

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7028073号
(P7028073)

(45)発行日 令和4年3月2日(2022.3.2)

(24)登録日 令和4年2月21日(2022.2.21)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	

請求項の数 5 (全24頁)

(21)出願番号	特願2018-105615(P2018-105615)	(73)特許権者	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目1番3号
(22)出願日	平成30年5月31日(2018.5.31)	(74)代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(65)公開番号	特開2019-212400(P2019-212400 A)	(74)代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(43)公開日	令和1年12月12日(2019.12.12)	(72)発明者	小鹿 裕希 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
審査請求日	令和3年1月28日(2021.1.28)	(72)発明者	金田 治輝 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金 属鉱山株式会社 電池研究所内
		(72)発明者	横山 潤 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金 属鉱山株式会社 電池研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質、非水系電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

六方晶系の層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子と、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子の二次粒子表面に配置されたタングステン酸リチウムの被膜とを有する非水系電解質二次電池用正極活物質であって、金属元素として、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)と、コバルト(Co)と、Mn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Ca、Cr、Zr、TaおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素である元素M(M)と、タングステン(W)とを含有し、含有する前記金属元素の物質量の比がLi:Ni:Co:M:W = a:1-x-y:x:y:z(ただし、0.97 ≤ a ≤ 1.25、0 ≤ x ≤ 0.35、0 ≤ y ≤ 0.35、0 ≤ z ≤ 0.030)であり、前記非水系電解質二次電池用正極活物質の粒子断面について、STEM-EDXにより線分析を行った場合に、平均タングステン濃度に対する最大タングステン濃度の比が5以上25以下であり、
圧粉抵抗測定により求められる3.2g/ccまで圧縮した時の体積抵抗率が、1.0 × 10⁻² Ω・cm以上1.0 × 10⁻⁴ Ω・cm以下である非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】

前記二次粒子表面のタングステン酸リチウムの結晶相が、7Li₂WO₄・4H₂O、Li₂WO₄、Li₄WO₅から選択される少なくとも1種である請求項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】

BET法によって測定される比表面積が、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 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】

体積平均粒径 M_v が $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 から請求項 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】

請求項 1 から請求項 4 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を含む正極を有する非水系電解質二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質、非水系電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量の非水系電解質二次電池の開発が強く望まれている。また、ハイブリット自動車を始めとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池の開発が強く望まれている。

20

【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提案されている。リチウムイオン二次電池は、例えば負極と正極と電解液等とで構成され、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の可能な材料が用いられている。

【0004】

このようなリチウムイオン二次電池は、現在研究、開発が盛んに行われているところで、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、4V級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。

30

【0005】

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

【0006】

このうちリチウムニッケル複合酸化物およびリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、高容量が得られる正極材料として注目されている。しかしながら、更なる性能向上が求められており、中でも短絡時の熱暴走に影響を与える耐短絡特性の向上や、高出力化に必要な低抵抗化が強く求められている。

40

【0007】

低抵抗化を実現する方法として異元素の添加が用いられており、とりわけ W、Mo、Nb、Ta、Re などの高価数をとることができる遷移金属の添加が有用とされている。

【0008】

例えば、特許文献 1 には、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、そのリチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子およびその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在し、その粒子の少なくとも表面に、モリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を備える化合物を有する非水電解質二次電池用正極

50

活物質が提案されている。

【0009】

また、特許文献2には、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)とを含む複合酸化物粒子に、タングステン酸化合物を被着させる被着工程と、上記タングステン酸化合物を被着させた上記複合酸化物粒子を加熱処理する加熱工程とを有する正極活物質の製造方法が提案されている。

【0010】

しかしながら、例えば特許文献1においては初期特性、すなわち初期放電容量および初期効率の向上を目的としたものであった。また、特許文献2においては、非水電解液等の分解によるガス発生を抑制することを目的とするものであった。このため、特許文献1、2のいずれにおいても、耐短絡特性や、出力特性については検討されていなかった。

10

【0011】

一方、リチウムニッケル複合酸化物の表面にタングステン酸リチウムを含む微粒子を形成することで出力特性を改善する提案がなされている。

【0012】

例えば特許文献3には、一次粒子および、その一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウムニッケル複合酸化物であって、そのリチウムニッケル複合酸化物の表面に、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $Li_6W_2O_9$ のいずれかで表されるタングステン酸リチウムを含む微粒子を有する非水系電解質二次電池用正極活物質が提案されている。

【0013】

また、特許文献4には、リチウム金属複合酸化物の一次粒子の表面に、層状あるいは島状のタングステン酸リチウム化合物あるいはその水和物を有することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質が提案されている。

20

【0014】

これらの提案によれば、いずれも正極材に用いられた場合に、高容量とともに高出力が得られるとされている。しかしながら、いずれの提案においても耐短絡特性については検討がなされていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【文献】特開2005-251716号公報

特開2010-040383号公報

特開2013-125732号公報

特開2013-152866号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

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、非水系電解質二次電池に用いた場合に高い耐短絡特性を示し、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を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0017】

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するリチウムニッケル複合酸化物粒子と、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子の二次粒子表面に配置されたタングステン酸リチウムの被膜とを有する非水系電解質二次電池用正極活物質であって、金属元素として、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)と、コバルト(Co)と、Mn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Ca、Cr、Zr、TaおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素である元素M(M)と、タングステン(W)とを含有し、含有する前記金属元素の物質量の比が $Li : Ni : Co : M : W = a : 1 - x - y : x :$

50

$y : z$ (ただし、 $0.97 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.030$)であり、

前記非水系電解質二次電池用正極活物質の粒子断面について、STEM-EDXにより線分析を行った場合に、平均タングステン濃度に対する最大タングステン濃度の比が5以上25以下であり、

圧粉抵抗測定により求められる 3.2 g/cc まで圧縮した時の体積抵抗率が、 $1.0 \times 10^2 \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 以下である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】

【0018】

本発明の一態様によれば、非水系電解質二次電池に用いた場合に高い耐短絡特性を示し、かつ出力特性に優れ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】

【0019】

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

【図3】実施例1で得られた正極活物質のSEM写真である。

【図4】実施例1で得られた正極活物質のSTEM-EDX線分析結果である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

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。

[非水系電解質二次電池用正極活物質]

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、六方晶系の層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子と、該リチウムニッケル複合酸化物粒子の二次粒子表面に配置されたタングステン酸リチウムの被膜とを有する。

【0021】

そして、本実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質は、金属元素として、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)と、コバルト(Co)と、元素M(M)と、タングステン(W)とを含有することができる。そして、含有する金属元素の物質量の比を $Li : Ni : Co : M : W = a : 1 - x - y : x : y : z$ とすることができる。

【0022】

なお、元素Mは、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)、チタン(Ti)、カルシウム(Ca)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、タンタル(Ta)およびアルミニウム(Al)から選ばれる少なくとも1種の元素とすることができる。

【0023】

また、上記含有する金属元素の物質量の比の式中、 a 、 x 、 y 、 z はそれぞれ、 $0.97 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.030$ とすることができる。

【0024】

そして、本実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質の粒子断面について、STEM-EDXにより線分析を行った場合に、平均タングステン濃度に対する最大タングステン濃度の比を5以上25以下とすることができる。

【0025】

本発明の発明者らは、非水系電解質二次電池に適用した場合に高い耐短絡特性を示し、かつ出力特性に優れる正極活物質とするべく、鋭意検討を行った。

【0026】

10

20

30

40

50

そして、正極活物質として用いられているリチウムニッケル複合酸化物の粉体特性、電池特性について鋭意検討を行った。その結果、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面に、タングステン酸リチウムの被膜を形成し、正極活物質の粒子においてタングステン濃度を局所的に高濃度にすることによって、耐短絡特性を大幅に向上させ、かつ出力特性を改善できることを見出し、本発明を完成させた。

【0027】

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二次粒子表面にタングステン酸リチウムの被膜を配置し、タングステン濃度を局所的に高濃度に行っている。このため、粉体圧縮時の電気的な抵抗が極めて高く、耐短絡特性を高めることができる。また、本実施形態の正極活物質は、上述のようにリチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタン

10

【0028】

一般的に、正極活物質として機能する材料の表面が異種化合物により完全に被覆されてしまうと、電気抵抗が向上し耐短絡特性が良化するが、リチウムイオンの移動（インターカレーション）が大きく制限されるため、結果的にリチウムニッケル複合酸化物の抵抗が高くなり、出力特性が悪化する。

【0029】

これに対して、本実施形態の正極活物質においては、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステン酸リチウムの被膜を形成させているが、タングステン酸リチウムは、リチウムイオン伝導率が高く、リチウムイオンの移動を促す効果がある。このため、リチウムニッケル複合酸化物粒子の表面にタングステン酸リチウムの被膜を形成することで、電解質との界面でリチウムの伝導パスを形成することから、正極活物質の正極抵抗（反応抵抗）を低減して出力特性を向上させることができる。すなわち、正極抵抗が低減されることで、電池内で損失される電圧が減少し、実際に負荷側に印加される電圧が相対的に高くなるため、高出力が得られる。さらにタングステン酸リチウムは電子伝導性が低く、電池が短絡した際に短絡電流が活物質表面（表層）を伝導して流れることを抑制することにより、電池とした際の耐短絡特性を向上させることができる。

20

【0030】

本実施形態の正極活物質の組成は特に限定されるものではないが、既述の様に金属元素として、リチウム（Li）と、ニッケル（Ni）と、コバルト（Co）と、元素M（M）と、タングステン（W）とを含有することができる。

30

【0031】

なお、以下の含有する金属元素の物質量の比から明らかなように、本実施形態の正極活物質は、コバルトと、元素Mは含有しないこともできる。このため、本実施形態の正極活物質は、例えばリチウムと、ニッケルと、タングステンとを含み、さらに任意添加元素として、コバルトや、元素Mを含むことができるということもできる。

【0032】

そして、含有する金属元素の物質量の比を $Li : Ni : Co : M : W = a : 1 - x - y : x : y : z$ とすることができる。

40

【0033】

なお、ここでの本実施形態の正極活物質の組成とは、母材となるリチウムニッケル複合酸化物と、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面に配置されたタングステン酸リチウムの被膜とを含む組成を意味する。係る正極活物質の組成は、本実施形態の正極活物質について、例えばICP（誘導結合プラズマ：Inductively Coupled Plasma）発光分光法等により分析し、算出することができる。

【0034】

本実施形態の正極活物質のCoの含有量を示すxの範囲は $0 < x < 0.35$ であることが好ましく、 $0.05 < x < 0.25$ であることがより好ましい。xの値が上記範囲である場合、高容量かつ高出力特性を有する正極活物質を得ることができる。具体的には、xの

50

値を0.35以下とすることで、コバルトの割合が過剰になることを抑制し、充放電時に価数変化可能なニッケルの比率を十分に高めることができる。このため、リチウム引き抜き量を確保し、充放電容量を高めることができる。また、zの値を0以上とすることで、正極抵抗を低減することができる他、繰り返し充放電における容量低下を抑制できる。

【0035】

任意の添加元素である元素Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、Ti、Ca、Cr、Zr、TaおよびAlから選択される少なくとも1種の元素、すなわち上記元素群から選択された1種類以上の元素とすることができる。

【0036】

そして、本実施形態の正極活物質の元素Mの含有量を示すyは、 $0 < y < 0.35$ であることが好ましく、 $0.01 < y < 0.20$ 以下であることがより好ましい。本実施形態の正極活物質が元素Mを含有することで、熱安定性や保存特性及び電池特性等を改善することができる。例えば、本実施形態の正極活物質が元素MとしてMnを含む場合、熱安定性の優れた正極活物質が得られる。

10

【0037】

なお、元素Mは上述のように添加元素であり、本実施形態の正極活物質は元素Mを含有しないこともできるため、その含有量を表すyは0以上とすることができる。また、他の元素であるニッケル等の比率を十分に高め、電池特性を高める観点から、元素Mの含有量を示すyは0.35以下であることが好ましい。

【0038】

本実施形態の正極活物質のタングステンの含有量を示すzの範囲は $0.005 < z < 0.030$ であることが好ましく、 $0.007 < z < 0.020$ であることがより好ましい。

20

【0039】

本実施形態の正極活物質においてタングステンは、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステン酸リチウムの被膜として存在する。このため、zの値が上記範囲である場合、耐短絡特性に優れ、かつ高出力特性を有する正極活物質とすることができる。具体的には、zの値を0.005以上とすることで、出力特性を高め、耐短絡特性を向上させることができる。また、zの値を0.030以下とすることで、正極活物質に占めるリチウムニッケル複合酸化物の割合を十分に高め、充放電容量を高くすることができるため、好ましい。

30

【0040】

本実施形態の正極活物質のリチウムの含有量を示すaの範囲は $0.97 < a < 1.25$ であることが好ましい。aの範囲が上記範囲である場合、正極の正極抵抗が低下して電池の出力が向上する。

【0041】

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んでおり、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することが好ましい。また、リチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子および一次粒子が凝集して形成された二次粒子を有することが好ましい。

【0042】

そして、本実施形態の正極活物質が有するリチウムニッケル複合酸化物は、互いに二次粒子表面で接触するため、耐短絡特性を高める観点から、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステン酸リチウムの被膜を配置することが好ましい。この際、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステン酸リチウムを濃化し、十分に被覆させることにより、極めて大きな耐短絡特性の向上効果が得られる。

40

【0043】

そこで、本実施形態の正極活物質の粒子断面において、STEM-EDX (Scanning Transmission Electron Microscope (走査透過型電子顕微鏡) - Energy Dispersive X-ray spectrometry (エネルギー分散型X線分析))により線分析を行った場合に、平均タングステン濃

50

度に対する最大タングステン濃度の比を5以上2.5以下とすることが好ましい。

【0044】

なお、本実施形態の正極活物質の粒子は、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子と、該二次粒子の表面に配置されたタングステン酸リチウムの被膜とを有しており、正極活物質の粒子の断面の多くはリチウムニッケル複合酸化物の二次粒子により構成されている。このため、該正極活物質の粒子断面は、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子断面と言い換えることもできる。

【0045】

上述のように、本実施形態の正極活物質は、その粒子断面における平均タングステン濃度に対する最大タングステン濃度の比（以下、「タングステン濃度比」とも記載する）、すなわち最大タングステン濃度 / 平均タングステン濃度により求められるタングステン濃度比を、5以上2.5以下とすることが望ましい。

10

【0046】

タングステン濃度比を算出する際に用いる、正極活物質の粒子断面におけるタングステン濃度は、STEMのEDX分析により、二次粒子断面の組成を分析することにより確認することができる。

【0047】

タングステン濃度比は、例えば以下の手順により算出することができる。

【0048】

測定の対象となる正極活物質について、粒子断面が観察可能になるように試料を加工し、STEMにより観察を行う。この際、観察した複数の正極活物質の粒子から、体積平均粒径に対し $\pm 5 \mu\text{m}$ 以内の二次粒子径を有する10個以上30個以下の粒子を任意に選択し、個々の正極活物質の粒子断面について、タングステン濃度比（最大タングステン濃度 / 平均タングステン濃度）を算出する。具体的には、各粒子の断面において、STEM-EDX線分析により、粒子の中心から、粒子表面に引いた線分に沿ってタングステン濃度を測定し、表面における最大タングステン濃度と、粒子表面から $3 \mu\text{m}$ の範囲での平均タングステン濃度との比を求める。

20

【0049】

なお、各粒子についてSTEM-EDX線分析を行う線分は、例えば線分を設定する粒子の断面に外接する最小の外接円の中心を粒子の中心とし、該粒子の中心から、上記外接円の半径方向に引くことができる。

30

【0050】

そして、評価を行った複数の正極活物質の粒子について求めたタングステン濃度比の平均値を、該正極活物質のタングステン濃度比とすることができる。

【0051】

本実施形態の正極活物質のタングステン濃度比が上記範囲である場合、耐短絡特性と出力特性に優れる正極活物質とすることができる。具体的には、タングステン濃度比を2.5以下とすることで、被膜であるタングステン酸リチウム層の厚みが過度に厚くなることを防ぎ、界面抵抗を抑制できるため、出力特性を高くすることができる。また、タングステン濃度比を5以上とすることで、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面に十分なタングステン酸リチウムの被膜を形成できるため、耐短絡特性を高めることができる。

40

【0052】

本実施形態の正極活物質における、被膜であるタングステン酸リチウムの結晶相は特に限定されないが、例えば $7\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 から選択される少なくとも1種であることが好ましい。被膜であるタングステン酸リチウムの結晶相を上記化合物とすることで、耐短絡特性と出力特性とを特に高めることができ、好ましい。

【0053】

本実施形態の正極活物質は、BET法によって測定される比表面積が、 $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

50

【0054】

本実施形態の正極活物質の比表面積を上記範囲とすることで、出力特性を特に高めることができ、好ましい。

【0055】

具体的には、比表面積を $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることで、正極を作製する際に、充填密度を高め、正極活物質としてのエネルギー密度を高めることができる。また、比表面積を $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることで、電解質との接触面積を高めることができ、タングステン酸リチウムの被膜による正極抵抗低減の効果を特に発揮できるため、出力特性を特に高められる。

【0056】

本実施形態の正極活物質は、圧粉抵抗測定により求められる、正極活物質を $3.2\text{ g}/\text{cc}$ まで圧縮した時の体積抵抗率が、 $1.0 \times 10^2 \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。通常、正極活物質の抵抗率が低いほど、電気化学反応における抵抗が低い優れた活物質と考えられるが、耐短絡特性を考慮した場合、適度に導電率が抑制されることにより、短絡時の急激な電流の発生を抑制することができる。本実施形態の正極活物質は、圧粉抵抗測定時の体積抵抗率を上記範囲とすることで、非水系電解質二次電池の正極に用いられた際に、特に優れた出力特性を維持しながら、極めて高い耐短絡特性を得ることができる。

【0057】

なお、圧粉抵抗測定により求められる体積抵抗率は、例えば、正極活物質を 4.5 g 以上 5.5 g 以下の範囲内に秤量し、直径 20 mm の円柱状に $3.2\text{ g}/\text{cc}$ となるように加圧成型した後、加圧した状態でJIS K 7194:1994に準拠した4探針法による抵抗率試験方法により求めることができる。

【0058】

本実施形態の正極活物質は、体積平均粒径(Mv)が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。体積平均粒径(Mv)が上記範囲である場合、出力特性が特に良好な正極活物質を得ることができる。

【0059】

具体的には、体積平均粒径を $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることで、正極を作製する際に、充填密度を高め、正極活物質としてのエネルギー密度を特に高めることができる。また、体積平均粒径を $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることで、比表面積を十分に高められるため、正極抵抗を抑制し、特に出力特性を高めることができる。

【0060】

なお、体積平均粒径は、例えば、レーザー光回折散乱式粒度分布計により測定される体積積算値から求めることができる。

[非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法]

以下、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(以下、単に「正極活物質の製造方法」とも記載する)の一構成例について説明するが、上述した正極活物質が得られる製造方法であればよく、本実施形態の正極活物質の製造方法は以下に説明する形態に限定されるものではない。

【0061】

また、本実施形態の正極活物質の製造方法により、既述の正極活物質が得られるため、既に説明した事項の一部は説明を省略する。

【0062】

本実施形態の正極活物質の製造方法は、例えば以下の工程を有することができる。

【0063】

リチウムニッケル複合酸化物と、タングステン化合物を溶解させたアルカリ溶液と、を混合し、固液分離することで原料混合物を調製する原料混合物調製工程。

原料混合物を乾燥する乾燥工程。

【0064】

10

20

30

40

50

以下、各工程について説明する。

(1) 原料混合物調製工程

原料混合物調製工程では、上述のようにリチウムニッケル複合酸化物と、タングステン化合物を溶解させたアルカリ溶液と、を混合し、固液分離することで、原料混合物を調製することができる。

【0065】

原料混合物調製工程に供する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、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子を有することが好ましい。

【0066】

原料混合物調製工程に供するリチウムニッケル複合酸化物の製造方法は特に限定されず、各種方法により調製することができる。

10

【0067】

リチウムニッケル複合酸化物は、例えば以下の手順で調製することができる。

【0068】

リチウムニッケル複合酸化物を構成するリチウム以外の金属元素を共沈殿させて得られるニッケル複合水酸化物、もしくは該ニッケル複合水酸化物さらに熱処理して得られるニッケル複合酸化物と、リチウム化合物とを混合する。次いで、得られた混合物を焼成することで、リチウムニッケル複合酸化物粒子を得ることができる。

【0069】

なお、リチウム化合物としては特に限定されないが、例えば炭酸リチウムや、水酸化リチウム等から選択された1種類以上を用いることができる。

20

【0070】

タングステン化合物を添加する方法としては、タングステン化合物を溶解させたアルカリ溶液（以下、「タングステン含有アルカリ溶液」とも記載する。）をリチウムニッケル複合酸化物に加えて混合する方法、またはタングステン化合物の粉末を、水を含んだ状態のリチウムニッケル複合酸化物に添加して混合する方法が挙げられる。しかし、本実施形態の正極活物質の製造方法においては前者の方法が好ましい。これは、タングステン化合物をタングステン含有アルカリ溶液としてリチウムニッケル複合酸化物に浸透させることで、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステンを高濃度かつ均一に分散させることができるからである。

30

【0071】

そこで、本実施形態の正極活物質の製造方法の原料混合物調製工程においては、リチウムニッケル複合酸化物と、タングステン含有アルカリ溶液とを混合することが好ましい。

【0072】

タングステン含有アルカリ溶液を混合する方法では、原料混合物調製工程において、固液分離後に得られる原料混合物中のタングステンの含有量と、得られる正極活物質におけるタングステンの含有量はほぼ一致する。このため、原料混合物調製工程におけるタングステンの添加量は、固液分離後に得られる原料混合物について、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケル、コバルトおよび元素Mの原子数の合計に対してタングステンの原子数が0.5原子%以上3.0原子%以下となるように調整することが好ましく、0.7原子%以上2.0原子%以下となるように調整することがより好ましい。原料混合物について、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケル、コバルトおよび元素Mの原子数の合計に対するタングステンの原子数を0.5原子%以上とすることで、出力特性を特に高め、耐短絡特性を十分に向上させることができる。また、原料混合物について、リチウムニッケル複合酸化物に含まれるニッケル、コバルトおよび元素Mの原子数の合計に対するタングステンの原子数を3.0原子%以下とすることで、正極活物質に占めるリチウムニッケル複合酸化物の割合を十分に高め、充放電容量を高くすることができるため、好ましい。

40

【0073】

タングステン化合物の溶解方法は、通常の粉末の溶解方法でよく、例えば、攪拌装置付の

50

反応槽を用いて溶液を攪拌しながらタングステン化合物を添加して溶解すればよい。タングステン化合物は、アルカリ溶液に完全に溶解させることが、分散の均一性から好ましい。

【0074】

添加するタングステン化合物は、アルカリ溶液に溶解可能なものであればよく特に限定されないが、酸化タングステン、タングステン酸リチウム、タングステン酸アンモニウム等のアルカリに対して易溶性のタングステン化合物を用いることが好ましい。

【0075】

アルカリ溶液に用いるアルカリとしては、高い充放電容量を得るため、正極活物質にとって有害な不純物を含まない一般的なアルカリを用いることが好ましい。

【0076】

アルカリ溶液に用いるアルカリとしては、不純物混入の恐れがない、アンモニア、及び水酸化リチウムから選択された1種類以上を用いることが好ましい。特に、リチウムのインターカレーションを阻害しない観点からアルカリとしては、水酸化リチウムを用いることがより好ましい。

【0077】

タングステン含有アルカリ溶液には、上述のようにアルカリとして、リチウムを含有するアルカリ、例えば水酸化リチウムを用いることで、タングステン以外に、リチウムも含有することができる。この場合、タングステン含有アルカリ溶液中のタングステン(W)に対するリチウム(Li)の物質量の比である Li/W を1.0以上4.0以下とすることが好ましい。

【0078】

原料混合物調製工程で形成する原料混合物において、リチウムはリチウムニッケル複合酸化物からも溶出して供給される。しかし、タングステン含有アルカリ溶液を調製する際にリチウムを含有するアルカリを用い、タングステン含有アルカリ溶液中の Li/W を上述の範囲とすることで、タングステン酸リチウムを形成させるのに特に十分な量のリチウムを供給でき、好ましい。

【0079】

また、タングステン含有アルカリ溶液は水溶液であることが好ましい。

【0080】

タングステンをリチウムニッケル複合酸化物の粒子全体に濃度のムラを抑え、均一に分散させるためには、溶媒を該粒子全体に均一に浸透させることが好ましい。しかしながら、揮発性が高いアルコールなどの溶媒を用いると、タングステン含有アルカリ溶液が該粒子全体に浸透する前に、溶媒が蒸発してタングステンを該粒子全体に均一に分散できないことがある。そこで、溶媒としては水を用い、タングステン含有アルカリ溶液は水溶液とすることが好ましい。

【0081】

タングステン含有アルカリ溶液のpHは、タングステン化合物が溶解するpHであればよく、特に限定されないが、8以上12以下であることが好ましい。タングステン含有アルカリ溶液のpHを8以上とすることで、リチウムニッケル複合酸化物からのリチウム溶出量を抑制することができ、電池特性を高めることができるからである。

【0082】

また、タングステン含有アルカリ溶液のpHを12以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物に過剰なアルカリが残留することを抑制し、電池特性を高めることができるからである。

【0083】

リチウムニッケル複合酸化物と混合するタングステン含有アルカリ溶液の液量は特に限定されず、タングステンの添加量が所望の範囲であり、かつ攪拌などにより混合可能な液量となるように選択することが好ましい。例えばリチウムニッケル複合酸化物100gに対するタングステン含有アルカリ溶液の量は、0.5mL以上150mL以下であることが好ましく、2mL以上150mL以下であることがより好ましく、3mL以上100mL

10

20

30

40

50

以下であることがさらに好ましい。

【0084】

リチウムニッケル複合酸化物100gに対するタングステン含有アルカリ溶液の液量を0.5mL以上とすることで、タングステン含有アルカリ溶液の液量を十分な量とすることができ、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステンを特に均一に分散できるため好ましい。

【0085】

また、リチウムニッケル複合酸化物100gに対するタングステン含有アルカリ溶液の液量を150mL以下とすることで、タングステン含有アルカリ溶液が過度に多くなることを防ぎ、混合溶液がスラリー化することを抑制できる。このため、リチウムニッケル複合酸化物の層状格子に含まれるリチウムが溶出することを防ぎ、電池特性を向上させることができる。

10

【0086】

なお、後述するようにリチウムニッケル複合酸化物とアルカリ溶液とを混合した後、乾燥を容易にするために固液分離を行うことができる。ただし、この際除去される液体成分の量が過度に多いと、タングステン含有アルカリ溶液として添加したタングステン量と正極活物質中のタングステン量とが大きく変動することになり、正極活物質中のタングステン量の制御が複雑になる恐れがある。

【0087】

一方、タングステン含有アルカリ溶液をリチウムニッケル複合酸化物100gに対して0.5mL以上150mL以下とすることで、固液分離による原料混合物内のタングステン量の変動を抑制でき、得られる正極活物質を所望の組成とすることができ、また、リチウムニッケル複合酸化物の層状格子に含まれるリチウムの溶出を抑制するとともに、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステンを均一に分散させることができる。

20

【0088】

タングステン含有アルカリ溶液のタングステン濃度は特に限定されるものではなく、例えば所定の液量をリチウムニッケル複合酸化物に対して添加した場合に、供給されるタングステン量が既述の範囲となるように調整することが好ましい。タングステン含有アルカリ溶液のタングステン濃度は、例えば0.3mol/L以上2mol/L以下であることが好ましい。

30

【0089】

0.05mol/L以上とすることで、タングステン含有アルカリ溶液のタングステン濃度が十分に高く、リチウムニッケル複合酸化物と混合するタングステン含有アルカリ溶液が過度に多くなることを抑制でき、既述のスラリー化によるリチウムの溶出等を抑制でき、好ましい。

【0090】

また、タングステン含有アルカリ溶液のタングステン濃度を2mol/L以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物と混合するタングステン含有アルカリ溶液の量が過度に少なくなることを防ぎ、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステンを均一に分散することができ、好ましい。

40

【0091】

原料混合物調製工程では、リチウムニッケル複合酸化物に、タングステン含有アルカリ溶液を添加、混合することができる。

【0092】

タングステン含有アルカリ溶液を添加、混合する際、タングステン含有アルカリ溶液は液体状であることが好ましい。また、リチウムニッケル複合酸化物と、タングステン含有アルカリ溶液との混合物の温度は50以下に保たれていることが好ましい。これは、係る混合物の温度を50以下に保持することで、タングステン含有アルカリ溶液の乾燥が急速に進行することを防ぎ、リチウムニッケル複合酸化物の粒子全体に特に均一にタングステンを分散させることができるからである。また、上記混合物の温度を50以下に保持

50

することで、リチウムニッケル複合酸化物の周囲に液体が配置された状態を維持でき、リチウムニッケル複合酸化物からのリチウムの溶出も期待することができる。このため、例えばタングステン含有アルカリ溶液中にリチウムが含有されていない場合でも、リチウムコバルト複合酸化物の二次粒子表面にタングステン酸リチウムの被膜をより確実に形成することが可能になる。

【0093】

リチウムニッケル複合酸化物とタングステン含有アルカリ溶液との混合後、得られた混合物を固液分離することができる。固液分離の方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、ヌッチェ（ブッフナー漏斗）等の吸引濾過機、フィルタープレス、遠心分離機等から選択された1種類以上を用いて固液分離することができる。

10

【0094】

固液分離後に得られるケーキである原料混合物の水分率は、質量割合で5%以上15%以下であることが好ましい。水分率が上記範囲である場合、乾燥時にタングステン含有アルカリ溶液が粒子全体に十分に浸透し、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステン被膜を均一かつ高濃度に形成させることができる。水分率を15%以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物から過剰のリチウムが溶出することを抑制し、電池容量や出力を特に高めることができる。

【0095】

また、水分率を5%以上とすることで、リチウムニッケル複合酸化物の表面に十分なタングステン被膜を形成し、耐短絡特性を特に高めることができる。

20

(2) 乾燥工程

乾燥工程は、原料混合物調製工程で調製した原料混合物を乾燥する工程である。

【0096】

この乾燥処理により、タングステン含有アルカリ溶液のタングステン化合物より供給されたタングステんと、原料混合物に含まれる水分に溶解しているリチウムから、タングステン酸リチウムを形成し、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面に、タングステン酸リチウム等のタングステンおよびリチウムを含む化合物を有する正極活物質が得られる。

【0097】

乾燥方法は特に限定されないが、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステン成分を濃化させるために、振動を加えずに乾燥を行うことが好ましい。これは、振動乾燥機等で振動をかけながら乾燥させた場合、タングステン成分がリチウムニッケル複合酸化物の粒子内部まで浸透し、二次粒子表面のタングステン濃度が低下する恐れがあるからである。

30

【0098】

そして、乾燥は、酸素雰囲気あるいは真空雰囲気中で100 以上250 以下の温度で熱処理して実施することが好ましい。

【0099】

乾燥温度を100 以上とすることで、水分を十分に蒸発させ、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に十分にタングステン酸リチウムを形成することができる。

【0100】

また、乾燥温度を250 以下とすることで、コンパクトな乾燥装置を用いることができ、工業的規模での実施に好適だからである。

40

【0101】

乾燥時の雰囲気は、雰囲気中の水分や炭酸と、得られる正極活物質との反応を避けるため、酸素雰囲気などのような酸化性雰囲気あるいは真空雰囲気とすることが好ましい。

【0102】

乾燥時間は、特に限定されないが、原料混合物の水分を十分に蒸発させて、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面に十分にタングステン酸リチウムを形成するため、乾燥時の最高到達温度において0.5時間以上とすることが好ましい。

【0103】

50

また、乾燥時間は生産性の観点から48時間以下とすることが好ましい。

〔非水系電解質二次電池〕

本実施形態の非水系電解質二次電池（以下、「二次電池」ともいう。）は、既述の正極活物質を含む正極を有することができる。

【0104】

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、負極及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、本実施形態の非水系電解質二次電池は、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。

10

（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。

【0105】

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。

【0106】

正極合材中のそれぞれの材料の混合比は、リチウム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。

20

【0107】

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ある。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。

【0108】

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。

30

【0109】

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

【0110】

必要に応じ、正極活物質、導電材および活性炭を分散させて、結着剤を溶解する溶剤を正極合材に添加する。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。

40

【0111】

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

50

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。

【0112】

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

(セパレータ)

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

10

(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。

【0113】

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。

20

【0114】

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

【0115】

支持塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、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もよい。

30

【0116】

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。

【0117】

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。

【0118】

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電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)、 $Li_3PO_4N_x$ 、 $LiBO_2N_x$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、 Li_2SiO_3 、 $Li_4SiO_4 - Li_3PO_4$ 、 $Li_4SiO_4 - Li_3VO_4$ 、 $Li_2O - B_2O_3 - P_2O_5$ 、 $Li_2O - SiO_2$ 、 $Li_2O - B_2O_3 - ZnO$ 、 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 < x < 1$)、 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 < x < 1$)、 $LiTi_2(PO_4)_3$ 、 $Li_3xLa_{2/3-x}TiO_3$ ($0 < x < 2/3$)、 $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ 、 $Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O_4$ 等が挙げられる。

40

【0119】

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

50

ムイオン電導性と電子絶縁性とを有するものを好適に用いることができる。硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{Si}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 等が挙げられる。

【0120】

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

【0121】

有機固体電解質としては、イオン電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）

10

以上のように説明してきた本実施形態の非水系電解質二次電池は、円筒形や積層形など、種々の形状にすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、本実施形態の二次電池が非水系電解質として非水系電解液を用いる場合であれば、正極および負極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、得られた電極体に、非水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リードなどを用いて接続し、電池ケースに密閉した構造とすることができる。

20

【0122】

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。

【0123】

本実施形態の二次電池は、常に高容量を要求される小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など）の電源に好適であり、高出力が要求される電気自動車用電源にも好適である。

【0124】

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

30

【実施例】

【0125】

以下、実施例を参照しながら本発明を具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0126】

まず、以下の実施例、比較例で製造した正極活物質の評価方法について説明する。

（1）組成の分析

以下の各実施例、比較例で得られた正極活物質の組成について、ICP発光分析装置（島津製作所製 型式：ICPS8100）を用いて、ICP発光分光法により評価した。

（2）タングステン濃度比（最大タングステン濃度 / 平均タングステン濃度）

以下の各実施例、比較例で得られた正極活物質について、複数の正極活物質の粒子を樹脂に埋め込み、集束イオンビーム加工により該粒子の断面観察が可能な状態とした。

40

【0127】

作製した試料について、STEM-EDX（日立ハイテクノロジーズ社製 型式：HD2300A）により観察を行い、正極活物質に含まれる複数の二次粒子から任意に20個の

50

二次粒子を選択した。この際、体積平均粒径に対し $\pm 5 \mu\text{m}$ 以内の二次粒子径を有する二次粒子を選択した。

【0128】

選択した正極活物質の個々の二次粒子断面において、粒子の中心から、粒子表面に引いた線分に沿って、STEM-EDX線分析によりSTEM-EDXにより成分分析を行い、タングステン濃度を測定した。なお、STEM-EDX線分析を行う線分は、個々の二次粒子断面において、該粒子の断面に外接する最小の外接円の中心を粒子の中心とし、該粒子の中心から、係る外接円の半径方向に沿って設定した。

【0129】

そして、表面における最大タングステン濃度と、粒子表面から $3 \mu\text{m}$ の範囲での平均タングステン濃度との比（最大タングステン濃度/平均タングステン濃度）を算出した。次いで、評価を行った各正極活物質の粒子におけるタングステン濃度比の平均値を、該正極活物質のタングステン濃度比として算出した。

10

【0130】

表1においては「タングステン濃度比」として示している。

（結晶構造の定性評価）

以下の各実施例、比較例で得られた正極活物質について、XRD回折装置（パナリティカル社製、X'Pert PRO）により、Cu-K α 線を用いたXRD回折パターンから、得られた正極活物質のリチウムニッケル複合酸化物、および被膜の結晶構造を評価した。

（比表面積）

20

以下の各実施例、比較例で得られた正極活物質について、比表面積・細孔分布測定装置（マウンテック社製 型式：マックスープHM1200シリーズ）を用い、窒素吸着によるBET法により測定した。

（体積平均粒径M_v）

以下の各実施例、比較例で得られた正極活物質について、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製、マイクロトラックHRA）により体積平均粒径の評価を行なった。

（粉体圧縮時体積抵抗率）

以下の各実施例、比較例で得られた正極活物質について、得られた正極活物質を 3.2 g/cc まで圧縮した状態で、圧粉抵抗測定装置（三菱化学アナリテック社製ロレスター）により体積抵抗率を測定した。

30

（電池の製造および評価）

以下の各実施例、比較例で得られた正極活物質の評価には、図1に示す2032型コイン型電池11（以下、「コイン型電池」という。）を使用した。

【0131】

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

【0132】

ケース12は、中空かつ一端が開口された正極缶12aと、この正極缶12aの開口部に配置される負極缶12bとを有している。そして、負極缶12bを正極缶12aの開口部に配置すると、負極缶12bと正極缶12aとの間に電極13を收容する空間が形成されるように構成されている。

40

【0133】

電極13は、正極13a、セパレータ13cおよび負極13bとからなり、この順で並ぶように積層されており、正極13aが正極缶12aの内面に集電体14を介して接触し、負極13bが負極缶12bの内面に集電体14を介して接触するようにケース12に收容されている。正極13aとセパレータ13cとの間にも集電体14が配置されている。

【0134】

なお、ケース12はガスケット12cを備えており、このガスケット12cによって、正極缶12aと負極缶12bとの間が非接触の状態を維持するように相対的な移動が固定さ

50

れている。また、ガスケット 12 c は、正極缶 12 a と負極缶 12 b との隙間を密封してケース 12 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。

【0135】

図 1 に示すコイン型電池 11 は、以下のようにして製作した。

【0136】

まず、正極活物質 52.5 mg、アセチレンブラック 15 mg、およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂 7.5 mg を混合し、100 MPa の圧力で直径 11 mm、厚さ 100 μm にプレス成形して、正極 13 a を作製した。作製した正極 13 a を真空乾燥機中 120 で 12 時間乾燥した。

【0137】

この正極 13 a と、負極 13 b、セパレータ 13 c および電解液とを用いて、上述したコイン型電池 11 を、露点が -80 に管理された Ar 雰囲気グローブボックス内で作製した。

【0138】

なお、負極 13 b には、直径 14 mm の円盤状に打ち抜かれた、平均粒径 20 μm 程度の黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンとの混合物が銅箔に塗布された負極シートを用いた。セパレータ 13 c には膜厚 25 μm のポリエチレン多孔膜を用いた。電解液には 1 M の LiClO_4 を支持電解質 (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) の等量混合液 (富山薬品工業株式会社製) を用いた。

【0139】

製造したコイン型電池 11 の性能を示す初期放電容量、正極抵抗は、以下のように評価した。

【0140】

初期放電容量は、コイン型電池 11 を製作してから 24 時間程度放置し、開回路電圧 OCV (Open Circuit Voltage) が安定した後、正極に対する電流密度を 0.1 mA/cm^2 としてカットオフ電圧 4.3 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 3.0 V まで放電したときの容量を初期放電容量とした。

【0141】

また、正極抵抗は、コイン型電池 11 を充電電位 4.1 V で充電して、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバノスタット (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、正極抵抗の値を算出した。

[実施例 1]

母材としては、Ni を主成分とする複合酸化物と水酸化リチウムとを混合して焼成する公知技術で得られた $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物粒子を用いた。

【0142】

150 g の母材に、含有するタングステン (W) に対するリチウム (Li) の物質量の比である Li/W が 2 となるように調整した、タングステン濃度が 0.86 mol/L 、pH が 8.4、温度 25 であり、液体状のタングステン含有アルカリ溶液を 150 mL 添加し、10 分間攪拌した。

【0143】

なお、タングステン含有アルカリ溶液を調製する際、アルカリとして水酸化リチウムを、タングステン化合物として三酸化タングステンを、溶媒として水を、それぞれ用いた。

【0144】

攪拌後はヌッチェ (プフナー漏斗) を用いて濾過することで固液分離した。固液分離後のケーキである原料混合物の水分率は 9.5% であった (原料混合物調製工程)。

【0145】

10

20

30

40

50

得られた原料混合物をSUS製容器に入れ、真空乾燥機を用いて100 に加温して12時間、190 に加温して10時間、静置乾燥し、その後炉冷した(乾燥工程)。

【0146】

最後に目開き38 μmの篩にかけ解砕することにより、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステン酸リチウムが被覆された正極活物質を得た。

【0147】

得られた正極活物質の組成をICP法により分析したところ、Li: Ni: Co: Mnのモル比は1.01: 0.80: 0.10: 0.10、タングステン含有量はNi、Co及びMnの物質量の合計に対して1.0原子%であることが確認された。

【0148】

従って、得られた正極活物質に含まれるLi、Ni、Co、Mn、及びタングステンの物質質量比は、Li: Ni: Co: Mn: W = 1.01: 0.80: 0.10: 0.10: 0.01であることが確認された。

【0149】

また、走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子製 型式: JSM-7001F)観察により、正極活物質内のリチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなっていることを確認した。

【0150】

得られた正極活物質のレーザー回折散乱法における体積平均粒径Mvは10.4 μmであった。また、得られた正極活物質のBET法による比表面積は、0.30 m²/gであった。

【0151】

XRD回折パターンから、正極活物質に含まれるリチウムニッケル複合酸化物は六方晶の層状構造を有することが確認できた。また、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面に被覆されたタングステン酸リチウムの被膜の結晶相が、7Li₂WO₄・4H₂Oであることを確認した。

【0152】

得られた正極活物質の粒子断面におけるタングステン濃度を、STEM-EDX線分析により測定し、タングステン濃度比を算出した。その結果、得られた正極活物質の粒子断面における平均タングステン濃度に対する最大タングステン濃度の比であるタングステン濃度比は1.7であった。

【0153】

得られた正極活物質を3.2 g/ccまで圧縮した時の体積抵抗率である圧縮堆積抵抗率を圧粉抵抗測定装置(三菱化学アナリティック社製ロレスター)により測定したところ、6.7 × 10³ Ω・cmであった。

【0154】

得られた正極活物質を使用して作製された正極を有する図1に示すコイン型電池11の電池特性を評価した。初期放電容量は185.8 mAh/g、正極抵抗は2.2 Ωであった。

【0155】

以下、実施例および比較例については、上記実施例1と変更した物質、条件のみを示す。また、これらの実施例および比較例の評価結果を表1に示す。

[実施例2]

母材として、組成がLi_{1.03}Ni_{0.70}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂であるリチウムニッケル複合酸化物を用いた点以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表1に示す。

【0156】

なお、得られた正極活物質の組成をICP法により分析したところ、Li: Ni: Co: Mnのモル比は1.03: 0.70: 0.15: 0.15、タングステン含有量はNi、Co及びMnの物質量の合計に対して0.9原子%であることが確認された。

【0157】

10

20

30

40

50

従って、得られた正極活物質に含まれるリチウム (Li)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、及びタングステン (W) の物質質量比は、 $Li : Ni : Co : Mn : W = 1.03 : 0.70 : 0.15 : 0.15 : 0.009$ であることが確認された。

【0158】

得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、正極活物質内のリチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなっていることを確認した。

【0159】

また、XRD回折パターンから、得られた正極活物質に含まれるリチウムニッケル複合酸化物は六方晶の層状構造を有することが確認できた。

10

[実施例3]

母材の組成を $Li_{1.01}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ とした点以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表1に示す。

【0160】

なお、得られた正極活物質の組成をICP法により分析したところ、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比は $1.01 : 0.82 : 0.15 : 0.03$ 、タングステン含有量はNi、Co及びAlの物質質量の合計に対して1.1原子%であることが確認された。

【0161】

従って、得られた正極活物質に含まれるリチウム (Li)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミニウム (Al)、及びタングステン (W) の物質質量比は、 $Li : Ni : Co : Al : W = 1.01 : 0.82 : 0.15 : 0.03 : 0.011$ であることが確認された。

20

【0162】

得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、正極活物質内のリチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなっていることを確認した。

【0163】

また、XRD回折パターンから、得られた正極活物質に含まれるリチウムニッケル複合酸化物は六方晶の層状構造を有することが確認できた。

30

[実施例4]

母材の組成を $Li_{1.00}Ni_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$ とした点以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表1に示す。

【0164】

なお、得られた正極活物質の組成をICP法により分析したところ、 $Li : Ni : Co : Al$ のモル比は $1.00 : 0.88 : 0.09 : 0.03$ 、タングステン含有量はNi、Co及びAlの物質質量の合計に対して1.0原子%であることが確認された。

【0165】

従って、得られた正極活物質に含まれるリチウム (Li)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミニウム (Al)、及びタングステン (W) の物質質量比は、 $Li : Ni : Co : Al : W = 1.00 : 0.88 : 0.09 : 0.03 : 0.01$ であることが確認された。

40

【0166】

得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、正極活物質内のリチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなっていることを確認した。

【0167】

また、XRD回折パターンから、得られた正極活物質に含まれるリチウムニッケル複合酸化物は六方晶の層状構造を有することが確認できた。

[比較例1]

50

タングステン含有アルカリ溶液との混合を行わず、代わりに純水を用いて洗浄を行った点以外は実施例 4 と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0168】

なお、得られた正極活物質の組成を ICP 法により分析したところ、Li : Ni : Co : Al のモル比は 0.98 : 0.88 : 0.09 : 0.03 であることが確認された。

【0169】

得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、正極活物質内のリチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなっていることを確認した。

【0170】

また、XRD 回折パターンから、得られた正極活物質に含まれるリチウムニッケル複合酸化物は六方晶の層状構造を有することが確認できた。

[比較例 2]

タングステン含有アルカリ溶液のタングステン濃度を 0.28 mol/L とした点以外は実施例 4 と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0171】

なお、得られた正極活物質の組成を ICP 法により分析したところ、Li : Ni : Co : Al のモル比は 1.00 : 0.88 : 0.09 : 0.03、タングステン含有量は Ni、Co 及び Al の物質量の合計に対して 0.3 原子% であることが確認された。

【0172】

従って、得られた正極活物質に含まれるリチウム (Li)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミニウム (Al)、及びタングステン (W) の物質質量比は、Li : Ni : Co : Al : W = 1.00 : 0.88 : 0.09 : 0.03 : 0.003 であることが確認された。

【0173】

得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、正極活物質内のリチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなっていることを確認した。

【0174】

また、XRD 回折パターンから、得られた正極活物質に含まれるリチウムニッケル複合酸化物は六方晶の層状構造を有することが確認できた。

[比較例 3]

タングステン含有アルカリ溶液のタングステン濃度を 4.5 mol/L とした点以外は、実施例 4 と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0175】

なお、得られた正極活物質の組成を ICP 法により分析したところ、Li : Ni : Co : Al のモル比は 1.01 : 0.88 : 0.09 : 0.03、タングステン含有量は Ni、Co 及び Al の物質量の合計に対して 5.6 原子% であることが確認された。

【0176】

従って、得られた正極活物質に含まれるリチウム (Li)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミニウム (Al)、及びタングステン (W) の物質質量比は、Li : Ni : Co : Al : W = 1.01 : 0.88 : 0.09 : 0.03 : 0.056 であることが確認された。

【0177】

得られた正極活物質について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、正極活物質内のリチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなっていることを確認した。

【0178】

また、XRD 回折パターンから、得られた正極活物質に含まれるリチウムニッケル複合酸化物は六方晶の層状構造を有することが確認できた。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 9 】

【 表 1 】

	正極活物質組成 [モル比]				W/Ni+Co+元素M [原子%]	タングステン 濃度比	タングステン酸 リチウム結晶相	比表面積 [m ² /g]	体積平均粒径Mv [μm]	粉体圧縮時 体積抵抗率 [Ω/cm]	電池性能	
	Li	Ni	Co	Mn							Al	初期放電容量 [mAh/g]
実施例1	1.01	0.80	0.10	0.10	-	17	4Li ₂ WO ₄ ·7H ₂ O	0.30	10.4	6.7 × 10 ³	185.8	2.2
実施例2	1.03	0.70	0.15	0.15	-	12	4Li ₂ WO ₄ ·7H ₂ O	0.33	12.8	1.3 × 10 ³	184.4	1.5
実施例3	1.01	0.82	0.15	-	0.03	8	4Li ₂ WO ₄ ·7H ₂ O	0.31	12.8	3.2 × 10 ³	188.4	1.8
実施例4	1.00	0.88	0.09	-	0.03	13	4Li ₂ WO ₄ ·7H ₂ O	0.31	12.6	1.8 × 10 ²	196.9	2.0
比較例1	0.98	0.88	0.09	-	0.03	-	-	1.00	12.7	1.3 × 10 ¹	215.7	3.5
比較例2	1.00	0.88	0.09	-	0.03	2	4Li ₂ WO ₄ ·7H ₂ O	0.45	12.9	2.5 × 10 ¹	197.5	1.8
比較例3	1.01	0.88	0.09	-	0.03	29	4Li ₂ WO ₄ ·7H ₂ O	0.63	13.5	4.0 × 10 ⁴	175.4	6.3

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 実施例 4 の正極活物質は、比較例 1 ~ 比較例 3 と異なり、粉体圧縮時体積抵抗率が高く、かつ正極抵抗が低くなっている。このため、実施例 1 ~ 実施例 4 において得られた正極活物質を二次電池に用いた場合に、耐短絡特性と出力特性とを両立した電池となっていることを確認できた。

【 0 1 8 0 】

また、図 3 に実施例 1 で得られた正極活物質の SEM 観察結果の一例を示すが、得られた正極活物質に含まれるリチウムニッケル複合酸化物は一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなっていることが確認された。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 1 】

さらに、図 4 (A)、図 4 (B) に実施例 1 で得られた正極活物質の S T E M - E D X 結果の一例を示す。図 4 (B) において、線分 A が S T E M - E D X により線分析を行った線であり、該線分 A に沿って分析したタングステン (W)、マンガン (M n)、コバルト (C o)、ニッケル (N i) の強度分布を示している。なお、図中の左右方向である x 軸の座標について、線分 A と、各元素の強度分布とは一致するように示しており、図中「 W K 」がタングステンの、「 M n K 」がマンガンの、「 C o K 」がコバルトの、「 N i K 」がニッケルの強度分布をそれぞれ示している。

【 0 1 8 2 】

また、図 4 (A) には、図 4 (B) に示した各元素の強度分布のみを各元素ごとに分けて示している。

10

【 0 1 8 3 】

図 4 (A)、図 4 (B) に示した結果から、正極活物質の粒子表面にタングステンのピークが確認できることから、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面 (表層) にタングステンが濃化して存在することが確認された。すなわち、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステンを含む被膜が形成されていることが確認できた。そして、既述の X R D 回折パターンの結果とあわせてタングステン酸リチウムの被膜が形成されていることが確認できた。ここでは実施例 1 の場合を例に説明したが、実施例 2 ~ 実施例 4 においても同様に S T E M - E D X、及び X R D 回折パターンの結果よりリチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面にタングステンを含む被膜が形成されていることを確認できた。

20

【 0 1 8 4 】

比較例 1 で得られた正極活物質は、二次粒子表面にタングステン酸リチウムの被膜が形成されていないため、粉体圧縮時体積抵抗率が大幅に低く、正極抵抗も高くなっていた。そのため、高耐短絡特性や高出力特性の要求に対応することは困難であることを確認できた。

【 0 1 8 5 】

比較例 2 で得られた正極活物質は、タングステン含有量が少なく、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面へのタングステン酸リチウムの被膜が不十分であった。このため、粉体圧縮時体積低効率率が低く、耐短絡特性の要求に対応するには不十分であることを確認できた。

30

【 0 1 8 6 】

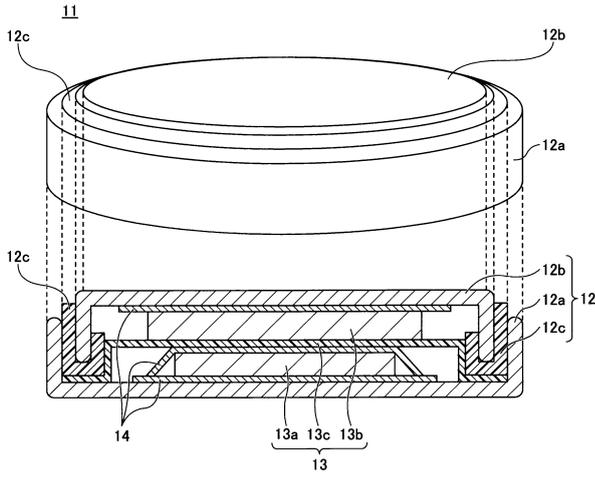
比較例 3 で得られた正極活物質は、タングステンの含有量が過度に多く、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面に、タングステン酸リチウムを含むリチウムとタングステンを含む化合物が過剰に形成されているため、正極抵抗が高く、放電容量が低くなっていた。そのため、耐短絡特性には優れるが、出力特性が劣ることが確認できた。従って、比較例 3 の正極活物質によれば、高容量や高出力特性の要求に対応することが困難である。

40

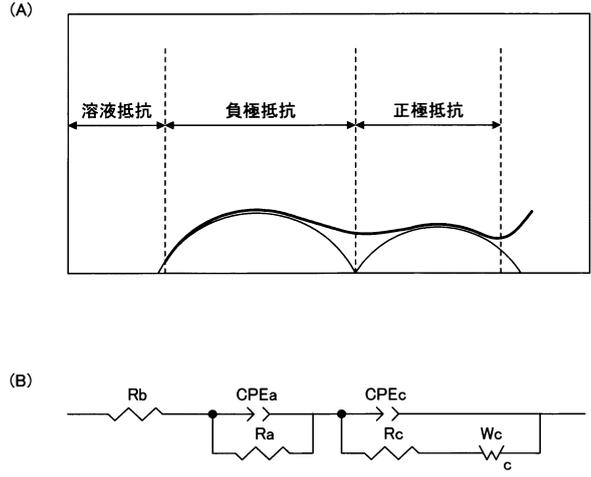
50

【 図面 】

【 図 1 】

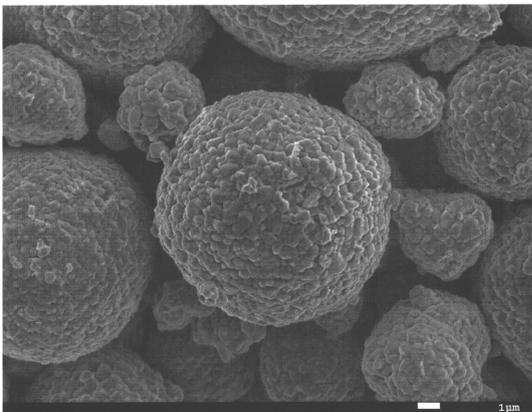


【 図 2 】

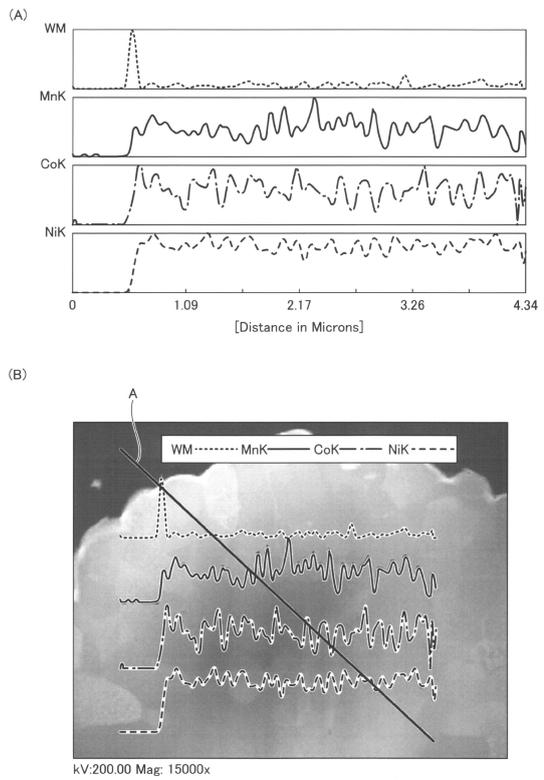


10

【 図 3 】



【 図 4 】



20

30

40

50

フロントページの続き

属鋳山株式会社 電池研究所内

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開2017-084513(JP,A)
特開2013-125732(JP,A)
特開2017-084628(JP,A)
特開2016-111000(JP,A)
特開2016-207635(JP,A)
特開2012-079464(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)