

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/003848 A1

(51) 国際特許分類:

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/020874

(22) 国際出願日: 2019年5月27日(27.05.2019)

(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:

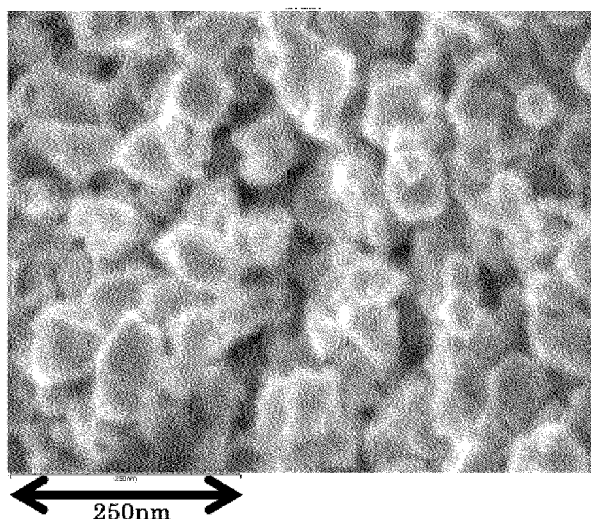
特願 2018-125354 2018年6月29日(29.06.2018) JP
特願 2018-220299 2018年11月26日(26.11.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 齊田 潤(SAIDA, Jun); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 曽根 宏隆(SONE, Hirotaka); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 松代 大(MATSUSHIRO, Dai); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 岡山 泰彰(OKAYAMA, Yasuaki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 橋詰 太郎(HASHIZUME, Taro); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 竹内 亘久(TAKEUCHI, Tsunehisa); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 橋本 康弘(HASHIMOTO, Yasuhiro); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 島津 貴志(SHIMAZU, Takashi);

(54) Title: LITHIUM NICKEL COBALT TUNGSTEN OXIDE HAVING LAYERED ROCK SALT STRUCTURE

(54) 発明の名称: 層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物



(57) Abstract: Provided is a novel material that may be an active material. The present invention is a lithium nickel cobalt tungsten oxide having a layered rock salt structure which is characterized by being represented by general formula (1). General formula (1): $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{W}_d\text{D}_e\text{O}_f\text{F}_g$ In general formula (1), a, b, c, d, e, f, and g satisfy $0.5 \leq a \leq 2$, $0.5 \leq b \leq 0.97$, $0 < c < 0.5$, $0 < d < 0.5$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d+e=1$, $1.8 \leq f \leq 2.2$, and $0 \leq g \leq 0.2$. D is a doping element.

(57) 要約: 活物質となり得る新たな材料を提供する。下記一般式(1)で表されることを特徴とする層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物。一般式(1) $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{W}_d\text{D}_e\text{O}_f\text{F}_g$ 一般式(1)において、a、b、c、d、e、f、gは、 $0.5 \leq a \leq 2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.97$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $1.8 \leq f \leq 2.2$ 、 $0 \leq g \leq 0.2$ を満足する。Dはドーピング元素である。

[続葉有]

〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地
株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特 許 業 務 法 人 共 立 (KYORITSU
INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋
市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられる層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池の正極活物質には種々の材料が用いられることが知られている。そのうち、 LiNiO_2 で表されるリチウムニッケル酸化物は、特許文献1に記載されているとおり、リチウムイオン二次電池の開発当初、正極活物質として汎用されていた。

[0003] また、 LiNiO_2 のニッケルの一部を他の金属で置換したリチウムニッケル金属酸化物が開発され、当該リチウムニッケル金属酸化物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池についての研究が精力的に為されてきた。特に近年、 LiNiO_2 のニッケルの一部をコバルト及びアルミニウムで置換した層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物を、正極活物質として採用したリチウムイオン二次電池が、多数報告されている。

[0004] 特許文献2には、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ を採用したリチウムイオン二次電池が具体的に記載されている。

[0005] 特許文献3には、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ を採用したリチウムイオン二次電池が具体的に記載されている。

[0006] 特許文献4には、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を採用したリチウムイオン二次電池が具体的に記載されている。

[0007] 特許文献5には、正極活物質として $\text{Li}_{1.013}\text{Ni}_{0.831}\text{Co}_{0.119}\text{Al}_{0.050}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.013}\text{Ni}_{0.858}\text{Co}_{0.123}\text{Al}_{0.020}\text{O}_2$ 又は $\text{Li}_{1.013}\text{Ni}_{0.867}\text{Co}_{0.098}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ を採用したリチウムイオン二次電池が具体的に

に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭63－121260号公報

特許文献2：特開2006－128119号公報

特許文献3：特開2006－278341号公報

特許文献4：特開2014－139926号公報

特許文献5：特開2017－195020号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、リチウムイオン二次電池の正極活物質に対する要求は増加しており、より優れた正極活物質となり得る新たなリチウム複合金属酸化物の提供が熱望されている。

[0010] 本発明は、かかる事情に鑑みて為されたものであり、正極活物質となり得る新たな材料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] 本発明者が鋭意検討した結果、 LiNiO_2 のニッケルの一部をコバルト及びタングステンで置換した層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物が、好適な正極活物質であることを知見した。本発明はかかる知見に基づき完成されたものである。

[0012] 本発明の層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする。



一般式(1)において、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g は、 $0.5 \leq a \leq 2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.97$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $1.8 \leq f \leq 2.2$ 、 $0 \leq g \leq 0.2$ を満足する。 D はドーパ元素である。

発明の効果

[0013] 本発明により、好適な正極活物質となり得る新たな材料を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1の層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物のSEM像である。

[図2]実施例1のリチウムイオン二次電池の充放電曲線である。

[図3]実施例3のリチウムイオン二次電池の充放電曲線である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明を実施するための最良の形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「 $x \sim y$ 」は、下限 x および上限 y をその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに数値範囲内から任意に選択した数値を上限、下限の数値とすることができる。

[0016] 本発明の層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物（以下、本発明のLNCW酸化物と省略することがある。また、層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物を、LNCW酸化物と省略することがある。）は、下記一般式（1）で表されることを特徴とする。



一般式（1）において、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g は、 $0.5 \leq a \leq 2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.97$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $1.8 \leq f \leq 2.2$ 、 $0 \leq g \leq 0.2$ を満足する。Dはドーブ元素である。

[0017] 本発明のLNCW酸化物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として機能する。

[0018] リチウムの価数は+1であり、酸素の価数は-2であることから、従来のリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物においては、金属と酸素の電気的中性を担保するために、リチウムを除いたニッケルコバルトアルミニウム

ム全体の価数は+3となる。ここで、コバルト及びアルミニウムは価数が+3で安定であるため、ニッケルの価数も+3となると考えられる。そして、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物において、充電時の酸化反応に優先的に寄与する元素はニッケルである。

そうすると、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物における充電時の酸化反応としては、 $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{4+} + \text{e}^-$ との一電子酸化が生じることになる。

[0019] 本発明のLNCW酸化物には、タングステンが存在する。タングステンは価数が+6で安定である。高い酸化数のタングステンが存在するため、本発明のLNCW酸化物は、価数が+3のニッケルに加えて、価数が+2のニッケルの存在を許容するといえる。そうすると、充電時の酸化反応は、 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+} + 2\text{e}^-$ との二電子酸化も生じることになる。よって、本発明のLNCW酸化物は、充放電容量が大きいといえる。

[0020] 本発明のLNCW酸化物において、充放電時の酸化還元反応に優先的に寄与する元素はニッケルであると考えられるため、一般式(1)におけるbの値は、本発明のLNCW酸化物の容量に大きく影響する値である。

bは、 $0.6 \leq b \leq 0.97$ を満足するのが好ましく、 $0.7 \leq b \leq 0.97$ を満足するのがより好ましく、 $0.8 \leq b \leq 0.96$ を満足するのがさらに好ましい。また、bの上限値として0.95や0.9を採用することもできる。

[0021] 一般式(1)において、cは、 $0.01 \leq c \leq 0.3$ を満足するのが好ましく、 $0.02 \leq c \leq 0.2$ を満足するのがより好ましく、 $0.03 \leq c \leq 0.15$ を満足するのがさらに好ましく、 $0.04 \leq c \leq 0.1$ を満足するのが特に好ましい。

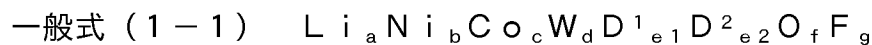
一般式(1)において、dは、 $0.001 \leq d \leq 0.3$ を満足するのが好ましく、 $0.003 \leq d \leq 0.2$ を満足するのがより好ましく、 $0.004 \leq d \leq 0.1$ を満足するのがさらに好ましく、 $0.005 \leq d \leq 0.05$ を満足するのが特に好ましい。

c 及び d の値が大きく変動すると、本発明の LNCW 酸化物の一次粒子の大きさが大きく変化する場合や、結晶構造の空間群が変化する場合がある。

[0022] a、e、f、g については一般式 (1) で規定する範囲内の数値であればよく、好ましくは $0.5 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 < e \leq 0.15$ 、 $1.8 \leq f \leq 2.1$ 、 $0 < g \leq 0.15$ 、より好ましくは $0.8 \leq a \leq 1.3$ 、 $0 < e \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq f \leq 2.1$ 、 $0 < g \leq 0.1$ を例示することができる。

[0023] 一般式 (1) における D はドーピング元素であり、本発明の LNCW 酸化物の特性を向上可能な元素である。一般式 (1) における F も、本発明の LNCW 酸化物の特性を向上可能な元素である。

[0024] 一般式 (1) の好適な一態様として下記一般式 (1-1) を挙げることができる。



一般式 (1-1) において、a、b、c、d、e₁、e₂、f、g は、 $0.5 \leq a \leq 2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.97$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0 \leq e_1 \leq 0.2$ 、 $0 \leq e_2 < 0.2$ 、 $0 < e_1 + e_2 \leq 0.2$ 、 $b + c + d + e_1 + e_2 = 1$ 、 $1.8 \leq f \leq 2.2$ 、 $0 \leq g \leq 0.2$ を満足する。

D¹ は Zr、Ca、V、Mn、Cu、Ni、Sn、Ti、Fe、Sr、Ti、Ba、Mo、Y、希土類元素、Os、Ir、Cd、Re、Bi、Rh、W、Cr、Co、Zn、In、Al、Li、Na、Pb、Ru、Nb から選ばれる少なくとも 1 の元素である。

D² は Li、Ni、Co、W、D¹、O、F 以外の元素である。

[0025] 一般式 (1-1) における a、b、c、d、f、g の好適な範囲は、一般式 (1) における説明を援用する。

[0026] 一般式 (1-1) における D¹ は、本発明の LNCW 酸化物の特性を特に好適に向上可能なドーピング元素である。e₁ は、 $0.0001 \leq e_1 \leq 0.2$ を満足するのが好ましく、 $0.001 \leq e_1 \leq 0.2$ を満足するのがより好ましく、 $0.01 \leq e_1 \leq 0.15$ を満足するのがさらに好ましい。なお、e₁ は 0 でもよいし、 $0 < e_1 \leq 0.2$ を満足してもよい。

[0027] 一般式（１－１）における D^2 は、本発明のＬＮＣＷ酸化物の特性を好適に向上可能なドーピング元素である。 D^2 としては、Mn、Al、Mo、Na、Pから選ばれる少なくとも１の元素が好ましい。

一般式（１－１）における e^2 の範囲としては、 $0 < e^2 \leq 0.1$ 、 $0 < e^2 \leq 0.05$ 、 $0 < e^2 \leq 0.01$ を例示できる。なお、 e^2 は０でもよい。

[0028] 次に、本発明のＬＮＣＷ酸化物の製造方法について説明する。

[0029] 本発明のＬＮＣＷ酸化物の製造方法の一態様は、

ニッケル、コバルト及びタングステンを含む遷移金属水酸化物を準備する工程、

遷移金属水酸化物を加熱して、付着水を除去する又は遷移金属酸化物とする工程、

付着水を除去した遷移金属水酸化物又は前記遷移金属酸化物をリチウム塩と混合して焼成する工程、を有する。

[0030] また、本発明のＬＮＣＷ酸化物の製造方法の好適な一態様（以下、「好適な本発明の製造方法」ということがある。）は、

a) ニッケル、コバルト及びタングステンを含む遷移金属水酸化物を準備する工程、

b) 前記遷移金属水酸化物を加熱して、付着水を除去する又は遷移金属酸化物とする工程、

c) 付着水を除去した遷移金属水酸化物又は前記遷移金属酸化物を金属化合物でコートして、コート体とする工程、

d) 前記コート体とリチウム塩を混合し、焼成する工程、を有する。

[0031] 一般式（１－１）における D^1 は、主にc)工程の金属化合物に由来する金属である。

D^2 は主にa)工程及び／又はd)工程で添加され得る化合物に由来する元素である。

[0032] 好適な本発明の製造方法においては、c)工程にて、遷移金属水酸化物又

は遷移金属酸化物の粒子を金属化合物でコートすることで、その後のd)工程において、コート部分の金属化合物が障壁となり、粒子内部のニッケルが層状岩塩構造のリチウムサイトに移動することを抑制していると考えられる。すなわち、好適な本発明の製造方法で製造されるLNCW酸化物においては、本来存在すべき遷移金属サイトにニッケルが正しく存在する割合が、従来のものよりも高いと考えられる。

その結果、本発明の好適なLNCW酸化物を具備する正極を備えるリチウムイオン二次電池は、好適な電池特性を示す。

[0033] 以下、好適な本発明の製造方法をa)工程から順に説明する。なお、特段の言及がない限り、本明細書で規定するpHは25℃で測定した場合の値をいう。

[0034] まず、a)工程について説明する。a)工程は、ニッケル、コバルト及びタングステンを含む遷移金属水酸化物を準備する工程である。

[0035] a)工程で用いる、ニッケル、コバルト及びタングステンを含む遷移金属水酸化物は、ニッケル、コバルト及びタングステンを含む水溶液と塩基性水溶液を混合して、遷移金属水酸化物を析出させることで、製造できる。かかる遷移金属水酸化物の製造工程について詳細に説明する。

[0036] 遷移金属水酸化物の製造工程は、

ニッケル塩、コバルト塩及びタングステン化合物を水に溶解し、ニッケル、コバルト及びタングステンを所定の比で含む遷移金属含有水溶液を調製する工程、

塩基性水溶液を調製する工程、

前記塩基性水溶液に前記遷移金属含有水溶液を供給し、ニッケル、コバルト及びタングステンを遷移金属水酸化物として析出させる遷移金属水酸化物析出工程、を含む。

[0037] ニッケル塩としては、例えば、硫酸ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、塩化ニッケルを挙げることができる。コバルト塩としては、例えば、硫酸コバルト、炭酸コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト、

塩化コバルトを挙げることができる。タングステン化合物としては、例えば、 Li_2WO_4 、 Na_2WO_4 、 K_2WO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ などのタングステン酸塩を挙げることができる。

[0038] 遷移金属含有水溶液におけるニッケル塩、コバルト塩及びタングステン化合物の配合比は、これらの配合比が、所望のLNCW酸化物の金属組成比となるように調製すればよい。

[0039] 遷移金属含有水溶液を調製する工程は、攪拌装置を備えた反応槽で行われるのが好ましく、さらに窒素やアルゴンなどの不活性ガスを導入できる装置を備えた反応槽で行われるのが好ましい。また、恒温条件となる装置を備えた反応槽がより好ましい。

[0040] 遷移金属含有水溶液は、好ましくは40～90℃、より好ましくは40～80℃の範囲内に加熱しておくのがよい。

[0041] 塩基性水溶液のpHは9～14の範囲が好ましく、10～13の範囲がより好ましく、10.5～12の範囲がさらに好ましい。使用し得る塩基性化合物としては水に溶解して塩基性を示すものであれば良く、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどのアルカリ金属炭酸塩、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三リチウムなどのアルカリ金属リン酸塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウムなどのアルカリ金属酢酸塩を挙げることができる。塩基性化合物は単独で用いても良いし、複数を併用しても良い。以下の工程において、水溶液のpHは、それぞれ好適な範囲に保たれることが好ましいため、塩基性水溶液には、少なくとも緩衝能を有する塩基性化合物が含まれるのが好ましい。緩衝能を有する塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属酢酸塩を挙げることができる。

[0042] 塩基性水溶液を調製する工程は、攪拌装置を備えた反応槽で行われるのが好ましく、さらに窒素やアルゴンなどの不活性ガスを導入できる装置を備えた反応槽で行われるのが好ましい。また、恒温条件となる装置を備えた反応

槽がより好ましい。

[0043] 塩基性水溶液は、好ましくは40～90℃、より好ましくは40～80℃の範囲内に加温しておくのがよい。

[0044] 遷移金属水酸化物析出工程においては、前記塩基性水溶液に前記遷移金属含有水溶液を供給することにより、金属イオンと水酸化物イオンが反応して、水に対して溶解度の低いニッケル、コバルト及びタングステンを含む遷移金属水酸化物が生成し、これが析出する。なお、タングステン酸塩を使用した場合には、タングステンはタングステン酸である $O_2W(OH)_2$ として、水酸化ニッケル及び水酸化コバルトと共に析出する。ここでは、かかる析出物を総称して、遷移金属水酸化物という。析出した遷移金属水酸化物の粒子がLNCW酸化物の一次粒子の基礎となる。そのため、遷移金属水酸化物析出工程を遷移金属水酸化物の析出速度が著しく速い条件下、すなわち遷移金属水酸化物の核がいたところで発生する条件下とすると、無秩序な遷移金属水酸化物の粒子が形成されることになり、その結果、LNCW酸化物の一次粒子の好ましくない晶癖を生じる恐れがある。従って、遷移金属水酸化物析出工程においては、できるだけ緩和な条件下で、遷移金属水酸化物の粒子を析出させることが好ましい。

[0045] 上記の観点から、遷移金属含有水溶液を供給する速度は、10～1000 mL/hが好ましく、20～500 mL/hがより好ましく、50～300 mL/hが特に好ましい。

[0046] 遷移金属水酸化物析出工程においては、反応溶液を一定のpHに保つことが好ましい。なお、ここでのpH値は、反応液をpHメーターで測定した数値そのものを意味する。当該pHとしては、9～14の範囲が好ましく、10～12の範囲がより好ましく、10.5～11の範囲が特に好ましい。反応溶液を一定のpHに保つために、他の塩基性水溶液を準備して、遷移金属水酸化物析出工程の反応溶液に適宜添加することが好ましい。

[0047] 遷移金属水酸化物析出工程は、攪拌装置を備えた反応槽で行われるのが好ましく、さらに窒素やアルゴンなどの不活性ガスを導入できる装置を備えた

反応槽で行われるのが好ましい。また、恒温条件となる装置を備えた反応槽がより好ましい。

[0048] 遷移金属水酸化物析出工程においては、反応系内に存在する溶存酸素の量が少ない方が好ましい。反応系内に存在する溶存酸素の量が多いと、不都合な酸化反応が生じるおそれや、遷移金属水酸化物の析出に伴う遷移金属水酸化物の好適な結晶化が阻害されるおそれがある。

[0049] 反応系内に存在する溶存酸素の量を低下させるために、遷移金属水酸化物析出工程を、加温下で行うこと、不活性ガスを反応系内に導入しながら行うこと、脱酸素剤、還元剤、酸化防止剤などの存在下で行うことが好ましい。

[0050] 加温下としては、40～90℃、60～80℃の範囲を例示できる。

不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムを例示できる。

脱酸素剤、還元剤、酸化防止剤としては、アスコルビン酸及びその塩、グリオキシル酸及びその塩、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン、ヒドロキノン、ジメチルアミンボラン、 NaBH_4 、 NaBH_3CN 、 KBH_4 、亜硫酸及びその塩、チオ硫酸及びその塩、ピロ亜硫酸及びその塩、亜リン酸及びその塩、次亜リン酸及びその塩を例示できる。

[0051] 遷移金属水酸化物析出工程後に、遷移金属水酸化物を濾過などで分離する。以上の方法で、遷移金属水酸化物を得ることができる。

[0052] なお、a) 工程においては、一般式(1-1)における D^2 の元素を含有する化合物が添加されて、 D^2 を含有する遷移金属水酸化物が製造されてもよい。

[0053] 次に、b) 工程について説明する。b) 工程は、ニッケルを含む遷移金属水酸化物を加熱して、付着水を除去する又は遷移金属酸化物とする工程である。

加熱温度としては、100～800℃の範囲内が好ましく、200～700℃の範囲内がより好ましく、300～600℃の範囲内が特に好ましい。

b) 工程は常圧下で行ってもよいし、減圧下で行ってもよい。

[0054] 次に、c) 工程について説明する。c) 工程は、付着水を除去した遷移金

属水酸化物又は遷移金属酸化物を金属化合物でコートして、コート体とする工程である。

以下、「遷移金属酸化物」を金属化合物でコートする場合について説明を行う。「付着水を除去した遷移金属水酸化物」を金属化合物でコートする場合については、以下の説明において、「遷移金属酸化物」を「付着水を除去した遷移金属水酸化物」に、適宜適切に、読み替えればよい。

[0055] 金属化合物の具体例としては、 D^1 の水酸化物や、例えば、 ZrO_2 、 $CaVO_3$ 、 MnO_2 、 La_2CuO_4 、 La_2NiO_4 、 SnO_2 、 $Tl_2Mn_2O_7$ 、 EuO 、 Fe_2O_3 、 $CaMnO_3$ 、 $SrMnO_3$ 、 $(Sr, La)TiO_3$ 、 $LaTiO_3$ 、 $SrFeO_3$ 、 $BaMoO_3$ 、 $CaMoO_3$ 、 $Ln_2Os_2O_7$ (Ln はY及び希土類元素から選択される元素である。)、 $Tl_2Ir_2O_7$ 、 $Cd_2Re_2O_7$ 、 $Lu_2Ir_2O_7$ 、 $Bi_2Rh_2O_7$ 、 $Bi_2Ir_2O_7$ 、 Ti_2O_3 、 WO_2 、 VO 、 V_2O_3 、 $LaMnO_3$ 、 $CaCrO_3$ 、 $LaCoO_3$ 、 $(ZnO)_5$ 、 $SrCrO_3$ 、 $Ln_{0.97}Y_{0.03}O_3$ 、 Zn_xAl_yO ($x+y=1$)、 LiV_2O_4 、 $Na_{1-x}CoO_2$ ($0<x<1$)、 $LiTi_2O_4$ 、 $SrMoO_3$ 、 $BaPbO_3$ 、 $Tl_2Os_2O_7$ 、 $Pb_2Os_2O_7$ 、 $Pb_2Ir_2O_7$ 、 $Lu_2Ru_2O_7$ 、 $Bi_2Ru_2O_7$ 、 $SrRuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 CrO_2 、 MoO_2 、 ReO_2 、 TiO 、 LaO 、 SmO 、 $LaNiO_3$ 、 $SrVO_3$ 、 ReO_3 、 IrO_2 、 RuO_2 、 RhO_2 、 OsO_2 、 NdO 、 NbO 、 La_2O_3 、 NiO 、 $LaSr_xCo_yO_3$ ($x+y=1$)、 $NaCoO_3$ 、 $NaNiO_3$ 、 $LiCoO_3$ 、 $LiNiO_3$ から選択される金属酸化物又はこれらの前駆体の金属水酸化物を例示できる。

金属化合物のうち、金属酸化物は、ペロブスカイト型などの結晶構造を示すものが好ましい。

[0056] 遷移金属酸化物を金属化合物でコートするには、各金属化合物の前駆体や各金属が溶解した水溶液を遷移金属酸化物に対して噴霧し、次いで／又は同時に、乾燥する方法を採用すればよい。また、各金属化合物の前駆体や各金属が溶解した水溶液に、遷移金属酸化物を浸漬させて、遷移金属酸化物の表

面に各金属化合物の前駆体や各金属の水酸化物などを付着させた上で、加熱乾燥する方法を採用してもよい。特に、遷移金属酸化物の分散液と、各金属化合物の前駆体や各金属が溶解した水溶液を混合して、遷移金属酸化物の表面に各金属の水酸化物を析出させた上で、乾燥する方法（以下、「析出法」ということがある。）を採用するのが好ましい。

[0057] 以下、 D^1 が Z_r の場合の好適な析出法について、詳細に説明する。当該析出法は、以下のc-1)工程、c-2)工程及びc-3)工程を有する。 D^1 が Z_r 以外の金属の場合には、c-1)工程、c-2)工程及びc-3)工程におけるジルコニウムを当該金属に読み替えればよい。また、 D^1 が複数の金属の場合には、c-2)工程にて複数の金属を含有する水溶液を用いてもよいし、金属水溶液の金属種を変更しつつ、c-1)工程、c-2)工程及びc-3)工程を繰り返して実施してもよい。

[0058] c-1) 遷移金属酸化物を水に分散させる分散液調製工程、
c-2) ヘテロ元素含有有機化合物を含有するジルコニウム水溶液と、前記分散液を混合し、遷移金属酸化物の表面に水酸化ジルコニウムを析出させるジルコニウム析出工程、
c-3) 表面に水酸化ジルコニウムを析出させた遷移金属酸化物を乾燥してコート体とする工程

[0059] c-1)工程の前に、遷移金属酸化物を粉砕しておくのが好ましい。また、分散液のpHが9～12程度の範囲内となるようにpH調製を行うことが好ましい。

[0060] 次に、c-2)工程について説明する。

ヘテロ元素含有有機化合物を含有するジルコニウム水溶液は、ジルコニウム塩とヘテロ元素含有有機化合物を水に溶解して製造される。ヘテロ元素含有有機化合物を含有するジルコニウム水溶液は、通常、酸性の溶液である。ジルコニウム塩のジルコニウムとヘテロ元素含有有機化合物の配合比は、モル比でジルコニウム：ヘテロ元素含有有機化合物＝1：1～1：3の範囲内が好ましい。

- [0061] ジルコニウム塩としては、例えば、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、リン酸ジルコニウム、ハロゲン化ジルコニウムを挙げることができる。
- [0062] ヘテロ元素含有有機化合物におけるヘテロ元素とは、N、O、P又はSを意味する。ヘテロ元素含有有機化合物としては、金属イオンに配位可能なアミノ基、アミド基、イミド基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、エステル基、エーテル基、カルボニル基、リン酸基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスホン酸エステル基、ホスフィン酸基、ホスフィン酸エステル基、ホスフェン酸基、ホスフェン酸エステル基、亜ホスフェン酸基、亜ホスフェン酸エステル基、チオール基、スルフィド基、スルフィニル基、スルホニル基、スルホン酸基、チオカルボキシ基、チオエステル基若しくはチオカルボニル基を具備する有機化合物を挙げることができる。
- [0063] 特に、ヘテロ元素含有有機化合物としては、上記の基を複数有し、かつ、複数箇所で金属イオンに配位可能なキレート化合物が好ましい。
- [0064] キレート化合物の具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのポリアミン化合物、グリシン、アラニン、システイン、グルタミン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、セリン、エチレンジアミン四酢酸などのアミノ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フタル酸などのジカルボン酸、及び、ヒドロキシカルボン酸を挙げることができる。
- [0065] キレート化合物としては、ヒドロキシカルボン酸が特に好ましい。分子内に水酸基とカルボキシ基を有するヒドロキシカルボン酸としては、脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び芳香族ヒドロキシカルボン酸を挙げることができる。
- [0066] 脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、グリセリン酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、 γ -ヒドロキシ酪酸、リンゴ酸、酒石酸、シトラマル酸、クエン酸、イソクエン酸、ロ

イシン酸、メバロン酸、パントイン酸、キナ酸、シキミ酸を例示できる。

[0067] 芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、サリチル酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸などの α -ヒドロキシ安息香酸誘導体、マンデル酸、ベンジル酸、2-ヒドロキシー-2-フェニルプロピオン酸を例示できる。

[0068] 上記具体的なヒドロキシカルボン酸は、いずれも、同一のジルコニウムイオンにOH基とCO₂H基が配位可能なコンホメーションを形成できる。

[0069] c-2) 工程においては、効率的にジルコニウムを析出させるために、c-2) 工程の混合液のpHをコントロールするのが好ましい。ここでは、混合液のpHをアルカリ側にすることで、溶解度の低い水酸化ジルコニウムが、遷移金属酸化物の表面に析出することが想定される。例えば、c-2) 工程の溶液のpHが9~13の範囲内となるように、塩基性水溶液を添加するのが好ましい。塩基性水溶液としては、a) 工程で説明したものを採用すればよい。

[0070] c-2) 工程を経た遷移金属酸化物は、濾過などの方法で分離されて、c-3) 工程に供される。

[0071] c-3) 工程での乾燥は、加熱下及び／又は減圧下で行われるのが好ましい。加熱温度としては、100~500℃、200~400℃の範囲内を例示できる。

c-3) 工程での乾燥は、表面に水酸化ジルコニウムを析出させた遷移金属酸化物に付着した水分を除去することが主な目的である。ただし、加熱温度を高くすることで、遷移金属酸化物の表面に存在する水酸化ジルコニウムを脱水させて、酸化ジルコニウムに変化させてもよい。すなわち、コート体は、水酸化ジルコニウムでコートされた遷移金属酸化物でもよいし、酸化ジルコニウムでコートされた遷移金属酸化物でもよい。

[0072] 次に、d) 工程について説明する。d) 工程は、コート体とリチウム塩を混合し、焼成する工程である。

[0073] リチウム塩としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、シュウ酸リチウム、ハロゲン化リチウムを例示することができ

る。リチウム塩の配合量は、所望のリチウム組成のLNCW酸化物となるように適宜決定すればよい。

[0074] 混合装置としては、乳鉢及び乳棒、攪拌混合機、V型混合機、W型混合機、リボン型混合機、ドラムミキサー、ボールミルを例示できる。

[0075] d) 工程においては、一般式(1-1)における D^2 の元素を含有する化合物や、F化合物が混合されてもよい。特に、Na化合物、F化合物及びP化合物から選択される化合物が混合されるのが好ましい。 D^2 の存在に因り、本発明のLNCW酸化物を具備するリチウムイオン二次電池のレート特性及び／又は容量維持率の改善が期待できる。

[0076] Na化合物としては、NaF、NaCl、NaBr、NaI、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2SO_4 、 $NaHSO_4$ 、 $NaNO_3$ 、 CH_3CO_2Na などのナトリウム塩を例示できる。

F化合物としては、LiF、NaF、KF、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 AlF_3 などの金属フッ化物を例示できる。

P化合物としては、 H_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、 Li_2HPO_4 、 Li_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_3PO_4 などのリン酸及びリン酸塩を例示できる。

[0077] 焼成は、大気雰囲気下や酸素ガス雰囲気下で行ってもよいし、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス存在下で行ってもよい。焼成工程の加熱温度は400～1200℃の範囲を例示できる。焼成工程の加熱時間は1～50時間を例示できる。

[0078] d) 工程における焼成は、単一の温度条件で実施してもよいし、温度条件が異なる複数の焼成工程を組み合わせる実施してもよく、また、特定の昇温プログラムを設定して実施してもよい。

[0079] 温度条件が異なる複数の焼成工程を組み合わせる方法としては、前記コート体及びリチウム塩の混合物を400～800℃で加熱して第1焼成体とする第1焼成工程、及び、前記第1焼成体を550～1000℃で加熱する第2焼成工程を挙げることができる。複数の焼成工程を組み合わせることで、

より好適な活物質となり得るLNCW酸化物を製造することができる。

[0080] 第1焼成工程の温度としては、400～800℃、650～750℃の範囲を例示できる。第1焼成工程の加熱時間としては、3～30時間、5～20時間、5～15時間の範囲を例示できる。

[0081] 第2焼成工程は、前記第1焼成体を550～1000℃で加熱する工程である。

ここで、LNCW酸化物の結晶生成の点から言及すると、なるべく低温で加熱した方が、均一な組成であって均一な形状の結晶が生成しやすい。そのため、第2焼成工程の温度としては、550～950℃、550～900℃、550～850℃、550～800℃の範囲を例示できる。

[0082] 第2焼成工程の加熱時間としては、3～30時間、5～20時間、5～15時間の範囲を例示できる。

[0083] 好適な本発明の製造方法では、c)工程にて、遷移金属酸化物の粒子を金属化合物でコートしているため、第1焼成工程及び第2焼成工程において、コートした金属化合物が障壁となり、ニッケルが層状岩塩構造のリチウムサイトに移動することを抑制していると考えられる。

[0084] d)工程で得られたLNCW酸化物は、粉碎工程、分級工程を経て、一定の粒度分布のものとするのが好ましい。粒度分布の範囲としては、一般的なレーザー散乱回折式粒度分布計での測定において、平均粒子径(D_{50})は50 μm 以下が好ましく、1 μm 以上30 μm 以下がより好ましく、1 μm 以上20 μm 以下がさらに好ましく、2 μm 以上10 μm 以下が特に好ましい。

[0085] また、本発明のLNCW酸化物の製造方法の好適な他の一態様（以下、「第二の製造方法」ということがある。）は、

a' - 1) ニッケル及びコバルトを含む遷移金属水酸化物を準備する工程、

a' - 2) 遷移金属水酸化物を含有する塩基性の懸濁液に対して、タングステン酸塩水溶液を添加する工程、

a' - 3) タングステン酸塩水溶液を添加後の懸濁液のpHを低下して、遷移金属水酸化物の表面にタングステン酸を析出させて、コート体とする工程、

b') コート体を加熱して、付着水を除去する又は遷移金属酸化物とする工程、

d') 付着水を除去した遷移金属水酸化物又は遷移金属酸化物をリチウム塩と混合し、焼成する工程、を有する。

なお、各工程を特定する技術的事項は、a' - 1) ~ a' - 3) 工程については既述のa) 工程又はc) 工程、b') 工程については既述のb) 工程、d') 工程については既述のd) 工程の技術内容を、適宜適切に援用する。

[0086] さらに、本発明のLNCW酸化物の製造方法の好適な他の一態様（以下、「第三の製造方法」ということがある。）は、

a' ') ニッケル及びコバルトを含む遷移金属水酸化物を準備する工程、

b' ') 遷移金属水酸化物を加熱して、付着水を除去する又は遷移金属酸化物とする工程、

c' ') 付着水を除去した遷移金属水酸化物又は遷移金属酸化物を含有する懸濁液に対して、タングステン酸塩水溶液を添加して、遷移金属水酸化物又は遷移金属酸化物をタングステン酸でコートして、コート体とする工程、

d' ') 前記コート体とリチウム塩を混合し、焼成する工程、を有する。

なお、各工程を特定する技術的事項は、a' ') 工程については既述のa) 工程、b' ') 工程については既述のb) 工程、c' ') 工程については既述のc) 工程並びにa' - 2) 工程及びa' - 3) 工程、d' ') 工程については既述のd) 工程の技術内容を、適宜適切に援用する。

[0087] 第二の製造方法においては、タングステンはa' - 2) 工程で添加されて、a' - 3) 工程でニッケル及びコバルトを含む遷移金属水酸化物と一体化する。第三の製造方法においては、タングステンはc' ') 工程でニッケル及びコバルトを含む遷移金属水酸化物と一体化する。

[0088] ここで、ニッケル、コバルト及びタングステンの3者を含む遷移金属水酸化物を共沈法にて一度に製造する場合には、6価のタングステンで構成されるタングステン酸塩が、ニッケルの水酸化物を一部酸化して、ニッケルのオキシ水酸化物が形成される場合があると考えられる。その結果、遷移金属水酸化物の結晶成長が妨げられることが想定される。

他方、第二の製造方法や第三の製造方法のように、タングステンを添加せずに遷移金属水酸化物を製造する場合、タングステン未添加のa' - 1) 工程及びa' ') 工程においては、上記のような結晶成長の阻害がないため、ニッケル及びコバルトを含む遷移金属水酸化物の結晶成長が円滑に進行すると考えられる。

[0089] 中間体である遷移金属水酸化物の結晶の大きさは、本発明のLNCW酸化物の一次粒子の大きさの基礎となると考えられるため、第二の製造方法及び第三の製造方法で製造された本発明のLNCW酸化物は、比較的大きな一次粒子を含有するといえる。そして、大きな一次粒子を含有する本発明のLNCW酸化物は、低抵抗となることが期待される。

[0090] LNCW酸化物の一次粒子の大きさは、顕微鏡観察にて50nm~1000nmの範囲内のものが好ましく、100nm~500nmの範囲内のものがより好ましく、150nm~500nmの範囲内のものがさらに好ましい。なお、一次粒子とは、SEM観察の際に1粒と認識される粒子のことを意味する。

[0091] 本発明のLNCW酸化物は、Cu- $\kappa\alpha$ を用いた粉末X線回折測定において観測されるピークのうち、 $2\theta = 17 \sim 20^\circ$ に観測される層状構造に由来するピークの強度（層状強度）と、 $2\theta = 42 \sim 46^\circ$ に観測される岩塩構造に由来するピークの強度（岩塩強度）の関係が、（層状強度）／（岩塩強度） ≥ 0.5 を満足するのが好ましく、（層状強度）／（岩塩強度） ≥ 0.6 を満足するのがより好ましく、（層状強度）／（岩塩強度） ≥ 0.7 を満足するのがさらに好ましく、（層状強度）／（岩塩強度） ≥ 0.9 を満足するのがさらに好ましく、（層状強度）／（岩塩強度） ≥ 1 を満足する

のが特に好ましい。（層状強度）／（岩塩強度）の上限値としては、4、3、2を例示できる。

[0092] 本発明のLNCW酸化物は、リチウムイオン二次電池の活物質として使用し得る。本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のLNCW酸化物を活物質として具備する。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のLNCW酸化物を正極活物質として具備する正極、負極、固体電解質を具備するか、又は、本発明のLNCW酸化物を正極活物質として具備する正極、負極、電解液及びセパレータを具備する。

[0093] 正極は、集電体と、集電体の表面に結着させた正極活物質層を有する。

[0094] 集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子伝導体をいう。集電体としては、銀、銅、金、アルミニウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。

[0095] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュなどの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0096] 正極活物質層は正極活物質、並びに必要に応じて導電助剤及び／又は結着剤を含む。

[0097] 正極活物質としては、本発明のLNCW酸化物を含むものであればよく、本発明のLNCW酸化物のみを採用してもよいし、本発明のLNCW酸化物と公知の正極活物質を併用してもよい。

[0098] 公知の正極活物質の例として、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造化合物、一般式： LiM_hPO_4 （MはMn，Fe，Co，Ni，Cu，Mg，Zn，V

、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ti 、 Al 、 Si 、 B 、 Te 及び Mo から選ばれる少なくとも1の元素、 $0 < h < 2$)で表されるオリビン構造化合物、 LiMV O_4 又は Li_2MSiO_4 (式中の M は Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe のうちの少なくとも一種から選択される)で表されるポリアニオン系化合物、 LiMPO_4F (M は遷移金属)で表されるタボライト系化合物、 LiMBO_3 (M は遷移金属)で表されるボレート系化合物、 Li_2MnO_3 などを挙げることができる。

[0099] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、電極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、電極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。導電助剤としては化学的に不活性な電子高伝導体であれば良く、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、気相法炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber)、および各種金属粒子などが例示される。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック (登録商標)、ファーンズブラック、チャンネルブラックなどが例示される。これらの導電助剤を単独または二種以上組み合わせて活物質層に添加することができる。

[0100] 活物質層中の導電助剤の配合割合は、質量比で、活物質：導電助剤 = 1 : 0.005 ~ 1 : 0.5であるのが好ましく、1 : 0.01 ~ 1 : 0.2であるのがより好ましく、1 : 0.03 ~ 1 : 0.1であるのがさらに好ましい。導電助剤が少なすぎると効率のよい導電パスを形成できず、また、導電助剤が多すぎると活物質層の成形性が悪くなるとともに電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0101] 結着剤は、活物質や導電助剤を集電体の表面に繋ぎ止め、電極中の導電ネットワークを維持する役割を果たすものである。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸等のアクリル系樹脂、スチレンーブタジエンゴム (SBR)、カル

ボキシメチルセルロースを例示することができる。これらの結着剤を単独で又は複数で採用すれば良い。

[0102] 活物質層中の結着剤の配合割合は、質量比で、活物質：結着剤＝1：0.001～1：0.3であるのが好ましく、1：0.005～1：0.2であるのがより好ましく、1：0.01～1：0.15であるのがさらに好ましい。結着剤が少なすぎると電極の成形性が低下し、また、結着剤が多すぎると電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0103] 負極は、集電体と、集電体の表面に結着させた負極活物質層を有する。集電体については、正極で説明したものを適宜適切に採用すれば良い。負極活物質層は負極活物質、並びに必要なに応じて導電助剤及び／又は結着剤を含む。

[0104] 負極活物質としては、公知のものを採用すればよく、リチウムを吸蔵及び放出可能な炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、リチウムと合金化可能な元素を有する化合物を例示することができる。

[0105] 炭素系材料としては、難黒鉛化性炭素、黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンプラック類が例示できる。ここで、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール類やフラン類などの高分子材料を適切な温度で焼成して炭素化したものをいう。

[0106] リチウムと合金化可能な元素としては、具体的にNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Ti、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biが例示でき、特に、Si又はSnが好ましい。

[0107] リチウムと合金化可能な元素を有する化合物としては、具体的に $ZnLiAl$ 、 $AlSb$ 、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、S

nO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ あるいは $LiSnO$ を例示でき、特に、 SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$ 、又は $0.5 \leq x \leq 1.5$)が好ましい。

[0108] 中でも、負極活物質は、 Si を有する Si 系材料を含むものがよい。 Si 系材料は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な珪素又は／及び珪素化合物からなるとよく、例えば、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$)がよい。珪素は理論充放電容量が大きいものの、珪素は充放電時の体積変化が大きい。そこで、負極活物質を珪素を含む SiO_x とすることで珪素の体積変化を緩和することができる。

[0109] 負極活物質として、 $CaSi_2$ を塩酸やフッ化水素酸などの酸で処理して得られる層状ポリシランを、 $300 \sim 1000^\circ C$ で加熱して得られる Si 材料を採用しても良い。さらに、上記 Si 材料を炭素源とともに加熱して、カーボンコートしたものを負極活物質として採用してもよい。

[0110] 負極活物質としては、以上のものの一種以上を使用することができる。

[0111] 負極に用いる導電助剤及び結着剤については、正極で説明したものを同様の配合割合で適宜適切に採用すれば良い。

[0112] 集電体の表面に活物質層を形成させるには、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いて、集電体の表面に活物質を塗布すればよい。具体的には、活物質、溶剤、並びに必要なに応じて結着剤及び／又は導電助剤を混合し、スラリーを調製する。上記溶剤としては、 N -メチル-2-ピロリドン、メタノール、メチルイソブチルケトン、水を例示できる。該スラリーを集電体の表面に塗布後、乾燥する。電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。

[0113] 固体電解質としては、リチウムイオン二次電池の固体電解質として使用可能なものを適宜採用すればよい。

[0114] 電解液は、非水溶媒と非水溶媒に溶解した電解質とを含んでいる。

[0115] 非水溶媒としては、環状カーボネート、環状エステル、鎖状カーボネート

、鎖状エステル、エーテル類等が使用できる。環状カーボネートとしては、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、ビニレンカーボネートを例示でき、環状エステルとしては、ガンマブチロラクトン、2-メチルガンマブチロラクトン、アセチルガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンを例示できる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネートを例示でき、鎖状エステルとしては、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等を例示できる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンを例示できる。非水溶媒としては、上記具体的な溶媒の化学構造のうち一部又は全部の水素がフッ素に置換した化合物を採用しても良い。

[0116] 電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を例示できる。

[0117] 電解液としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水溶媒にリチウム塩を0.5 mol/Lから1.7 mol/L程度の濃度で溶解させた溶液を例示できる。

[0118] セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド (Aromatic polyamide)、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成樹脂、セルロース、アミロース等の多糖類、フィブロイン、ケラチン、リグニン、スベリン等の天然高分子、セラミックスなどの電気絶縁性材料を1種若しくは複数用いた多孔体、不織布、織布などを挙げることができる。また、セパレータは多層構造としてもよ

い。

[0119] 次に、リチウムイオン二次電池の製造方法の一例について説明する。

[0120] 正極および負極に必要なに応じてセパレータを挟装させ電極体とする。電極体は、正極、セパレータ及び負極を重ねた積層型、又は、正極、セパレータ及び負極を捲いた捲回型のいずれの型にしても良い。正極の集電体および負極の集電体から、外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に電解液を加えてリチウムイオン二次電池とするとよい。また、本発明のリチウムイオン二次電池は、電極に含まれる活物質の種類に適した電圧範囲で充放電を実行されればよい。

[0121] 本発明のリチウムイオン二次電池の形状は特に限定されるものでなく、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状を採用することができる。

[0122] 本発明のリチウムイオン二次電池は、車両に搭載してもよい。車両は、その動力源の全部あるいは一部にリチウムイオン二次電池による電気エネルギーを使用している車両であればよく、たとえば、電気車両、ハイブリッド車両などであるとよい。車両にリチウムイオン二次電池を搭載する場合には、リチウムイオン二次電池を複数直列に接続して組電池とするとよい。リチウムイオン二次電池を搭載する機器としては、車両以外にも、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、風力発電太陽光発電、水力発電その他電力系統の蓄電装置及び電力平滑化装置、船舶等の動力及び／又は補機類の電力供給源、航空機、宇宙船等の動力及び／又は補機類の電力供給源、電気を動力源に用いない車両の補助用電源、移動式の家庭用ロボットの電源、システムバックアップ用電源、無停電電源装置の電源、電動車両用充電ステーションなどにおいて充電に必要な電力を一時蓄える蓄電装置に用いてもよい。

[0123] 以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い

得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0124] 以下に、実施例および比較例などを示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0125] (実施例 1)

以下のとおり、実施例 1 の L N C W 酸化物を製造した。

[0126] a) 工程

80 g の硫酸ニッケル 6 水和物、11 g の硫酸コバルト 7 水和物、及び、5 g のタングステン酸ナトリウム 2 水和物を、400 mL の純水に溶解させて、遷移金属含有水溶液を調製した。遷移金属含有水溶液におけるニッケル、コバルト、タングステンのモル比は、85 : 11 : 4 である。

[0127] 30 g の 25 % アンモニア水を純水と混合して、400 mL の第 1 塩基性水溶液を調製した。

[0128] 水酸化ナトリウム、アンモニア水及び純水を混合して、pH 10.75 の第 2 塩基性水溶液を調製した。

[0129] 80℃に維持した恒温槽中で、窒素ガス導入及び攪拌条件下の第 2 塩基性水溶液に対して、遷移金属含有水溶液を供給し、ニッケル、コバルト及びタングステンを遷移金属水酸化物として析出させた。この際に、反応溶液の pH を 10.75 ~ 10.80 の範囲内に維持させるために、第 1 塩基性水溶液と 48 wt % 水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下した。なお、ここでの pH 値は、反応液を pH メーターで測定した数値そのものを意味する。

[0130] 遷移金属水酸化物を濾過により分離した。超音波洗浄機を用いて、遷移金属水酸化物を純水で洗浄し、その後、濾過により遷移金属水酸化物を単離した。

[0131] b) 工程

大気下、遷移金属水酸化物を 300℃で 5 時間加熱して、遷移金属酸化物とした。

[0132] c) 工程

純水に遷移金属酸化物を加えて、遷移金属酸化物の分散液を調製した。

[0133] 0.3 g の硫酸ジルコニウム、及び、ヒドロキシカルボン酸としてのグリコール酸 0.17 g を水に溶解して、ヒドロキシカルボン酸含有ジルコニウム水溶液を調製した。なお、当該ヒドロキシカルボン酸含有ジルコニウム水溶液において、ジルコニウムとグリコール酸のモル比は 1 : 2 であった。

[0134] 上記遷移金属酸化物の分散液と、上記ヒドロキシカルボン酸含有ジルコニウム水溶液を混合し混合液とした。次いで、該混合液の pH が 12.5 になるまで、水酸化ナトリウム溶液を 1 時間かけて添加し、遷移金属酸化物の表面に水酸化ジルコニウムを析出させたコート体を得た。コート体を濾過で分離した後に、乾燥した。

[0135] d) 工程

10 g の乾燥後のコート体、2.12 g の水酸化リチウム無水物、0.13 g の Na_3PO_4 、0.023 g の LiF を乳鉢で混合し、混合物とした。そして、前記混合物を、大気雰囲気下、650℃で 5 時間加熱し、第 1 焼成体とした。

[0136] 第 1 焼成体を乳鉢で解砕し、粉末状とした。粉末状の第 1 焼成体を、酸素ガス雰囲気下、750℃で 15 時間加熱し、LNCW 酸化物を得た。該 LNCW 酸化物を乳鉢で解砕し、実施例 1 の LNCW 酸化物とした。

実施例 1 の LNCW 酸化物の理論上の組成は、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.11}\text{W}_{0.04}\text{Zr}_{0.0025}\text{Na}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_2\text{F}_{0.01}$ である。

[0137] 以下のとおり、実施例 1 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0138] 正極用集電体として厚み 20 μm のアルミニウム箔を準備した。正極活物質として実施例 1 の LNCW 酸化物を 94 質量部、導電助剤として 3 質量部のアセチレンブラック、および結着剤として 3 質量部のポリフッ化ビニリデンを混合した。この混合物を適量の N-メチル-2-ピロリドンに分散させて、スラリーを製造した。上記アルミニウム箔の表面に上記スラリーをのせ、ドクターブレードを用いてスラリーが膜状になるように塗布した。スラリーを塗布したアルミニウム箔を 80℃で 20 分間乾燥することで、N-メチ

ルー 2 -ピロリドンを揮発により除去し、アルミニウム箔表面に正極活物質層を形成させた。表面に正極活物質層を形成させたアルミニウム箔を、ロールプレス機を用いて圧縮し、アルミニウム箔と正極活物質層とを強固に密着接合させて接合物とした。真空乾燥機を用いて、接合物を 120℃で6時間加熱し、所定の形状に切り取り、正極とした。

[0139] 負極を以下のように製造した。

グラファイト 98.3 質量部と、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴム 1 質量部及びカルボキシメチルセルロース 0.7 質量部とを混合し、この混合物を適量のイオン交換水に分散させてスラリーを製造した。このスラリーを負極用集電体である厚み 20 μm の銅箔にドクターブレードを用いて膜状になるように塗布し、スラリーを塗布した集電体を乾燥後にプレスして接合物とした。真空乾燥機を用いて、接合物を 120℃で6時間加熱し、所定の形状に切り取り、負極とした。

[0140] 上記の正極および負極を用いて、ラミネート型リチウムイオン二次電池を製造した。詳しくは、正極および負極の間に、セパレータとしてポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造の樹脂膜からなる厚さ 25 μm の矩形状シートを挟装して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液を注入した。電解液としては、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートを体積比 3 : 3 : 4 で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol / L となるよう溶解した溶液を用いた。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉された実施例 1 のラミネート型リチウムイオン二次電池を得た。なお、正極および負極は外部と電氣的に接続可能なタブを備え、このタブの一部はラミネート型リチウムイオン二次電池の外側に延出している。

以上の工程で、実施例 1 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0141] (実施例 2)

a) 工程において、遷移金属含有水溶液に対して、アスコルビン酸を添加

したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 2 の L N C W 酸化物及びリチウムイオン二次電池を製造した。

実施例 2 で用いた遷移金属含有水溶液は、アスコルビン酸の濃度が 7.5 g/L の溶液である。当該溶液において、W とアスコルビン酸は等モルで存在する。

[0142] (実施例 3)

c) 工程を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 3 の L N C W 酸化物及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0143] (比較例 1)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ を採用した以外は、実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0144] (評価例 1)

実施例 1 の L N C W 酸化物につき、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて、表面観察を行った。図 1 に実施例 1 の L N C W 酸化物の SEM 像を示す。

SEM 像での測定によると、実施例 1 の L N C W 酸化物の一次粒子径は 50 nm 程度であり、二次粒子径は 4 μm 程度であった。

[0145] また、走査型電子顕微鏡にエネルギー分散型 X 線分光法を組み合わせた SEM-EDX にて、実施例 1 の L N C W 酸化物の二次粒子を分析したところ、ニッケル、コバルト及びタングステンが均一に分布していることが確認できた。

[0146] (評価例 2)

実施例 1、実施例 2 及び実施例 3 の L N C W 酸化物につき、Cu- $\kappa\alpha$ を用いた粉 X 線回折装置にて、結晶構造の分析を行った。

いずれの L N C W 酸化物も、層状岩塩構造の回折パターンを示すことが確認できた。

[0147] $2\theta = 17 \sim 20^\circ$ に観測される層状構造に由来するピークの強度 (層状強度) と、 $2\theta = 42 \sim 46^\circ$ に観測される岩塩構造に由来するピークの強

度（岩塩強度）の関係について、表 1 に示す。

[0148] [表1]

	(層状強度) / (岩塩強度)
実施例 1	0. 6 1
実施例 2	0. 7
実施例 3	0. 5 5

[0149] (評価例 3)

実施例 1 及び比較例 1 のリチウムイオン二次電池につき、0. 1 C レートで、4. 4 V まで充電してから 2. 5 V まで放電するとの充放電サイクルを繰り返し行った。

初回充放電サイクルにおける正極活物質の単位体積あたりの放電容量と、充放電サイクルを 1 2 回繰り返した時点での放電容量維持率を、表 2 に示す。放電容量維持率は、初回放電容量に対する割合である。

[0150] [表2]

	初回放電容量	放電容量維持率
実施例 1	1 0 8 0 mAh/cm ³	1 0 0 %
比較例 1	1 0 1 5 mAh/cm ³	9 7 %

[0151] 実施例 1 のリチウムイオン二次電池は、比較例 1 のリチウムイオン二次電池よりも、初回放電容量及び放電容量維持率の両パラメータに優れていることがわかる。

[0152] (評価例 4)

実施例 1 及び実施例 3 のリチウムイオン二次電池につき、0. 0 3 C レートで、4. 0 V まで充電してから 2. 5 V まで放電するとの1回目の充放電を行い、4. 2 V まで充電してから 2. 5 V まで放電するとの2回目の充放電を行い、4. 3 V まで充電してから 2. 5 V まで放電するとの3回目の充放電を行った。

実施例 1 のリチウムイオン二次電池の充放電曲線を図 2 に示し、実施例 3 のリチウムイオン二次電池の充放電曲線を図 3 に示す。

[0153] 図2及び図3から、いずれの充放電においても、実施例1のリチウムイオン二次電池の容量が、実施例3のリチウムイオン二次電池の容量よりも、大きいことがわかる。

Zrが添加された実施例1のLNCW酸化物が、Zr未添加の実施例3のLNCW酸化物よりも、好適なことが裏付けられたといえる。

[0154] (実施例4)

a) 工程の遷移金属含有水溶液におけるニッケル、コバルト、タングステンのモル比を92:4:4としたこと、c) 工程を行わなかったこと、及び、d) 工程の焼成温度と焼成時間を若干変動させたこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例4のLNCW酸化物及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0155] (実施例5)

a) 工程の遷移金属含有水溶液におけるニッケル、コバルト、タングステンのモル比を95:3:2としたこと、c) 工程を行わなかったこと、及び、d) 工程の焼成温度と焼成時間を若干変動させたこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例5のLNCW酸化物及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0156] (実施例6)

a) 工程の遷移金属含有水溶液におけるニッケル、コバルト、タングステンのモル比を95:4:1としたこと、c) 工程を行わなかったこと、及び、d) 工程の焼成温度と焼成時間を若干変動させたこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例6のLNCW酸化物及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0157] (実施例7)

a) 工程の遷移金属含有水溶液におけるニッケル、コバルト、タングステンのモル比を95.5:4:0.5としたこと、c) 工程を行わなかったこと、及び、d) 工程の焼成温度と焼成時間を若干変動させたこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例7のLNCW酸化物及びリチウムイオン二次

電池を製造した。

[0158] (評価例 5)

実施例 4 ～実施例 7 及び比較例 1 のリチウムイオン二次電池につき、0.1 C レートで、4.4 V まで充電してから 2.5 V まで放電するとの充放電サイクルを繰り返し行った。なお、評価例 5 は、評価例 3 とは別の日時に実施した。

初回充放電サイクルにおける正極活物質の単位体積あたりの充電容量及び放電容量を、LNCW 酸化物におけるニッケル、コバルト、タングステンの組成比と共に、表 3 に示す。

[0159] [表 3]

	N i : C o : W	初回充電容量	初回放電容量
実施例 4	9 2 : 4 : 4	8 6 0 mAh/cm ³	7 6 4 mAh/cm ³
実施例 5	9 5 : 3 : 2	1 1 4 3 mAh/cm ³	1 0 4 4 mAh/cm ³
実施例 6	9 5 : 4 : 1	1 2 0 8 mAh/cm ³	1 1 4 4 mAh/cm ³
実施例 7	9 5 . 5 : 4 : 0 . 5	1 2 2 9 mAh/cm ³	1 1 7 1 mAh/cm ³
比較例 1	N i : C o : A l = 8 5 : 1 1 : 4	1 1 2 6 mAh/cm ³	1 0 3 6 mAh/cm ³

[0160] 表 3 の結果から、ニッケル比率が高く、タングステン比率が低い LNCW 酸化物の容量が高いといえる。

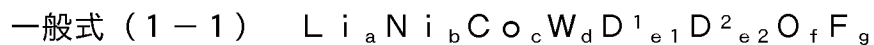
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されることを特徴とする層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物。



一般式（１）において、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g は、 $0.5 \leq a \leq 2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.97$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $1.8 \leq f \leq 2.2$ 、 $0 \leq g \leq 0.2$ を満足する。 D はドーブ元素である。

[請求項2] 前記一般式（１）が、下記一般式（１－１）である請求項１に記載の層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物。



一般式（１－１）において、 a 、 b 、 c 、 d 、 $e1$ 、 $e2$ 、 f 、 g は、 $0.5 \leq a \leq 2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.97$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0 \leq e1 \leq 0.2$ 、 $0 \leq e2 < 0.2$ 、 $0 < e1 + e2 \leq 0.2$ 、 $b + c + d + e1 + e2 = 1$ 、 $1.8 \leq f \leq 2.2$ 、 $0 \leq g \leq 0.2$ を満足する。

D^1 はZr、Ca、V、Mn、Cu、Ni、Sn、Ti、Fe、Sr、Ti、Ba、Mo、Y、希土類元素、Os、Ir、Cd、Re、Bi、Rh、W、Cr、Co、Zn、In、Al、Li、Na、Pb、Ru、Nbから選ばれる少なくとも１の元素である。

D^2 はLi、Ni、Co、W、 D^1 、O、F以外の元素である。

[請求項3] D^2 がMn、Al、Mo、Na、Pから選ばれる少なくとも１の元素である請求項２に記載の層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物。

[請求項4] D^2 がNa及びPを含み、 g が $0 < g \leq 0.2$ を満足する請求項２又は３に記載の層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物。

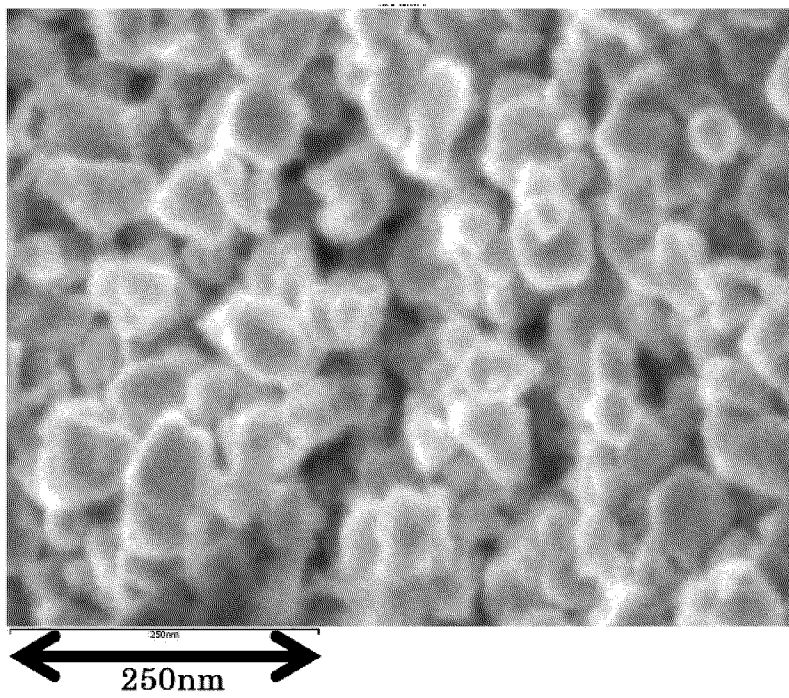
[請求項5] Cu- $\kappa\alpha$ を用いた粉末X線回折測定において、 $2\theta = 17 \sim 20$

° に観測される層状構造に由来するピークの強度（層状強度）と、 $2\theta = 42 \sim 46^\circ$ に観測される岩塩構造に由来するピークの強度（岩塩強度）の関係が、（層状強度）／（岩塩強度） ≥ 0.5 を満足する、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物。

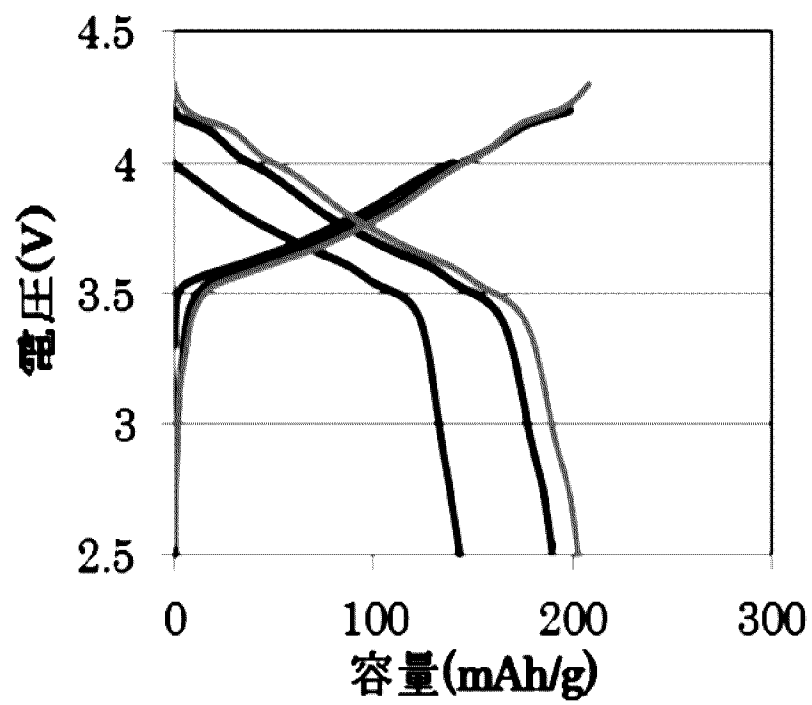
[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の層状岩塩構造のリチウムニッケルコバルトタングステン酸化物を含有する正極。

[請求項7] 請求項 6 の正極を備えるリチウムイオン二次電池。

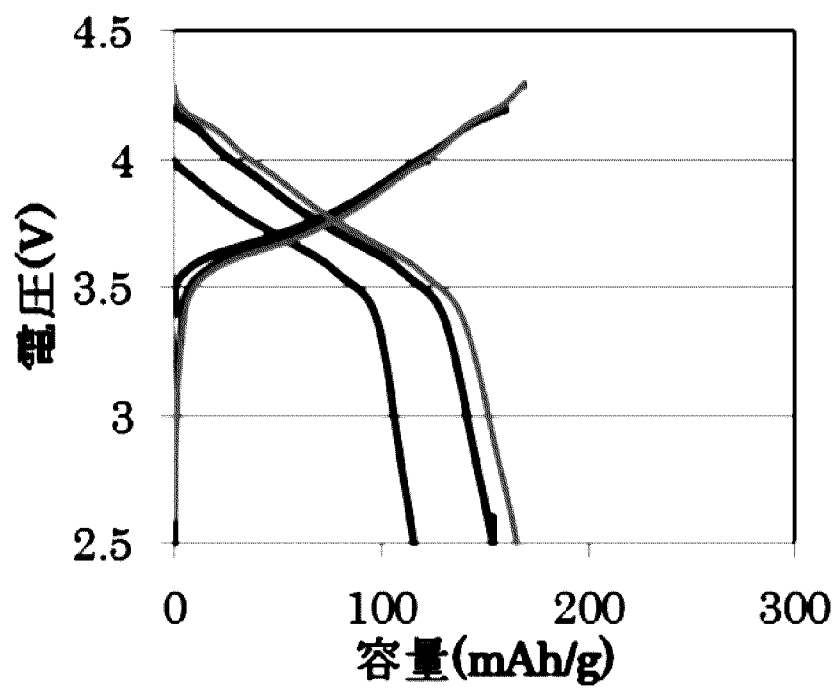
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/020874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01G53/00 (2006.01) i, H01M4/505 (2010.01) i, H01M4/525 (2010.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2017/175978 A1 (IUCF-HYU) 12 October 2017, paragraphs [0001], [0115], [0251]-[0253], [0259], [0287]-[0289], [0295], fig. 32, 46 & US 2019/0044141 A1, paragraphs [0002], [0108], [0202], [0203], [0207], [0226], [0227], [0231], fig. 32, 46 & EP 3441365 A1 & KR 10-2017-0116569 A & CN 109415224 A	1-3, 5-7 4
X	JP 2013-239434 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 28 November 2013, claims, paragraphs [0028], [0069], [0070], [0080]-[0084] & EP 2654109 A1, claims, paragraphs [0028], [0069], [0070], [0080]-[0084] & US 2013/0277604 A1 & KR 10-2013-0117340 A & CN 103456916 A & RU 2013117850 A & BR 102013009295-9 A2	1-3, 6, 7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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 July 2019 (16.07.2019)

Date of mailing of the international search report
23 July 2019 (23.07.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/020874

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-33397 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 16 February 2012, claims, paragraphs [0059], [0060] & US 2012/0028130 A1, claims, paragraphs [0054], [0055] & EP 2413415 A1 & CN 102347510 A & KR 10-2012-0012436 A	1-3, 6, 7
X	JP 2003-308880 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 31 October 2003, claims, paragraphs [0055], [0056] (Family: none)	1-3, 6, 7
X Y	JP 2002-216759 A (TOSHIBA CORP.) 02 August 2002, claims, paragraphs [0032], [0113], [0114], tables 3, 4, 9 (Family: none)	1-3, 6, 7 4
Y	JP 2018-78103 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 17 May 2018, claim 8 (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

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

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2017/175978 A1 (IUCF-HYU) 2017.10.12, [1][115][251]-[253] [259][287]-[289][295], 図 32, 図 46 & US 2019/0044141 A1, [0002][0108][0202][0203][0207][0226] [0227][0231], Fig. 32, Fig. 46 & EP 3441365 A1 & KR 10-2017-0116569 A & CN 109415224 A	1-3, 5-7 4
X	JP 2013-239434 A (日亜化学工業株式会社) 2013.11.28, 特許請求の範囲、段落 0028, 0069, 0070, 0080-0084 & EP 2654109 A1, Claims, [0028][0069][0070][0080]-[0084]	1-3, 6, 7

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

16.07.2019

国際調査報告の発送日

23.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

青木 千歌子

4G

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& US 2013/0277604 A1 & KR 10-2013-0117340 A & CN 103456916 A & RU 2013117850 A & BR 102013009295-9 A2	
X	JP 2012-33397 A (三洋電機株式会社) 2012. 02. 16, 特許請求の範囲、段落 0059, 0060 & US 2012/0028130 A1, Claims, [0054][0055] & EP 2413415 A1 & CN 102347510 A & KR 10-2012-0012436 A	1-3, 6, 7
X	JP 2003-308880 A (日本電池株式会社) 2003. 10. 31, 特許請求の範囲、段落 0055, 0056 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7
X Y	JP 2002-216759 A (株式会社東芝) 2002. 08. 02, 特許請求の範囲、段落 0032, 0113, 0114, 表 3, 4, 9 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7 4
Y	JP 2018-78103 A (株式会社豊田自動織機) 2018. 05. 17, 請求項 8 (ファミリーなし)	4