

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/171089 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006361
- (22) 国際出願日: 2020年2月18日(18.02.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-029866 2019年2月21日(21.02.2019) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1
1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小田 周平(ODA, Shuhei); 〒7920002 愛
媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株
式会社 電池材料事業本部内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠重, 外(ITOHO, Tadashige et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1
番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安
田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
一 国際調査報告(条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用正極活物質、リチウムイオン二次電池

(57) **Abstract:** The present invention provides a method for producing a positive electrode active material for lithium ion secondary batteries, which comprises: a water washing step wherein a lithium nickel composite oxide containing lithium (Li), nickel (Ni) and an element M (M) (the element M is composed of at least one element that is selected from among Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti, Co and Al) is cleaned with water and filtered, thereby obtaining a cleaned cake; a charging step wherein the cleaned cake, which is an object to be dried, and a tungsten compound that does not contain lithium are charged into a dryer; and drying step wherein the object to be dried is dried by the dryer, while being flowed. The charging step has a time period where the cleaned cake and the tungsten compound that does not contain lithium are supplied to the dryer at the same time.

(57) 要約: リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、元素M (M) と、を含有するリチウムニッケル複合酸化物(ただし、前記元素MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Co、およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)を、水により洗浄、濾過し、洗浄ケーキとする水洗工程と、被乾燥物である前記洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを乾燥機に充填する充填工程と、前記乾燥機により、前記被乾燥物を流動させながら乾燥する乾燥工程と、を有し、前記充填工程では、前記洗浄ケーキと、前記リチウムを含有しないタングステン化合物とを同時に前記乾燥機に供給している時間を有するリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

WO 2020/171089 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用正極活物質、リチウムイオン二次電池

技術分野

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

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量なリチウムイオン二次電池の開発が強く望まれている。また、ハイブリット自動車を始めとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池の開発が強く望まれている。

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

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

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

- [0006] 正極材料に関して、近年では高出力化に必要な低抵抗化が重要視されており、上述した正極材料の場合、リチウムニッケル複合酸化物や、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、サイクル特性が良く、低抵抗で高出力が得られる材料として注目されている。
- [0007] しかし、近年では更なる低抵抗化が求められるようになっており、低抵抗化を実現する方法として異元素の添加が用いられており、とりわけW、Mo、Nb、Ta、Reなどの高価数をとることができる遷移金属が有用とされている。
- [0008] 例えば、特許文献1には、所定の組成式を満たし、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種以上の元素が、上記組成式におけるMn、Ni及びCoの合計モル量に対して0.1モル%以上、5モル%以下の割合で含有されているリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体が提案されている。また、特許文献1では、炭酸リチウムと、Ni化合物、Mn化合物、Co化合物と、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む金属化合物とを、液体媒体中で粉碎し、これらを均一に分散させたスラリーを噴霧乾燥する噴霧乾燥工程と、得られた噴霧乾燥体を焼成する焼成工程とを含むリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法が開示されている。
- [0009] 特許文献1によれば、リチウム二次電池正極材料として用いた場合、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。
- [0010] しかし、特許文献1に開示された上記製造方法によれば、上記リチウム遷移金属系化合物粉体は、原料を液体媒体中で粉碎し、これらを均一に分散させたスラリーを噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥体を焼成することで得ている。そのため、Mo、W、Nb、TaおよびReなどの異元素の一部が層状に配置されているNiと置換してしまい、電池の容量やサイクル特性などの電池特性が低下してしまう問題があった。
- [0011] また、特許文献2には、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化

物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、そのリチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子及びその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在し、その粒子の少なくとも表面に、モリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素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。また、特許文献2には、上記非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法として、モリブデン化合物等の添加元素の化合物と、リチウム化合物と、コバルト等を共沈させた後熱処理して得られた化合物との混合物である原料混合物を焼成、粉碎する方法が開示されている。

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

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

[0014] 特許文献3には、正極活物質の周りにTi、Al、Sn、Bi、Cu、Si、Ga、W、Zr、B、Moから選ばれた少なくとも一種を含む金属及びまたはこれら複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆したものを使用する正極が開示されている。また、特許文献3には、正極材料と、これに被覆する被覆材料とを遊星ボールミルを用いて被覆した例が開示されている。

[0015] 特許文献3においては、正極活物質の周りに、上記物質を配置することで、発火、爆発の要因となる酸素ガスを吸収させ安全性を確保できるとしているが、出力特性を向上させるものではなかった。

[0016] また、特許文献4には、所定の組成を有する複合酸化物粒子にタングステン酸化合物を被着させて加熱処理を行ったもので、炭酸イオンの含有量が0.15重量%以下である正極活物質が開示されている。また、特許文献4には、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)とを含む複合酸化物粒子に、タングステン酸化合物を被着させる被着工程と、上記タングステン酸化合物を被着させた上記複合酸化物粒子を加熱処理する加熱工程とを有する正極活物質の製造方法が開示されている。

[0017] 特許文献4によれば、非水電解液等の分解によるガス発生を抑制することができるかとされている。または、正極活物質中自身からのガス発生を抑制することができるかとされている。しかしながら、出力特性を向上させるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0018] 特許文献1：日本国特開2009-289726号公報

特許文献2：日本国特開2005-251716号公報

特許文献3：日本国特開平11-16566号公報

特許文献4：日本国特開2010-40383号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] そこで上記従来技術が有する問題に鑑み、本発明の一側面では、正極に用いられた場合に高容量とともに高出力が得られるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0020] 上記課題を解決するため本発明の一態様によれば、

リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、元素M (M) と、を含有するリチウムニッケル複合酸化物 (ただし、前記元素MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Co、およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) を、水により洗浄、濾過し、洗浄ケーキとする水洗工程と、

被乾燥物である前記洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを乾燥機に充填する充填工程と、

前記乾燥機により、前記被乾燥物を流動させながら乾燥する乾燥工程と、を有し、

前記充填工程では、前記洗浄ケーキと、前記リチウムを含有しないタングステン化合物とを同時に前記乾燥機に供給している時間を有するリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

発明の効果

[0021] 本発明の一態様によれば、正極に用いられた場合に高容量とともに高出力が得られるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明に係る実施例、比較例において作製したコイン型電池の断面構成の説明図。

[図2A]インピーダンス評価の測定例。

[図2B]解析に使用した等価回路の概略説明図。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を実施するための形態について図面を参照して説明するが、本発明は、下記の実施形態に制限されることはなく、本発明の範囲を逸脱することなく、下記の実施形態に種々の変形、および置換を加えることができる。

[リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法]

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

できる。

[0024] リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、元素M (M) と、を含有するリチウムニッケル複合酸化物 (ただし、前記元素MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Co、およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) を、水により洗浄、濾過し、洗浄ケーキとする水洗工程。

被乾燥物である洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを乾燥機に充填する充填工程。

乾燥機により、被乾燥物を流動させながら乾燥する乾燥工程。

そして、充填工程では、洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを同時に乾燥機に供給している時間を有することが好ましい。

[0025] 本発明の本発明者は、上記課題を解決するため、正極活物質として用いられているリチウムニッケル複合酸化物の粉体特性、および電池の正極抵抗に対する影響について鋭意研究を行った。その結果、リチウムニッケル複合酸化物を水洗し、その洗浄ケーキにリチウムを含有しないタングステン化合物を混合し、流動させながら乾燥することで、得られる正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極に用いた場合に高容量とともに高出力が得られることを見出し、本発明を完成させた。これは、上述のように、洗浄ケーキとリチウムを含有しないタングステン化合物との混合物を、流動させながら乾燥することで、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウムの粒子を均一に形成できるためと考えられる。以下、本実施形態の正極活物質の製造方法の各工程について説明する。

(水洗工程)

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

[0026] 水洗工程においてリチウムニッケル複合酸化物を水により洗浄することで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面から、電池特性を劣化させる原因となる余剰のリチウム成分である余剰リチウムや不純物元素を低減、除去することができる。また、水洗工程後の濾過、脱水の程度を調整することで

、後述する乾燥工程でのリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面に存在するリチウム化合物とリチウムを含有しないタングステン化合物との反応を促進させるために必要な水分をリチウムニッケル複合酸化物に付与することができる。

[0027] 水洗工程では、例えばリチウムニッケル複合酸化物を水に添加してスラリーとし、該スラリーを攪拌することでリチウムニッケル複合酸化物の洗浄（水洗）を実施することができる。水により洗浄を行った後は、濾過することで、洗浄ケーキであるリチウムニッケル複合酸化物と、濾液とに分離することができる。

[0028] 水洗工程に供するリチウムニッケル複合酸化物は、リチウム（Li）と、ニッケル（Ni）と、元素M（M）と、を物質量の比で $Li : Ni : M = y : 1 - x : x$ の割合で含有することができる。なお、 x 、 y は、 $0 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.20$ を満たすことが好ましい。元素Mは既述の様にMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Co、およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素とすることができる。リチウムニッケル複合酸化物は層状構造を有する化合物、すなわち層状化合物であることが好ましい。

[0029] リチウムニッケル複合酸化物は、例えば一般式 $Li_y Ni_{1-x} M_x O_{2+\alpha}$ で表すことができる。なお、 x 、 y 、および元素Mについては既に説明したため、ここでは説明を省略する。 α は、例えば $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ であることが好ましい。

[0030] リチウムニッケル複合酸化物は、例えば一次粒子と、一次粒子が凝集した二次粒子とを有する粉末の形態を有することができる。

[0031] 水洗工程で用いる水については特に限定されないが、例えば不純物の混入を防ぐために純水を用いることができる。水洗工程で用いる水については特にリチウムニッケル複合酸化物への不純物の付着による電池特性の低下を防ぐ観点から、電導度が $10 \mu S / cm$ 未満の水がより好ましく、 $1 \mu S / cm$ 以下の水がさらに好ましい。

[0032] なお、スラリー濃度を低くしてスラリーのハンドリング性を良くしつつ、

電池特性への悪影響を防ぐために、スラリーを形成するために使用する水に水酸化リチウムを添加しておくこともできる。スラリーを形成するために使用する水に水酸化リチウムを添加しておく場合、水洗工程で得られる濾液の電導度が 40 mS/cm 以上 80 mS/cm 以下となるようにその添加量を調整しておくことが好ましい。

[0033] 水洗工程における、リチウムニッケル複合酸化物の水洗の程度は特に限定されないが、例えば水洗工程において、濾過後に得られる濾液の電導度が 40 mS/cm 以上 80 mS/cm 以下となるように水洗条件、すなわち、洗浄の条件を選択することが好ましい。なお、ここでの洗浄の条件とは、例えばリチウムニッケル複合酸化物を水に添加して得られるスラリーの濃度や、攪拌時間、スラリーの温度等が挙げられる。これは、濾液の電導度が 40 mS/cm 以上となるように水洗することで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面から、リチウム化合物が過剰に洗い流されることを抑制することができる。このため、水洗工程後のリチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面には、リチウムを含有しないタングステン化合物との反応に必要なリチウム化合物が配置され、後述する乾燥工程で、タングステン酸リチウムを十分に形成することができ、特に出力特性を向上させることができるからである。

[0034] また、濾液の電導度が 80 mS/cm 以下となるように水洗することで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面から、タングステン酸リチウムを形成するための必要量よりも多い、余剰のリチウム成分を適切に除去し、電池特性を高めることができる。

[0035] 水洗を行う際に、リチウムニッケル複合酸化物を水に分散させたスラリーのスラリー濃度は特に限定されないが、スラリー濃度が薄いほど濾液の電導度が小さくなり易く、例えば該スラリー濃度は 750 g/L 以上 1500 g/L 以下であることが好ましい。

[0036] また、水洗を行う際の温度、すなわちスラリー温度についても特に限定されないが、温度が低いほど濾液の電導度が小さくなり易く、例えば 20°C 以上 30°C 以下とすることが好ましい。

[0037] 水洗時間、すなわちスラリーを攪拌する時間についても特に限定されないが、5分間以上60分間以下程度とすることが好ましい。水洗時間を5分間以上とすることで、リチウムニッケル複合酸化物の粉末表面の余剰のリチウム成分や、不純物を十分に除去することができる。一方、水洗時間を長くしても洗浄効果の改善はなく、生産性が低下する。このため、上述のように水洗時間は60分間以下とすることが好ましい。

[0038] スラリーを所定時間攪拌して洗浄した後、上述のようにスラリーを濾過して、洗浄ケーキであるリチウムニッケル複合酸化物と、濾液とに分離することができる。濾過の際、必要に応じて洗浄ケーキの水分率を調整するため、脱水処理をあわせて行うこともできる。

[0039] 水洗工程で洗浄後に得られる洗浄ケーキの水分率は特に限定されないが、3.0質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

[0040] これは、洗浄ケーキの水分率を3.0質量%以上とすることで、後述する乾燥工程において、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面に存在するリチウム化合物と、リチウムを含有しないタングステン化合物との反応を特に促進することができるからである。リチウム化合物と、リチウムを含有しないタングステン化合物との反応を促進することで、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面にタングステン酸リチウムの粒子を十分に形成し、リチウムイオン二次電池の正極に用いた場合に、その出力特性を特に高めることができる。

[0041] 一方、10.0質量%以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物の洗浄ケーキの粘度が高くなることを抑制し、後述する乾燥工程において、洗浄ケーキとリチウムを含有しないタングステン化合物とを特に均一に混合し、乾燥時間を抑制することができる。

(充填工程)

充填工程では、被乾燥物である洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを乾燥機に充填することができる。

[0042] また、充填工程では、洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン

化合物とを同時に乾燥機に供給している時間を有することができる。

[0043] 後述するように、乾燥工程では、洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを流動させながら乾燥することができる。

[0044] そこで、充填工程は、乾燥工程の前段階として、乾燥機に洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とである被乾燥物を供給、充填することができる。

[0045] ただし、この際、洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを乾燥機に供給している時間が重複しないように、別のタイミング（時間）に供給すると、乾燥工程を開始した時点では、両物質が完全に分離した状態となってしまう。そこで、本実施形態の正極活物質の製造方法では、上述のように洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを同時に乾燥機に供給している時間を有することが好ましい。このように同時に供給することで、乾燥機に供給した際に供給物が流動することにより、洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物との一部を混合することができる。

[0046] なお、洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを同時に乾燥機に供給する方法は特に限定されないが、例えば洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを、乾燥機に接続された配管上で混合しながら、同時に乾燥機に供給することもできる。また、例えば乾燥機には別の配管から洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを供給し、乾燥機内で、供給物が流動し、洗浄ケーキとリチウムを含有しないタングステン化合物との一部が緩やかに混ざるように構成することもできる。

[0047] 乾燥機内に攪拌手段がある場合には、該攪拌手段を用いて、供給した洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを攪拌、混合しておいても良い。

[0048] 乾燥機に供給したリチウムを含有しないタングステン化合物は、洗浄ケーキに含まれる水分により溶解し、充填工程、および後述する乾燥工程におい

て、水中に溶解しているリチウムやリチウムニッケル複合酸化物の表面に残留するリチウム化合物と反応し、タングステン酸リチウムを形成する。

[0049] 乾燥機に供給するリチウムを含有しないタングステン化合物としては特に限定されず、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に存在しているリチウム化合物と、水洗時に付与された水分とが反応したアルカリ液に溶解可能なタングステン化合物を好適に用いることができる。リチウムを含有しないタングステン化合物としては例えば、酸化タングステン (WO_3)、およびタングステン酸 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) から選択された1種類以上を好適に用いることができる。

[0050] 充填工程で、乾燥機に供給するリチウムを含有しないタングステン化合物の量は特に限定されず、目的とする組成等に応じて任意に選択できる。例えば充填工程で乾燥機に供給するリチウムを含有しないタングステン化合物に含まれるタングステンの原子数の、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケルおよび元素Mの原子数の合計に対する割合が0.05原子%以上3.0原子%以下であることが好ましい。

[0051] リチウムを含有しないタングステン化合物に含まれるタングステンの原子数の、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケルおよび元素Mの原子数の合計に対する割合が0.05原子%以上となるように供給することで、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に配置されたリチウム化合物に対して十分な量のタングステンを供給できる。このため、乾燥工程後に得られる正極活物質を正極に用いた場合に、特に高い出力特性の改善効果を得ることができる。

[0052] また、リチウムを含有しないタングステン化合物に含まれるタングステンの原子数の、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケルおよび元素Mの原子数の合計に対する割合が3.0原子%以下となるように供給することで、タングステン酸リチウムが過度に形成されることを抑制できる。このため、乾燥工程後に得られる正極活物質の比表面積を高く維持し、リチウムニッケル複合酸化物と電解質との間のリチウム伝導を高く維持し、得られた正

極活物質を電池に用いた場合、その電池特性を高めることができる。

(乾燥工程)

乾燥工程では、乾燥機により、被乾燥物、すなわち洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物と、を流動させながら乾燥することができる。

[0053] このように、洗浄ケーキとリチウムを含有しないタングステン化合物とを流動させることにより洗浄ケーキとリチウムを含有しないタングステン化合物とが均一に混合された状態となる。そして、被乾燥物を流動させながら熱処理することで、洗浄ケーキに含まれるリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に存在するリチウム化合物と、リチウムを含有しないタングステン化合物とを分散させながら反応させることができる。このように、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に存在するリチウム化合物と、リチウムを含有しないタングステン化合物とを分散させながら反応させることで、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウムの粒子を特に均一に形成することができると考えられる。

[0054] 乾燥工程において、被乾燥物を流動させる具体的な手段は特に限定されず、投入物である被乾燥物が流動すれば特に限定されない。例えば本体が振動する乾燥機、本体内に攪拌翼が設けられており、該攪拌翼で被乾燥物を攪拌する乾燥機、本体が回転する乾燥機のいずれかを好適に用いることができ、特に本体が振動する乾燥機（振動乾燥機）をより好適に用いることができる。

[0055] 乾燥工程における雰囲気は、特に限定されないが、乾燥工程において、乾燥する際の雰囲気が、脱炭酸乾燥空気雰囲気、不活性ガス雰囲気、および真空雰囲気、から選択されたいずれかであることが好ましい。なお、脱炭酸乾燥空気雰囲気とは、空気中の炭酸、すなわち二酸化炭素と、水分とを低減した空気による雰囲気を意味する。不活性ガス雰囲気とは、希ガス、窒素ガスから選択された1種類以上のガスによる雰囲気を意味する。また、真空雰囲気とは、大気圧よりも減圧された雰囲気を意味する。

[0056] 乾燥工程における乾燥温度（熱処理温度）は特に限定されないが、例えば100℃以上200℃以下であることが好ましい。これは乾燥温度を100℃以上とすることで、洗浄ケーキに由来する水分を十分に蒸発させることができ、得られた正極活物質をリチウムイオン二次電池に用いた場合、その電池特性を特に高めることができる。また、乾燥温度を200℃以下とすることで、タングステン酸リチウムを介してリチウムニッケル複合酸化物の粒子同士がネッキングを形成したり、リチウムニッケル複合酸化物の比表面積が大きく低下したりすることをより確実に抑制することができる。このため、得られた正極活物質をリチウムイオン二次電池に用いた場合に、その電池特性を特に高めることができるため好ましい。

[0057] 乾燥工程における乾燥時間（熱処理時間）は、特に限定されないが、水分を十分に蒸発させてタングステン酸リチウムの粒子を形成させるために1時間以上15時間以下とすることが好ましい。

[0058] 以上に説明した本実施形態の正極活物質の製造方法によれば、洗浄ケーキとリチウムを含有しないタングステン化合物との混合物を、流動させながら乾燥することで、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウムの粒子を均一に形成できると考えられる。このようにリチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面に均一にタングステン酸リチウムが配置されることで、得られる正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極に用いた場合に、リチウムニッケル複合酸化物の充放電容量を維持して高容量としながら、正極抵抗（反応抵抗）を特に低減して出力特性を向上させ、高出力が得られる。

[リチウムイオン二次電池用正極活物質]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質（以下、「正極活物質」とも記載する）は、既述の正極活物質の製造方法により得ることができる。このため、既述の正極活物質の製造方法において既に説明した事項の一部は説明を省略する。

[0059] なお、既述の正極活物質の製造方法によれば、洗浄ケーキとリチウムを含

有しないタングステン化合物との混合物を、流動させながら乾燥することで、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウムの粒子を均一に形成できると考えられる。このため、本実施形態の正極活物質によれば、リチウムイオン二次電池の正極に用いた場合に高容量とともに高出力が得られる。

[0060] 本実施形態の正極活物質はリチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、元素M (M) と、を物質量の比で $Li : Ni : M = y : 1 - x : x$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.20$ 、元素MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Co、およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) の割合で含有するリチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面にタングステン酸リチウムの粒子を配置した構成を有することができる。なお、リチウムニッケル複合酸化物は、例えば層状構造を有することができる。

[0061] なお、リチウムニッケル複合酸化物は、例えば一般式 $Li_y Ni_{1-x} M_x O_{2+\alpha}$ で表すことができる。x、y、および元素Mについては既に説明したため、ここでは説明を省略する。 α は、例えば $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ であることが好ましい。

[0062] また、リチウムニッケル複合酸化物の粒子としては、一次粒子、および該一次粒子が凝集した二次粒子を有することができる。そして、タングステン酸リチウムの粒子を例えばリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面に配置した構成を有することができる。

[0063] 本実施形態の正極活物質は、母材として既述のリチウムニッケル複合酸化物を有している。このため、リチウムイオン二次電池の正極の材料に用いた場合に、高い充放電容量を得ることができる。さらに、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面に、タングステン酸リチウムを含む粒子を配置することで、充放電容量を維持しながら出力特性を向上させることができる。

[0064] 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

てしまうとも考えられる。しかしながら、本実施形態の正極活物質においては、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面にタングステン酸リチウムの粒子を形成させているが、係るタングステン酸リチウムの粒子は、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がある。このため、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面にタングステン酸リチウムの粒子を配置することで、電解質との界面でリチウムの伝導パスを形成でき、正極活物質の正極抵抗（反応抵抗）を低減して出力特性を向上させることができる。

[0065] ここで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面を、タングステン酸リチウムの厚膜である層状物で被覆した場合には、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の粒界に係る厚膜が充填され、比表面積の低下が起こる恐れがある。従って、被覆物が高いリチウムイオン伝導度を有していたとしても、リチウムニッケル複合酸化物の粒子と電解質との接触面積が小さくなり、充放電容量の低下、正極抵抗の上昇を招く恐れがある。

[0066] そこで、本実施形態の正極活物質が有するタングステン酸リチウムは、粒子形状を有していることが好ましい。このように粒子形状を有することで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子と電解質との接触面積を特に高くすることができ、リチウムイオン伝導を効果的に向上させることができる。このため、該正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極に用いた場合に、特に充放電容量を高め、正極抵抗を低減させることができる。

[0067] タングステン酸リチウムが粒子形状を有する場合、その粒子径は特に限定されないが、例えば1 nm以上100 nm以下であることが好ましい。これはタングステン酸リチウムの粒子径を1 nm以上とすることで該タングステン酸リチウムのリチウムイオン伝導性を十分に高めることができるからである。また、タングステン酸リチウムの粒子径を100 nm以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面に均一に被覆を形成することができ、正極抵抗を特に低減することができるからである。

[0068] また、既述のようにタングステン酸リチウムは、リチウムニッケル複合酸

化物の一次粒子表面に配置されていることが好ましい。これは、リチウムニッケル複合酸化物と電解質との接触は、該リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面で起こるためである。

[0069] なお、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面とは、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質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質が浸透可能な状態となっていれば含まれるものである。

[0070] リチウムニッケル複合酸化物と、電解質との接触は、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子が凝集して構成された二次粒子の外表面のみでなく、上記二次粒子の表面近傍、および内部の空隙、さらには上記不完全な粒界でも生じる。このため、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面にもタングステン酸リチウムの粒子を配置し、リチウムイオンの移動を促すことが好ましい。したがって、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面全体にタングステン酸リチウムの粒子を配置することで、リチウムニッケル複合酸化物粒子の正極抵抗をより一層低減させることが可能となる。

[0071] ただし、タングステン酸リチウムの粒子は、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の全表面に配置されている必要はなく、例えば点在している状態であっても良い。点在している状態でもリチウムニッケル複合酸化物粒子の外表面、および内部の空隙に露出している一次粒子表面にタングステン酸リチウムの粒子が形成されていれば、正極抵抗の低減効果が得られる。

[0072] このようなリチウムニッケル複合酸化物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、本実施形態の正極活物質については、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子の表面にタングステン酸リチウムの粒子が形成されていることを確認している。

[0073] 一方、リチウムニッケル複合酸化物の粒子間で不均一にタングステン酸リチウムの粒子が形成された場合は、リチウムニッケル複合酸化物の粒子間でのリチウムイオンの移動が不均一となる恐れがある。このため、特定のリチ

ウムニッケル複合酸化物の粒子に負荷がかかり、サイクル特性の悪化や正極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タングステン酸リチウムの粒子が形成されていることが好ましい。

[0074] なお、タングステン酸リチウムの好適な形態として粒子形状を挙げて説明したが、係る形態に限定されるものではなく、タングステン酸リチウムは例えば薄膜形状等、粒子形状以外の形態を有していてもよい。

[0075] リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケルおよび元素Mの原子数の合計に対する、タングステン酸リチウムに含まれるタングステンの原子数の割合であるタングステン量は、0.05原子%以上3.0原子%以下であることが好ましい。

[0076] なお、本実施形態の正極活物質においては、例えばタングステンはリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に配置したタングステン酸リチウムに、ニッケル、元素Mはリチウムニッケル複合酸化物に由来する。このため、本実施形態の正極活物質が含有する、ニッケルおよび元素Mの原子数の和に対する、タングステンの原子数の割合が、上述のように0.05原子%以上3.0原子%以下であることが好ましいと言い換えることもできる。

[0077] このように、タングステン量を上記範囲とすることで、特に高い充放電容量と出力特性を両立することができるため、好ましい。

[0078] 本実施形態の正極活物質のタングステン量を0.05原子%以上とすることで、出力特性を特に高めることができるため好ましい。また、本実施形態の正極活物質のタングステン量を3.0原子%を以下とすることで、タングステン酸リチウムが過剰に形成されることを抑制し、正極活物質の粒子の比表面積を高く維持することができる。このため、リチウムニッケル複合酸化物と電解質との間のリチウム伝導を十分に促進し、充放電容量を特に高めることができる。

[0079] また、正極活物質中のニッケルおよび元素Mの原子数の和 (M_e) と、リチウムの原子数 (Li) との比である Li/M_e についても特に限定されな

いが、例えば0.95以上1.20以下であることが好ましい。

[0080] 正極活物質の上記Li/Meを0.95以上とすることで、該正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池における正極抵抗を特に抑制し、電池の出力を高めることができる。また、上記Li/Meを1.20以下とすることで、該正極活物質を正極の材料に用いたリチウムイオン二次電池の初期放電容量を高めるとともに、正極抵抗も抑制できる。

[0081] 本実施形態の正極活物質として、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面にタングステン酸リチウムの粒子を配置した例を用いて説明したが、係る形態に限定されるものではない。例えば、リチウムコバルト系複合酸化物、リチウムマンガン系複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物などの粒子や、一般的に使用されるリチウム二次電池用正極活物質の粒子の表面に同様にタングステン酸リチウムの粒子を配置した場合でも同様の効果を得ることができる。

[リチウムイオン二次電池]

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

[0082] 以下、本実施形態の二次電池の一構成例について、構成要素ごとにそれぞれ説明する。本実施形態の二次電池は、例えば正極、負極、および非水系電解質を含み、一般のリチウムイオン二次電池と同様の構成要素から構成される。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、下記実施形態をはじめとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。また、二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

（正極）

本実施形態の二次電池が有する正極は、既述の正極活物質を含むことができる。

[0083] 以下に正極の製造方法の一例を説明する。まず、既述の正極活物質（粉末状）、導電材、および結着剤（バインダー）を混合して正極合材とし、さら

に必要な応じて活性炭や、粘度調整などの目的の溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製することができる。

[0084] 正極合材中のそれぞれの材料の混合比は、リチウムイオン二次電池の性能を決定する要素となるため、用途に応じて、調整することができる。材料の混合比は、公知のリチウムイオン二次電池の正極と同様とすることができ、例えば、溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を100質量%とした場合、正極活物質を60質量%以上95質量%以下、導電材を1質量%以上20質量%以下、結着剤を1質量%以上20質量%以下の割合で含有することができる。

[0085] 得られた正極合材ペーストを、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布し、乾燥して溶剤を飛散させ、シート状の正極が作製される。必要に応じ、電極密度を高めるべくロールプレス等により加圧することもできる。このようにして得られたシート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等し、電池の作製に供することができる。

[0086] 導電材としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、および膨張黒鉛など）や、アセチレンブラックやケッチェンブラック（登録商標）などのカーボンブラック系材料などを用いることができる。

[0087] 結着剤（バインダー）としては、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、およびポリアクリル酸等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0088] 必要に応じ、正極活物質、導電材等を分散させて、結着剤を溶解する溶剤を正極合材に添加することもできる。溶剤としては、具体的には、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。また、正極合材には、電気二重層容量を増加させるために、活性炭を添加することもできる。

[0089] 正極の作製方法は、上述した例示のものに限られることなく、他の方法に

よってもよい。例えば正極合材をプレス成形した後、真空雰囲気下で乾燥することで製造することもできる。

(負極)

負極は、金属リチウム、リチウム合金等を用いることができる。また、負極は、リチウムイオンを吸蔵・脱離できる負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものをを用いてもよい。

[0090] 負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、およびフェノール樹脂などの有機化合物焼成体、およびコークスなどの炭素物質の粉状体を用いることができる。この場合、負極結着剤としては、正極同様、P V D Fなどの含フッ素樹脂を用いることができ、これらの活物質、および結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。

(セパレータ)

正極と負極との間には、必要に応じてセパレータを挟み込んで配置することができる。セパレータは、正極と負極とを分離し、電解質を保持するものであり、公知のものを用いることができ、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどの薄い膜で、微少な孔を多数有する膜を用いることができる。

(非水系電解質)

非水系電解質としては、例えば非水系電解液を用いることができる。

[0091] 非水系電解液としては、例えば支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものを用いることができる。また、非水系電解液として、イオン液体にリチウム塩が溶解したものを用いてもよい。なお、イオン液体とは、リチウムイオン以外のカチオン、およびアニオンから構成され、常温でも液体状の塩をいう。

[0092] 有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、およびトリフルオロプロピレンカーボネートなどの環

状カーボネートや、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート、さらにテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、およびジメトキシエタンなどのエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルトンなどの硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチルなどのリン化合物等から選ばれる1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いることもできる。

[0093] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、およびそれらの複合塩などを用いることができる。さらに、非水系電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤、および難燃剤などを含んでいてもよい。

[0094] また、非水系電解質としては、固体電解質を用いてもよい。固体電解質は、高電圧に耐えうる性質を有する。固体電解質としては、無機固体電解質、有機固体電解質が挙げられる。

[0095] 無機固体電解質としては、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質等が挙げられる。

[0096] 酸化物系固体電解質としては、特に限定されず、例えば酸素(O)を含有し、かつリチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものを好適に用いることができる。酸化物系固体電解質としては、例えば、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ 、 LiBO_2N_x 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 2/3$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0097] 硫化物系固体電解質としては、特に限定されず、例えば硫黄(S)を含有

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

[0098] なお、無機固体電解質としては、上記以外のものを用いてよく、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 等を用いてもよい。

[0099] 有機固体電解質としては、イオン伝導性を示す高分子化合物であれば、特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、これらの共重合体などを用いることができる。また、有機固体電解質は、支持塩（リチウム塩）を含んでいてもよい。

（二次電池の形状、構成）

以上のように説明してきた本実施形態のリチウムイオン二次電池は、円筒形や積層形など、種々の形状にすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、本実施形態の二次電池が非水系電解質として非水系電解液を用いる場合であれば、正極、および負極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、得られた電極体に、非水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リードなどを用いて接続し、電池ケースに密閉した構造とすることができる。

[0100] なお、既述の様に本実施形態の二次電池は非水系電解質として非水系電解液を用いた形態に限定されるものではなく、例えば固体の非水系電解質を用いた二次電池、すなわち全固体電池とすることもできる。全固体電池とする場合、正極活物質以外の構成は必要に応じて変更することができる。

[0101] 本実施形態の二次電池では、正極の材料として、既述の正極活物質を用いているため、高容量で高出力となる。

[0102] 特に、既述の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、例えば、2032型コイン電池の正極に用いた場合、200mAh/g以上の高い初期放電容量、すなわち高容量とすることができる。また、既述の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池では、正極抵抗を低減することができるため、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り、高出力が得られる。また、熱安定性が高く、安全性においても優れているといえる。

[0103] そして、本実施形態の二次電池は、各種用途に用いることができるが、高容量、高出力な二次電池とすることができるため、例えば常に高容量を要求される小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など）の電源に好適であり、高出力が要求される電気自動車用電源にも好適である。

[0104] また、本実施形態の二次電池は、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源として好適である。なお、本実施形態の二次電池は、純粋に電気エネルギーで駆動する電気自動車用の電源のみならず、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッド車用の電源としても用いることができる。

実施例

[0105] 以下に、実施例、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、以下に説明するように、実施例、比較例における正極活物質を用いて電池を製造し、評価を実施した。

（電池の製造、評価）

正極活物質の評価には、図1に示す2032型コイン電池11（以下、コイン型電池と称す）を使用した。

[0106] 図1に示すように、コイン型電池11は、ケース12と、このケース12内に收容された電極13とから構成されている。

[0107] ケース12は、中空かつ一端が開口された正極缶12aと、この正極缶1

2 a の開口部に配置される負極缶 1 2 b とを有しており、負極缶 1 2 b を正極缶 1 2 a の開口部に配置すると、負極缶 1 2 b と正極缶 1 2 a との間に電極 1 3 を收容する空間が形成されるように構成されている。

[0108] 電極 1 3 は、正極 1 3 a、セパレータ 1 3 c、および負極 1 3 b とからなり、この順で並ぶように積層されており、正極 1 3 a が正極缶 1 2 a の内面に集電体 1 4 を介して接触し、負極 1 3 b が負極缶 1 2 b の内面に集電体 1 4 を介して接触するようにケース 1 2 に收容されている。正極 1 3 a とセパレータ 1 3 c との間にも集電体 1 4 が配置されている。

[0109] なお、ケース 1 2 はガスケット 1 2 c を備えており、このガスケット 1 2 c によって、正極缶 1 2 a と負極缶 1 2 b 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 1 2 c は、正極缶 1 2 a と負極缶 1 2 b との隙間を密封してケース 1 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。

[0110] 上記の図 1 に示すコイン型電池 1 1 は、以下のようにして製作した。

[0111] まず、各実施例、比較例で作製したリチウムイオン二次電池用正極活物質 5 2. 5 m g、アセチレンブラック 1 5 m g、およびポリテトラフッ化エチレン樹脂 (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 1 3 a を作製した。作製した正極 1 3 a を真空乾燥機中 1 2 0 ° C で 1 2 時間乾燥した。

[0112] この正極 1 3 a と、負極 1 3 b、セパレータ 1 3 c、および電解液とを用いて、上述したコイン型電池 1 1 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。

[0113] なお、負極 1 3 b には、直径 1 4 m m の円盤状に打ち抜かれたペレット状の金属リチウムを用いた。

[0114] セパレータ 1 3 c 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 ₄ 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。

- [0115] 製造したコイン型電池 11 の性能を示す初期放電容量、正極抵抗は、以下のように評価した。
- [0116] 初期放電容量は、コイン型電池 11 を製作してから 24 時間程度放置し、開回路電圧 OCV (Open Circuit Voltage) が安定した後、正極に対する電流密度を 0.1 mA/cm^2 としてカットオフ電圧 4.3 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 3.0 V まで放電したときの容量を初期放電容量とした。
- [0117] また、正極抵抗は、コイン型電池 11 を充電電位 4.1 V で充電して、周波数応答アナライザ、およびポテンショガルバナスタット (ソーラトロン製、1255 B) を使用して交流インピーダンス法により測定すると、図 2 A に示すナイキストプロットが得られる。
- [0118] 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き図 2 B に示した等価回路を用いてフィッティング計算を行い、正極抵抗の値を算出した。
- [0119] なお、本実施例では、正極活物質、および二次電池の作製には、和光純薬工業株式会社製試薬特級の各試料を使用した。

[実施例 1]

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

(水洗工程)

母材として、Ni を主成分とする酸化物と水酸化リチウムを混合して焼成する公知技術で得られた $\text{Li}_{1.025}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表される、層状化合物であるリチウムニッケル複合酸化物を用意した。

- [0120] そして、6000 g の母材に 25 °C の純水を 6000 mL 添加してスラリーとし、15 分間該スラリーを攪拌することで水洗を行った。水洗後はフィルタープレスを用いて濾過することで固液分離した。濾過後に得られた濾液の電導度を横河電気株式会社製 SC メーター SC 72 により測定したところ

、56 mS/cmであった。また、洗浄ケーキの水分率は5.1質量%であった。

(充填工程)

洗浄ケーキを600g/分のペースで振動乾燥機（三菱マテリアルテクノ製、型番VFD-01F）に投入した。この際、同時に、リチウムを含有しないタングステン化合物である酸化タングステン（ WO_3 ）を振動乾燥機に投入した。酸化タングステンを投入する際、酸化タングステンに含まれるタングステンの原子数の、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるNi、Co、およびAlの原子数の合計に対する割合が0.15原子%となるように、酸化タングステン24gを2.4g/分のペースで添加した。これにより振動乾燥機内で被乾燥物である洗浄ケーキと、酸化タングステンとの一部が自然に混合された。

(乾燥工程)

振動乾燥機を用いて、真空雰囲気下、40Hzの周波数で充填工程で供給した被乾燥物を振動させながら乾燥機の温度を190℃に設定して10時間乾燥した。

- [0121] 乾燥工程終了後、被乾燥物を冷却して取り出した。
- [0122] 最後に目開き38 μ mの篩にかけて解砕することにより、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウムの粒子が配置された正極活物質を得た。なお、リチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子と、一次粒子が凝集した二次粒子とを有していた。
- [0123] 得られた正極活物質のW、Ni、Co、Alの含有量をICP発光分光分析装置（島津製作所製 型式：ICPS8100）を用いて、ICP発光分光法により分析したところ、得られた正極活物質が含有する、Niおよび元素Mの原子数の和に対する、Wの原子数の割合は0.15原子%であることが確認された。なお、得られた正極活物質が含有する、Niおよび元素Mの原子数の和に対する、Wの原子数の割合は、表1中ではタングステン量として記載している。

[0124] また、得られた正極活物質を用いて、既述の図1に示したコイン型電池を作製し、電池特性を評価した。評価結果を表1に示す。なお、正極抵抗は実施例1を1.0として相対値で示した。初期放電容量は214mAh/gであった。

[0125] 以下の他の実施例、比較例については、上記実施例1と変更した条件のみを示す。

[実施例2]

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

[0126] 試験条件と評価結果を表1に示す。

[実施例3]

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

[0127] 試験条件と評価結果を表1に示す。

[比較例1]

充填工程で、洗浄ケーキと酸化タングステン(WO_3)とを乾燥機に供給する際に、先に洗浄ケーキを供給し、洗浄ケーキの供給終了後に酸化タングステンを投入した点以外は、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。評価結果を表1に示す。

[比較例2]

乾燥機を定置型乾燥機(東京理化工機製VOS-451SD)に変え、乾燥工程において被乾燥物を流動させなかった点以外は実施例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。評価結果を表1に示す。

。

[0128] [表1]

	洗浄ケーキの 水分率	タンゲステン量	初期放電容量	正極抵抗
	質量%	原子%	mAh/g	-
実施例1	5.1	0.15	214	1.0
実施例2	5.0	0.15	212	0.7
実施例3	5.1	0.15	206	0.65
比較例1	4.9	0.15	204	1.4
比較例2	4.9	0.15	208	1.2

[評価]

表1から明らかなように、実施例1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おり、高容量とともに高出力が得られる優れた特性を有する電池となっていることが確認できる。

[0129] 実施例 1、2、3 の比較から、ニッケルとコバルトの組成比によらず、低抵抗で、高容量の材料が得られることが確認できる。

[0130] 比較例 1 では、充填工程において、乾燥機に投入した洗浄ケーキと、酸化タングステンとが完全に分離された状態で乾燥を開始している。このため、酸化タングステンの成分が十分に分散する前に水分が揮発してしまい、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面にタングステン酸リチウムが不均一に被覆されたため、実施例 1 よりも電池特性について劣るものになったと解される。

[0131] 比較例 2 は、乾燥工程において被乾燥物を流動させていなかったため、乾燥機内の被乾燥物内における酸化タングステンの分布に偏りが生じていたと考えられる。このため、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面をタングステン酸リチウムが不均一に被覆し、実施例 1 と比べて電池特性について劣るものになったと解される。

[0132] 以上にリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用正極活物質、リチウムイオン二次電池を、実施形態および実施例等で説明したが、本発明は上記実施形態および実施例等に限定されない。特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形、変更が可能である。

[0133] 本出願は、2019年2月21日に日本国特許庁に出願された特願2019-029866号に基づく優先権を主張するものであり、特願2019-029866号の全内容を本国際出願に援用する。

請求の範囲

- [請求項1] リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、元素M (M) と、を含有するリチウムニッケル複合酸化物 (ただし、前記元素MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Co、およびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) を、水により洗浄、濾過し、洗浄ケーキとする水洗工程と、
- 被乾燥物である前記洗浄ケーキと、リチウムを含有しないタングステン化合物とを乾燥機に充填する充填工程と、
- 前記乾燥機により、前記被乾燥物を流動させながら乾燥する乾燥工程と、を有し、
- 前記充填工程では、前記洗浄ケーキと、前記リチウムを含有しないタングステン化合物とを同時に前記乾燥機に供給している時間を有するリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項2] 前記リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、前記元素M (M) と、を物質量の比で $Li : Ni : M = y : 1 - x : x$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.20$) の割合で含有する請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項3] 前記水洗工程において、前記濾過後に得られる濾液の電導度が 40 mS/cm 以上 80 mS/cm 以下となるように、前記洗浄の条件を選択する請求項1または請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項4] 前記水洗工程で得られる前記洗浄ケーキの水分率が、 3.0 質量% 以上 10.0 質量% 以下である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項5] 前記リチウムを含有しないタングステン化合物が、酸化タングステン (WO_3)、およびタングステン酸 ($WO_3 \cdot H_2O$) から選択された1種類以上である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のリチ

ウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項6] 前記充填工程で供給する前記リチウムを含有しないタングステン化合物に含まれるタングステンの原子数の、前記リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケルおよび前記元素Mの原子数の合計に対する割合が0.05原子%以上3.0原子%以下である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

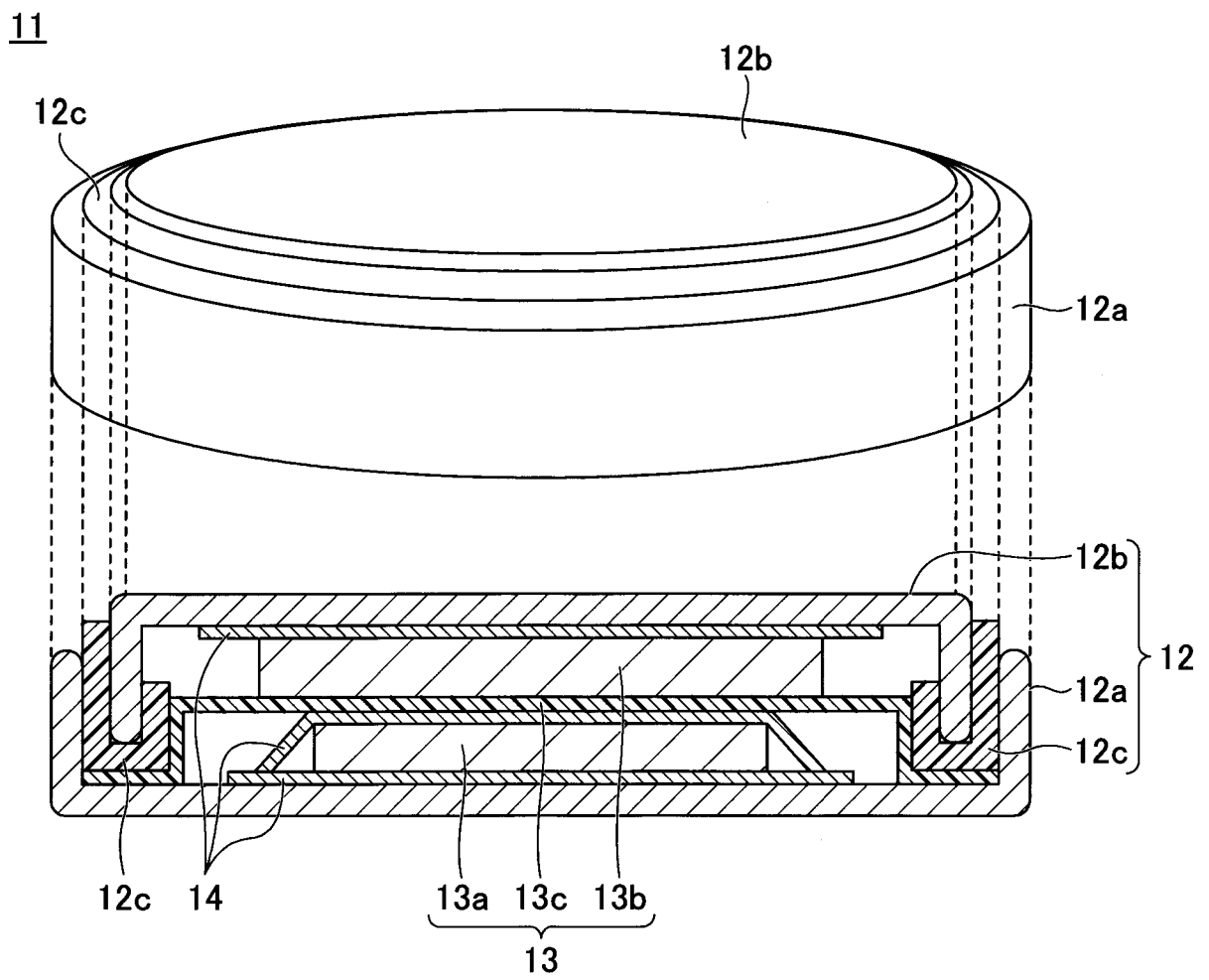
[請求項7] 前記乾燥工程において、乾燥する際の雰囲気、脱炭酸乾燥空気雰囲気、不活性ガス雰囲気、および真空雰囲気、から選択されたいずれかである請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項8] 前記乾燥工程の乾燥温度が100℃以上200℃以下である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

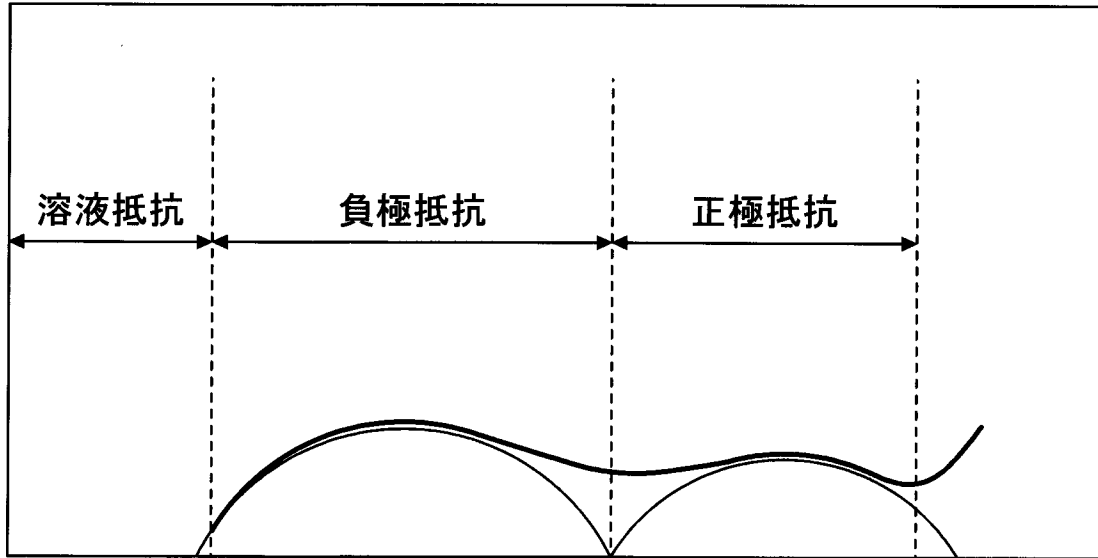
[請求項9] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法により得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項10] 請求項9に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含む正極を有するリチウムイオン二次電池。

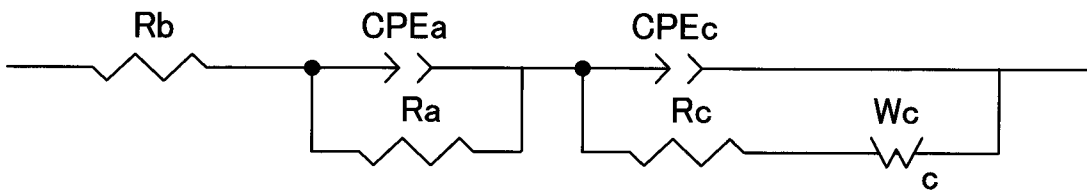
[図1]



[圖2A]



[圖2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36 (2006.01) i; H01M 4/505 (2010.01) i; H01M 4/525 (2010.01) i
 FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 C

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-084628 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.)	9-10
Y	18.05.2017 (2017-05-18) claims, paragraphs [0098]-[0126], examples	1-8
Y	JP 2016-183090 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 20.10.2016 (2016-10-20) claims, paragraph [0035]	1-8
A	JP 2017-117700 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 29.06.2017 (2017-06-29)	1-10
A	JP 2017-117766 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 29.06.2017 (2017-06-29)	1-10
A	JP 11-016566 A (HITACHI, LTD.) 22.01.1999 (1999-01-22)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 May 2020 (07.05.2020)

Date of mailing of the international search report
19 May 2020 (19.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/006361

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-084628 A	18 May 2017	US 2019/0020023 A1 claims, paragraphs [0109]-[0137], examples CN 108352527 A	
JP 2016-183090 A	20 Oct. 2016	(Family: none)	
JP 2017-117700 A	29 Jun. 2017	(Family: none)	
JP 2017-117766 A	29 Jun. 2017	(Family: none)	
JP 11-016566 A	22 Jan. 199	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 C		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-084628 A (住友金属鉱山株式会社) 18.05.2017 (2017-05-18) 特許請求の範囲、[0098]～[0126]、実施例	9-10
Y		1-8
Y	JP 2016-183090 A (住友金属鉱山株式会社) 20.10.2016 (2016-10-20) 特許請求の範囲、[0035]	1-8
A	JP 2017-117700 A (住友金属鉱山株式会社) 29.06.2017 (2017-06-29)	1-10
A	JP 2017-117766 A (住友金属鉱山株式会社) 29.06.2017 (2017-06-29)	1-10
A	JP 11-016566 A (株式会社日立製作所) 22.01.1999 (1999-01-22)	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
07.05.2020	19.05.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 阿川 寛樹 4X 4437 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006361

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-084628 A	18.05.2017	US 2019/0020023 A1 Claims, [0109]-[0137], Examples CN 108352527 A	
JP 2016-183090 A	20.10.2016	(ファミリーなし)	
JP 2017-117700 A	29.06.2017	(ファミリーなし)	
JP 2017-117766 A	29.06.2017	(ファミリーなし)	
JP 11-016566 A	22.01.1999	(ファミリーなし)	