(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年3月7日(07.03.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/048574 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 10/54* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/031203

(22) 国際出願日： 2023年8月29日(29.08.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-137701 2022年8月31日(31.08.2022) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ Kyoto (JP).

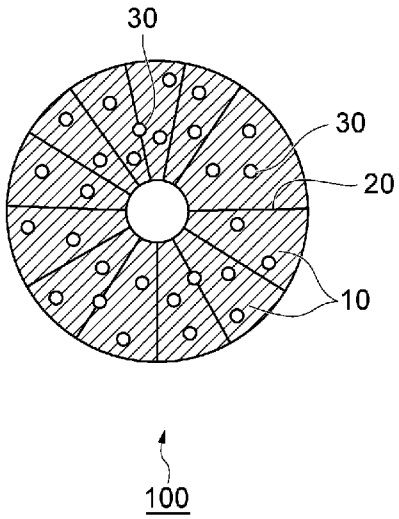
(72) 発明者: 滝口 竹元 毬恵 (TAKIGUCHI TAKEMOTO Marie); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 荒井 奈々 (ARAI Nana); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町５番１号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 島野 哲 (SHIMANO Satoshi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称： 正極活物質



(57) **Abstract:** This positive electrode active material for lithium secondary batteries comprises a plurality of secondary particles, in each of which a plurality of primary particles aggregate; and this positive electrode active material for lithium secondary batteries satisfies the requirements described below. (1) The secondary particles each internally comprise a plurality of voids, and the value at a cumulative frequency of 50% in the area-based cumulative frequency distribution of the circle-equivalent diameters of the voids on the basis of the cross-sectional images of the secondary particles is more than 0.2 μm but not more than 0.65 μm, while the value at a cumulative frequency of 50% in the area-based cumulative frequency distribution of the circularity of the voids on the basis of the cross-sectional images of the secondary particles is 2.2 to 6.5. (2) The primary particles are formed of an oxide which contains one or more elements that are selected from the element group 1 shown below and one or more elements that are selected from the element group 2 shown below. Element group 1: Ni, Co, Mn, Fe, Al and P Element group 2: Li, Na, K, Ca, Sr, Ba and Mg

WO 2024/048574 A1

［続葉有］

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:リチウム二次電池用正極活物質は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を複数含み、下記要件を満たす。(1)前記二次粒子の内部に複数の空隙を有し、前記二次粒子の断面画像に基づく前記空隙の円相当径の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値が０．２μｍより大きく０．６５μｍ以下であり、かつ、前記二次粒子の断面画像に基づく前記空隙の円形度の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値が２．２以上６．５以下である。(2)前記一次粒子は、下記の元素群１から選ばれる１種以上の元素と、元素群２から選ばれる１種以上の元素とを含有する酸化物である。元素群１:Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｐ 元素群２:Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｍｇ

明　細　書

発明の名称 ： 正極活物質

技術分野

[0001]　本発明は、正極活物質に関する。

背景技術

[0002]　従来、リチウムイオン二次電池の正極活物質として、リチウム等の複数の元素を含有する酸化物が知られている。

[0003]　例えば、特許文献１～４には、種々の元素を添加して特性を高めることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許６２０９４３５号公報

特許文献2：特開２０１４－２１６２４５号公報

特許文献3：特表２０２０－５２５９９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　発明者らは、電池の特性の１つとして、内部電気抵抗の充電深度依存性に着目した。正極活物質として複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池において、充電深度の変動に伴って内部抵抗が大きく変動する傾向がある。

[0006]　充電深度の変化に応じて内部抵抗が大きく変化することは、電池の特性として好ましくない。

[0007]　本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、充電深度に応じた内部抵抗の変動を低減できる正極活物質を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008]　［１］複数の一次粒子が凝集した二次粒子を複数含み、下記要件を満たす、リチウム二次電池用正極活物質。

（１）前記二次粒子の内部に複数の空隙を有し、前記二次粒子の断面画像に

基づく前記空隙の円相当径の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値が０．２μｍより大きく０．６５μｍ以下であり、かつ、前記二次粒子の断面画像に基づく前記空隙の円形度の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値が２．２以上６．５以下である。

（２）前記一次粒子は、下記の元素群１から選ばれる１種以上の元素と、元素群２から選ばれる１種以上の元素とを含有する酸化物である。

元素群１：Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｐ

元素群２：Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｍｇ

[0009] ［２］前記リチウム二次電池用正極活物質の組成が、下式のように表される請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[0010] $Li_{1+a}M^{2}_{b}M^{1}M^{T}_{c}O_{2+d}X_{e}$

ただし、M^{2}は、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、及び、Ｍｇからなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

M^{1}は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ａｌ、及び、Ｐからなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

M^{T}は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、及び、Ｆｅ以外の遷移金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

ＸはＯ及びＰを除く非金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

$-0.4<a<1.5$，$0\leqq b<0.5$，$0\leqq c<0.5$，$-0.5<d<1.5$，$0\leqq e<0.5$を満たす。

[0011] ［３］下記の工程（１）～（３）により得られる、請求項［１］又は［２］に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

工程（１）：正極活物質、及び、結着材を含む電極合材に、カリウム化合物及びナトリウム化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物を含有する活性化処理剤を混合する工程

工程（２）：得られた混合物を、前記活性化処理剤の溶融開始温度以上の保持温度に加熱して、前記混合物中に含まれる正極活物質を活性化する工程

工程（３）：前記加熱後の混合物を、水を含む液体と接触させて固体成分及び液体成分を含むスラリーを得て、その後、前記スラリーを固体成分と液体成分とに分離する工程

発明の効果

[0012] 充電深度に応じた内部抵抗の変動を低くすることのできる正極活物質が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]一実施形態にかかる正極活物質の断面の概略模式図である。

[図2]（ａ）及び（ｂ）は、正極活物質の製造に用いる原料正極活物質の断面の概略模式図である。

[図3]（ａ）は実施例１の原料の正極活物質の断面ＳＥＭ写真であり、（ｂ）は実施例１で得られた活性化正極活物質の断面ＳＥＭ写真である。

[図4]（ａ）は実施例２の原料の正極活物質の断面ＳＥＭ写真であり、（ｂ）は実施例２で得られた活性化正極活物質の断面ＳＥＭ写真である。

[図5]（ａ）は実施例３の原料の正極活物質の断面ＳＥＭ写真であり、（ｂ）は実施例３で得られた活性化正極活物質の断面ＳＥＭ写真である。

[図6]は比較例１の正極活物質の断面ＳＥＭ写真である。

[図7]は比較例２の正極活物質の断面ＳＥＭ写真である。

[図8]は比較例３の正極活物質の断面ＳＥＭ写真である。

発明を実施するための形態

[0014] ＜正極活物質＞

本発明の実施形態に係る正極活物質について説明する。

[0015] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を複数含み、下記要件を満たす。

（１）前記二次粒子の内部に複数の空隙を有し、前記二次粒子の断面画像に基づく前記空隙の円相当径の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値が０．２μｍより大きく０．６５μｍ以下であり、かつ、前記二次粒子群の断面画像に基づく前記空隙の円形度の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値

が２．２以上６．５以下である。

（２）前記一次粒子は、下記の元素群１から選ばれる１種以上の元素と、元素群２から選ばれる１種以上の元素とを含有する酸化物である。

元素群１：Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｐ

元素群２：Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｍｇ

[0016] 図１に、本実施形態に係る正極活物質１００の一例の模式断面図を示す。正極活物質１００は、多数の一次粒子１０が凝集した二次粒子（凝集体）である。一次粒子１０間には粒界２０が形成されている。正極活物質１００は、多数の空隙３０を有する。空隙３０は、一次粒子１０内に完全に埋め込まれていてもよく、粒界２０に、すなわち一次粒子１０間に存在していてもよい。空隙とは、断面において閉鎖しており、二次粒子の外部と連通していないものを指す。空隙３０は、一次粒子内に存在していることが好適である。

[0017] 本実施形態においては、正極活物質（二次粒子）の断面画像に基づく空隙３０の円相当径の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値ＥＣＤ５０が０．２μｍより大きく０．６５μｍ以下である。値ＥＣＤ５０は、０．２５μｍ以上であってよく、０．３μｍ以上であってよく、０．４μｍ以上であってもよい。値ＥＣＤ５０は、０．６μｍ以下でもよく、０．５５μｍ以下でもよく、０．５μｍ以下でもよい。

[0018] また、正極活物質（二次粒子）群の断面画像に基づく前記空隙の円形度の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値ＣＲＴ５０が２．２以上６．５以下である。値ＣＲＴ５０は２．５以上であってよい。値ＣＲＴ５０は６．０以下であってもよく５．５以下でもよく、５．０以下でもよい。

[0019] 断面画像は走査型電子顕微鏡により得られる画像であることができ、フィールドエミッション型の走査型電子顕微鏡の画像が好適である。加速電圧は５ｋＶとすることができ、倍率は×１０００程度とすることができ、画像分解能は０．０２３μｍ／ｐｉｘとすることができる。

断面画像の撮影対象となるサンプルの例は、正極活物質（二次粒子）群を樹脂中に埋め込んだサンプル、正極活物質層を樹脂に埋め込んだサンプル、

又は、正極を樹脂に埋め込んだサンプルである。サンプルを断面加工する方法としては、イオンミリング法、研磨法などの各種の断面加工法を適用できる。

[0020] 空隙を検出する対象の二次粒子の円相当径は１．５μｍ以上とすることが好適である。また、円相当径が０．０５μｍ以上の空隙を面積等の検出対象とすることが好適である。

[0021] 空隙の円形度は、$L^2/4\pi S$で定義され、Ｌは空隙の周囲長であり、Ｓは空隙の面積であり、円形度は１以上の値を取り、１に近いほど円に近くなる。

[0022] 断面画像中の各空隙を、画像解析ソフト等により検出し、面積、円相当径、円形度を求めることができる。さらに、円相当径及び円形度のそれぞれについて、空隙の個数基準でなく、空隙の面積で重み付けをすることにより、面積基準の累積頻度分布を得ることができる。

[0023] 累積頻度分布における二次粒子の総数は５００程度とすることができ、累積頻度分布における空隙の総数は数千～数万とすることが好適である。

[0024] 断面画像における二次粒子の平均空隙率は、３～１５％とすることができる。平均空隙率は４％以上でもよく、５％以上でもよい。二次粒子の平均空隙率は、１４％以下でもよく、１３％以下でもよい。断面画像における各二次粒子の空隙率とは、各二次粒子の全断面積（空隙含む）に対する、各二次粒子の全空隙の面積比である。測定対象は、円相当径が１．５μｍ以上の二次粒子であり、５００個の二次粒子の空隙率の算術平均により、平均空隙率を取得できる。

[0025] レーザ回折法による二次粒子（正極活物質）の累積体積粒度分布の５０％頻度の値Ｄ５０に特に限定はないが、０．１μｍ以上でもよく、１μｍ以上でよく、２μｍ以上でもよく、５００μｍ以下でもよく、２００μｍ以下でもよく、１００μｍ以下でもよく、５０μｍ以下でもよく、２０μｍ以下でもよい。

[0026] 正極活物質が$Li_{1+a}M^2_bM^1M^T_cO_{2+d}X_e$（Ａ式）で表されることが好

適である。

ただし、M^2は、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＭｇからなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、M^1はＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｐからなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、M^TはＮｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、及びＦｅ以外の遷移金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、ＸはＯ及びＰを除く非金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、$-0.4<a<1.5$，$0\leqq b<0.5$，$0\leqq c<0.5$，$-0.5<d<1.5$，$0\leqq e<0.5$、を満たす。

[0027] M^Tは、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｗ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｚｒ、Ｇａ、Ｖ、Ｂ、Ｓｉ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｇｅ、Ｃｒ、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ、Ｔａ、Ｔｃ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、及びＩｎからなる群から選択される少なくとも１種の元素であることが好ましい。

[0028] Ｘの例は、Ｆ、Ｓ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｎである。

[0029] M^1の中でも、Ｎｉを少なくとも含むことが好ましい。

[0030] また、M^1におけるＮｉのモル分率は０．３～０．９５であることがより好ましい。

[0031] 複合酸化物の結晶構造には、特に制限はないが、層状構造が好ましく、六方晶型または単斜晶型の結晶構造がより好ましい。

[0032] 六方晶型の結晶構造は、Ｐ３、$P3_1$、$P3_2$、Ｒ３、Ｐ－３、Ｒ－３、Ｐ３１２、Ｐ３２１、$P3_112$、$P3_121$、$P3_212$、$P3_221$、Ｒ３２、Ｐ３ｍ１、Ｐ３１ｍ、Ｐ３ｃ１、Ｐ３１ｃ、Ｒ３ｍ、Ｒ３ｃ、Ｐ－３１ｍ、Ｐ－３１ｃ、Ｐ－３ｍ１、Ｐ－３ｃ１、Ｒ－３ｍ、Ｒ－３ｃ、Ｐ６、$P6_1$、$P6_5$、$P6_2$、$P6_4$、$P6_3$、Ｐ－６、Ｐ６／ｍ、$P6_3$／ｍ、Ｐ６２２、$P6_122$、$P6_522$、$P6_222$、$P6_422$、$P6_322$、Ｐ６ｍｍ、Ｐ６ｃｃ、$P6_3cm$、$P6_3mc$、Ｐ－６ｍ２、Ｐ－６ｃ２、Ｐ－６２ｍ、Ｐ－６２ｃ、Ｐ６／ｍｍｍ、Ｐ６／ｍｃｃ、$P6_3$／ｍｃｍおよび$P6_3$／ｍｍｃからなる群より選ばれるいずれか一つの空間群に帰属する。

[0033] 単斜晶型の結晶構造は、Ｐ２、$P2_1$、Ｃ２、Ｐｍ、Ｐｃ、Ｃｍ、Ｃｃ、Ｐ

２／ｍ、Ｐ２$_1$／ｍ、Ｃ２／ｍ、Ｐ２／ｃ、Ｐ２$_1$／ｃおよびＣ２／ｃからなる群より選ばれるいずれか一つの空間群に帰属する。

[0034] さらには、六方晶型の結晶構造に含まれるＲ－３ｍまたは単斜晶型の結晶構造に含まれるＣ２／ｍの空間群に帰属することが好ましい。

[0035] なお、正極活物質の結晶構造はＣｕＫα線を線源とする粉末エックス線回折測定により得られる粉末Ｘ線回折図形から同定される。

[0036] 本実施形態に係る正極活物質は、円形度が高く、かつ、比較的小さな円相当径の空隙を含んでおり、リチウムイオン二次電池において、電池抵抗のＳＯＣ依存性が低い。この理由は明らかではないが、以下の寄与が考えられる。

[0037] リチウムイオン二次電池においては、正極活物質と電解液との界面におけるリチウムイオンの挿入脱離を伴って充電と放電が行われ、リチウムイオンが正極材粒子内の結晶中を拡散する。特に充電深度の浅い領域ではリチウムイオン席の占有率が高くなることから、粒子内へのリチウムイオンの拡散は小さくなりやすい傾向にあり、電池抵抗が高くなりやすい。

[0038] 粒子内にクラックが存在する場合は、正極活物質と電解液の界面が増すことから界面でのリチウムイオンの挿入脱離は活性化するが、一次粒子の間に隙間が出来てしまうために二次粒子全体へのリチウムイオンの拡散は阻害される。

[0039] 粒子内部に円形度が高く、かつ、比較的小さな円相当径の適切な空隙が存在することで、正極活物質の粒子外周部のみならず粒子内部で、正極活物質と電解液の界面が形成されるとともに、粒子同士の接触があることから二次粒子全体へのリチウムイオンの拡散もスムーズに進行と考えられる。そのため正極活物質の二次粒子の内におけるリチウムイオンの拡散距離を小さくでき、粒子内および粒子間にリチウムイオンがより均一に拡散しやすくなる。特に充電深度の浅い領域において、リチウムイオンがより均一に拡散しやすくなる影響が強く現われ電池抵抗を下げる効果が顕著となり、その結果、電池抵抗のＳＯＣ依存性が低く抑制できるということが考えられる。

[0040] （正極活物質の製造方法）

以下、上記の正極活物質の製造方法の一例について説明する。

[0041] 本発明の実施形態に係る正極活物質は、例えば、以下の工程（１）～（３）により製造することができる。

[0042] 工程（１）：正極活物質、及び、結着材を含む電極合材に、１種または２種以上のアルカリ金属化合物を含有する活性化処理剤を混合する工程

工程（２）：得られた混合物を、前記活性化処理剤の溶融開始温度以上の保持温度に加熱して、前記混合物中に含まれる正極活物質を活性化する工程

工程（３）：前記加熱後の混合物を、水を含む液体と接触させて固体成分及び液体成分を含むスラリーを得て、その後、前記スラリーを固体成分と液体成分とに分離する工程である。この工程で、分離後の液体成分中のカリウム及びナトリウムの合計含有量が０．０９０～２．０質量％以下であり、分離後の固体成分中のカリウム及びナトリウムの合計含有量が１．２質量％以下であることが好適である。

[0043] 以下、本実施形態における各工程について詳細に説明する。

[0044] 工程（１）：活性化処理剤混合工程

工程（１）では、電極合材とアルカリ金属化合物とを混合して混合物を得る。

[0045] まず、正極活物質、及び、結着材を含む、電極合材を準備する。

電極合材は、正極活物質、結着材、及び、電解質を含み、電解質洗浄溶媒との接触により電解質の少なくとも一部が除去された電極合材でもよい。

[0046] ＜電解質洗浄溶媒との接触前の電極合材＞

接触前の電極合材は、正極活物質、及び、結着材、を含み、正極活物質が結着材により互いに結着されている。電極合材は、さらに、導電材を含んでもよく、その場合、正極活物質及び導電材が互いに結着剤により結着されている。電極合材は、さらに、電解質を含んでもよい。電解質は、電池の電解液に由来して電極合材に含浸される成分である。

[0047] ＜正極活物質＞

正極活物質の例は、リチウム、酸素、フッ素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、硫黄、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、イットリウム、ニオブ、モリブデン、銀、インジウム、タングステン、などを構成元素とする複合化合物である。

[0048] なお、正極活物質は単一の化合物のみからなってもよいし、複数の化合物から構成されていてもよい。

[0049] 好適な正極活物質の例は、下記の元素群１から選ばれる１種以上の元素と、元素群２から選ばれる１種以上の元素とを含有する複合酸化物である。

[0050] 元素群１：Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｐ

元素群２：Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｍｇ

[0051] 中でも、正極活物質は、以下の化学式で表されることが好適である。

[0052] $Li_{1+a}M^{2}_{b}M^{1}M^{T}_{c}O_{2+d}X_{e}$

ただし、M^{2}は、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、及び、Ｍｇからなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

M^{1}は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ａｌ、及び、Ｐからなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

M^{T}は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、及び、Ｆｅ以外の遷移金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

Ｘは、Ｏ及びＰを除く非金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

$-0.4<a<1.5$，$0\leqq b<0.5$，$0\leqq c<0.5$，$-0.5<d<1.5$，$0\leqq e<0.5$を満たす。

[0053] M^{T}は、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｗ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｚｒ、Ｇａ、Ｖ、Ｂ、Ｓｉ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｇｅ、Ｃｒ、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ、Ｔａ、Ｔｃ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、及びＩｎからなる群から選択される少なくとも１種の元素であることが好ましい。Ｘの例は、Ｆ、Ｓ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｎである。

[0054] 正極活物質は、ＬｉとＮｉを少なくとも含む複合酸化物であることが好ましい。

[0055] また、前記正極活物質において、M^1におけるＮｉのモル分率は０．３～０．９５であることがより好ましい。

[0056] 正極活物質としての上記複合酸化物の結晶構造には、特に制限はないが、好ましい結晶構造として、層状構造が挙げられる。さらに好ましくは、六方晶型または単斜晶型の結晶構造が好ましい。

[0057] 六方晶型の結晶構造は、Ｐ３、$P3_1$、$P3_2$、Ｒ３、Ｐ－３、Ｒ－３、Ｐ３１２、Ｐ３２１、$P3_112$、$P3_121$、$P3_212$、$P3_221$、Ｒ３２、Ｐ３ｍ１、Ｐ３１ｍ、Ｐ３ｃ１、Ｐ３１ｃ、Ｒ３ｍ、Ｒ３ｃ、Ｐ－３１ｍ、Ｐ－３１ｃ、Ｐ－３ｍ１、Ｐ－３ｃ１、Ｒ－３ｍ、Ｒ－３ｃ、Ｐ６、$P6_1$、$P6_5$、$P6_2$、$P6_4$、$P6_3$、Ｐ－６、Ｐ６／ｍ、$P6_3$／ｍ、Ｐ６２２、$P6_122$、$P6_522$、$P6_222$、$P6_422$、$P6_322$、Ｐ６ｍｍ、Ｐ６ｃｃ、$P6_3cm$、$P6_3mc$、Ｐ－６ｍ２、Ｐ－６ｃ２、Ｐ－６２ｍ、Ｐ－６２ｃ、Ｐ６／ｍｍｍ、Ｐ６／ｍｃｃ、$P6_3$／ｍｃｍおよび$P6_3$／ｍｍｃからなる群より選ばれるいずれか一つの空間群に帰属する。

[0058] 単斜晶型の結晶構造は、Ｐ２、$P2_1$、Ｃ２、Ｐｍ、Ｐｃ、Ｃｍ、Ｃｃ、Ｐ２／ｍ、$P2_1$／ｍ、Ｃ２／ｍ、Ｐ２／ｃ、$P2_1$／ｃおよびＣ２／ｃからなる群より選ばれるいずれか一つの空間群に帰属する。

[0059] さらには、六方晶型の結晶構造に含まれるＲ－３ｍまたは単斜晶型の結晶構造に含まれるＣ２／ｍの空間群に帰属することが好ましい。

[0060] 電極合材中の正極活物質の粒子径（円相当径）には特に制限はない。通常、０．００１～１００μｍ程度である。正極活物質は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子の形態であることができる。

[0061] ＜導電材＞

導電材の例は、金属粒子等の金属系導電材、及び、炭素材料からなる炭素系導電材である。

[0062] 炭素系導電材の例は、具体的には黒鉛粉末、カーボンブラック（例えば、

アセチレンブラック）および繊維状炭素材料（例えば黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブ）である。

[0063] 炭素系導電材は、単一の炭素材料でもよいし、複数の炭素材料から構成されていてもよい。

[0064] また、炭素系導電材として用いられる炭素材料の比表面積は、通常０．１～５００ｍ^2／ｇであることができる。

[0065] その場合、導電材は３０ｍ^2／ｇ以上の炭素系導電材のみからなることができ、３０ｍ^2／ｇ以上のカーボンブラックであってもよく、３０ｍ^2／ｇ以上のアセチレンブラックであってもよい。

[0066] なお、後述する酸化力のあるアルカリ金属化合物を含む活性化処理剤を用いる場合、炭素系導電材の酸化処理の速度を高めることができ、比表面積が小さい炭素材料であっても酸化処理することができる場合がある。

[0067] ＜結着材＞

電極合材に含まれる結着材（活性化処理前結着材）の例は、熱可塑性樹脂であり、具体的には、ポリフッ化ビニリデン（以下、ＰＶｄＦということがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、ＰＴＦＥということがある。）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体および四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂；スチレンブタジエン共重合体（以下、ＳＢＲということがある。）；が挙げられ、これらの二種以上の混合物であってもよい。

[0068] 電極合材中の正極活物質、導電材及び結着材の配合量に特段の限定はない。結着材の配合量は、正極活物質１００重量部に対し、０．５～３０重量部であることができ、１～５重量部であってもよい。導電剤の配合量は、０であってもよいが、正極活物質１００重量部に対し、０～５０重量部であることができ、１～１０重量部であってもよい。

[0069] ＜電解質＞

電解質の例は、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2F)_2$、$LiCF_3SO_3$である。電極合材に含まれる電解質の量に限定はないが０．０００５～７質量％であることができる。

[0070] 電極合材は、電解液に由来する溶媒を含んでいてもよい。溶媒の例は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートである。

[0071] このような電極合材は、集電体と電極合材層とを有する廃電極から電極合材を分離して回収することにより得ることができる。

[0072] 「廃電極」とは、廃棄された電池から回収された電極、及び、電極及び電池の製造の過程で発生する電極の廃棄物であることができる。廃棄された電池は、使用済みの電池であってもよく、未使用であるが規格外品の電池であってもよい。また、電極の廃棄物は、電池の製造工程で発生する電極の端部、及び、規格外品の電極であることができる。また、電極合材製造工程で生じる、集電体に貼り付けられていない電極合材の廃棄品を用いることもできる。

[0073] なお、充放電サイクルを多数回繰り返した使用済みの電池の廃電極では、正極活物質の二次粒子１００’において、図２の（ｂ）のように、一次粒子１０間にクラックが形成されていることが多く、充放電サイクルの経過回数が少ない電池の廃電極、あるいは、市販の正極活物質では、二次粒子１００’において図２の（ａ）のように一次粒子１０間にクラック２５が形成されていない場合が多い。本実施形態の正極活物質の製造において、原料となる正極活物質にクラックが生じていてもクラックが生じていなくてもよい。

[0074] 電極は、アルミニウム箔及び銅箔などの金属箔である集電体と、当該集電体上に設けられた電極合材層とを有する。電極合材層は、集電体の片面に設けられてもよく、両面に設けられていてもよい。

[0075] 電極合材層と集電体とを有する電極から電極合材から分離する方法としては、集電体から電極合材層を機械的に剥離する方法（例えば、集電体から電極合材を掻き落とす方法）、電極合材層と集電体との界面に溶剤を浸透させ

て集電体から電極合材層を剥離する方法、アルカリ性もしくは酸性の水溶液を用いて、集電体を溶解して電極合材層を分離する方法などがある。好ましくは、集電体から電極合材層を機械的に剥離する方法である。

[0076] （電極合材の洗浄）

つづいて、準備した電極合材に対して、電解質洗浄溶媒を接触させて、電極合材から電解質の少なくとも一部を除去する。具体的には、正極活物質、結着材、及び、電解質を含む電極合材を、電解質洗浄溶媒と接触させて固体成分と液体成分とを含むスラリーを得て、その後、前記スラリーを固体成分と液体成分とに分離する。

[0077] 固液分離とは、前記スラリーを液体成分と固体成分とに分離する工程である。固液分離の方法としては、従来公知の方法でよく、例えば、ろ過や遠心分離法が挙げられる。

[0078] 電解質洗浄溶媒に特に限定はない。例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル類；水；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エタノール、メタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類が挙げられる。

[0079] 電極合材に対して電解質洗浄溶媒を接触させることは、公知の粉体と液体との接触装置、例えば、攪拌槽等で行うことができる。

[0080] 電極合材を電解質洗浄溶媒と接触させる工程において、スラリー濃度、すなわち、スラリーの体積に対する固体成分の濃度が３～２０００ｇ／Ｌであることが好適である。

[0081] 電極合材を電解質洗浄溶媒と接触させる工程において、電極合材と洗浄溶媒とを攪拌してスラリーを得ることが好適である。攪拌翼の先端の周速は０．１～１．０ｍ／ｓとすることができる。

[0082] 接触方法に特に限定はないが、以下の（４）工程により行うことが好適である。

[0083] 工程（４）：電解質含有電極合材洗浄工程

工程（４）は、工程（１）の電解質の少なくとも一部が除去された電極合材を得る工程であって、正極活物質、結着材、及び、電解質を含む電極合材を、電解質洗浄溶媒と接触させて固体成分と液体成分とを含むスラリーを得て、その後、前記スラリーを固体成分と液体成分とに分離する工程である。分離後の液体成分中のＰ量が０．００２０～２．０質量％、Ｆ量が０．０１～７．０質量％であり、かつ、分離後の固体成分中に残存するＰ量が０．７質量％以下であることが好適である。

[0084] 電極合材の洗浄工程において、固液分離した後、得られた固体成分のリンスを実施してもよい。リンスとは、得られた固体成分に再び電解質洗浄溶媒を接触させてスラリーを得て、その後、スラリーを再び固体成分と液体成分とに分離する操作である。電極合材の洗浄では、リンスを複数回実施してもよい。リンスにおけるスラリー濃度も上記と同様にすることができる。リンスにおいても、上述のようにスラリーの攪拌を行うことができる。

[0085] 電極合材の洗浄工程において、固体成分と液体成分との接触時間が、１分間以上２５時間未満であることも好適である。電極合材の洗浄工程における固体成分と液体成分との接触時間とは、電極合材と電解質洗浄溶媒とが接触している時間である。例えば、リンスを行わない場合には、固体成分と液体成分との接触時間は、電解質を含む電極合材（固体成分）と、電解質洗浄溶媒との接触を開始してから、スラリーを固体成分及び液体成分に固液分離する操作が完了するまでに要した時間Ａである。リンスを行う場合には、固体成分と液体成分との接触時間は、上記の時間Ａと、各リンスの工程において、分離後の固体成分と、電解質洗浄溶媒との接触を開始してから、固体成分と液体成分との固液分離が完了するまでに要した時間Ｂとの和である。固液分離をろ過で行う場合には、固液分離の完了時刻は、ろ過の終了時刻となる。

[0086] 上記の工程（４）では、固液分離後の液体成分中のＰ量が０．００２０～２．０質量％、Ｆ量が０．０１～７．０質量％であり、かつ、固液分離後の

固体成分中に残存するＰ量が０．７質量％以下であってよい。

[0087] 固液分離後の液体成分中のＰの量及びＦの量、及び、固液分離後の固体成分中のＰの量が高すぎないことにより、電極合材から電解質を十分に除去できる。例えば、電解質が残っていると以下の反応が起こり、正極活物質の構造が層状岩塩構造からスピネル構造に変化してしまう。

[0088] $LiPF_6+16LiMO_2+2O_2\rightarrow 6LiF+Li_3PO_4+8LiM_2O_4$

また、活性化剤として炭酸リチウムを含む場合、以下の反応によるリチウムの消費も起こる。

[0089] $LiPF_6+4Li_2CO_3\rightarrow 6LiF+Li_3PO_4+4CO_2$

一方、固液分離後の液体成分中のＰの量及びＦの量が低すぎないことにより、過度な洗浄による正極活物質の劣化が抑制される。

[0090] なお、１又は複数回のリンス工程を行う場合には、最初の固液分離で得られた液体成分と、その後の１又は複数回のリンスの固液分離で得られた液体成分とを、すべて混合した合計液体成分におけるＰ及びＦの含有量が、順に０．００２０～２．０質量％、及び、０．０１～７．０質量％を満たす。１又は複数回のリンス工程を行う場合には、最後の固液分離で得られた固体成分におけるＰの含有量が０．７質量％以下を満たす。また、洗浄を連続式で行う場合には、装置から連続的に排出される液体成分に対するＰ及びＦの含有量が上記の範囲に入ればよい。

[0091] また、リンスを行わない場合、及び、１又は複数回のリンスを行う場合のいずれにおいても、電極合材の洗浄において、最後の固液分離で得られた液体成分におけるＰの含有量は２．０質量％以下、および、Ｆの含有量は７．０質量％以下に入ることが好適であり、Ｐの含有量は０．００２０質量％以上、Ｆの含有量が０．０１質量％以上であることも好適である。また、洗浄を連続式で行う場合には、装置から排出される液体成分に対するＰ量およびＦ量が順に０．００２０～２．０質量％、及び、０．０１～７．０質量％の範囲に入ればよい。

[0092] 固液分離後の固体成分中に残存するＰ量は０．０００１質量％以上であってもよい。固液分離後の固体成分中に残存するＦ量は、３．５質量％以下とすることができ、０．０００１質量％以上であってもよい。

[0093] 分離された固体成分は、必要に応じて、減圧及び／または加熱により電解質洗浄溶媒の乾燥を行うことができる。加熱温度は、５０～２００℃とすることができる。

[0094] （電解質の少なくとも一部が除去された電極合材と活性化処理剤との混合）

次に、準備した電解質の除去後の電極合材に、カリウム化合物及びナトリウム化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物を含有する活性化処理剤を混合して混合物を得る。

[0095] 電極合材と活性化処理剤との混合方法は、乾式混合又は湿式混合のいずれでもよく、これらの混合方法の組み合わせでもよく、その混合順序も特に制限されない。

[0096] 混合の際には、ボールなどの混合メディアを備えた混合装置を用いて、粉砕混合する工程を経ることが好ましく、これにより混合効率を向上させることができる。

[0097] 混合方法としては、より簡便に混合が行える点で乾式混合が好ましい。乾式混合においては、Ｖ型混合機、Ｗ型混合機、リボン混合機、ドラムミキサー、攪拌翼を内部に備えた粉体混合機、ボールミル、振動ミルまたはこれらの装置の組み合わせを用いることができる。

[0098] 乾式混合に用いる混合装置としては、攪拌翼を内部に備えた粉体混合機が好ましく、具体的には、レーディゲミキサー（株式会社マツボー製）を挙げることができる。

[0099] 以下、本工程で使用される活性化処理剤について詳細に説明する。

[0100] ＜活性化処理剤＞

活性化処理剤は、カリウム化合物及びナトリウム化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物を含有する。ここで、カリウムおよび／又

はナトリウムをアルカリ金属元素Ｘとよぶことがある。活性化処理剤は、カリウム化合物及びナトリウム化合物以外に、Ｌｉなどの他のアルカリ金属を含むアルカリ金属化合物を含有してもよい。

[0101] 活性化処理剤が正極活物質と接触すると、正極活物質を活性化させることができる。活性化処理剤におけるアルカリ金属化合物が特に溶融部分を含む場合には、該溶融部分と正極活物質との接触性が向上することで、正極活物質の活性化がより促進される。

[0102] また、電極合材は、結着材及び／又は電解液に由来してフッ素を含む化合物を含むことがあるが、該フッ素を含む化合物と活性化処理剤とを接触させることで、フッ素成分がアルカリ金属フッ化物として安定化するため、フッ化水素などの腐食性ガスが発生することを抑制することができる。なお、フッ化水素は正極活物質の活性を落とすことからも発生を防止することが望ましい。

[0103] 活性化処理剤における全アルカリ金属化合物の割合は、アルカリ金属化合物の種類や、対象となる正極活物質の種類等に考慮して適宜設定されるが、活性化処理剤全重量に対して、通常、５０重量％以上、好ましくは７０重量％以上（１００重量％含む）である。

[0104] アルカリ金属化合物中に含まれるアルカリ金属のうちカリウム及びナトリウムからなる群から選択される少なくとも１種のアルカリ金属の濃度は、０～１００モル％で任意に調整できるが、好ましくは１０モル％以上、より好ましくは２０モル％以上であり、好ましくは９０モル％以下であり、より好ましくは８０モル％以下である。

[0105] 活性化処理剤の成分となるアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の、水酸化物、ホウ酸塩、炭酸塩、酸化物、過酸化物、超酸化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、塩化物、バナジウム酸塩、臭酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩が挙げられる。これらは活性化処理剤の成分として、単独でも複数を組み合わせて使用することができる。

[0106] 好適なアルカリ金属化合物の具体例としては、ＬｉＯＨ、ＮａＯＨ、ＫＯ

H、ＲｂＯＨ、ＣｓＯＨ等の水酸化物；

$LiBO_2$、$NaBO_2$、KBO_2、$RbBO_2$、$CsBO_2$等のホウ酸化物；

Li_2CO_3、Na_2CO_3、K_2CO_3、$RbCO_3$、$CsCO_3$等の炭酸塩；

Li_2O、Na_2O、K_2O、Rb_2O、Cs_2O等の酸化物；

Li_2O_2、Na_2O_2、K_2O_2、Rb_2O_2、Cs_2O_2等の過酸化物；

LiO_2、NaO_2、KO_2、RbO_2、CsO_2等の超酸化物；

$LiNO_3$、$NaNO_3$、KNO_3、$RbNO_3$、$CsNO_3$等の硝酸塩；

Li_3PO_4、Na_3PO_4、K_3PO_4、Rb_3PO_4、Cs_3PO_4等のリン酸塩；

Li_2SO_4、Na_2SO_4、K_2SO_4、Rb_2SO_4、Cs_2SO_4等の硫酸塩；

ＬｉＣｌ、ＮａＣｌ、ＫＣｌ、ＲｂＣｌ、ＣｓＣｌ等の塩化物；

ＬｉＢｒ、ＮａＢｒ、ＫＢｒ、ＲｂＢｒ、ＣｓＢｒ等の臭化物；

$LiVO_3$、$NaVO_3$、KVO_3、$RbVO_3$、$CsVO_3$等のバナジウム酸塩；

Li_2MoO_4、Na_2MoO_4、K_2MoO_4、Rb_2MoO_4、$CsMoO_4$等のモリブデン酸塩；

Li_2WO_4、Na_2WO_4、K_2WO_4、Rb_2WO_4、$CsWO_4$等のタングステン酸塩；が挙げられる。

[0107] ここで、より正極活物質の活性化効果を高めるため、活性化処理剤は、カリウム化合物及びナトリウム化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物以外に、電極合材中の正極活物質に含まれるアルカリ金属元素と同一のアルカリ金属元素を含むことができる。

[0108] すなわち、電極合材中の正極活物質がリチウム複合酸化物の場合には、活性化処理剤は、カリウム化合物及びナトリウム化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物以外に、リチウム化合物を含むことが好適である。好適なリチウム化合物としては、ＬｉＯＨ、$LiBO_2$、Li_2CO_3、Li_2O、Li_2O_2、LiO_2、$LiNO_3$、Li_3PO_4、Li_2SO_4、ＬｉＣｌ、$LiVO_3$、ＬｉＢｒ、Li_2MoO_4、Li_2WO_4が挙げられる。

[0109] 活性化処理剤は、必要に応じてアルカリ金属化合物以外の化合物を含んでいてもよい。アルカリ金属化合物以外の化合物として、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属元素を含有するアルカリ土類金属化合物が挙げられる。アルカリ土類金属化合物は、活性化処理剤の溶融開始温度をコントロールする目的で、アルカリ金属化合物と共に活性化処理剤中に含有される。

[0110] また、活性化処理剤中のアルカリ金属化合物以外の化合物の含有量は、上述の溶融したアルカリ金属化合物に由来する効果を著しく抑制しない範囲で選択され、活性化処理剤全重量の５０重量％未満であることができる。

[0111] 電極合材及び活性化処理剤の混合物における活性化処理剤の添加量は、電極合材が含む正極活物質の重量に対して、０．００１～１００倍であることが好ましく、より好ましくは、０．０５～１倍である。

[0112] 電極合材及び活性化処理剤の混合物における活性化処理剤中のアルカリ金属化合物のモル数は、電極合材が含む正極活物質（例えばＡ式）のモル数を１としたときに、アルカリ金属元素のモル数が０．００１～２００倍となるように添加することができる。

[0113] 混合物中の活性化処理剤の割合を適切に制御することで、電極合材からの正極活物質の回収にかかる費用を低減でき、炭素系導電材や結着材の酸化分解処理速度を高めることができる。また、活性化処理工程における腐食性ガスの発生を防止する効果を向上させることができ、さらには得られる正極活物質を用いて製造される電池の放電容量をより高めることができる。

[0114] また、活性化処理剤に含有されるアルカリ金属化合物の少なくとも１種が、水に溶解させた場合にアルカリ性を示すアルカリ金属化合物であることが好ましい。このようなアルカリ金属化合物を含む活性化処理剤は、純水に溶解した際に、該溶液のｐＨが７よりも大きくなる。以下、このような活性化処理剤を「アルカリ性の活性化処理剤」と称す場合がある。

[0115] アルカリ性の活性化処理剤を使用することにより、加熱工程における腐食性ガスの発生をより抑制することができるため、回収される正極活物質を用

いて製造される電池の放電容量をより高めることができる。また、アルカリ性の活性化処理剤を使用することにより、炭素系導電材や結着材の処理速度を高めることもできる。

[0116] アルカリ性の活性化処理剤に含まれる水に溶解させた場合にアルカリ性を示すアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、酸化物、過酸化物、超酸化物が挙げられる。具体的には、ＬｉＯＨ、ＮａＯＨ、ＫＯＨ、ＲｂＯＨ、ＣｓＯＨ；Li_2CO_3、Na_2CO_3、K_2CO_3、$RbCO_3$、$CsCO_3$；$LiHCO_3$、$NaHCO_3$、$KHCO_3$、$RbHCO_3$、$CsHCO_3$；Li_2O、Na_2O、K_2O、Rb_2O、Cs_2O；Li_2O_2、Na_2O_2、K_2O_2、Rb_2O_2、Cs_2O_2；LiO_2、NaO_2、KO_2、RbO_2、CsO_2；が挙げられる。これらは、１種又は２種以上を活性化処理剤に含ませてもよい。

[0117] また、電極合材に含まれる導電材が、炭素系導電材である場合には、活性化処理剤に含有されるアルカリ金属化合物の少なくとも１種が、活性化処理工程の温度において、前記炭素系導電材を酸化分解する酸化力を有するアルカリ金属化合物であってもよい。なお、このようなアルカリ金属化合物を含有する活性化処理剤を、以下、「酸化力を有する活性化処理剤」と称す場合がある。

[0118] このような酸化力を有する活性化処理剤を用いると、炭素材料である導電材の二酸化炭素へ酸化を促進し、炭化水素材料である結着材の二酸化炭素と水蒸気へと酸化を促進することに特に効果を発揮し、得られる正極活物質を用いて製造される電池の放電容量をより高めることができ、さらに活性化処理工程における腐食性ガスの発生を防止する効果を向上させることができる場合がある。

[0119] 炭素系導電材および炭化水素を二酸化炭素と水蒸気へと酸化するために必要な酸化力を有するアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の過酸化物、超酸化物、硝酸塩、硫酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩を挙げられる。これらは、１種あるいは２種以上を混合して使用してもよい。

[0120] 具体的には、Li_2O_2、Na_2O_2、K_2O_2、Rb_2O_2、Cs_2O_2；LiO_2、NaO_2、KO_2、RbO_2、CsO_2；$LiNO_3$、$NaNO_3$、KNO_3、$RbNO_3$、$CsNO_3$；Li_2SO_4、Na_2SO_4、K_2SO_4、Rb_2SO_4、Cs_2SO_4；$LiVO_3$、$NaVO_3$、KVO_3、$RbVO_3$、$CsVO_3$；Li_2MoO_4、Na_2MoO_4、K_2MoO_4、Rb_2MoO_4、$CsMoO_4$；が挙げられる。

[0121] これらのアルカリ金属化合物の酸化力の詳細については、特開２０１２－１８６１５０号公報に記載されている。

[0122] 工程（２）：加熱工程

加熱工程は、工程（１）にて得られた混合物（以下、「加熱前の混合物」と呼ぶ場合がある。）を、活性化処理剤の溶融開始温度以上の温度に加熱する工程である。本加熱工程で得られた混合物を「加熱後の混合物」と呼ぶことがある。

[0123] なお、「活性化処理剤の溶融開始温度（Ｔｍｐ）」は、活性化処理剤の一部が液相を呈する最も低い温度を意味する。

[0124] 活性化処理剤の溶融開始温度（Ｔｍｐ）は、示差熱測定（ＤＴＡ）により求めた値である。すなわち、加熱前の混合物５ｍｇを示差熱測定（ＤＴＡ，測定条件：昇温速度：１０℃／ｍｉｎ）にて、ＤＴＡシグナルが吸熱のピークを示す温度を溶融開始温度（Ｔｍｐ）とする。

[0125] 活性化処理剤の溶融開始温度（Ｔｍｐ）は、７００℃以下であることが好ましく、６００℃以下であることがより好ましい。活性化処理剤の溶融開始温度（Ｔｍｐ）に下限はないが、例えば、１５０℃であってもよい。

[0126] また、活性化処理剤の融点は、活性化処理剤のみを加熱したときに、活性化処理剤の一部が液相を呈する最も低い温度を意味する。電極合材と活性化処理剤とを混合することで、活性化処理剤の溶融開始温度（Ｔｍｐ）は、活性化処理剤の融点より低くなる。

[0127] 活性化処理剤の融点は、示差熱測定（ＤＴＡ）により求めた値である。具体的には、当該活性化処理剤５ｍｇを示差熱測定（ＤＴＡ，測定条件：昇温

速度：１０℃／ｍｉｎ）にて、ＤＴＡシグナルが吸熱のピークを示す温度を活性化処理剤の融点とする。

[0128] 加熱における雰囲気に特に限定はなく、空気などの酸素含有ガス、窒素、アルゴン、二酸化炭素であってよい。雰囲気の圧力に特に限定はないが、大気圧とすることができるが、減圧雰囲気でもよく、加圧雰囲気でもよい。

[0129] 工程（２）では、上述のように加熱前の混合物を活性化処理剤の溶融開始温度（Ｔｍｐ）以上の温度に加熱することにより、以下の作用が生じる。

[0130] 融解状態の活性化処理剤が正極活物質と接触することにより、正極活物質の結晶構造の劣化を抑制することができる。また、場合によっては、結晶構造の修復作用を得ることもできる。

[0131] 融解状態の活性化処理剤が炭素系導電材や結着材と接触することにより導電材及び結着材の酸化分解の速度が向上し、さらに、融解状態の活性化処理剤が結着材及び電解液に由来するフッ素化合物と接触することにより、フッ素成分がアルカリ金属フッ化物として安定化され、腐食性ガスであるフッ化水素の発生を防止し、正極活物質の結晶構造の劣化が抑制される。

[0132] さらに、活性化処理剤が、正極活物質と同じアルカリ金属を含有する場合には、正極活物質に対して不足するアルカリ金属を供給することも可能となる。

[0133] 加熱工程の温度及び、当該温度における保持時間は、電極合材を構成する正極活物質、導電材、結着材、および活性化処理剤に含有されるアルカリ金属化合物やその他の化合物におけるそれぞれの種類や組み合わせにより適宜調節することができる。通常、温度は１００～１５００℃の範囲であり、保持時間は、１０分～２４時間程度である。

[0134] 加熱工程の温度は、活性化処理剤が含有するアルカリ金属化合物の融点よりも高い温度であることが好ましい。なお、アルカリ金属化合物の融点は複数種の化合物を混合することで、各化合物の単体の融点よりも下がることがある。活性化処理剤が２種以上のアルカリ金属化合物を含む場合には、共晶点をアルカリ金属化合物の融点とする。

[0135] 加熱工程後には、必要に応じて、混合物を、例えば、室温程度など、任意の温度にまで冷却することができる。

[0136] 工程（３）：固液分離工程（アルカリ金属の除去）

この工程は、加熱後の混合物を、水を含む液体と接触させて固体成分及び液体成分を含むスラリーを得て、その後、スラリーを固体成分と液体成分とに分離する工程である。分離後の液体成分中のカリウムおよびナトリウムの合計含有量が０．０９０～２．０質量％以下であり、分離後の固体成分中のカリウムおよびナトリウムの合計含有量が１．２質量％以下であることが好適である。

[0137] 加熱後の混合物には、正極活物質の他、活性化処理剤に由来する成分（アルカリ金属化合物等）、未分解の導電材や結着材、その他の電極合材の未分解物が含まれる。また、電極合材にフッ素成分を含有する電解液が含まれている場合には、電解質に由来するフッ素成分を含む場合もある。

[0138] 加熱後の混合物から正極活物質を分離回収するために、該混合物に水を含む液体を加えてスラリー化させた後に固液分離して、固体成分と液体成分とに分離する。

[0139] スラリー化工程に用いる液体は、水を含む限り特に制限はない。液体における水の量は５０質量％以上であってよい。水溶性成分の溶解度を高めたり、処理速度を高めたりするために液体に水以外の成分を添加して、ｐＨを調整してもよい。

[0140] 水を含む液体の好適例としては、純水やアルカリ性洗浄液があげられる。アルカリ性洗浄液としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸アンモニウムからなる群より選ばれる１種以上の無水物並びにその水和物の水溶液を挙げることができる。また、アルカリとして、アンモニアを使用することもできる。

[0141] 得られるスラリーは、正極活物質を主として含む固体成分と、正極活物質以外の水溶性成分を含む液体成分とを含む。なお、液体成分には、活性化処

理剤に由来するアルカリ金属成分、及び／又は、結着材及び電解液に由来するフッ素成分が含まれる。

[0142] 混合物に添加される液体の量は、混合物に含まれる正極活物質と、正極活物質以外の水溶性成分のそれぞれの量を考慮して適宜決定される。

[0143] 工程（３）において、スラリー濃度、すなわち、スラリーの体積に対する固体成分の濃度が１２～１０００ｇ／Ｌとなるように、加熱後の混合物と水を含む液体とを接触させることが好適である。

[0144] 工程（３）において、前記加熱後の混合物と前記水を含む液体とを攪拌してスラリーを得ることが好適である。これにより、水溶性成分の溶解が促進される。攪拌翼の先端の周速は０．１～０．９ｍ／ｓとすることが好ましい。

[0145] スラリー化工程で形成されたスラリーは、次いで、固液分離に供される。固液分離とは、前記スラリーを液体成分と固体成分とに分離する工程である。固液分離の方法としては、従来公知の方法でよく、例えば、ろ過や遠心分離法が挙げられる。

[0146] 工程（３）において、固液分離した後、得られた固体成分のリンスを実施してもよい。リンスとは、得られた固体成分に再び水を含む液体を接触させてスラリーを得て、その後、スラリーを再び固体成分と液体成分とに分離する操作である。工程（３）では、リンスを複数回実施してもよい。リンスにおけるスラリー濃度も上記と同様にすることができる。リンス倍率は、１～８０とすることができる。リンス倍率とは、固体成分の重量に対して添加した水を含む液体の重量の比である。リンスにおいても、上述のようにスラリーの攪拌を行うことができる。

[0147] 工程（３）において、固体成分と液体成分との接触時間が、４分間以上２４時間未満であることが好適である。工程（３）における固体成分と液体成分との接触時間とは、正極活物質と水を含む液体とが接触している時間である。例えば、リンスを行わない場合には、固体成分と液体成分との接触時間は、加熱後の混合物などの固体成分と、水を含む液体との接触を開始してか

ら、スラリーを固体成分及び液体成分に固液分離する操作が完了するまでに要した時間Ｃである。リンスを行う場合には、固体成分と液体成分との接触時間は、上記の時間Ｃと、各リンスの工程において、分離後の固体成分と、水を含む液体との接触を開始してから、固体成分と液体成分との固液分離が完了するまでに要した時間Ｄとの和である。固液分離をろ過で行う場合には、固液分離の完了時刻は、ろ過の終了時刻となる。

[0148] 本実施形態では、固液分離により得られた液体成分中のカリウム及びナトリウムの合計含有量が０．０９０～２．０質量％であり、固液分離により得られた固体成分中のカリウム及びナトリウムの合計含有量が１．２質量％以下であることが好適である。

[0149] 固液分離後の液体成分中のカリウム及びナトリウムの合計含有量、及び、固体成分中のカリウム及びナトリウムの合計含有量が高すぎないことにより、電極合材からのアルカリ金属成分を十分に除去できる。一方、液体成分中のカリウム及びナトリウムの合計含有量が低すぎないことにより、過度な洗浄による正極活物質の劣化が抑制される。

[0150] なお、１又は複数回のリンス工程を行う場合には、最初の固液分離で得られた液体成分と、その後の１又は複数回のリンスの固液分離で得られた液体成分とを、すべて混合した合計液体成分におけるカリウム及びナトリウムの合計含有量が、０．０９０～２．０質量％を満たす。１又は複数回のリンス工程を行う場合には、最後の固液分離で得られた固体成分におけるカリウム及びナトリウムの合計含有量が１．２質量％以下を満たす。また、洗浄を連続式で行う場合には、装置から連続的に排出される液体成分に対するカリウム及びナトリウムの合計含有量が０．０９０～２．０質量％の範囲に入ればよい。また、リンスを行わない場合、及び、１又は複数回のリンスを行う場合のいずれにおいても、電極合材の洗浄において、最後の固液分離で得られた液体成分におけるカリウム及びナトリウムの合計含有量は０．０９０～２．０質量％であることが好適である。

[0151] 分離された固体成分中のカリウム及びナトリウムの合計含有量の下限は０

．００１質量％であってよい。

[0152] 本実施形態では以下の工程（５）及び／又は工程（６）を有していることができる。

[0153] 工程（５）：乾燥工程

工程（５）では、前記工程（３）で得られた固体成分を加熱及び／又は減圧環境に曝して固体成分から水を除去する工程である。ここでは、スラリーを固体成分と液体成分とに分離してから２４時間以内に、固体成分が存在する環境気圧に対する、固体成分の温度における飽和水蒸気圧の比が８０％以上となるように、前記環境気圧及び／又は前記固体成分の温度を変更することが好適である。

[0154] 固体成分が存在する環境気圧に対する、固体成分の温度における飽和水蒸気圧の比が８０％以上にすれば、固体成分から十分に水が除去される条件となる。

[0155] このように、スラリーを液体成分と固体成分とに分離してから、２４時間以内にこのような条件に到達させることにより、固体成分が湿潤環境にさらされる時間を短くし、これにより、正極活物質の劣化を抑制できる。

[0156] 具体的には、例えば、湿潤環境では以下の反応が進行しうる。

$$２LiMO_2＋H_2O→２LiOH＋M_2O_3$$

[0157] また、空気中など二酸化炭素を含有する湿潤環境下では以下の反応も進行しうる。

$$２LiMO_2＋CO_2→Li_2CO_3＋M_2O_3$$

[0158] 具体的には、減圧のみによって固体成分から十分に水が除去される条件に到達させてもよく、加熱のみによって固体成分から十分に水が除去される条件に到達させてもよく、加熱及び減圧によって固体成分から十分に水が除去される条件に到達させてもよい。

[0159] 固体成分が存在する環境気圧に対する、固体成分の温度における飽和水蒸気圧の比が８０％以上となるまでの時間は、固体成分が存在する環境圧力と、固体成分の温度とをモニタすることにより測定できる。具体的には、例え

ば、乾燥器に設けられた圧力計及び湿度計等のセンサを利用すればよい。

[0160] 加熱の温度としては水を除去するために１００℃以上が好ましい。さらに十分に水分を除去するために１５０℃以上とすることが好ましい。特に２５０℃以上の温度では、得られる正極活物質を用いて製造される電池の放電容量がさらに高まることから好ましい。乾燥工程における温度は、一定でもよく、また段階的もしくは連続的に変化させてもよい。加熱の到達温度範囲は、例えば、１０℃以上９００℃未満であることができる。

[0161] 減圧の到達圧力範囲は、例えば、１．０×１０$^{-10}$～１．０×１０^{3}Ｐａであることができる。

[0162] 工程（６）：再焼成工程（アニール）

好ましくは、前記工程（５）後の固体成分を９００℃未満で熱処理する。

[0163] 熱処理の雰囲気に限定はないが、空気などの酸素含有雰囲気下であることが好適である。また、熱処理の温度は、１００℃以上であることができる。また、熱処理の保持時間は、１分～２４時間とすることができる。特に、３５０℃以上の保持温度にて、０．１時間以上５時間以下で加熱することが好適である。

[0164] 上記の製造方法によれば、上記の正極活物質を得ることができる。

[0165] 正極活物質が、上述工程（１）及び（２）を経ることで、円形度が大きい多数の空隙が形成されると考えられる。また、原料となる正極活物質にクラックがある場合には、クラックも消失する。

[0166] 具体的には、粒子表面及び粒子内で以下のような反応が起こり、$Li_{1-x}MO_2$や$LiMO_2$の溶解と再析出が生じ、その際にガス発生を伴うことから、小さく丸い空隙の形成がなされると考えられる。

[0167] 粒子表面：$Li_{1-x}MO_2+x/2Li_2CO_3 \Rightarrow Li^+ + MO_2^- + x/2CO_2\uparrow + x/2O_2\uparrow$

$Li^+ + MO_2^- \Rightarrow LiMO_2$

粒子内：$Li_{1-x}MO_2+x/2Li_2CO_3 \Rightarrow LiMO_2 + x/2CO_2\uparrow + x/4O_2\uparrow$

[0168] 最終的に得られる本発明の実施形態にかかる正極活物質の放電容量は、１５０ｍＡｈ／ｇ以上であることができる。

実施例

[0169] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を変更しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0170] 正極活物質の物性の測定、正極活物質を用いた電池による充放電試験は、次のようにして行った。

[0171]（充放電試験）

１．電極（正極）の製造

正極活物質の放電容量の測定のために、下記の手順に従って電極（正極）を製造した。

[0172] 各正極活物質と、結着材（ＰＶｄＦ＃１１００（株式会社クレハ社製））と、導電材（アセチレンブラック（電気化学工業株式会社製、品番：デンカブラック　ＨＳ１００）とを、正極活物質：結着材：導電材の重量比がそれぞれ９２：３：５となるように混合した。ここで結着材であるＰＶｄＦは、予めＰＶｄＦをＮＭＰに溶解したバインダー溶液を用いた。正極合材ペースト中の正極活物質と導電材と結着材の重量の合計が５０重量％となるようにＮＭＰを添加して調整した。自転・公転方式ミキサー（株式会社シンキー製ＡＲＥ－３１０）で混練して、正極合材ペーストを製造した。

[0173] なお、バインダー溶液としては、結着材であるＰＶｄＦを溶解したＮＭＰ溶液を使用し、正極合材ペースト中の正極活物質と導電材とバインダーの重量の合計が５０重量％となるようにＮＭＰを添加して調整した。

[0174] 正極合材ペーストを集電体となる厚さ２０μｍのリチウムイオン二次電池正極集電体用アルミニウム箔１０８５（日本製箔社製）に、正極活物質量が１０．０±０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布した後、１５０℃で８時間真空乾燥して、正極を得た。この正極の電極面積は１．６５ｃｍ^{2}とした。

[0175] ２．電池の製造

上述の正極と、電解液と、セパレータと、負極とを組み合わせて、非水電

解質二次電池（コイン型電池Ｒ２０３２）を製造した。なお、電池の組み立てはアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。

[0176] 電解液としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの３０：３５：３５（体積比）混合液に、ＬｉＰＦ$_6$を１．０ｍｏｌ／Ｌとなる割合で溶解した溶液を用いた。

[0177] セパレータとしてポリエチレン製多孔質フィルムの上に、耐熱多孔層を積層した積層フィルムセパレータを使用した。また、負極として金属リチウムを使用した。

[0178] ３．充放電試験

製造したコイン型電池を用いて、２５℃保持下で、以下に示す条件で充放電試験を実施した。充放電試験における、充電容量および放電容量をそれぞれ以下のようにして求めた。

[0179] ・初回充放電

充電時条件：充電最大電圧４．３Ｖ、充電時間５時間、充電電流０．２ＣＡ

放電時条件：放電最小電圧２．５Ｖ、放電時間５時間、放電電流０．２ＣＡ

[0180] ＜電池抵抗測定（交流法）＞

上記の充放電試験で測定した放電容量を充電深度（以下、ＳＯＣと証称することがある。）１００％として、２５℃において、ＳＯＣ　１０％、８０％の電池抵抗の測定を行った。なお、各ＳＯＣに調整するのは２５℃環境下にて行った。電池抵抗測定は、２５℃恒温槽内にＳＯＣ調整したコイン型セルを２時間静置し、電気化学測定装置（Ｂｉｏｌｏｇｉｃ社製　ＶＳＰ－３ｅ電気化学測定システム）を用いて、交流インピーダンス法により電池抵抗の測定を行った。

振幅電圧：１０ｍＶ

周波数範囲：１ＭＨｚ～０．１Ｈｚ

[0181] このとき０．１Ｈｚのときの実数インピーダンスの値を電池抵抗とした。

交流における０．１Ｈｚの電池抵抗は、直流における１０秒後の電池抵抗に相当する。

ＳＯＣ１０％の電池抵抗をＲ（ＳＯＣ１０％）とし、ＳＯＣ８０％の電池抵抗をＲ（ＳＯＣ８０％）として、Ｒ（ＳＯＣ１０％）とＲ（ＳＯＣ８０％）の比を電池抵抗のＳＯＣ依存性とした。

電池抵抗のＳＯＣ依存性＝Ｒ（ＳＯＣ１０％）／Ｒ（ＳＯＣ８０％）

[0182] 上記の電池抵抗のＳＯＣ依存性は放電末期における電池抵抗の増加の程度に関する指標となる。電池抵抗のＳＯＣ依存性が小さいことは、電池の充放電に伴うＳＯＣ変化に対する電池抵抗の変化が小さいことを示し、電池の制御の観点で好ましい。

[0183] ＜電池抵抗測定（直流法）＞

電池抵抗は直流法でも測定することができる。上記の充放電試験で測定した放電容量を充電深度（以下、ＳＯＣと証称することがある。）１００％として、２５℃において、ＳＯＣ　１０％、８０％の電池抵抗の測定を行った。なお、各ＳＯＣに調整するのは２５℃環境下にて行った。電池抵抗測定は、２５℃恒温槽内にＳＯＣ調整したコイン型セルを２時間静置し、２ｍＡで１５秒間放電、５分静置、２ｍＡで１５秒間充電、５分静置、４ｍＡで１５秒間放電、５分静置、２ｍＡで３０秒間充電、５分静置、８ｍＡで１５秒間放電、５分静置、２ｍＡで６０秒間充電、５分静置、１６ｍＡで１５秒間放電、５分静置、２ｍＡで１２０秒間充電、５分静置の順に実施した。電池抵抗は、２、４、８、１６ｍＡ放電時に測定された１０秒後の電池電圧と各電流値とのプロットから、最小二乗近似法を用いて傾きを算出し、この傾きを電池抵抗とした。直流における１０秒後の電池抵抗は、交流における０．１Ｈｚの電池抵抗に相当する。

[0184] ＳＯＣ１０％の電池抵抗をＲ（ＳＯＣ１０％）とし、ＳＯＣ８０％の電池抵抗をＲ（ＳＯＣ８０％）として、Ｒ（ＳＯＣ１０％）とＲ（ＳＯＣ８０％）の比を内部抵抗のＳＯＣ依存性とした。

電池抵抗のＳＯＣ依存性＝Ｒ（ＳＯＣ１０％）／Ｒ（ＳＯＣ８０％）

[0185] 上記の交流法および直流法で測定される抵抗は、いずれも電流印加１０秒後の電池抵抗に相当することから、互いに比較することができる。

そしてＲ（ＳＯＣ１０％）とＲ（ＳＯＣ８０％）の比である内部抵抗のＳＯＣ依存性についても、交流法と直流法で測定された値を互いに比較できる。なお、実施例は直流法で、比較例は交流法で測定した。

[0186] （正極活物質の断面の空隙の観察）

得られた正極活物質を樹脂に埋め込んで、断面を形成した。断面を形成する方法として断面加工装置（ＪＥＯＬ社製、ＩＢ－１９５２０ＣＣＰ）を用いた。

[0187] 正極活物質の断面の画像を走査型電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ：ＪＥＯＬ社製、ＪＳＭ－７９００Ｆ）により撮影した。撮影条件は、加速電圧：５ｋＶ、倍率：×１０００、画像分解能：０．０２３μｍ／ｐｉｘとした。

[0188] （正極活物質に含まれる二次粒子の断面画像の二値化処理）

正極材活物質に含まれる二次粒子の断面画像をコンピュータに取り込み、画像解析ソフトを用い、二次粒子の断面画像中における最大輝度及び最小輝度の中間値で二値化処理を行い、二次粒子の内部断面を任意の色とし、二次粒子の断面内部に存在する空隙断面を任意の色として変換した二値化処理済み画像を得た。画像解析ソフトとしては、例えば、定量解析ソフト（ＴＲＩ／３Ｄ－ＢＯＮ－ＦＣＳ、ラトックシステムエンジニアリング社製）を使用した。この定量解析ソフトを使用する場合、ソフトの機能であるＡｕｔｏ－ＬＷで画像の二値化処理を行うことができる。このとき、断面画像を目視し、二次粒子の内部断面及び空隙断面との齟齬がないことを確認した。齟齬が見られた場合は、二値化処理を行う閾値の調整を行った。二値化処理して得られた画像において、画像演算機能を用いて円相当径が１．５μｍ未満の二次粒子を除去した。さらに、解析画像端に存在し、一部しか確認されない二次粒子、及び粒子形状が不明瞭な二次粒子を除去し、「二値化処理済み画像」を得た。

[0189] （断面画像からの空隙の抽出）

二値化処理済み画像から二次粒子内の空隙を抽出し、これらの空隙に関して面積、円相当径、円形度を算出し、空隙の円相当径の空隙の面積基準の累積頻度分布、及び、空隙の円形度の空隙の面積基準の累積頻度分布を取得した。

円相当径が１．５μｍ以上の二次粒子をその内部の空隙を検出する対象の二次粒子とし、二次粒子の数を５００程度とした。

[0190] 円相当径が０．０５μｍ以上の空隙を検出対象とし、二次粒子内で検出した空隙の総数は数千～数万個とした。

[0191] （平均空隙率の取得）

検出対象となる５００個の二次粒子について、各二次粒子の全断面積（空隙含む）に対する、各二次粒子の全空隙の面積比をもとめ、５００の算術平均から平均空隙率を求めた。

[0192] （実施例１）

Ａ．正極Ａの取得

新品リチウムイオン二次電池を分解して正極を取り出した。正極は、集電体の両面上に正極活物質層が積層された構造を有していた。このリチウムイオン二次電池においては数回の充放電がなされていた。正極Ａの活物質層の正極活物質の断面のＳＥＭ画像を図３の（ａ）に示す。正極活物質の二次粒子に、一次粒子の粒界に沿ったひび割れはほとんど観察されなかった。

[0193] Ｂ．正極Ａからの電極合材の回収

正極Ａから、電極合材を集電体から剥離した。

[0194] Ｄ．電解質含有電極合材洗浄工程（工程（４）に対応）

得られた電解質含有電極合材を十分に大量の水に浸した。得られた固体成分を１００℃で１時間減圧乾燥し、洗浄後の電極合材を回収した。

[0195] Ｅ．活性化処理剤混合工程（工程（１）に対応）

洗浄後電極合材に、活性化処理剤としてLi_2CO_3とK_2SO_4を、電極合材中の正極活物質１モルに対して０．１５モルと０．１５モルとなるよう混合して混合物（加熱前混合物）を得た。活性化処理剤の溶融開始温度は５５

０℃であった。

[0196] Ｆ．加熱工程（工程（２）に対応）

得られた加熱前混合物をアルミナ製焼成容器に入れて電気炉に設置した。大気圧下、該混合物を保持温度７００℃、保持時間６時間で活性化処理した。加熱速度は３００℃／時間とし、室温までの冷却は自然冷却とした。室温まで冷却された後に、活性化処理後混合物を回収した。

[0197] Ｇ．アルカリ金属の除去工程（工程（３）の水洗及び固液分離に対応）

活性化処理後混合物を粉砕し、水を加えて攪拌してスラリー化した。その後、該スラリーをろ過することで、固体成分と液体成分とに分離した。スラリー濃度を２０ｇ／Ｌ、水との接触時間を４分（攪拌１分＋ろ過３分）、攪拌翼の先端の周速（最大流速）を０．７８５ｍ／ｓとした。

[0198] Ｈ．正極活物質の乾燥工程（工程（５）に対応）

得られた固体成分を１００℃で１時間減圧乾燥した。スラリーを固体成分と液体成分とに分離してから、固体成分が存在する環境気圧に対する、固体成分の温度における飽和水蒸気圧の比が８０％に到達するのに要した時間は２０分間であった。

[0199] Ｉ．正極活物質の再焼成工程（工程（６）に対応）

回収した水洗後正極活物質を、アルミナ製焼成容器に入れて電気炉に設置した。大気圧下、該混合物を保持温度７００℃、保持時間１時間で加熱した。加熱速度は３００℃／時間とし、室温までの冷却は自然冷却とした。室温まで冷却された後に、活性化正極活物質を回収した。

[0200] 回収された活性化正極活物質のＳＥＭ写真を、図３の（ｂ）に示す。一次粒子間のひび割れが消失し、一次粒子内及び一次粒子間に多数の空隙が形成されていた。

活性化正極材の組成は、$Li_{1.15}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$であり、結晶構造がＲ－３ｍであった。

正極活物質の５０％累積体積粒度Ｄ５０は、１１μｍであった。

[0201] 回収された活性化正極活物質について、コイン型電池を製造し、所定の定

電流充放電を実施した後に、所定のＳＯＣで内部抵抗を測定し、電池抵抗のＳＯＣ依存性を計算した。

[0202] （実施例２）

工程Ａで、使用済みリチウムイオン二次電池を分解して正極を取り出した。正極は、集電体の両面上に正極活物質層が積層された構造を有していた。このリチウムイオン二次電池は市場劣化電池であり、一般的な使用に基づく多数回の充放電がなされていた。正極活物質層の正極活物質の断面のＳＥＭ画像を図４の（ａ）に示す。正極活物質の二次粒子に、一次粒子の粒界に沿った多数のひび割れが観察された。正極の由来を異ならせる以外は、工程Ａ～Ｈは実施例１と同様に実施した。

[0203] 工程Ｈの後に得られた活性化正極活物質をＳＥＭで観察したところ（図４の（ｂ）参照）、一次粒子内及び一次粒子間に多数の空隙が形成されていた。正極活物質の二次粒子に、一次粒子の粒界に沿った多数のひび割れは観察されなかった。

再活性化正極材の組成は、$Li_{1.14}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$であり、結晶構造がＲ－３ｍであった。

正極活物質の５０％累積体積粒度Ｄ５０は、１０μｍであった。

[0204] （実施例３）

工程Ａで、実施例２とは異なる種類の使用済みリチウムイオン二次電池を分解して正極を取り出した。正極は、集電体の両面上に正極活物質層が積層された構造を有していた。このリチウムイオン二次電池は、強制サイクル劣化電池であり、実施例２に比べてさらに多数回の充放電がなされていた。正極活物質層の正極活物質の断面のＳＥＭ写真を図５の（ａ）に示す。正極活物質の二次粒子に、一次粒子の粒界に沿った多数のひび割れが観察された。異なるリチウムイオン二次電池から正極を取り出した以外は、工程Ａ～Ｈは実施例１と同様に実施した。

[0205] 工程Ｈの後に得られた活性化正極活物質をＳＥＭで観察したところ（図５の（ｂ）参照）、一次粒子内及び一次粒子間に多数の空隙が形成されていた

。正極活物質の二次粒子に、一次粒子の粒界に沿った多数のひび割れは観察されなかった。

再活性化正極材の組成は、$Li_{1.13}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$であり、結晶構造がＲ－３ｍであった。

正極活物質の５０％累積体積粒度Ｄ５０は、９μｍであった。

[0206] （比較例１）

市販の正極活物質の粒子（未使用品）を、工程Ｄ～工程Ｈを行うことなく、そのまま最終的に得られた正極活物質とする以外は実施例１と同様とした。正極活物質の組成は、$Li_{1.04}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$であり、結晶構造がＲ－３ｍであった。

[0207] 正極活物質をＳＥＭで観察したところ（図６参照）、一次粒子内及び一次粒子間に閉鎖空隙はほとんど確認されなかった。

[0208] （比較例２）

１．正極活物質の製造

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を３０℃に保持した。

[0209] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が０．５５：０．２１：０．２４となるように混合して、混合原料液を調整した。

[0210] 次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。反応槽内の溶液のｐＨが１２．１になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、１０５℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を得た。このニッケルコバルトマンガン複合水酸化物のＢＥＴ比表面積は、１０．３m^2／ｇであった。

[0211] 以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物と炭酸リチウム粉末とをＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ）＝１．０６となるように秤量

して混合した後、大気雰囲気下７６０℃で５時間焼成し、さらに、大気雰囲気下８５０℃で１０時間焼成し、目的の正極活物質を得た。

得られた正極活物質の組成は、$Li_{1.06}Ni_{0.55}Co_{0.21}Mn_{0.24}O_2$であり、結晶構造がＲ－３ｍであった。

[0212] 正極活物質の５０％累積体積粒度Ｄ５０は、１１．６μｍであった。

[0213] 正極活物質をＳＥＭで観察したところ（図７参照）、一次粒子内及び一次粒子間に閉鎖空隙はほとんど確認されなかった。

[0214] （比較例３）

１．正極活物質の製造

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を４５℃に保持した。

[0215] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液と硫酸アルミニウム水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子とアルミニウムとの原子比が０．５１：０．２２：０．２６：０．０１となるように混合して、混合原料液を調整した。

[0216] 次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。反応槽内の溶液のｐＨが１２．１になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、１０５℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物を得た。このニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物のＢＥＴ比表面積は、２７．７m^2／ｇであった。

[0217] 以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物と炭酸リチウム粉末とをＬｉ／（Ｎｉ＋Ｃｏ＋Ｍｎ＋Ａｌ）＝１．０６となるように秤量して混合した後、大気雰囲気下７６０℃で５時間焼成し、さらに、大気雰囲気下８２０℃で１０時間焼成し、目的の正極活物質を得た。

得られた活性化正極活物質の組成は、$Li_{1.06}Ni_{0.51}Co_{0.22}Mn_{0.26}Al_{0.01}O_2$であり、結晶構造がＲ－３ｍであった。

[0218] 正極活物質の５０％累積体積粒度Ｄ５０は、５．０μｍであった。

[0219] 正極活物質をＳＥＭで観察したところ（図８参照）、一次粒子内及び一次粒子間に多数の空隙が形成されていた。

[0220] 各実施例及び比較例の活性化正極活物質における、面積基準の累積頻度分布の５０％頻度での空隙の円形度及び円相当径、二次粒子における平均空隙率、並びに、電池抵抗のＳＯＣ依存性を表１に示す。

[0221]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
二次粒子の平均空隙率		10.2	12.0	6.8	0.2	1.7	17.2
50%頻度の円形度	-	4.2	2.8	2.8	2.0	5.8	7.0
50%頻度の円相当径	μm	0.6	0.4	0.5	0.1	0.7	0.5
正極活物質中（固体成分中）のP量	wt%	0.01	0.02	0.27	–	–	–
電池抵抗のSOC依存性 R10%/R80%	-	1.81	0.99	2.22	8.49	4.76	4.74

[0222] 空隙部分の円相当径の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値が所定の

範囲であり、かつ、空隙部分の円形度の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値が所定の範囲である実施例１～３では、比較例に比べて、電池抵抗のＳＯＣ依存性が低下した。

符号の説明

[0223] １０…一次粒子、２０…粒界、３０…空隙、１００，１００’…二次粒子（正極活物質）。

請求の範囲

[請求項1] 複数の一次粒子が凝集した二次粒子を複数含み、下記要件を満たす、リチウム二次電池用正極活物質。

（１）前記二次粒子の内部に複数の空隙を有し、前記二次粒子の断面画像に基づく前記空隙の円相当径の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値が０．２μｍより大きく０．６５μｍ以下であり、かつ、前記二次粒子の断面画像に基づく前記空隙の円形度の面積基準の累積頻度分布の５０％頻度の値が２．２以上６．５以下である。

（２）前記一次粒子は、下記の元素群１から選ばれる１種以上の元素と、元素群２から選ばれる１種以上の元素とを含有する酸化物である。

元素群１：Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｐ

元素群２：Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｍｇ

[請求項2] 前記リチウム二次電池用正極活物質の組成が、下式のように表される請求項１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

$Li_{1+a}M^{2}_{b}M^{1}M^{T}_{c}O_{2+d}X_{e}$

ただし、M^{2}は、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、及び、Ｍｇからなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

M^{1}は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ａｌ、及び、Ｐからなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

M^{T}は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、及び、Ｆｅ以外の遷移金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

ＸはＯ及びＰを除く非金属元素からなる群から選択される少なくとも１種の元素を表し、

$-0.4<a<1.5$，$0\leqq b<0.5$，$0\leqq c<0.5$，$-0.5<d<1.5$，$0\leqq e<0.5$を満たす。

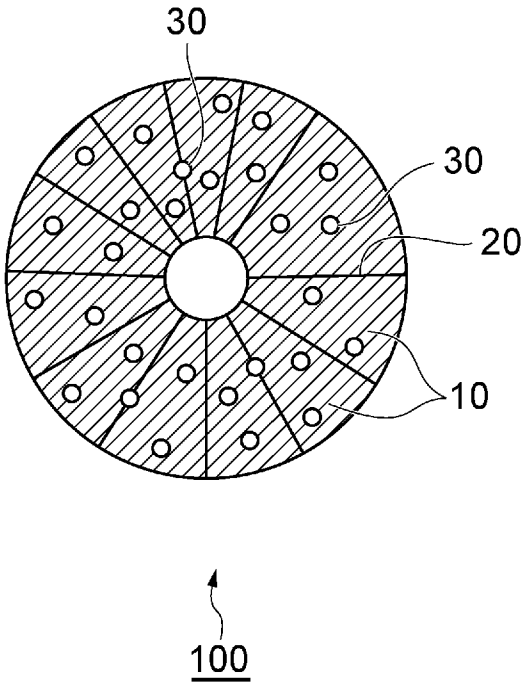
[請求項3] 下記の工程（１）～（３）により得られる、請求項１又は２に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

工程（１）：正極活物質、及び、結着材を含む電極合材に、カリウム化合物及びナトリウム化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物を含有する活性化処理剤を混合する工程

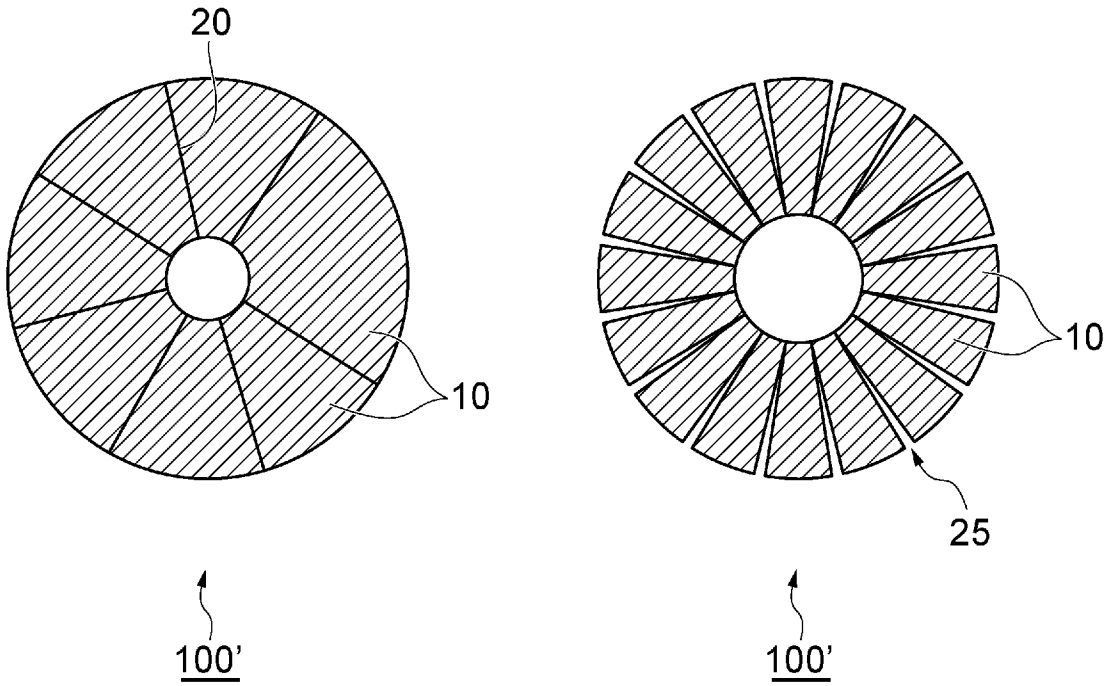
工程（２）：得られた混合物を、前記活性化処理剤の溶融開始温度以上の保持温度に加熱して、前記混合物中に含まれる正極活物質を活性化する工程

工程（３）：前記加熱後の混合物を、水を含む液体と接触させて固体成分及び液体成分を含むスラリーを得て、その後、前記スラリーを固体成分と液体成分とに分離する工程。

[図1]

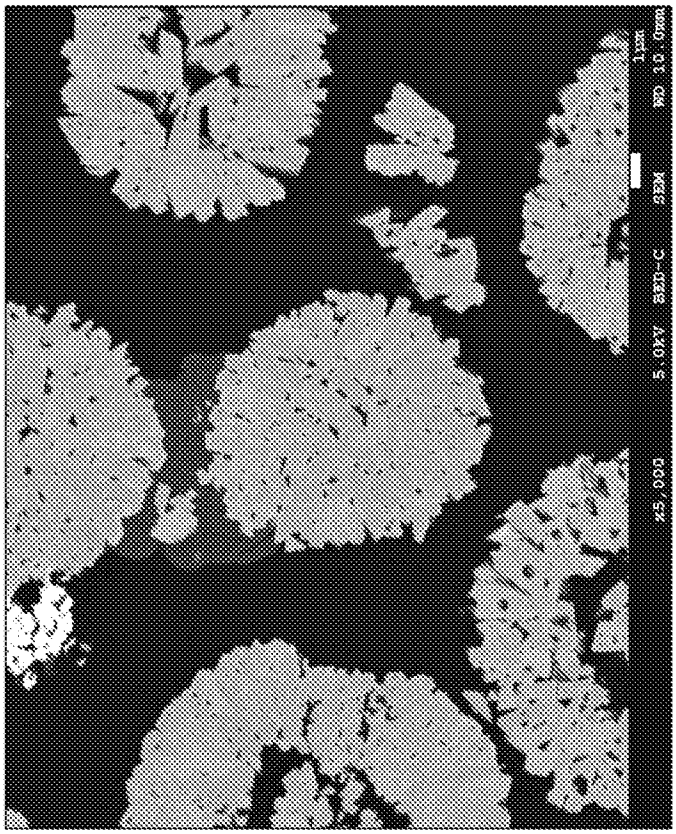


[図2]



(a) (b)

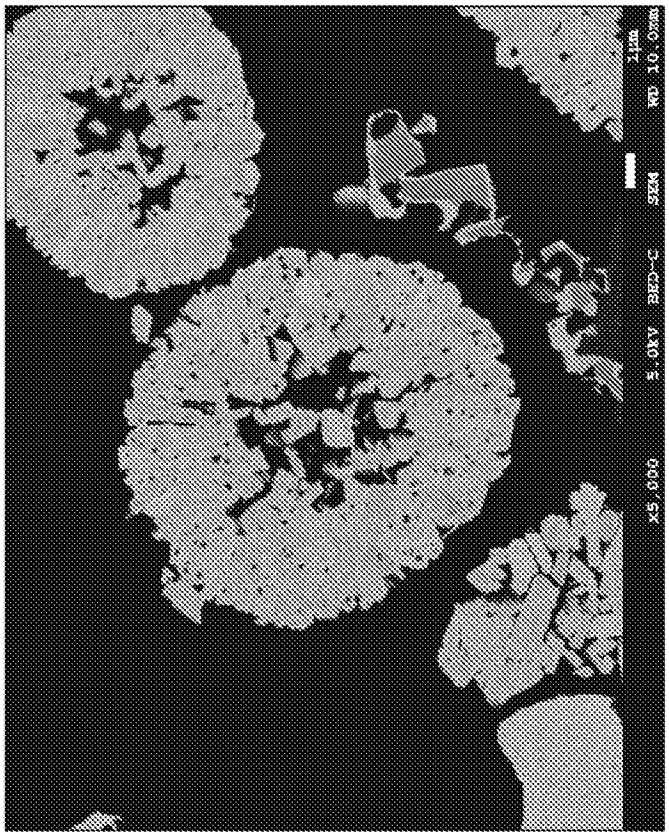
[図3]



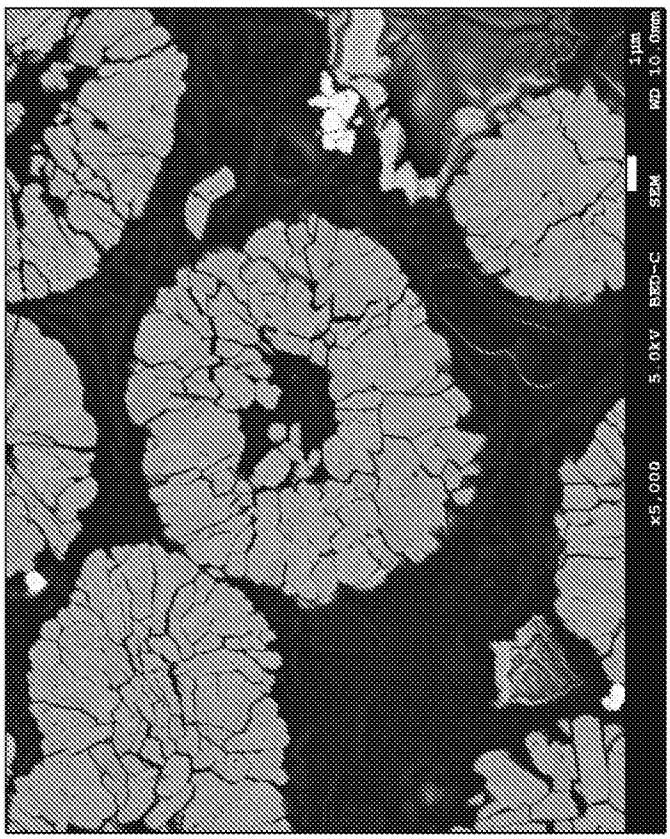
(a) 実施例1：原料正極活物質

(b) 実施例1：活性化正極活物質

[図4]

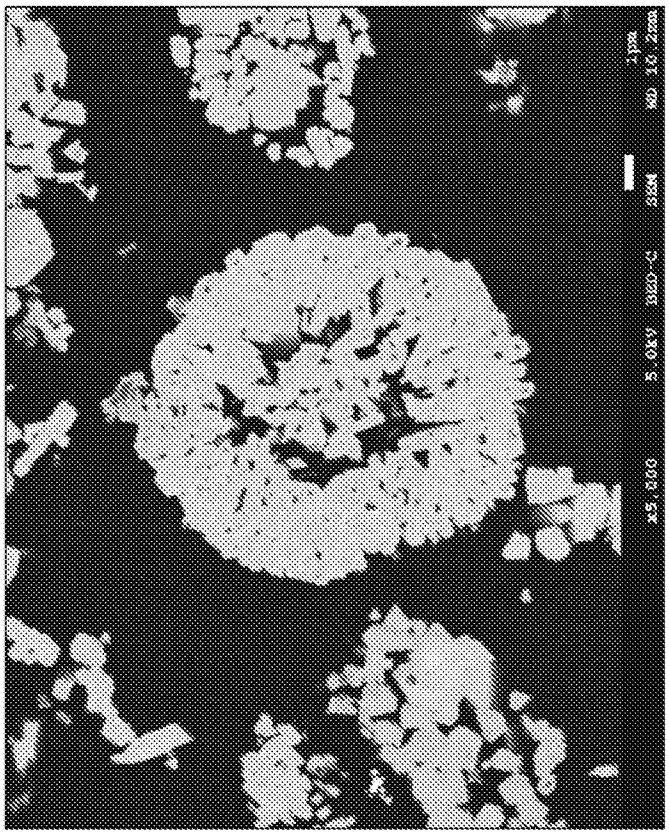


(b) 実施例2：活性化正極活物質



(a) 実施例2：原料正極活物質

[図5]

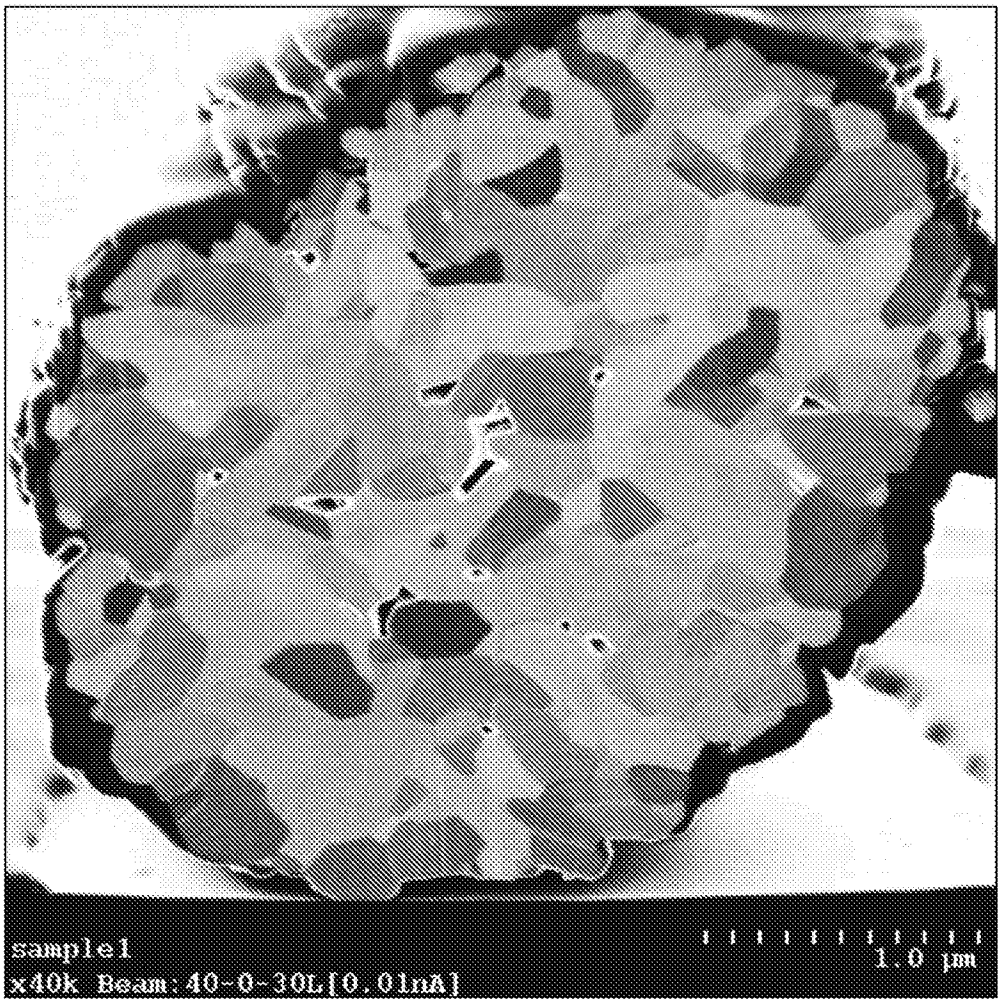


(b) 実施例3：活性化正極活物質



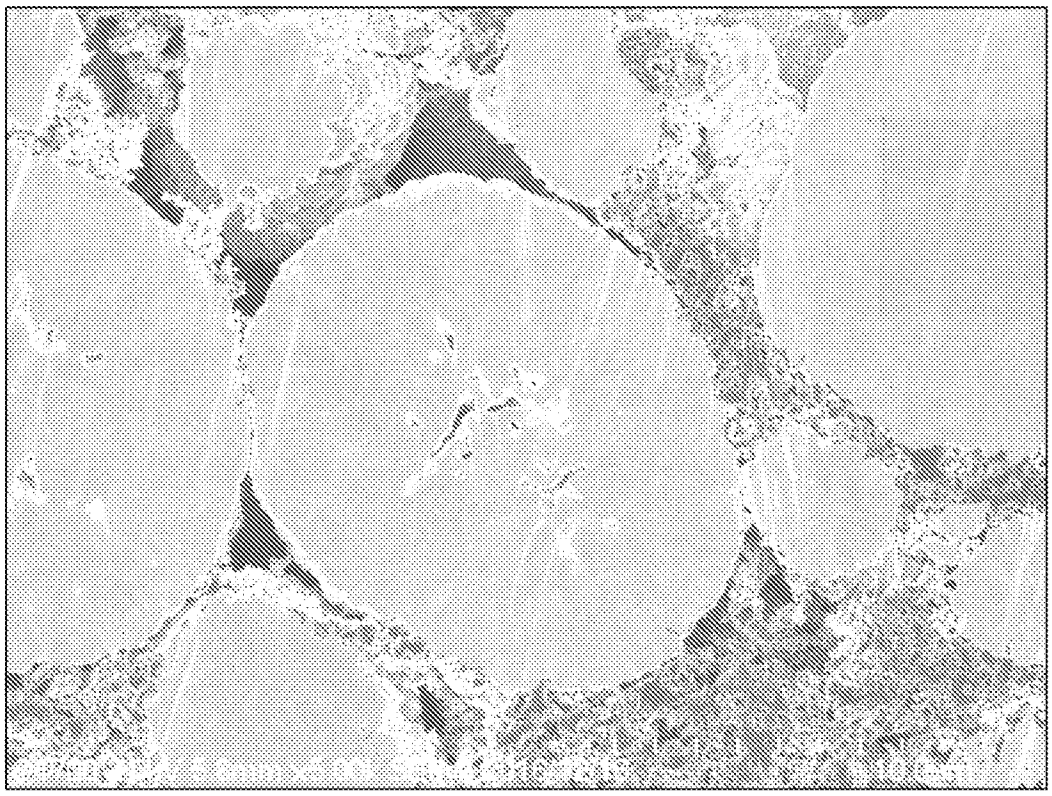
(a) 実施例3：原料正極活物質

[図6]



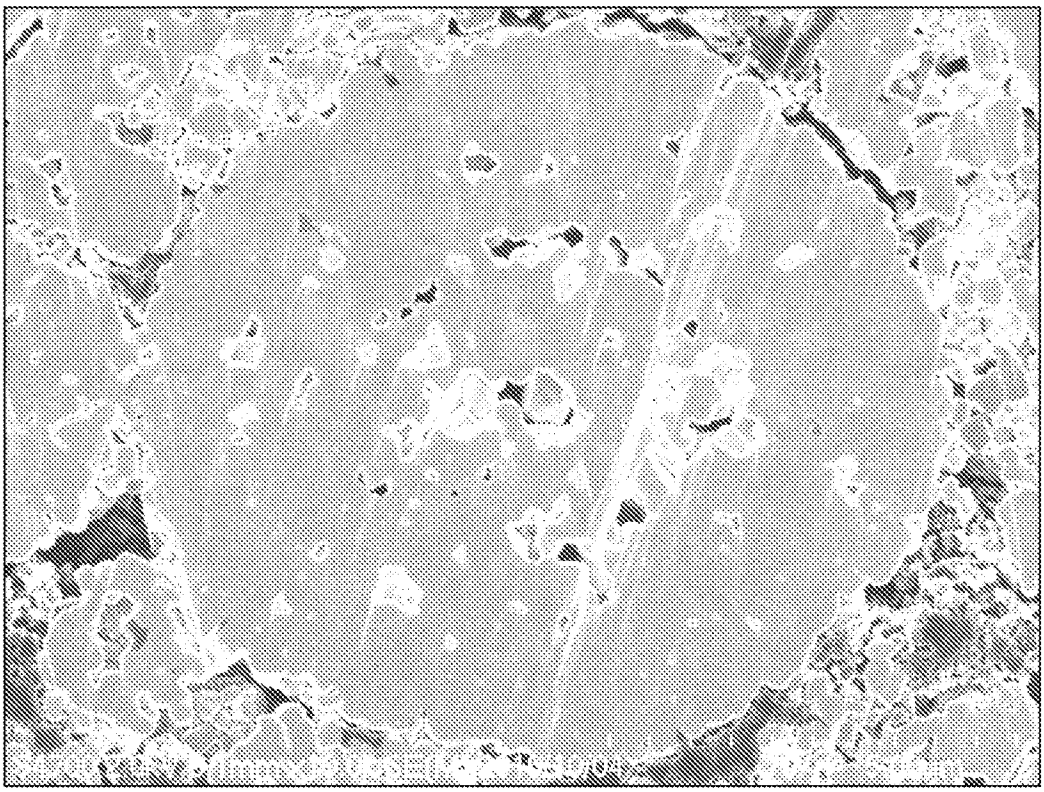
比較例1

[図7]



比較例2

[図8]



比較例3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/031203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i; ***C01G 53/00***(2006.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 10/54***(2006.01)i
FI: H01M4/525; C01G53/00 A; H01M4/505; H01M10/54

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/525; C01G53/00; H01M4/505; H01M10/54

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-120937 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 19 August 2021 (2021-08-19)	1-3
A	JP 2016-122586 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 07 July 2016 (2016-07-07)	1-3
A	WO 2019/017055 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 24 January 2019 (2019-01-24)	1-3

☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 November 2023	**21 November 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/031203

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-120937 A	19 August 2021	(Family: none)	
JP 2016-122586 A	07 July 2016	US 2017/0352914 A1	
		WO 2016/103571 A1	
		CN 107112530 A	
		KR 10-2017-0100529 A	
WO 2019/017055 A1	24 January 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/031203

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/525(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/54(2006.01)i
FI: H01M4/525; C01G53/00 A; H01M4/505; H01M10/54

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））

H01M4/525; C01G53/00; H01M4/505; H01M10/54

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

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
A	JP 2021-120937 A (住友金属鉱山株式会社) 19.08.2021 (2021-08-19)	1-3
A	JP 2016-122586 A (信越化学工業株式会社) 07.07.2016 (2016-07-07)	1-3
A	WO 2019/017055 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 24.01.2019 (2019-01-24)	1-3

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的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
"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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
14.11.2023	21.11.2023

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）
福井　晃三 4X 1192

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/031203

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-120937 A	19.08.2021	（ファミリーなし）	
JP 2016-122586 A	07.07.2016	US 2017/0352914 A1	
		WO 2016/103571 A1	
		CN 107112530 A	
		KR 10-2017-0100529 A	
WO 2019/017055 A1	24.01.2019	（ファミリーなし）	