

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7616157号  
(P7616157)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	
H 0 1 M 10/0566(2010.01)	H 0 1 M 10/0566	
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 4/36(2006.01)	H 0 1 M 4/36	C
請求項の数 11 (全26頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-96020(P2022-96020)	(73)特許権者	000003207
(22)出願日	令和4年6月14日(2022.6.14)		トヨタ自動車株式会社
(65)公開番号	特開2023-182420(P2023-182420)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
	A)	(74)代理人	100099759
(43)公開日	令和5年12月26日(2023.12.26)		弁理士 青木 篤
審査請求日	令和5年7月18日(2023.7.18)	(74)代理人	100123582
			弁理士 三橋 真二
		(74)代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74)代理人	100147555
			弁理士 伊藤 公一
		(74)代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		(74)代理人	100133835
			弁理士 河野 努
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 正極活物質粒子、リチウムイオン二次電池、及び、正極活物質粒子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質粒子であって、断面構造において殻及び空隙を有し、  
前記殻が、O2型構造を有し、  
前記殻が、構成元素として、少なくとも、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つの遷移金属元素と、Liと、Oとを含み、  
前記殻の表面が、複数の結晶子によって構成され、  
前記空隙が、前記殻の内壁に沿って存在する、  
正極活物質粒子。

【請求項2】

多重の前記殻を有し、  
前記空隙が、少なくとも一の前記殻と他の前記殻との間に存在する、  
請求項1に記載の正極活物質粒子。

【請求項3】

前記殻の外形が、球状である、  
請求項1に記載の正極活物質粒子。

【請求項4】

粒子表面が、複数の結晶子によって構成される、  
請求項1に記載の正極活物質粒子。

【請求項5】

前記結晶子の直径が、 $1\ \mu\text{m}$ 未満である、  
請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の正極活物質粒子。

【請求項 6】

前記結晶子が、粒子表面に露出する第 1 面を有し、  
前記第 1 面が、平面状である、  
請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の正極活物質粒子。

【請求項 7】

構成元素として、Li、Mn、Ni、Co 及び O を含む、  
請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の正極活物質粒子。

【請求項 8】

$\text{Li}_a\text{Na}_b\text{Mn}_{x-p}\text{Ni}_y\text{-qCo}_z\text{-rM}_{p+q+r}\text{O}_2$  (ここで、 $0 < a \leq 1.0$   
 $0 \leq b \leq 0.20$ 、 $x+y+z=1$ 、且つ、 $0 \leq p+q+r \leq 0.15$  であり、M は  
、B、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、  
Y、Zr、Nb、Mo 及び W から選ばれる少なくとも 1 種の元素である) で示される化学  
組成を有する、

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の正極活物質粒子。

【請求項 9】

リチウムイオン二次電池であって、正極、電解質層及び負極を有し、  
前記正極が、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の正極活物質粒子を含む、  
リチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

前記正極が、電解液を含む、  
請求項 9 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 11】

正極活物質粒子の製造方法であって、  
前駆体粒子を得ること、  
前記前駆体粒子の表面を Na 塩で被覆して、被覆粒子を得ること、  
前記被覆粒子を焼成して、P2 型構造を有する Na 含有遷移金属酸化物粒子を得ること  
及び、

イオン交換によって、前記 Na 含有遷移金属酸化物粒子の Na の少なくとも一部を Li  
に置換して、正極活物質粒子を得ること、  
を含み、

前記前駆体粒子は、Mn、Ni 及び Co のうちの少なくとも 1 つの遷移金属を含む塩で  
あり、

前記前駆体粒子は、球状であり、

前記被覆粒子は、前記前駆体粒子の表面の 40 面積% 以上が前記 Na 塩で被覆されて得  
られるものであり、

前記 Na 含有遷移金属酸化物粒子は、球状である、

製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、正極活物質粒子、リチウムイオン二次電池、及び、正極活物質粒子の製造方法  
を開示する。

【背景技術】

【0002】

正極活物質として O2 型構造を有するものが知られている。特許文献 1 に開示されてい  
るように、O2 型構造を有する正極活物質は、P2 型構造を有する Na 含有遷移金属酸化  
物の Na の少なくとも一部を Li にイオン交換することにより得られる。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0003】

【文献】特開2014-186937号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0004】

O<sub>2</sub>型構造を有する正極活物質は、レート特性が低く、低速充放電時の容量と比べて、高速充放電時の容量が低下し易い。

## 【課題を解決するための手段】

【0005】

本願は上記課題を解決するための手段として、以下の複数の態様を開示する。

(態様1)

正極活物質粒子であって、

O<sub>2</sub>型構造を有し、

構成元素として、少なくとも、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つの遷移金属元素と、Liと、Oとを含み、

球状である、

正極活物質粒子。

(態様2)

正極活物質粒子であって、断面構造において殻及び空隙を有し、

前記殻が、O<sub>2</sub>型構造を有し、

前記殻が、構成元素として、少なくとも、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つの遷移金属元素と、Liと、Oとを含み、

前記殻の表面が、複数の結晶子によって構成され、

前記空隙が、前記殻の内壁に沿って存在する、

正極活物質粒子。

(態様3)

多重の前記殻を有し、前記空隙が、少なくとも一の前記殻と他の前記殻との間に存在する、態様2の正極活物質粒子。

(態様4)

前記殻の外形が、球状である、態様2又は3の正極活物質粒子。

(態様5)

粒子表面が、複数の結晶子によって構成される、態様1～4のいずれかの正極活物質粒子。

(態様6)

前記結晶子の直径が、1μm未満である、態様2～5のいずれかの正極活物質粒子。

(態様7)

前記結晶子が、粒子表面に露出する第1面を有し、前記第1面が、平面状である、態様2～6のいずれかの正極活物質粒子。

(態様8)

構成元素として、Li、Mn、Ni、Co及びOを含む、態様1～7のいずれかの正極活物質粒子。

(態様9)

$Li_a Na_b Mn_{x-p} Ni_y - q Co_z - r M_{p+q+r} O_2$  (ここで、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 0.20$ 、 $x + y + z = 1$ 、且つ、 $0 < p + q + r < 0.15$ であり、Mは、B、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の元素である)で示される化学組成を有する、態様1～8のいずれかの正極活物質粒子。

(態様10)

リチウムイオン二次電池であって、正極、電解質層及び負極を有し、

10

20

30

40

50

前記正極が、態様 1 ~ 9 のいずれかの正極活物質粒子を含む、  
リチウムイオン二次電池。

(態様 1 1)

前記正極が、電解液を含む、態様 1 0 のリチウムイオン二次電池。

(態様 1 2)

正極活物質粒子の製造方法であって、

前駆体粒子を得ること、

前記前駆体粒子の表面を Na 塩で被覆して、被覆粒子を得ること、

前記被覆粒子を焼成して、P 2 型構造を有する Na 含有遷移金属酸化物粒子を得ること

、及び、

イオン交換によって、前記 Na 含有遷移金属酸化物粒子の Na の少なくとも一部を Li  
に置換して、正極活物質粒子を得ること、

を含み、

前記前駆体粒子は、Mn、Ni 及び Co のうちの少なくとも 1 つの遷移金属元素を含む  
塩であり、

前記前駆体粒子は、球状であり、

前記被覆粒子は、前記前駆体粒子の表面の 4 0 面積%以上が前記 Na 塩で被覆されて得  
られるものであり、

前記 Na 含有遷移金属酸化物粒子は、球状である、

製造方法。

【発明の効果】

【0 0 0 6】

本開示の正極活物質粒子は、優れたレート特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0 0 0 7】

【図 1 A】第 1 形態に係る正極活物質粒子の外観形状の一例を示す SEM 写真図である。

【図 1 B】第 1 形態に係る正極活物質粒子の外観形状の一例を示す SEM 写真図である。

【図 2】従来の O 2 型正極活物質粒子の形態を示す SEM 写真図である。

【図 3】第 2 形態に係る正極活物質粒子の断面構造の一例を示す SEM 写真図である。

【図 4】リチウムイオン二次電池の構成を概略的に示している。

【図 5】正極活物質粒子の製造方法の流れの一例を示している。

【図 6】実施例に係る P 2 型粒子の SEM 写真図である。

【図 7】実施例に係る O 2 型正極活物質粒子の X 線回折パターンである。

【図 8】実施例及び比較例に係るコインセルのレート特性を比較したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0 0 0 8】

1. 第 1 形態に係る正極活物質粒子

図 1 A 及び B に第 1 形態に係る正極活物質粒子の一例を示す。第 1 形態に係る正極活物  
質粒子は、

O 2 型構造を有し、

構成元素として、少なくとも、Mn、Ni 及び Co のうちの少なくとも 1 つの遷移金属  
元素と、Li と、O とを含み、且つ、

球状である。

【0 0 0 9】

1. 1 粒子の結晶構造

第 1 形態に係る正極活物質粒子は、結晶構造として、少なくとも O 2 型構造 (空間群 P  
6 3 m c に属する) を含む。第 1 形態に係る正極活物質粒子は O 2 型構造を有するととも  
に、O 2 型構造以外の結晶構造を有していてもよい。O 2 型構造以外の結晶構造としては  
、例えば、O 2 型構造から Li を脱挿入した際に形成される T 2 型構造 (空間群 C m c  
a に属する) や O 6 型構造 (空間群 R - 3 m に属し、c 軸長が 2 . 5 n m 以上 3 . 5 n m

10

20

30

40

50

以下、典型的には2.9 nm以上3.0 nm以下であって、同じく空間群R-3mに属するO3型構造とは異なる)等が挙げられる。第1形態に係る正極活物質粒子は、主相としてO2型構造を有するものであってもよいし、主相としてO2型構造以外の結晶構造を有するものであってもよい。第1形態に係る正極活物質粒子は、その充放電状態によって、主相となる結晶構造が変化し得る。

#### 【0010】

第1形態に係る正極活物質粒子は、1つの結晶子からなる単結晶であってよいし、複数の結晶子を有する多結晶であってよい。例えば、図1Bに示されるように、第1形態に係る正極活物質粒子は、その表面が複数の結晶子によって構成されていてもよい。言い換えれば、粒子表面は、複数の結晶子同士が連結した構造を有していてもよい。

10

#### 【0011】

正極活物質粒子の表面が複数の結晶子によって構成される場合、粒子の表面に結晶粒界が存在することとなる。ここで、結晶粒界は、インターカレーションの入口及び出口となる場合がある。すなわち、正極活物質粒子が、複数の結晶子を有する場合、インターカレーションの出入り口が多くなって反応抵抗が低下する効果、リチウムイオンの移動距離が短くなって拡散抵抗が減少する効果、充放電時の膨張収縮量の絶対量が少なくなり、割れが発生し難くなる効果、などが期待できる。

#### 【0012】

正極活物質粒子を構成する結晶子のサイズは、大きくても小さくてもよいが、結晶子のサイズが小さいほうが、結晶粒界が多くなり、上述の有利な効果が発揮され易い。例えば、正極活物質粒子を構成する結晶子の直径が、1 μm未満であると、より高い性能が得られ易い。尚、「結晶子」や「結晶子の直径」は、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過電子顕微鏡(TEM)によって正極活物質粒子の表面を観察することにより求めることができる。すなわち、正極活物質粒子の表面を観察し、結晶粒界によって囲まれる1つの閉じられた領域が観察された場合、当該領域を「結晶子」とみなす。当該結晶子について最大のフェレ径を求め、これを「結晶子の直径」とみなす。尚、仮に粒子が単結晶からなる場合、当該粒子そのものが一つの結晶子といえ、当該粒子の最大のフェレ径が「結晶子の直径」である。或いは、結晶子の直径は、EBSDやXRDによって求めることもできる。例えば、結晶子の直径は、XRDパターンの回折線の半値幅からシェラーの式に基づいて求めることができる。本開示の正極活物質粒子は、いずれかの方法により特定された結晶子の直径が1 μm未満であると、より高い性能が得られ易い。

20

30

#### 【0013】

図1Bに示されるように、結晶子は、粒子表面に露出する第1面を有していてもよく、当該第1面は、平面状であってよい。図1Bに示されるように、正極活物質粒子の表面は、複数の平面が連結された構造を有していてもよい。後述するように、正極活物質粒子を製造する際、一の結晶子と他の結晶子とが互いに連結するまで、粒子の表面において結晶子を成長させることで、平面状の第1面を有する結晶子が得られ易い。

#### 【0014】

##### 1.2 粒子の化学組成

第1形態に係る正極活物質粒子は、構成元素として、少なくとも、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つの遷移金属元素と、Liと、Oを含む。特に、構成元素として、少なくとも、Liと、Mnと、Ni及びCoのうちの少なくとも一方と、Oを含む場合、中でも、構成元素として、少なくとも、Liと、Mnと、Niと、Coと、Oを含む場合に、第1形態に係る正極活物質粒子の性能が一層高くなり易い。ただし、第1形態に係る正極活物質粒子は、例えば、充電によってLiが放出されて、Liの存在量が0に近くなることもあり得る。

40

#### 【0015】

第1形態に係る正極活物質粒子は、 $Li_aNa_bMn_{x-p}Ni_y-qCo_z-rMp+q+rO_2$ で示される化学組成を有するものであってもよい。ここで、 $0 < a \leq 1.00$ 、 $b \leq 0.20$ 、 $x + y + z = 1$ 、且つ、 $0 \leq p + q + r \leq 0.15$ である。また、Mは

50

、B、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の元素である。正極活物質粒子がこのような化学組成を有する場合、O2型構造がさらに維持され易い。

#### 【0016】

上記化学組成において、aは、0超、0.10以上、0.20以上、0.30以上、0.40以上、0.50以上又は0.60以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下又は0.70以下であってもよい。上記化学組成において、bは、0以上、0.01以上、0.02以上又は0.03以上であってもよく、且つ、0.20以下、0.15以下又は0.10以下であってもよい。上記化学組成において、xは、0以上、0.10以上、0.20以上、0.30以上、0.40以上又は0.50以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下、0.70以下、0.60以下又は0.50以下であってもよい。上記化学組成において、yは、0以上、0.10以上又は0.20以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下、0.70以下、0.60以下、0.50以下、0.40以下、0.30以下又は0.20以下であってもよい。上記化学組成において、zは、0以上、0.10以上、0.20以上又は0.30以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下、0.70以下、0.60以下、0.50以下、0.40以下又は0.30以下であってもよい。Mは充放電に寄与しないものが多い。この点、 $p + q + r$ が0.15以下であることで、高い充放電容量が確保され易い。 $p + q + r$ は、0.10以下であってもよく、0であってもよい。Oの組成は、ほぼ2であるが、2.0ピッタリとは限らず、不定である。

10

20

#### 【0017】

##### 1.3 粒子の形状

図1A及びBに示されるように、第1形態に係る正極活物質粒子は、球状である。本願において「粒子が球状である」とは、粒子の円形度が0.80以上であることを意味する。正極活物質粒子の円形度は、0.81以上、0.82以上、0.83以上、0.84以上、0.85以上、0.86以上、0.87以上、0.88以上、0.89以上又は0.90以上であってもよい。粒子の円形度は $4S/L^2$ で定義される。ここで、Sは粒子の正投影面積であり、Lは粒子の正投影像の周囲長である。正極活物質粒子の円形度は、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過電子顕微鏡(TEM)や光学顕微鏡によって粒子の外観を観察することにより求めることができる。正極活物質粒子が複数の粒子からなるものである場合、その円形度は、以下のようにして平均値として測定される。

30

#### 【0018】

(1) まず、正極活物質粒子の粒度分布を測定する。具体的には、レーザー回折・散乱法によって体積基準の粒度分布における積算値10%での粒子径(D10)と、積算値90%での粒子径(D90)とを求める。

(2) 粒度分布を測定した正極活物質粒子の外観について、SEMやTEMや光学顕微鏡により画像観察を行い、当該画像に含まれる粒子のうち、(1)で求めたD10以上、且つ、D90以下の円相当直径(粒子の正投影面積と同じ面積を有する円の直径)を有するものを、任意に100個抽出する。

40

(3) 抽出された100個の粒子について、各々、画像処理によって円形度を求め、その平均値を「正極活物質粒子の円形度」とみなす。

#### 【0019】

第1形態に係る正極活物質粒子は、中実の粒子であってもよいし、中空の粒子であってもよいし、空隙を有する粒子であってもよい。正極活物質粒子が、中空の粒子である場合や空隙を有する粒子である場合、中空部や空隙部に液体を充填することが可能と考えられる。例えば、正極活物質粒子の外表面だけでなく内部にまで電解液が行き渡り、粒子と電解液との接触面積が増大し易い。

#### 【0020】

##### 1.4 粒子のサイズ

50

第1形態に係る正極活物質粒子のサイズは特に限定されないが、サイズが小さいほうが有利である。例えば、第1形態に係る正極活物質粒子の平均粒子径(D50)は、0.1 μm以上10 μm以下、0.5 μm以上8.0 μm以下、又は、1.0 μm以上6.0 μm以下であってもよい。尚、正極活物質粒子の平均粒子径(D50)とは、レーザー回折・散乱法によって体積基準の粒度分布における積算値50%での粒子径(D50、メジアン径)である。

#### 【0021】

##### 1.5 効果(従来のO2型正極活物質粒子との対比)

図2に従来のO2型正極活物質粒子の形態を示す。O2型構造を有する正極活物質粒子は、P2型構造を有するNa含有遷移金属酸化物粒子のNaの少なくとも一部をLiにイオン交換することにより得られる。ここで、P2型構造は、六方晶系であり、Naイオンの拡散係数が大きく、特定の方向に結晶成長し易い。特に、P2型構造を構成する遷移金属元素として、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つが含まれる場合に、特定の方向へと板状に結晶成長し易い。そのため、従来においては、P2型構造を有するNa含有遷移金属酸化物粒子として、結晶の成長方向が特定の方向に偏った、アスペクト比の大きな板状のものしか製造できず、結果として、O2型構造を有する正極活物質粒子についても、図2に示されるような板状のものしか製造できなかった。また、P2型構造の板状成長は、原理原則であり、回避不可能と考えられていた。そのため、従来のO2型正極活物質粒子については、板状であることを前提として、その化学組成や結晶構造を制御することで、活物質としての性能を向上させていた。

#### 【0022】

これに対し、第1形態に係る正極活物質粒子は、O2型構造を有し、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つの遷移金属元素を含むとともに、球状である。リチウムイオン二次電池の正極に球状の正極活物質粒子が含まれる場合、球状でない正極活物質粒子(例えば、上述のような板状の粒子)が含まれる場合と比較して、結晶子の成長が抑制され易くなり、結晶子が小さくなり易いというメリットがある。すなわち、正極活物質粒子が球状である場合、結晶子サイズの低減によって反応抵抗が低下し、活物質内部の拡散抵抗が低下し易い。さらに、球状化によって屈曲度が低減され、正極を構成する層内のリチウムイオン伝導抵抗が低下するものと考えられる。結果として、球状の正極活物質粒子は、球状でない正極活物質粒子と比較して、優れたレート特性を有するものとなり易い。このような球状の正極活物質粒子は、本発明者による新たな方法により製造することができる。正極活物質粒子の製造方法については後述する。

#### 【0023】

##### 2. 第2形態に係る正極活物質粒子

図3に第2形態に係る正極活物質粒子の断面構造の一例を示す。図3に示されるように、第2形態に係る正極活物質粒子は、断面構造において殻及び空隙を有する。前記殻は、O2型構造を有する。前記殻は、構成元素として、少なくとも、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つの遷移金属元素と、Liと、Oを含む。前記殻の表面は、複数の結晶子によって構成される。前記空隙は、前記殻の内壁に沿って存在する。

#### 【0024】

##### 2.1 殻

図3に示されるように、第2形態に係る正極活物質粒子は、断面構造において殻を有する。殻の表面は、複数の結晶子によって構成される。第2形態に係る正極活物質粒子において、殻は、複数の結晶子が粒子の外周に沿って連なるように構成されたものであってもよい。

#### 【0025】

##### 2.1.1 殻の結晶構造

殻は、結晶構造として、少なくともO2型構造(空間群P63mcに属する)を含む。第2形態に係る正極活物質粒子においては、殻がO2型構造を有するとともに、O2型構造以外の結晶構造を有していてもよい。O2型構造以外の結晶構造としては、例えば、O

10

20

30

40

50

2型構造からLiを脱挿入した際に形成されるT2型構造(空間群Cmcaに属する)やO6型構造(空間群R-3mに属し、c軸長が2.5nm以上3.5nm以下、典型的には2.9nm以上3.0nm以下であって、同じく空間群R-3mに属するO3型構造とは異なる)等が挙げられる。第2形態に係る正極活物質粒子において、殻は、主相としてO2型構造を有するものであってもよいし、主相としてO2型構造以外の結晶構造を有するものであってもよい。第2形態に係る正極活物質粒子において、殻は、その充放電状態によって、主相となる結晶構造が変化し得る。

#### 【0026】

殻の表面は、複数の結晶子によって構成される。殻を構成する結晶子のサイズは、大きくても小さくてもよいが、結晶子のサイズが小さいほうが、表面の粒界が多くなり、上述の有利な効果が発揮され易い。例えば、殻を構成する結晶子の直径が、1μm未満であると、より高い性能が得られ易い。尚、「結晶子」や「結晶子の直径」は、走査型電子顕微鏡(SEM)によって殻の表面を観察することにより求めることができる。すなわち、正極活物質粒子の殻の表面を観察し、結晶粒界によって囲まれる1つの閉じられた領域が観察された場合、当該領域を「結晶子」とみなす。当該結晶子について円相当直径を求め、これを「結晶子の直径」とみなす。

10

#### 【0027】

第2形態に係る正極活物質粒子においても、第1形態と同様に、殻を構成する結晶子は、粒子表面に露出する第1面を有していてもよく、当該第1面は、平面状であってよい。すなわち、第2形態に係る正極活物質粒子の表面は、図1Bに示されるような構造を有していてもよく、具体的には、複数の平面が連結された構造を有していてもよい。後述するように、正極活物質粒子を製造する際、一の結晶子と他の結晶子とが互いに連結するまで、粒子の表面に沿って結晶成長させることで、平面状の第1面を有する結晶子が得られ易い。

20

#### 【0028】

殻の表面が複数の結晶子によって構成される場合、殻の表面に結晶粒界が存在することとなる。ここで、上述したように、結晶粒界は、インターカレーションの入口及び出口となる場合がある。すなわち、正極活物質粒子の殻の表面が、複数の結晶子によって構成される場合、イオン伝導度が向上し、拡散抵抗が低減する場合がある。

#### 【0029】

殻は、複数の結晶子を有することで、粒界において隙間が生じ得る。そのため、殻は、液体透過性を有し得る。これにより、例えば、正極活物質粒子の外部から殻を介して内部へと液体を透過させて、正極活物質粒子の内部の空隙に液体を充填することができる。すなわち、殻を有する正極活物質粒子は、殻の外側表面及び内側表面の双方が液体と接触し得ることから、正極活物質粒子と液体との接触面積を増大させ易い。例えば、正極活物質粒子の外表面だけでなく内部にまで電解液が行き渡り、粒子と電解液との接触面積が増大し易い。

30

#### 【0030】

##### 2.1.2 殻の化学組成

第2形態に係る正極活物質粒子において、殻は、構成元素として、少なくとも、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つの遷移金属元素と、Liと、Oとを含む。特に、構成元素として、少なくとも、Liと、Mnと、Ni及びCoのうちの少なくとも一方と、Oとを含む場合、中でも、構成元素として、少なくとも、Liと、Mnと、Niと、Coと、Oとを含む場合に、第2形態に係る正極活物質粒子の性能が一層高くなり易い。ただし、第2形態に係る正極活物質粒子において、殻は、例えば、充電によってLiが放出されて、Liの存在量が0に近くなることもあり得る。

40

#### 【0031】

第2形態に係る正極活物質粒子において、殻は、 $Li_aNabMnx-pNiy-qCoz-rM_{p+q+r}O_2$ で示される化学組成を有するものであってもよい。ここで、 $0 < a < 1.00$ 、 $0 < b < 0.20$ 、 $x + y + z = 1$ 、且つ、 $0 < p + q + r < 0.15$ であ

50

る。また、Mは、B、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の元素である。正極活物質粒子の殻がこのような化学組成を有する場合、O2型構造がさらに維持され易い。

#### 【0032】

上記化学組成において、aは、0超、0.10以上、0.20以上、0.30以上、0.40以上、0.50以上又は0.60以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下又は0.70以下であってもよい。上記化学組成において、bは、0以上、0.01以上、0.02以上又は0.03以上であってもよく、且つ、0.20以下、0.15以下又は0.10以下であってもよい。上記化学組成において、xは、0以上、0.10以上、0.20以上、0.30以上、0.40以上又は0.50以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下、0.70以下、0.60以下又は0.50以下であってもよい。上記化学組成において、yは、0以上、0.10以上又は0.20以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下、0.70以下、0.60以下、0.50以下、0.40以下、0.30以下又は0.20以下であってもよい。上記化学組成において、zは、0以上、0.10以上、0.20以上又は0.30以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下、0.70以下、0.60以下、0.50以下、0.40以下又は0.30以下であってもよい。Mは充放電に寄与しないものが多い。この点、 $p + q + r$ が0.15以下であることで、高い充放電容量が確保され易い。 $p + q + r$ は、0.10以下であってもよく、0であってもよい。Oの組成は、ほぼ2であるが、2.0ピッタリとは限らず、不定である。

10

20

#### 【0033】

##### 2.1.3 殻の形状

殻の外形は特に限定されるものではない。例えば、図3に示されるように、殻の外形（外周形状）が球状である場合、第1形態にて説明したように、屈曲度が低減し、レート特性が改善され易い。「球状」の定義については、上述した通りである。殻の内形（内周形状）も特に限定されず、外形と対応する形状であってもよい。ただし、殻の外形と内形とは、互いに平行である必要はない。殻の外形及び内形ともに、凹凸を有していてもよい。また、殻は、空隙や隙間を有していてもよい。すなわち、殻を構成する結晶子は、空隙や隙間等の欠陥を有していてもよい。さらに、殻は厚みを有し得る。殻の厚みは、例えば、正極活物質粒子の直径（円相当直径）の5%以上50%未満、又は、5%以上45%以下であってもよい。

30

#### 【0034】

##### 2.1.4 殻の数

第2形態に係る正極活物質粒子において、殻の数は1つであっても複数であってもよい。図3に示されるように、第2形態に係る正極活物質粒子は、多重の殻を有していてもよく、この場合、空隙が、少なくとも一の殻と他の殻との間に存在していてもよい。正極活物質粒子が多重の殻を有する場合、各々の殻の外側と内側とが液体と接触し得ることから、正極活物質粒子と液体との接触面積が一層増大し易い。例えば、正極活物質粒子の内部に電解液が行き渡った際、粒子と電解液との接触面積が増大し易い。尚、「多重の殻を有する」とは、一の殻の内側に、さらに他の殻が存在することを意味する。ここで、一の殻と他の殻とは、部分的に接触していてもよいし、部分的に結合していてもよい。一の殻と他の殻との結合は、物理的なものであっても化学的なものであってもよい。

40

#### 【0035】

##### 2.2 空隙

図3に示されるように、第2形態に係る正極活物質粒子においては、断面構造において、上記の殻の内壁に沿って空隙が存在する。空隙は殻の内壁の全周に亘って連続的に存在していてもよいし、殻の内壁の一部に沿って連続的又は断続的に存在していてもよい。例えば、空隙は、殻の内側全周の20%以上、30%以上、40%以上又は50%以上に亘

50

って存在していてもよい。空隙の大きさは、特に限定されるものではない。上述したように、殻は液体透過性を有し得ることから、粒子の外部から殻を介して粒子の内部へと透過した液体は、殻の内壁に沿って存在する空隙へと充填され、殻の内壁と接触し得る。すなわち、殻の内壁に沿って空隙が存在する場合、空隙が存在しない場合よりも、粒子と液体との接触面積が増大し易い。例えば、正極活物質粒子の内部に電解液が行き渡った際、粒子と電解液との接触面積が増大し易い。

【 0 0 3 6 】

### 2 . 3 コアシェル構造

図 3 に示されるように、第 2 形態に係る正極活物質粒子は、コアシェル構造を有するものともいえる。すなわち、第 2 形態に係る正極活物質粒子は、シェル（殻）と当該シェルの内側に配置されるコアとを有し得る。「シェル（殻）」については、上述した通りである。図 3 に示されるように、シェルの内壁に沿って空隙が存在し得る。一方、「コア」は、その全体が空隙であってもよいし、その一部が空隙であってもよいし、第 2 のシェルを有するものであってもよいし、中実部であってもよい。コアが空隙以外の部分を有する場合、当該空隙以外の部分の結晶構造や化学組成は、シェルの結晶構造や化学組成と実質的に同様であってもよい。

10

【 0 0 3 7 】

### 2 . 4 粒子のサイズ

第 2 形態に係る正極活物質粒子のサイズは特に限定されないが、サイズが小さいほうが有利である。例えば、第 2 形態に係る正極活物質粒子の平均粒子径（ $D_{50}$ ）は、 $0.1 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $8.0 \mu\text{m}$  以下、又は、 $1.0 \mu\text{m}$  以上  $6.0 \mu\text{m}$  以下であってもよい。尚、正極活物質粒子の平均粒子径（ $D_{50}$ ）とは、レーザー回折・散乱法によって体積基準の粒度分布における積算値 50% での粒子径（ $D_{50}$ 、メジアン径）である。

20

【 0 0 3 8 】

### 2 . 5 効果（従来の O 2 型正極活物質粒子との対比）

上述の通り、従来においては、P 2 型構造を有する Na 含有遷移金属酸化物粒子として、結晶の成長方向が特定の方向に偏った、アスペクト比の大きな板状のものしか製造できず、結果として、O 2 型構造を有する正極活物質粒子についても板状のものしか製造できなかった。また、P 2 型構造の板状成長は、原理原則であり、回避不可能と考えられていた。そのため、従来の O 2 型正極活物質粒子については、板状であることを前提として、その化学組成や結晶構造を制御することで、活物質としての性能を向上させていた。また、粒子の反応面積（比表面積）を増大させる一般的な方法としては、粒子を微粒子化したり多孔質化することが挙げられるが、O 2 型正極活物質粒子については、上述したように板状であることが前提であり、粒子の微粒子化や多孔質化については十分な検討がなされていなかった。

30

【 0 0 3 9 】

これに対し、第 2 形態に係る正極活物質粒子は、殻及び空隙を有し、当該殻が O 2 型構造を有し、当該殻が Mn、Ni 及び Co のうちの少なくとも 1 つの遷移金属元素を含み、当該殻の表面が複数の結晶子によって構成され、当該空隙が当該殻の内壁に沿って存在する。リチウムイオン二次電池の正極にこのような殻を有する正極活物質粒子が含まれる場合、殻の内側にまで電解液が行き渡り、正極活物質粒子と電解液との接触面積が増大し易い。すなわち、殻及び空隙を有する正極活物質粒子は、殻及び空隙を有しない正極活物質粒子（例えば、上述のような板状の粒子）と比較して、反応面積が大きく、電荷移動抵抗が小さくなり易い。このような殻及び空隙を有する正極活物質粒子は、本発明者による新たな方法により製造することができる。正極活物質粒子の製造方法については後述する。

40

【 0 0 4 0 】

### 3 . 正極

本開示の技術は、上記の正極活物質を含む正極としての側面も有する。すなわち、本開示の正極は、正極活物質粒子として、上記の第 1 形態に係る正極活物質粒子及び上記の第

50

2形態に係る正極活物質粒子のうちの少なくとも一方を有する。図4に示されるように、一実施形態に係る正極10は、正極活物質層11と正極集電体12とを備えるものであってよい。この場合、正極活物質層11が上記の正極活物質粒子を含み得る。

【0041】

### 3.1 正極活物質層

正極活物質層11は、正極活物質として少なくとも上記の正極活物質粒子を含み、さらに任意に、電解質、導電助剤及びバインダー等を含んでいてよい。さらに、正極活物質層11はその他に各種の添加剤を含んでいてもよい。正極活物質層11における正極活物質粒子、電解質、導電助剤及びバインダー等の各々の含有量は、目的とする電池性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、正極活物質層11全体（固形分全体）を100質量%として、正極活物質粒子の含有量が40質量%以上、50質量%以上又は60質量%以上であってもよく、100質量%以下又は90質量%以下であってもよい。正極活物質層11の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、略平面を有するシート状の正極活物質層11であってもよい。正極活物質層11の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、0.1µm以上又は1µm以上であってもよく、2mm以下又は1mm以下であってもよい。

10

【0042】

#### 3.1.1 正極活物質

正極活物質層11は、正極活物質粒子として、上記の本開示の正極活物質粒子のみを含むものであってよい。或いは、正極活物質層11は、上記の本開示の正極活物質粒子に加えて、これとは異なる種類の正極活物質（その他の正極活物質）を含んでいてもよい。本開示の技術による効果を一層高める観点からは、正極活物質層11におけるその他の正極活物質の含有量は少量であってよい。例えば、正極活物質層11に含まれる正極活物質の全体を100質量%として、上記の本開示の正極活物質粒子の含有量が、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上又は99質量%以上であってもよい。

20

【0043】

正極活物質の表面は、リチウムイオン伝導性酸化物を含有する保護層によって被覆されていてもよい。すなわち、正極活物質層11には、上記の正極活物質と、その表面に設けられた保護層と、を備える複合体が含まれていてもよい。これにより、正極物活物質と硫化物（例えば、後述する硫化物固体電解質等）との反応等が抑制され易くなる。リチウムイオン伝導性酸化物としては、例えば、 $Li_3BO_3$ 、 $LiBO_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $LiAlO_2$ 、 $Li_4SiO_4$ 、 $Li_2SiO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $Li_2TiO_3$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_2Ti_2O_5$ 、 $Li_2ZrO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $Li_2MoO_4$ 、 $Li_2WO_4$ が挙げられる。保護層の被覆率（面積率）は、例えば、70%以上であってもよく、80%以上であってもよく、90%以上であってもよい。保護層の厚さは、例えば、0.1nm以上又は1nm以上であってもよく、100nm以下又は20nm以下であってもよい。

30

【0044】

#### 3.1.2 電解質

正極活物質層11に含まれ得る電解質は、固体電解質であってもよく、液体電解質（電解液）であってもよく、これらの組み合わせであってもよい。特に、正極10が、液体電解質（電解液）を含む場合、当該電解液と本開示の正極活物質粒子との接触面積が大きく、高い性能が得られ易い。

40

【0045】

固体電解質は、リチウムイオン二次電池の固体電解質として公知のものを用いればよい。固体電解質は無機固体電解質であっても、有機ポリマー電解質であってもよい。特に、無機固体電解質は、イオン伝導性及び耐熱性に優れる。無機固体電解質としては、例えば、ランタンジルコン酸リチウム、 $LiPON$ 、 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ 、 $Li-SiO$ 系ガラス、 $Li-Al-S-O$ 系ガラス等の酸化物固体電解質； $Li_2S-$

50

$P_2S_5$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $LiI - Li_2S - SiS_2$ 、 $LiI - Si_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - LiI - LiBr$ 、 $LiI - Li_2S - P_2S_5$ 、 $LiI - Li_2S - P_2O_5$ 、 $LiI - Li_3PO_4 - P_2S_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - GeS_2$ 等の硫化物固体電解質を例示することができる。特に、硫化物固体電解質、中でも構成元素として少なくともLi、S及びPを含む硫化物固体電解質の性能が高い。固体電解質は、非晶質であってもよいし、結晶であってもよい。固体電解質は例えば粒子状であってもよい。固体電解質は1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

#### 【0046】

電解液は、例えば、キャリアイオンとしてのリチウムイオンを含み得る。電解液は水系電解液であっても非水系電解液であってもよい。電解液の組成はリチウムイオン二次電池の電解液の組成として公知のものと同様とすればよい。例えば、電解液として、カーボネート系溶媒にリチウム塩を所定濃度で溶解させたものを用いることができる。カーボネート系溶媒としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)等が挙げられる。リチウム塩としては、例えば、 $LiPF_6$ 等が挙げられる。

10

#### 【0047】

##### 3.1.3 導電助剤

正極活物質層11に含まれ得る導電助剤としては、例えば、気相法炭素繊維(VGCF)やアセチレンブラック(AB)やケッチェンブラック(KB)やカーボンナノチューブ(CNT)やカーボンナノファイバー(CNF)等の炭素材料；ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料が挙げられる。導電助剤は、例えば、粒子状又は繊維状であってもよく、その大きさは特に限定されるものではない。導電助剤は1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

20

#### 【0048】

##### 3.1.4 バインダー

正極活物質層11に含まれ得るバインダーとしては、例えば、ブタジエンゴム(BR)系バインダー、ブチレンゴム(IIR)系バインダー、アクリレートブタジエンゴム(ABR)系バインダー、スチレンブタジエンゴム(SBR)系バインダー、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)系バインダー、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)系バインダー、ポリイミド(PI)系バインダー等が挙げられる。バインダーは1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

30

#### 【0049】

##### 3.2 正極集電体

図4に示されるように、正極10は、上記の正極活物質層11と接触する正極集電体12を備えていてもよい。正極集電体12は、電池の正極集電体として一般的なものをいずれも採用可能である。また、正極集電体12は、箔状、板状、メッシュ状、パンチングメタル状、及び、発泡体等であってもよい。正極集電体12は、金属箔又は金属メッシュによって構成されていてもよい。特に、金属箔が取扱い性等に優れる。正極集電体12は、複数枚の箔からなってもよい。正極集電体12を構成する金属としては、Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Ag、Al、Fe、Ti、Zn、Co、ステンレス鋼等が挙げられる。特に、酸化耐性を確保する観点等から、正極集電体12がAlを含むものであってもよい。正極集電体12は、その表面に、抵抗を調整すること等を目的として、何らかのコート層を有していてもよい。また、正極集電体12は、金属箔や基材に上記の金属がめっき又は蒸着されたものであってもよい。また、正極集電体12が複数枚の金属箔からなる場合、当該複数枚の金属箔間に何らかの層を有していてもよい。正極集電体12の厚みは特に限定されるものではない。例えば、 $0.1\mu m$ 以上又は $1\mu m$ 以上であってもよく、 $1mm$ 以下又は $100\mu m$ 以下であってもよい。

40

#### 【0050】

##### 3.3 その他

50

正極 10 は、上記構成に加えて、二次電池の正極として一般的な構成を備えていてもよい。例えば、タブや端子等である。正極 10 は、正極活物質粒子として上記の O2 型構造を有するものを用いること以外は、公知の方法により製造することができる。例えば、上記の各種成分を含む正極合剤を乾式又は湿式にて成形すること等によって正極活物質層 11 を容易に形成可能である。正極活物質層 11 は、正極集電体 12 とともに成形されてもよいし、正極集電体 12 とは別に成形されてもよい。

【0051】

#### 4. リチウムイオン二次電池

図 4 に示されるように、一実施形態に係るリチウムイオン二次電池 100 は、正極 10、電解質層 20 及び負極 30 を有する。ここで、正極 10 は、上記の本開示の正極活物質粒子を含む。上述の通り、本開示の正極活物質粒子は、レート特性に優れる。この点、リチウムイオン二次電池 100 の正極に本開示の正極活物質粒子が含まれることで、二次電池 100 の性能が高まり易い。リチウムイオン二次電池 100 の正極 10 の構成については上述した通りである。

10

【0052】

##### 4.1 電解質層

電解質層 20 は少なくとも電解質を含む。リチウムイオン二次電池 100 が固体電池（固体電解質を含む電池であって、一部に液体電解質が併用されたものであってもよいし、液体電解質を含まない全固体電池であってよい）である場合、電解質層 20 は、固体電解質を含み、さらに任意にバインダー等を含んでいてもよい。この場合、電解質層 20 における固体電解質とバインダー等の含有量は特に限定されない。一方で、リチウムイオン二次電池 100 が電解液電池である場合、電解質層 20 は、電解液を含み、さらに、当該電解液を保持するとともに、正極活物質層 11 と負極活物質層 31 との接触を防止するためのセパレータ等を有していてもよい。電解質層 20 の厚みは特に限定されるものではなく、例えば、0.1 μm 以上又は 1 μm 以上であってよく、2 mm 以下又は 1 mm 以下であってよい。

20

【0053】

電解質層 20 に含まれる電解質としては、上述の正極活物質層に含まれ得る電解質として例示されたものの中から適宜選択されればよい。また、電解質層 20 に含まれ得るバインダーについても、上述の正極活物質層に含まれ得るバインダーとして例示したものの中から適宜選択されればよい。電解質やバインダーは、各々、1 種のみが単独で用いられてもよいし、2 種以上が組み合わされて用いられてもよい。セパレータは、リチウムイオン二次電池において通常用いられるセパレータであればよく、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル及びポリアミド等の樹脂からなるもの等が挙げられる。セパレータは、単層構造であってよく、複層構造であってよい。複層構造のセパレータとしては、例えば PE / PP の 2 層構造のセパレータ、又は、PP / PE / PP 若しくは PE / PP / PE の 3 層構造のセパレータ等を挙げることができる。セパレータは、セルロース不織布、樹脂不織布、ガラス繊維不織布といった不織布からなるものであってもよい。

30

【0054】

##### 4.2 負極

図 4 に示されるように、負極 30 は、負極活物質層 31 と負極集電体 32 とを備えるものであってもよい。

40

【0055】

##### 4.2.1 負極活物質層

負極活物質層 31 は、少なくとも負極活物質を含み、さらに任意に、電解質、導電助剤及びバインダー等を含んでいてもよい。さらに、負極活物質層 31 はその他に各種の添加剤を含んでいてもよい。負極活物質層 31 における負極活物質、電解質、導電助剤及びバインダー等の各々の含有量は、目的とする電池性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、負極活物質層 31 全体（固形分全体）を 100 質量%として、負極活物質の含有量が

50

40質量%以上、50質量%以上又は60質量%以上であってもよく、100質量%以下又は90質量%以下であってもよい。負極活物質層31の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、略平面を有するシート状の負極活物質層であってもよい。負極活物質層31の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、0.1 $\mu\text{m}$ 以上又は1 $\mu\text{m}$ 以上であってもよく、2mm以下又は1mm以下であってもよい。

#### 【0056】

負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出する電位（充放電電位）が上記の本開示の正極活物質と比べて卑な電位である種々の物質が採用され得る。例えば、SiやSi合金や酸化ケイ素等のシリコン系活物質；グラファイトやハードカーボン等の炭素系活物質；チタン酸リチウム等の各種酸化物系活物質；金属リチウムやリチウム合金等が採用され得る。負極活物質は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

10

#### 【0057】

負極活物質の形状は、電池の負極活物質として一般的な形状であればよい。例えば、負極活物質は粒子状であってもよい。負極活物質粒子は、一次粒子であってもよいし、複数の一次粒子が凝集した二次粒子であってもよい。負極活物質粒子の平均粒子径（D50）は、例えば1nm以上、5nm以上、又は10nm以上であってもよく、また500 $\mu\text{m}$ 以下、100 $\mu\text{m}$ 以下、50 $\mu\text{m}$ 以下、又は30 $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。或いは、負極活物質はリチウム箔等のシート状（箔状、膜状）であってもよい。すなわち、負極活物質層31が負極活物質のシートからなるものであってもよい。

20

#### 【0058】

負極活物質層31に含まれ得る電解質としては、上述の固体電解質、電解液又はこれらの組み合わせが挙げられる。負極活物質層31に含まれ得る導電助剤としては上述の炭素材料や上述の金属材料が挙げられる。負極活物質層31に含まれ得るバインダーは、例えば、上述の正極活物質層11に含まれ得るバインダーとして例示したもののの中から適宜選択されればよい。電解質やバインダーは、各々、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

#### 【0059】

#### 4.2.2 負極集電体

図4に示されるように、負極30は、上記の負極活物質層31と接触する負極集電体32を備えていてもよい。負極集電体32は、電池の負極集電体として一般的なものをいずれも採用可能である。また、負極集電体32は、箔状、板状、メッシュ状、パンチングメタル状、及び、発泡体等であってもよい。負極集電体32は、金属箔又は金属メッシュであってもよく、或いは、カーボンシートであってもよい。特に、金属箔が取扱い性等に優れる。負極集電体32は、複数枚の箔やシートからなってもよい。負極集電体32を構成する金属としては、Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Ag、Al、Fe、Ti、Zn、Co、ステンレス鋼等が挙げられる。特に、還元耐性を確保する観点及びリチウムと合金化し難い観点から、負極集電体32がCu、Ni及びステンレス鋼から選ばれる少なくとも1種の金属を含むものであってもよい。負極集電体32は、その表面に、抵抗を調整すること等を目的として、何らかのコート層を有していてもよい。また、負極集電体32は、金属箔や基材に上記の金属がめっき又は蒸着されたものであってもよい。また、負極集電体32が複数枚の金属箔からなる場合、当該複数枚の金属箔の間に何らかの層を有していてもよい。負極集電体32の厚みは特に限定されるものではない。例えば、0.1 $\mu\text{m}$ 以上又は1 $\mu\text{m}$ 以上であってもよく、1mm以下又は100 $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

30

40

#### 【0060】

#### 4.3 その他の事項

リチウムイオン二次電池100は、上記の各構成が外装体の内部に収容されたものであってもよい。外装体は、電池の外装体として公知のものをいずれも採用可能である。また、複数の電池100が、任意に電氣的に接続され、また、任意に重ね合わされて、組電池とされていてもよい。この場合、公知の電池ケースの内部に当該組電池が収容されてもよ

50

い。リチウムイオン二次電池 100 は、このほか必要な端子等の自明な構成を備えていてよい。リチウムイオン二次電池 100 の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型、及び角型等を挙げることができる。

#### 【0061】

リチウムイオン二次電池 100 は、公知の方法を応用することで製造することができる。例えば以下のようにして製造することができる。ただし、リチウムイオン二次電池 100 の製造方法は、以下の方法に限定されるものではなく、例えば、乾式成形等によって各層が形成されてもよい。

(1) 正極活物質層を構成する正極活物質等を溶媒に分散させて正極層用スラリーを得る。この場合に用いられる溶媒としては、特に限定されるものではなく、水や各種有機溶媒を用いることができる。ドクターブレード等を用いて正極層用スラリーを正極集電体の表面に塗工し、その後乾燥させることで、正極集電体の表面に正極活物質層を形成し、正極とする。

10

(2) 負極活物質層を構成する負極活物質等を溶媒に分散させて負極層用スラリーを得る。この場合に用いられる溶媒としては、特に限定されるものではなく、水や各種有機溶媒を用いることができる。ドクターブレード等を用いて負極層用スラリーを負極集電体の表面に塗工し、その後乾燥させることで、負極集電体の表面に負極活物質層を形成し、負極とする。

(3) 負極と正極とで電解質層(固体電解質層又はセパレータ)を挟み込むように各層を積層し、負極集電体、負極活物質層、電解質層、正極活物質層及び正極集電体をこの順に有する積層体を得る。積層体には必要に応じて端子等のその他の部材を取り付ける。

20

(4) 積層体を電池ケースに収容し、電解液電池の場合は電池ケース内に電解液を充填し、積層体を電解液に浸漬するようにして、電池ケース内に積層体を密封することで、二次電池とする。尚、電解液電池の場合に上記(3)の段階で負極活物質層、セパレータ及び正極活物質層に電解液を含ませてもよい。

#### 【0062】

##### 5. 正極活物質粒子の製造方法

本開示の技術は、正極活物質粒子の製造方法としての側面も有する。図5に示されるように、一実施形態に係る正極活物質粒子の製造方法は、

前駆体粒子を得ること(工程S1)、

30

前記前駆体粒子の表面をNa塩で被覆して、被覆粒子を得ること(工程S2)、

前記被覆粒子を焼成して、P2型構造を有するNa含有遷移金属酸化物粒子を得ること(工程S3)、及び、

イオン交換によって、前記Na含有遷移金属酸化物粒子のNaの少なくとも一部をLiに置換して、O2型構造を有する正極活物質粒子を得ること(工程S4)、

を含む。ここで、

前記前駆体粒子は、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つの遷移金属元素を含む塩であり、

前記前駆体粒子は、球状であり、

前記被覆粒子は、前記前駆体粒子の表面の70面積%以上が前記Na塩で被覆されて得られるものであり、

40

前記Na含有遷移金属酸化物粒子は、球状である。

#### 【0063】

##### 5.1 工程S1

工程S1においては、前駆体粒子を得る。ここで、当該前駆体粒子は、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つの遷移金属元素を含む塩である。当該前駆体粒子は、例えば、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩及び水酸化物のうちの少なくとも1つであってもよい。具体的には、 $MeCO_3$  (MeはMn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つの遷移金属元素である)で示される塩であってもよいし、 $MeSO_4$ で示される塩であってもよいし、 $Me(NO_3)_2$ で示される塩であってもよいし、 $Me(CH_3COO)_2$ で示される

50

塩であってもよいし、 $Me(OH)_2$ で示される化合物であってもよい。また、前駆体粒子は、遷移金属元素 $Me$ 以外に、 $B$ 、 $Mg$ 、 $Al$ 、 $K$ 、 $Ca$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Ga$ 、 $Ge$ 、 $Sr$ 、 $Y$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 及び $W$ から選ばれる少なくとも1種の元素 $M$ を含んでいてもよい。

#### 【0064】

また、当該前駆体粒子は、球状である。「球状」の定義については上述した通りである。前駆体粒子が球状であることで、最終的に得られる正極活物質粒子の形状も球状となり易い。球状の前駆体粒子のサイズは特に限定されるものではない。球状の前駆体粒子は、例えば、共沈法やゾルゲル法等の溶液法によって得ることができる。具体的には、共沈法の場合、 $MeSO_4$ の水溶液と、 $Na_2CO_3$ の水溶液とを準備し、各々の水溶液を滴下して混合することで、沈殿物が得られる。当該沈殿物は、 $MeCO_3$ で示される球状の前駆体粒子である。 $MeSO_4$ の水溶液において、 $M$ の硫酸塩等を溶解させることで、前駆体粒子として $Me$ と $M$ とを含む炭酸塩を得てもよい。

#### 【0065】

### 5.2 工程S2

工程S2においては、上記の前駆体粒子の表面を $Na$ 塩で被覆して、被覆粒子を得る。ここで、当該被覆粒子は、上記の前駆体粒子の表面の40面積%以上が $Na$ 塩で被覆されて得られるものである。当該被覆粒子は、上記の前駆体粒子の表面の50面積%以上、60面積%以上又は70面積%が $Na$ 塩で被覆されて得られるものであってもよい。 $Na$ 塩としては、例えば、炭酸塩や硝酸塩等が挙げられる。

#### 【0066】

前駆体粒子の表面の40面積%以上を $Na$ 塩で被覆する方法としては、様々な方法が挙げられる。例えば、転動流動コーティング法やスプレードライ法が挙げられる。すなわち、 $Na$ 塩を溶解したコーティング溶液を準備し、前駆体粒子の表面全体にコーティング溶液を接触させると同時に、或いは、接触させた後に、乾燥する。コーティングの条件(温度、時間、回数等)を調整することで、前駆体粒子の表面の40面積%以上を $Na$ 塩で被覆することができる。本発明者の知見によると、 $Na$ 塩の被覆率が小さいと、被覆粒子を焼成した場合に、被覆粒子の表面においてP2型結晶が異常成長し易く、球状の $Na$ 含有遷移金属酸化物粒子が得られない。 $Na$ 塩の被覆率が大きい場合、被覆粒子を焼成した場合に、P2型結晶の結晶子を小さくすることができ、被覆粒子の形状が前駆体粒子の形状と対応する「球形」となり易い。被覆粒子における $Na$ 塩の被覆量は、P2型構造を得るために十分となるような量(十分な量の $Na$ がドーブされるような)であればよい。

#### 【0067】

### 5.3 工程S3

工程S3においては、上記の被覆粒子を焼成して、P2型構造を有する $Na$ 含有遷移金属酸化物粒子を得る。ここで、当該 $Na$ 含有遷移金属酸化物粒子は、球状である。 $Na$ 含有遷移金属酸化物粒子が球状でない場合、その後得られる正極活物質粒子も球状ではなくなる。

#### 【0068】

$Na$ 含有遷移金属酸化物粒子は、構成元素として、少なくとも、 $Mn$ 、 $Ni$ 及び $Co$ のうちの少なくとも1つの遷移金属元素と、 $Na$ と、 $O$ とを含む。特に、構成元素として、少なくとも、 $Na$ と、 $Mn$ と、 $Ni$ 及び $Co$ のうちの少なくとも一方と、 $O$ とを含む場合、中でも、構成元素として、少なくとも、 $Na$ と、 $Mn$ と、 $Ni$ と、 $Co$ と、 $O$ とを含む場合に、正極活物質粒子の性能が一層高くなり易い。 $Na$ 含有遷移金属酸化物粒子は、 $Na_cMn_x - pNi_y - qCo_z - rMp + q + rO_2$ で示される化学組成を有するものであってもよい。ここで、 $0 < c \leq 1.00$ 、 $x + y + z = 1$ 、且つ、 $0 \leq p + q + r \leq 0.15$ である。また、 $M$ は、 $B$ 、 $Mg$ 、 $Al$ 、 $K$ 、 $Ca$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Ga$ 、 $Ge$ 、 $Sr$ 、 $Y$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 及び $W$ から選ばれる少なくとも1種の元素である。 $Na$ 含有遷移金属酸化物粒子がこのような化学組成を有する場合、P2型構造がさらに維持され易い。上記化学組成において、 $c$ は、0超、0.10以上、0.20以上

、0.30以上、0.40以上、0.50以上又は0.60以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下又は0.70以下であってもよい。上記化学組成において、 $x$ は、0以上、0.10以上、0.20以上、0.30以上、0.40以上又は0.50以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下、0.70以下、0.60以下又は0.50以下であってもよい。上記化学組成において、 $y$ は、0以上、0.10以上又は0.20以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下、0.70以下、0.60以下、0.50以下、0.40以下、0.30以下又は0.20以下であってもよい。上記化学組成において、 $z$ は、0以上、0.10以上、0.20以上又は0.30以上であってもよく、且つ、1.00以下、0.90以下、0.80以下、0.70以下、0.60以下、0.50以下、0.40以下又は0.30以下であってもよい。 $M$ は充放電に寄与しないものが多い。この点、 $p + q + r$ が0.15以下であることで、高い充放電容量が確保され易い。 $p + q + r$ は、0.10以下であってもよく、0であってもよい。 $O$ の組成は、ほぼ2であるが、2.0ピットリとは限らず、不定である。

10

## 【0069】

焼成温度は、P2型構造が生成し、且つ、Na含有遷移金属酸化物粒子が球状となるような温度であればよい。焼成温度が低過ぎると、Naドーブが行われず、P2型構造も得られ難い。一方、焼成温度が高過ぎると、P2型構造ではなくO3型構造が生成し易い。焼成温度は、例えば、700以上1100以下であってもよく、800以上1000以下であってもよい。

20

## 【0070】

焼成時間は、Na含有遷移金属酸化物粒子が球状となるような時間であればよい。上述した通り、本開示の方法においては、被覆粒子におけるNa塩の被覆率が大きいため、当該被覆粒子を焼成した場合に、粒子の表面に結晶子の小さなP2型結晶を形成し易い。本開示の方法においては、一のP2型結晶子と他のP2型結晶子とを互いに連結させるようにして、粒子の表面に沿ってP2型結晶を成長させることで、球状のNa含有遷移金属酸化物粒子を得ることができる。焼成時間が短過ぎると、Naドーブが行われず、目的とするP2型構造が得られない。一方、焼成時間が長過ぎると、P2型構造が過剰に成長し、球状ではなく板状の粒子となる。本発明者が確認した限りでは、焼成時間が30分以上3時間以下である場合に、球状のNa含有遷移金属酸化物粒子が得られ易い。尚、一般的には、焼成によって正極活物質を合成する場合、目的とする結晶相を得るために、焼成時間が長時間（例えば、5時間以上）である場合が多い。これに対し、本開示の方法では、焼成時間を3時間以下とすることで、P2型結晶の過剰な成長を抑えて、球状のNa含有遷移金属酸化物粒子を得ている。焼成後に得られるNa含有遷移金属酸化物粒子は、その表面に複数の結晶子が存在し、結晶子同士が連結した構造を有していてもよい。

30

## 【0071】

焼成雰囲気は、特に限定されず、例えば、大気雰囲気等の酸素含有雰囲気や不活性ガス雰囲気であってもよい。

## 【0072】

## 5.4 工程S4

工程S4においては、イオン交換によって、上記のNa含有遷移金属酸化物粒子のNaの少なくとも一部をLiに置換して、O2型構造を有する正極活物質粒子を得る。イオン交換には、例えば、ハロゲン化リチウムを含む水溶液を用いる方法と、ハロゲン化リチウムとその他のリチウム塩との混合物（例えば、熔融塩）を用いる方法とがある。P2型構造が水の侵入により壊れやすいものである観点、及び、結晶性の観点から、上記の2つの方法のうち、熔融塩を用いる方法が好ましい。すなわち、上述のP2型構造を有するNa含有遷移金属酸化物粒子と当該熔融塩とを混合して熔融塩の融点以上の温度に加熱することで、イオン交換により、Na含有遷移金属酸化物粒子のNaの少なくとも一部をLiに置換することができる。

40

## 【0073】

50

熔融塩を構成するハロゲン化リチウムは、塩化リチウム、臭化リチウム及びヨウ化リチウムのうちの少なくとも1つであることが好ましい。熔融塩を構成するその他のリチウム塩は、硝酸リチウムであることが好ましい。熔融塩を用いることで、ハロゲン化リチウムやその他のリチウム塩を単独で用いる場合よりも融点が低くなり、より低温でのイオン交換が可能となる。

【0074】

イオン交換における温度は、例えば、上記の熔融塩の融点以上、且つ、600 以下、500 以下、400 以下又は300 以下であってもよい。イオン交換における温度が高過ぎると、O2型構造ではなく、安定相であるO3型構造が生成し易い。一方で、イオン交換にかかる時間を短時間とする観点からは、イオン交換における温度はできるだけ高温であるとよい。

10

【0075】

#### 5.5 補足

以上の通り、本開示の製造方法によれば、球状のP2型粒子のNaの一部をLiにイオン交換することにより、球状のO2型粒子が得られる。すなわち、上記の本開示の製造方法は、第1形態に係る球状の正極活物質粒子を製造するための方法としての側面を有する。また、本開示の製造方法によれば、球状のP2型粒子のNaの一部をLiにイオン交換することで、イオン交換時の収縮（イオン半径の大きなNaをイオン半径の小さなLiに置換することで、結晶構造における層間距離が短くなって収縮が起きる）が粒子の内部において均一に生じ易い。これにより、粒子の内部において周方向に亀裂が入り、結果として「殻」が生じ易いものと考えられる。P2型粒子が球状以外の形状である場合、粒子の内部に均一な収縮が起き難く、殻が形成され難いものと考えられる。この点、上記の本開示の製造方法は、第2形態に係る殻を有する正極活物質粒子を製造するための方法としての側面を有する。

20

【0076】

6. リチウムイオン二次電池の充放電方法、及び、リチウムイオン二次電池のレート特性を改善する方法

本開示の技術は、リチウムイオン二次電池の充放電方法、及び、リチウムイオン二次電池のレート特性を改善する方法としての側面も有する。すなわち、本開示のリチウムイオン二次電池の充放電方法は、リチウムイオン二次電池の正極において上記本開示の正極活物質粒子を使用しつつ、前記リチウムイオン二次電池の充電又は放電を行うこと、を含み、前記充電又は放電のレートが相対的に低い、低レート充放電と、充電又は放電のレートが相対的に高い、高レート充放電とが、切り替え可能とされることを特徴とする。また、本開示のリチウムイオン二次電池のレート特性を改善する方法は、リチウムイオン二次電池の正極において上記本開示の正極活物質粒子を使用することを特徴とする。

30

【0077】

#### 7. リチウムイオン二次電池を有する車両

上述の通り、本開示の正極活物質粒子がリチウムイオン二次電池の正極に含まれる場合、当該リチウムイオン二次電池のレート特性の改善が期待できる。このようにレート特性に優れるリチウムイオン二次電池は、例えば、ハイブリッド車（HEV）、プラグインハイブリッド車（PHEV）及び電気自動車（BEV）から選ばれる少なくとも1種の車両において好適に使用され得る。すなわち、本開示の技術は、リチウムイオン二次電池を有する車両であって、前記リチウムイオン二次電池が、正極、電解質層及び負極を有し、前記正極が、本開示の正極活物質粒子を含むもの、としての側面も有する。

40

【実施例】

【0078】

以上の通り、本開示の正極活物質粒子、リチウムイオン二次電池及び正極活物質粒子の製造方法の一実施形態について説明したが、本開示の正極活物質粒子、リチウムイオン二次電池及び正極活物質粒子の製造方法は、その要旨を逸脱しない範囲で上記の実施形態以外に種々変更が可能である。以下、実施例を示しつつ、本開示の技術についてさらに詳細

50

に説明するが、本開示の技術は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0079】

##### 1. 実施例

##### 1.1 前駆体粒子の作製

(1)  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 、 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ を目的の組成比となるように秤量し、 $1.2 mol/L$ の濃度となるように蒸留水に溶解させて、第1溶液を得た。また、別の容器に $Na_2CO_3$ を $1.2 mol/L$ の濃度となるように蒸留水に溶解させて、第2溶液を得た。

(2)  $1000 mL$ の純水をあらかじめ入れておいた反応容器(邪魔板あり)に、 $500 mL$ の第1溶液と、 $500 mL$ の第2溶液とを、各々、約 $4 mL/min$ の速度で滴下した。

(3) 滴下終了後、室温にて攪拌速度 $150 rpm$ で $1 h$ 攪拌し、生成物を得た。

(4) 生成物を純水で洗浄し、遠心分離機で固液分離し、第1の沈殿物を得た。

(5) 第1の沈殿物を $120^\circ C$ で一晩乾燥させ、乳鉢粉碎後に気流分級にて微粒子を取り除き、前駆体粒子を得た。前駆体粒子は、遷移金属( $Mn$ 、 $Ni$ 及び $Co$ )の炭酸塩であり、 $0.98$ の円形度を有する球状粒子であった。

#### 【0080】

##### 1.2 被覆粒子の作製

(1)  $Na$ 塩である $Na_2CO_3$ と、上記の前駆体粒子とを、 $Na_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{0.2}Co_{0.3}O_2$ の組成となるように秤量した。

(2) 秤量した $Na$ 塩と前駆体とを、スプレードライによって混合した。具体的には、秤量した $Na$ 塩と前駆体とを溶媒(水)に添加し、 $Na$ 塩が溶解し、且つ、前駆体が分散した分散液溶液についてスプレードライを行った。スプレードライの温度は $200^\circ C$ とし、噴霧圧力は $0.3 MPa$ とした。スプレードライにより、前駆体粒子の表面の $77$ 面積%が $Na$ 塩で被覆された被覆粒子を得た。

#### 【0081】

##### 1.3 P2型構造を有する $Na$ 含有遷移金属酸化物粒子の作製

(1) アルミナるつぼを用いて、大気雰囲気下で、被覆粒子の焼成を行い、第1の焼成物を得た。焼成温度は $900^\circ C$ 、焼成時間は $1$ 時間とした。

(2) ドライ雰囲気下で、乳鉢を用いて第1の焼成物を解砕し、 $Na_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{0.2}Co_{0.3}O_2$ で表されるP2型構造を有する $Na$ 含有遷移金属酸化物粒子(P2型粒子)を得た。図6に、P2型粒子のSEM画像を示す。実施例に係るP2型粒子は、 $0.91$ の円形度を有する球状粒子であった。

#### 【0082】

##### 1.4 O2型構造を有する正極活物質粒子の作製

(1)  $LiNO_3$ と $LiCl$ とを $50:50$ のモル比となるように秤量し、イオン交換に必要な最低 $Li$ 量の $10$ 倍となるモル比でP2型粒子と混合して、混合物を得た。

(2) アルミナるつぼを用いて、大気雰囲気下で、 $280^\circ C$ で $1 h$ 、混合物の焼成を行い、第2の焼成物を得た。

(3) 第2の焼成物に残存した塩を純水で洗浄し、真空ろ過にて固液分離し、第2の沈殿物を得た。

(4) 第2の沈殿物を $120^\circ C$ で一晩乾燥させ、実施例に係る正極活物質粒子を得た。

#### 【0083】

##### 1.5 正極活物質粒子の物性評価及び観察

図7に実施例に係る正極活物質粒子のX線回折パターンを示す。図7に示されるように、正極活物質粒子は、空間群 $P6_3mc$ に属するO2型構造を有するものであった。また、元素分析を行ったところ、正極活物質粒子は、 $Li_{0.63}Mn_{0.5}Ni_{0.2}Co_{0.3}O_2$ で示される化学組成を有することが確認された。

#### 【0084】

図1A及びBに、実施例に係る正極活物質粒子の外観についてのSEM写真を示す。正

10

20

30

40

50

極活物質粒子は、0.85の円形度を有する球状粒子であった。また、図1Bに示されるように、正極活物質粒子の表面は、複数の結晶子によって構成されており、当該結晶子の直径は、1 μm未満であった。また、図1Bに示されるように、当該結晶子は、粒子表面に露出する第1面を有し、当該第1面が、平面状であった。さらに、実施例に係る正極活物質粒子の平均粒子径(D50)は、2.6 μmであった。

【0085】

図2に、実施例に係る正極活物質粒子の断面構造についてのSEM写真を示す。図2に示されるように、正極活物質粒子は、断面構造において殻及び空隙を有するものであった。上記のX線回折パターン及び元素分析の結果から、当該殻は、O2型構造を有し、 $Li_{0.63}Mn_{0.5}Ni_{0.2}Co_{0.3}O_2$ で示される化学組成を有するものといえる。また、図1Bに示されるように、殻の表面が、複数の結晶子によって構成されているものといえる。図2に示されるように、空隙は、殻の内壁に沿って存在していた。

10

【0086】

## 2. 比較例

### 2.1 前駆体粒子の作製

実施例と同様にして、球状の前駆体粒子を作製した。

【0087】

### 2.2 被覆粒子の作製

(1) Na塩としての $Na_2CO_3$ と、上記の前駆体粒子とを、 $Na_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{0.2}Co_{0.3}O_2$ の組成となるように秤量した。

20

(2) 秤量したNa塩と前駆体とを、乳鉢を用いて混合することにより、前駆体粒子の表面の28面積%がNa塩で被覆された被覆粒子を得た。

【0088】

### 2.3 P2型構造を有するNa含有遷移金属酸化物粒子の作製

上記の被覆率が28面積%である被覆粒子を用いたこと以外は、実施例と同様にしてP2型構造を有するNa含有遷移金属酸化物粒子(P2型粒子)を得た。比較例に係るP2型粒子は、0.63の円形度を有する板状粒子であった。

【0089】

### 2.4 O2型構造を有する正極活物質粒子の作製

上記の板状のP2型粒子を用いたこと以外は、実施例と同様にしてO2型構造を有する正極活物質粒子を得た。

30

【0090】

### 2.5 正極活物質粒子の物性評価及び観察

比較例に係る正極活物質粒子についてX線回折パターンを確認したところ、実施例に係る正極活物質粒子と同様に、空間群P63mcに属するO2型構造を有するものであった。また、元素分析を行ったところ、比較例に係る正極活物質粒子は、実施例に係る正極活物質粒子と同様に、 $Li_{0.63}Mn_{0.5}Ni_{0.2}Co_{0.3}O_2$ で示される化学組成を有することが確認された。

【0091】

図2に比較例に係る正極活物質粒子の外観についてのSEM写真を示す。比較例に係る正極活物質粒子は、2以上のアスペクト比を有する板状粒子であり、その円形度は0.64であった。また、図2に示されるように、比較例に係る正極活物質粒子は、一つの結晶子が板状に粗大に成長したものであり、一つの結晶子の直径は、数 μm(1 μm超)であった。

40

【0092】

## 3. 評価用のセルの作製

実施例及び比較例の各々の正極活物質粒子を用いてコインセルを作製した。コインセルの作製手順は以下の通りである。

(1) 正極活物質粒子と、導電助剤としてのアセチレンブラック(AB)と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、質量比で、正極活物質粒子：AB：

50

P V d F = 8 5 : 1 0 : 5 となるように秤量し、N - メチル - 2 - ピロリドンに分散混合して、正極合材スラリーを得た。正極合材スラリーをアルミニウム箔上に塗工し、1 2 0

で一晩真空乾燥させることで、正極活物質層と正極集電体との積層物である正極を得た。

( 2 ) 電解液として、T D D K - 2 1 7 ( ダイキン社製 ) を用意した。

( 3 ) 負極として金属リチウム箔を用意した。

( 4 ) 正極、電解液及び負極を用いて、コインセル ( C R 2 0 3 2 ) を作製した。

#### 【 0 0 9 3 】

#### 4 . 充放電特性評価

2 5 に保持した恒温槽において、2 . 0 - 4 . 8 V の電圧範囲で、0 . 1 C で充電し、その後、0 . 5 C 、 1 C 、 3 C 又は 5 C で放電し、各々のレートにおける放電容量を測定した。結果を図 8 に示す。

10

【 0 0 9 4 】

図 8 に示されるように、実施例に係るコインセルは、比較例に係るコインセルと比較して、放電容量そのものが大きいほか、低レート放電時の容量と高レート放電時の容量との差が小さく、高レート放電時においても大きな容量を維持できることが分かる。具体的には、実施例に係るコインセルの放電容量は、0 . 1 C で 2 4 2 m A h / g 、 3 C で 2 1 2 m A h / g であるのに対し、比較例に係るコインセルの放電容量は、0 . 1 C で 2 1 4 m A h / g 、 3 C で 1 5 2 m A h / g であった。すなわち、実施例に係る正極活物質粒子は、比較例に係る正極活物質粒子よりも、優れたレート特性を有するものといえる。

20

【 0 0 9 5 】

実施例に係る正極活物質粒子は、上述した通り、球状であることから、比較例に係る板状の正極活物質粒子よりも、結晶子の成長が抑制され、結晶子が小さくなって、反応抵抗が低下し、活物質内部の拡散抵抗が低下したものと考えられる。さらに、球状化によって屈曲度が低減され、正極を構成する層内のリチウムイオン伝導抵抗が低下したものと考えられる。結果として、レート特性が向上したものと考えられる。この点、O 2 型正極活物質粒子を球状化することによる効果が確認できた。

【 0 0 9 6 】

また、実施例に係る正極活物質は、上述した通り、断面構造において殻及び空隙を有することから、比較例に係る板状の正極活物質粒子よりも、電解液との接触面積が増大し、電荷移動抵抗が低減され、これによりレート特性が向上したものとも考えられる。この点、O 2 型正極活物質粒子において殻及び空隙を形成することによる効果が確認できた。

30

【 0 0 9 7 】

#### 5 . 補足

上記の実施例では、特定の化学組成を有する正極活物質粒子を例示したが、本開示の正極活物質粒子の化学組成はこれに限定されるものではない。ただし、本発明者の知見によると、遷移金属として M n 、 N i 及び C o のうちの少なくとも 1 つを有する場合に、P 2 型構造が特定の方向に結晶成長して板状となり、最終的に得られる O 2 型粒子も板状となり易い。本開示の技術によって解決される課題は、遷移金属として M n 、 N i 及び C o のうちの少なくとも 1 つを有する場合に特に顕著となるものといえる。

【 0 0 9 8 】

40

#### 6 . まとめ

以上の実施例から、以下の態様 1 及び態様 2 の少なくとも一方を満たす正極活物質粒子は、優れたレート特性を有するものといえる。

( 態様 1 )

正極活物質粒子であって、

O 2 型構造を有し、

構成元素として、少なくとも、M n 、 N i 及び C o のうちの少なくとも 1 つの遷移金属元素と、L i と、O とを含み、

球状であるもの。

( 態様 2 )

50

正極活物質粒子であって、断面構造において殻及び空隙を有し、  
 前記殻が、O<sub>2</sub>型構造を有し、  
 前記殻が、構成元素として、少なくとも、Mn、Ni及びCoのうちの少なくとも1つ  
 の遷移金属元素と、Liと、Oとを含み、  
 前記殻の表面が、複数の結晶子によって構成され、  
 前記空隙が、前記殻の内壁に沿って存在するもの。

【符号の説明】

【0099】

- 10 正極
- 11 正極活物質層 10
- 12 正極集電体
- 20 電解質層
- 30 負極
- 31 負極活物質層
- 32 負極集電体
- 100 リチウムイオン二次電池

20

30

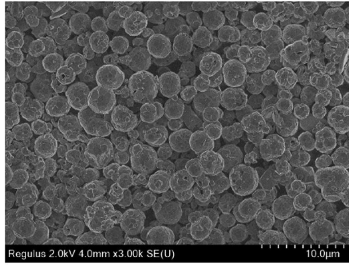
40

50

【図面】

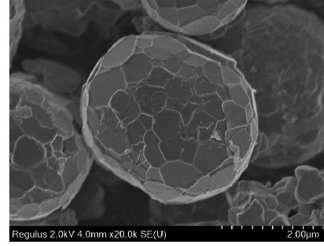
【図 1 A】

図1A



【図 1 B】

図1B

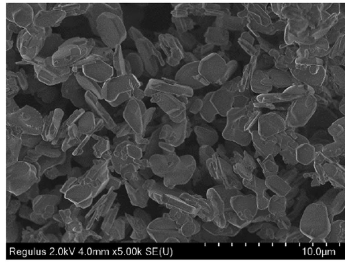


10

【図 2】

図2

比較例(従来技術)



【図 3】

図3



20

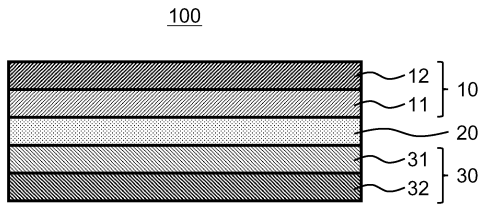
30

40

50

【図4】

図4



【図5】

図5

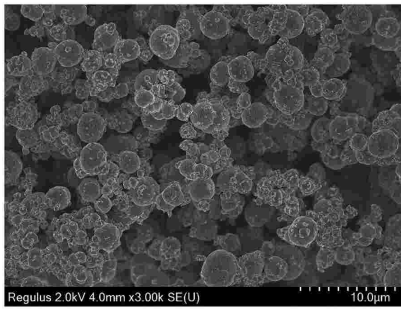


10

【図6】

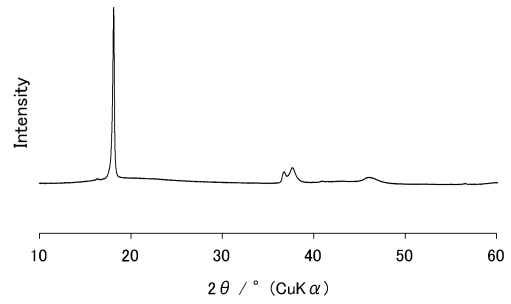
図6

P2型粒子



【図7】

図7



20

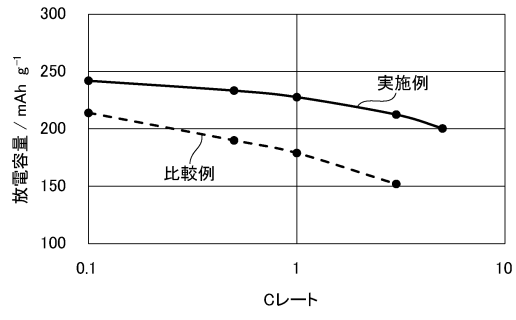
30

40

50

【 図 8 】

図8



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I  
C 0 1 G 53/00 (2006.01) C 0 1 G 53/00 A
- (74)代理人 100202441  
弁理士 岩田 純
- (72)発明者 由淵 想  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 吉田 淳  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- 審査官 山口 大志
- (56)参考文献 特開2002-313337(JP,A)  
特開2014-186937(JP,A)  
特開2012-094487(JP,A)  
特開2004-220898(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7  
C 0 1 G 5 3 / 0 0