

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-121229  
(P2022-121229A)

(43)公開日

令和4年8月19日(2022. 8. 19)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010. 01)	H O 1 M 4/525	4 G 0 4 8
H O 1 M 4/36 (2006. 01)	H O 1 M 4/36 C	5 H 0 5 0
H O 1 M 4/505 (2010. 01)	H O 1 M 4/505	
C O 1 G 53/00 (2006. 01)	C O 1 G 53/00 A	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願2021-18476(P2021-18476)	(71)出願人	520184767 プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(22)出願日	令和3年2月8日(2021. 2. 8)	(74)代理人	110000291 弁理士法人コスモス国際特許商標事務所
		(72)発明者	上田 将史 東京都中央区日本橋室町二丁目3番1号 プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社内
		(72)発明者	石垣 有基 東京都中央区日本橋室町二丁目3番1号 プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社内

最終頁に続く

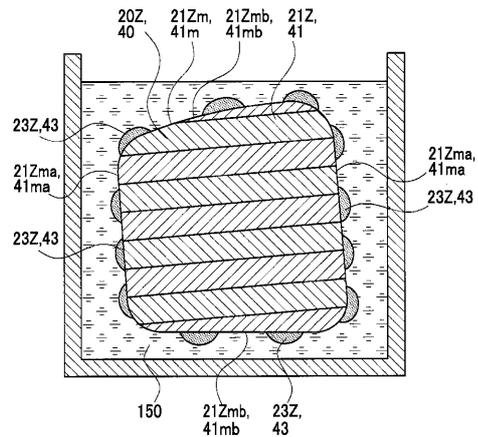
(54)【発明の名称】 L P O 付き活物質粉体の製造方法

(57)【要約】

【課題】電池抵抗を低くする L P O 付き活物質粉体を製造できる L P O 付き活物質粉体の製造方法を提供する。

【解決手段】 L P O 付き活物質粉体 3 0 の製造方法は、処理前活物質粉体 1 0 に水 1 0 0 または L i O H 水溶液 1 1 0 を混合し、乾燥させて、処理前活物質粉体 1 0 よりも、多くの量 W L の L i を含む表面 L i 化合物部 2 3 Z を備える L i 増加正極活物質粒子 2 0 Z が集合した L i 増加活物質粉体 1 0 Z を得る L i 増加工程 S 1 と、 L i 増加活物質粉体 1 0 Z に P 処理液 1 5 0 を混合して、表面 L i 化合物部 2 3 Z から非晶質 L P O 部 4 3 を形成し、 L P O 付き活物質粉体 3 0 を得る L P O 形成工程 S 2 とを備える。

【選択図】 図 6



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極活物質からなる処理前粒子本体と、この処理前粒子本体の粒子表面に存在し、Liを含む表面Li化合物部とを備える処理前正極活物質粒子が集合した処理前活物質粉体から、

上記正極活物質からなる粒子本体と、この粒子本体の粒子表面に形成され、Li、P及びOを含む非晶質の非晶質LPO部とを備えるLPO付き正極活物質粒子が集合したLPO付き活物質粉体を製造する

LPO付き活物質粉体の製造方法であって、

上記処理前活物質粉体に水またはLiOH水溶液を混合し、乾燥させて、上記処理前正極活物質粒子よりも、多くの量のLiを含む表面Li化合物部を備えるLi増加正極活物質粒子が集合したLi増加活物質粉体を得るLi増加工程と、

上記Li増加活物質粉体に、Pを含むP処理液を混合して、上記表面Li化合物部から上記非晶質LPO部を形成し、上記LPO付き活物質粉体を得るLPO形成工程と、を備える

LPO付き活物質粉体の製造方法。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の LPO 付き活物質粉体の製造方法であって、

前記 Li 増加工程は、

前記処理前活物質粉体に前記 LiOH 水溶液を混合して、前記 Li 増加活物質粉体を得る

LPO 付き活物質粉体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極活物質粒子（処理前正極活物質粒子）が集合した活物質粉体（処理前活物質粉体）から、非晶質LPO部を有するLPO付き正極活物質粒子が集合したLPO付き活物質粉体を製造する、LPO付き活物質粉体の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

リチウムイオン二次電池（以下、単に「電池」ともいう）の正極板に用いられる活物質粉体として、正極活物質からなる粒子本体の粒子表面に、Li（リチウム）、P（リン）及びO（酸素）を含む非晶質の非晶質LPO部を形成したLPO付き正極活物質粒子が集合したLPO付き活物質粉体が知られている。このようなLPO付き活物質粉体を用いて製造した電池では、非晶質LPO部の無い正極活物質粒子が集合した活物質粉体を用いた電池に比べて、電池抵抗を低くできる。

**【0003】**

このLPO付き活物質粉体は、例えば以下の手法により製造する。即ち、正極活物質からなる処理前粒子本体の粒子表面に、Liを含む表面Li化合物部を有する処理前正極活物質粒子が集合した処理前活物質粉体を用意する。また別途、例えばH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>（オルトリン酸）等のリン化合物を水に溶解した、Pを含むP処理液を作製しておく。そして、これら処理前活物質粉体とP処理液とを混合して、表面Li化合物部から非晶質LPO部を形成し、粒子表面に非晶質LPO部を有するLPO付き正極活物質粒子が集合したLPO付き活物質粉体を得る。なお、この手法に関連する従来技術として、特許文献1が挙げられる。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開2019-153462号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、電池抵抗を更に低くできるLPO付き活物質粉体が望まれていた。

## 【0006】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、電池抵抗を低くするLPO付き活物質粉体を製造できるLPO付き活物質粉体の製造方法を提供するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

上記課題を解決するための本発明の一態様は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極活物質からなる処理前粒子本体と、この処理前粒子本体の粒子表面に存在し、Liを含む表面Li化合物部とを備える処理前正極活物質粒子が集合した処理前活物質粉体から、上記正極活物質からなる粒子本体と、この粒子本体の粒子表面に形成され、Li、P及びOを含む非晶質の非晶質LPO部とを備えるLPO付き正極活物質粒子が集合したLPO付き活物質粉体を製造するLPO付き活物質粉体の製造方法であって、上記処理前活物質粉体に水またはLiOH水溶液を混合し、乾燥させて、上記処理前正極活物質粒子よりも、多くの量のLiを含む表面Li化合物部を備えるLi増加正極活物質粒子が集合したLi増加活物質粉体を得るLi増加工程と、上記Li増加活物質粉体に、Pを含むP処理液を混合して、上記表面Li化合物部から上記非晶質LPO部を形成し、上記LPO付き活物質粉体を得るLPO形成工程と、を備えるLPO付き活物質粉体の製造方法である。

10

20

## 【0008】

上述のLPO付き活物質粉体の製造方法では、Li増加工程において、処理前活物質粉体よりも、多くの量のLiを含む表面Li化合物部を有するLi増加活物質粉体を得ることができる。そして、このLi増加活物質粉体を用いてLPO形成工程を行うことで、Li増加工程を行わずにLPO形成工程を行った場合に比して、より多くの非晶質LPO部を含むLPO付き活物質粉体を作製できる。従って、このLPO付き活物質粉体を用いて電池を製造すれば、Li増加工程を行わずに得たLPO付き活物質粉体を用いた電池に比して、より一層電池抵抗を低くできる。

## 【0009】

「正極活物質」としては、例えばリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。このリチウム遷移金属酸化物としては、リチウムニッケル複合酸化物（例えばLiNiO<sub>2</sub>）、リチウムコバルト複合酸化物（例えばLiCoO<sub>2</sub>）、リチウムマンガン複合酸化物（例えばLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えばLiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>）のような三元系のリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。更に、リチウム遷移金属酸化物として、リン酸マンガンリチウム（例えばLiMnPO<sub>4</sub>）、リン酸鉄リチウム（例えばLiFePO<sub>4</sub>）等の、リチウム及び遷移金属元素を含むリン酸塩なども挙げられる。

30

## 【0010】

なお、「非晶質LPO部」としては、例えば、リン酸リチウム（Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）、リン酸水素二リチウム（Li<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>）、リン酸二水素リチウム（LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）などの組成で示されるLi、P及びOを含む非晶質の被膜などが挙げられる。

40

「P処理液」としては、例えば、五酸化二リン（P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）（十酸化四リン（P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>））、オルトリン酸（H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）、ピロリン酸（H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>）、三リン酸（H<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>）、ポリリン酸（HO（HPO<sub>3</sub>）<sub>n</sub>H）、リン酸リチウム（Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）、リン酸水素リチウム（Li<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>）等のリン化合物を、2-プロパノール（イソプロピルアルコール、IPA）等のアルコール、N-メチルピロリドン（NMP）、水等の溶媒に溶解または分散した処理液が挙げられる。

## 【0011】

更に、上記LPO付き活物質粉体の製造方法であって、前記Li増加工程は、前記処理前活物質粉体に前記LiOH水溶液を混合して、前記Li増加活物質粉体を得るLPO付

50

き活物質粉体の製造方法とすると良い。

【0012】

LiOH水溶液はLiOHを含むため、Li増加工程において、より多くの量のLiを含む表面Li化合物部を有するLi増加活物質粉体を得ることができる。このため、その後のLPO形成工程において、より多くの非晶質LPO部を含むLPO付き活物質粉体を作製できる。従って、このLPO付き活物質粉体を用いて電池を製造すれば、更に電池抵抗を低くできる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施形態に係り、LPO付き活物質粉体をなすLPO付き正極活物質粒子の模式的な断面図である。

10

【図2】実施形態に係り、処理前活物質粉体をなす処理前正極活物質粒子の模式的な断面図である。

【図3】実施形態に係り、Li増加活物質粉体をなすLi増加正極活物質粒子の模式的な断面図である。

【図4】実施形態に係り、LPO付き活物質粉体の製造方法のフローチャートである。

【図5】実施形態に係り、Li増加工程において処理前活物質粉体にLiOH水溶液（または水）を混合した様子を模式的に示す説明図である。

【図6】実施形態に係り、LPO形成工程においてLi増加活物質粉体にP処理液を混合した様子を模式的に示す説明図である。

20

【図7】Li増加工程前の処理前活物質粉体、及び、Li増加工程後のLi増加活物質粉体において、表面Li化合物部に含まれるLi量WLを示すグラフである。

【図8】実施例及び比較例に係るLPO付き活物質粉体において、粒子表面近傍に存在するP量の量比を示すグラフである。

【図9】実施例及び比較例に係る電池の電池抵抗比を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

（実施形態）

以下、本発明の実施形態を、図面を参照しつつ説明する。図1に本実施形態に係るLPO付き正極活物質粒子40の断面図を模式的に示す。LPO付き正極活物質粒子40が集合したLPO付き活物質粉体30は、リチウムイオン二次電池を構成する正極板の正極活物質層に用いられる。LPO付き正極活物質粒子40は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極活物質からなる粒子本体41と、この粒子本体41の粒子表面41mに形成された非晶質LPO部43とを備える。

30

【0015】

本実施形態では、LPO付き正極活物質粒子40のメディアン径D50は、5 $\mu$ m程度である。粒子本体41をなす正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物、具体的には、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（詳細にはLiNi<sub>0.2</sub>Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>）である。一方、非晶質LPO部43は、Li、P及びOを含む非晶質のLPO部、具体的には、主としてLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の組成で示される非晶質の被膜であると考えられる。この非晶質LPO部43は、粒子本体41の粒子表面41mの全面に（エッジ面41maにもベースル面41mbにも）、海島状に複数形成されていると考えられる。各非晶質LPO部43の厚みは、0.2nm程度である。各非晶質LPO部43は、それぞれ後述するLi増加正極活物質粒子20Zの表面Li化合物部23Z（図3参照）から生成されている。非晶質LPO部43は、リチウムイオン伝導性が高く、後述するように、LPO付き活物質粉体30を用いた電池の電池抵抗Rを低くできる。

40

【0016】

次いで、上記LPO付き活物質粉体30の製造方法について説明する（図2～図6参照）。まず処理前正極活物質粒子20が集合した処理前活物質粉体10を用意する（図2参照）。この処理前正極活物質粒子20は、メディアン径D<sub>50</sub>が5 $\mu$ m程度の粒子であり、

50

前述した正極活物質（本実施形態では $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ）からなる処理前粒子本体21と、この処理前粒子本体21の粒子表面21mに存在する表面Li化合物部23とを備える。この表面Li化合物部23は、処理前粒子本体21をなす正極活物質に含まれていた余剰のLiを起源としており、主として $\text{LiOH}$ からなると考えられる。表面Li化合物部23は、粒子表面21mのうちエッジ面21maに、海島状に複数存在していると考えられる。

#### 【0017】

次に、「Li増加工程S1」（図4参照）において、上述の処理前活物質粉体10に $\text{LiOH}$ 水溶液110を混合し、乾燥させて、処理前活物質粉体10よりも、多くの量WLのLiを含む表面Li化合物部23Zを備えるLi増加正極活物質粒子20Zが集合したLi増加活物質粉体10Zを得る（図5参照）。なお、 $\text{LiOH}$ 水溶液110に代えて、水100を用いてもよい。

10

#### 【0018】

本実施形態では、ビーカーに45.0gの10wt% $\text{LiOH}$ 水溶液110を入れ、これに30.0gの処理前活物質粉体10を加えて、マグネチックスターラを用いて300rpmで5分間にわたり攪拌混合する。続いて、この混合液を吸引ろ過して、処理前活物質粉体10を回収する。続いて、回収した処理前活物質粉体10を真空乾燥炉（不図示）に入れて、100で3時間にわたり乾燥させる。これにより、表面Li化合物部23Zを備えるLi増加活物質粉体10Z（図3参照）が得られる。

#### 【0019】

Li増加工程S1において、処理前正極活物質粒子20の粒子表面21m（具体的にはエッジ面21ma）に元々存在していた表面Li化合物部23は、 $\text{LiOH}$ 水溶液110に溶解する。しかし、その後の乾燥段階では、Li増加正極活物質粒子20Zの粒子本体21Z内からLiが染み出して、粒子表面21Zmのうちエッジ面21Zmaに、新たに $\text{LiOH}$ からなる表面Li化合物部23Zが生じる。また、混合及びろ過段階において、 $\text{LiOH}$ 水溶液110に含まれている $\text{LiOH}$ 及び $\text{LiOH}$ 水溶液110に溶解したLiが、粒子表面21Zm全体、即ちエッジ面21Zmaのみならずベール面21Zmbにも付着するので、その後乾燥することで、新たに $\text{LiOH}$ からなる表面Li化合物部23Zが生じる。これらにより、表面Li化合物部23Zに含まれるLiの量WLが多くなると考えられる。

20

30

#### 【0020】

ここで、Li増加工程S1の前後における、表面Li化合物部23,23Zに含まれるLi量WL（wt%）について調査した結果を説明する（図7参照）。ビーカーに100mlの水に加え、これに10.0gのLi増加工程S1を行う前の処理前活物質粉体10、または、Li増加工程S1を行った後のLi増加活物質粉体10Zを加えて、マグネチックスターラを用いて1分間にわたり攪拌混合し、処理前活物質粉体10またはLi増加活物質粉体10Zに含まれる表面Li化合物部23,23Z（主に $\text{LiOH}$ ）を水にそれぞれ溶解した。

#### 【0021】

その後、これらの混合液をそれぞれろ過し、得られたろ液について、 $\text{HCl}$ （塩酸）を用いた中和滴定をそれぞれ行った。具体的には、ビーカーに入れたろ液をマグネチックスターラで攪拌する共に、pHメータによりろ液のpHを測定しながら、1.0Mの $\text{HCl}$ を25 $\mu\text{l}$ ずつ30秒間隔で加えた。この中和滴定では、以下の反応が生じると考えられる。

40



#### 【0022】

その結果、中和が完了するまでに、Li増加工程S1を行う前の処理前活物質粉体10では、滴下量 $T_c = 0.114\text{ml}$ の1.0M $\text{HCl}$ を要した。また、Li増加工程S1を行った後のLi増加活物質粉体10Zでは、滴下量 $T_c = 0.342\text{ml}$ の1.0M $\text{HCl}$ を要した。

50

処理前活物質粉体 10 及び Li 増加活物質粉体 10 Z の表面 Li 化合物部 23, 23 Z に含まれる Li 量 WL (wt%) は、以下の算出式 (1) を用いて算出する。

$$WL (wt\%) = Tc \times (Mc / 1000) \times Fc \times Mr1 \times (1/m) \times 100 \quad \dots (1)$$

Tc (ml) : 中和が完了するまでに要した HCl の滴下量、

Mc (M, mol/L) : HCl の濃度 (本実施形態では  $Mc = 1.0 M$ )、

Fc : 濃度ファクタ (本実施形態では  $Fc = 1.01$ )、

Mr1 (g/mol) : Li の原子量 ( $Mr1 = 6.94 g/mol$ )。

m (g) : 用いた処理前活物質粉体 10 または Li 増加活物質粉体 10 Z の量 (本実施形態では  $m = 10.0 g$ )。

10

#### 【0023】

Li 増加工程 S1 前の処理前活物質粉体 10 では、滴下量  $Tc = 0.114 ml$  であったため、Li 量  $WL = 0.114 \times (1.0 / 1000) \times 1.01 \times 6.94 \times (1 / 10.0) \times 100 = 0.0080 wt\%$  である。

一方、Li 増加工程 S1 後の Li 増加活物質粉体 10 Z では、滴下量  $Tc = 0.342 ml$  であったため、Li 量  $WL = 0.342 \times (1.0 / 1000) \times 1.01 \times 6.94 \times (1 / 10.0) \times 100 = 0.024 wt\%$  である。

従って、本実施形態では、Li 増加工程 S1 を行うことにより、表面 Li 化合物部 23 Z に含まれる Li 量 WL が  $0.024 / 0.0080 = 3.0$  倍に増えたと考えられる。

#### 【0024】

次に、「LPO 形成工程 S2」(図 4 参照)において、Li 増加工程 S1 で得た Li 増加活物質粉体 10 Z と、P を含む P 処理液 150 とを混合して、表面 Li 化合物部 23 Z から非晶質 LPO 部 43 を形成し、LPO 付き正極活物質粒子 40 が集合した LPO 付き活物質粉体 30 を得る (図 6 参照)。本実施形態では、まず LPO 形成工程 S2 で処理する Li 増加活物質粉体 10 Z における、表面 Li 化合物部 23 Z の全量を非晶質 LPO 部 43 に変えるのに要する最低量 (過不足ない量) の P を求める。

20

#### 【0025】

前述のように、Li 増加活物質粉体 10 Z における、表面 Li 化合物部 23 Z に含まれる Li 量 WL は、 $WL = 0.024 wt\%$  である。一方、非晶質 LPO 部 43 は主として  $Li_3PO_4$  の組成で示される被膜であるため、必要となる最低の P 量 WP (wt%) を、以下の算出式 (2) を用いて算出する。

$$WP (wt\%) = (WL / 3) \times (Mrp / Mr1) \quad \dots (2)$$

Mrp (g/mol) : P の原子量 ( $Mrp = 30.97 g/mol$ )。

本例では、 $P$  量  $WP = (0.024 / 3) \times (30.97 / 6.94) = 0.036 wt\%$  である。

30

#### 【0026】

そこで、本実施形態では、P 換算で  $0.036 wt\%$  となるように、IPA に  $P_2O_5$  を溶解して、P 処理液 150 を得る。そして、例えば  $100 g$  の処理前活物質粉体 10 に対して、これと同量の  $100 g$  の P 処理液 150 を加え、この混合物をプラネタリーミキサで 3 分間にわたり混合し、表面 Li 化合物部 23 Z と P 処理液 150 中のリン酸イオンとを反応させて、表面 Li 化合物部 23 Z から非晶質 LPO 部 43 を形成する。その後、この混合物を  $80^\circ C$  に加熱し乾燥させて、LPO 付き正極活物質粒子 40 が集合した LPO 付き活物質粉体 30 を得る。このようにすることで、理論上、表面 Li 化合物部 23 Z の全量が非晶質 LPO 部 43 となり、かつ、余剰の P が LPO 付き活物質粉体 30 に含まれることもない。

40

#### 【0027】

(試験結果)

次いで、本発明の効果を検証するために行った試験結果について説明する (図 8 及び図 9 参照)。実施例として、実施形態に係る製造方法により製造した LPO 付き活物質粉体 30 を用意した。一方、比較例として、Li 増加工程 S1 を行わずに、処理前活物質粉体

50

10 について L P O 形成工程 S 2 のみを行って製造した L P O 付き活物質粉体 30 をも用意した。次に、実施例及び比較例の各 L P O 付き活物質粉体 30 に含まれる非晶質 L P O 部 4 3 の量 C a をそれぞれ調査した。

#### 【0028】

具体的には、まず L P O 付き活物質粉体 30 について、X R F ( X-ray Fluorescence ) により、粒子表面 4 1 m 近傍に存在する N i 、 C o 、 M n 、 P の各元素量を測定し、粒子表面 4 1 m 近傍に存在する P 量 C p ( % ) を、 $C p = P \text{量} / ( N i \text{量} + C o \text{量} + M n \text{量} + P \text{量} ) \times 100 ( \% )$  により求めた。更に、比較例の L P O 付き活物質粉体 30 における P 量 C p を基準 ( = 1 . 0 ) として、実施例の L P O 付き活物質粉体 30 における P 量 C p の「量比」を算出した。その結果を図 8 に示す。

10

#### 【0029】

図 8 のグラフから明らかなように、比較例の L P O 付き活物質粉体 30 に比して、実施例の L P O 付き活物質粉体 30 では、粒子表面 4 1 m 近傍に存在する P 量 C p が 3 . 0 倍になっている。つまり、比較例に比して、実施例では、L P O 付き活物質粉体 30 に含まれる非晶質 L P O 部 4 3 の量 C a が 3 . 0 倍になっていると考えられる。前述の図 7 の試験結果から判るように、比較例の L P O 形成工程 S 2 前の処理前活物質粉体 10 に比して、実施例の L P O 形成工程 S 2 前の L i 増加活物質粉体 10 Z では、表面 L i 化合物部 2 3 Z における L i の量 W L が 3 . 0 倍にされている。非晶質 L P O 部 4 3 は、この表面 L i 化合物部 2 3 Z から形成されるため、比較例の L P O 付き活物質粉体 30 に比して、実施例の L P O 付き活物質粉体 30 では、非晶質 L P O 部 4 3 の量 C a が 3 . 0 倍になったと考えられる。このように非晶質 L P O 部 4 3 の量 C a が増えると、後述するように、この L P O 付き活物質粉体 30 を用いて製造した電池において、電池抵抗 R を低くできる。

20

#### 【0030】

次に、実施例及び比較例の L P O 付き活物質粉体 30 を用いて、それぞれラミネートセル型のリチウムイオン電池 ( 不図示 ) を作製した。即ち、L P O 付き活物質粉体 30 を用いて、それぞれ正極板を作製する。具体的には、L P O 付き活物質粉体 30 と、導電粒子 ( アセチレンブラック粒子 ) と、結着剤 ( ポリフッ化ビニリデン ) と、分散媒 ( N M P ) とを混合して、正極活物質ペーストを作製する。そして、この正極活物質ペーストをアルミニウム箔からなる正極集電箔上に塗布し、加熱乾燥させて、正極集電箔上に正極活物質層を形成する。その後、これをプレスして正極活物質層の密度を高めて、正極板を形成した。

30

#### 【0031】

また別途、負極板を作製する。具体的には、負極活物質粒子 ( 黒鉛粒子 ) と、結着剤 ( スチレンブタジエンゴム ) と、増粘剤 ( カルボキシメチルセルロース ) と、分散媒 ( 水 ) とを混合して、負極活物質ペーストを作製する。そして、この負極活物質ペーストを銅箔からなる負極集電箔上に塗布し、加熱乾燥させて、負極集電箔上に負極活物質層を形成する。その後、これをプレスして負極活物質層の密度を高めて、負極板を形成した。

次に、各正極板と負極板とをセパレータを介して対向させて、電解液と共にラミネートフィルムからなる外装体内に収容し、電池をそれぞれ作製した。

#### 【0032】

次に、各電池について、それぞれ電池抵抗 R を測定した。具体的には、電池を環境温度 - 10 下において、S O C を 5 6 % ( 電池電圧 3 . 7 0 V ) に調整する。その後、1 C の定電流 I で 2 秒間放電を行い、放電前後の電池電圧 V を測定し、電池電圧 V の変化量  $\Delta V$  を求める。また、 $R = \Delta V / I$  により各電池の電池抵抗 ( I V 抵抗 ) R をそれぞれ求める。そして、比較例に係る電池の電池抵抗 R の基準 ( = 1 . 0 0 ) として、実施例に係る電池の電池抵抗 R の「電池抵抗比」を算出した。その結果を図 9 に示す。

40

#### 【0033】

図 9 のグラフから明らかなように、比較例の電池に比して、実施例の電池では、電池抵抗比 ( 電池抵抗 R ) が小さくなることが判る。非晶質 L P O 部 4 3 はリチウムイオン伝導性が高いため、非晶質 L P O 部 4 3 が粒子表面 4 1 m に多く存在するほど、放電の際に電

50

溶液中のリチウムイオンが非晶質 L P O 部 4 3 を通じて粒子表面 4 1 m に移動し易くなる。前述のように、比較例に比して実施例では、L P O 付き活物質粉体 3 0 に含まれる非晶質 L P O 部 4 3 の量 C a が 3 . 0 倍に増えているため、比較例の電池に比して実施例の電池では、電池抵抗比 ( 電池抵抗 R ) が小さくなったと考えられる。なお、充電の場合は、リチウムイオンが粒子表面 4 1 m から電解液中への移動し易くなる。

#### 【 0 0 3 4 】

以上で説明したように、L P O 付き活物質粉体 3 0 の製造方法では、L i 増加工程 S 1 において、処理前活物質粉体 1 0 よりも、多くの量 W L の L i を含む表面 L i 化合物部 2 3 Z を有する L i 増加活物質粉体 1 0 Z を得ることができる。そして、この L i 増加活物質粉体 1 0 Z を用いて L P O 形成工程 S 2 を行うことで、L i 増加工程 S 1 を行わずに L P O 形成工程 S 2 を行った場合に比して、より多くの非晶質 L P O 部 4 3 を含む L P O 付き活物質粉体 3 0 を作製できる。従って、この L P O 付き活物質粉体 3 0 を用いて電池を製造すれば、L i 増加工程 S 1 を行わずに得た L P O 付き活物質粉体を用いた電池に比して、より一層電池抵抗 R を低くできる。

10

#### 【 0 0 3 5 】

更に実施形態では、L i 増加工程 S 1 で L i O H 水溶液 1 1 0 を用いているため、L i 増加工程 S 1 において、より多くの量 W L の L i を含む表面 L i 化合物部 2 3 Z を有する L i 増加活物質粉体 1 0 Z を得ることができる。このため、その後の L P O 形成工程 S 2 において、より多くの非晶質 L P O 部 4 3 を含む L P O 付き活物質粉体 3 0 を作製できる。従って、この L P O 付き活物質粉体 3 0 を用いて電池を製造すれば、更に電池抵抗 R を低くできる。

20

#### 【 0 0 3 6 】

以上において、本発明を実施形態に即して説明したが、本発明は実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることは言うまでもない。

#### 【 符号の説明 】

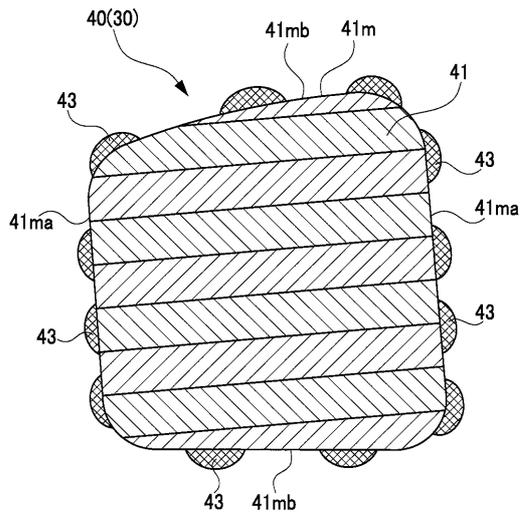
#### 【 0 0 3 7 】

1 0 処理前活物質粉体  
 2 0 処理前正極活物質粒子  
 2 1 処理前粒子本体  
 2 1 m 粒子表面  
 2 3 ( L i 増加工程前の ) 表面 L i 化合物部  
 1 0 Z L i 増加活物質粉体  
 2 0 Z L i 増加正極活物質粒子  
 2 1 Z 粒子本体  
 2 1 Z m 粒子表面  
 2 3 Z ( L i 増加工程後の ) 表面 L i 化合物部  
 W L ( 表面 L i 化合物部に含まれる ) L i 量  
 3 0 L P O 付き活物質粉体  
 4 0 L P O 付き正極活物質粒子  
 4 1 粒子本体  
 4 1 m 粒子表面  
 4 3 非晶質 L P O 部  
 1 0 0 水  
 1 1 0 L i O H 水溶液  
 1 5 0 P 処理液  
 S 1 L i 増加工程  
 S 2 L P O 形成工程

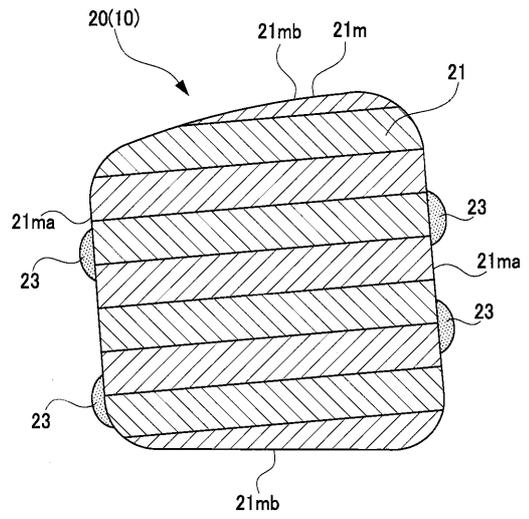
30

40

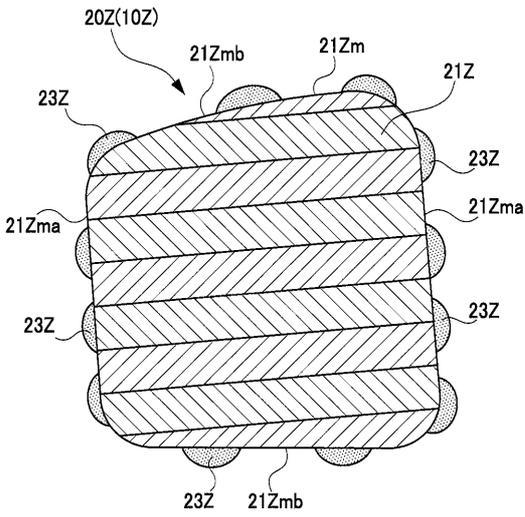
【 図 1 】



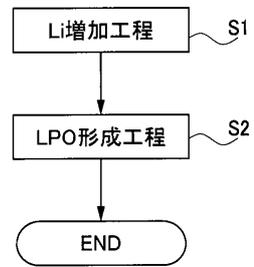
【 図 2 】



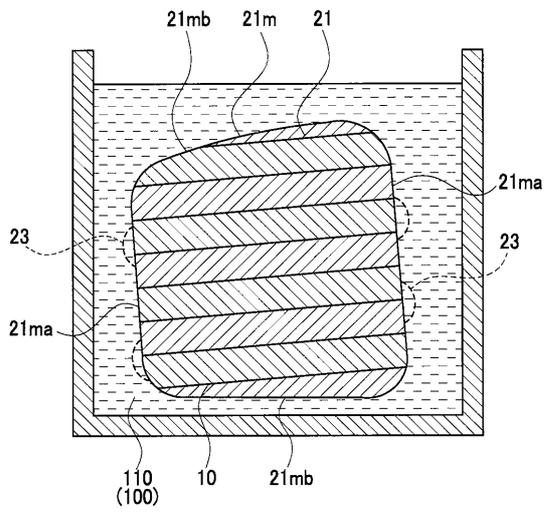
【 図 3 】



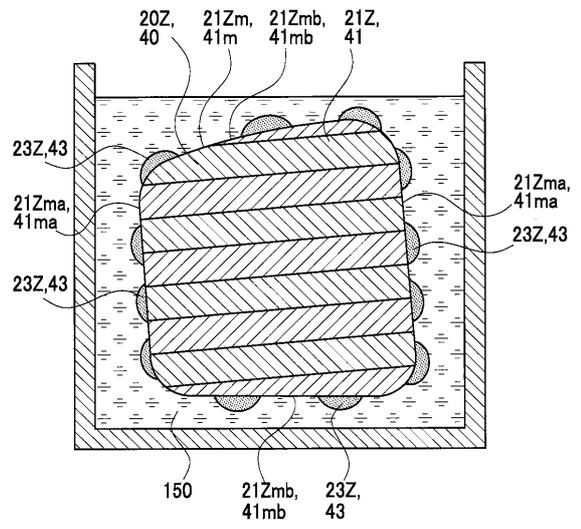
【 図 4 】



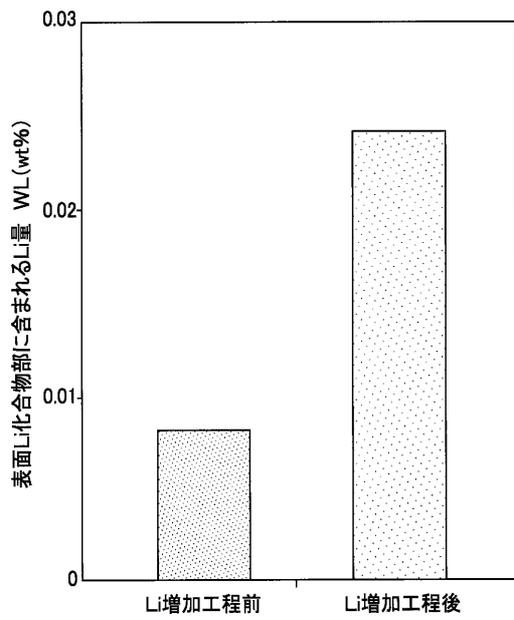
【 図 5 】



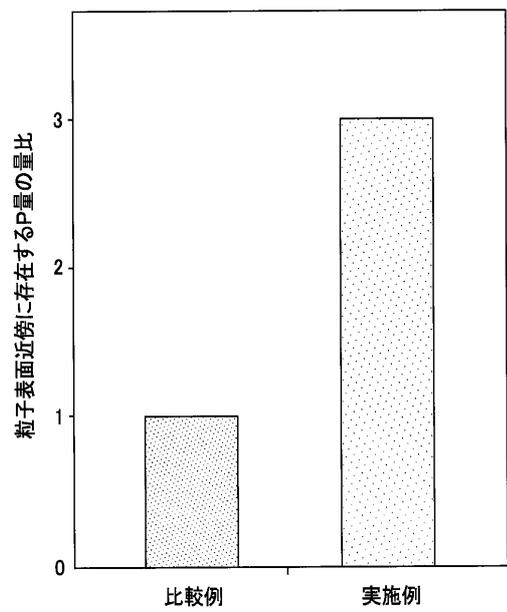
【 図 6 】



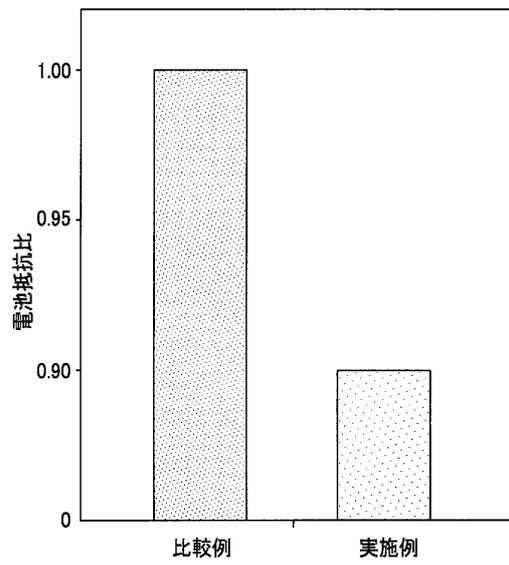
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 高木 英一

東京都中央区日本橋室町二丁目3番1号 プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会  
社内

(72)発明者 北吉 雅則

東京都中央区日本橋室町二丁目3番1号 プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会  
社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD03 AE05

5H050 AA12 BA16 BA17 CA08 CB08 EA11 FA17 FA18 GA02 GA10