

(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
2018年2月15日(15.02.2018)



(10) 国際公開番号

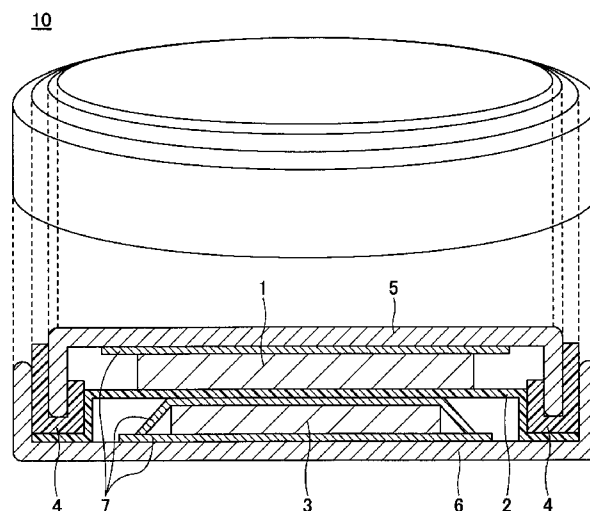
WO 2018/030199 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/027742
- (22) 国際出願日: 2017年7月31日(31.07.2017)
- (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 2016-156064 2016年8月9日(09.08.2016) JP
特願 2016-201324 2016年10月12日(12.10.2016) 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: 猿渡 元彬(SARUWATARI, Motoaki);
〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3
住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime
(JP). 大下 寛子(OSHITA, Hiroko); 〒7920002
愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属
鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 漁
師 一臣(RYOSHI, Kazuomi); 〒7920002 愛媛県
新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株
式会社 電池研究所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠重, 外(ITO, Tadashige et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES AND METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: 非水系電解質二次電池用正極活物質、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which contains a lithium-nickel-cobalt-zinc composite oxide powder that contains: lithium (Li); nickel (Ni); cobalt (Co); at least one element M selected from the group consisting of manganese (Mn), vanadium (V), magnesium (Mg), molybdenum (Mo), niobium (Nb), silicon (Si), titanium (Ti) and aluminum (Al); and zinc (Zn). With respect to the lithium-nickel-cobalt-zinc composite



番 1 号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安
田生命ビル) 16 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

oxide powder, the elemental molar ratio (Li:Ni:Co:M) satisfies $\text{Li:Ni:Co:M} = z:(1-x-y):x:y$ (wherein $0.95 \leq z \leq 1.10$, $0.05 \leq x \leq 0.35$ and $0 \leq y \leq 0.10$); the zinc content relative to Li, Ni, Co, the element M and oxygen is from 0.01% by mass to 1.5% by mass (inclusive); and at least a part of the surface thereof has a zinc solid-solved region where zinc is solid-solved.

(57) 要約: リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、コバルト (Co) と、マンガン (Mn)、バナジウム (V)、マグネシウム (Mg)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、ケイ素 (Si)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al) の群から選択される少なくとも1種の元素Mと、亜鉛 (Zn) と、を含み、元素のモル比 (Li:Ni:Co:M) が、 $\text{Li:Ni:Co:M} = z:1-x-y:x:y$ (ただし、 $0.95 \leq z \leq 1.10$, $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.10$) であり、Li、Ni、Co、元素M、及び酸素に対する、亜鉛の含有量が0.01質量%以上、1.5質量%以下であり、表面の少なくとも一部に亜鉛が固溶した亜鉛固溶領域を有する、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末を含む非水系電解質二次電池用正極活物質。

明 細 書

発明の名称：

非水系電解質二次電池用正極活物質、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

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、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

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な非水系電解質二次電池の開発が要求されている。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も要求されている。このような要求を満たす非水系電解質二次電池として、リチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池は、負極、正極、電解液などで構成され、負極および正極の活物質には、リチウムを脱離および挿入することが可能な材料が用いられている。

[0003] このようなリチウムイオン二次電池については、現在研究、開発が盛んに行われているところであるが、中でも、層状またはスピネル型のリチウム金属複合酸化物を正極活物質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。これまで主に提案されている材料としては、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。

[0004] このうちリチウムコバルト複合酸化物を用いた電池では、優れた初期容量

特性やサイクル特性を得るための開発はこれまで数多く行われてきており、すでにさまざまな成果が得られている。しかしながら、リチウムコバルト複合酸化物は、原料に高価なコバルト化合物を用いるため、このリチウムコバルト複合酸化物を用いる電池の容量あたりの単価は、ニッケル水素電池より大幅に高くなり、適用可能な用途はかなり限定されている。したがって、携帯機器用の小型二次電池についてだけではなく、電力貯蔵用や電気自動車用などの大型二次電池についてもリチウムイオン二次電池を適用するためには、正極活物質のコストを下げ、より安価なリチウムイオン二次電池の製造を可能とすることが求められている。

[0005] リチウムイオン二次電池用正極活物質の新たな材料としては、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を挙げることができる。このリチウムニッケル複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物よりも低い電気化学ポテンシャルを示すため、電解液の酸化による分解が問題になりにくく、より高容量が期待でき、コバルト系と同様に高い電池電圧を示すことから、開発が盛んに行われている。しかし、純粋にニッケルのみで合成したリチウムニッケル複合酸化物を正極材料としてリチウムイオン二次電池を作製した場合、コバルト系に比べサイクル特性が劣り、また、高温環境下での使用や保存により比較的電池性能を損ないやすいという欠点を有している。そのような欠点を改善するため、例えば特許文献1にあるように、ニッケルの一部をコバルトやアルミニウムで置換したリチウムニッケル複合酸化物が一般的に知られている。

[0006] 正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物の一般的な製造方法としては、中和晶析法により前駆体であるニッケル複合水酸化物を作製し、前記前駆体を水酸化リチウムなどのリチウム化合物と混合して焼成し、リチウムニッケル複合酸化物を得る方法が知られている。この方法で合成したリチウムニッケル複合酸化物には未反応の水酸化リチウムが残留している。未反応の水酸化リチウムは、正極活物質をペーストに混練する際にゲル化を引き起こす原因になる。さらに正極活物質が高温環境下で充電されると、水酸化リチ

ウムが酸化分解しガス発生を引き起こす要因にもなる。

[0007] そこで、特許文献2によれば合成後のリチウムニッケル複合酸化物を水洗し、リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面から不純物を除去することが提案されている。この方法では得られた正極活物質は、水洗時に、不純物が除去されるのみならず、リチウムニッケル複合酸化物の格子内からもリチウムが引き抜かれ、リチウム化合物が多く溶出することによって活物質表面の結晶でリチウムイオン欠損が生じ、電池容量の低下や電池抵抗が増大する問題点がある。

[0008] そこで、特許文献3によれば合成後のリチウムニッケル複合酸化物に純水を加えて攪拌し、不純物を除去した後、酸素濃度が80容量%以上の酸素雰囲気下、120℃以上550℃以下の温度で熱処理する発明が提案されている。この方法で得られる正極活物質は、水洗時に欠損した表面のリチウムが、熱処理により粒子内部から補填されるため、その表面にリチウム欠損が存在せず、電池の正極抵抗を低減させることができるとしている。しかし、正極活物質粒子内部から粒子表面へ補充されているリチウム量は僅かではあるが、粒子全体から見たリチウム欠損の解決には改善の余地があり、さらなる電池容量増加や電気抵抗低下の可能性がある。

[0009] さらに、特許文献2、3のどちらにおいても、特に電池容量が高いニッケル比率の高いリチウムニッケル複合酸化物では、大気中の水分とリチウムニッケル複合酸化物表面とが反応し、結晶内部からリチウムの引き抜きが起きることで容量低下や反応抵抗の増加の原因となる大気劣化が生じる問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：日本国特開平04-300153号公報

特許文献2：日本国特開2007-273108号公報

特許文献3：国際公開第2014/189108号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 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、大気に曝露した場合でも、放電容量が高く、反応抵抗を低く維持できる非水系電解質二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 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 (L i) と、ニッケル (N i) と、コバルト (C o) と、
マンガン (M n)、バナジウム (V)、マグネシウム (M g)、モリブデン (M o)、ニオブ (N b)、ケイ素 (S i)、チタン (T i)、アルミニウム (A l) の群から選択される少なくとも 1 種の元素 M と、
亜鉛 (Z n) と、を含み、
元素のモル比 (L i : N i : C o : M) が、 $L i : N i : C o : M = z : 1 - x - y : x : y$ (ただし、 $0.95 \leq z \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$) であり、
L i、N i、C o、元素 M、及び酸素に対する、亜鉛の含有量が 0.01 質量%以上、1.5 質量%以下であり、
表面の少なくとも一部に亜鉛が固溶した亜鉛固溶領域を有する、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末を含む非水系電解質二次電池用正極活物質を提供する。

発明の効果

[0013] 本発明の一態様によれば、大気に曝露した場合でも、放電容量が高く、反応抵抗を低く維持できる非水系電解質二次電池用正極活物質を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]電池評価に使用したコイン型電池の概略断面図である。

[図2A]インピーダンス評価の測定例の概略説明図である。

[図2B]インピーダンス評価の解析に使用した等価回路の概略説明図である。

[図3]実施例3にかかる正極活物質断面の亜鉛マッピングの図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の発明者らは、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コバルト複合酸化物粉末およびその製造方法に関して鋭意研究を行った。その結果、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面に亜鉛を固溶させ、亜鉛固溶領域を形成することによって、大気に曝露した場合でも、放電容量が高く、反応抵抗を低く維持できる正極活物質とすることができるとの知見を得て、本発明を完成したものである。

[0016] 以下、本発明について、まず本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法の一構成例について説明した後、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質、およびそれを用いた非水系電解質二次電池の一構成例について説明する。なお、本発明は、特に限定がない限り、以下の詳細な説明に限定されるものではない。本発明に係る実施の形態の説明は、以下の順序で行う。

[0017] 1. 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

2. 非水系電解質二次電池用正極活物質

3. 非水系電解質二次電池

1. 正極活物質の製造方法

本実施形態に係る非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)と、コバルト(Co)と、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、マグネシウム(Mg)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、ケイ素(Si)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)の群から選択される少なくとも1種の元素Mと、を含み、

元素のモル比(Li:Ni:Co:M)が、 $Li:Ni:Co:M = z:1-x-y:x:y$ (ただし、 $0.95 \leq z \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$) であるリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆する被覆工程と、

前記亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を熱処理する熱処理工程を含むことができる。以下、各要素の特徴を詳細に説明する。

[0018] なお、例えば本実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法により、後述する本実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質を製造できる。このため、重複する説明はいずれか一方の項目のみに記載し、省略する場合がある。

[0019] [被覆工程]

被覆工程では、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆することができる。

[0020] 被覆工程において、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末、より具体的には該粉末を構成する各リチウムニッケルコバルト複合酸化物粒子の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆する方法は特に限定されるものではない。

[0021] 例えば、以下のいずれかの方法により被覆することができる。

[0022] 被覆工程において、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を純水またはアルカリ性水溶液と、亜鉛を含む水溶液と混合して、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆する方法（晶析・浸漬法）。

[0023] 被覆工程において、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末に対して亜鉛を含む水溶液を噴霧して、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆する方法（噴霧法）

被覆工程において、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末と、亜鉛を含む化合物の粉末とを混合し、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆する方法（粉混合法）。

[0024] 上述した方法のうち、いずれの方法であってもリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を亜鉛を含む化合物により被覆できるため、いずれの方法を用いても良い。ただし、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面に、亜鉛を含む化合物をより均一に添加、被覆できること、リチウムニ

ツケルコバルト複合酸化物粉末の表面の余剰なリチウム化合物の除去が同時に可能なこと、添加した亜鉛を含む化合物の収率の高さから、晶析・浸漬法を好ましく用いることができる。

[0025] 以下、各方法について具体的に説明する。

(1) 晶析・浸漬法

晶析・浸漬法の場合、既述の様に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を、純水またはアルカリ性の水溶液と、亜鉛を含む水溶液、具体的には例えば亜鉛を含む塩または錯体の水溶液と混合する。これによってリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆することができる。

[0026] なお、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を、純水またはアルカリ性の水溶液と、亜鉛を含む水溶液と混合する際、該混合溶液のpH値や、液温等を調整することで、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面に亜鉛を含む化合物を析出させることもできる。このように亜鉛を含む化合物を析出させ、被覆する場合を晶析法とし、亜鉛を含む化合物を析出させずに、単にリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆する場合を浸漬法とし、両者を区別することもできる。

[0027] リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を被覆する、亜鉛を含む化合物の種類は特に限定されないが、水酸化亜鉛、及び酸化亜鉛から選択された1種以上であることが好ましい。なお、上述の様に、晶析法を用い、亜鉛を含む化合物が析出する場合、該析出した亜鉛を含む化合物についても水酸化亜鉛、及び酸化亜鉛から選択された1種以上であることが好ましい。

[0028] 用いるアルカリ性の水溶液については特に限定されないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等から選択された1種以上を含む水溶液を用いることができる。不純物を特に低減することが求められる場合には、水酸化リチウム及びアンモニアから選択される1種以上を含む水溶液を用いることが好ましい。

[0029] 亜鉛を含む水溶液としては、上述の様に、例えば亜鉛を含む塩または錯体

の水溶液を用いることができる。亜鉛を含む塩または錯体としては特に限定されないが、亜鉛を含む塩としては水溶性の塩が好ましく、亜鉛を含む錯体としてはアルカリ性水溶液中で錯体を形成する亜鉛化合物であることが好ましい。亜鉛を含む塩または錯体としては、例えば水酸化亜鉛、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等から選択された1種以上を用いることができる。

[0030] 被覆工程において、晶析・浸漬法を用いる場合、懸濁液中のリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の濃度は、 200 g/L 以上 2500 g/L 以下とすることが好ましい。これは、濃度が高いほど懸濁液中に含まれる粒子量は多くなるが、 2500 g/L を超えると、懸濁液の粘度が非常に高くなり攪拌が困難となる場合があるからである。晶析・浸漬法においては、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を、純水またはアルカリ性の水溶液、及び亜鉛を含む水溶液と混合し、懸濁液とすることで、後述する洗浄工程を実施した場合と同様の効果が得られる。しかし、懸濁液中のリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の濃度が 200 g/L よりも薄い場合、リチウムニッケルコバルト複合酸化物の格子内からのリチウムの引き抜きを防止する効果が十分でなく、期待される効果が得られ難いからである。より好ましくは 500 g/L 以上 2000 g/L 以下である。

[0031] 亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末は、懸濁液から分離し、後述する熱処理工程等に供することができる。

[0032] 亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を、懸濁液から分離する方法は特に限定されるものではないが、例えば濾過により分離することができる。濾過を実施する場合に用いる濾過装置は、特に限定されるものではなく、通常用いられる各種濾過装置を用いることができる。具体的には例えば、吸引濾過機、フィルタープレスや遠心機（遠心濾過機）などから選択された1種以上の装置を用いることができる。濾過装置を用いた、上記懸濁液の固液分離時の粒子表面に残存する付着水は、少ないことが好ましい。これは、付着水が多いと液中に溶解したリチウムが再析出し

、ゲル化の原因となるからである。

[0033] 上記濾過工程の後、亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を乾燥する工程（乾燥工程）を実施することもできる。乾燥工程については後述する。なお、乾燥工程を実施せずに濾過工程後の亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を、後述する熱処理工程に供することもできる。

（２）噴霧法

噴霧法の場合、既述の様に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末に対して亜鉛を含む水溶液、具体的には例えば亜鉛を含む塩または錯体の水溶液を噴霧する。これによってリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆することができる。

[0034] 亜鉛を含む水溶液としては、例えば亜鉛を含む塩または錯体の水溶液を用いることができる。亜鉛を含む塩または錯体としては特に限定されないが、例えば晶析・浸漬法の説明で例示したものと同様の物質を用いることができる。

[0035] 被覆工程において、噴霧法を用いる場合、該被覆工程に供するリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末は予め乾燥させておくことが好ましい。乾燥する場合、後述する乾燥工程と同様の条件で乾燥を実施することが好ましい。

（３）粉混合法

粉混合法の場合、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末と、亜鉛を含む化合物の粉末とを混合し、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面に亜鉛を含む化合物の粉末を付着させる。これにより、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆することができる。

[0036] 粉混合法で用いる亜鉛を含む化合物の粉末としては特に限定されないが、例えば水酸化亜鉛、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等から選択された１種以上を用いることができる。

[0037] 被覆工程において、粉混合法を用いる場合、該被覆工程に供するリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末は予め乾燥させておくことが好ましい。

[0038] リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末と、亜鉛を含む化合物とを混合する手段としては、両粉末を混合できる手段であればよく、特に限定されない。

[0039] なお、被覆工程では、後述する熱処理工程等を実施した後に得られるリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末において、亜鉛の含有量が好適な範囲となるようにその被覆量を調整することが好ましい。リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末における亜鉛の好適な含有量は、非水系電解質二次電池用正極活物質において後述する。

[0040] また、被覆工程に供するリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の調製方法は特に限定されず、公知の方法により調製することができる。具体的には、例えば晶析法等により製造した前駆体であるニッケルコバルト複合酸化物と、リチウム化合物とを混合し、焼成することで調製することができる。

[熱処理工程]

被覆工程により得られた、亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を熱処理することで、被覆した亜鉛を含む化合物に含まれる亜鉛をリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面、より具体的には該粉末を構成する各リチウムニッケルコバルト複合酸化物粒子の表面に固溶させることができる。これにより、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末（粒子）の表面の少なくとも一部に亜鉛が固溶した亜鉛固溶領域を形成できる。

[0041] 熱処理工程における熱処理温度は特に限定されないが、170℃以上700℃以下であることが好ましい。これは、熱処理温度を170℃以上とすることでリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面に亜鉛を十分に固溶することができるからである。ただし、700℃を超えるとリチウムニッケルコバルト複合酸化物が熱によりカチオンミキシングを起こし、良好な電池特性が得られない恐れがあるため、700℃以下とすることが好ましい。

[0042] また、熱処理工程における熱処理時間は１時間以上１０時間以下であることが好ましい。これは、熱処理時間を１時間以上とすることで、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面に亜鉛を十分に固溶することができるからである。そして、熱処理時間を１０時間以下とすることで、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末内部への亜鉛の拡散を抑制することができ、より確実に粉末の表面に亜鉛固溶領域を局在化させることができるからである。

[0043] 熱処理工程を実施する際の雰囲気については特に限定されるものではないが、酸素雰囲気を用いることが好ましい。

[0044] 本実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、上述の被覆工程、及び熱処理工程以外にも任意の工程を有することができる。

[0045] 例えば、以下に説明する乾燥工程や、洗浄工程を実施することもできる。

[乾燥工程]

乾燥工程を実施する場合、該乾燥工程は、熱処理工程の前に実施することができる。具体的には、例えば熱処理工程の前に、亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を乾燥する乾燥工程を行うことができる。

[0046] また、後述する洗浄工程を実施する場合、洗浄工程と被覆工程との間で乾燥工程を実施することもできる。

[0047] 乾燥工程を実施する場合、乾燥温度としては、特に限定されるものではないが、例えば８０℃以上３５０℃以下とすることができる。これは、８０℃未満では、亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末や、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末等の被乾燥粉末の乾燥が遅くなるため、該被乾燥粉末を構成する粒子の表面と粒子の内部とでリチウム濃度の勾配が起こり、電池特性が低下することがあるからである。一方、被乾燥粉末の表面付近では化学量論比にきわめて近いが、もしくは若干リチウムが脱離して充電状態に近い状態になっていることが予想されるので、３５０℃を超える温度では、充電状態に近い結晶構造が崩れる契機になる。

このため、被乾燥粉末の乾燥物から非水系電解質二次電池用正極活物質を調製した場合に、該非水系電解質二次電池用正極活物質を用いた電池の電池特性の低下を招く恐れがあるからである。

[0048] 乾燥時間は特に限定されるものではないが、上記乾燥後の粉末の水分率が0.2質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、さらに好ましくは0.05質量%以下となる時間で乾燥することが好ましい。

[0049] 乾燥雰囲気としては、炭素および硫黄を含む化合物成分を含有しないガス雰囲気下、または真空雰囲気下で乾燥することが好ましい。これは、乾燥時に、さらに炭素および硫黄化合物成分を含有する雰囲気下で乾燥すると、被乾燥粉末中の炭素および硫黄量が変化し、期待する効果が得られない場合があるからである。なお、雰囲気中の炭素および硫黄は、被乾燥粉末の乾燥物から調製した正極活物質の特性に影響しない程度に、例えば不純物として少量含まれることは特に問題はない。

[0050] 乾燥工程は、例えば被覆工程において、晶析・浸漬法や、噴霧法を用い、亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末が液体を含有する場合に実施することが好ましい。このため、乾燥工程は、被覆工程と、熱処理工程との間に実施することが好ましい。

[洗浄工程]

リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を構成する粒子の表面には、未反応のリチウム化合物が存在している。このリチウム化合物が存在することで、正極活物質合材ペーストを作製した時に、ペーストがゲル化する場合がある。そのため、予め洗浄して、未反応のリチウム化合物を除去しておくことが好ましい。

[0051] 洗浄工程は、純水またはアルカリ性水溶液中で行うことができるが、特にアルカリ性水溶液、例えば水酸化リチウム水溶液中やアンモニア水中で行うことが好ましい。これは、純水の場合は、未反応のリチウム化合物だけでなくリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を構成する粒子からもリチウムが脱離することがあるためである。一方、アルカリ性水溶液を用いた場合、

未反応のリチウム化合物を特に選択的に除去でき、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を構成する粒子からリチウムが脱離することを特に抑制することができ、好ましいからである。ただし、水酸化リチウムや、アンモニア水以外のアルカリ性水溶液の場合は、含有しているカチオンが不純物として在留する可能性がある。一方、洗浄工程で用いるアルカリ性水溶液が水酸化リチウムやアンモニア水の場合は、該アルカリ性水溶液が含有しているカチオンが不純物として在留する可能性がほとんどなく好ましいからである。

[0052] 洗浄工程や、他の工程においても、水溶液の溶媒等で水を用いる場合、使用する水は純水であることが好ましい。純水としては、電気伝導率測定で $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満であることが好ましく、 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることがより好ましい。

[0053] 洗浄工程を実施する場合、該洗浄工程は例えば被覆工程の前に実施することができる。なお、被覆工程において、晶析・浸漬法や、噴霧法を用いる場合、その工程の中で洗浄も併せて実施できる。

2. 正極活物質

本実施形態に係る非水系電解質二次電池用正極活物質は、リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、コバルト (Co) と、

マンガン (Mn)、バナジウム (V)、マグネシウム (Mg)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、ケイ素 (Si)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al) の群から選択される少なくとも1種の元素Mと、

亜鉛 (Zn) と、を含み、

元素のモル比 (Li : Ni : Co : M) が、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{M} = z : 1 - x - y : x : y$ (ただし、 $0.95 \leq z \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$) であり、

Li、Ni、Co、元素M、及び酸素に対する、亜鉛の含有量が0.01質量%以上、1.5質量%以下であり、

表面の少なくとも一部に亜鉛が固溶した亜鉛固溶領域を有する、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末を含有することを特徴とする。

[0054] 以下、各要素の特徴を詳細に説明する。

[組成]

本実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」とも記載する）は、上述の様にリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末を含有することができ、該リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末から構成することもできる。

[0055] 該正極活物質が含有するリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末においては、リチウムの原子比 z は $0.95 \leq z \leq 1.10$ であることが好ましい。これは、リチウムの原子比 z が 0.95 よりも少ない場合には、該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からである。一方、リチウムの原子比 z を 0.95 以上とすることで、該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を抑制し、電池の出力を特に高めることができるからである。また、 z の値が大きくなるに応じて充放電容量は増加するが、 z が 1.10 を超え、大きくなりすぎると、安全性が低下する恐れがある。そして、 z を 1.10 以下にすることで、安全性を特に高めることができるからである。従って、リチウムの原子比 z は、 $0.95 \leq z \leq 1.10$ とすることが好ましく、特に、リチウムの原子比 z は $0.97 \leq z \leq 1.05$ とすることがより好ましい。

[0056] 正極活物質が含有するリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末がコバルトを含有することで、良好なサイクル特性を得ることができる。これは、結晶格子のニッケルの一部をコバルトに置換することにより、充放電に伴うリチウムの脱挿入による結晶格子の膨張収縮挙動を低減できるためである。

[0057] また、正極活物質が含有するリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末がニッケルを所定量含有することで、高い充放電容量を実現している。

[0058] コバルトの原子比は、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ が好ましく、電池特性や安全性を特に高めることを考慮すると、 $0.07 \leq x \leq 0.25$ がより好まし

く、 $0.10 \leq x \leq 0.20$ とすることがさらに好ましい。

[0059] そして、ニッケルの含有量は原子比で $1 - x - y$ で表されるため、上記 x の好ましい範囲と、後述する y の好ましい範囲とをあわせると、 0.55 以上 0.95 以下が好ましい。

[0060] 添加元素である元素 M は、 Mn 、 V 、 Mg 、 Mo 、 Nb 、 Si 、 Ti および Al から選ばれる少なくとも1種の元素であることが好ましい。特に、元素 M がアルミニウムであることが好ましい。添加元素である元素 M の含有量を示す y は、 $0 \leq y \leq 0.10$ であり、さらに、元素 M を必ず含む $0 < y \leq 0.10$ あることが好ましい。これは、添加元素である元素 M を含有していない場合でも、電池の正極電極として用いた際に、十分な電池特性を示すからである。ただし、これらの元素 M を正極活物質中に添加することにより、電池の正極活物質として用いた場合において、電池の耐久特性や安全性を特に向上させることができるから、その添加量は 0 よりも多いことが好ましい。一方、 y が 0.10 を超えると、 $Redox$ 反応に貢献する金属元素が減少し、電池容量が低下するため好ましくない。

[0061] Li 、 Ni 、 Co 、元素 M 、及び酸素に対する、すなわちリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末中の亜鉛を除いたリチウムニッケルコバルト複合酸化物（粉末）に対する、亜鉛の含有量は、 0.01 質量%以上 1.5 質量%以下であり、 0.01 質量%以上 1.0 質量%以下が好ましく、 0.05 質量%以上 0.8 質量%以下がより好ましい。亜鉛含有量が 0.01 質量%未満の場合、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末の表面に形成されている亜鉛固溶領域が十分に形成されず、大気劣化を抑制できない場合があるからである。また、亜鉛含有量が 1.5 質量%より多い場合、固溶しきれない亜鉛が酸化亜鉛として残存し、リチウムの挿入脱離の抵抗層となるため好ましくない。さらに、亜鉛添加量が多い場合、亜鉛が充放電に寄与しないことから、単位質量あたりの充放電容量が低下するからである。

[0062] なお、 Li 、 Ni 、 Co 、元素 M 、及び酸素に対する、 Zn の含有量とは、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末中の亜鉛を除いた Li 、 N

i、Co、元素M、及び酸素の含有量を100質量%とした場合の、Znの含有量を意味する。

[0063] また、亜鉛固溶領域とは、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末の表面に、亜鉛が固溶し、亜鉛が偏在している領域を意味する。このため、亜鉛固溶領域は、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末の中で、他の部分、他の領域と比較して亜鉛濃度が高くなっている領域を意味することになる。このため、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末の全体に亜鉛が略均一に分散している場合には亜鉛固溶領域は存在しないことになる。

[0064] 上述の通り正極活物質が含有するリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末の表面に酸化亜鉛が残留することは好ましくないが、リチウムの挿入脱離の抵抗層として大きく影響しない程度あれば、少量存在しても問題ない。ただし、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末の表面に酸化亜鉛が存在しないことが好ましい。酸化亜鉛の存在は、正極活物質に含まれるリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末を構成するリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粒子の表面の元素分析を行い、亜鉛を主成分とする粒子が上記粒子表面上に存在しないことにより確認される。

[0065] リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末中の亜鉛の固溶の状態については、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末の粒子断面を、走査型電子顕微鏡や、透過型電子顕微鏡を用いて、EDX面分析を実施することにより確認できる。具体的には粒子断面のEDX分析を実施し、亜鉛が多く確認できる領域を特定し、その厚さを決定する。

亜鉛固溶領域の厚さは10nm以上100nm以下であることが好ましい。10nm以上となることで大気劣化をより確実に抑制できる。また100nmより厚くすると、亜鉛の添加量が増えて固溶できなくなった亜鉛が粒子表面に出てきたり、亜鉛固溶領域の亜鉛濃度が低くなったりするため、好ましくない。

[0066] なお、亜鉛固溶領域の厚さは、例えば正極活物質に含まれる任意のリチウ

ムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末、より具体的には、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末を構成する任意の粒子、について評価することができる。

[pH]

本実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質は、水に分散させ、5質量%の懸濁液にした際のpHが、11.8以下であることが好ましい。これは、pHが11.8を超えると、正極活物質をペーストに混練する際にゲル化を引き起こす原因になる場合があるからである。

[平均粒径]

本実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質の平均粒径は、3 μm 以上25 μm 以下であることが好ましい。前記範囲内にあることで、容積あたりの電池容量を大きくすることができ、安全性が高く、サイクル特性も良好とすることができる。

[0067] なお、本明細書において平均粒径は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における積算値50%での粒径を意味する。

[比表面積]

本実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質の比表面積は、0.1 m^2/g 以上7.0 m^2/g 以下であることが好ましい。比表面積が0.1 m^2/g 以上であれば、十分な充放電容量が得られる。一方、比表面積が7.0 m^2/g 以下であれば、正極活物質の安全性を十分に確保し、特に高められる。

[0068] なお、平均粒径、比表面積は、被覆工程、熱処理工程を行ってもほとんど変化しないことから、原料として用いたリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の平均粒径、比表面積を、正極活物質の平均粒径、比表面積とすることもできる。

[0069] 以上に説明した本実施形態の正極活物質によれば、電池の正極材に用いられた場合に電池の正極抵抗の増加や放電容量の低下の原因となる正極活物質の大気劣化を抑制して高容量かつ出力特性に優れた非水系電解質二次電池用正極活物質が得られる。

[0070] また、既述の正極活物質の製造方法は、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ものといえる。

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は、一般の非水系電解質二次電池と同様に、正極、負極、セパレータ、および非水系電解液から構成される。以下、非水系電解質二次電池の実施形態について、各構成要素、および電池の形状と構成について詳しく説明する。

[正極]

正極を形成する正極合材及びそれを構成する各材料について説明する。本実施形態の粉末状の正極活物質と、導電材、結着剤とを混合し、さらに必要に応じて活性炭、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（正極合材ペースト）を作製する。正極合材中のそれぞれの材料の混合比も、リチウム二次電池の性能を決定する重要な要素となる。

[0071] 正極合材中の各材料の混合比は、特に限定されないが、一般のリチウム二次電池の正極と同様、溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量100質量%に対して、それぞれ、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%以下含有することが望ましい。

[0072] 得られた正極合材は、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る。必要に応じ、電極密度を高めるべくロールプレスなどにより加圧することもできる。このようにしてシート状の正極を作製することができる。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などし、電池の作製に供することができる。ただし、正極の作製方法は、上記例示のものに限られることなく、他の方法に依ってもよい。

[0073] 上記正極の作製にあたって、導電材としては、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。

[0074] 結着剤（バインダー）は、正極活物質を構成する粒子をつなぎ止める役割

を果たすもので、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン、エチレンプロピレンジエンゴム、フッ素ゴムなどの含フッ素樹脂、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂などを用いることができる。

[0075] また、必要に応じ、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。

[負極]

負極には、金属リチウム、リチウム合金など、また、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、銅など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使用することが好ましい。

[0076] 負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂などの有機化合物焼成体、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、ポリフッ化ビニリデンなどの含フッ素樹脂などを用いることができ、これら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セパレータを挟み込んで配置する。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、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの薄い膜で、微少な穴を多数有する膜を用いることができる。

[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、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、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、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などから選ばれる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。

[0077] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等や、それらの複合塩を用いることができる。

[0078] さらに、非水系電解液は、ラジカル補足剤、界面活性剤及び難燃剤などを含んでいてもよい。

[電池の形状および構成]

以上説明してきた正極、負極、セパレータ及び非水系電解液で構成される本実施形態に係るリチウム二次電池の形状は、円筒型、積層型など、種々のものとすることができる。

[0079] いずれの形状を採る場合であっても、正極及び負極にセパレータを介して積層させて電極体とし、この電極体に上記非水系電解液を含浸させる。正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、並びに負極集電体と外部に通ずる負極端子との間に集電用リードなどを用いて接続する。以上の構成のものを電池ケースに密閉して電池を完成させることができる。

実施例

[0080] 以下、本発明の実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例は、以下の装置及び方法を用いた測定結果により評価した。

[0081] [正極活物質の全体組成]

得られた正極活物質を硝酸で溶解した後、ICP発光分光分析装置（株式

会社島津製作所製、ICPS-8100)で測定した。

[0082] [正極活物質の粒子断面組成]

得られた正極活物質を構成する粒子の断面を走査型電子顕微鏡(株式会社日立ハイテクフィールドイング製、型番:S-4700)を用いて、EDX(AMETEK Co.Ltd.、型番:Genesis)により面分析を実施した。また、分析結果から粒子表面の酸化亜鉛の存在の有無、及び亜鉛固溶領域の存在の有無を確認し、亜鉛固溶領域の厚さを測定した。

[0083] なお、図3に実施例3で得られた正極活物質断面の亜鉛マッピングの結果を示す。図中のTが亜鉛固溶領域の厚さとなる。

[0084] [懸濁液のpH]

得られた正極活物質の粉末5.0gを、100mlの純水に懸濁して5質量%の懸濁液を作成し、25℃室温で30分間攪拌した後の懸濁液のpH値を測定した。表2中、「正極活物質の懸濁液のpH」として結果を示している。

[0085] [電池特性の評価]

評価用コイン型電池の作成

得られた正極活物質70質量%に、アセチレンブラック20質量%及びPTFE10質量%を混合し、混合物から150mgを取り出してペレットを作製し、正極とした。負極としてリチウム金属を用いた。セパレータとして膜厚25μmのポリエチレン多孔膜を用い、電解液として、1MのLiClO₄を支持塩とするエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の等量混合溶液(富山薬品工業製)を用いた。そして、露点が-80℃に管理されたAr雰囲気グローブボックス中で、図1に示すような2032型のコイン型電池を作製した。なお、図1中の上図はコイン型電池10の斜視図を、図1中の下図は、中心線を通る断面での断面図を、それぞれ模式的に示したものである。

[0086] 図1に示す様に、このコイン型電池10は、ケースと、このケース内に収容された電極とから構成されている。

[0087] ケースは、中空かつ一端が開口された正極缶 6 と、この正極缶 6 の開口部に配置される負極缶 5 とを有しており、負極缶 5 を正極缶 6 の開口部に配置すると、負極缶 5 と正極缶 6 との間に電極を収容する空間が形成されるように構成されている。

[0088] 電極は、正極 3、セパレータ 2 および負極 1 からなり、この順で並ぶように積層されており、正極 3 が正極缶 6 の内面に集電体 7 を介して接触し、負極 1 が負極缶 5 の内面に集電体 7 を介して接触するようにケースに収容されている。正極 3 とセパレータ 2 との間にも集電体 7 が配置されている。

[0089] なお、ケースは、ガスケット 4 を備えており、このガスケット 4 によって、正極缶 6 と負極缶 5 との間が電氣的に絶縁状態を維持するように固定されている。また、ガスケット 4 は、正極缶 6 と負極缶 5 との隙間を密封して、ケース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。

放電容量

作製したコイン型電池を 24 時間程度放置し、開路電圧 OCV (open circuit voltage) が安定した後、正極に対する電流密度を 0.5 mA/cm^2 としてカットオフ電圧 4.3 V まで充電して充電容量とし、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放電容量として評価した。

正極抵抗

作製したコイン型電池を充電電位 4.1 V で充電して、周波数応答アナライザ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。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（反応抵抗）の値を算出した。

（実施例 1）

ニッケルを主成分とする、酸化物粉末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、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を母材とした。このリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の平均粒径は、レーザー回折・散乱法により評価を行ったところ、 $12.0\mu\text{m}$ であり、比表面積は $1.2\text{m}^2/\text{g}$ であった。なお、平均粒径はレーザー回折式粒度分布計（日機装株式会社製、マイクロトラックMT3300EX II）用い、比表面積は比表面積測定装置（ユアサイオニクス株式会社製、カンタソープQS-10）を用いて、窒素ガス吸着によるBET法を用いて評価した。

[0090] 次に、上記リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を、以下の被覆工程に供した。被覆工程では、晶析・浸漬法、より具体的には晶析法を用いている。

[0091] 上記リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を、リチウム量が $1.5\text{g}/\text{L}$ となるように調製した水酸化リチウム水溶液に加えて懸濁液とし、該懸濁液中のリチウムニッケルコバルト複合酸化物の濃度を $750\text{g}/\text{L}$ とした。この懸濁液に亜鉛量がリチウムニッケルコバルト複合酸化物に対して 0.2 質量%となるように調整した硫酸亜鉛水溶液を加えて30分間攪拌した後、濾過して固体を取り出した。

[0092] なお、被覆工程において水酸化リチウム水溶液を用いて懸濁液を作製していることから、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を構成する各リチウムニッケルコバルト複合酸化物粒子の表面には水酸化亜鉛が析出している。従って、実施例1の被覆工程は上述のように晶析法を用いていることになる。以下の実施例2～7についても同様である。

[0093] 懸濁液から分離した固体について、真空雰囲気下で、温度 210°C で14時間保持しながら乾燥して、亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を得た（乾燥工程）。なお、乾燥時間は乾燥後の粉末の水分率が 0.05 質量%以下となるように選択している。以下の他の実施例、比較例で乾燥を行う際にも乾燥時間は同様にして選択している。

[0094] その後 600°C 、酸素雰囲気下で1時間熱処理を行い、実施例1にかかる

正極活物質を得た（熱処理工程）。

[0095] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比が $1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03$ であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が0.2質量%になっている。

[0096] 得られた正極活物質の製造条件を表1にまとめる。

[0097] 得られた正極活物質を上記の条件で純水に懸濁し、懸濁液のpHを測定した。

[0098] また、得られた正極活物質の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、元素分析を行うことで、粒子表面の酸化亜鉛の存在の確認と亜鉛固溶層の厚さの測定を行った。

[0099] さらに、得られた正極活物質を大気中、温度80℃、湿度60%の環境に24時間放置して耐候性試験を行い、耐候性試験前後の正極活物質を用いて、それぞれ既述の評価用コイン型電池を作製し、放電容量および正極抵抗を測定し、放電容量劣化および正極抵抗の増加を評価した。なお、正極抵抗は、実施例1の大気暴露前、すなわち耐候性試験を実施していない正極活物質を用いて作製した評価用コイン型電池について測定した正極抵抗を100として相対的な数値として表記している。以下の他の実施例、比較例についても同様である。

[0100] 表2に評価結果をまとめる。

（実施例2）

実施例2では、被覆工程において、亜鉛量をリチウムニッケルコバルト複合酸化物に対して0.03質量%となるように調整した硫酸亜鉛水溶液を加えた点以外は実施例1と同様にして正極活物質を製造し、評価を行った。

[0101] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比が $1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03$ であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が0.03質量%になっている。

[0102] 正極活物質の製造条件を表 1 に、正極活物質の評価結果を表 2 にまとめる。

(実施例 3)

実施例 3 では、被覆工程において、亜鉛量をリチウムニッケルコバルト複合酸化物に対して 0.5 質量%となるように調整した硫酸亜鉛水溶液を加えた点以外は実施例 1 と同様にして正極活物質を製造し、評価を行った。

[0103] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比が 1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03 であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素 M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が 0.5 質量%になっている。

[0104] 正極活物質の製造条件を表 1 に、正極活物質の評価結果を表 2 にまとめる。また、正極活物質断面の亜鉛マッピングの結果を図 3 に示す。

(実施例 4)

実施例 4 では、被覆工程において、亜鉛量をリチウムニッケルコバルト複合酸化物に対して 1.0 質量%となるように調整した硫酸亜鉛水溶液を加えた点以外は実施例 1 と同様にして、正極活物質を製造し、評価を行った。

[0105] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比が 1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03 であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素 M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が 1.0 質量%になっている。

[0106] 正極活物質の製造条件を表 1 に、正極活物質の評価結果を表 2 にまとめる。

(実施例 5)

実施例 5 では、被覆工程において、亜鉛量をリチウムニッケルコバルト複合酸化物に対して 1.5 質量%となるように調整した硫酸亜鉛水溶液を加えた点以外は実施例 1 と同様にして、正極活物質を製造し、評価を行った。

[0107] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比が 1.03 : 0.82 : 0.

15 : 0.03であり、Li、Ni、Co、元素M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が1.5質量%になっている。

[0108] 正極活物質の製造条件を表1に、正極活物質の評価結果を表2にまとめる。

(実施例6)

実施例6では、熱処理工程において、熱処理温度を300℃にした点以外は実施例1と同様にして、実施例6にかかる正極活物質を製造し、評価を行った。

[0109] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、Li : Ni : Co : Alのモル比が1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03であり、Li、Ni、Co、元素M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が0.2質量%になっている。

[0110] 正極活物質の製造条件を表1に、正極活物質の評価結果を表2にまとめる。

(実施例7)

実施例7では、被覆工程において、亜鉛化合物として硫酸亜鉛に替えて塩化亜鉛を用いた点以外は、実施例1と同様にして正極活物質を製造し、評価を行った。

[0111] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、Li : Ni : Co : Alのモル比が1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03であり、Li、Ni、Co、元素M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が0.2質量%になっている。

[0112] 正極活物質の製造条件を表1に、正極活物質の評価結果を表2にまとめる。

(実施例8)

実施例8では、被覆工程において、実施例1と同様のリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を、純水に加えて懸濁液とし、該懸濁液の濃度を750g/Lとした。この懸濁液に亜鉛量がリチウムニッケルコバルト複合酸

物に対して0.5質量%となるように調整した硫酸亜鉛水溶液を加えて30分間攪拌した後、濾過して取り出した点以外は、実施例1と同様にして正極活物質を製造し、評価を行った。

[0113] なお、実施例1の場合とは異なり、被覆工程において、純水を用いて懸濁液を作製していることから、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面に亜鉛を含有する化合物は析出していない。このため、被覆工程においては、より具体的には浸漬法を用いていることになる。

[0114] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、Li: Ni: Co: Alのモル比が1.03: 0.82: 0.15: 0.03であり、Li、Ni、Co、元素M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が0.5質量%になっている。

[0115] 正極活物質の製造条件を表1に、正極活物質の評価結果を表2にまとめる。

(実施例9)

実施例9では、被覆工程の前に洗浄工程を実施した点と、被覆工程において噴霧法を用いた点以外は、実施例1と同様にして正極活物質を製造し、評価を行った。

[0116] 洗浄工程では、実施例1と同様のリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を、リチウム量が1.5g/Lとなるように調製した水酸化リチウム水溶液に加えて懸濁液とし、該懸濁液の濃度を750g/Lとし30分間攪拌した後、濾過して固体を分離した。そして、分離した固体（粉末）を、真空雰囲気下で、温度210℃で14時間保持しながら乾燥して、表面の余剰なりチウム化合物を除去したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を得た。

[0117] 被覆工程では、洗浄工程で得られた表面の余剰なりチウム化合物を除去したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末について、亜鉛量がリチウムニッケルコバルト複合酸化物に対して0.2質量%となるように硫酸亜鉛水溶液を噴霧し、亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を得た。

[0118] 亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末については、乾燥工程、熱処理工程に供した。乾燥工程、熱処理工程については、実施例 1 と同様の条件で実施したため、説明を省略する。

[0119] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比が $1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03$ であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素 M 、及び酸素に対する亜鉛の含有量が 0.2 質量%になっている。

[0120] 正極活物質の製造条件を表 1 に、正極活物質の評価結果を表 2 にまとめる。

(実施例 10)

被覆工程において、噴霧法に替えて、粉混合法を用いた点、及び被覆工程後の乾燥工程を実施しなかった点以外は、実施例 9 と同様にして正極活物質を製造し、評価を行った。

[0121] 被覆工程では、洗浄工程で洗浄、乾燥することで得られた表面の余剰なりチウム化合物を除去したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末について、亜鉛量がリチウムニッケルコバルト複合酸化物に対して、 0.2 質量%となるように水酸化亜鉛粉末を混合した。

その後、実施例 9 と同様にして、熱処理工程を実施した。

[0122] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比が $1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03$ であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素 M 、及び酸素に対する亜鉛の含有量が 0.2 質量%になっている。

[0123] 正極活物質の製造条件を表 1 に、正極活物質の評価結果を表 2 にまとめる。

(実施例 11)

被覆工程において噴霧法を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を製造し、評価を行った。

[0124] 被覆工程では、実施例 1 の場合と同じリチウムニッケルコバルト複合酸

物粉末を用いて、亜鉛量がリチウムニッケルコバルト複合酸化物に対して0.2質量%となるように硫酸亜鉛水溶液を噴霧し、亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を得た。

[0125] 亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末については、乾燥工程、熱処理工程に供した。乾燥工程、熱処理工程については、実施例1と同様の条件で実施したため、説明を省略する。

[0126] なお、得られた正極活物質はリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末からなり、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比が $1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03$ であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が0.2質量%になっている。

[0127] 正極活物質の製造条件を表1に、正極活物質の評価結果を表2にまとめる。

(比較例1)

比較例1では、被覆工程を行わなかった点以外は実施例1と同様にして、比較例1にかかる正極活物質を得た。

[0128] なお、得られた正極活物質は、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比が $1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03$ であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が0質量%になっている。

[0129] 正極活物質の製造条件を表1に、正極活物質の評価結果を表2にまとめる。

(比較例2)

比較例2では、被覆工程において、硫酸亜鉛水溶液の代わりに純水を加えた点以外は実施例1と同様にして、比較例2にかかる正極活物質を得た。

[0130] なお、得られた正極活物質は、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比が $1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03$ であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が0質量%になっている。

[0131] 正極活物質の製造条件を表1に、正極活物質の評価結果を表2にまとめる。

(比較例 3)

比較例 3 では、被覆工程において、亜鉛量をリチウムニッケルコバルト複合酸化物に対して 2.0 質量%となるように調整した硫酸亜鉛水溶液を加えた点以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 にかかる正極活物質を得た。

[0132] なお、得られた正極活物質は、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{Al}$ のモル比が 1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03 であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素 M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が 2.0 質量%になっている。

[0133] 正極活物質の製造条件を表 1 に、正極活物質の評価結果を表 2 にまとめる。

(比較例 4)

比較例 4 では、熱処理工程において、熱処理温度を 150℃とした点以外は実施例 1 と同様にして、比較例 4 にかかる正極活物質を得た。

[0134] なお、得られた正極活物質は、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{Al}$ のモル比が 1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03 であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素 M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が 0.2 質量%になっている。

[0135] 正極活物質の製造条件を表 1 に、正極活物質の評価結果を表 2 にまとめる。

(比較例 5)

比較例 5 では、熱処理工程において、熱処理時間を 24 時間とした点以外は実施例 1 と同様にして、比較例 5 にかかる正極活物質を得た。正極活物質の製造条件を表 1 に、正極活物質の評価結果を表 2 にまとめる。

[0136] なお、得られた正極活物質は、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{Al}$ のモル比が 1.03 : 0.82 : 0.15 : 0.03 であり、 Li 、 Ni 、 Co 、元素 M、及び酸素に対する亜鉛の含有量が 0.2 質量%になっている。

[0137] 正極活物質の製造条件を表 1 に、正極活物質の評価結果を表 2 にまとめる。

[0138]

[表1]

	洗浄工程	Li ₂ Ni _{1-x-y} Co _x M _y O ₂ の組成比				亜鉛添加条件			熱処理工程の条件		
		Li	Ni	Co	M	亜鉛量 (含有割合) 質量%	亜鉛を含む 化合物	添加方法	熱処理 温度 °C	熱処理 時間 hr	雰囲気
		z	1-x-y	x	y						
実施例1	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0.2	硫酸亜鉛	晶析法	600	1	酸素
実施例2	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0.03	硫酸亜鉛	晶析法	600	1	酸素
実施例3	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0.5	硫酸亜鉛	晶析法	600	1	酸素
実施例4	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	1.0	硫酸亜鉛	晶析法	600	1	酸素
実施例5	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	1.5	硫酸亜鉛	晶析法	600	1	酸素
実施例6	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0.2	硫酸亜鉛	晶析法	300	1	酸素
実施例7	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0.2	塩化亜鉛	晶析法	600	1	酸素
実施例8	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0.5	硫酸亜鉛	浸漬法	600	1	酸素
実施例9	あり	1.03	0.82	0.15	0.03	0.2	硫酸亜鉛	噴霧法	600	1	酸素
実施例10	あり	1.03	0.82	0.15	0.03	0.2	水酸化亜鉛	粉混合法	600	1	酸素
実施例11	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0.2	硫酸亜鉛	噴霧法	600	1	酸素
比較例1	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0	-	-	600	1	酸素
比較例2	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0	-	-	600	1	酸素
比較例3	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	2.0	硫酸亜鉛	晶析法	600	1	酸素
比較例4	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0.2	硫酸亜鉛	晶析法	150	1	酸素
比較例5	なし	1.03	0.82	0.15	0.03	0.2	硫酸亜鉛	晶析法	600	24	酸素

[表2]

	正極 活物質の 懸濁液の pH	亜鉛状態			大気曝露前 (耐候性試験前)		大気曝露後 (耐候性試験後)	
		粒子表面の 酸化亜鉛 の存在	亜鉛固溶領域 の存在	亜鉛固溶領域 の厚さ nm	放電 容量 mAh/g	正極抵抗 相対値	放電 容量 mAh/g	正極抵抗 相対値
実施例1	11.3	なし	○	20	205	100	184	110
実施例2	11.3	なし	○	5	207	97	184	121
実施例3	11.3	なし	○	50	202	110	178	141
実施例4	11.4	なし	○	90	200	117	176	152
実施例5	11.3	なし	○	100	197	116	182	119
実施例6	11.4	なし	○	30	198	152	174	183
実施例7	11.3	なし	○	25	204	103	183	114
実施例8	11.4	なし	○	35	203	103	183	110
実施例9	11.2	なし	○	25	202	100	181	114
実施例10	11.2	なし	○	20	201	107	183	121
実施例11	11.8	なし	○	30	200	76	185	79
比較例1	12.2	なし	×	0	180	145	150	417
比較例2	11.2	なし	×	0	209	93	170	221
比較例3	11.3	あり	○	210	200	224	180	283
比較例4	11.3	あり	×	0	201	269	181	355
比較例5	11.3	なし	×	0	205	103	172	217

(評価)

表 1、表 2 から明らかなように、実施例 1 ～ 11 で得られた正極活物質は、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末（粒子）の表面に亜鉛固溶領域が形成されていることが確認された。そのため、耐候性試験後（大気暴露後）も放電容量が高く、正極抵抗も低いものとなっており、正極活物質として有用であることが分かる。

[0140] 一方、比較例 1 では、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末（粒子）の表面に亜鉛を固溶させていない。さらに洗浄処理もされないため、未反応水酸化リチウムが残存して、ペースト混練時のゲル化を起こし、実施例 1 ～ 11 と比較して大気暴露前から既に放電容量が低くなった。

[0141] 比較例 2 では、被覆工程において洗浄処理はされているが、亜鉛を加えなかったため、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末（粒子）の表面に亜鉛固溶領域が存在しておらず、大気暴露後の大幅な反応抵抗の増加や放電容量の劣化が見られた。

[0142] 比較例 3 では、亜鉛を過剰にしたため、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末に固溶できなかった亜鉛により酸化亜鉛皮膜が形成され、実施例 1 ～ 11 と比較して、大気暴露前から既に反応抵抗の増加が見られた。

[0143] 比較例 4 では、熱処理温度が低いため、亜鉛が固溶せずに、すなわち亜鉛固溶領域が形成されずに、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面に亜鉛が酸化亜鉛の形態で存在することで、実施例 1 ～ 11 と比較して、大気暴露前から既に大幅な反応抵抗の増加が見られた。

[0144] 比較例 5 では、熱処理時間を長くしたため、亜鉛のリチウムニッケルコバルト複合酸化物結晶内への熱拡散が増加し、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末全体に略均一に亜鉛が拡散した。このため、得られたリチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末は、その表面に亜鉛固溶領域が形成されなかった。亜鉛固溶領域が形成されなかったため、得られた正極活物質は、大気劣化を抑制する効果が十分に得られず、大気暴露後に放電容量の低下や反応抵抗の大幅な増加が見られた。

[0145] 以上の結果より、本発明の表面の少なくとも一部に亜鉛が固溶した亜鉛固溶領域を有する、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末を含む正極活物質によれば、大気暴露による放電容量の減少や反応抵抗の増加を抑制できており、非水系電解質二次電池の正極活物質として有用であることが確認できた。

[0146] 以上に非水系電解質二次電池用正極活物質、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を、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。

[0147] 本出願は、2016年8月9日に日本国特許庁に出願された特願2016-156064号、及び2016年10月12日に日本国特許庁に出願された特願2016-201324号に基づく優先権を主張するものであり、特願2016-156064号、及び特願2016-201324号の全内容を本国際出願に援用する。

符号の説明

- [0148]
- 1 負極
 - 2 セパレータ
 - 3 正極
 - 4 ガスケット
 - 5 負極缶
 - 6 正極缶
 - 7 集電体

請求の範囲

- [請求項1] リチウム (L i) と、ニッケル (N i) と、コバルト (C o) と、マンガン (M n)、バナジウム (V)、マグネシウム (M g)、モリブデン (M o)、ニオブ (N b)、ケイ素 (S i)、チタン (T i)、アルミニウム (A l) の群から選択される少なくとも1種の元素Mと、
- 亜鉛 (Z n) と、を含み、
- 元素のモル比 (L i : N i : C o : M) が、 $L i : N i : C o : M = z : 1 - x - y : x : y$ (ただし、 $0.95 \leq z \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$) であり、
- L i、N i、C o、元素M、及び酸素に対する、亜鉛の含有量が0.01質量%以上、1.5質量%以下であり、
- 表面の少なくとも一部に亜鉛が固溶した亜鉛固溶領域を有する、リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末を含む非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 水に分散させ、5質量%の懸濁液にした際のpHが11.8以下である請求項1に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記亜鉛固溶領域の厚さが10nm以上100nm以下である請求項1または2に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記リチウムニッケルコバルト亜鉛複合酸化物粉末の表面に、酸化亜鉛が存在しない請求項1から3のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] リチウム (L i) と、ニッケル (N i) と、コバルト (C o) と、マンガン (M n)、バナジウム (V)、マグネシウム (M g)、モリブデン (M o)、ニオブ (N b)、ケイ素 (S i)、チタン (T i)、アルミニウム (A l) の群から選択される少なくとも1種の元素Mと、を含み、
- 元素のモル比 (L i : N i : C o : M) が、 $L i : N i : C o : M$

$= z : 1 - x - y : x : y$ (ただし、 $0.95 \leq z \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$) であるリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆する被覆工程と、

前記亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を熱処理する熱処理工程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6] 前記被覆工程において、前記リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を純水またはアルカリ性水溶液と、亜鉛を含む水溶液と混合して、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆する請求項5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7] 前記被覆工程において、前記リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末に対して亜鉛を含む水溶液を噴霧して、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆する請求項5に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項8] 前記被覆工程において、前記リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末と、亜鉛を含む化合物の粉末とを混合し、リチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末の表面を、亜鉛を含む化合物により被覆する請求項5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。

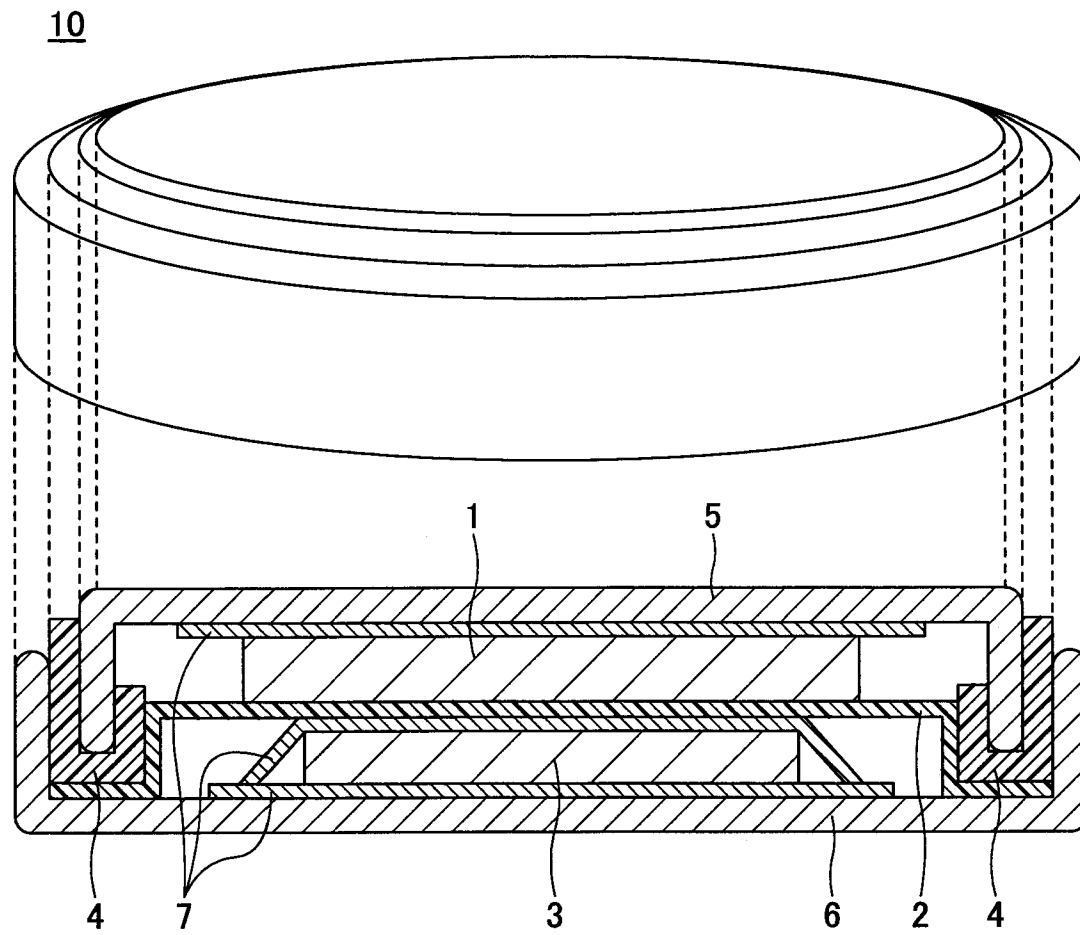
[請求項9] 前記熱処理工程において、熱処理温度が 170°C 以上 700°C 以下である請求項5から8のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項10] 前記熱処理工程において、熱処理時間が1時間以上10時間以下である請求項5から9のいずれか一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。

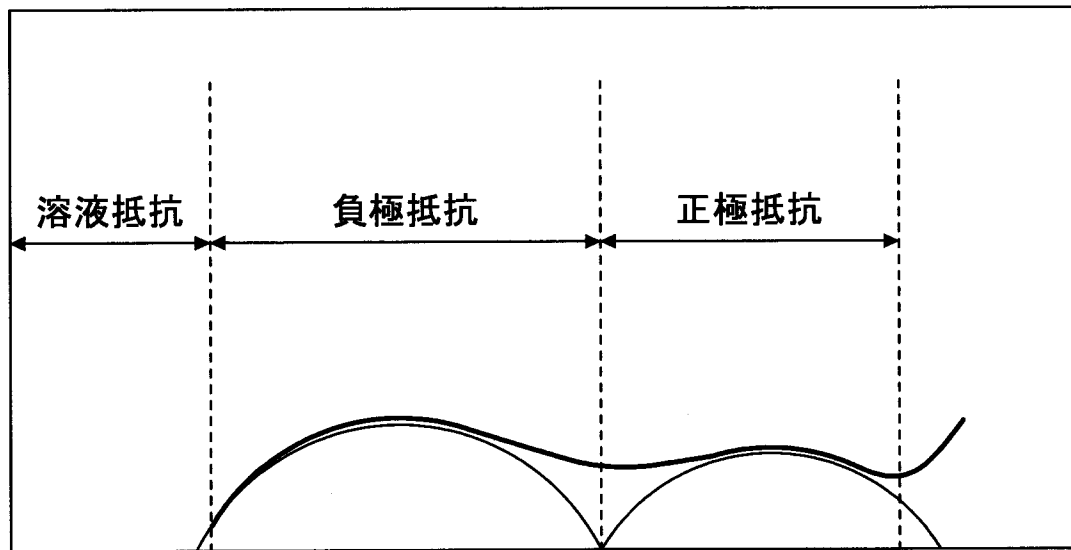
[請求項11] 前記熱処理工程の前に、亜鉛を含む化合物で被覆したリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を乾燥する乾燥工程を行う請求項5から

10のいずれか一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。

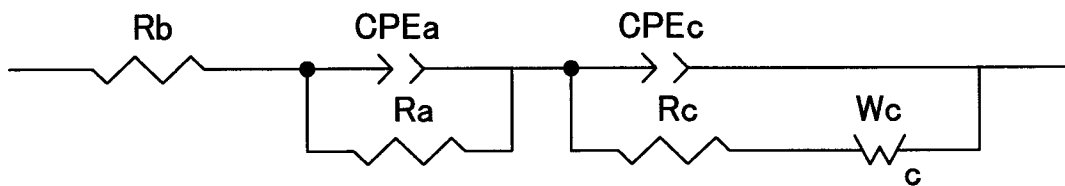
[図1]



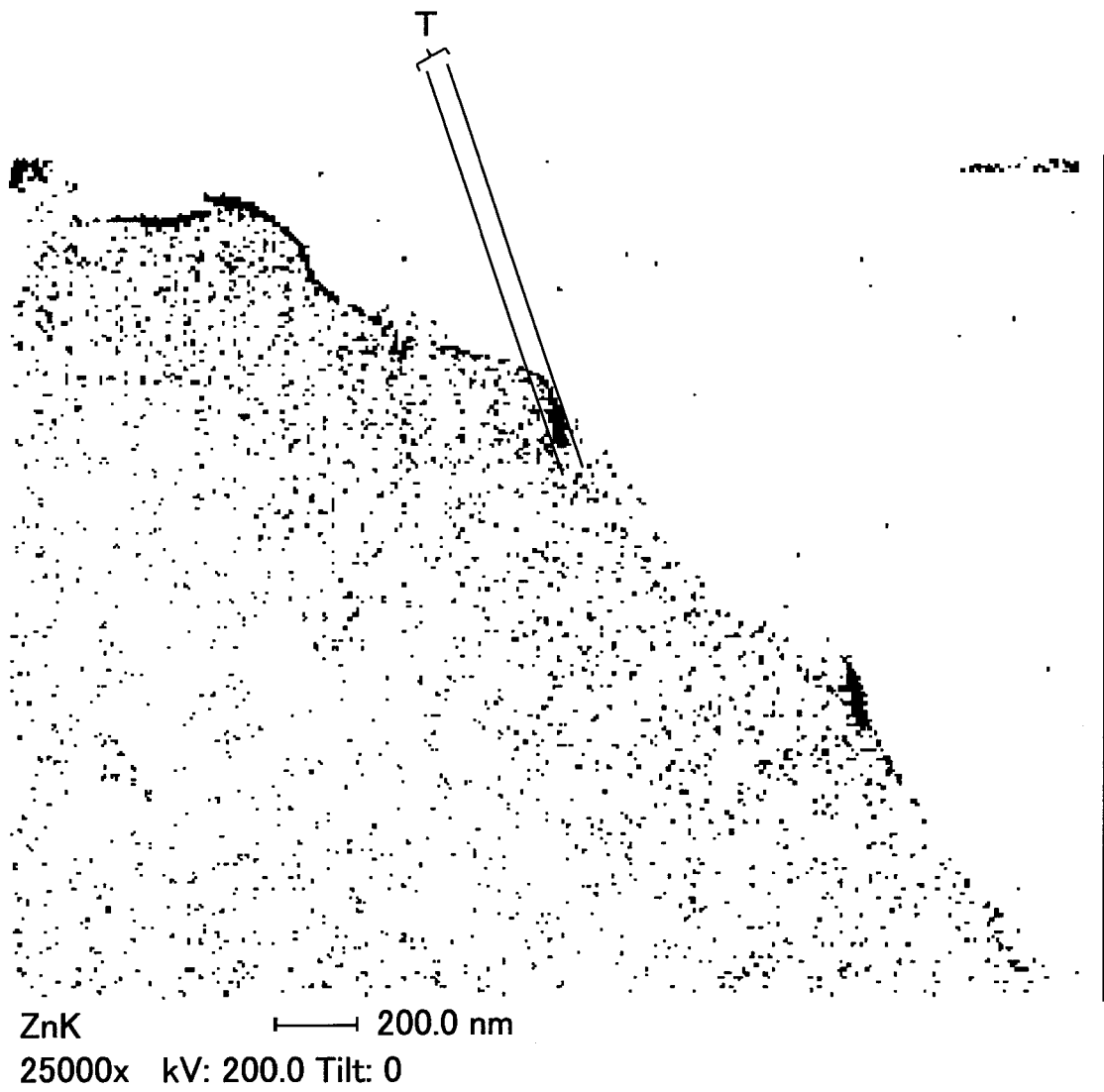
[図2A]



[図2B]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i

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, H01M4/36, H01M4/505

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y A	JP 2015-130340 A (BTR New Energy Materials Inc.), 16 July 2015 (16.07.2015), claims 1, 2, 7; paragraphs [0037] to [0038], [0048], [0053] to [0059] & US 2015/0194662 A1 claims 1, 2, 15; paragraphs [0043] to [0044], [0064] to [0070] & CN 103715423 A	5, 9-11 7, 8 1-4, 6
Y	JP 2015-144108 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 August 2015 (06.08.2015), paragraphs [0058], [0062] to [0065], [0104] to [0105] (Family: none)	7, 8

☒ 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
14 September 2017 (14.09.17)

Date of mailing of the international search report
26 September 2017 (26.09.17)

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

International application No.

PCT/JP2017/027742

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-73482 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), paragraph [0123] & WO 2006/027925 A2	8
A	JP 2011-129258 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), (Family: none)	1-11
A	JP 2010-86922 A (Toda Kogyo Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), (Family: none)	1-11
A	JP 2016-100060 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 30 May 2016 (30.05.2016), & WO 2016/080320 A1	1-11
A	JP 2013-206553 A (TDK Corp.), 07 October 2013 (07.10.2013), (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i

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））

Int.Cl. H01M4/525, C01G53/00, H01M4/36, H01M4/505

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 Y A	JP 2015-130340 A（深セン市貝特瑞新能源材料股ふん有限公司） 2015.07.16, 請求項 1, 2, 7、段落 0037-0038, 0048, 0053-0059 & US 2015/0194662 A1, 請求項 1, 2, 15、[0043]-[0044], [0064]-[0070] & CN 103715423 A	5, 9-11 7, 8 1-4, 6
Y	JP 2015-144108 A（旭硝子株式会社）2015.08.06, 段落 0058, 0062-0065, 0104-0105（ファミリーなし）	7, 8
Y	JP 2006-73482 A（日産自動車株式会社）2006.03.16, 段落 0123 & WO	8

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矛盾するものではなく、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

14.09.2017

国際調査報告の発送日

26.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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
	2006/027925 A2	
A	JP 2011-129258 A (三洋電機株式会社) 2011.06.30, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2010-86922 A (戸田工業株式会社) 2010.04.15, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2016-100060 A (住友金属鉱山株式会社) 2016.05.30, & W0 2016/080320 A1	1-11
A	JP 2013-206553 A (TDK株式会社) 2013.10.07, (ファミリーなし)	1-11