

(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5月10日(10.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/095982 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/039144

(22) 国際出願日: 2023年10月30日(30.10.2023)

(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 2022-175171 2022年10月31日(31.10.2022) 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: 小鹿 裕希(KOSHIKA, Yuki); 〒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). 野間 雄一郎
(NOMA, Yuichiro); 〒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). 合田 幸弘(GODA, Yukihiro);
〒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2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, 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,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, 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))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR 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

(57) Abstract: This method for manufacturing a positive electrode active material for a lithium ion secondary battery comprises: a mixing step for mixing a lithium compound and a nickel-containing substance that contains at least nickel, to prepare a starting material mixture; a calcination step for calcinating the starting material mixture in an oxidizing atmosphere to obtain a calcinated substance; a heat treatment step for heat-treating the calcinated substance obtained in the calcination step; and a boron addition step for mixing together a heat-treated powder obtained in the heat treatment step and a boron-containing substance that is at least one selected from elemental boron and a boron-containing compound.

(57) 要約: 少なくともニッケルを含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、原料混合物を調製する混合工程と、前記原料混合物を酸性性雰囲気下で焼成して焼成物を得る焼成工程と、前記焼成工程で得られた前記焼成物を熱処理する熱処理工程と、前記熱処理工程で得られた熱処理粉と、ホウ素単体、およびホウ素含有化合物から選択された少なくとも1種であるホウ素含有物とを混合するホウ素添加工程と、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。



WO 2024/095982 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 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や耐久性を有する小型で軽量の二次電池の開発が強く望まれている。また、電動工具やハイブリット自動車をはじ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。さらに、上記の要求特性に加え、繰り返し使用しても劣化しにくい、高い耐久性をもつ二次電池の要望が高まっている。

[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。リチウムイオン二次電池は、負極および正極と電解質等で構成され、負極および正極の活物質として、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。リチウムイオン二次電池は、上述のように高いエネルギー密度、出力特性、耐久性を有している。

[0004] 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] リチウムイオン二次電池の正極材料として、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)、リチウムニッケルマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) などのリチウム金属複合酸化物が

提案されている。

[0006] 近年では、リチウムイオン二次電池について、更なる電池特性の向上が求められており、例えばサイクル特性の向上や（例えば特許文献1）、高出力化等について検討が進められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2016-189320号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年ではリチウムイオン二次電池に用いた場合に、ガス発生を抑制できるリチウムイオン二次電池用正極活物質も求められるようになっている。

[0009] 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、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、ガス発生を抑制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

[0010] 上記課題を解決するため本発明の一態様によれば、

六方晶系の層状構造を有し、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウムニッケル複合酸化物を含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であって、

少なくともニッケルを含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、原料混合物を調製する混合工程と、

前記原料混合物を酸化性雰囲気下で焼成して焼成物を得る焼成工程と、

前記焼成工程で得られた前記焼成物を熱処理する熱処理工程と、

前記熱処理工程で得られた熱処理粉と、ホウ素単体、およびホウ素含有化合物から選択された少なくとも1種であるホウ素含有物とを混合するホウ素添加工程と、を有し、

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、

i) と、ホウ素 (B) と、元素M (M) とを、物質量の比で、 $Li : Ni : B : M = a : b : c : d$ (ただし、 $0.95 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b < 1.00$ 、 $0.00 < c \leq 0.03$ 、 $0.00 \leq d \leq 0.47$ 、 $b + c + d = 1$ 、前記元素MがMn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Ti、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、PおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種の元素) の割合で含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

[0011] 本発明の一態様によれば、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、ガス発生を抑制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を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、実施例、比較例で作製したラミネート型電池の説明図である。

[図2]図2は、本開示の一態様に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法のフローである。

発明を実施するための形態

[0013] 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]

以下、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、単に「正極活物質」とも記載する）の製造方法について説明する。

[0014] まず、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により得られる正極活物質について説明した後、本実施形態の正極活物質の製造方法の詳細について説明する。

(1) 正極活物質について

(1-1) リチウムニッケル複合酸化物について

本実施形態の正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物を含有する。本実施形態の正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物のみから構成されていても良いが、この場合でも、製造工程等で混入する不可避不純物を含有することを排除するものではない。

(1-1-1) 組成について

上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、ホウ素 (B) とを含有できる。

[0015] リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム、ニッケル、ホウ素以外の元素も含有でき、例えば以下に説明する元素Mを含有することもできる。

[0016] リチウムニッケル複合酸化物は、物質量の比で、リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、ホウ素 (B) と、元素M (M) とを、 $Li : Ni : B : M = a : b : c : d$ の割合で含有することが好ましい。

[0017] 上記 a、b、c、d は、 $0.95 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b < 1.00$ 、 $0.00 < c \leq 0.03$ 、 $0.00 \leq d \leq 0.47$ 、 $b + c + d = 1$ を充足することが好ましい。また、元素Mは、Mn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Ti、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、P および Al 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。

[0018] リチウムニッケル複合酸化物は、例えば一般式： $Li_a Ni_b B_c M_d O_{2+\alpha}$ で表記できる。上記一般式中の a、b、c、d、元素Mについては既述のため、ここでは説明を省略する。 α は、例えば $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ を充足することが好ましい。

(ニッケル (Ni))

リチウムニッケル複合酸化物において、ニッケルの含有割合が高いほど、リチウムイオン二次電池の正極材料として使用した場合に高容量化が可能となる。

[0019] また、リチウムニッケル複合酸化物において、ニッケルの含有割合が高くなるほど、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、電解質との反応による

ガス発生が生じやすくなる。しかしながら、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質によれば、該ガス発生を抑制できるため、特に高い効果を発揮できる。

[0020] このため、上述のように、ニッケルの含有割合を示す b は、 0.50 以上であることが好ましく、 0.60 以上であることがより好ましく、 0.70 以上であることがさらに好ましく、 0.80 以上であることが特に好ましい。

[0021] ニッケルの含有割合を示す b の上限値は上述のように 1.00 未満であることが好ましく、 0.97 以下であることがより好ましい。

(ホウ素 (B))

上述のように、本実施形態のリチウムニッケル複合酸化物はホウ素を含有できる。本発明の発明者らの検討によれば、リチウムニッケル複合酸化物がホウ素を含有することで、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、ガスの発生を抑制できる。

[0022] ガスの発生を抑制できる正確なメカニズムは明らかではないが、リチウムニッケル複合酸化物がホウ素を含有することで、該ホウ素が該リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に付着したリチウム成分と、電解質と反応しにくい化合物を形成していると考えられる。このため、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面において、水酸化リチウムや、炭酸リチウム等の、電解質と反応してガス発生の原因となる成分の割合を抑制できるものと推認される。また、該化合物が電解質の分解によるガス発生をさらに抑制しているものと考えられる。

[0023] 上述のように、ホウ素の含有割合を示す c は、 0.00 より多いことが好ましく、 0.001 以上であることがより好ましく、 0.002 以上であることがさらに好ましく、 0.003 以上であることが特に好ましい。

[0024] ホウ素の含有割合を示す c の上限値は特に限定されないが、過度に添加しても効果が飽和すると考えられることから、 0.03 以下であることが好ましく、 0.025 以下であることがより好ましく、 0.02 以下であること

が特に好ましい。

(元素M)

上述のように、本実施形態のリチウムニッケル複合酸化物は、任意の成分として元素Mを含有することもできる。元素Mに好適に用いることができる元素群は既に説明したため、ここでは説明を省略する。特に、リチウムニッケル複合酸化物の熱安定性を高め、例えばリチウムニッケル複合酸化物の熱分解を抑制する観点からは、元素Mとして、少なくともコバルト (Co)、マンガン (Mn)、チタン (Ti) から選択された少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0025] 元素Mは、任意の含有成分であるため、元素Mの含有割合を示すdは、上述のように0.00以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましく、0.10以上であることがさらに好ましい。

[0026] 元素Mの含有割合を示すdの上限値は、上述のように0.47以下であることが好ましく、0.25以下であることがより好ましく、0.20以下であることがさらに好ましい。

[0027] なお、リチウムニッケル複合酸化物が複数の種類の元素Mを含有する場合、該複数の種類の元素Mの含有割合の合計が、上記範囲を充足することが好ましい。

(1-1-2) 結晶構造について

リチウムニッケル複合酸化物は、六方晶系の層状構造を有していることが好ましい。リチウムニッケル複合酸化物が六方晶系の層状構造を含有することで、層間に容易にリチウムを挿入、脱離でき、リチウムイオン二次電池に適用した場合に出力特性や、サイクル特性を特に高められる。

[0028] リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造は、リートベルト解析を行うことで確認できる。

(1-1-3) 粒子の形態について

リチウムニッケル複合酸化物の粒子は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含有できる。

[0029] なお、リチウムニッケル複合酸化物は、二次粒子以外に凝集していない一次粒子を含有していても良い。すなわち、リチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子、二次粒子の両方を含むこともできる。

(1-2) 滴定曲線について

本実施形態の正極活物質は、純水と混合した後、ろ過することで得られたろ液について、中和滴定することで得られる滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが11.0よりも大きい領域におけるHCl滴下量の体積比が3.0以下であることが好ましい。

[0030] 上記滴定曲線の作成に供するろ液は、本実施形態の正極活物質10gを50mLの純水に添加後、該純水中で5分間攪拌した後、ろ過し、固液分離することで得られたろ液を用いることができる。純水は、中和滴定に影響に与える成分を極力除去した水であることが好ましく、蒸留水等を好適に用いることができる。また、上記滴定曲線を作成する際に、上記ろ過後のろ液を中和滴定する酸である塩酸(HCl)として、1.0M、すなわち1.0mol/dm³(1.0mol/L)の塩酸を用いることができる。

[0031] 本発明の発明者らの検討によると、上記滴定曲線におけるpHが11.0よりも大きい領域におけるHCl滴下量は、主に正極活物質が含有する水酸化リチウムとの反応に消費されたHClを意味する。

[0032] また、本実施形態の正極活物質の上記ろ液について中和滴定を行った場合、滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域に、他のpHの領域と比較してpHの変動が抑制され、平坦に近くなる領域が現れる。具体的には例えば、該滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域において、pHが11.0よりも大きい領域よりも、HClの滴下量に対してpHの変動が小さくなる領域が現れる。

[0033] 既述のように、リチウムニッケル複合酸化物がホウ素を微量含有することで、該ホウ素が該リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に付着したリチウム成分と、電解質と反応しにくいリチウム-ホウ素含有化合物を形成してい

と考えられる。また、該リチウム－ホウ素含有化合物が電解質の分解によるガス発生をさらに抑制しているものと考えられる。

[0034] そして、上記滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHC I滴下量は、主に上記リチウム－ホウ素含有化合物との反応に消費されたHC Iを意味すると推認される。

[0035] このため、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHC I滴下量に対する、pHが11.0よりも大きい領域におけるHC I滴下量の体積比（VR1）を3.0以下とすることで、水酸化リチウムの含有量を抑制し、上記リチウム－ホウ素含有化合物を十分に生成できていることを意味すると考えられる。従って、該正極活物質をリチウムイオン二次電池に適用した場合に、電解質との反応を抑制し、ガス発生を抑制できると考えられる。

[0036] なお、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHC I滴下量に対する、pHが11.0よりも大きい領域におけるHC I滴下量の体積比VR1は、以下の式（1）で算出できる。

[0037] 以下の式（1）中、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHC I滴下量を「V（8.0～11.0）」、pHが11.0よりも大きい領域におけるHC I滴下量を「V（11.0～）」と表記している。

[0038]
$$VR1 = V(11.0 \sim) \div V(8.0 \sim 11.0) \quad \cdots (1)$$

上記VR1は、上述のように3.0以下であることが好ましく、2.6以下であることがより好ましい。

[0039] 上記VR1の下限值は特に限定されないが、水酸化リチウムを完全に除去することは困難であることから、0.05以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましい。

[0040] また、上記滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHC I滴下量に対する、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHC I滴下量の体積比が、0.5以下であることが好ましい。

[0041] 本発明の発明者らの検討によると、上記滴定曲線におけるpHが5.0以上8.0未満の領域におけるHC I滴下量は、主に正極活物質が含有する炭

酸リチウムとの反応に消費されたHClを意味する。

[0042] このため、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量の体積比を0.5以下とすることで、炭酸リチウムの含有量を抑制し、上記リチウム－ホウ素含有化合物を十分に生成できていることを意味すると考えられる。従って、該正極活物質をリチウムイオン二次電池に適用した場合に、電解質との反応を特に抑制し、ガス発生をさらに抑制できると考えられる。

[0043] pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量の体積比VR2は、以下の式(2)で算出できる。

[0044] 以下の式(2)中、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量を「V(8.0～11.0)」、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量を「V(5.0～8.0)」と表記している。

[0045]
$$VR2 = V(5.0 \sim 8.0) \div V(8.0 \sim 11.0) \quad \cdots (2)$$
上記VR2は、上述のように、0.5以下とすることが好ましく、0.4以下とすることがより好ましい。

[0046] 上記VR2の下限值は特に限定されないが、炭酸リチウムを完全に除去することは困難であることから、0.01以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましい。

(1-3) 粒径のばらつき指数、体積平均粒径について

本実施形態の正極活物質は、粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / \text{体積平均粒径} M_v]$ が0.70以上1.20以下であることが好ましく、0.80以上1.00以下であることがより好ましい。

[0047] 本明細書においてD10は累積10%粒子径であり、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における体積基準の10%径、すなわち体積積算値10%での粒径を意味する。D90は累積90%粒子径であり、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における体積基準の90%径、すなわち体積積算値90%での粒径を意味する。本明細書の他の部分においてもD

10、D90は同様の意味を有する。

[0048] 体積平均粒径 M_v は、粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径についても、レーザー回折式粒度分布計を用いたレーザー回折・散乱法によって、測定、算出できる。

[0049] 正極活物質の粒径のばらつき指数を0.70以上とすることで、例えば正極を作製する際等に、比較的大きな粒径の粒子の間に比較的小さな粒径の粒子が配置することになり、正極活物質の充填密度を大きくすることができるからである。

[0050] 正極活物質の粒径のばらつき指数を1.20以下とすることで、過度に粗大な粒子や、微小な粒子が混入することを抑制でき、係る正極活物質を、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、特に出力特性を高めることができるからである。

[0051] 本実施形態の正極活物質の体積平均粒径 M_v は特に限定されないが、例えば8 μm 以上20 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上18 μm 以下であることがより好ましい。

[0052] 本実施形態の正極活物質の体積平均粒径 M_v を上記範囲とすることで、本実施形態の正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極に用いた際に、出力特性および電池容量を特に高め、さらに正極への高い充填性を両立させることができる。具体的には本実施形態の正極活物質の体積平均粒径 M_v を8 μm 以上とすることで、正極への充填性を高めることができる。また、本実施形態の正極活物質の体積平均粒径 M_v を20 μm 以下とすることで、出力特性および電池容量を特に高めることができる。

(2) 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について説明する。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によれば、既述の正極活物質を製造できる。このため、既に説明した事項については一部説明を省略する。

[0053] 本実施形態の正極活物質の製造方法は、図2に示したフロー20に示すように、以下の混合工程（S1）、焼成工程（S2）、熱処理工程（S3）、ホウ素添加工程（S4）を有することができる。

[0054] 混合工程では、リチウムニッケル複合酸化物が含有する元素のうち、リチウム（Li）、ホウ素（B）、酸素（O）以外の元素、例えばニッケル（Ni）や、必要に応じて元素M（M）を含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、原料混合物を調製できる。

[0055] 焼成工程では、上記原料混合物を、酸化性雰囲気下で焼成し、焼成物を生成できる。

[0056] 熱処理工程では、焼成物を熱処理できる。

[0057] ホウ素添加工程では、熱処理粉と、ホウ素含有物とを混合できる。

[0058] 以下に各工程について説明する。

（2-1）混合工程

混合工程では、上述のように少なくともニッケルを含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、原料混合物を調製できる。以下、用いる原料について説明する。

（2-1-1）ニッケル含有物

混合工程に供するニッケル含有物は、上述のように目的とするリチウムニッケル複合酸化物が含有する元素のうち、リチウム、ホウ素、酸素以外の元素であるニッケルや、必要に応じて元素Mを含有できる。なお、上記ニッケル含有物においては、元素Mは任意の添加成分であるため、含有しなくても良い。

[0059] ニッケル含有物はリチウムニッケル複合酸化物の目的組成に対応した元素を含有していればよく、その組成等は特に限定されない。例えばニッケル含有物は、ニッケル複合水酸化物や、ニッケル複合水酸化物の焙焼物であるニッケル複合化合物を好適に含有できる。なお、ニッケル含有物は、上記ニッケル複合化合物から構成することもできる。ニッケル複合水酸化物の焙焼物としては、ニッケル複合酸化物や、ニッケル複合酸化物とニッケル複合水酸

化物との混合物が挙げられる。

[0060] また、ニッケル含有物は、例えば酸化ニッケルや水酸化ニッケル等の表面に元素Mを含有するコート層を有する材料、および酸化ニッケルや水酸化ニッケル等と元素Mの化合物との混合物から選択された1種類以上であっても良い。

[0061] リチウムニッケル複合酸化物が、元素Mを複数種類含有する場合、一部の元素Mを含有するニッケル複合化合物と、残部の元素Mの化合物との混合物をニッケル含有物とすることもできる。この場合、上記ニッケル複合化合物はニッケル複合酸化物や、ニッケル複合水酸化物から選択された1種類以上が好ましい。

[0062] なお、ニッケル含有物が元素Mの化合物を含有する場合、該元素Mの化合物の形態は特に限定されず、水酸化物、酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0063] ニッケル含有物は、ニッケル(Ni)、および元素M(M)を、物質量の比で、 $Ni : M = b : d$ の割合で含有することが好ましい。上記式中のb、d、元素Mについては、正極活物質の「(1-1)リチウムニッケル複合酸化物について」の「(1-1-1)組成について」で説明した同じ好適な範囲、材料にできるため、ここでは説明を省略する。

[0064] ニッケル含有物がニッケル複合酸化物の場合、ニッケル含有物は、例えば一般式： $Ni_b \cdot M_d \cdot O_{1+\beta}$ で表すことができる。

[0065] ニッケル含有物がニッケル複合水酸化物の場合、ニッケル含有物は、例えば一般式： $Ni_b \cdot M_d \cdot (OH)_{2+\gamma}$ で表すことができる。

[0066] なお、 b' 、 d' は、既述のb、dと $b' : d' = b : d$ との関係にあり、 $b' + d' = 1$ を充足する。b、d、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。 β 、 γ は、例えば $-0.2 \leq \beta \leq 0.2$ 、 $-0.2 \leq \gamma \leq 0.2$ であることが好ましい。

[0067] ニッケル含有物がニッケル複合水酸化物を含有する場合、該ニッケル複合水酸化物の製造方法等は特に限定されず、例えば、共沈法、均一沈殿法など

の晶析法等で得られたニッケル複合水酸化物を使用することができる。

[0068] 混合工程では、ニッケル含有物の一部または全部として、上記のニッケル複合水酸化物をそのまま用いることもできるが、ニッケル複合水酸化物を酸化焙焼して焙焼物としてから使用しても良い。

[0069] ニッケル複合水酸化物を酸化焙焼する際の条件は特に限定されないが、既述のニッケル複合水酸化物を、酸化性雰囲気において、500℃以上800℃以下の温度で酸化焙焼することが好ましい。

[0070] ニッケル複合化合物として、ニッケル複合水酸化物の焙焼物を用いると、リチウム化合物と混合した原料混合物を焼成してリチウムニッケル複合酸化物を得た際に、リチウムニッケル複合酸化物中のLiと、Niや元素Mとの組成比を特に安定させることができる。

[0071] 酸化焙焼を行う際の雰囲気は特に制限されるものではなく、上述のように酸化性雰囲気を実施することが好ましく、簡易的に行える大気雰囲気（空気雰囲気）や、空気気流中において行うことがより好ましい。

（2-1-2）リチウム化合物

リチウム化合物としては特に限定されないが、例えば水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、および酸化リチウムから選択された1種類以上を好ましく用いることができる。リチウム化合物としては、より好ましくは水酸化リチウム、および炭酸リチウムから選択された1種類以上を用いることができる。水酸化リチウムは、ニッケル複合化合物との反応性が高く、反応温度が低いことから、リチウム化合物としては水酸化リチウムを用いることがさらに好ましい。

[0072] そして、本実施形態の正極活物質の製造方法では、既述の様にニッケル含有物とリチウム化合物とを混合し、原料混合物を調製することができる。

[0073] ニッケル含有物とリチウム化合物の混合比は特に限定されないが、焼成後に得られる焼成物におけるリチウムと、ニッケルや元素Mとの組成は、ニッケル含有物とリチウム化合物とを混合して得られた原料混合物中の組成がほぼ維持される。

[0074] ニッケル含有物中の例えばニッケル、および元素Mの合計量 (M_e) に対して、リチウム化合物中のリチウム量 (Li) が物質量の比 (Li/M_e) で1.005以上1.100以下になるように調整することが好ましい。

[0075] 上記 Li/M_e を1.005以上とすることで、得られるリチウムニッケル複合酸化物の結晶性を高め、得られるリチウムニッケル複合酸化物中のリチウムの、酸素以外の元素に対する含有割合を目的組成とすることができる。

[0076] また、上記 Li/M_e を1.100以下とすることで、焼成が過度に進み、例えば得られるリチウムニッケル複合酸化物中の二次粒子同士の焼結等が進行することを抑制できる。

[0077] ニッケル含有物とリチウム化合物を混合する装置や方法は、両者を均一に混合することができるものであればよく、特に限定されない。例えば、Vブレンダー等の乾式混合機または混合造粒装置等を使用することができる。

(2-2) 焼成工程

焼成工程では、原料混合物を酸化性雰囲気中で焼成して焼成物を得ることができる。焼成工程において原料混合物を焼成すると、ニッケル含有物に、リチウム化合物中のリチウムが拡散して反応した焼成物が得られる。

[0078] 焼成工程において、原料混合物を焼成する焼成温度は特に限定されないが、例えば600℃以上1000℃以下であることが好ましく、より好ましくは650℃以上950℃以下、さらに好ましくは680℃以上900℃以下とすることができる。

[0079] 焼成温度を、600℃以上とすることで、ニッケル含有物中へのリチウムの拡散を十分に進行させることができる。

[0080] また、焼成温度を1000℃以下とすることで、生成する焼成物の粒子間で焼結が進行することを抑制することができる。また、異常粒成長の発生を抑制し、得られる焼成物の粒子が粗大化することを抑制することができる。

[0081] 焼成温度まで昇温する過程で、用いたリチウム化合物の融点付近から焼成温度までの温度領域、例えば400℃以上550℃以下の温度領域にて1時

間以上5時間以下程度保持することもできる。上記温度領域で保持することにより反応を特に均一に行わせることができる。

[0082] 焼成時の雰囲気は酸化性雰囲気とすることが好ましい。酸化性雰囲気としては、特に限定されないが、酸素含有ガス雰囲気を用いることができ、例えば酸素濃度が18容量%以上100容量%以下の雰囲気とすることがより好ましい。

[0083] これは焼成時の雰囲気中の酸素濃度を18容量%以上とすることで、リチウム化合物とニッケル含有物との反応を促進し、リチウムニッケル複合酸化物の結晶性を高めることができるからである。

[0084] 酸素含有ガス雰囲気とする場合、該雰囲気を構成する気体としては、例えば大気や、酸素、酸素と不活性ガスとの混合気体等を用いることができる。

[0085] なお、酸素含有ガス雰囲気を構成する気体として、例えば上述のように酸素と不活性ガスとの混合気体を用いる場合、該混合気体中の酸素濃度は上述の範囲を満たすことが好ましい。

[0086] 特に、焼成工程は、酸素含有ガス気流中で実施することが好ましく、大気、または酸素気流中で行うことがより好ましい。電池特性を考慮すると、焼成工程は、酸素気流中で行うことがさらに好ましい。

[0087] なお、焼成に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、所定の雰囲気中で原料混合物を焼成できるものであればよいが、炉内の雰囲気を均一に保つ観点から、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の炉をいずれも用いることができる。

[0088] 本実施形態の正極活物質の製造方法においては、焼成工程で焼成物の粒子に凝集が発生している場合、焼成物を解砕する解砕工程（第1解砕工程）を有することができる。

[0089] ここで、解砕とは、焼成時に二次粒子間の焼結ネッキングなどにより生じた複数の二次粒子からなる凝集体に、機械的エネルギーを投入して、二次粒子自体をほとんど破壊することなく二次粒子を分離させて、凝集体をほぐす操作を意味する。例えば、ピンミル、ハンマーミル、パルペライザーなどを

用いて、二次粒子が破壊されない程度に解砕すればよい。

[0090] なお、焼成工程で調製した焼成物の製造方法は、上記方法に限定されない。例えば、所望の金属元素を含有する水溶液を全て混合した液を噴霧熱分解処理する方法や、ボールミルなど機械粉砕により所望の元素の化合物を全て粉砕混合した後焼成する方法等により調製することもできる。

(2-3) 熱処理工程

熱処理工程では、焼成物を熱処理できる。

[0091] 熱処理工程を実施することで、焼成物の粒子表面に配置されたリチウム成分を活性化し、後述するホウ素添加工程を実施した際に、リチウム-ホウ素含有化合物の生成を促進できると考えられる。また、熱処理工程を実施することで、焼成物の組成を均一化させることができる。

[0092] 熱処理工程において、焼成物を熱処理する熱処理温度は特に限定されず、後述するホウ素添加工程で添加するホウ素含有物の種類や、添加形態により選択できる。熱処理工程においては、例えば100℃以上500℃以下で熱処理することが好ましく、200℃以上400℃以下で熱処理を行うことがより好ましい。

[0093] 熱処理温度を、100℃以上とすることで、焼成物の粒子表面に配置したリチウム成分を十分に活性化し、ホウ素添加工程において、上記ホウ素と、リチウム成分との反応を十分に進行させることができる。

[0094] また、熱処理温度を500℃以下とすることで、焼成物の粒子表面に配置したリチウム成分が飛散等し、減少することを防止できる。

[0095] 熱処理工程における熱処理時の雰囲気は特に限定されず、例えば酸化性雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で実施できる。

[0096] 酸化性雰囲気としては、特に限定されないが、酸素含有ガス雰囲気を用いることができ、例えば酸素濃度が18容量%以上100容量%以下の雰囲気とすることが好ましい。

[0097] 酸素含有ガス雰囲気とする場合、該雰囲気を構成する気体としては、例えば大気や、酸素、酸素と不活性ガスとの混合気体等を用いることができる。

[0098] なお、熱処理に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、所定の雰囲気中で焼成物を熱処理できるものであればよいが、炉内の雰囲気を均一に保つ観点から、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の炉をいずれも用いることができる。

(2-4) ホウ素添加工程

ホウ素添加工程では、熱処理粉と、ホウ素含有物とを混合できる。

[0099] 添加するホウ素含有物としては、特に限定されないが、例えばホウ素単体であっても良く、ホウ素を含有するホウ素含有化合物であっても良い。すなわち、ホウ素含有物はホウ素単体、およびホウ素含有化合物から選択された少なくとも1種であることが好ましい。ホウ素含有化合物としては、例えば、オルトホウ酸 (H_3BO_3)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、窒化ホウ素 (BN) 等を好適に用いることができる。

[0100] ホウ素添加工程において、熱処理粉にホウ素含有物を添加、混合することで、熱処理粉の粒子の表面にホウ素含有物を配置できる。この際、ホウ素と、熱処理粉の表面に付着していたリチウム成分とが反応し、リチウム-ホウ素含有化合物を生成していると考えられる。

[0101] 熱処理粉とホウ素含有物の混合比は特に限定されず、ホウ素添加工程後に得られるリチウムニッケル複合酸化物が目的組成となるように、予め試験等を行い、混合比を選択できる。

[0102] 具体的には、ホウ素添加工程で得られる混合物の組成が、目的とするリチウムニッケル複合酸化物における組成と同じになるようにホウ素含有物を添加、混合することが好ましい。

[0103] ここで、ホウ素添加工程において均一に反応させるために、添加するホウ素含有物を細かく粉砕することが好ましい。具体的には、表面SEM像において観測されるホウ素含有物の二次粒子の長軸方向の平均径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この長軸方向の平均径は、表面SEM像で観察されるホウ素含有物の二次粒子を任意に30個以上抽出し、各二次粒子について測定した長軸方向の粒径の平均値をとることで算出される

。なお、長軸方向の粒径を測定する二次粒子の数の上限値は特に限定されないが、評価に要する時間を抑制する観点から100個以下とすることが好ましい。

[0104] 熱処理粉とホウ素含有物を混合する装置や方法は、両者を均一に混合することができるものであればよく、特に限定されない。例えば、Vブレンダー等の乾式混合機または混合造粒装置等を使用することができる。

[0105] ホウ素含有物は、固体の状態で添加する形態に限定されず、液体状にして、熱処理粉に添加、混合してもよい。

[0106] 具体的には例えば、ホウ素添加工程において、熱処理粉に対して、ホウ素含有物を含むホウ素含有溶液を噴霧してもよい。

[0107] ホウ素含有物をホウ素含有溶液として、熱処理粉に噴霧することで、熱処理粉の粒子表面に均一にホウ素含有物を供給できる。また、熱処理粉の粒子表面にホウ素含有溶液を噴霧することで、ホウ素と熱処理粉の表面に付着していたリチウム成分との反応を特に促進できる。

[0108] 熱処理粉に対して、均一にホウ素含有溶液を噴霧できるように、ホウ素添加工程を実施している間、熱処理粉を攪拌していることが好ましい。

[0109] ホウ素含有溶液とする場合の溶媒としては特に限定されない。溶媒としては、上記ホウ素含有物を溶解、もしくは分散できる溶媒を好適に用いることができる。該溶媒としては、例えば水、エタノール、メタノール等から選択された1種類以上が挙げられる。溶媒としては、2種類以上の溶媒の混合物を用いることもできる。特に取り扱い性が容易であり、炭素の混入を抑制できることから、溶媒としては水を用いることがより好ましい。

[0110] なお、ホウ素含有溶液はホウ素含有物が溶解されず、分散されている溶液であっても良いため、上記溶媒は分散媒と表記しても良い。

[0111] ホウ素添加工程で得られた混合物を、正極活物質とすることができる。

[0112] なお、本実施形態の正極活物質の製造方法は、ホウ素添加工程後、リチウムニッケル複合酸化物の粒子に凝集が発生している場合、リチウムニッケル複合酸化物を解砕する解砕工程（第2解砕工程）を有することもできる。解

砕については、既述の第1解砕工程の場合と同様に実施できるため、説明を省略する。

[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、正極、負極、および非水系電解質を少なくとも備え、正極は、既述のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含むことができる。

[0113] 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。

[0114] 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、さらに必要に応じて活性炭や、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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] 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、微小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。

[0122] 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。

[0123] 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、フルオロエ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、ブタンスルホ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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 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 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O—SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ （ $0 \leq x \leq 2/3$ ）、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0128] 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、 $\text{Li}_2\text{S—P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S—SiS}_2$ 、 $\text{LiI—Li}_2\text{S—SiS}_2$ 、 $\text{LiI—Li}_2\text{S—P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI—Li}_2\text{S—B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—Li}_2\text{S—Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—Li}_2\text{S—SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4\text{—Li}_2\text{S—SiS}$ 、 $\text{LiI—Li}_2\text{S—P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI—Li}_3\text{PO}_4\text{—P}_2\text{S}_5$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0129] 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 、 $\text{Li}_3\text{N—LiI—LiOH}$ 等を用いてもよい。

[0130] 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。いずれの形状を採用する場合であっても、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。

[0131] 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。

[0132] 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。本実施形態の二次電池は、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。

[0133] 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、純粹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

[0134] 以下に、実施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。

[0135] ここではまず、以下の実施例、比較例で得られた正極活物質、二次電池の評価方法について説明する。

(正極活物質の評価)

得られた正極活物質について以下の評価を行った。

[0136] (a) 組成、結晶構造、粒子構造の評価

ICP発光分光分析装置(株式会社島津製作所製、ICPE-9000)を用いて、組成の分析を行った。

[0137] また、得られた正極活物質について粉末X線回折パターンを測定し、リートベルト解析により結晶構造等を特定した。その結果、以下の実施例、比較例で作製した正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物からなり、リチウムニッケル複合酸化物は、六方晶系の層状構造を有していることを確認できた。

[0138] さらに、正極活物質について、走査型電子顕微鏡を用いて粒子を観察したところ、以下の実施例、比較例で作製した正極活物質は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含むことを確認できた。

[0139] (b) 滴定曲線

以下の実施例、比較例で得られた正極活物質10gを50mLの純水中で5分間攪拌し、ろ過後のろ液を1.0MのHClを用いて中和滴定することで滴定曲線を測定した。なお、純水には蒸留水を用いた。

[0140] 得られた滴定曲線から、表1の「中和滴定 HCl滴下量」の欄に示した各pH領域におけるHClの滴下量を求めた。また、既述の式(1)、式(2)によりHCl滴下量比であるVR1、VR2を算出した。

[0141] (c) 粒径のばらつき指数

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置(マイクロトラック・ベル株式会社製、マイクロトラックMT3300EXII)により、体積基準の粒度分布を測定した。粒度分布からD10、D90、体積平均粒径Mvを算出した。

[0142] そして、粒径のばらつき指数である $[(D90 - D10) / \text{体積平均粒径}]$

M_v] を算出した。

[0143] (電池特性の評価)

(a) 充電容量、ガス発生量

以下の実施例、比較例で作製したラミネート型電池の体積をアルキメデス法により測定した後、25℃に保持された恒温槽内で12時間程度放置し、開回路電圧OCV (open circuit voltage) が安定した後、カットオフ電圧2.5-4.3V、電流密度を23mA/cm²で充放電を5サイクル繰り返すコンディショニングを行った。

[0144] 次に、温度25℃にて、4.2Vまで定電流定電圧(CCCV)充電した。このときの容量を充電容量とした。

[0145] 充電後、60℃に設定された恒温槽内で12日間保管し、12日経過後、2.5Vまで放電を行い、放電後、ラミネート型電池の体積をアルキメデス法により測定し、コンディショニング前に測定したラミネート型電池の体積との差からセル内に発生したガス量を評価し、ガス発生量とした。

[実施例1]

(1) 正極活物質の製造

[0146] 図2に示したフロー20に従って、正極活物質を製造した。

(1-1) 混合工程

(ニッケル含有物)

[0147] まず、中和晶析法により調製したニッケル複合水酸化物を、大気雰囲気下で、600℃の温度で3時間酸化焙焼したニッケル複合酸化物を用意した。なお、ニッケル複合酸化物は、Ni:Mn:Coの物質量の比が85:10:5であるNi_{0.85}Mn_{0.10}Co_{0.05}Oであった。

[0148] そして、上記ニッケル複合酸化物と、TiO₂との混合物をニッケル含有物として用いた。ニッケル複合酸化物と、TiO₂とは、Ni、Mn、Co、Tiの物質量の比が表1に示した比、すなわちNi:Mn:Co:Ti=0.829:0.098:0.049:0.024に対応した値となるように混合した。

(リチウム化合物)

リチウム化合物としては、水酸化リチウムを用いた。なお、水酸化リチウムとしては、水酸化リチウム無水物を用いた。

[0149] $Li / (Ni + Mn + Co + Ti)$ が 1.02 となるように、上記ニッケル含有物と水酸化リチウムを秤量し、混合して、原料混合物を得た。

(1-2) 焼成工程

得られた原料混合物を、電気炉を用いて酸素雰囲気下において、840℃まで昇温し、840℃で2時間保持して焼成した。その後、室温まで炉内で冷却した。得られた焼成物について、解砕処理を行った。

(1-3) 熱処理工程

熱処理工程では、焼成物を、大気気流下、305℃で10時間熱処理した。

(1-4) ホウ素添加工程

熱処理工程で得られた熱処理粉と、ホウ素含有物であるオルトホウ酸 (H_3BO_3) とを混合し、正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物を得た。ここで、表面SEM像で観察されたオルトホウ酸の二次粒子を任意に40個抽出して算出した長軸方向の平均径は、3 μm であった。

[0150] なお、ホウ素添加工程において、熱処理粉と、オルトホウ酸とは、混合後に得られるリチウムニッケル複合酸化物において、含有する元素の物質量の比が、表1に示した割合、すなわち $Li : Ni : Mn : Co : Ti : B = 1.02 : 0.825 : 0.097 : 0.049 : 0.024 : 0.005$ となるように混合した。

[0151] 得られた正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物について既述の評価を行った。評価結果を表1に示す。

(2) 二次電池の作製

以下の手順により、図1に示す構造のラミネート型電池を作製し、該電池について既述の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0152] 図1に示すように、ラミネート型電池10は、正極膜11と、セパレータ

12と、負極膜13との積層物に電解液を含浸させたものを、ラミネート14により封止した構造を有している。なお、正極膜11には正極タブ15が、負極膜13には負極タブ16がそれぞれ接続されており、正極タブ15、負極タブ16はラミネート14の外に露出している。

[0153] 得られた正極活物質20.0gと、アセチレンブラック0.64gとポリフッ化ビニリデン0.64gとN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合したスラリーをA1箔上に1cm²あたり正極活物質が16.5mg存在するように塗布した。次いで、係るA1箔上に正極活物質を含有するスラリーを塗布したものを、120℃で30分間、大気中で乾燥し、NMPを除去した。正極活物質が塗布されたA1箔を幅66mmの短冊状に切り取り、荷重4tでロールプレスして正極膜を作製した。そして、正極膜を50mm×30mmの長方形に切り抜き、真空乾燥機中120℃で12時間乾燥したものをラミネート型電池10の正極膜11として用いた。

[0154] また、負極活物質である人造黒鉛、バインダーであるPVDFを、質量比で、負極活物質：バインダーが97：3となる様、混合し、NMP中に分散させてスラリー化した。得られた負極スラリーを、アプリケーションターを用い、単位面積当り4mg/cm²となる様、厚さ18μmの銅箔（負極集電体）に塗工後、乾燥およびロールプレスを行うことで作製した負極膜13を用意した。

[0155] セパレータ12には、膜厚20μmのポリエチレン多孔膜を、電解液には、1.2MのLiPF₆を支持電解質とするエチレンカーボネート(EC)とフルオロエチレンカーボネート(FEC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とジメチルカーボネート(DMC)の20：5：25：50混合液にビニレンカーボネート(VC)を2wt%加えた混合液（宇部興産株式会社製）を用いた。

[0156] 露点-60℃に管理されたドライルームで、上記正極膜11と、セパレータ12と、負極膜13との積層物に電解液を含浸させ、ラミネート14により封止して、ラミネート型電池10を作製した。

[0157] [実施例 2 ～実施例 4]

ホウ素添加工程において、熱処理粉と、オルトホウ酸とを、混合後に得られるリチウムニッケル複合酸化物において、含有する Li、Ni、Mn、Co、Ti、B の物質量の比が表 1 に示した値となるように混合した。以上の点以外は、実施例 1 と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0158] [実施例 5、実施例 6]

熱処理工程において、熱処理温度を表 1 に示した温度に変更した点以外は、実施例 2 と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[実施例 7]

ホウ素添加工程において、熱処理粉に対して、ホウ素含有物であるオルトホウ酸 (H_3BO_3) を水に溶解した水溶液であるホウ素含有溶液を噴霧することで、供給し、両者を混合した。

[0159] ホウ素添加工程の間、熱処理粉を継続して攪拌した。

[0160] 以上の点以外は、実施例 2 と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0161] [比較例 1]

焼成工程後に得られた焼成物を正極活物質とした。すなわち、正極活物質を製造する際、熱処理工程以降の工程は実施しなかった。以上の点以外は、実施例 1 と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0162]

[表1]

	熱処理 温度	物質 量比(モル比)				正 極 活 物 質						電池評価			
		Li	Ni	B	M	中和滴定 HCl滴下量				HCl滴下量比		Mv	(D90-D10) /Mv	充電 容量	ガス 発生量
										VR1 ((2)/(1))	VR2 ((3)/(1))				
°C	a	b	c	d	8.0≤pH≤11.0	(1) mL	(2) pH>11.0	(3) 5.0≤pH<8.0	(3) mL	—	μm	—	mAh/g	mL	
実施例 1	305	1.02	0.825	0.005	Mn 0.097 Co 0.049 Ti 0.024	1.14	2.91	0.44	2.55	0.39	13.4	182	1.54		
実施例 2	305	1.02	0.822	0.009	Mn 0.097 Co 0.048 Ti 0.024	1.29	2.81	0.43	2.18	0.33	13.5	183	1.48		
実施例 3	305	1.02	0.819	0.012	Mn 0.097 Co 0.048 Ti 0.024	1.19	2.72	0.44	2.29	0.37	13.6	183	1.39		
実施例 4	305	1.02	0.817	0.015	Mn 0.096 Co 0.048 Ti 0.024	1.39	2.63	0.44	1.89	0.32	13.9	182	1.30		
実施例 5	325	1.02	0.822	0.009	Mn 0.097 Co 0.048 Ti 0.024	1.28	2.84	0.44	2.22	0.34	13.6	183	1.49		
実施例 6	355	1.02	0.822	0.009	Mn 0.097 Co 0.048 Ti 0.024	1.28	2.89	0.45	2.26	0.35	13.2	182	1.51		
実施例 7	305	1.02	0.822	0.009	Mn 0.097 Co 0.048 Ti 0.024	1.27	2.84	0.46	2.24	0.36	13.3	183	1.52		
比較例 1	—	1.02	0.829	—	Mn 0.098 Co 0.049 Ti 0.024	0.54	3.28	0.43	6.07	0.80	13.7	182	1.72		

表1に示した結果によると、本開示に係る正極活物質の製造方法により製造した実施例1～実施例7の正極活物質は、ガス発生量を抑制できることを確認できた。

[0163] 本出願は、2022年10月31日に日本国特許庁に出願された特願20

２２－１７５１７１号に基づく優先権を主張するものであり、特願２０２２－１７５１７１号の全内容を本国際出願に援用する。

符号の説明

[0164]	１０	ラミネート型電池
	１１	正極膜
	１２	セパレータ
	１３	負極膜
	１４	ラミネート
	１５	正極タブ
	１６	負極タブ
	２０	フロー
	Ｓ１	混合工程
	Ｓ２	焼成工程
	Ｓ３	熱処理工程
	Ｓ４	ホウ素添加工程

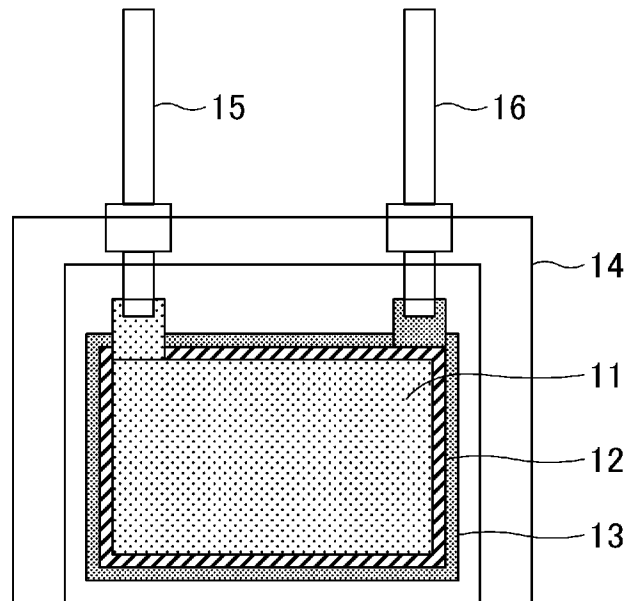
請求の範囲

- [請求項1] 六方晶系の層状構造を有し、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウムニッケル複合酸化物を含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であって、
- 少なくともニッケルを含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、原料混合物を調製する混合工程と、
- 前記原料混合物を酸化性雰囲気下で焼成して焼成物を得る焼成工程と、
- 前記焼成工程で得られた前記焼成物を熱処理する熱処理工程と、
- 前記熱処理工程で得られた熱処理粉と、ホウ素単体、およびホウ素含有化合物から選択された少なくとも1種であるホウ素含有物とを混合するホウ素添加工程と、を有し、
- 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、ホウ素(B)と、元素M(M)とを、物質量の比で、 $Li : Ni : B : M = a : b : c : d$ (ただし、 $0.95 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b < 1.00$ 、 $0.00 < c \leq 0.03$ 、 $0.00 \leq d \leq 0.47$ 、 $b + c + d = 1$ 、前記元素MがMn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Ti、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、PおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種の元素)の割合で含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] 前記ホウ素添加工程において、前記熱処理粉に対して、前記ホウ素含有物を含むホウ素含有溶液を噴霧する請求項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] 前記熱処理工程において、 100°C 以上 500°C 以下、酸化性雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で前記焼成物の熱処理を行う請求項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。

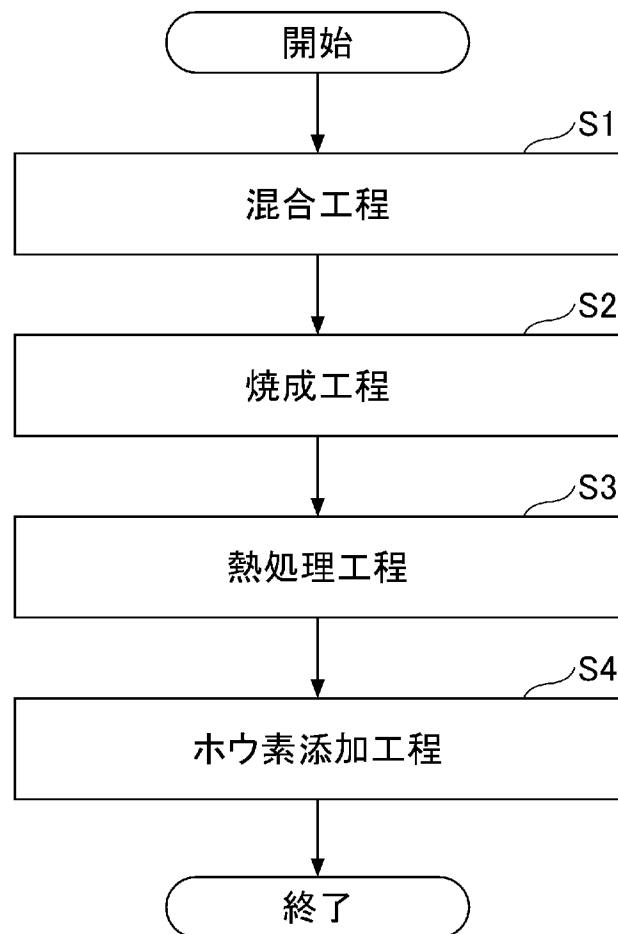
[請求項4] 前記リチウムイオン二次電池用正極活物質 10 g を 50 mL の純水中で 5 分間攪拌し、ろ過後のろ液を 1.0 M の HCl を用いて中和滴定することで得られる滴定曲線において、pH が 8.0 以上 11.0 以下の領域における HCl 滴下量に対する、pH が 11.0 よりも大きい領域における HCl 滴下量の体積比が 3.0 以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項5] 前記滴定曲線において、pH が 8.0 以上 11.0 以下の領域における HCl 滴下量に対する、pH が 5.0 以上 8.0 未満の領域における HCl 滴下量の体積比が、0.5 以下である、請求項 4 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。

[図1]

10

[図2]

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/525**(2010.01)i; **C01G 53/00**(2006.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i

FI: H01M4/525; H01M4/505; C01G53/00 A

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

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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2017/199891 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 23 November 2017 (2017-11-23)	1-2, 4-5
Y	claims, paragraphs [0033], [0049], examples	2
A		3
X	JP 2020-172422 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 22 October 2020 (2020-10-22)	1, 4-5
Y	claims, paragraph [0048], examples	2
A		3
A	JP 2021-508912 A (POSCO) 11 March 2021 (2021-03-11)	1-5
	entire text	

☐ 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

16 January 2024

Date of mailing of the international search report

23 January 2024

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/JP2023/039144

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/199891	A1	23 November 2017	US 2019/0165360 A1 paragraphs [0042], [0058], examples, claims CN 109155412 A	
JP	2020-172422	A	22 October 2020	US 2022/0173392 A1 paragraph [0141], examples, claims EP 3954661 A1 CN 113677631 A KR 10-2021-0151085 A	
JP	2021-508912	A	11 March 2021	US 2021/0376317 A1 entire text US 2023/0078432 A1 WO 2019/124943 A1 EP 3731313 A1 KR 10-2019-0077160 A CN 111771302 A	

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 FI: H01M4/525; H01M4/505; C01G53/00 A		
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 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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	WO 2017/199891 A1（住友金属鉱山株式会社）23.11.2017（2017-11-23） クレーム、段落0033、0049、実施例	1-2, 4-5
Y		2
A		3
X	JP 2020-172422 A（住友化学株式会社）22.10.2020（2020-10-22） クレーム、段落0048、実施例	1, 4-5
Y		2
A		3
A	JP 2021-508912 A（ポスコ）11.03.2021（2021-03-11） 全文	1-5
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 16.01.2024	国際調査報告の発送日 23.01.2024	
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） 佐宗 千春 4X 5578 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/JP2023/039144

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/199891	A1	23.11.2017	US	2019/0165360	A1	
				[0042], [0058], Examples, Claims			
				CN	109155412	A	

JP	2020-172422	A	22.10.2020	US	2022/0173392	A1	
				[0141], Examples, Claims			
				EP	3954661	A1	
				CN	113677631	A	
				KR	10-2021-0151085	A	

JP	2021-508912	A	11.03.2021	US	2021/0376317	A1	
				全文			
				US	2023/0078432	A1	
				WO	2019/124943	A1	
				EP	3731313	A1	
				KR	10-2019-0077160	A	
				CN	111771302	A	
