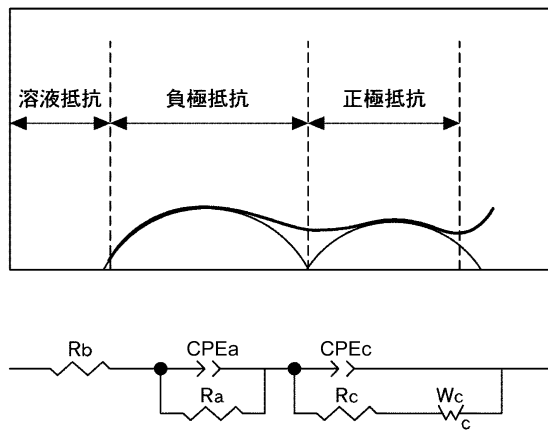
【図 3】



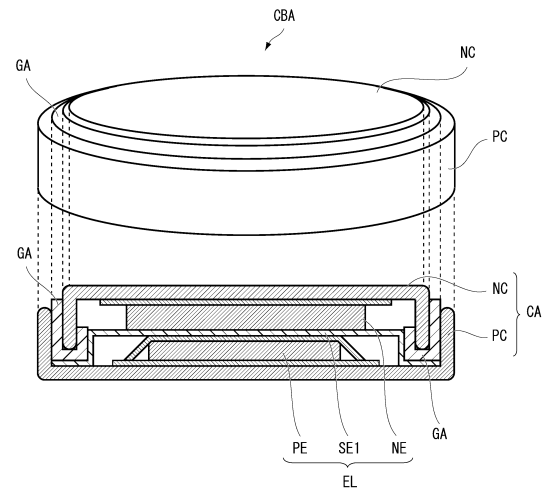
【図 4】



【図 5】

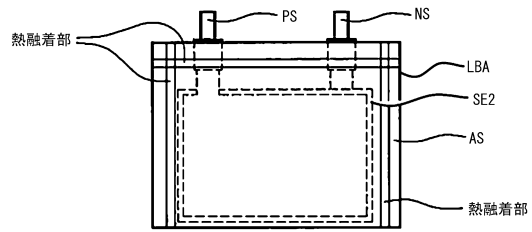


【図 6】

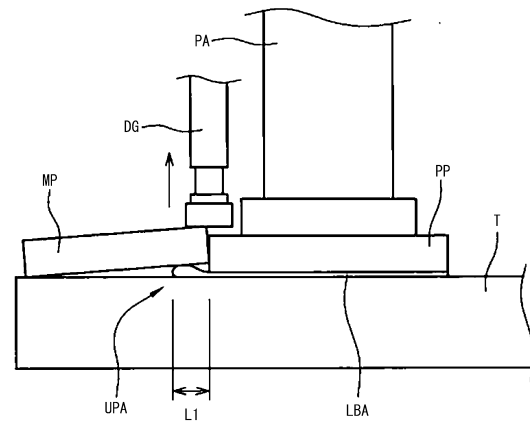




【図 7】



【図 8】



---

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

審査官 松村 駿一

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 2 5 7 3 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 1 7 1 7 8 5 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 3 / 0 2 4 7 3 9 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 5 - 1 3 3 3 1 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 1 4 4 1 0 8 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 5 / 0 0 8 5 8 2 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	4 / 5 2 5
H 0 1 M	4 / 5 0 5
H 0 1 M	4 / 3 6
C 0 1 G	5 3 / 0 0