

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7262419号
(P7262419)

(45)発行日 令和5年4月21日(2023.4.21)

(24)登録日 令和5年4月13日(2023.4.13)

(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 4/505(2010.01) H 0 1 M 4/505

請求項の数 3 (全17頁)

(21)出願番号	特願2020-79816(P2020-79816)	(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11番3号
(22)出願日	令和2年4月28日(2020.4.28)	(74)代理人	100185018 弁理士 宇佐美 亜矢
(62)分割の表示	特願2015-167530(P2015-167530))の分割	(74)代理人	100134441 弁理士 廣田 由利
原出願日	平成27年8月27日(2015.8.27)	(72)発明者	大下 寛子 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
(65)公開番号	特開2020-115485(P2020-115485 A)	(72)発明者	漁師 一臣 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
(43)公開日	令和2年7月30日(2020.7.30)	(72)発明者	猿渡 元彬 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2年5月28日(2020.5.28)		
審判番号	不服2022-6282(P2022-6282/J1)		
審判請求日	令和4年4月25日(2022.4.25)		

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、および非水系電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x My O_2$ (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.10$ 、 $0.95 < z < 1.10$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウムニッケル複合酸化物粉末からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、水酸化リチウム含有量が0.5質量%以下であり、かつ、X線光電子分光法により測定される前記粉末表面のLiとLi以外の金属(Ni、Co及びM)との組成比(Li/(Ni+Co+M))が0.80以上1.5以下であ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。

【請求項2】

前記粉末を水に分散させた5質量%の懸濁溶液における粉体pHが11.5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】

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を正極に含むことを特徴とする非水系電解質二次電池。

【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、および非水系電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

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要求されている。また、ハイブリッド自動車を始めとする電気自動車用の電池として、高出力の非水系電解質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。

【 0 0 0 3 】

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。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リチウム金属複合酸化物としては、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物（例えば、 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（例えば、 LiNiO_2 ）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、 LiMn_2O_4 ）などが挙げられる。

10

【 0 0 0 4 】

リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質として用いた電池では、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発がこれまで数多く行われており、すでにさまざまな成果が得られている。しかし、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が用られる。このため、リチウムコバルト複合酸化物は、これを用いた電池の容量あたりの単価がニッケル水素電池より大幅に高く、正極活物質として適用可能な用途がかなり限定される。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、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に対する期待は大きく、その実現は、工業的に大きな意義があるといえる。

20

【 0 0 0 5 】

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は、これ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、コバルト系と比較してサイクル特性が劣り、また、高温環境下で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する。そのため、例えば特許文献1に開示されるように、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。

30

【 0 0 0 6 】

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、この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。しかしながら、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、正極活物質を正極合材ペーストに混練する際に、正極合材ペーストの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場合、未反応の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。

40

【 0 0 0 7 】

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に自然水を加えて攪拌し、水酸化リチウムを除去する方法が提案されている。また、特許文献3によれば焼成

50

後のリチウムニッケル複合酸化物に含まれる未反応のアルカリ分を水洗により除去する方法が提案されている。しかしながら、これらの水洗による洗浄方法は、水洗の際に、リチウムニッケル複合酸化物に含まれる水酸化リチウム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り、その表面の結晶でリチウムイオンの欠損が生じ、電池容量の低下や電池抵抗が増大するという問題点がある。

【0008】

そこで、特許文献4によれば合成後のリチウムニッケル複合酸化物に自然水を加えて攪拌し、水酸化リチウムを除去した後、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方法が提案されている。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、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リチウムがごく少量ではあるが補充されており、正極活物質全体から見たリチウム欠損の解決には改善の余地があった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開平05-242891号公報

特開2007-273108号公報

特開1996-138669号公報

20

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】

【0010】

本発明の目的はこのような問題に鑑みて、正極合材ペーストのゲル化を抑制し、さらに、二次電池に用いた場合、高容量が得られ、かつ、正極抵抗が低減さ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。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、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金属複合酸化物およびその製造方法に関して鋭意研究を重ねた結果、リチウムニッケル複合酸化物からなる粉末を、リチウム塩を含む水溶液により洗浄することによって、未反応の水酸化リチウムや原料由来の不純物を除去するとともに、リチウムニッケル複合酸化物の格子内からのリチウム引き抜きを防止することが可能であるとの知見を得て、本発明を完成した。

30

【0012】

本発明の第1の態様では、一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x MyO_2$ (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.10$ 、 $0.95 < z < 1.10$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されるリチウムニッケル複合酸化物粉末からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、水酸化リチウム含有量が0.5質量%以下であり、かつ、X線光電子分光法により測定される前記粉末表面のLiとLi以外の金属(Ni、Co及びM)との組成比(Li/(Ni+Co+M))が0.80以上1.5以下である非水系電解質二次電池用正極活物質が提供される。

40

【0013】

また、上記粉末を水に分散させた5質量%の懸濁溶液における粉体pHが、11.5以下であることが好ましい。

【0014】

本発明の第2の態様では、上記非水系電解質二次電池用正極活物質を正極に含む非水系電解質二次電池が提供される。

【発明の効果】

50

【0015】

本発明の正極活物質によれば、正極合材ペーストのゲル化を抑制し、さらに、二次電池に用いた場合、高容量が得られ、かつ、正極抵抗が低減された非水系電解質二次電池用正極活物質が得られる。さらに、本発明の製造方法は、この正極活物質を容易に生産でき、特に工業的規模での大量生産に適するため、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、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の一例を示すフローチャートである。

【図2】図2は、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3】図3は、インピーダンス測定法によるナイキストプロット（上段）及び等価回路（下段）を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

1. 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

以下、図を参照して、本発明の実施形態の一例を説明する。図1は、本実施形態に係る非水系電解質二次電池用正極活物質（以下、「正極活物質」ともいう。）の製造方法を示すフローチャートである。なお、以下の説明は、製造方法の一例であって、本発明の製造方法を限定するものではない。

【0018】

図1に示すように、リチウムニッケル複合酸化物からなる粉末を炭酸リチウム水溶液により洗浄する（ステップS1）。まず、母材として、リチウムニッケル複合酸化物からなる粉末（以下、単に「粉末」ともいう。）を準備する。粉末は、一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x MyO_2$ （ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.10$ 、 $0.95 < z < 1.10$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表されるリチウムニッケル複合酸化物からなる。

【0019】

粉末の製造方法は、特に限定されず、公知の方法で製造できる。粉末の製造方法は、例えば、リチウムを含む化合物と、リチウム以外の金属（ニッケル、コバルトなどの遷移金属やアルミニウム等）を含む化合物とを混合し、焼成する方法や、リチウムとリチウム以外の金属を含む水溶液を噴霧熱分解処理する方法や、中和晶析法により得られたリチウム以外の金属を含む水酸化物、あるいは該水酸化物を熱処理して得られる酸化物と、リチウム化合物とを混合し、焼成する方法などが挙げられる。これらの中でも、中和晶析法により得られたリチウム以外の金属を含む水酸化物を用いる方法は、得られる粉末の比表面積などを所望の範囲に容易に制御できる。また、粉末の原料として、水酸化物などを用い、粉末中にこれらに由来する物質が残留している場合、本実施形態の製造方法を好適に用いることができる。

【0020】

粉末は、水酸化リチウム以外の水溶性リチウム塩から選ばれる1種類以上のリチウム塩を含む水溶液（以下、「リチウム塩水溶液」ともいう。）により洗浄される。洗浄は、例えば、粉末をリチウム塩水溶液中に分散させて、攪拌することにより行う。このリチウム塩を含む水溶液による洗浄により、粉末表面に存在する水酸化リチウムなどの不純物が除去されると同時に、粉末表面の結晶格子内からのリチウム引き抜きが抑制される。これにより、正極合材ペーストのゲル化を抑制しつつ、さらに電池の正極抵抗を低減して高容量かつ出力特性に優れた正極活物質が得られる。

【0021】

洗浄に用いられる水溶液は、水酸化リチウム以外の水溶性リチウム塩から選ばれる1種類以上のリチウム塩を溶質として含む。水酸化リチウム以外の水溶性リチウム塩としては、特に限定されず、公知のリチウム塩を用いることができ、例えば、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、クエン酸リチウム、酢酸リチウム、シュウ酸リチウム、酒石酸リチウム、

10

20

30

40

50

硫酸リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウムなどを用いることができる。また、水溶性リチウム塩として硝酸リチウム、硫酸リチウムを用いることにより、より正極抵抗（以下、「反応抵抗」ともいう。）を低減することができる。また、硫酸根の残留量を低減するという観点から、硫酸塩以外の水溶性リチウム塩を用いることが好ましい。また、リチウム塩は、1種類単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。なお、発明の効果を阻害しない範囲であれば、水溶性リチウム塩以外の溶質を含んでもよい。

【0022】

なお、水酸化リチウムを含む水溶液を用いて洗浄した場合、正極活物質に残留した水酸化リチウムが、正極活物質ペーストのゲル化を引き起こす原因の一つとなる。また、この正極活物質を高温環境下で充電した場合、残留した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の一つとなる。

10

【0023】

リチウム塩水溶液のリチウム濃度は、特に限定されず、水に可溶性範囲とすることができる。リチウム濃度は、例えば、0.1 g/L以上5.0 g/L以下である。リチウム濃度が0.1 g/L未満である場合、粉末表面の結晶格子内からのリチウム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ことがある。一方、5.0 g/Lを超える場合、過度のリチウム化合物が正極活物質中に残留し、電池性能が低下する恐れがある。

【0024】

リチウム塩水溶液のリチウム濃度は、好ましくは0.3 g/L以上5.0 g/L以下であり、より好ましくは0.5 g/L以上3.0 g/L以下、さらに好ましくは1.0 g/L以上2.5 g/L以下である。リチウム濃度が上記範囲であることにより、より効率的に正極活物質中のリチウム含有量などを容易に所望の範囲に調整することができる。

20

【0025】

粉末を含むリチウム塩水溶液のスラリー濃度は、特に限定されず、リチウム塩水溶液中に粉末が均一に分散されればよい。スラリー濃度は、例えば、100 g/L以上3000 g/L以下である。ここで、スラリー濃度の単位であるg/Lは、スラリー中の炭酸リチウム水溶液量(L)に対する粉末量(g)を意味する。スラリー濃度が上記範囲である場合、スラリー濃度が高いほどスラリー中に含まれる粉末量は多くなり、大量の粉末を処理することができる。スラリー濃度が100 g/L未満である場合、粉末表面の結晶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ない場合がある。一方、スラリー濃度が3000 g/Lを超えると、スラリー粘度が非常に高くなり攪拌が困難となったり、水酸化リチウムが十分に除去されなかったりする場合がある。

30

【0026】

粉末を含むリチウム塩水溶液のスラリー濃度は、好ましくは100 g/L以上2500 g/L以下、より好ましくは200 g/L以上2000 g/L以下、さらに好ましくは400 g/L以上2000 g/L以下である。スラリー濃度が上記範囲である場合、スラリーの粘度が適切な範囲となり、水酸化リチウムなどをより効率的に除去することができる。

【0027】

上記以外の洗浄の条件は、特に限定されず、粉末に残留した水酸化リチウムや硫酸根を十分除去し、炭酸リチウムの含有量が所望の範囲となるように、適宜調整することができる。例えば、粉末を含む炭酸リチウム水溶液を攪拌する場合、攪拌時間は、5分～1時間程度とすることができる。また、洗浄の温度は、例えば、10～30程度とすることができる。

40

【0028】

なお、洗浄の際、粉末中のリチウムがスラリー中に溶出し、洗浄前後で粉末のLiの原子比が異なるものとなることがある。この場合、洗浄によって変化する原子比は主にLiであり、洗浄前のLi以外の金属の原子比は洗浄後も維持される。上記の洗浄により減少するLiの原子比は、例えば、0.03～0.08程度とする。リチウム塩水溶液を用い

50

た洗浄は、通常の水を用いた洗浄と比較して、洗浄により減少するLiの原子比の値が小さく、Liの減少は緩和される傾向にある。洗浄後のLiの原子比は、予め洗浄条件を同じにした予備試験によって洗浄前後でのLiの原子比の減少量を確認し、母材としてLiの原子比を調整したリチウム金属複合酸化物粉末を用いることにより制御することができる。

【0029】

次に、図1に示すように、炭酸リチウム水溶液により洗浄した後、粉末を含むスラリーを濾過する(ステップS2)。濾過の方法は、特に限定されず、公知の方法で行うことができる。濾過は、例えば、吸引濾過機、フィルタープレスや遠心機などの通常用いられる濾過装置を用いて、行うことができる。濾過を行うことにより、スラリーの固液分離の際、粉末表面に残存する付着水の量を減少させることができる。付着水が多い場合、液中に溶解したリチウム塩が再析出し、乾燥後のリチウムニッケル複合酸化物粒子の表面に存在するリチウム量が期待する範囲から外れることがある。なお、ステップS2を行うか否かは任意である。ステップS2を行わない場合、例えば、スラリーを静置し、又は、遠心し、上澄みを除去することなどにより、付着水を除去してもよい。

10

【0030】

次に、図1に示すように、濾過後、得られた粉末を乾燥する(ステップS3)。乾燥温度は、特に限定されず、粉末に含まれる水分が十分除去される温度であればよい。乾燥温度は、例えば、80以上350以下であるのが好ましい。乾燥温度が80未満の場合、洗浄後の粉末の乾燥が遅くなるため、粉末表面と粉末内部との間でリチウム濃度の勾配が生じ、得られる正極活物質の電池特性が低下することがある。一方、乾燥温度が350を超える場合、粉末表面付近の結晶構造が崩れ、得られる正極活物質の電池特性が低下することがある。これは、洗浄後の粉末の表面付近の結晶構造は、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おり、崩れやすくなっているためであると考えられる。

20

【0031】

乾燥時間は、特に限定されず、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。乾燥時間は、例えば、1時間以上24時間以下である。なお、粉末の水分率は、カールフィッシャー水分計により気化温度300で測定することができる。

30

【0032】

乾燥雰囲気は、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。粉末中の炭素および硫黄量は、洗浄(ステップS1)により容易に制御できる。乾燥(ステップS3)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、または真空雰囲気下で乾燥すると、粉末中の炭素量および硫黄量に変化し、期待する効果が得られないことがある。

【0033】

2. 非水系電解質二次電池用正極活物質

本実施形態に係る正極活物質は、一般式 $Li_zNi_{1-x-y}Co_xMyO_2$ (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.10$ 、 $0.95 < z < 1.10$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウムニッケル複合酸化物粉末からなる正極活物質であって、水酸化リチウム含有量が0.5質量%以下であり、かつ、X線光電子分光法により測定される前記粉末表面のLiとLi以外の金属(Ni、Co及びM)との組成比(Li/(Ni+Co+M))が0.80以上1.5以下である。以下、正極活物質の実施形態の一例について説明する。

40

【0034】

[粉末全体組成]

非水系電解質二次電池用正極活物質は、一般式 $Li_zNi_{1-x-y}Co_xMyO_2$ (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.10$ 、 $0.95 < z < 1.10$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリ

50

チウムニッケル複合酸化物からなる。

【0035】

上記一般式中、 z は、リチウムニッケル複合酸化物中のLi以外の金属(Ni、Co及びM)の原子比を1としたときの、Liの原子比を示す。 z の範囲は、 $0.95 < z < 1.10$ である。 z が上記範囲である場合、 z の値が大きくなるに応じて充放電容量は増加する。 z が0.95未満である場合、正極の反応抵抗が大きくなり、電池出力が低くなることがある。一方、 z が1.10を超える場合、二次電池の安全性が低下することがある。電池出力及び安全性のバランスの観点から、 z の範囲は、好ましくは $0.97 < z < 1.05$ 、より好ましくは $0.97 < z < 1.00$ である。上述したように、リチウムニッケル複合酸化物からなる粉末を母材として洗浄した場合、この粉末からLiが溶出することがある。したがって、洗浄する場合、洗浄前後でのLiの減少量を予備実験により確認し、洗浄後のLiの元素比が上記範囲となるように、洗浄前の粉末を準備することにより、Liの原子比を上記範囲とすることができる。

10

【0036】

上記一般式中、 x は、Li以外の金属(Ni、Co及びM)の原子比を1としたときの、Coの元素比を示す。 x の範囲は、 $0 < x < 0.35$ であり、好ましくは $0 < x < 0.35$ である。正極活物質にコバルトを含有させることで、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。

【0037】

x の範囲は、二次電池のサイクル特性向上の観点から、好ましくは、 $0.03 < x < 0.35$ であり、より好ましくは $0.05 < x < 0.35$ である。また、 x の範囲は、二次電池の電池容量の観点から、好ましくは、 $0.03 < x < 0.15$ であり、より好ましくは $0.05 < x < 0.15$ である。また、 x の範囲は、熱安定性の観点から、好ましくは $0.07 < x < 0.25$ であり、より好ましくは $0.10 < x < 0.20$ である。

20

【0038】

上記一般式中、 y は、Li以外の金属(Ni、Co及びM)の原子比を1としたときの、M(添加元素)の元素比を示す。Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素である。 y の範囲は、 $0 < y < 0.10$ であり、好ましくは、Mを必ず含む $0 < y < 0.10$ 、より好ましくは $0 < y < 0.05$ である。Mを正極活物質中に添加することにより、この正極活物質を含む二次電池の耐久特性や安全性を向上させることができる。一方、 y が0.10を超えると、酸化還元反応(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ことがある。また、Mがアルミニウムである場合、正極活物質の安全性がより向上する。

30

【0039】

また、上記一般式中、ニッケルの元素比は、Li以外の金属(Ni、Co及びM)の原子比を1とした場合、0.55以上1以下である。リチウムニッケル複合酸化物中の各金属元素の原子比は、Li、Ni、Co及びMを含む原料の混合比を調整することにより上記範囲とすることができる。

【0040】

[水酸化リチウム含有量]

本実施形態の正極活物質は、水酸化リチウム含有量が0.5質量%以下、好ましくは0.2質量%以下である。正極活物質中の水酸化リチウム含有量が、0.5質量%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の一つになる。さらに正極活物質が高温環境下で充電される場合、水酸化リチウムが酸化分解しガス発生を引き起こす原因の一つになる。また、正極活物質中の水酸化リチウム含有量の下限は、特に限定されないが、例えば、0.01質量%以上である。

40

【0041】

ここで、正極活物質に含有される水酸化リチウムは、正極活物質を製造する際に用いた原料由来の水酸化リチウムを含む。例えば、ニッケル複合水酸化物又はニッケル複合酸化

50

物などと水酸化リチウムなどのリチウム化合物を混合し、焼成して、リチウムニッケル複合酸化物を得る際の未反応物を含む。なお、水酸化リチウム含有量は、得られた正極活物質に純水を添加し、攪拌した後、この純水に溶出したリチウム(Li)量を、1 mol / リットルの塩酸で中和滴定より測定し、その後、溶出したリチウム(Li)量から洗浄で用いたリチウム塩に由来するリチウム(Li)量を差し引いた値を水酸化リチウム由来のリチウム(Li)量とし、これをLiOHに換算することにより求めた値である。ここで、リチウム塩に由来するリチウム(Li)量は、リチウム塩に含まれるLi以外の1種以上の量を化学分析により求め、リチウム塩の量に換算することで求めた。

【0042】

[粉末表面のLi / (Ni + Co + M)]

本実施形態の正極活物質は、X線光電子分光法により測定される前記粉末表面のLiとLi以外の金属(Ni、Co及びM)との組成比(Li / (Ni + Co + M))が0.80以上1.5以下であり、好ましくは0.80以上1.45以下、より好ましくは0.93以上1.45以下、さらに好ましくは0.95以上1.45以下、特に好ましくは1.00以上1.45以下である。粉末表面のLi / (Ni + Co + M)が0.80未満である場合、粒子表面でリチウムイオン欠損が生じるため、二次電池の正極に用いた場合、リチウムイオンの伝導パスが阻害されて放電容量が低下したり、反応抵抗が増加したりする要因の一つとなる。反応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。一方、粉末表面のLi / (Ni + Co + M)が1.5を超えると、粉末表面に過剰な水酸化リチウムなどのリチウム化合物が存在し、正極合材ペーストのゲル化を引き起こす要因の一つとなる。さらに、過剰なリチウム化合物がその表面に存在する正極活物質を高温環境下で充電した場合、リチウム化合物が分解しガス発生を引き起こし、電池特性が低下することがある。また、充放電に寄与しないリチウム化合物が存在する場合、電池を構成する際、正極活物質の不可逆容量に相当する分の負極材料を余計に使用することになる。その結果、電池全体としての重量当たり及び体積当たりの容量が小さくなることもある上、不可逆容量として負極に蓄積された余分なリチウムは安全性の面からも問題となることもある。

【0043】

なお、粉末表面のLiとLi以外の金属との組成比(Li / (Ni + Co + M))は、後述の実施例に詳述されるように、X線光電子分光法により測定できる。また、粉体表面とは、X線光電子分光(XPS)装置(アルパック・ファイ株式会社製、Versa Probe II)により測定される正極活物質の表面から中心方向に向かって深さ数nm~10nm程度までの領域を意味する。

【0044】

[粉体pH]

本実施形態の正極活物質は、粉末を水に分散させた5質量%の懸濁溶液における粉体pHが、11.5以下である。pHが11.5を超えると、正極活物質をペーストに混練する際に正極合材ペーストがゲル化することがある。粉体pHの下限は、特に限定されないが、例えば、好ましくは10.5以上、より好ましくは11.0以上である。

【0045】

[平均粒径]

本実施形態の正極活物質の平均粒径は、特に限定されないが、例えば、3 μm以上25 μm以下であることにより、正極活物質の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、サイクル特性が良好な二次電池を得ることができる。なお、平均粒径は、レーザ回折式粒度分布計により測定される値である。

【0046】

[比表面積]

本実施形態の正極活物質の比表面積は、特に限定されないが、例えば、1.0 m² / g以上7.0 m² / g以下である場合、電解液との接触できる粒子表面が十分となる。比表面積が1.0 m² / g未満になると、電解液と接触できる粒子表面が少なくなり、十分な

10

20

30

40

50

充放電容量が得られないことがある。一方、比表面積が $7.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、電解液と接触する粒子表面が多くなり過ぎて安全性が低下することがある。なお、比表面積は、窒素ガス吸着法による BET 法を用いて比表面積測定装置により測定される値である。

【0047】

本実施形態の正極活物質は、上述した正極活物質の製造方法を用いることにより、容易に、かつ、工業的規模で大量に生産することができる。

【0048】

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、上記正極活物質を正極に含む。本実施形態の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、および非水電解液から構成することができる。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。

【0049】

[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。本発明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。

【0050】

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（バインダー）を 1 質量% 以上 20 質量% 以下含有することが望ましい。

【0051】

得られた正極合材ペーストは、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（蒸発）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ある。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。

【0052】

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。

【0053】

また、結着剤は、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、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。

【0054】

また、必要に応じて、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してもよい。添加する溶剤としては、一例として、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してもよい。

【0055】

[負極]

負極には、金属リチウム、リチウム合金など、又は、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。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

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。

【 0 0 5 7 】

〔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、

10

【 0 0 5 8 】

〔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

20

【 0 0 5 9 】

支持塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ など、及びそれらの複合塩を用いることができる。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。

【 0 0 6 0 】

〔電池の形状および構成〕

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、種々の形状とすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、セパレータを介して正極及び負極を積層させ、電極体とし、この電極体に上記非水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。

30

【実施例】

【 0 0 6 1 】

以下、実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に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。

【 0 0 6 2 】

〔粒子全体組成〕

母材として用いたリチウムニッケル複合酸化物の粉末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）により、各成分の組成比を測定した。また、得られた正極活物質を上記と同様の方法で測定した。

40

【 0 0 6 3 】

〔粒子表面組成〕

得られた正極活物質をX線光電子分光装置（アルバック・ファイ株式会社製、Versa Probe II）を用いて測定した。この際、X線源として、単色化したAl - K線（1486.7 eV）を使用し、傾斜角（tilt angle）を45°、パスイナジーを187.85 eV、真空度を 10^{-7} Paとした。

【 0 0 6 4 】

50

[水酸化リチウム含有量]

得られた正極活物質粉末 10 g に超純水を 100 ml 添加して 5 分間攪拌し、ろ過した後、ろ液を 1 mol / リットルの塩酸で滴定し第二中和点まで測定した。塩酸で中和されたアルカリ分の量を、水酸化リチウム (LiOH) および洗浄に用いたリチウム塩に由来するリチウム量 (Li) の合計量とした。そして、下記式に示すように、中和滴定で中和されたアルカリ分の量から、洗浄に用いたリチウム塩由来の Li 量を引いた量を、水酸化リチウム (LiOH) 由来の Li 量とした。なお、洗浄に用いたリチウム塩に由来するリチウム (Li) 量は、下記の方法でそれぞれ求めたリチウム塩含有量から算出した。

【 0065 】

(水酸化リチウム由来の Li 量) = (塩酸で中和されたアルカリ分の量) - (洗浄に用いたリチウム塩由来の Li 量) … (式)

10

【 0066 】

上記式により算出した水酸化リチウム (LiOH) 由来の Li 量を LiOH 量に換算することにより、水酸化リチウム含有量とした。

【 0067 】

(炭酸リチウム、クエン酸リチウム及び / または酢酸リチウム)

これらのリチウム塩含有量は、炭素硫黄分析装置 (LECO 社製 CS - 600) で全炭素元素 (C) 含有量を測定し、この測定された全炭素元素の量をそれぞれのリチウム塩に換算することにより求めた。

(硫酸リチウム)

20

硫酸リチウム含有量は、ICP 発光分析により硫黄元素 (S) 含有量を測定し、この測定された硫黄元素 (S) 含有量を硫酸リチウムに換算することにより求めた。

(硝酸リチウム)

硝酸リチウム含有量は、正極活物質粉末を超純水中で攪拌して硝酸リチウムを溶出させた後、ろ過し、ろ液をイオンクロマトグラフィー法により硝酸根含有量を測定し、この測定された硝酸根含有量を硝酸根リチウムに換算することにより求めた。

【 0068 】

[粉末 pH]

得られた正極活物質粉末 5.0 g を 100 ml の蒸留水に分散させた 5 質量 % の懸濁液を作製し、25 室温で 30 分間攪拌した懸濁液の pH 値を測定した。

30

【 0069 】

[ペーストのゲル化の判定]

得られた正極活物質 20 g に対して、PVDF (呉羽化学工業製、型番 KF ポリマー # 1100) 2.2 g と、NMP (関東化学製) 9.6 ml と容器に入れ、ニーダ (日本精機製作所、製品名ノンバブリングニーダ、型番 NBK - 1) で 2000 rpm の回転速度で 10 分間十分に混合しペーストを作製した。得られたペーストをガラス瓶に移し、密栓した後、温度 25 、露点 - 40 のドライボックス中に保管し、24 時間放置後のペーストの流動性を観察した。24 時間放置後、ペーストの流動性に変化のないものを、ペーストの流動性はあるが、流動性が変化したものを、ゲル化したものを x と評価した。

【 0070 】

40

[電池特性の評価]

(1) 評価用コイン電池の作製

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 PTFE 10 質量 % を混合し、ここから 150 mg 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、電解液として、1 M 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、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。2032 型の評価用コイン型電池 BA は、負極にリチウム金属負極 1 と、電解液を含浸させたセパレータ 2 と、正極 3 と、ガスケット 4 と、負極缶 5 と、正極缶 6 と、集電体 7 とを備える。

50

【 0 0 7 1 】

(2) 放電容量

作製したコイン型電池 B A を 2 4 時間程度放置し、開路電圧 O C V (o p e n c i r c u i t v o l t a g e) 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。

【 0 0 7 2 】

(3) 正極抵抗

作製したコイン型電池 B A 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、1255B) を使用して交流インピーダンス法により測定した。図 2 上段は、得られたナイキストプロットを示す。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 下段に示す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。正極抵抗は実施例 1 を 100 とした相対値を評価値とした。

10

【 0 0 7 3 】

(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、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物の焼成粉末を得た。この粉末を母材として用いた。この粉末の平均粒径は $12.0 \mu\text{m}$ であり、比表面積は $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。なお、平均粒径はレーザ回折式粒度分布計 (日機装株式会社製、マイクロトラック) 用い、比表面積は比表面積測定装置 (ユアサア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 B E T 法を用いて評価した。

20

【 0 0 7 4 】

上記リチウムニッケル複合酸化物粉末 (母材) に、リチウム量が 1.5 g/L となるように調製した炭酸リチウム水溶液を加えて、スラリー濃度を 750 g/L とした。このスラリーを 30 分間攪拌して洗浄した後、濾過して取り出した粉末を、真空雰囲気下で、温度 210 で 14 時間保持しながら乾燥して、リチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質を得た。得られた正極活物質を I C P 発光分光分析装置で測定したところ、L i の原子比 z は、 0.992 であった。

30

【 0 0 7 5 】

(実施例 2)

実施例 2 では、炭酸リチウム水溶液の濃度をリチウム量が 0.3 g/L となるように調製した以外は、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。

(実施例 3)

実施例 3 では、炭酸リチウム水溶液の濃度をリチウム量が 0.7 g/L となるように調製した以外は、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。

(実施例 4)

実施例 4 では、炭酸リチウム水溶液の濃度をリチウム量が 1.0 g/L となるように調製した以外は、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。

40

(実施例 5)

実施例 5 では、炭酸リチウム水溶液の濃度をリチウム量が 2.5 g/L となるように調製した以外は、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。

(実施例 6)

実施例 6 では、炭酸リチウム水溶液の濃度をリチウム量が 3.0 g/L となるように調製した以外は、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。

【 0 0 7 6 】

(実施例 7)

実施例 7 では、スラリーの濃度を 100 g/L となるようにした以外は、実施例 1 と同

50

様にして正極活物質を得るとともに評価した。

(実施例 8)

実施例 8 では、スラリーの濃度を 375 g/L となるようにした以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

(実施例 9)

実施例 9 では、スラリーの濃度を 1500 g/L となるようにした以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

(実施例 10)

実施例 10 では、スラリーの濃度を 3000 g/L となるようにした以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

【0077】

(実施例 11)

実施例 11 では、炭酸リチウム水溶液をクエン酸リチウム水溶液となるようにした以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

(実施例 12)

実施例 12 では、炭酸リチウム水溶液を酢酸リチウム水溶液となるようにした以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

(実施例 13)

実施例 13 では、炭酸リチウム水溶液を硝酸リチウム水溶液となるようにした以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

(実施例 14)

実施例 14 では、炭酸リチウム水溶液を硫酸リチウム水溶液となるようにした以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

【0078】

(比較例 1)

比較例 1 では、炭酸リチウム水溶液で洗浄する工程を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

(比較例 2)

比較例 2 では、炭酸リチウム水溶液の代わりに純水を用いた以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

(比較例 3)

比較例 3 では、炭酸リチウム水溶液の代わりに純水を用い、スラリー濃度を 375 g/L とした以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

(比較例 4)

比較例 4 では、炭酸リチウム水溶液の代わりに純水を用い、スラリー濃度を 3000 g/L とした以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

(比較例 5)

比較例 5 では、炭酸リチウム水溶液の代わりに水酸化リチウム水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様に正極活物質を得るとともに評価した。

【0079】

10

20

30

40

50

【表 1】

	洗浄条件										水洗後のLiの原子比z	粉末表面のLi/Li以外の金属	LiOH含有量質量%	粉末pH	ゲル化判定	放電容量mAh/g	正極抵抗Rct. 相対値
	Li _z Ni _{1-x-y} Co _x M _y O ₂			リチウム塩水溶液			スラリー濃度										
	Li	Ni	Co	M	溶質	Li濃度	溶質	濃度	濃度	濃度							
	z	1-x-y	x	y	—	g/L	—	g/L	g/L	g/L							
実施例1	1.03	0.88	0.09	0.03	炭酸リチウム	1.5	750	750	750	0.10	1.25	0.10	11.3	◎	212	100	
実施例2	1.03	0.88	0.09	0.03	炭酸リチウム	0.3	750	750	750	0.10	0.93	0.10	11.3	◎	207	108	
実施例3	1.03	0.88	0.09	0.03	炭酸リチウム	0.7	750	750	750	0.11	1.08	0.11	11.4	◎	209	106	
実施例4	1.03	0.88	0.09	0.03	炭酸リチウム	1.0	750	750	750	0.10	1.17	0.10	11.3	◎	211	97	
実施例5	1.03	0.88	0.09	0.03	炭酸リチウム	2.5	750	750	750	0.12	1.36	0.12	11.2	◎	212	102	
実施例6	1.03	0.88	0.09	0.03	炭酸リチウム	3.0	750	750	750	0.11	1.42	0.11	11.4	◎	209	111	
実施例7	1.03	0.88	0.09	0.03	炭酸リチウム	1.5	100	100	100	0.08	0.92	0.08	11.2	◎	206	117	
実施例8	1.03	0.88	0.09	0.03	炭酸リチウム	1.5	375	375	375	0.08	0.98	0.08	11.2	◎	207	115	
実施例9	1.03	0.88	0.09	0.03	炭酸リチウム	1.5	1500	1500	1500	0.17	1.35	0.17	11.4	◎	212	103	
実施例10	1.03	0.88	0.09	0.03	炭酸リチウム	1.5	3000	3000	3000	0.28	1.48	0.28	11.5	○	207	112	
実施例11	1.03	0.88	0.09	0.03	クエン酸リチウム	1.5	750	750	750	0.12	1.17	0.12	11.4	◎	210	105	
実施例12	1.03	0.88	0.09	0.03	酢酸リチウム	1.5	750	750	750	0.11	1.05	0.11	11.3	◎	211	107	
実施例13	1.03	0.88	0.09	0.03	硝酸リチウム	1.5	750	750	750	0.11	1.01	0.11	11.3	◎	210	95	
実施例14	1.03	0.88	0.09	0.03	硫酸リチウム	1.5	750	750	750	0.10	1.03	0.10	11.3	◎	210	94	
比較例1	1.03	0.88	0.09	0.03	—	—	—	—	—	1.06	6.28	1.06	12.3	×	200	92	
比較例2	1.03	0.88	0.09	0.03	(純水)	0	750	750	750	0.11	0.55	0.11	11.3	◎	202	138	
比較例3	1.03	0.88	0.09	0.03	(純水)	0	1500	1500	1500	0.08	0.75	0.08	11.2	◎	203	172	
比較例4	1.03	0.88	0.09	0.03	(純水)	0	3000	3000	3000	0.51	2.01	0.51	11.8	×	197	95	
比較例5	1.03	0.88	0.09	0.03	水酸化リチウム	1.5	750	750	750	0.78	4.69	0.78	12.0	×	201	93	

10

20

30

40

【0080】

(評価)

実施例および、比較例で得られた正極活物質の製造条件及び評価結果を表1に示す。

表1から明らかなように、実施例1～14により得られた正極活物質は、水酸化リチウム含有量が0.5質量%以下かつ、得られた正極活物質の粉末表面のLi/(Ni+Co+M)が0.80以上1.5以下である。また、得られた正極活物質は、ペースト混練時のゲル化が抑制されるとともに、放電容量が高く、正極抵抗が低いものであり、正極活物質として有用であることが分かる。

【0081】

50

一方、比較例 1 では、リチウム塩水溶液で洗浄する工程を行わなかったため、水酸化リチウム含有量が 1.06 と高く、粉末表面の $Li / (Ni + Co + M)$ が 6.28 と高い。また、得られた正極活物質は、ペースト混練時のゲル化が観察され、さらに放電容量が低く、実施例と比較して、電池性能に劣る。

【0082】

比較例 2 および 3 では、純水を用いて洗浄したため、粉末表面の組成比を表す $Li / (Ni + Co + M)$ が 0.80 以下と低い。また、得られた正極活物質は、放電容量が低く、さらに正極抵抗が高くなり、実施例と比較して電池性能に劣る。

【0083】

比較例 4 では、純水を用いてスラリー濃度を 3000 g/L で洗浄したため、水酸化リチウム含有量が 0.51 と高く、粉末表面の組成比を表す $Li / (Ni + Co + M)$ が 2.01 と高い。また、得られた正極活物質は、ペースト混練時のゲル化が観察され、実施例と比較して電池性能に劣る。

10

【0084】

比較例 5 では、水酸化リチウム水溶液を用いて洗浄したため、水酸化リチウム含有量が 0.78 と高く、粉末表面の組成比を表す $Li / (Ni + Co + M)$ が 4.69 と高い。また、得られた正極活物質は、ペースト混練時にゲル化が観察され、さらに放電容量が低くなり、実施例と比較して電池性能に劣る。

【0085】

以上の結果より、本実施形態の製造方法を用いて、得られた正極活物質は、電池の正極材に用いられた場合に正極合材ペーストのゲル化を抑制でき、さらに電池の正極抵抗を低減して、高容量かつ出力特性に優れている。また、本実施形態の正極活物質は、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わかる。

20

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明により得られる正極活物質を正極に含む非水系電解質二次電池は、常に高容量を要求される小型携帯電子機器（ノート型パソコンや携帯電話端末など）の電源に好適に用いられることができ、高出力が要求される電気自動車用電池にも好適に用いられることができる。

【0087】

30

また、本発明に係る非水系電解質二次電池は、優れた安全性を有し、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に用いられることができる。なお、本発明に係る非水系電解質二次電池は、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。

【符号の説明】

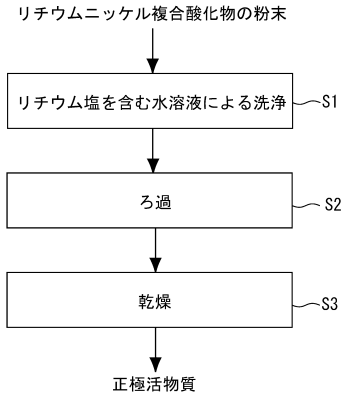
【0088】

- BA・・・評価用コイン型電池
- 1・・・リチウム金属負極
- 2・・・セパレータ（電解液含浸）
- 3・・・正極（評価用電極）
- 4・・・ガスケット
- 5・・・負極缶
- 6・・・正極缶
- 7・・・集電体

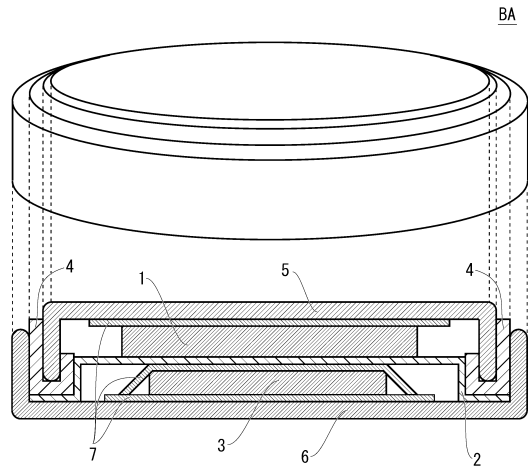
40

【図面】

【図 1】



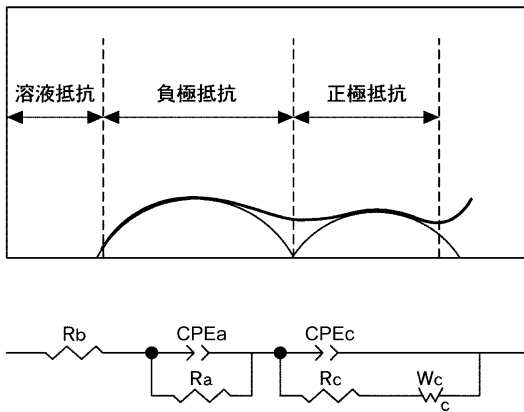
【図 2】



10

20

【図 3】



30

40

50

フロントページの続き

属鉦山株式会社 電池研究所内

合議体

審判長 山田 正文

審判官 須原 宏光

審判官 畑中 博幸

- (56)参考文献 特開2010-064944(JP,A)
国際公開第2014/142314(WO,A1)
特開2012-174569(JP,A)
特開2013-157109(JP,A)
特開2010-157361(JP,A)
特開2015-046306(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/00-4/62