(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
2019年9月12日(12.09.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/172193 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/008444

(22) 国際出願日： 2019年3月4日(04.03.2019)

(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 2018-040929 2018年3月7日(07.03.2018) JP

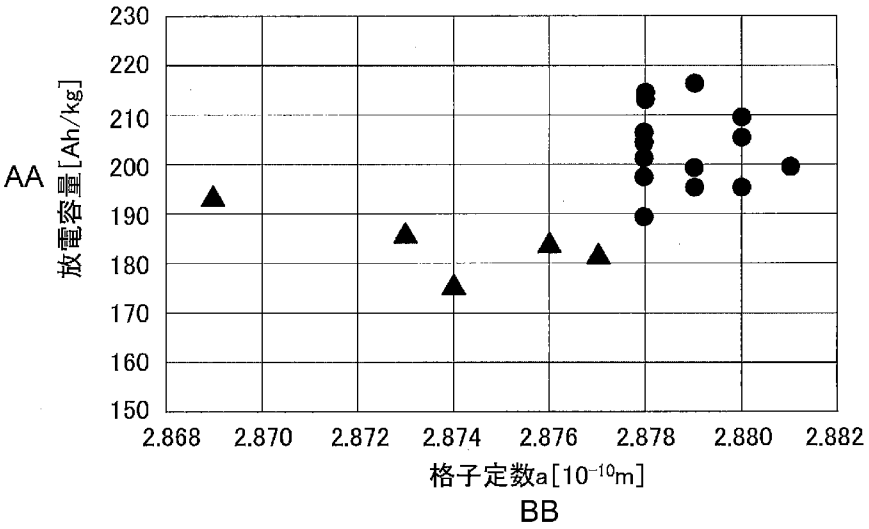
(71) 出願人：日立金属株式会社(**HITACHI METALS, LTD.**) [JP/JP]；〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：遠山 達哉 (**TOYAMA Tatsuya**)；〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 心 (**TAKAHASHI Shin**)；〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 所 久人(**TOKORO Hisato**)；〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 中嶋 源衛(**NAKAJIMA Genei**)；〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 高野 秀一(**TAKANO Shuichi**)；〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 軍司 章(**GUNJI Akira**)；〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 野家 明彦(**NOIE Akihiko**)；

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY CELL, AND LITHIUM-ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称： リチウムイオン二次電池用正極活物質及びリチウムイオン二次電池

［図3］



AA Discharge capacity [Ah/kg]

BB Lattice constant a [10^{-10} m]

(57) **Abstract:** The present invention provides: a positive electrode active material for a lithium-ion secondary cell, the positive electrode active material having a high charge/discharge capacity, excellent charge/discharge cycle characteristics and output characteristics, and exceptional producibility; and a lithium-ion secondary cell in which the positive electrode active material is used. A positive electrode active material for a lithium-ion secondary cell, the positive electrode active material containing a lithium-transition metal composite oxide

WO 2019/172193 A1

［続葉有］

〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人磯野国際特許商標事務所 (ISONO INTERNATIONAL PATENT OFFICE, P.C.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目１番１８号 ヒューリック虎ノ門ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, JP, 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)）

represented by composition formula (1): $Li_{1+a}Ni_bCo_cMn_dM_eO_{2+\alpha}$ [in composition formula (1), M represents one or more metal elements other than Li, Ni, Co, and Mn, and the following relationships are satisfied: $-0.04 \leq a \leq 0.04$, $0.80 \leq b < 1.00$, $0 \leq c \leq 0.04$, $0 < d < 0.20$, $b + c + d + e = 1$, and $-0.2 < \alpha < 0.2$], wherein in composition formula (1), the relationship $c/d \leq 0.75$ is satisfied.

(57) 要約：本発明は、充放電容量が高く、充放電サイクル特性や出力特性も良好で、生産性にも優れるリチウムイオン二次電池用正極活物質、及び、それを用いたリチウムイオン二次電池を提供するものである。リチウムイオン二次電池用正極活物質は、組成式（１）；$Li_{1+a}Ni_bCo_cMn_dM_eO_{2+\alpha}$ [但し、組成式（１）において、Ｍは、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎ以外の１種以上の金属元素を表し、－０．０４≦ａ≦０．０４、０．８０≦ｂ＜１．００、０≦ｃ≦０．０４、０＜ｄ＜０．２０、ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１、及び、－０．２＜α＜０．２を満たす数である。]で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、前記組成式（１）において、ｃ／ｄ≦０．７５を満たす。

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン二次電池用正極活物質及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質、及び、それを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 高いエネルギ密度を有する軽量な二次電池として、リチウムイオン二次電池が広く普及している。リチウムイオン二次電池は、ニッケル・水素蓄電池や、ニッケル・カドミウム蓄電池等の他の二次電池と比較して、エネルギ密度が高く、メモリ効果が小さいといった特徴を有している。そのため、携帯電子機器、家庭用電気機器等の小型電源から、電力貯蔵装置、無停電電源装置、電力平準化装置等の定置用電源や、船舶、鉄道車両、ハイブリッド鉄道車両、ハイブリット自動車、電気自動車等の駆動電源等、中型・大型電源に至るまで、その用途が拡大している。

[0003] リチウムイオン二次電池は、用途の拡大に伴って、更なる高容量化が求められている。また、優れた充放電サイクル特性、用途に応じた出力特性等も必要とされている。定置用電源、駆動電源等の各種の用途では、高出力化の要求が高いし、車載用に関しては、より長距離のＥＶ走行を可能とするために、出力安定性が要求される。放電を通じて出力が安定しており、充電深度（Ｓｔａｔｅ　ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ：ＳＯＣ）に依らず高出力運転を続けられる出力特性が望まれている。

[0004] このような状況下、電池特性を大きく左右する正極活物質について、高容量や量産性の確立に加え、リチウムイオンの抵抗の低減や、結晶構造の安定化等に関する検討がなされている。リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、α－ＮａＦｅO_2型の結晶構造（以下、層状構造ということがある。）を有するリチウム遷移金属複合酸化物が広く知られている。層状構造を

有する酸化物としては、従来、$LiCoO_2$が用いられてきたが、高容量化や量産化等の要求から、Ｌｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ）O_2で表される三元系や、$LiNiO_2$を異種元素置換したニッケル系等の開発がなされている。

[0005] 層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物のうち、ニッケル系は、熱的安定性が必ずしも良好でないという短所を有している。しかしながら、ニッケル系は、コバルト等と比較して安価なニッケルで組成され、比較的高容量を示すため、各種の用途への応用が期待されている。特に、リチウムを除いた金属（Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ等）当たりのニッケルの割合を高くした化学組成について期待が高まっている。

[0006] 例えば、特許文献１には、組成式：$Li_x(Ni_yM_{1-y})O_z$（式中、Ｍは、Ｍｎ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｎｂ、Ｃｕ及びＺｒの少なくとも１種であり、ｘは０．９～１．２であり、ｙは０．８０～０．８９であり、ｚは１．９以上である。）で表される層構造を有するリチウムイオン電池用正極活物質が記載されている。

[0007] また、特許文献２には、組成式：$Li_aNi_xCo_yMn_zM_bO_2$（前記式において、ＭはＭｇ及びＡｌを含む元素群から選択された少なくとも１種又は２種以上であり、０．９＜ａ＜１．２、０．５≦ｘ≦１．０、０＜ｂ＜０．１、ｘ＋ｙ＋ｚ＋ｂ＝１．０である。）で表されるリチウムイオン電池用正極活物質が記載されている。

[0008] また、特許文献３には、一般組成式（１）$Li_{1+x}MO_2$で表されるリチウム含有複合酸化物を活物質として含む電極合剤層を備えた電気化学素子用電極であって、一般組成式（１）において、－０．３≦ｘ≦０．３であり、且つ、Ｍは、Ｎｉ、Ｍｎ及びＭｇと、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｇａ、ＷおよびＶより選択される少なくとも１種の元素とを含む４元素以上の元素群を表し、元素群Ｍの全元素量に対するＮｉ、Ｍｎ及びＭｇの割合を、それぞれｍｏｌ％単位でａ、ｂ及びｃとしたとき、７０≦ａ≦９７、０．５＜ｂ＜３０、０．５＜ｃ＜３０、－１０＜ｂ－ｃ＜１０及び－８≦（ｂ－ｃ）／ｃ≦８である電気化学素子用電極が記載されている。

[0009] また、特許文献４には、$LiNi_{1-x}M_xO_2$（ただし、ＭはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａからなる群より選ばれた少なくとも１種の金属元素で、０＜ｘ≦０．２５を満たす）で表されるリチウム金属複合酸化物の粉末からなり、一次粒子を複数集合させて形成した二次粒子の形状が球状または楕円球状であり、かつ、該二次粒子の平均圧縮強度が１１０ＭＰａ以下であるリチウムイオン電池用正極活物質が記載されている。図２には、電池状態を知るために用いたｄＱ／ｄＶ曲線が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第２０１１／１０８５９８号

特許文献2：特開２０１６－１２２５４６号公報

特許文献3：特開２０１１－０８２１５０号公報

特許文献4：特開２００４－３３５１５２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] リチウムを除いた金属当たりのニッケルの割合が７０％以上であり、ニッケルの含有率が高いニッケル系は、結晶構造の安定性が低いため、良好な充放電サイクル特性を実現することが困難であるという欠点を持つ。この種のリチウム遷移金属複合酸化物では、遷移金属サイトを占有する多量のニッケルが電荷補償に関与するため、充放電時には、イオン半径が大きい２価と、イオン半径が小さい３価との間で、価数変化が起こり、大きな格子歪みを生じる。特に、高容量化等の目的でニッケルの割合を８０％以上に高くすると、安定性の維持が更に困難になるため、高い充放電容量と良好な充放電サイクル特性とを両立するのが難しいという課題がある。

[0012] また、従来、正極活物質の原料として多用されてきたコバルトは、供給安定性が良好でなく、高価な金属であるため、含有率を低くすることが望まれている。特許文献１、２では、実施例のとおり、比較的多量のコバルトで安

定性を維持しているため、原料コストを含めた生産性を改善できる新たな技術が望まれる。また、特許文献１～４では、実施例のとおり、ニッケルの含有率が高い場合に、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ以外の金属を多量に要しているため、充放電容量、出力特性、生産性等に関して改善の余地がある。

[0013] そこで、本発明は、充放電容量が高く、充放電サイクル特性や出力特性も良好で、生産性にも優れるリチウムイオン二次電池用正極活物質、及び、それを用いたリチウムイオン二次電池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

[0014] 前記課題を解決するため、本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質は、下記組成式（１）；$Li_{1+a}Ni_bCo_cMn_dM_eO_{2+\alpha}$ ・・・（１）［但し、組成式（１）において、Ｍは、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎ以外の１種以上の金属元素を表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びαは、それぞれ、－０．０４≦ａ≦０．０４、０．８０≦ｂ＜１．００、０≦ｃ≦０．０４、０＜ｄ＜０．２０、ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１、及び、－０．２＜α＜０．２を満たす数である。］で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、前記組成式（１）において、ｃ／ｄ≦０．７５を満たす。

[0015] また、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、前記のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含有する正極を備える。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、充放電容量が高く、充放電サイクル特性や出力特性も良好で、生産性にも優れるリチウムイオン二次電池用正極活物質、及び、それを用いたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法の一例を示すフロー図である。

[図2]リチウムイオン二次電池の一例を模式的に示す部分断面図である。

[図3]ａ軸の格子定数と放電容量との関係を示す図である。

[図4]ａ軸の格子定数と開回路電圧との関係を示す図である。

[図5]ａ軸の格子定数と容量維持率との関係を示す図である。

[図6]実施例及び比較例に係るリチウムイオン二次電池のｄＱ／ｄＶ曲線である。

[図7]ｄＱ／ｄＶ比と放電容量との関係を示す図である。

[図8]ｄＱ／ｄＶ比と開回路電圧との関係を示す図である。

[図9]ｄＱ／ｄＶ比と容量維持率との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質、及び、それを用いたリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。なお、以下の説明においては、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質を、単に「正極活物質」ということがある。

[0019] ＜正極活物質＞

本実施形態に係る正極活物質は、層状構造を呈するα－ＮａＦｅO_2型の結晶構造を有し、リチウムと遷移金属とを含んで組成されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む。この正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子や二次粒子を主成分として構成される。また、リチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な層状構造を主相として有する。

[0020] 本実施形態に係る正極活物質は、主成分であるリチウム遷移金属複合酸化物の他、原料や製造過程に由来する不可避的不純物、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子を被覆する他成分、例えば、ホウ素成分、リン成分、硫黄成分、フッ素成分、有機物等や、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子と共に混合される他成分等を含んでもよい。

[0021] 本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、下記組成式（１）で表される。

$$Li_{1+a}Ni_bCo_cMn_dM_eO_{2+\alpha} \quad \cdots (1)$$

［但し、組成式（１）において、Ｍは、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎ以外の１

種以上の金属元素を表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びαは、それぞれ、－０．０４≦ａ≦０．０４、０．８０≦ｂ＜１．００、０≦ｃ≦０．０４、０＜ｄ＜０．２０、ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１、及び、－０．２＜α＜０．２を満たす数である。］

[0022] 組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムを除いた金属当たりのニッケルの割合が８０％以上である。すなわち、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ及びMの合計に対する原子数分率で、Ｎｉが、８０ａｔ％以上含まれている。ニッケルの含有率が高いため、高い充放電容量を実現することができるニッケル系酸化物である。また、ニッケルの含有率が高いため、ＬｉＣｏO_2等と比較して原料費が安価であり、原料コストを含めた生産性の観点からも優れている。

[0023] 一般に、ニッケルの含有率が高いリチウム遷移金属複合酸化物は、充放電時、結晶構造が不安定になり易い性質を有している。結晶構造中において、Ｎｉは、ＭｅO_2（Ｍｅは、Ｎｉ等の金属元素を表す。）で構成される層を形成している。放電時には、これらの層間にリチウムイオンが挿入されて、リチウムサイトを占有し、放電時には、リチウムイオンが脱離する。このようなリチウムイオンの挿入や脱離に伴って生じる格子歪みないし結晶構造変化が、充放電サイクル特性、出力特性等に影響している。

[0024] ＭｅO_2で構成される層では、六配位構造（ＭｅO_6）に存在する金属イオンのイオン半径が、計算上、次表のようになることが知られている。

[表1]

イオン種	Ni^{3+}	Ni^{2+}	Co^{3+}	Mn^{4+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}	Al^{3+}	Zr^{4+}	Mg^{2+}
イオン半径［Å］	0.56	0.69	0.55	0.53	0.67	0.61	0.54	0.72	0.72

[0025] ニッケルの含有率が高いリチウム遷移金属複合酸化物では、ＭｅO_2で構成される層の遷移金属サイトに多量のニッケルが存在している。そのため、リチウムイオンの挿入や脱離に伴って、電荷補償のためにニッケルの価数が変化すると、イオン半径が示すとおり、大きな格子歪みないし結晶構造変化を生じる。すなわち、格子定数の変化、結晶系の変化、充放電時の可逆性の低

下等の可能性があり、充放電容量、出力特性等に影響する。

[0026] これに対し、本実施形態では、３価が安定なコバルトの組成比を減らし、４価が安定なマンガンやＭで表される金属元素の組成比を増やすことによって、遷移金属サイトを占有するニッケルの多くが、３価よりも２価で安定に存在できる構成とする。相対的にイオン半径が大きい２価のニッケルの割合を増加させると、六方晶系の単位格子におけるａ軸の格子定数も増加し、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化が低減される。また、リチウムイオンの挿入や脱離に伴うリチウムイオンの拡散移動抵抗も低減される。そのため、ニッケルの含有率が高く、高い充放電容量を示す化学組成において、良好な充放電サイクル特性や出力特性を得ることができる。

[0027] ここで、組成式（１）で表される化学組成の意義について説明する。

[0028] 組成式（１）におけるａは、－０．０４以上０．０４以下とする。ａは、化学量論比のＬｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ，Ｍ）O_2に対するリチウムの過不足を表している。ａは、原料合成時の仕込み値ではなく、焼成して得られるリチウム遷移金属複合酸化物における値である。組成式（１）におけるリチウムの過不足が過大である場合、すなわち、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＭの合計に対し、リチウムが過度に少ない組成や、リチウムが過度に多い組成であると、焼成時、合成反応が適切に進行しなくなり、リチウムサイトにニッケルが混入するカチオンミキシングが生じ易くなったり、結晶性が低下し易くなったりする。特に、ニッケルの割合を８０％以上に高くする場合には、このようなカチオンミキシングの発生や結晶性の低下が顕著になり易く、充放電容量、充放電サイクル特性が損なわれ易い。また、高い開回路電圧が得られず内部抵抗が増加し、出力特性が低下する虞がある。これに対し、ａが前記の数値範囲であれば、リチウム量ａを本発明の範囲にすることによって、カチオンミキシングが少なくなり、イオン半径の大きなNi^{2+}を遷移金属サイトに留めることができるので、ａ軸の格子定数を大きくして各種電池性能を向上させることができる。そのため、ニッケルの含有率が高い組成においても、

高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性を得ることができる。

[0029] ａは、－０．０２以上０．０２以下とすることが好ましい。ａが－０．０２以上０．０２以下であると、化学量論比に対するリチウムの過不足がより少ないため、焼成時、合成反応が適切に進行し、カチオンミキシングがより生じ難くなる。そのため、より欠陥が少ない層状構造が形成されて、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性を得ることができる。なお、組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活物質についても、正極活物質に含まれるリチウムの原子濃度（モル数）と、リチウム以外の金属元素の合計の原子濃度（モル数）との比が０．９６以上１．０４以下であることが好ましく、０．９８以上１．０２以下であることがより好ましい。熱処理によって焼成される焼成前駆体には、他成分が混入する場合があり、焼成時の反応比が化学量論比から逸脱する虞がある。しかし、このような原子濃度比であれば、焼成時、組成式（１）で表される化学組成に基づいてカチオンミキシングや結晶性の低下が抑制されている可能性が高い。そのため、各種電池性能を向上させる正極活物質が得られる。

[0030] 組成式（１）におけるニッケルの係数ｂは、０．８０以上１．００未満とする。ｂが０．８０以上であると、ニッケルの含有率が低い他のニッケル系酸化物や、Ｌｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ）O_2で表される三元系酸化物等と比較して、高い充放電容量を得ることができる。また、ニッケルよりも希少な遷移金属の量を減らせるため、原料コストを削減することができる。

[0031] ニッケルの係数ｂは、０．８５以上としてもよいし、０．９０以上としてもよいし、０．９２以上としてもよい。ｂが大きいほど、高い充放電容量が得られる傾向がある。また、ニッケルの係数ｂは、０．９５以下としてもよいし、０．９０以下としてもよいし、０．８５以下としてもよい。ｂが小さいほど、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化が小さくなり、焼成時、リチウムサイトにニッケルが混入するカチオンミキシングや結晶性の低下が生じ難くなるため、良好な充放電サイクル特性や出力

特性が得られる傾向がある。

[0032] 組成式（１）におけるコバルトの係数ｃは、０以上０．０４以下とする。コバルトは積極的に添加されていてもよいし、不可避的不純物相当の組成比であってもよい。コバルトが前記の範囲であると、結晶構造がより安定になり、リチウムサイトにニッケルが混入するカチオンミキシングが抑制される等の効果が得られる。そのため、高い充放電容量や良好な充放電サイクル特性を得ることができる。一方、コバルトが過剰であると、正極活物質の原料コストが高くなる。また、ニッケル、マンガン等の他の遷移金属の割合が低くなり、充放電容量が低くなったり、マンガンによる２価のニッケルを安定化させる効果が低くなったりする虞がある。これに対し、ｃが前記の数値範囲であれば、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性を示すリチウム遷移金属複合酸化物の原料コストを削減できる。

[0033] コバルトの係数ｃは、０．０１以上としてもよいし、０．０２以上としてもよいし、０．０３以上としてもよい。ｃが大きいほど、コバルトの元素置換による効果が有効に得られるため、より良好な充放電サイクル特性等が得られる傾向がある。コバルトの係数ｃは、０．０３以下としてもよいし、０．０２以下としてもよい。ｃが小さいほど、原料コストを削減することができる。

[0034] 組成式（１）におけるマンガンの係数ｄは、０を超え０．２０未満とする。マンガンが添加されていると、４価が安定なマンガンにより電荷補償がなされるので、２価のニッケルが、３価のニッケルよりも安定に存在できる。そのため、相対的にイオン半径が大きい２価のニッケルの割合が増加して、ａ軸の格子定数も増加し、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化が低減されて、良好な充放電サイクル特性や出力特性が得られる。一方、マンガンが過剰であると、ニッケル等の他の遷移金属の割合が低くなり、充放電容量が低くなる虞がある。これに対し、ｄが前記の数値範囲であれば、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性を得ることができる。

[0035] マンガンの係数ｄは、０．０１以上としてもよいし、０．０３以上としてもよいし、０．０５以上としてもよい。ｄが大きいほど、４価が安定なマンガンによる２価のニッケルを安定化させる効果が有効に得られるため、より良好な充放電サイクル特性等が得られる傾向がある。マンガンの係数ｄは、０．１５以下としてもよいし、０．１０以下としてもよいし、０．０７５以下としてもよいし、０．０５以下としてもよい。ｄが小さいほど、ニッケル等の他の遷移金属の割合を高くすることができるため、高い充放電容量が得られる傾向がある。

[0036] 組成式（１）におけるコバルトの係数ｃと、マンガンの係数ｄとの比（ｃ／ｄ）は、ｃ／ｄ≦０．７５を満たすことが好ましい。コバルトとマンガンとの組成比（ｃ／ｄ）が０．７５以下であれば、高容量化に必要なＮｉ量を多くし、且つ、原料コストを大きく左右するＣｏ量を少なくしつつ、十分なＭｎ量を確保することができる。４価が安定なマンガンによって、相対的にイオン半径が大きい２価のニッケルの割合を増加させて、ａ軸の格子定数を増大させることができるため、カチオンミキシングや結晶性の低下を抑制して、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化が小さく、結晶性が良好な層状構造を形成することができる。よって、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性を示し、且つ、開回路電圧が高く出力特性に優れたリチウム遷移金属複合酸化物を、原料コストを削減して得ることができる。

[0037] コバルトとマンガンとの組成比（ｃ／ｄ）は、好ましくは０．５０以下、より好ましくは０．４０以下である。組成比（ｃ／ｄ）が小さいほど、４価が安定なマンガンによる２価のニッケルを安定化させる効果が有効に得られる。或いは、Ｃｏ量の削減によって、正極活物質の原料コストを低くすることができる。

[0038] 組成式（１）におけるＭは、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｚｒ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｖ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｔａ、Ｂａ、Ｗ及びＹからなる群より選択される少なくとも１種以上の金属元素であることが好ましい。これらの金属は、３価の陽

イオンや４価の陽イオンとなり得る。そのため、これらの金属を遷移金属サイトに異種元素置換させると、イオン半径の大きな２価のニッケルの割合が増加し、ａ軸の格子定数が増大する効果が得られる。また、Ｍとして、イオン半径の大きな元素、例えば、表１に示したＭｇやＺｒを選ぶことによっても、Ni^{2+}の割合を増やし、ａ軸の格子定数を増大させることができるため、同様の効果が得られる。よって、これらの金属元素を含む化学組成であると、より良好な充放電サイクル特性や出力特性を得ることができる。組成式（１）におけるＭとしては、Ｔｉ、Ｚｒ又はＭｇがより好ましく、Ｔｉが特に好ましい。Ｔｉを用いることで、ａ軸の格子定数が増大するため好ましい。

[0039] 組成式（１）におけるＭの係数ｅは、０以上０．１０未満が好ましい。Ｍで表される金属元素は積極的に添加されていてもよいし、不可避的不純物相当の組成比であってもよい。Ｍで表される金属元素が過剰であると、ニッケル、マンガン等の他の遷移金属の割合が低くなり、正極活物質の充放電容量が低くなったり、マンガンによる２価のニッケルを安定化させる効果が低くなったりする虞がある。これに対し、ｅが前記の数値範囲であれば、より高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性が得られる傾向がある。

[0040] Ｍの係数ｅは、０．０１以上としてもよいし、０．０３以上としてもよいし、０．０５以上としてもよい。ｅが大きいほど、Ｍで表される金属元素の元素置換による効果が有効に得られる。Ｍの係数ｅは、０．０８以下としてもよいし、０．０６以下としてもよいし、０．０４以下としてもよい。ｅが小さいほど、ニッケル、マンガン等の他の遷移金属の割合が高くなり、充放電容量等が高くなる傾向がある。また、Ｍで表される金属元素を添加しない場合、原料コストの低減や、製造工程の簡略化による生産性の向上を図ることができる。

[0041] 組成式（１）におけるαは、－０．２を超え０．２未満とする。αは、化学量論比のＬｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ，Ｍ）O_2に対する酸素の過不足を表して

いる。αが前記の数値範囲であれば、結晶構造の欠陥が少ない状態であり、適切な結晶構造により、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性を得ることができる。なお、αの値は、不活性ガス融解－赤外線吸収法によって測定することができる。

[0042] ニッケルの割合が８０％以上であるニッケル系は、正極電位の上昇に伴って、約３．７Ｖ前後で、六方晶系であるＨ１相から単斜晶系であるＭ相へ相変化し、約４．０Ｖ前後で、Ｍ相から六方晶系であるＨ２相へ相変化し、約４．２Ｖ前後で、Ｈ２相から六方晶系であるＨ３相へ相変化することが知られている。

[0043] そのため、組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、充電曲線（電圧Ｖと充電容量Ｑとの関係を示す曲線）を電圧Ｖで微分して得られるｄＱ／ｄＶ曲線（電圧ＶとｄＱ／ｄＶとの関係を示す曲線）において、電圧が３．７～３．８Ｖ（ｖｓ　Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）の範囲におけるピーク高さの最大値h_B（ｄＱ／ｄＶの最大値）に対する、電圧が４．１～４．３Ｖ（ｖｓ　Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）の範囲におけるピーク高さの最大値h_A（ｄＱ／ｄＶの最大値）の比（h_A／h_B）が、０．７０以上であることが好ましい。ｄＱ／ｄＶ比（h_A／h_B）は、より好ましくは１．００以上である。また、通常、３．００以下である。

[0044] ｄＱ／ｄＶ曲線において、電圧が３．７～３．８Ｖの範囲は、Ｈ１相からＭ相へ相変化する領域に対応している。この範囲では、ｄＱ／ｄＶが小さいことが好ましい。すなわち、Ｌｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ）O_2で表される一般的な三元系や、ニッケルの割合が８０％未満であるニッケル系と同様、結晶に大きな体積収縮を生じず、インターカレーション反応が緩やかに進み、結晶構造が安定に維持されている状態が、ニッケルの含有率が高いリチウム遷移金属複合酸化物の充電に適している。

[0045] 一方、ｄＱ／ｄＶ曲線において、電圧が４．１～４．３Ｖの範囲は、Ｈ２相からＨ３相へ相変化する領域に対応している。この範囲では、ｄＱ／ｄＶが大きいことが好ましい。ニッケルの割合が８０％以上であるニッケル系に

おいて、ｄＱ／ｄＶが大きいことは、Ni^{2+}／Ni^{4+}反応によってNi^{4+}の存在率が高くなって、効率的にインターカレーション反応が進むことを意味すると考えられる。

[0046] したがって、ｄＱ／ｄＶ比が、０．７０以上で大きいほど、ニッケルの価数変化の利用率を高くして、充放電容量や充放電サイクル特性や出力特性を向上させることができる。すなわち、３価が安定なコバルトの組成比を減らし、マンガンの組成比を増やして２価のニッケルの割合を増加させ、充電時に４価まで変化させて、高容量と結晶構造の安定とを両立することができる。なお、ｄＱ／ｄＶ曲線は、組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極と対極の金属リチウムを備えるセルを用い、充放電効率が９９％以上である初期状態の充電曲線において、容量の値を電圧の値で微分することにより求めることができる。

[0047] 組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折（Ｘ‐ｒａｙ　ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ：ＸＲＤ）測定で得られるＸ線回折スペクトルにおいて、ミラー指数（００３）面に帰属される回折ピークの積分強度を$I_{(003)}$、ミラー指数（１０４）面に帰属される回折ピークの積分強度を$I_{(104)}$としたとき、回折ピークの強度比$I_{(003)}$／$I_{(104)}$が１．２以上であることが好ましく、１．３以上であることがより好ましく、１．４以上であることが更に好ましい。また、回折ピークの強度比$I_{(003)}$／$I_{(104)}$は、$LiNiO_2$における強度比（ＡＳＴＭ　Ｃａｒｄ値）よりも小さく、１．７以下であることが好ましい。なお、正極活物質の粉末粒子が異なる結晶構造を一部に含んでいても、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折測定で得られるＸ線回折スペクトルにおいて、α－$NaFeO_2$型の結晶構造に基づく回折ピークの方が高い強度を示す場合、正極活物質としての特性はα－$NaFeO_2$型の結晶構造で支配的となる。そのため、このような場合、当該正極活物質はα－$NaFeO_2$型の結晶構造であるといえる。

[0048] 通常、α－$NaFeO_2$型の結晶構造を有するニッケル系酸化物において、ミラー指数（００３）面に帰属される回折ピークは、回折角2θ＝１８．２

～１９．０°付近に現れる。また、ミラー指数（１０４）面に帰属される回折ピークは、回折角２θ＝４８．３～４８．７°付近に現れる。これらの回折ピークの強度比$I_{(003)}/I_{(104)}$は、ｃ軸方向の結晶性を表しているだけでなく、カチオンミキシング等に起因する格子歪みの度合いも間接的に表している。

[0049] 回折ピークの強度比$I_{(003)}/I_{(104)}$が１．２以上であると、層状構造がｃ軸方向に十分に成長しており、且つ、カチオンミキシングによって層間に生じる立方晶ドメインが十分に少ない状態であるため、高い充放電容量を得ることができるし、開回路電圧が高いリチウム二次電池を得ることができる。また、回折ピークの強度比$I_{(003)}/I_{(104)}$が１．７以下であると、十分な結晶化度である一方、層状構造を有する一次粒子が過剰に配向した状態ではないため、抵抗を抑制して良好な出力特性を得ることができる。

[0050] 組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折測定で得られるＸ線回折スペクトルにおいて、ミラー指数（００３）面に帰属される回折ピークの半値幅が０．１３０°以下であることが好ましく、０．１２０°以下であることがより好ましい。ミラー指数（００３）面に帰属される回折ピークの半値幅が小さいほど、層状構造を呈する結晶子が十分に大きく、カチオンミキシングが抑制された格子歪みが少ない状態である。そのため、高い充放電容量や充放電サイクル特性を得つつ、高い開回路電圧を示す優れた出力特性も得ることができる。ミラー指数（００３）面に帰属される回折ピークの半値幅の下限値は、検出限界値であればよく、例えば、０．０５５°以上であることが好ましい。

[0051] 組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、六方晶系の単位格子におけるａ軸の格子定数が２．８７８Å（×10^{-10}ｍ）以上であることが好ましい。一般的なリチウム遷移金属複合酸化物では、遷移金属サイトの多くがNi^{3+}やCo^{3+}で占有されるため、通常、ａ軸の格子定数が２．８７８Å未満である。このような結晶格子である場合、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う結晶構造変化が大きく、結晶構造が不安定になり易い傾向がある

。これに対し、ａ軸の格子定数が２．８７８Å以上であると、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う結晶構造変化や、内部抵抗が低減されるため、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性を得ることができる。ａ軸の格子定数は、より好ましくは２．８７９Å以上、更に好ましくは２．８８０Å以上である。

[0052] 組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、六方晶系の単位格子におけるｃ軸の格子定数が１４．２１０Å以上１４．２４０Å以下であることが好ましい。

[0053] 組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、空間群Ｒ－３ｍに帰属される結晶構造中の３ａサイトにおけるニッケルのサイト占有率（席占有率）が４％未満であることが好ましい。２価のニッケルのイオン半径は、１価のリチウムとイオン半径が近く、一般的な三元系やニッケル系では、３ａサイトのリチウムがニッケルに置き換わるカチオンミキシングが起こり易い。３ａサイトにおけるニッケルのサイト占有率が４％以上になると、３ａサイトに対して挿入及び脱離するリチウムの量が低下して、高い充放電容量を得るのが難しくなる。また、通常３ｂサイトを占有している２価のニッケルの割合が低下して、ａ軸の格子定数が大きくならず、格子歪や結晶構造変化が大きくなり易くなる。これに対し、３ａサイトにおけるニッケルのサイト占有率が４％未満であれば、格子歪や結晶構造変化が小さくなり、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性が得られる。

[0054] ３ａサイトにおけるニッケルのサイト占有率は、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折測定で得られるＸ線回折スペクトルを、空間群Ｒ－３ｍの結晶構造モデルでリートベルト法により結晶構造解析し、全３ａサイトあたりニッケルで占有されている３ａサイトの割合を計算して求めることができる。結晶構造解析では、３ａサイトがＬｉ又はＮｉ、３ｂサイトがＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ又はM、６ｃサイトがＯでそれぞれ占有されていると仮定して精密化を行う。

[0055] 組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、ＢＥＴ比表面積

が、好ましくは０．２ｍ^2／ｇ以上、より好ましくは０．４ｍ^2／ｇ以上、更に好ましくは０．６ｍ^2／ｇ以上である。また、ＢＥＴ比表面積が、好ましくは１．５ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは１．２ｍ^2／ｇ以下である。ＢＥＴ比表面積が０．２ｍ^2／ｇ以上であると、成形密度や正極活物質の充填率が十分に高い正極を得ることができる。また、ＢＥＴ比表面積が１．５ｍ^2／ｇ以下であると、リチウム遷移金属複合酸化物の加圧成形時や充放電に伴う体積変化時に、破壊、変形、粒子の脱落等を生じ難くなると共に、細孔による結着剤の吸い上げを抑制することができる。そのため、正極活物質の塗工性や密着性が良好になり、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性を得ることができる。

[0056] リチウム遷移金属複合酸化物等の結晶構造は、例えば、Ｘ線回折法（Ｘ－ｒａｙ　ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ：ＸＲＤ）等によって確認することができる。また、リチウム遷移金属複合酸化物等の化学組成は、高周波誘導結合プラズマ（Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｐｌａｓｍａ：ＩＣＰ）発光分光分析、原子吸光分析（Ａｔｏｍｉｃ　Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ：ＡＡＳ）等によって確認することができる。

[0057] ＜正極活物質の製造方法＞

本実施形態に係る正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物が組成式（１）で表される化学組成となるような原料比の下、適切な焼成条件によって、リチウムと、ニッケル、マンガン等との合成反応を確実に進行させることにより製造できる。以下、本実施形態に係る正極活物質の製造方法の一例として、固相法を用いる方法を説明する。

[0058] 図１は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法のフロー図である。

図１に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、混合工程Ｓ１０と、造粒工程Ｓ２０と、焼成工程Ｓ３０と、をこの順に含む。

[0059] 混合工程Ｓ１０では、リチウムを含む化合物と、組成式（１）中のＬｉ以

外の金属元素を含む化合物とを混合する。例えば、これらの原料をそれぞれ秤量し、粉砕及び混合することにより、原料が均一に混和した粉末状の混合物を得ることができる。原料を粉砕する粉砕機としては、例えば、ボールミル、ジェットミル、ロッドミル、サンドミル等の一般的な精密粉砕機を用いることができる。原料の粉砕は、乾式粉砕としてもよいし、湿式粉砕としてもよい。平均粒径０．３μｍ以下の均一で微細な粉末を得る観点からは、水等の媒体を使用した湿式粉砕を行うことがより好ましい。

[0060] リチウムを含む化合物としては、例えば、炭酸リチウム、酢酸リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウム等が挙げられるが、図１に示すように、少なくとも炭酸リチウムを用いることが好ましく、リチウムを含む原料中、炭酸リチウムを８０質量％以上の割合で用いることがより好ましい。炭酸リチウムは、リチウムを含む他の化合物と比較して供給安定性に優れ、安価であるため、容易に入手することができる。また、炭酸リチウムは、弱アルカリ性であるため、製造装置へのダメージが少なく、工業利用性や実用性に優れている。

[0061] Ｌｉ以外の金属元素を含む化合物としては、リチウム遷移金属複合酸化物の組成に応じて、ニッケルを含む化合物、コバルトを含む化合物、マンガンを含む化合物ないしＭで表される金属元素を含む化合物を混合する。Ｌｉ以外の金属元素を含む化合物としては、炭酸塩、水酸化物、オキシ水酸化物、酢酸塩、クエン酸塩、酸化物等のＣ、Ｈ、Ｏ、Ｎで組成された化合物が好ましく用いられる。粉砕の容易性や、熱分解によるガスの放出量の観点からは、炭酸塩、水酸化物、又は、酸化物が特に好ましい。

[0062] 混合工程Ｓ１０では、焼成工程Ｓ３０に供される焼成前駆体が、組成式（１）で表される化学組成となるように原料を混合することが好ましい。具体的には、焼成前駆体に含まれるリチウムの原子濃度（モル数）と、焼成前駆体に含まれるリチウム以外の金属元素の合計の原子濃度（モル数）との原子濃度比（モル比）を０．９６以上１．０４以下に調整することが好ましい。原子濃度比が０．９６未満であると、リチウムが不足するため、異相が少な

い適切な主相を焼成できない可能性が高い。一方、原子濃度比が１．０４を超えると、合成反応が適切に進行せず、層状構造の結晶化度が低くなる虞がある。

[0063] 遷移金属サイトを占有する２価のニッケルの割合が高く、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化が低減されたリチウム遷移金属複合酸化物を得るには、２価のニッケルが生じ易いカチオンミキシングを十分に抑制する必要がある。焼成時、カチオンミキシングを十分に抑制する観点からは、リチウムと、ニッケル、マンガン等との合成反応を確実に進行させる必要があるため、リチウムと、ニッケル、マンガン等とを、化学量論比のとおり、略１：１で反応させることが望ましい。

[0064] よって、精密粉砕混合を行える混合工程Ｓ１０の段階で、これらの原子濃度比を予め調整しておくことが好ましい。予め調整しておく場合、焼成前駆体に含まれるリチウムの原子濃度（モル数）と、リチウム以外の金属元素の合計の原子濃度（モル数）との原子濃度比（モル比）は、より好ましくは０．９８以上１．０２以下である。但し、焼成時、焼成前駆体に含まれているリチウムが焼成用容器と反応したり、揮発したりする可能性がある。リチウムの一部が、焼成に用いる容器とリチウムの反応や、焼成時のリチウムの蒸発によって滅失することを考慮し、仕込み時に、リチウムを過剰に加えておくことは妨げられない。

[0065] また、遷移金属サイトを占有する２価のニッケルの割合が高く、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化が低減されたリチウム遷移金属複合酸化物を得るには、混合工程Ｓ１０の後、且つ、焼成工程Ｓ３０の前に、リチウム以外の金属元素、例えば、製造過程に由来する不可避的不純物、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子を被覆する他成分、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子と共に混合される他成分等を混入させないことが好ましい。

[0066] 造粒工程Ｓ２０では、混合工程Ｓ１０で得られた混合物を造粒して粒子同士が凝集した二次粒子（造粒体）を得る。混合物の造粒は、乾式造粒及び湿

式造粒のいずれを利用して行ってもよい。混合物の造粒には、例えば、転動造粒法、流動層造粒法、圧縮造粒法、噴霧造粒法等の適宜の造粒法を用いることができる。

[0067] 混合物を造粒する造粒法としては、噴霧造粒法が特に好ましい。噴霧造粒機としては、２流体ノズル式、４流体ノズル式、ディスク式等の各種の方式を用いることができる。噴霧造粒法であれば、湿式粉砕によって精密混合粉砕した混合物のスラリーを、乾燥しながら造粒させることができる。また、スラリーの濃度、噴霧圧、ディスク回転数等の調整によって、二次粒子の粒径を所定範囲に精密に制御することが可能であり、真球に近く、化学組成が均一な造粒体を効率的に得ることができる。造粒工程Ｓ２０では、混合工程Ｓ１０で得られた混合物を平均粒径（D_{50}）が５μｍ以上３０μｍ以下となるように造粒することが好ましい。

[0068] 焼成工程Ｓ３０では、造粒工程Ｓ２０で造粒された造粒体を熱処理して組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を焼成する。焼成工程Ｓ３０は、熱処理温度が一定の範囲に制御される一段の熱処理で行ってもよいし、熱処理温度が互いに異なる範囲に制御される複数段の熱処理で行ってもよい。但し、結晶の純度が高く、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性を示すリチウム遷移金属複合酸化物を得る観点からは、図１に示すように、第１熱処理工程Ｓ３１と、第２熱処理工程Ｓ３２と、第３熱処理工程Ｓ３３と、を含むことが好ましく、特に、第２熱処理工程Ｓ３２と第３熱処理工程Ｓ３３の条件を満たすことが好ましい。

[0069] 第１熱処理工程Ｓ３１では、造粒工程Ｓ２０で造粒された造粒体を２００℃以上６００℃以下の熱処理温度で、０．５時間以上５時間以下にわたって熱処理して第１前駆体を得る。第１熱処理工程Ｓ３１は、焼成前駆体（造粒工程Ｓ２０で造粒された造粒体）から、リチウム遷移金属複合酸化物の合成反応を妨げる水分等を除去することを主な目的とする。

[0070] 第１熱処理工程Ｓ３１において、熱処理温度が２００℃以上であれば、不純物の燃焼反応や原料の熱分解等が十分に進むため、以降の熱処理で不活性

な異相、付着物等が形成されるのを抑制することができる。また、熱処理温度が６００℃以下であれば、この工程でリチウム遷移金属複合酸化物の結晶が形成されることが略無いため、水分、不純物等の存在下、純度が低い結晶相が形成されるのを防ぐことができる。

[0071] 第１熱処理工程Ｓ３１における熱処理温度は、２５０℃以上５５０℃以下であることが好ましく、３００℃以上５００℃以下であることがより好ましい。熱処理温度がこの範囲であれば、水分、不純物等を効率的に除去する一方、この工程でリチウム遷移金属複合酸化物の結晶が形成されるのを確実に防ぐことができる。なお、第１熱処理工程Ｓ３１における熱処理時間は、例えば、熱処理温度、混合物に含まれている水分や不純物等の量、水分や不純物等の除去目標、結晶化の度合いの目標等に応じて、適宜の時間とすることができる。

[0072] 第１熱処理工程Ｓ３１は、雰囲気ガスの気流下や、ポンプによる排気下で行うことが好ましい。このような雰囲気下で熱処理を行うと、水分、不純物等が含まれているガスを反応場から効率的に排除できる。雰囲気ガスの気流の流量や、ポンプによる時間当たりの排気量は、焼成前駆体から生じるガスの体積よりも多くすることが好ましい。焼成前駆体から生じるガスの体積は、例えば、原料の使用量や、燃焼や熱分解でガス化する成分の原料当たりのモル比等に基づいて求めることができる。

[0073] 第１熱処理工程Ｓ３１は、酸化性ガス雰囲気下で行ってもよいし、非酸化性ガス雰囲気下で行ってもよいし、減圧雰囲気下で行ってもよい。酸化性ガス雰囲気としては、酸素ガス雰囲気及び大気雰囲気のいずれであってもよい。また、減圧雰囲気としては、例えば、大気圧以下等、適宜の真空度の減圧条件であってよい。

[0074] 第２熱処理工程Ｓ３２では、第１熱処理工程Ｓ３１で得られた第１前駆体を６００℃を超え７５０℃以下の熱処理温度で、２時間以上５０時間以下にわたって熱処理して第２前駆体を得る。第２熱処理工程Ｓ３２は、炭酸リチウムとニッケル化合物等との反応により、炭酸成分を除去すると共に、リチ

ウム遷移金属複合酸化物の結晶を生成させることを主な目的とする。焼成前駆体中のニッケルを十分に酸化させて、リチウムサイトにニッケルが混入するカチオンミキシングを抑制し、ニッケルによる立方晶ドメインの生成を抑制する。また、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化を小さくするために、４価が安定なマンガン等を十分に酸化させて、ＭｅO_2で構成される層の組成の均一性を高くし、イオン半径が大きい２価のニッケルの割合を増加させる。

[0075] 第２熱処理工程Ｓ３２では、第２前駆体に残留している未反応の炭酸リチウムが、投入した第１前駆体の総質量当たり、０．５質量％以上３質量％以下に低減されることが好ましく、０．３質量％以上２質量％以下に低減されることがより好ましい。第２前駆体に残留している炭酸リチウムの残留量が多すぎると、第３熱処理工程Ｓ３３において、炭酸リチウムが溶融し、液相を形成する可能性がある。液相中でリチウム遷移金属複合酸化物を焼成すると、過焼結によって、層状構造を有する一次粒子が過剰に配向した状態になったり、比表面積が低下したりする結果、充放電容量、出力特性等が悪化する虞がある。また、第２前駆体に残留している炭酸リチウムの残留量が少なすぎると、焼成されるリチウム遷移金属複合酸化物の比表面積が過大になり、電解液との接触面積の拡大により、充放電サイクル特性が悪化する虞がある。これに対し、未反応の炭酸リチウムの残留量が前記の範囲であれば、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性を得ることができる。

[0076] また、第２熱処理工程Ｓ３２において、炭酸リチウムの反応が不十分であり、第２熱処理工程Ｓ３２の終了時に炭酸リチウムが多量に残留していると、第３熱処理工程Ｓ３３において炭酸リチウムが溶融し、液相を形成する虞がある。液相中でリチウム遷移金属複合酸化物を焼成すると、結晶粒が粗大化し易いため、出力特性が悪化する虞がある。これに対し、第２熱処理工程Ｓ３２で炭酸リチウムの大部分を反応させておくと、第３熱処理工程Ｓ３３で液相が生じ難くなるので、熱処理温度を高くしたとしても、結晶粒が粗大化し難くなる。そのため、結晶粒の粗大化を抑制しつつ、結晶の純度が高い

リチウム遷移金属複合酸化物を高温で焼成することが可能になる。

[0077] また、第２熱処理工程Ｓ３２において、炭酸リチウムの反応が不十分であり、第２熱処理工程Ｓ３２の終了時に炭酸リチウムが多量に残留していると、前駆体に酸素が行き渡り難くなる。第３熱処理工程Ｓ３３で第２前駆体に酸素が行き渡らないと、ニッケルが十分に酸化しないため、２価のニッケルによってカチオンミキシングを生じ易くなる。これに対し、第２熱処理工程Ｓ３２で炭酸リチウムの大部分を反応させておくと、粉末状である第２前駆体に酸素が行き渡り易くなる。そのため、マンガン等を十分に酸化させてMeO_2で構成される層における２価のニッケルの割合を増加させつつ、カチオンミキシングを生じ易い２価のニッケルの過剰な残留を抑制することができる。

[0078] 第２熱処理工程Ｓ３２において、熱処理温度が６００℃を超える温度であれば、炭酸リチウムとニッケル化合物等との反応により結晶の生成が進むため、未反応の炭酸リチウムが大量に残留するのを避けることができる。そのため、以降の熱処理で炭酸リチウムが液相を形成し難くなり、結晶粒の粗大化が抑制されて、良好な出力特性等が得られるし、第２前駆体に酸素が行き渡り易くなり、カチオンミキシングが抑制され易くなる。また、熱処理温度が７５０℃以下であれば、第２熱処理工程Ｓ３２において、粒成長が過度に進行することが無いし、マンガン等を十分に酸化させて、MeO_2で構成される層の組成の均一性を高くすることができる。

[0079] 第２熱処理工程Ｓ３２における熱処理温度は、６２０℃以上であることが好ましく、６５０℃以上であることがより好ましく、６８０℃以上であることが更に好ましい。熱処理温度がこのように高いほど、合成反応がより促進し、炭酸リチウムの残留がより確実に防止される。特に、マンガンの係数ｄが０を超え０．０７５以下である場合は、６５０℃以上とすることが好ましい。一方、マンガンの係数ｄが０．０７５を超える場合は、６８０℃以上とすればよい。

[0080] 第２熱処理工程Ｓ３２における熱処理温度は、７２０℃以下であることが

好ましい。熱処理温度がこのように低いほど、粒成長がより抑制されるし、余計な加熱コストが削減されて生産性が向上する。また、炭酸リチウムが溶融し難くなり、液相が形成され難くなるため、結晶粒の粗大化をより確実に抑制することができる。

[0081] 第２熱処理工程Ｓ３２における熱処理時間は、４時間以上とすることが好ましい。また、熱処理時間は、１５時間以下とすることが好ましい。熱処理時間がこの範囲であると、炭酸リチウムの反応が十分に進むため、炭酸成分を確実に除去することができる。また、熱処理の所要時間が短縮されて、リチウム遷移金属複合酸化物の生産性が向上する。

[0082] 第２熱処理工程Ｓ３２は、酸化性雰囲気で行うことが好ましい。雰囲気の酸素濃度は、５０％以上とすることが好ましく、６０％以上とすることがより好ましく、８０％以上とすることが更に好ましい。また、雰囲気の二酸化炭素濃度は、５％以下とすることが好ましく、１％以下とすることがより好ましい。また、第２熱処理工程Ｓ３２は、酸化性ガスの気流下で行うことが好ましい。酸化性ガスの気流下で熱処理を行うと、ニッケルを確実に酸化させることができるし、雰囲気中に放出された二酸化炭素を確実に排除することができる。

[0083] 第３熱処理工程Ｓ３３では、第２熱処理工程Ｓ３２で得られた第２前駆体を７５０℃を超え９００℃以下の熱処理温度で、２時間以上５０時間以下にわたって熱処理してリチウム遷移金属複合酸化物を得る。第３熱処理工程Ｓ３３は、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の結晶粒を、適切な粒径や比表面積まで粒成長させることを主な目的とする。

[0084] 第３熱処理工程Ｓ３３において、熱処理温度が７５０℃を超える温度であれば、ニッケルを十分に酸化させてカチオンミキシングを抑制しつつ、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶粒を適切な粒径や比表面積に成長させることができる。また、マンガン等を十分に酸化させて２価のニッケルの割合を高くすることができる。ａ軸の格子定数が大きく、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化が低減されている主相が形成されるた

め、高い充放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性を得ることができる。また、熱処理温度が９００℃以下であれば、リチウムが揮発し難く、層状構造が分解し難いため、結晶の純度が高く、充放電容量、出力特性等が良好なリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができる。

[0085] 第３熱処理工程Ｓ３３における熱処理温度は、７８０℃以上であることが好ましく、８００℃以上であることがより好ましく、８２０℃以上であることが更に好ましい。熱処理温度がこのように高いほど、ニッケル、マンガン等を十分に酸化し、リチウム遷移金属複合酸化物の粒成長を促進させることができる。

[0086] 第３熱処理工程Ｓ３３における熱処理温度は、８８０℃以下であることが好ましく、８６０℃以下であることがより好ましい。熱処理温度がこのように低いほど、リチウムがより揮発し難くなるため、リチウム遷移金属複合酸化物の分解を確実に防止して、充放電容量、出力特性等が良好なリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができる。

[0087] 第３熱処理工程Ｓ３３における熱処理時間は、０．５時間以上とすることが好ましい。また、熱処理時間は、１５時間以下とすることが好ましい。熱処理時間がこの範囲であると、ニッケル、マンガン等を十分に酸化して、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化が低減されたリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができる。また、熱処理の所要時間が短縮されるため、リチウム遷移金属複合酸化物の生産性を向上させることができる。

[0088] 第３熱処理工程Ｓ３３は、酸化性雰囲気で行うことが好ましい。雰囲気の酸素濃度は、８０％以上とすることが好ましく、９０％以上とすることがより好ましく、９５％以上とすることが更に好ましい。また、雰囲気の二酸化炭素濃度は、５％以下とすることが好ましく、１％以下とすることがより好ましい。また、第３熱処理工程Ｓ３３は、酸化性ガスの気流下で行うことが好ましい。酸化性ガスの気流下で熱処理を行うと、ニッケル、マンガン等を確実に酸化させることができるし、雰囲気中に放出された二酸化炭素を確実

に排除することができる。

[0089] 焼成工程Ｓ２０においては、熱処理の手段として、ロータリーキルン等の回転炉、ローラーハースキルン、トンネル炉、プッシャー炉等の連続炉、バッチ炉等の適宜の熱処理装置を用いることができる。第１熱処理工程Ｓ３１、第２熱処理工程Ｓ３２、及び、第３熱処理工程Ｓ３３は、それぞれ、同一の熱処理装置を用いて行ってもよいし、互いに異なる熱処理装置を用いて行ってもよい。また、各熱処理工程は、雰囲気を入れ替えて断続的に行ってもよいし、雰囲気中のガスを排気しながら熱処理を行う場合は、連続的に行ってもよい。なお、第１熱処理工程Ｓ３１は、水分等を除去することを主な目的とするため、原料として水酸化物でなく酸化物を用いる場合のように、原料に由来する水分を脱水する必要がない場合には、第１熱処理工程Ｓ３１を省略して第２熱処理工程Ｓ３２から始めてもよい。本発明における製造プロセスの要点は、第２前駆体に残留している未反応の炭酸リチウムを、投入した第１前駆体の総質量当たり、０．３質量％以上２質量％以下に低減して第３熱処理工程Ｓ３３で焼成することであり、このようなプロセスを採用することによって本発明の正極活物質を得ることができる。

[0090] 以上の混合工程Ｓ１０、造粒工程Ｓ２０、及び、焼成工程Ｓ３０を経ることにより、組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物で構成された正極活物質を製造することができる。リチウム遷移金属複合酸化物についての回折ピークの強度比$I_{(003)}$／$I_{(104)}$や、ミラー指数（００３）面に帰属される回折ピークの半値幅や、格子定数や、３ａサイトにおけるニッケルのサイト占有率は、主として、ニッケル、マンガン等の金属元素の組成比、第２前駆体に残留している未反応の炭酸リチウムの残留量、焼成工程Ｓ２０における本焼成の条件、例えば、第３熱処理工程Ｓ３３の熱処理温度や熱処理時間の調整によって制御することができる。また、ｄＱ／ｄＶ比（h_A／h_B）は、主として、金属元素の組成比によって制御することができる。組成式（１）で表される化学組成において、十分にカチオンミキシングや結晶性の低下を低減すると共に、適切な結晶子サイズの層状構造を形成させると、高

い充放電容量、良好な充放電サイクル特性を示し、開回路電圧が高く出力特性に優れた正極活物質が得られる。

[0091] なお、合成されたリチウム遷移金属複合酸化物は、不純物を除去する目的等から、焼成工程Ｓ３０の後に、脱イオン水等によって水洗を施す洗浄工程、洗浄されたリチウム遷移金属複合酸化物を乾燥させる乾燥工程等に供してもよい。また、合成されたリチウム遷移金属複合酸化物を解砕する解砕工程、リチウム遷移金属複合酸化物を所定の粒度に分級する分級工程等に供してもよい。

[0092] ＜リチウムイオン二次電池＞

次に、前記のリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質（リチウムイオン二次電池用正極活物質）を正極に用いたリチウムイオン二次電池について説明する。

[0093] 図２は、リチウムイオン二次電池の一例を模式的に示す部分断面図である。

図２に示すように、リチウムイオン二次電池１００は、非水電解液を収容する有底円筒状の電池缶１０１と、電池缶１０１の内部に収容された捲回電極群１１０と、電池缶１０１の上部の開口を封止する円板状の電池蓋１０２と、を備えている。

[0094] 電池缶１０１及び電池蓋１０２は、例えば、ステンレス、アルミニウム等の金属材料によって形成される。正極１１１は、正極集電体１１１ａと、正極集電体１１１ａの表面に形成された正極合剤層１１１ｂと、を備えている。また、負極１１２は、負極集電体１１２ａと、負極集電体１１２ａの表面に形成された負極合剤層１１２ｂと、を備えている。

[0095] 正極集電体１１１ａは、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル等によって形成される。金属箔は、例えば、１５μｍ以上２５μｍ以下程度の厚さにすることができる。正極合剤層１１１ｂは、前記のリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質を含んでなる。正極合剤層１１１ｂは、例えば、正極活物質と、導電材、

結着剤等とを混合した正極合剤によって形成される。

[0096] 負極集電体１１２ａは、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金等の金属箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル等によって形成される。金属箔は、例えば、７μｍ以上１０μｍ以下程度の厚さにすることができる。負極合剤層１１２ｂは、リチウムイオン二次電池用負極活物質を含んでなる。負極合剤層１１２ｂは、例えば、負極活物質と、導電材、結着剤等とを混合した負極合剤によって形成される。

[0097] 負極活物質としては、一般的なリチウムイオン二次電池に用いられる適宜の種類を用いることができる。負極活物質の具体例としては、天然黒鉛、石油コークス、ピッチコークス等から得られる易黒鉛化材料を２５００℃以上の高温で処理したもの、メソフェーズカーボン、非晶質炭素、黒鉛の表面に非晶質炭素を被覆したもの、天然黒鉛又は人造黒鉛の表面を機械的処理することにより表面の結晶性を低下させた炭素材、高分子等の有機物を炭素表面に被覆・吸着させた材料、炭素繊維、リチウム金属、リチウムとアルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウム等との合金、シリコン粒子又は炭素粒子の表面に金属を担持した材料、スズ、ケイ素、リチウム、チタン等の酸化物等が挙げられる。担持させる金属としては、例えば、リチウム、アルミニウム、スズ、インジウム、ガリウム、マグネシウム、これらの合金等が挙げられる。

[0098] 導電材としては、一般的なリチウムイオン二次電池に用いられる適宜の種類を用いることができる。導電材の具体例としては、黒鉛、アセチレンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等の炭素粒子や、ピッチ系、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）系等の炭素繊維が挙げられる。これらの導電材は、一種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。導電材の量は、例えば、合剤全体に対して、３質量％以上１０質量％以下とすることができる。

[0099] 結着剤としては、一般的なリチウムイオン二次電池に用いられる適宜の種類を用いることができる。結着剤の具体例としては、ポリフッ化ビニリデン

（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、スチレン－ブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル、変性ポリアクリロニトリル等が挙げられる。これらの結着剤は、一種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。また、カルボキシメチルセルロース等の増粘性の結着剤を併用してもよい。結着剤の量は、例えば、合剤全体に対して、２質量％以上１０質量％以下とすることができる。

[0100] 正極１１１や負極１１２は、一般的なリチウムイオン二次電池用電極の製造方法に準じて製造することができる。例えば、活物質と、導電材、結着剤等とを溶媒中で混合して電極合剤を調製する合剤調製工程と、調製された電極合剤を集電体等の基材上に塗布した後、乾燥させて電極合剤層を形成する合剤塗工工程と、電極合剤層を加圧成形する成形工程と、を経て製造することができる。

[0101] 合剤調製工程では、材料を混合する混合手段として、例えば、プラネタリーミキサ、ディスパーミキサ、自転・公転ミキサ等の適宜の混合装置を用いることができる。溶媒としては、例えば、Ｎ－メチルピロリドン、水、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等を用いることができる。

[0102] 合剤塗工工程では、調製されたスラリー状の電極合剤を塗布する手段として、例えば、バーコーター、ドクターブレード、ロール転写機等の適宜の塗布装置を用いることができる。塗布された電極合剤を乾燥する手段としては、例えば、熱風加熱装置、輻射加熱装置等の適宜の乾燥装置を用いることができる。

[0103] 成形工程では、電極合剤層を加圧成形する手段として、例えば、ロールプレス等の適宜の加圧装置を用いることができる。正極合剤層１１１ｂについては、例えば、１００μｍ以上３００μｍ以下程度の厚さにすることができる。また、負極合剤層１１２ｂについては、例えば、２０μｍ以上１５０μ

ｍ以下程度の厚さにすることができる。加圧成形した電極合剤層は、必要に応じて正極集電体と共に裁断して、所望の形状のリチウムイオン二次電池用電極とすることができる。

[0104] 図２に示すように、捲回電極群１１０は、帯状の正極１１１と負極１１２とをセパレータ１１３を挟んで捲回することにより形成される。捲回電極群１１０は、例えば、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド等で形成された軸心に捲回されて、電池缶１０１の内部に収容される。

[0105] セパレータ１１３としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン－ポリプロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、アラミド樹脂等の微多孔質フィルムや、このような微多孔質フィルムの表面にアルミナ粒子等の耐熱性物質を被覆したフィルム等を用いることができる。

[0106] 図２に示すように、正極集電体１１１ａは、正極リード片１０３を介して電池蓋１０２と電気的に接続される。一方、負極集電体１１２ａは、負極リード片１０４を介して電池缶１０１の底部と電気的に接続される。捲回電極群１１０と電池蓋１０２との間、及び、捲回電極群１１０と電池缶１０１の底部との間には、短絡を防止する絶縁板１０５が配置される。正極リード片１０３及び負極リード片１０４は、それぞれ正極集電体１１１ａや負極集電体１１２ａと同様の材料で形成され、正極集電体１１１ａ及び負極集電体１１２ａのそれぞれにスポット溶接、超音波圧接等によって接合される。

[0107] 電池缶１０１は、内部に非水電解液が注入される。非水電解液の注入方法は、電池蓋１０２を開放した状態で直接注入する方法であってもよいし、電池蓋１０２を閉鎖した状態で電池蓋１０２に設けた注入口から注入する方法等であってもよい。電池缶１０１は、電池蓋１０２がかしめ等によって固定されて封止される。電池缶１０１と電池蓋１０２との間には、絶縁性を有する樹脂材料からなるシール材１０６が挟まれ、電池缶１０１と電池蓋１０２とが互いに電気的に絶縁される。

[0108] 非水電解液は、電解質と、非水溶媒と、を含んで組成される。電解質とし

ては、例えば、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＣｌＯ$_4$等の各種のリチウム塩を用いることができる。非水溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネートや、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、メチルアセテート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の鎖状カルボン酸エステルや、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状カルボン酸エステルや、エーテル類等を用いることができる。電解質の濃度は、例えば、０．６Ｍ以上１．８Ｍ以下とすることができる。

[0109] 非水電解液は、電解液の酸化分解、還元分解の抑制や、金属元素の析出防止や、イオン伝導性の向上や、難燃性の向上等を目的として、各種の添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えば、リン酸トリメチル、亜リン酸トリメチル等の有機リン化合物や、１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンサルトン等の有機硫黄化合物や、ポリアジピン酸無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の無水カルボン酸類、ホウ酸トリメチル、リチウムビスオキサレートボレート等のホウ素化合物等が挙げられる。

[0110] 以上の構成を有するリチウムイオン二次電池１００は、電池蓋１０２を正極外部端子、電池缶１０１の底部を負極外部端子として、外部から供給された電力を捲回電極群１１０に蓄電することができる。また、捲回電極群１１０に蓄電されている電力を外部の装置等に供給することができる。なお、このリチウムイオン二次電池１００は、円筒形の形態とされているが、リチウムイオン二次電池の形状や電池構造は特に限定されず、例えば、角形、ボタン形、ラミネートシート形等の適宜の形状やその他の電池構造を有していてもよい。

[0111] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、各種の用途に使用することができる。用途としては、例えば、携帯電子機器、家庭用電気機器等の小型電源や、電力貯蔵装置、無停電電源装置、電力平準化装置等の定置用電源や、船舶、鉄道車両、ハイブリッド鉄道車両、ハイブリット自動車、電気自動

車等の駆動電源等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記のリチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルの含有率が高く、高い充放電容量を示すのに加え、開回路電圧が高く出力特性が良好であるため、低ＳＯＣにおいて高出力が要求される車載用等として、特に好適に用いることができる。

[0112] リチウムイオン二次電池に用いられている正極活物質の化学組成は、電池を分解して正極を構成する正極活物質を採取し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析、原子吸光分析等を行うことによって確認することができる。リチウムの組成比（組成式（１）における１＋ａ）は充電状態に依存するため、リチウムの係数ａが－０．９≦ａ≦０．０４を満たすか否かに基づいて、正極活物質の化学組成を判断することもできる。

実施例

[0113] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。

[0114] 本発明の実施例に係る正極活物質を合成し、Ｘ線回折プロファイル、放電容量、開回路電圧、充放電サイクル特性（容量維持率）について評価した。また、実施例の対照として、化学組成を変えた比較例に係る正極活物質を合成し、同様に評価した。

[0115] ［実施例１］

はじめに、原料として、炭酸リチウム、水酸化ニッケル、炭酸コバルト、炭酸マンガンを用意し、各原料を金属元素のモル比でＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎが、１．０２：０．８５：０．０４：０．１１となるように秤量し、固形分比が２０質量％となるように純水を加えた。そして、粉砕機で湿式粉砕（湿式混合）して平均粒径が０．３μｍ未満となるように原料スラリーを調製した（混合工程Ｓ１０）。

[0116] 続いて、得られた原料スラリーをディスク式のスプレードライヤ（ＧＥＡ社製、ＳＤ－６．３Ｒ）で噴霧乾燥させて平均粒径が５μｍ以上３０μｍ以下の造粒体を得た（造粒工程Ｓ２０）。ディスクの回転数は２８０００ｒｐ

ｍである。そして、乾燥させた造粒体を熱処理してリチウム遷移金属複合酸化物を焼成した（焼成工程Ｓ３０）。具体的には、造粒体を、連続搬送炉で、大気雰囲気下、３６０℃で１．５時間にわたって熱処理して第１前駆体を得た（第１熱処理工程Ｓ３１）。そして、第１前駆体を、酸素ガス雰囲気に置換した焼成炉で、酸素気流中、６５０℃で６時間にわたって熱処理して第２前駆体を得た（第２熱処理工程Ｓ３２）。その後、第２前駆体を、酸素ガス雰囲気に置換した焼成炉で、酸素気流中、８５０℃で２時間にわたって熱処理（本焼成）してリチウム遷移金属複合酸化物を得た（第３熱処理工程Ｓ３３）。焼成によって得られた焼成粉は、目開き５３μｍの篩を用いて分級し、篩下の粉体を試料の正極活物質とした。

[0117] ［実施例２］

原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝１．０６：０．８５：０．０４：０．１１に変更し、本焼成の温度を８４０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0118] ［実施例３］

原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝０．９８：０．８５：０．０４：０．１１に変更し、本焼成の温度を８６０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0119] ［実施例４］

原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝１．０２：０．９０：０．０３：０．０７に変更し、本焼成の温度を８４０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0120] ［実施例５］

原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝１．０２：０．９４：０．０２：０．０４に変更し、本焼成の温度を８３０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0121] ［実施例６］

原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝１．００：０．８５：０．０２

：０．１３に変更し、本焼成の温度を８６０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0122] ［実施例７］

原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝１．０２：０．９０：０．０４：０．０６に変更し、本焼成の温度を８４０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0123] ［実施例８］

原料として酸化チタンを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｔｉ＝１．０４：０．８０：０．０４：０．１５：０．０１に変更し、本焼成の温度を８８０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0124] ［実施例９］

原料として酸化チタンを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｔｉ＝１．０２：０．８５：０．０４：０．１０：０．０１に変更し、本焼成の温度を８６０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0125] ［実施例１０］

原料として酸化ジルコニウムを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｚｒ＝１．０２：０．８５：０．０４：０．１０：０．０１に変更し、本焼成の温度を８６０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0126] ［実施例１１］

原料として酸化アルミニウムを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ａｌ＝１．０２：０．８５：０．０４：０．１０：０．０１に変更し、本焼成の温度を８６０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0127] ［実施例１２］

原料として酸化マグネシウムを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ

：Ｍｎ：Ｍｇ＝１．０２：０．８５：０．０４：０．１０：０．０１に変更し、本焼成の温度を８６０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0128] ［実施例１３］

原料として酸化チタンを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｔｉ＝１．０２：０．８５：０．０４：０．０９：０．０２に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0129] ［実施例１４］

原料として酸化チタンを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｔｉ＝１．０２：０．８５：０．０４：０．０８：０．０３に変更し、本焼成の温度を８４０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0130] ［実施例１５］

原料として酸化チタンを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｔｉ＝１．０２：０．９０：０．０３：０．０６：０．０１に変更し、本焼成の温度を８４０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0131] ［実施例１６］

原料として酸化チタンを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｔｉ＝１．０２：０．９０：０．０３：０．０５：０．０２に変更し、本焼成の温度を８４０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0132] ［実施例１７］

原料として酸化チタンを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｔｉ＝１．０２：０．９０：０．０３：０．０４：０．０３に変更し、本焼成の温度を８３０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0133] ［実施例１８］

原料として炭酸コバルトを省く一方で酸化チタンを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｍｎ：Ｔｉ＝１．０２：０．９０：０．０８：０．０２に変更し、本焼成の温度を８４０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0134] ［比較例１］

原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝１．０４：０．７５：０．０４：０．２１に変更し、本焼成の温度を８６０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0135] ［比較例２］

原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝１．０８：０．８５：０．０４：０．１１に変更し、本焼成の温度を８４０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0136] ［比較例３］

原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝０．９６：０．８５：０．０４：０．１１に変更し、本焼成の温度を８６０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0137] ［比較例４］

原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝１．０４：０．８０：０．１０：０．１０に変更し、本焼成の温度を８６０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0138] ［比較例５］

原料として酸化チタンを追加し、原料のモル比をＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｔｉ＝１．０４：０．８０：０．１５：０．０４：０．０１に変更し、本焼成の温度を８４０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極活物質を得た。

[0139] （正極活物質の化学組成、比表面積の測定）

合成した正極活物質の化学組成を、ＩＣＰ－ＡＥＳ発光分光分析装置「ＯＰＴＩＭＡ８３００」（パーキンエルマー社製）を使用して、高周波誘導結

合プラズマ発光分光分析によって分析した。また、正極活物質の酸素量（組成式（１）におけるα）を不活性ガス融解－赤外線吸収法によって分析した。その結果、実施例１～１８に係る正極活物質、比較例１～５に係る正極活物質は、いずれも、リチウムのみが仕込みと異なる、表２に示すとおりの化学組成であり、且つ、－０．２＜α＜０．２を満たすことが確認された。各正極活物質のコバルトとマンガンとの組成比（ｃ／ｄ）は、表２に示す数値となった。また、正極活物質の比表面積を、自動比表面積測定装置「ＢＥＬＣＡＴ」（日本ベル社製）を使用してＢＥＴ法により求めた。その結果を表２に示す。

[0140]（粉末Ｘ線回折測定、結晶構造解析）

合成した正極活物質の結晶構造を、粉末Ｘ線回折装置「ＲＩＮＴ－ＵＩｔｉｍａＩＩＩ」（リガク社製）を使用して次の条件で測定した。はじめに、作製した正極活物質の粉末をガラス試料板の枠内に充填し、粉末の表面をガラス板で平滑化した。そして、線源：ＣｕＫα、管電圧：４８ｋＶ、管電流：２８ｍＡ、走査範囲：１５°≦２θ≦８０°、走査速度：１．０°／ｍｉｎ、サンプリング間隔：０．０２°／ｓｔｅｐ、発散スリット（開き角）：０．５°、散乱スリット（開き角）：０．５°、受光スリット（開き幅）：０．１５ｍｍの条件でＸ線回折スペクトル（プロファイル）を測定した。実施例１～１８に係る正極活物質と、比較例１～５に係る正極活物質は、いずれも六方晶に帰属した。

[0141] 続いて、粉末Ｘ線回折パターン総合解析ソフトウェア「Ｊａｄｅ７」（リガク社製）を使用して、測定されたＸ線回折スペクトルについて、$K\alpha_2$線による回折ピークの除去、バックグラウンド強度の除去、回折ピークの平滑化処理を行った。その後、ミラー指数（００３）面に帰属される回折ピークの積分強度$I_{(003)}$、ミラー指数（１０４）面に帰属される回折ピークの積分強度$I_{(104)}$を計算し、回折ピークの強度比$I_{(003)}/I_{(104)}$を求めた。また、ミラー指数（００３）面に帰属される回折ピークの半値幅として、最大強度の１／２以上の強度がある回折角幅を求めた。また、回折角２θ＝１５～

５０°の範囲に現れた計６本の回折ピーク（（ｈｋｌ）＝（００３），（１０１），（００６），（０１２），（１０４），（０１５））の回折角の測定値から、最小二乗法を用いて、六方晶系の単位格子におけるａ軸の格子定数、及び、ｃ軸の格子定数を計算した。

[0142] さらに、結晶構造中のリチウムサイトに対するニッケルによるカチオンミキシング率（３ａサイトにおけるニッケルのサイト占有率）を、リートベルト解析ソフトウェア「Ｒｉｅｔａｎ－ＦＰ」を使用し、正極活物質の化学組成とＸ線回折スペクトルを用いて定量した。正極活物質は、α－ＮａＦｅO_2型の結晶構造を有すると仮定し、空間群Ｒ－３ｍに帰属される結晶構造中の３ａサイトがＬｉ又はＮｉで占有されており、３ｂサイトがＣｏ、Ｍｎ、Ｍか、残りのＬｉ又はＮｉで占有されており、６ｃサイトがＯで占有されていると仮定して精密化を行った。そして、カチオンミキシング率（３ａサイトにおけるニッケルのサイト占有率）を、全３ａサイトあたりニッケルによって占有されている３ａサイトの割合を計算することによって求めた。これらの結果を表２に示す。

[0143] （放電容量、開回路電圧、容量維持率）

合成した正極活物質を正極の材料として用いてリチウムイオン二次電池を作製し、リチウムイオン二次電池の放電容量、開回路電圧、容量維持率を求めた。はじめに、作製した正極活物質と、炭素系の導電材と、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）に予め溶解させた結着剤とを質量比で９４：４．５：１．５となるように混合した。そして、均一に混合した正極合剤スラリーを、厚さ２０μｍのアルミニウム箔の正極集電体上に、塗布量が１０ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布した。次いで、正極集電体に塗布された正極合剤スラリーを１２０℃で熱処理し、溶媒を留去することによって正極合剤層を形成した。その後、正極合剤層を熱プレスで加圧成形し、直径１５ｍｍの円形状に打ち抜いて正極とした。

[0144] 続いて、作製した正極と負極とセパレータを用いて、リチウムイオン二次電池を作製した。負極としては、直径１６ｍｍの円形状に打ち抜いた金属リ

チウムを用いた。セパレータとしては、厚さ３０μｍのポリプロピレン製の多孔質セパレータを用いた。正極と負極とをセパレータを介して非水電解液中で対向させて、リチウムイオン二次電池を組み付けた。非水電解液としては、体積比が３：７となるようにエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを混合した溶媒に、１．０ｍｏｌ／Ｌとなるように$LiPF_6$を溶解させた溶液を用いた。

[0145] 作製したリチウムイオン二次電池を、２５℃の環境下で、正極合剤の重量基準で４０Ａ／ｋｇ、上限電位４．３Ｖの定電流／定電圧で充電した。そして、正極合剤の重量基準で４０Ａ／ｋｇの定電流で下限電位２．５Ｖまで放電し、放電容量（初期容量）を測定した。その結果を表２及び図３に示す。

[0146] 続いて、初期容量を測定したリチウム二次電池を、２５℃の環境下で、正極合剤の重量基準で４０Ａ／ｋｇ、上限電位４．３Ｖの定電流／定電圧で充電した。そして、正極合剤の重量基準で４０Ａ／ｋｇの定電流で下限電位２．５Ｖまで放電した。次いで、低ＳＯＣとして、この放電時の充電容量の１０％まで、正極合剤の重量基準で４０Ａ／ｋｇで充電し、２時間休止した後の開回路電圧（open circuit voltage：ＯＣＶ）を測定した。その後、－２０℃の環境下で、正極合剤の重量基準で２０、４０又は６０Ａ／ｋｇの定電流で１０秒間放電し、ＯＣＶと放電開始後１０秒目の電圧差ΔＶと電流Ｉの傾きから、－２０℃における１０秒目の直流内部抵抗Ｒ（＝ΔＶ／Ｉ）を求めた。これらの結果を表２及び図４に示す。

[0147] また、別途初期容量を測定したリチウム二次電池を、同じ条件で更に１サイクル充放電した。この２サイクル目の充放電効率が９９％以上であり、副反応がほぼないことを確認した。そして、２サイクル目の充電において、横軸が電圧Ｖであり、縦軸が充電容量Ｑを電圧Ｖで微分したｄＱ／ｄＶであるｄＱ／ｄＶ曲線を描写した。電圧Ｖと充電容量Ｑのデータは２０秒間隔で取得し、その微小間隔毎に算出したΔＱ／ΔＶの傾きをｄＱ／ｄＶとした。そして、電圧が３．７～３．８Ｖの範囲におけるピーク高さの最大値（ｄＱ／ｄＶの最大値）と、電圧が４．１～４．３Ｖの範囲におけるピーク高さの最

大値（ｄＱ／ｄＶの最大値）との比（ｄＱ／ｄＶ比）を求めた。その結果を表２に示す。

[0148] 次に、２５℃の環境下で、正極合剤の重量基準で１００Ａ／ｋｇ、上限電位４．３Ｖの定電流／定電圧で充電した。そして、正極合剤の重量基準で１００Ａ／ｋｇの定電流で下限電位２．５Ｖまで放電するサイクルを計１００サイクル行い、１００サイクル後の放電容量を測定した。初期容量に対する１００サイクル後の放電容量の分率を容量維持率として計算した。その結果を表２及び図５に示す。

[0149]

[表2]

	化学組成(測定値) $Li_{1+a}Ni_bCo_cMn_dM_eO_{2+\alpha}$									格子定数		回折ピーク		比表面積	dQ/dV比	カチオンミキシング率	放電容量	開回路電圧	内部抵抗	100サイクル容量維持率
	Li (1+a)	Ni (b)	Co (c)	Mn (d)	(e) Ti	Zr	Al	Mg	Co/Mn (c/d)	a軸 [Å]	c軸 [Å]	強度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$	半値幅 (003)[deg]	[m^2/g]		[%]	[Ah/kg]	25℃[V]	-20℃[Ω]	[%]
実施例1	1.00	0.85	0.04	0.11	-	-	-	-	0.364	2.878	14.225	1.31	0.115	0.61	1.03	3.11	207	3.59	648	92
実施例2	1.04	0.85	0.04	0.11	-	-	-	-	0.364	2.878	14.224	1.36	0.110	0.44	-	-	202	3.58	-	91
実施例3	0.96	0.85	0.04	0.11	-	-	-	-	0.364	2.879	14.225	1.29	0.123	1.06	-	-	200	3.58	-	90
実施例4	1.00	0.90	0.03	0.07	-	-	-	-	0.429	2.878	14.215	1.44	0.118	0.75	2.00	3.68	214	3.60	591	93
実施例5	1.00	0.94	0.02	0.04	-	-	-	-	0.500	2.879	14.216	1.51	0.119	0.86	-	-	217	3.61	-	91
実施例6	0.98	0.85	0.02	0.13	-	-	-	-	0.154	2.878	14.223	1.22	0.127	0.99	-	-	198	3.58	-	92
実施例7	1.00	0.90	0.04	0.06	-	-	-	-	0.667	2.878	14.220	1.51	0.113	1.14	-	-	215	3.60	-	89
実施例8	1.02	0.80	0.04	0.15	0.01	-	-	-	0.267	2.878	14.227	1.25	0.119	0.91	-	-	190	3.57	-	90
実施例9	1.00	0.85	0.04	0.10	0.01	-	-	-	0.400	2.878	14.230	1.34	0.116	0.74	1.06	2.76	205	3.59	679	93
実施例10	1.00	0.85	0.04	0.10	-	0.01	-	-	0.400	2.878	14.222	1.29	0.113	0.87	-	-	205	3.59	695	94
実施例11	1.00	0.85	0.04	0.10	-	-	0.01	-	0.400	2.878	14.233	1.31	0.115	0.86	-	-	202	3.59	717	93
実施例12	1.00	0.85	0.04	0.10	-	-	-	0.01	0.400	2.878	14.237	1.24	0.119	0.70	-	-	198	3.58	744	91
実施例13	1.00	0.85	0.04	0.09	0.02	-	-	-	0.444	2.878	14.233	1.33	0.110	0.84	0.97	-	202	3.59	-	96
実施例14	1.00	0.85	0.04	0.08	0.03	-	-	-	0.500	2.879	14.240	1.28	0.101	0.73	0.77	-	196	3.58	-	97
実施例15	1.00	0.90	0.03	0.06	0.01	-	-	-	0.500	2.880	14.219	1.45	0.118	0.81	1.91	-	210	3.60	551	94
実施例16	1.00	0.90	0.03	0.05	0.02	-	-	-	0.600	2.880	14.226	1.48	0.118	0.83	1.67	2.48	206	3.59	-	94
実施例17	1.00	0.90	0.03	0.04	0.03	-	-	-	0.750	2.881	14.239	1.43	0.117	0.92	1.26	-	200	3.58	-	96
実施例18	1.01	0.90	-	0.08	0.02	-	-	-	0.000	2.880	14.226	1.27	0.108	0.45	-	-	196	3.60	620	90
比較例1	1.02	0.75	0.04	0.21	-	-	-	-	0.190	2.874	14.230	1.14	0.134	1.25	0.27	4.60	176	3.53	1124	80
比較例2	1.06	0.85	0.04	0.11	-	-	-	-	0.364	2.876	14.221	1.17	0.101	0.29	0.64	4.14	185	3.56	956	86
比較例3	0.94	0.85	0.04	0.11	-	-	-	-	0.364	2.877	14.227	1.12	0.128	1.10	0.48	-	182	3.56	-	75
比較例4	1.02	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	1.000	2.873	14.220	1.28	0.109	0.42	0.37	-	187	3.56	-	86
比較例5	1.02	0.80	0.15	0.04	0.01	-	-	-	3.750	2.869	14.215	1.34	0.124	0.58	0.53	2.75	194	3.55	873	94

[0150] 表２に示すように、実施例１～１８は、組成式（１）で表される化学組成

が満たされており、コバルトとマンガンとの組成比（ｃ／ｄ）が０．７５以下である。そのため、ａ軸の格子定数が２．８７８Å以上、回折ピークの強度比Ｉ$_{(003)}$／Ｉ$_{(104)}$が１．２以上、ミラー指数（００３）面に帰属される回折ピークの半値幅が０．１３０以下になり、ある程度の結晶子サイズを持ち、格子歪みが少ない一方で、ａ軸の格子定数が大きい層状構造が形成された。その結果、概ね２００Ａｈ／ｋｇを超える高い放電容量が得られ、充放電サイクル特性も良好になった。また、１０％の低ＳＯＣにおいて、比較的高い開回路電圧が得られており、低ＳＯＣにおける高出力化ないし内部抵抗の低減を図れることが確認された。ｄＱ／ｄＶ比は０．７０以上に大きくなって、十分に高い容量維持率等が得られ、ニッケルの価数変化の利用率を一定以上の水準で確保できることが確認された。また、カチオンミキシング率は４％未満の低い数値になることが確認された。

[0151] これに対し、比較例１は、Ｎｉ量が少ないため、高い放電容量が得られなかった。また、高いａ軸の格子定数や回折ピークの強度比Ｉ$_{(003)}$／Ｉ$_{(104)}$が得られず、結晶化度の低下が生じている可能性が示唆された。カチオンミキシング率は４％以上になっており、結晶構造の欠陥による放電容量等への悪影響が確認された。

[0152] また、比較例２は、炭酸リチウムの仕込み量が多く、Ｌｉ量が多いため、高いａ軸の格子定数や回折ピークの強度比Ｉ$_{(003)}$／Ｉ$_{(104)}$が得られず、結晶化度の低下が生じている可能性が示唆された。カチオンミキシング率は４％以上になっており、結晶構造の欠陥による放電容量等への悪影響が確認された。

[0153] また、比較例３は、炭酸リチウムの仕込み量が少なく、Ｌｉ量が少ないため、３価のニッケル等が多くなり、ａ軸の格子定数が小さくなって、高い放電容量、良好な充放電サイクル特性や出力特性が得られなかった。

[0154] また、比較例４は、Ｃｏ量が多く、コバルトとマンガンとの組成比（ｃ／ｄ）が大きいため、高いａ軸の格子定数が得られず、２価のニッケルの割合が十分に増加しなかった可能性が示唆された。原料コストが比較的高い化学

組成になると共に、高い充放電容量と良好な充放電サイクル特性も得られなかった。

[0155] また、比較例５は、チタンを追加したが、Ｃｏ量が多く、コバルトとマンガンとの組成比（ｃ／ｄ）が大きいため、カチオンミキシング率は４％未満になったものの、高いａ軸の格子定数が得られず、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化が十分に低減されなかった可能性が示唆された。原料コストが比較的高い化学組成になると共に、ミラー指数（００３）面に帰属される回折ピークの半値幅も高くなり、常温（２５℃）における開回路電圧が低くなり、常温（２５℃）及び低温（－２０℃）のいずれにおいても直流内部抵抗が高い傾向を示した。

[0156] 図３は、リチウム遷移金属複合酸化物のａ軸の格子定数と放電容量との関係を示す図である。図４は、リチウム遷移金属複合酸化物のａ軸の格子定数と開回路電圧との関係を示す図である。図５は、リチウム遷移金属複合酸化物のａ軸の格子定数と容量維持率との関係を示す図である。

図３～５において、●は、実施例に係る正極活物質についての測定値、▲は、比較例に係る正極活物質についての測定値を示す。

[0157] 図３～５に示すように、リチウムイオン二次電池の容量、充放電サイクル特性、出力特性と、ａ軸の格子定数とには、高い相関がある。ａ軸の格子定数が２．８７８Å以上であると、高い放電容量と共に、高い開回路電圧や、高い容量維持率が得られている。Ｎｉ量を多くしても、４価が安定なマンガンによって、２価のニッケルの割合が増加し、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う結晶構造変化や、結晶性の低下が抑制されたものと考えられる。この効果は、Ｔｉ等、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎ以外の金属元素を添加しなくとも得られており、正極活物質の生産性の観点からも優れていると考えられる。

[0158] 図６は、実施例及び比較例に係るリチウムイオン二次電池のｄＱ／ｄＶ曲線である。図７は、ｄＱ／ｄＶ比と放電容量との関係を示す図である。図８は、ｄＱ／ｄＶ比と開回路電圧との関係を示す図である。図９は、ｄＱ／ｄ

Ｖ比と容量維持率との関係を示す図である。

図６には、実施例４、１５と比較例５の結果を示す。また、図７～９において、●は、実施例１、４、８、９、１３～１７の結果、▲は、比較例１～５の結果を示す。ｄＱ／ｄＶ比は、電圧が３．７～３．８Ｖの範囲におけるピーク高さの最大値（h_B）に対する電圧が４．１～４．３Ｖの範囲におけるピーク高さの最大値（h_A）の比（h_A／h_B）である。

[0159] 図６に示すように、コバルトとマンガンとの組成比（ｃ／ｄ）が小さい実施例では、電圧が４．１～４．３Ｖの範囲に強いピークを生じた。このピークは、Ｈ３相への相変化が生じたことを示しており、ニッケルの４価への価数変化が十分に進んだことを意味する。一方、比較例では、電圧が４．１～４．３Ｖの範囲に強いピークを生じなかった。ニッケルの価数変化の割合が不十分で、Ｈ３相への相変化は十分には起こらなかったものと考えられる。

[0160] 図７～図９に示すように、リチウム二次電池の容量や、充放電サイクル特性や、出力特性と、ｄＱ／ｄＶ比とには、高い正の相関がある。ｄＱ／ｄＶ比が０．７０以上であると、１９０Ａｈ／ｋｇ以上の高い放電容量、３．５７Ｖ以上の高い開回路電圧、８９％以上の高い容量維持率が得られている。ｄＱ／ｄＶ比が高くなる化学組成及び製造条件の採用により、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う結晶構造変化や、結晶性の低下が抑制されたものと考えられる。

符号の説明

[0161] １００　リチウムイオン二次電池

１０１　電池缶

１０２　電池蓋

１０３　正極リード片

１０４　負極リード片

１０５　絶縁板

１０６　シール材

１１０　捲回電極群

１１１　正極

１１１ａ　正極集電体

１１１ｂ　正極合剤層

１１２　負極

１１２ａ　負極集電体

１１２ｂ　負極合剤層

１１３　セパレータ

請求の範囲

[請求項1] 下記組成式（１）；

$Li_{1+a}Ni_bCo_cMn_dM_eO_{2+\alpha}$ ・・・（１）

［但し、組成式（１）において、Ｍは、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎ以外の１種以上の金属元素を表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びαは、それぞれ、－０．０４≦ａ≦０．０４、０．８０≦ｂ＜１．００、０≦ｃ≦０．０４、０＜ｄ＜０．２０、ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１、及び、－０．２＜α＜０．２を満たす数である。］で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、

前記組成式（１）において、ｃ／ｄ≦０．７５を満たすリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項2] 前記組成式（１）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、α－$NaFeO_2$型の結晶構造を有し、空間群Ｒ－３ｍに帰属される結晶構造中の３ａサイトにおけるニッケルのサイト占有率が４％未満である請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項3] ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折スペクトルにおいて、（００３）面に帰属される回折ピークの積分強度を$I_{(003)}$、（１０４）面に帰属される回折ピークの積分強度を$I_{(104)}$としたとき、回折ピークの強度比$I_{(003)}／I_{(104)}$が１．２以上である請求項１又は請求項２に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項4] ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折スペクトルにおいて、（００３）面に帰属される回折ピークの半値幅が０．１３０°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リチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項5] 単位格子におけるａ軸の格子定数が２．８７８×10^{-10}ｍ以上である請求項１から請求項４のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

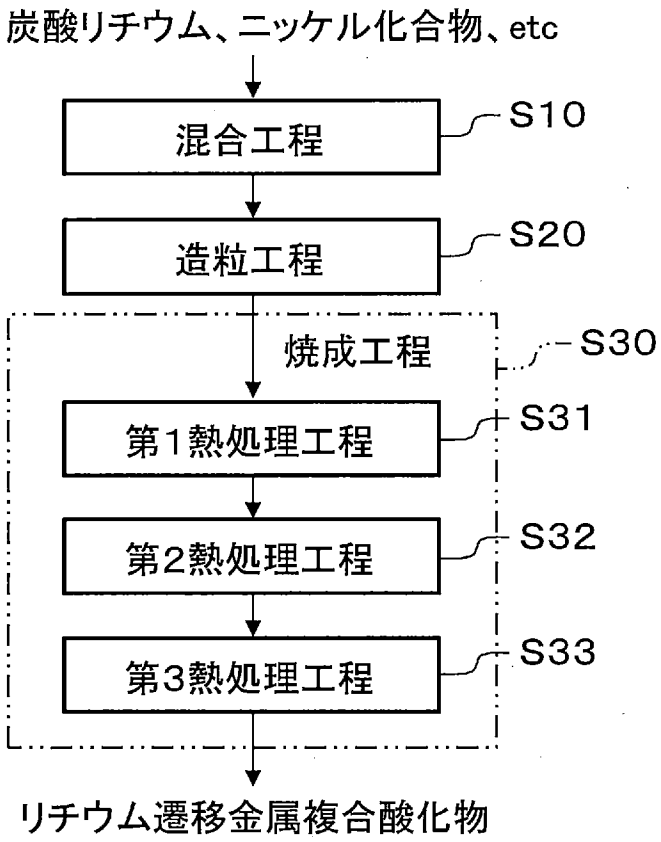
[請求項6] 前記組成式（１）におけるＭが、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｚｒ、

Ｍｏ、Ｎｂ、Ｖ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｔａ、Ｂａ、W及びＹからなる群より選択される１種以上の金属元素を含む請求項１から請求項５のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

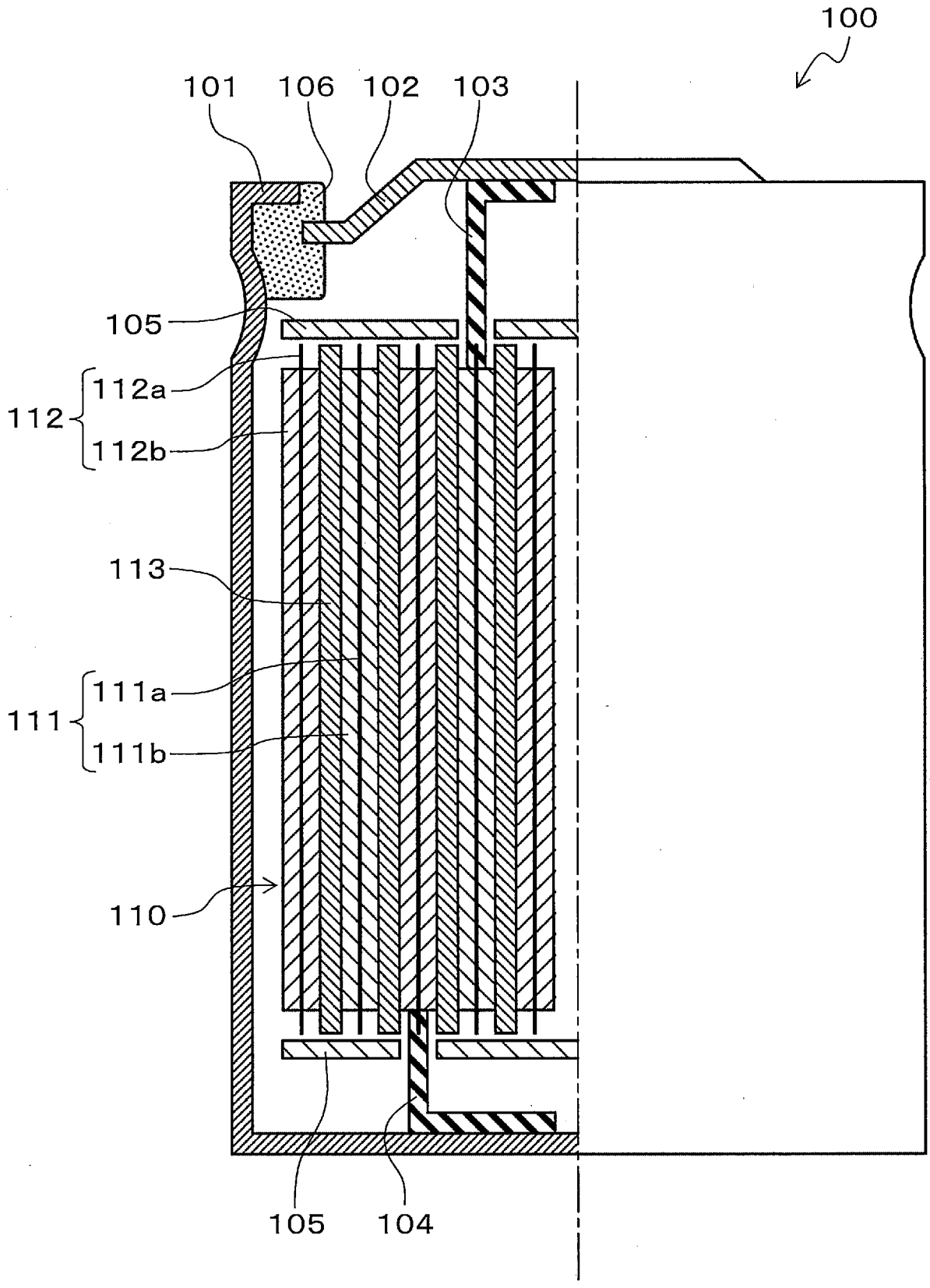
[請求項7] 比表面積が０．２ｍ^2／ｇ以上１．５ｍ^2／ｇ以下である請求項１から請求項６のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[請求項8] 請求項１から請求項７のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含有する正極を備えるリチウムイオン二次電池。

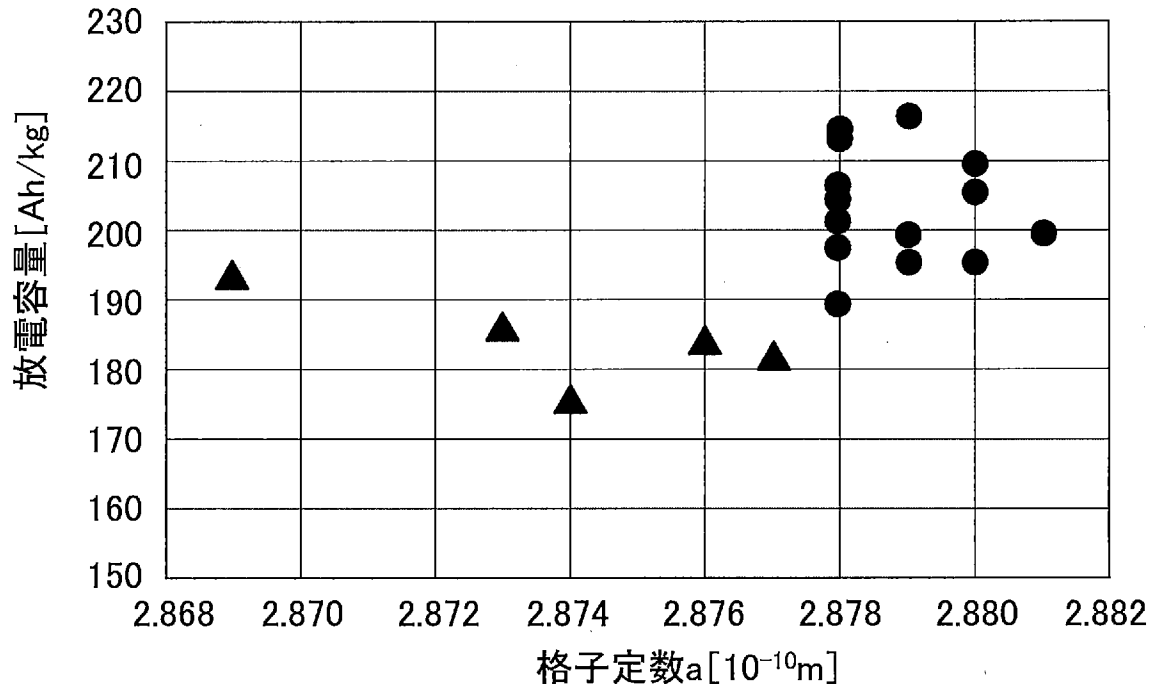
[図1]


炭酸リチウム、ニッケル化合物、etc
混合工程
S10
造粒工程
S20
焼成工程
S30
第1熱処理工程
S31
第2熱処理工程
S32
第3熱処理工程
S33
リチウム遷移金属複合酸化物

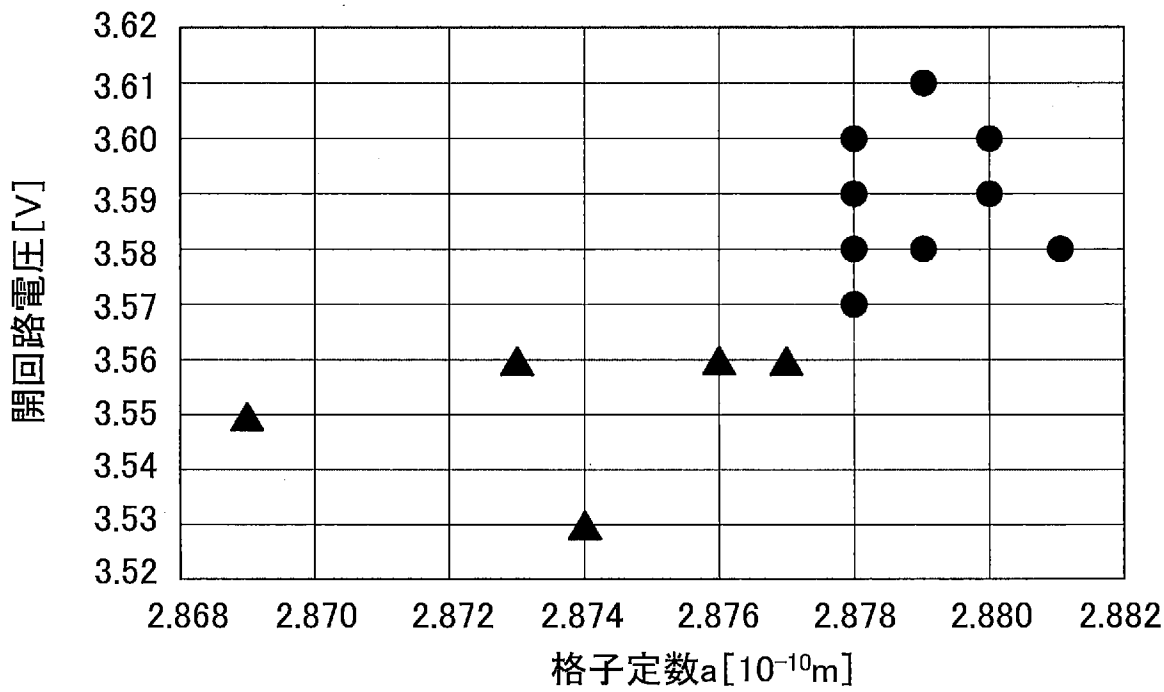
[図2]


100
101
106
102
103
105
112
112a
112b
113
111
111a
111b
110
105
104

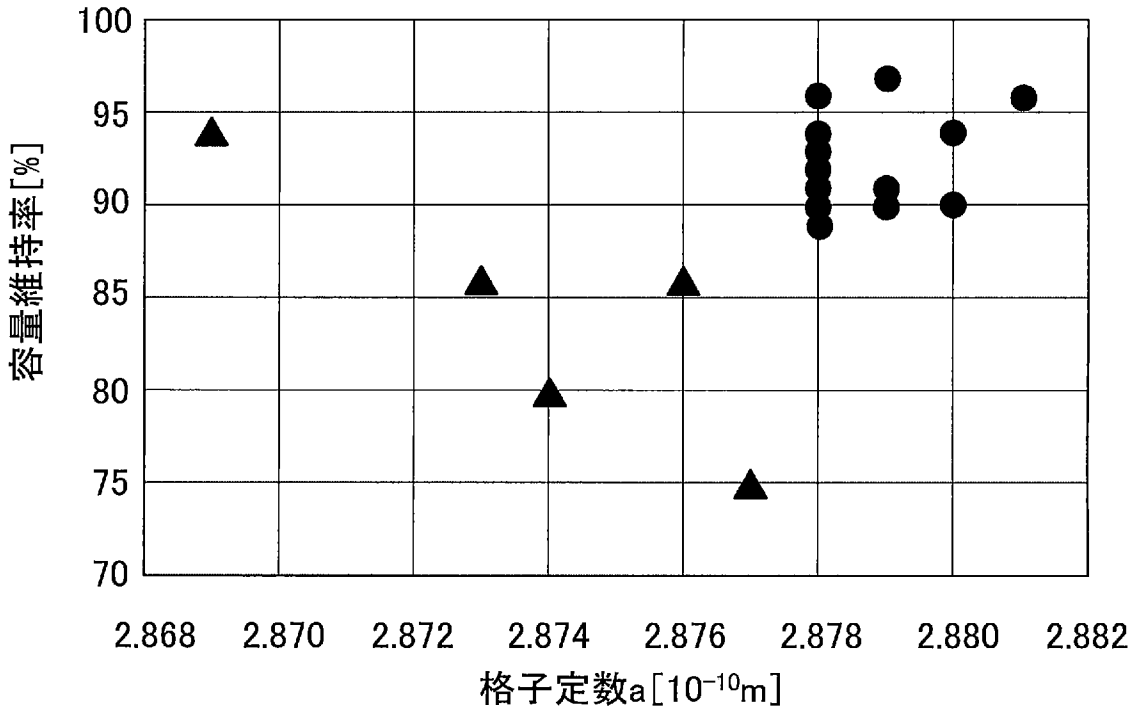
[図3]


230
220
210
200
190
180
170
160
150
放電容量[Ah/kg]
2.868
2.870
2.872
2.874
2.876
2.878
2.880
2.882
格子定数a[10⁻¹⁰m]

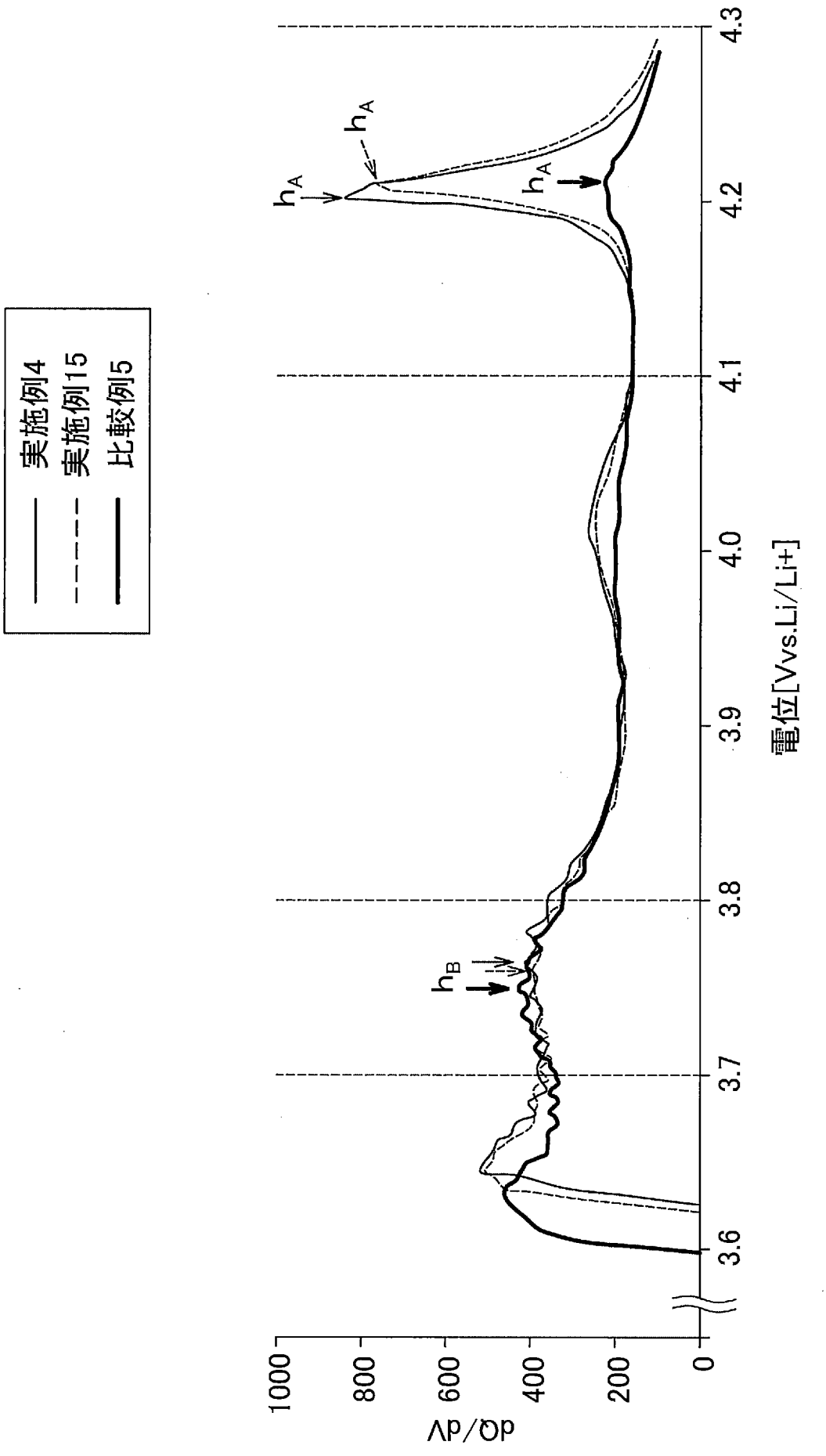
[図4]


3.62
3.61
3.60
3.59
3.58
3.57
3.56
3.55
3.54
3.53
3.52
開回路電圧[V]
2.868
2.870
2.872
2.874
2.876
2.878
2.880
2.882
格子定数a[10⁻¹⁰m]

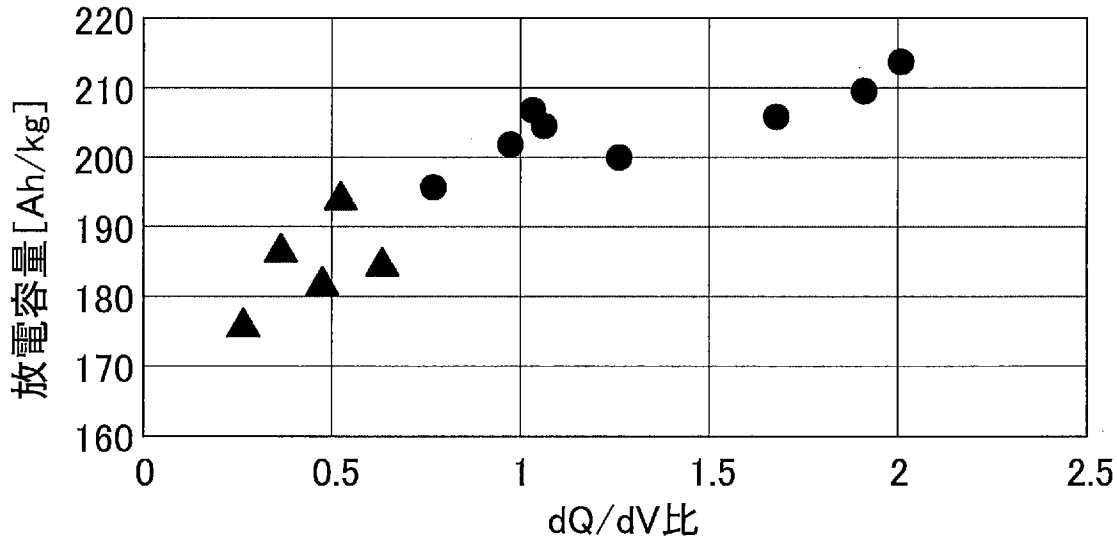
[図5]


100
95
90
85
80
75
70
容量維持率[%]
2.868
2.870
2.872
2.874
2.876
2.878
2.880
2.882
格子定数a[10⁻¹⁰m]

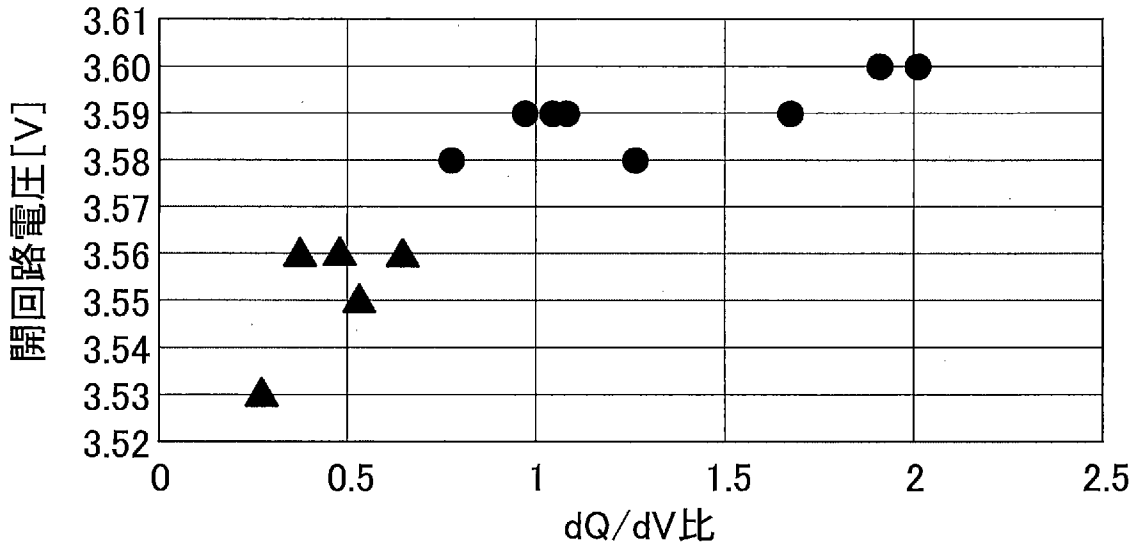
[図6]


実施例4
実施例15
比較例5
dQ/dV
1000
800
600
400
200
0
3.6
3.7
3.8
3.9
4.0
4.1
4.2
4.3
電位[Vvs.Li/Li+]
hA
hA
hA
hB

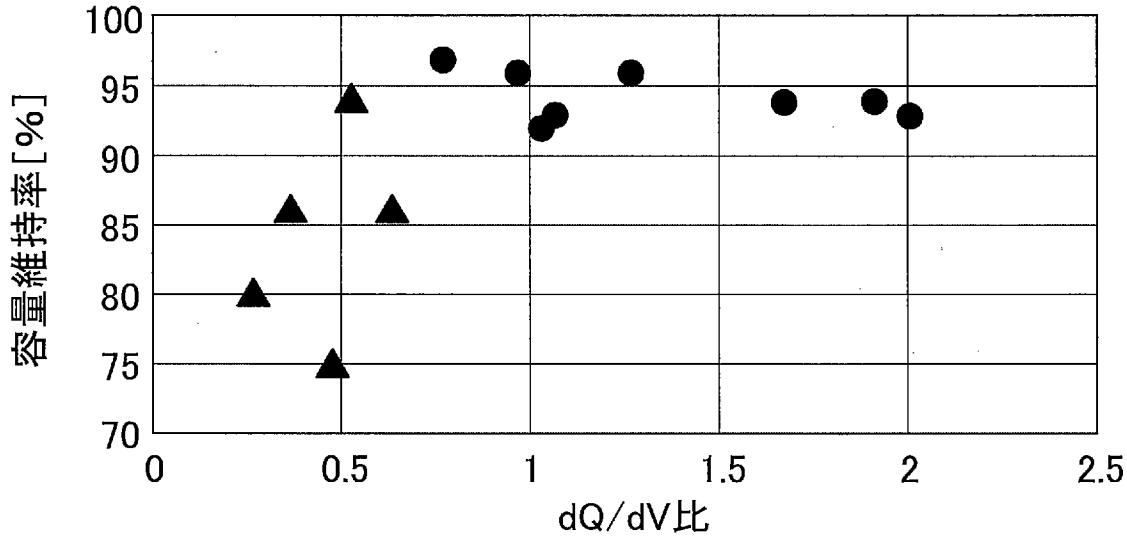
[図7]


220
210
200
190
180
170
160
放電容量[Ah/kg]
0
0.5
1
1.5
2
2.5
dQ/dV比

[図8]


3.61
3.60
3.59
3.58
3.57
3.56
3.55
3.54
3.53
3.52
開回路電圧[V]
0
0.5
1
1.5
2
2.5
dQ/dV比

[図9]


100
95
90
85
80
75
70
容量維持率[%]
0
0.5
1
1.5
2
2.5
dQ/dV比

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/008444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(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. H01M4/525, C01G53/00, H01M4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
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)

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 2010/147179 A1 (HITACHI MAXELL, LTD.) 23 December 2010, claims, examples, tables 1, 3 & US 2011/0269018 A1 claims, examples, tables 1, 3 & KR 10-2011-0126683 A & CN 102356487 A	1, 3, 6-8 4
X Y	WO 2016/103511 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 30 June 2016, claim 8, paragraphs [0044], [0156] & US 2017/0346128 A1 claim 9, paragraphs [0053], [0192] & EP 3240067 A1 & KR 10-2018-0118241 A	1, 3, 6-8 4

☒ 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
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 May 2019 (24.05.2019)	04 June 2019 (04.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/008444

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-17049 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 17 January 2003, paragraphs [0008], [0011], [0025], table 2, fig. 1-3 (Family: none)	1-3, 8 4
X Y	JP 8-171910 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 02 July 1996, paragraphs [0009]-[0033], fig. 2 & US 5626635 A column 2, line 44 to column 8, line 30, fig. 4 & EP 720247 A1	1-2, 8 4
X Y	JP 5-283076 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 29 October 1993, example 4, table 1, fig. 3 & US 5393622 A example 4, fig. 13 & EP 554906 A1	1, 5, 8 4
Y	JP 2001-110419 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 20 April 2001, claim 1, paragraph [0017], fig. 2-3 (Family: none)	4
A	JP 6-96768 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 08 April 1994, entire text & US 5393622 A entire text & EP 554906 A1	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／００８４４４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９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）

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 2010/147179 A1（日立マクセル株式会社）2010.12.23, 特許請求の範囲,実施例,表 1,3 & US 2011/0269018 A1 特許請求の範囲,実施例,表 1,3 & KR 10-2011-0126683 A & CN 102356487 A	1,3,6-8 4
X Y	WO 2016/103511 A1（日産自動車株式会社）2016.06.30, 請求項 8, 段落 0044,0156 & US 2017/0346128 A1 請求項 9,[0053],[0192] & EP 3240067 A1 & KR 10-2018-0118241 A	1,3,6,8 4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０５．２０１９	０４．０６．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　９２７５
高木　康晴
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
X Y	JP 2003-17049 A (株式会社豊田中央研究所) 2003.01.17, 段落 0008,0011,0025,表 2,図 1-3 (ファミリーなし)	1-3,8 4
X Y	JP 8-171910 A (松下電器産業株式会社) 1996.07.02, 段落 0009-0033,図 2 & US 5626635 A column 2 line 44 to column 8 line 30,図 4 & EP 720247 A1	1-2,8 4
X Y	JP 5-283076 A (松下電器産業株式会社) 1993.10.29, 実施例 4,表 1,図 3 & US 5393622 A 実施例 4,図 13 & EP 554906 A1	1,5,8 4
Y	JP 2001-110419 A (日亜化学工業株式会社) 2001.04.20, 請求項 1,段落 0017,図 2-3 (ファミリーなし)	4
A	JP 6-96768 A (松下電器産業株式会社) 1994.04.08, 全文 & US 5393622 A 全文 & EP 554906 A1	1-8