

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6590973号
(P6590973)

(45) 発行日 令和1年10月16日(2019.10.16)

(24) 登録日 令和1年9月27日(2019.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
CO 1 B 25/45 (2006.01)	HO 1 M 4/36	A
請求項の数 7 (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-55576 (P2018-55576)
 (22) 出願日 平成30年3月23日(2018.3.23)
 (65) 公開番号 特開2019-169323 (P2019-169323A)
 (43) 公開日 令和1年10月3日(2019.10.3)
 審査請求日 平成31年2月8日(2019.2.8)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000000240
 太平洋セメント株式会社
 東京都港区台場二丁目3番5号
 (74) 代理人 110000084
 特許業務法人アルガ特許事務所
 (72) 発明者 初森 智紀
 千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋
 セメント株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 大神 剛章
 千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋
 セメント株式会社中央研究所内
 審査官 宮田 透

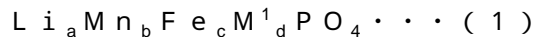
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質複合物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

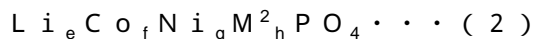
【請求項1】

下記式(1)：



(式(1)中、M¹はCo、Ni、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。a、b、c、及びdは、0.8 ≤ a ≤ 1.2、0 ≤ b ≤ 1.2、0 ≤ c ≤ 1.2、0 ≤ d ≤ 0.3、及びb + c + d ≤ 0.3を満たし、かつa + 2b + 2c + (M¹の価数) × d = 3を満たす数を示す。)

又は、下記式(2)：



(式(2)中、M²はFe、Mn、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。e、f、g、及びhは、0.8 ≤ e ≤ 1.2、0 ≤ f ≤ 1.2、0 ≤ g ≤ 1.2、0 ≤ h ≤ 0.3、及びf + g + h ≤ 0.3を満たし、かつe + 2f + 2g + (M²の価数) × h = 3を満たす数を示す。)

で表され、かつ表面に炭素(c)を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子(A)が複合化してなる二次粒子の内部に、

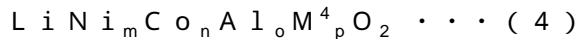
下記式(3)：



(式(3)中、M³はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Al、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる

1種又は2種以上の元素を示す。 i 、 j 、 k 、 l は、 $0 < i < 1$ 、 $0 < j < 0.7$ 、 $0 < k < 0.7$ 、 $0 < l < 0.3$ 、かつ $3i + 3j + 3k + (M^3の価数) \times l = 3$ を満たす数を示す。)

又は、下記式(4)：



(式(4)中、 M^4 はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。 m 、 n 、 o 、 p は、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 0.6$ 、 $0 < o < 0.3$ 、 $0 < p < 0.3$ 、かつ $3m + 3n + 3o + (M^4の価数) \times p = 3$ を満たす数を示す。)

10

で表される1種以上の層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)が内包されてなり、リチウム系ポリアニオン粒子(A)の平均粒径が50nm~300nmであり、

層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の平均粒径が500nm~20 μ mであり、

リチウム系ポリアニオン粒子(A)の表面における炭素(c)の担持量が、リチウム系ポリアニオン粒子(A)100質量%中に0.1質量%以上18質量%未満であり、

リチウム系ポリアニオン粒子(A)の含有量と、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の含有量との質量比((A):(B))が、95:5~70:30であるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物。

【請求項2】

20

リチウム系ポリアニオン粒子(A)の表面に担持してなる炭素(c)が、セルロースナノファイバー由来の炭素(c1)又は水溶性炭素材料由来の炭素(c2)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複合物。

【請求項3】

表面に炭素(c)が担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子(A)の25 MPaでの20 MPa加圧時における粉体としての電気伝導率が、 $1 \times 10^{-7} S/cm$ 以上である請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物。

【請求項4】

ラマン分光法により求められるラマンスペクトルにおいて、 $530 cm^{-1} \pm 5 cm^{-1}$ にピークが存在しない請求項1~3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物。

30

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物を正極材料として含むリチウムイオン二次電池。

【請求項6】

次の工程(I)~(II)：

(I)リチウム化合物、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物、及びリン酸化合物の水熱反応物と、或いはリチウム化合物、少なくともコバルト化合物又はニッケル化合物を含む金属化合物、及びリン酸化合物の水熱反応物と、炭素源(C)とを用いた噴霧乾燥により、空隙率が45体積%~80体積%であり、かつ表面に炭素(c)を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子(A)から形成されてなる造粒体(D)を得る工程、

40

(II)造粒体(D)と、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)とを、圧縮力及びせん断力を付加しながら混合して複合化する工程を備える請求項1~4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物の製造方法。

【請求項7】

工程(II)における複合化する処理が、インペラ又はローター工具を備える装置を用いる処理であり、インペラ又はローター工具の回転数が2000rpm~6000rpmであり、かつ混合時間が0.5分間~30分間の処理である請求項6に記載のリチウムイオ

50

ン二次電池用正極活物質複合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた放電特性と安全性とを兼ね備えたりチウムイオン二次電池を得ることのできる、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合物、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の二次電池は、非水電解質電池の1種であり、携帯電話、デジタルカメラ、ノートPC、ハイブリッド自動車、電気自動車等広い分野に利用されている。リチウムイオン二次電池は、正極材料としてリチウム金属酸化物を用い、負極材料としてグラファイト等の炭素材を用いるものが主流となっている。

10

【0003】

この正極材料としては、層状岩塩構造のLi-Ni-Co-Mn(NCM系)化合物やLi-Ni-Co-Al(NCA系)化合物、スピネル構造のLi(Mn,Ni)₂O₄、オリビン型構造を有するLi(Fe,Mn)PO₄等、数多くのものが知られている。なかでも、オリビン型リン酸リチウム系化合物は、資源的な制約に大きく左右されることがなく、しかも高い安全性を発揮することができるため、電池物性に優れるリチウムイオン二次電池を得るには有用な正極材料である。こうした化合物の微細化を図り、それを正極活物質として用いたとしても、得られる電池の性能は高められ得るもののタップ密度が低下してしまうため、正極活物質が電極合剤中に占める割合も減じられ、正極の体積エネルギー密度も低下してしまうおそれもある。そのため、従来より、電極における体積エネルギー密度の低下を抑制すべく、種々の開発がなされている。

20

【0004】

例えば、特許文献1には、電極活物質同士が導電材を介して接合してなり、特定の接合強度を有してなる電極用複合粉末や、メカノフュージョン処理によって結着させてなる電極用複合粉末が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-135723号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献の方法で得られるリン酸鉄リチウム/アセチレンブラック混合粉であっても、依然として体積エネルギー密度の低下を十分に抑制した電極を作製するのが困難であり、さらなる改善を要する状況にある。

【0007】

したがって、本発明の課題は、優れた体積エネルギー密度を有する正極の作製が可能な、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合物及びその製造方法を提供することにある。

40

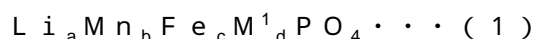
【課題を解決するための手段】

【0008】

そこで本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、所定の条件下、表面に炭素(c)を担持してなる特定のリチウム系ポリアニオン粒子(A)が複合化してなる二次粒子の内部に、特定の層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)が内包されてなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物であれば、安全性に優れると共に、体積エネルギー密度に優れる正極の作製が可能となることを見出した。

【0009】

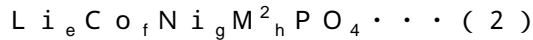
すなわち、本発明は、下記式(1)：



50

(式(1)中、 M^1 はCo、Ni、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。a、b、c、及びdは、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 1.2$ 、 $0 \leq c \leq 1.2$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$ 、及び $b + c + 0 \leq 0$ を満たし、かつ $a + 2b + 2c + (M^1の価数) \times d = 3$ を満たす数を示す。)

又は、下記式(2)：



(式(2)中、 M^2 はFe、Mn、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。e、f、g、及びhは、 $0.8 \leq e \leq 1.2$ 、 $0 \leq f \leq 1.2$ 、 $0 \leq g \leq 1.2$ 、 $0 \leq h \leq 0.3$ 、及び $f + g + 0 \leq 0$ を満たし、かつ $e + 2f + 2g + (M^2の価数) \times h = 3$ を満たす数を示す。)

10

で表され、かつ表面に炭素(c)を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子(A)が複合化してなる二次粒子の内部に、

下記式(3)：



(式(3)中、 M^3 はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Al、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。i、j、k、lは、 $0.3 \leq i < 1$ 、 $0 < j \leq 0.7$ 、 $0 < k \leq 0.7$ 、 $0 \leq l \leq 0.3$ 、かつ $3i + 3j + 3k + (M^3の価数) \times l = 3$ を満たす数を示す。)

又は、下記式(4)：



(式(4)中、 M^4 はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。m、n、o、pは、 $0.4 \leq m < 1$ 、 $0 < n \leq 0.6$ 、 $0 < o \leq 0.3$ 、 $0 \leq p \leq 0.3$ 、かつ $3m + 3n + 3o + (M^4の価数) \times p = 3$ を満たす数を示す。)

20

で表される1種以上の層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)が内包されてなり、リチウム系ポリアニオン粒子(A)の平均粒径が50nm~300nmであり、

層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の平均粒径が500nm~20 μ mであり、

30

リチウム系ポリアニオン粒子(A)の表面における炭素(c)の担持量が、リチウム系ポリアニオン粒子(A)100質量%中に0.1質量%以上18質量%未満であり、

リチウム系ポリアニオン粒子(A)の含有量と、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の含有量との質量比((A):(B))が、95:5~70:30であるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物によれば、リチウム系ポリアニオン粒子が形成してなる二次粒子の内部に、特定の量的関係等を有しつつ、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子が内包されてなる特異な形態を呈するため、オリビン型リン酸リチウム系化合物が主たる構成相でありながらも電極として優れた体積エネルギー密度を有する正極を実現することが可能となり、これを正極材料として用いることにより得られるリチウムイオン二次電池において、優れた安全性と放電特性を発現することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1のラマンスペクトル図である。縦軸は強度(a.u.)を示し、横軸はラマンシフト(cm^{-1})を示す。

【図2】比較例3のラマンスペクトル図である。縦軸は強度(a.u.)を示し、横軸はラマンシフト(cm^{-1})を示す。

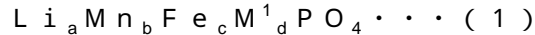
【発明を実施するための形態】

50

【0012】

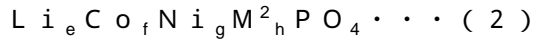
以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物は、下記式(1)：



(式(1)中、 M^1 はCo、Ni、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。a、b、c、及びdは、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0 < b < 1.2$ 、 $0 < c < 1.2$ 、 $0 < d < 0.3$ 、及び $b + c > 0$ を満たし、かつ $a + 2b + 2c + (\text{M}^1\text{の価数}) \times d = 3$ を満たす数を示す。)

又は、下記式(2)：



(式(2)中、 M^2 はFe、Mn、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。e、f、g、及びhは、 $0.8 < e < 1.2$ 、 $0 < f < 1.2$ 、 $0 < g < 1.2$ 、 $0 < h < 0.3$ 、及び $f + g > 0$ を満たし、かつ $e + 2f + 2g + (\text{M}^2\text{の価数}) \times h = 3$ を満たす数を示す。)

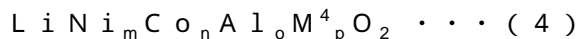
で表され、かつ表面に炭素(c)を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子(A)が複合化してなる二次粒子の内部に、

下記式(3)：



(式(3)中、 M^3 はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Al、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。i、j、k、lは、 $0.3 < i < 1$ 、 $0 < j < 0.7$ 、 $0 < k < 0.7$ 、 $0 < l < 0.3$ 、かつ $3i + 3j + 3k + (\text{M}^3\text{の価数}) \times l = 3$ を満たす数を示す。)

又は、下記式(4)：



(式(4)中、 M^4 はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。m、n、o、pは、 $0.4 < m < 1$ 、 $0 < n < 0.6$ 、 $0 < o < 0.3$ 、 $0 < p < 0.3$ 、かつ $3m + 3n + 3o + (\text{M}^4\text{の価数}) \times p = 3$ を満たす数を示す。)

で表される1種以上の層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)を完全に内包してなり、

リチウム系ポリアニオン粒子(A)の平均粒径が50nm~300nmであり、

層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の平均粒径が500nm~20μmであり、

リチウム系ポリアニオン粒子(A)の表面における炭素(c)の担持量が、リチウム系ポリアニオン粒子(A)100質量%中に0.1質量%以上18質量%未満であり、

リチウム系ポリアニオン粒子(A)の含有量と、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の含有量との質量比((A):(B))が、95:5~70:30である。

【0013】

このように、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物は、リチウム系ポリアニオン粒子(A)により形成される二次粒子の内部に、粒子(A)と特定の量的関係を有する層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)を内包してなる特異な形態を呈する複合物であり、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の表面をリチウム系ポリアニオン粒子(A)が被覆するように複合化しながら、リチウム系ポリアニオン粒子(A)自体が二次粒子を形成してなる複合物である。そのため、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)に含まれる金属元素の溶出を効果的に抑制しつつ、オリビン型リン酸リチウム系化合物が主たる構成相でありながらも優れた体積エネルギー密度を有する正極を得ることができる。

【0014】

10

20

30

40

50

上記式(1)中の M^1 は、Co、Ni、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。また、上記式(1)中のa、b、c、及びdは、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 1.2$ 、 $0 \leq c \leq 1.2$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$ 、及び $b + c + d = 3$ を満たし、かつ $a + 2b + 2c + (M^1の価数) \times d = 3$ を満たす数を示す。

上記式(1)で表されるリチウム系ポリアニオン粒子(A)としては、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合物の平均放電電圧の観点から、 $0.5 \leq b \leq 1.2$ が好ましく、 $0.6 \leq b \leq 1.1$ がより好ましく、 $0.65 \leq b \leq 1.05$ がさらに好ましい。具体的には、例えば $LiMnPO_4$ 、 $LiMn_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$ 、 $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$ 、 $LiMn_{0.75}Fe_{0.15}Mg_{0.1}PO_4$ 、 $LiMn_{0.75}Fe_{0.19}Zr_{0.03}PO_4$ 、 $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ 、 $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ 、 $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ 、 $Li_{1.2}Mn_{0.63}Fe_{0.27}PO_4$ 、 $Li_{0.8}Mn_{0.79}Fe_{0.31}PO_4$ 等からなる粒子が挙げられる。なかでも、 $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$ 、 $Li_{1.2}Mn_{0.63}Fe_{0.27}PO_4$ 、又は $Li_{0.8}Mn_{0.79}Fe_{0.31}PO_4$ からなる粒子が好ましい。

【0015】

上記式(2)中の M^2 は、Fe、Mn、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。また、上記式(2)中のe、f、g、及びhは、 $0.8 \leq e \leq 1.2$ 、 $0 \leq f \leq 1.2$ 、 $0 \leq g \leq 1.2$ 、 $0 \leq h \leq 0.3$ 、及び $f + g + h = 3$ を満たし、かつ $e + 2f + 2g + (M^2の価数) \times h = 3$ を満たす数を示す。

上記式(2)で表されるリチウム系ポリアニオン粒子(A)としては、上記式(1)同様に、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合物の平均放電電圧の観点から、 $0.5 \leq f \leq 1.2$ が好ましく、 $0.6 \leq f \leq 1.1$ がより好ましく、 $0.65 \leq f \leq 1.05$ がさらに好ましい。具体的には、例えば $LiCoPO_4$ 、 $LiCo_{0.25}Ni_{0.25}PO_4$ 、 $LiCo_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.1}PO_4$ 、 $LiCo_{0.2}Ni_{0.2}Fe_{0.1}PO_4$ 、 $Li_{1.2}Co_{0.63}Ni_{0.27}PO_4$ 、 $Li_{0.8}Co_{0.79}Ni_{0.31}PO_4$ 等からなる粒子が挙げられる。なかでも、 $LiCoPO_4$ 、又は $LiCo_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.1}PO_4$ からなる粒子が好ましい。

【0016】

さらに、互いに異なる2種以上の上記式(1)及び式(2)で表されるリチウム系ポリアニオン粒子は、コア部(内部)とシェル部(表層部)とを有するコア-シェル構造のリチウム系ポリアニオン粒子(A)を形成してもよい。

このコア-シェル構造を形成してなるリチウム系ポリアニオン粒子(A)とすることによって、リチウム系ポリアニオン粒子(A)から電解液に溶出しやすいMn含有量の多いリチウム系ポリアニオンをコア部に配置し、電解液に接するシェル部にはMn含有量の少ないリチウム系ポリアニオンを配置したり、人体や環境に対する毒性の強いCo含有量の多いリチウム系ポリアニオンをコア部に配置し、電解液に接するシェル部にはCo含有量の少ないリチウム系ポリアニオンを配置したりして、リチウム系ポリアニオン粒子に起因するサイクル特性の低下の抑制と安全性の確保をより向上させることができる。このとき、コア部は1相であってもよいし、組成の異なる2相以上で構成していてもよい。コア部を2相以上で構成する態様として、同心円状に複数の相が層状となって積層された構造でもよいし、コア部の表面から中心部に向けて遷移的に組成が変化する構造でもよい。

さらに、シェル部は、コア部の外側に形成されてなるものであればよく、コア部同様に1相であってもよいし、組成の異なる2相以上で構成していてもよい。

【0017】

このようなコア-シェル構造を形成してなるリチウム系ポリアニオン粒子(A)として、具体的には(コア部)-(シェル部)が、例えば $(LiMnPO_4)-(LiFePO_4)$ 、 $(LiCoPO_4)-(LiNiPO_4)$ 、 $(LiMnPO_4)-(LiNiPO_4)$ 、 $(LiCoPO_4)-(LiFePO_4)$ 、又は $(LiMn_{0.5}Co_{0.5}PO_4)-(LiFePO_4)$ 等からなる粒子が挙げられる。

【0018】

上記式(1)又は式(2)で表されるリチウム系ポリアニオン粒子(A)の平均粒径は、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)を内部に内包する二次粒子を形成するた

10

20

30

40

50

めの、いわゆる一次粒子としての平均粒径であり、互いの粒子が密に複合化して二次粒子を形成しつつ、後述する層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)とも良好に複合化しつつ、これを二次粒子の内部に良好に内包する観点から、50nm~300nmであって、好ましくは50nm~250nmであり、特に好ましくは50nm~200nmある。

ここで、平均粒径とは、SEM又はTEMの電子顕微鏡を用いた観察における、数十個の粒子の粒径(長軸の長さ)の測定値の平均値を意味する。

【0019】

上記式(1)又は式(2)で表されるリチウム系ポリアニオン粒子(A)の25 MPaでの20 MPa加圧時における電気伝導率は、 $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。リチウム系ポリアニオン粒子(A)の電気伝導率の下限値は特に限定されない。

【0020】

上記リチウム系ポリアニオン粒子(A)は、その表面に炭素(c)を担持してなる。かかる炭素(c)の担持量は、炭素(c)を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子(A)全量100質量%中に、0.1質量%以上18質量%未満であって、好ましくは1質量%~11質量%であり、より好ましくは1質量%~8質量%である。

【0021】

なお、上記式(1)又は式(2)で表されるリチウム系ポリアニオン粒子(A)の表面に担持されてなる炭素(c)としては、後述するセルロースナノファイバー由来の炭素(c1)又は水溶性炭素材料由来の炭素(c2)が好ましい。なお、この場合、リチウム系ポリアニオン粒子(A)中における炭素(c)の担持量とは、セルロースナノファイバー由来の炭素(c1)及び水溶性炭素材料由来の炭素(c2)の炭素の合計担持量であり、上記炭素源であるセルロースナノファイバー又は水溶性炭素材料の炭素原子換算量に相当する。

【0022】

リチウム系ポリアニオン粒子(A)の表面に担持してなる、炭素源(c1)となる上記セルロースナノファイバーとは、全ての植物細胞壁の約5割を占める骨格成分であって、かかる細胞壁を構成する植物繊維をナノサイズまで解繊等することにより得ることができる軽量高強度繊維であり、セルロースナノファイバー由来の炭素は、周期的構造を有する。かかるセルロースナノファイバーの繊維径は、1nm~100nmであり、水への良好な分散性も有している。また、セルロースナノファイバーを構成するセルロース分子鎖では、炭素による周期的構造が形成されていることから、これが炭化されつつ上記ポリアニオン粒子とも相まって、上記リチウム系ポリアニオン粒子(A)の表面に堅固に担持されることにより、これらポリアニオン粒子に電子伝導性を付与し、サイクル特性に優れた有用なリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物を得ることができる。

【0023】

リチウム系ポリアニオン粒子(A)の表面に担持してなる、上記炭素源(c2)としての水溶性炭素材料とは、25℃の水100gに、水溶性炭素材料の炭素原子換算量で0.4g以上、好ましくは1.0g以上溶解する炭素材料を意味し、炭化されることで炭素として上記リチウム系ポリアニオン粒子(A)の表面に存在することとなる。かかる水溶性炭素材料としては、例えば、糖類、ポリオール、ポリエーテル、及び有機酸から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。より具体的には、例えば、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース等の単糖類；マルトース、スクロース、セロビオース等の二糖類；デンプン、デキストリン等の多糖類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオール、プロパンジオール、ポリビニルアルコール、グリセリン等のポリオールやポリエーテル；クエン酸、酒石酸、アスコルビン酸等の有機酸が挙げられる。なかでも、溶媒への溶解性及び分散性を高めて炭素材料として効果的に機能させる観点から、グルコース、フルクトース、スクロース、デキストリンが好ましく、グルコースがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0024】

なお、リチウム系ポリアニオン粒子(A)の表面に存在する炭素(c)の担持量(炭素(c)がセルロースナノファイバー由来の炭素(c1)又は水溶性炭素材料由来の炭素(c2)である場合には、これらの炭素原子換算量)は、リチウム系ポリアニオン粒子(A)について炭素・硫黄分析装置を用いて測定した炭素量として、確認することができる。

【0025】

上記式(3)で表される層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)は、いわゆるLi-Ni-Co-Mn酸化物粒子であり、以後「NCM系複合酸化物粒子」と称する。また、上記式(4)で表される層状岩塩構造型リチウムニッケル複合酸化物粒子(B)は、いわゆるLi-Ni-Co-Al酸化物粒子であり、以後「NCA系複合酸化物粒子」と称する。

10

【0026】

上記式(3)中の M^3 は、Mg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Al、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。

また、上記式(3)中のi、j、k、lは、 $0.3 < i < 1$ 、 $0 < j < 0.7$ 、 $0 < k < 0.7$ 、 $0 < l < 0.3$ 、かつ $3i + 3j + 3k + (M^3 \text{の価数}) \times l = 3$ を満たす数である。

【0027】

上記式(3)で表されるNCM系複合酸化物粒子において、Ni、Co及びMnは、電子伝導性に優れ、電池容量及び出力特性に寄与することが知られている。また、サイクル特性の観点からは、かかる遷移元素の一部が他の金属元素 M^3 により置換されていることが好ましい。これら金属元素 M^3 により置換されることにより、式(3)で表されるNCM系複合酸化物粒子の結晶構造が安定化されるため、充放電を繰り返しても結晶構造の崩壊が抑制でき、優れたサイクル特性が実現し得ると考えられる。

20

上記式(3)で表されるNCM系複合酸化物粒子としては、具体的には、例えば $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.34}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.2}Co_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ 、 $LiNi_{0.33}Co_{0.31}Mn_{0.33}Mg_{0.03}O_2$ 、及び $LiNi_{0.33}Co_{0.31}Mn_{0.33}Zn_{0.03}O_2$ 等からなる粒子が挙げられる。なかでも、放電容量を重視する場合には、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 等のNi量の多い組成からなる粒子が好ましく、サイクル特性を重視する場合には、 $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.34}O_2$ 、 $LiNi_{0.33}Co_{0.31}Mn_{0.33}Mg_{0.03}O_2$ 等のNi量の少ない組成からなる粒子が好ましい。

30

【0028】

さらに、互いに異なる2種以上の上記式(3)で表されるNCM系複合酸化物粒子は、コア部(内部)とシェル部(表層部)とを有するコア-シェル構造の層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)を形成してもよい。

このコア-シェル構造を形成してなる層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)とすることによって、電解液に溶出しやすい上に安全性に悪影響を与える酸素を放出しやすい、或いは固体電解質において固体電解質と反応しやすいNi濃度の高いNCM系複合酸化物粒子をコア部に配置し、電解液に接するシェル部にはNi濃度の低いNCM系複合酸化物粒子を配置することができるので、サイクル特性の低下の抑制と安全性の確保をより向上させることができる。このとき、コア部は1相であってもよいし、組成の異なる2相以上で構成していてもよい。コア部を2相以上で構成する態様として、同心円状に複数の相が層状となって積層された構造でもよいし、コア部の表面から中心部に向けて遷移的に組成が変化する構造でもよい。

40

さらに、シェル部は、コア部の外側に形成されてなるものであればよく、コア部同様に1相であってもよいし、組成の異なる2相以上で構成していてもよい。

【0029】

このような組成が異なる2種以上のNCM系複合酸化物粒子によってコア-シェル構造

50

を形成してなる層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子 (B) として、具体的には (コア部) - (シェル部) が、例えば ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) - ($\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$)、($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) - ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、又は ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) - ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.31}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$) 等からなる粒子が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

上記式 (4) 中の M^4 は、Mg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi 及び Ge から選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素を示す。

また、上記式 (4) 中の m 、 n 、 o 、 p は、 $0.4 < m < 1$ 、 $0 < n < 0.6$ 、 $0 < o < 0.3$ 、 $0 < p < 0.3$ 、かつ $3m + 3n + 3o + (M^2 \text{ の価数 }) \times p = 3$ を満たす数である。

10

【 0 0 3 1 】

上記式 (4) で表される NCA 系複合酸化物粒子は、式 (3) で表される NCM 系複合酸化物粒子よりも、さらに電池容量及び出力特性に優れている。加えて、Al の含有により、雰囲気中の湿分による変質も生じ難く、安全性にも優れている。

上記式 (4) で表される NCA 系複合酸化物粒子としては、具体的には、例えば $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.34}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_2$ 等からなる粒子が挙げられる。なかでも $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ からなる粒子が好ましい。

20

【 0 0 3 2 】

本発明の層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子 (B) は、上記式 (3) で表される NCM 系複合酸化物粒子と上記式 (4) で表される NCA 系複合酸化物粒子が混在していてもよい。その混在状態は、上記式 (3) で表される NCM 系複合酸化物粒子の一次粒子と上記式 (4) で表される NCA 系複合酸化物粒子の一次粒子が共存してなる二次粒子を形成してもよく、また上記式 (3) で表される NCM 系複合酸化物粒子のみからなる二次粒子と上記式 (4) で表される NCA 系複合酸化物粒子のみからなる二次粒子とが混在してもよく、さらには上記式 (3) で表される NCM 系複合酸化物粒子の一次粒子と上記式 (4) で表される NCA 系複合酸化物粒子の一次粒子が共存してなる二次粒子、上記式 (3) で表される NCM 系複合酸化物粒子のみからなる二次粒子及び上記式 (4) で表される NCA 系複合酸化物粒子のみからなる二次粒子とが混在するものであってもよい。さらに、上記式 (3) で表される NCM 系複合酸化物粒子のみからなる二次粒子である場合、互いに組成が異なる 2 種以上の NCM 系複合酸化物粒子によって、コア - シェル構造を形成してなるものであってもよい。

30

【 0 0 3 3 】

上記式 (3) で表される NCM 系複合酸化物粒子と上記式 (4) で表される NCA 系複合酸化物粒子が混在する場合の、NCM 系複合酸化物粒子と NCA 系複合酸化物粒子の割合 (質量 %) は、求める電池特性によって適宜調整すればよい。例えば、レート特性を重視する場合には、上記式 (4) で表される NCM 系複合酸化物粒子が占める割合を多くするのが好ましく、具体的には、NCM 系複合酸化物粒子と NCA 系複合酸化物粒子の質量比 (NCM 系複合酸化物粒子 : NCA 系複合酸化物) は、 $99.9 : 0.1 \sim 60 : 40$ であるのが好ましい。また、例えば、電池容量を重視する場合には、上記式 (4) で表される NCA 系複合酸化物粒子が占める割合を多くするのが好ましく、具体的には、例えば NCM 系複合酸化物粒子と NCA 系複合酸化物粒子の質量比 (NCM 系複合酸化物粒子 : NCA 系複合酸化物) は、 $40 : 60 \sim 0.1 : 99.9$ であるのが好ましい。

40

【 0 0 3 4 】

上記式 (3) で表される NCM 系複合酸化物粒子及び / 又は上記式 (4) で表される NCA 系複合酸化物粒子 (B) の表面は、リチウム系ポリアニオン粒子 (A) が被覆するように複合化して、かかる粒子 (B) を内包しながら二次粒子を形成しているため、NCM 系複合酸化物粒子又は NCA 系複合酸化物粒子に含まれる金属元素の溶出を抑制すること

50

ができる。

【0035】

上記式(3)又は式(4)で表される層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の一次粒子としての平均粒径は、好ましくは500nm以下であり、より好ましくは300nm以下である。このように、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の一次粒子としての平均粒径を少なくとも500nm以下にすることで、リチウムイオンの挿入及び脱離に伴う上記一次粒子の膨張収縮量を抑制することができ、粒子割れを有効に防止することができる。なお、上記一次粒子としての平均粒径の下限値は特に限定されないが、ハンドリングの観点から、50nm以上が好ましい。

また、上記一次粒子が凝集して形成する層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の平均粒径は、好ましくは500nm~20 μ mであり、より好ましくは500nm~18 μ mであり、特に好ましくは500nm~15 μ mである。層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の平均粒径を上記範囲とすることで、放電容量に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

なお、本明細書において、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)は、二次粒子を形成してなる一次粒子のみを含み、リチウム系ポリアニオン粒子(A)や、セルロースナノファイバー由来の炭素(c1)又は水溶性炭素材料由来の炭素(c2)等、その他の成分を含まない。

【0036】

上記式(3)で表されるNCM系複合酸化物粒子が、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)においてコア-シェル構造を形成してなる場合、コア部を形成する一次粒子としての平均粒径は、好ましくは50nm~500nmであり、より好ましくは50nm~300nmである。そして、上記一次粒子が凝集して形成するコア部の平均粒径は、好ましくは100nm~15 μ mであり、より好ましくは400nm~12.5 μ mである。

また、かかるコア部の表面を被覆するシェル部を構成するNCM系複合酸化物粒子の一次粒子としての平均粒径は、好ましくは50nm~500nmであり、より好ましくは50nm~300nmであって、かかる一次粒子が凝集して形成するシェル部の層厚は、好ましくは100nm~5 μ mであり、より好ましくは100nm~2.5 μ mである。

【0037】

上記式(3)又は式(4)で表される層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の内部空隙率は、リチウムイオンの挿入に伴う層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の一次粒子の膨張を二次粒子の内部空隙内で許容させる観点、及び得られる正極活物質のエネルギー密度を向上させる観点から、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の100体積%中、3体積%~10体積%が好ましく、3体積%~8体積%がより好ましい。

【0038】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物において、二次粒子を形成してなり、かつ表面に炭素(c)を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子(A)の含有量(炭素(c)の担持量を含む)と、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の含有量との質量比((A):(B))は、好ましくは95:5~70:30であり、より好ましくは90:10~75:30である。

【0039】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物は、リチウム系ポリアニオン粒子(A)が複合化してなる二次粒子の内部に、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)が内包されてなる。すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物の表面には、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)が存在することなく、表面に炭素(c)を担持して二次粒子を形成してなるリチウム系ポリアニオン粒子(A)のみが存在し、上記層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)がリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物表面において露出することなく、完全に内包されてなる。

このように、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の内包の程度は、ラマン分

10

20

30

40

50

光法によって評価することができる。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物の表面層であって、二次粒子を形成してなるリチウム系ポリアニオン粒子（A）の表面に担持してなる炭素（c）は、ラマン分光法により求められるラマンスペクトルにおいて、Dバンド（ピーク位置： 1350 cm^{-1} 付近）とGバンド（ピーク位置： 1590 cm^{-1} 付近）として確認できる。一方、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子（B）は、ラマン分光法により求められるラマンスペクトルにおいて、 530 cm^{-1} 付近のピークとして確認できる。したがって、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物のように、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子（B）が、リチウム系ポリアニオン粒子（A）により形成されてなる二次粒子の内部に完全に内包されている場合は、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合物のラマンスペクトルにおいて、 $530\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ にピークは確認されず、炭素（c）によるDバンド及びGバンドが観測される。

10

【0040】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物の製造方法は、次の工程（I）～（II）：

（I）リチウム化合物、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物、及びリン酸化合物の水熱反応物と、或いはリチウム化合物、少なくともコバルト化合物又はニッケル化合物を含む金属化合物、及びリン酸化合物の水熱反応物と、炭素源（C）とを用いた噴霧乾燥により、空隙率が45体積%～80体積%であり、かつ表面に炭素（c）を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子（A）から形成されてなる造粒体（D）を得る工程、並びに

20

（II）工程（I）で得られたリチウム系ポリアニオン粒子（A）と、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子（B）とを、圧縮力及びせん断力を付加しながら混合して複合化する工程を備える。

【0041】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物の製造方法において、工程（II）に先立ち、別途上記層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子（B）を製造する工程（III）を備えることができる。

【0042】

工程（I）は、リチウム化合物、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物、及びリン酸化合物の水熱反応物と、或いはリチウム化合物、少なくともコバルト化合物又はニッケル化合物を含む金属化合物、及びリン酸化合物の水熱反応物と、炭素源（C）とを用いた噴霧乾燥により、空隙率が45体積%～80体積%であり、かつ表面に炭素（c）を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子（A）から形成されてなる造粒体（D）を得る工程である。

30

すなわち、工程（I）で用いる水熱反応物は、リチウム化合物、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物、及びリン酸化合物を水熱反応に付すか、或いはリチウム化合物、少なくともコバルト化合物又はニッケル化合物を含む金属化合物、及びリン酸化合物を水熱反応に付して得られるリチウム系ポリアニオン粒子（A）の一次粒子である。工程（I）では、次いでかかる一次粒子と、炭素源（C）を含むスラリーを噴霧乾燥して造粒した後、焼成することにより、空隙率を45体積%～80体積%に調整しつつ、表面に炭素（c）が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（A）からなる造粒体（D）を得る。

40

工程（I）は、より具体的には、次の（i）～（iv）：

（i）リチウム化合物を含む混合物（I-1）に、リン酸化合物を混合して複合体（I-2）を得る工程、

（ii）得られた複合体（I-2）と、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物を含有するスラリー（I-3）を得た後、或いは少なくともコバルト化合物又はニッケル化合物を含む金属化合物を含有するスラリー（I-3'）を得た後、スラリー（I-3）又はスラリー（I-3'）を水熱反応に付して複合体（I-4）を得る工程、

50

(iii) 得られた複合体 (I - 4) と、炭素源 (C) を含むスラリー (I - 5) を調整した後、スラリー (I - 5) を噴霧乾燥して、リチウム系ポリアニオン粒子 (A) と炭素源 (C) からなる予備造粒体 (I - 6) を得る工程、

(iv) 得られた予備造粒体 (I - 6) を還元雰囲気又は不活性雰囲気中で焼成して、表面に炭素 (c) を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子 (A) から形成されてなる造粒体 (D) を得る工程を備える。

【0043】

上記工程 (i) は、リチウム化合物を含む混合物 (I - 1) に、リン酸化合物を混合して複合体 (I - 2) を得る工程である。

用い得るリチウム化合物としては、水酸化リチウム (例えば LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、炭酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウムが挙げられる。なかでも、水酸化リチウムが好ましい。

混合物 (I - 1) 中におけるリチウム化合物の含有量は、水 100 質量部に対し、好ましくは 5 質量部 ~ 50 質量部であり、より好ましくは 7 質量部 ~ 45 質量部である。

【0044】

混合物 (I - 1) にリン酸化合物を混合する前に、予め混合物 (I - 1) を攪拌しておくのが好ましい。かかる混合物 (I - 1) の攪拌時間は、好ましくは 1 分間 ~ 15 分間であり、より好ましくは 3 分間 ~ 10 分間である。また、混合物 (I - 1) の温度は、好ましくは 20 ~ 90 であり、より好ましくは 20 ~ 70 である。

【0045】

工程 (i) で用いるリン酸化合物としては、オルトリン酸 (H_3PO_4 、リン酸)、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム等が挙げられる。なかでもリン酸を用いるのが好ましく、70 質量% ~ 90 質量% 濃度の水溶液として用いるのが好ましい。リン酸化合物としてリン酸を用いる場合、混合物 (I - 1) を攪拌しながらリン酸を滴下するのが好ましい。混合物 (I - 1) にリン酸を滴下して少量ずつ加えることにより、混合物 (I - 1) 中において良好に反応が進行して、複合体 (I - 2) がスラリー中で均一に分散しつつ生成され、かかる複合体 (I - 2) が不要に凝集するのを効果的に抑制することができる。

【0046】

リン酸の上記混合物 (I - 1) への滴下速度は、混合物 (I - 1) に含まれるリチウム化合物 100 モルに対して、好ましくは 15 mL / 分 ~ 50 mL / 分であり、より好ましくは 20 mL / 分 ~ 45 mL / 分であり、さらに好ましくは 28 mL / 分 ~ 40 mL / 分である。また、リン酸を滴下しながらの混合物 (I - 1) の攪拌時間は、好ましくは 0.5 時間 ~ 2.4 時間であり、より好ましくは 3 時間 ~ 1.2 時間である。さらに、リン酸を滴下しながらの混合物 (I - 1) の攪拌速度は、好ましくは 200 rpm ~ 700 rpm であり、より好ましくは 250 rpm ~ 600 rpm であり、さらに好ましくは 300 rpm ~ 500 rpm である。

なお、混合物 (I - 1) を攪拌する際、さらに混合物 (I - 1) の沸点温度以下に冷却するのが好ましい。具体的には、80 以下に冷却するのが好ましく、20 ~ 60 に冷却するのがより好ましい。

【0047】

リン酸化合物を混合した後の混合物 (I - 1) は、リン酸 1 モルに対し、リチウムを 2.7 モル ~ 3.3 モル含有するのが好ましく、2.8 モル ~ 3.1 モル含有するのがより好ましい。

【0048】

また、リン酸化合物を混合した後の混合物 (I - 1) に対して窒素をパージすることにより、かかる混合物中での反応を完了させて、リチウム系ポリアニオン粒子の前駆体である複合体 (I - 2) を混合物中に生成させることができる。窒素がパージされると、混合物 (I - 1) 中の溶存酸素濃度が低減された状態で反応を進行させることができ、また得

10

20

30

40

50

られる複合体 (I - 2) を含有する混合物中の溶存酸素濃度も効果的に低減されるため、次の工程 (ii) で添加する鉄化合物やマンガン化合物等の酸化を有効に抑制することができる。かかる複合体 (I - 2) を含有する混合物中において、リチウム系ポリアニオン粒子の前駆体は、微細な分散粒子として存在する。かかる複合体 (I - 2) は、リン酸三リチウム (Li_3PO_4) として得られる。

【 0 0 4 9 】

窒素をパージする際における圧力は、好ましくは $0.1\text{MPa} \sim 0.2\text{MPa}$ であり、より好ましくは $0.1\text{MPa} \sim 0.15\text{MPa}$ である。また、リン酸化合物を混合した後の混合物 (I - 1) の温度は、好ましくは $20 \sim 80$ であり、より好ましくは $20 \sim 60$ である。また、反応時間は、好ましくは 5 分間 \sim 60 分間であり、より好ましくは 15 分間 \sim 45 分間である。

10

また、窒素をパージする際、反応を良好に進行させる観点から、リン酸化合物を混合した後の混合物 (I - 1) を攪拌するのが好ましい。このときの攪拌速度は、好ましくは $200\text{rpm} \sim 700\text{rpm}$ であり、より好ましくは $250\text{rpm} \sim 600\text{rpm}$ である。

【 0 0 5 0 】

また、より効果的に複合体 (I - 2) の分散粒子表面における酸化を抑制し、分散粒子の微細化を図る観点から、リン酸化合物を混合した後の混合物 (I - 1) 中における溶存酸素濃度を 0.5mg/L 以下とするのが好ましく、 0.2mg/L 以下とするのがより好ましい。

【 0 0 5 1 】

20

上記工程 (ii) は、工程 (i) で得られた複合体 (I - 2) と、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物を含有するスラリー (I - 3) を得た後、或いは少なくともコバルト化合物又はニッケル化合物を含む金属化合物を含有するスラリー (I - 3') を得た後、スラリー (I - 3) 又はスラリー (I - 3') を水熱反応に付して複合体 (I - 4) を得る工程である。上記工程 (i) により得られた複合体 (I - 2) を混合物のまま、リチウム系ポリアニオン粒子 (A) の前駆体として用い、これに少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物を添加するか、若しくは少なくともコバルト化合物又はニッケル化合物を添加して、スラリー (I - 3) 又はスラリー (I - 3') として用いるのが好ましい。これにより、工程を簡略化させつつ、造粒体 (D) を形成させるための、目的とするリチウム系ポリアニオン粒子 (A) を極めて微細な粒子として得ることができる。

30

【 0 0 5 2 】

用い得る鉄化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、及びニッケル化合物としては、例えば、これら金属元素の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等が挙げられる。具体的には、硫酸鉄、硫酸マンガン、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、酢酸鉄、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸ニッケル等が挙げられ、これらは 1 種単独で用いてもよく、2 種以上組み合わせ用いてもよい。なかでも、リチウム系ポリアニオン粒子 (A) の電池特性を高める観点から、硫酸塩が好ましい。

【 0 0 5 3 】

さらに、必要に応じて、金属化合物として、金属 (M^1 又は M^2) 化合物を用いてもよい。かかる金属 (M^1 又は M^2) 化合物として、硫酸塩、ハロゲン化合物、有機酸塩、及びこれらの水和物等を用いることができる。これらは 1 種単独で用いてもよく、2 種以上用いてもよい。なかでも、電池特性を高める観点から、硫酸塩を用いるのがより好ましい。

40

これら金属 (M^3) 化合物を用いる場合、(鉄化合物、マンガン化合物、及び金属 (M^1) 化合物) の合計添加量、又は (コバルト化合物、ニッケル化合物、及び金属 (M^2) 化合物) の合計添加量は、上記工程 (i) において得られた複合体 (I - 2) 中のリン酸 1 モルに対し、好ましくは $0.99\text{モル} \sim 1.01\text{モル}$ であり、より好ましくは $0.995\text{モル} \sim 1.005\text{モル}$ である。

【 0 0 5 4 】

50

水熱反応に付する際に用いる水の使用量は、用いる金属化合物の溶解性、攪拌の容易性、及び合成の効率等の観点から、スラリー（I - 3）又はスラリー（I - 3'）中に含まれるリン酸イオン1モルに対し、好ましくは10モル～30モルであり、より好ましくは12.5モル～25モルである。

【0055】

かかる工程（ii）において、鉄化合物、マンガン化合物及び金属（ M^1 ）化合物の添加順序、又はコバルト化合物、ニッケル化合物、及び金属（ M^2 ）化合物の添加順序は特に制限されない。また、これらの金属（ M^1 又は M^2 ）化合物を添加するとともに、必要に応じて酸化防止剤を添加してもよい。かかる酸化防止剤としては、亜硫酸ナトリウム（ Na_2SO_3 ）、ヒドロサルファイトナトリウム（ $Na_2S_2O_4$ ）、アンモニア水等を使用することができる。酸化防止剤の添加量は、過剰に添加されることでリチウム系ポリアニオン粒子（A）の生成が抑制されるのを防止する観点から、鉄化合物、マンガン化合物及び必要に応じて用いる金属（ M^1 ）化合物、又はコバルト化合物、ニッケル化合物及び必要に応じて用いる金属（ M^2 ）化合物の合計1モルに対し、好ましくは0.01モル～1モルであり、より好ましくは0.03モル～0.5モルである。

10

【0056】

スラリー（I - 3）又はスラリー（I - 3'）中における複合体（I - 4）の含有量は、好ましくは10質量%～50質量%であり、より好ましくは15質量%～45質量%であり、さらに好ましくは20質量%～40質量%である。

【0057】

工程（ii）における水熱反応は、100以上であればよく、130～180が好ましい。水熱反応は耐圧容器中で行うのが好ましく、130～180で反応を行う場合、この時の圧力は0.3MPa～0.9MPaであるのが好ましく、140～160で反応を行う場合の圧力は0.3MPa～0.6MPaであるのが好ましい。水熱反応時間は0.1時間～48時間が好ましく、さらに0.2時間～24時間が好ましい。

20

得られた複合体（I - 4）は、ろ過後、水で洗浄し、再度ろ過することにより含水率が10質量%～50質量%のケーキとして回収できる。なお、ろ過手段には、減圧ろ過、加圧ろ過、遠心ろ過等を用いることができるが、操作の簡便性等からフィルタープレス等の加圧ろ過が好ましい。

【0058】

洗浄に使用する洗浄水の量は、ろ過残渣中の複合体（I - 4）1質量部に対し、10質量部以上であり、好ましくは12質量部以上である。

30

【0059】

上記ケーキを乾燥して得られる複合体（I - 4）のBET比表面積は、吸着水分量を効果的に低減する観点から、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $40\text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $30\text{ m}^2/\text{g}$ である。複合体（I - 4）のBET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、リチウム系ポリアニオン粒子（A）が肥大してしまうおそれがある。また、BET比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、二次電池用正極活物質の吸着水分量が増大して電池特性に影響を与えるおそれがある。

【0060】

また、複合体（I - 4）の平均粒径は、得られるリチウム系ポリアニオン粒子（A）が層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子（B）と複合化して、かかる粒子（B）の表面を良好に被覆しながら粒子（A）自体も互いに複合化して二次粒子を形成し、かかる二次粒子の内部に粒子（B）を良好に内包して、耐久性等に優れるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体を得る観点から、好ましくは50nm～300nmあり、より好ましくは50nm～250nmであり、特に好ましくは50nm～200nmである。

40

ここで、複合体（I - 4）の平均粒径とは、上記粒子の平均粒径と同様の測定により得られる値の平均値を意味する。

【0061】

上記工程（iii）は、工程（ii）で得られた複合体（I - 4）と、炭素源（C）を含む

50

スラリー（I - 5）を調整した後、スラリー（I - 5）を噴霧乾燥して、リチウム系ポリアニオン粒子（A）と炭素源（C）からなる予備造粒体（I - 6）を得る工程である。

【0062】

予備造粒体（I - 6）を構成する炭素源（C）は、炭素源（C）由来の炭素として、リチウム系ポリアニオン粒子（A）の表面に担持される炭素（c）となる原料である。かかる炭素源（C）としては、上記セルロースナノファイバー（d1）、又は上記水溶性炭素材料（d2）が挙げられる。

【0063】

スラリー（I - 5）における、複合体（I - 4）の含有量は、水100質量部に対し、好ましくは10質量部～30質量部であり、より好ましくは15質量部～30質量部である。かかる含有量となるように、上記の複合体（I - 4）を含むケーキを用いればよい。

10

【0064】

リチウム系ポリアニオン粒子（A）の表面に、後の工程を経ることにより上記セルロースナノファイバー（d1）由来の炭素（c）を担持させる場合、スラリー（I - 5）におけるセルロースナノファイバー（d1）の含有量は、その炭素原子換算量が、リチウム系ポリアニオン粒子（A）及びかかる粒子表面に担持されてなる炭素（c）の合計量100質量%に対し、0.3質量%～6質量%となるような量であるのが望ましい。具体的には、例えばスラリー（I - 5）における水100質量部に対し、好ましくは0.1質量部～20質量部であり、より好ましくは1質量部～10質量部である。

【0065】

20

リチウム系ポリアニオン粒子（A）の表面に、後の工程を経ることにより上記水溶性炭素材料（d2）由来の炭素（c）を担持させる場合、スラリー（I - 5）における水溶性炭素材料（d2）の含有量は、その炭素原子換算量が、リチウム系ポリアニオン粒子（A）及びかかる粒子表面に担持されてなる炭素（c）の合計量100質量%に対し、0.3質量%～6質量%となるような量であるのが望ましい。具体的には、例えばスラリー（I - 5）における水100質量部に対し、好ましくは0.1質量部～18質量部であり、より好ましくは1質量部～10質量部である。

【0066】

スラリー（I - 5）は、リチウム系ポリアニオン粒子（A）と炭素源（C）を、すなわちリチウム系ポリアニオン粒子（A）とセルロースナノファイバー（d1）を、或いはリチウム系ポリアニオン粒子（A）と水溶性炭素材料（d2）を、均一に分散させる観点から、分散機（ホモジナイザー）を用いた処理を行うことが好ましい。かかる分散機としては、例えば、離解機、叩解機、低圧ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、カッターミル、ボールミル、ジェットミル、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等が挙げられる。なかでも、分散効率の観点から、超音波攪拌機が好ましい。スラリー（I - 5）の分散均一性の程度は、例えば、UV・可視分光装置を使用した光線透過率や、E型粘度計を使用した粘度により定量的に評価することもでき、また目視によって白濁度が均一であることを確認することにより、簡便に評価することもできる。分散機で処理する時間は、好ましくは1分間～30分間であり、より好ましくは2分間～15分間である。このように処理されたスラリー（I - 5）は、良好な混合状態を数日間保持することができるので、予め調製し、保管しておくことも可能となる。

30

40

【0067】

炭素源（C）としてセルロースナノファイバー（d1）を用いた場合、上記スラリー（I - 5）は、未だ凝集状態にあるセルロースナノファイバーを有効に取り除く観点から、さらに、湿式分級することが好ましい。湿式分級には、篩や市販の湿式分級機を使用することができる。篩の目開きは、用いるセルロースナノファイバーの繊維長により変動し得るが、作業効率の観点から、150μm前後であるのが好ましい。

【0068】

したがって、次の工程（iii）を経るために用いるスラリー（I - 5）の固形分濃度は、好ましくは9質量%～35質量%であり、より好ましくは13質量%～30質量%であ

50

る。

【0069】

次に上記工程 (iii) では、得られたスラリー (I - 5) を噴霧乾燥して、予備造粒体 (I - 6) を得る。かかる予備造粒体 (I - 6) は、後の工程を経ることによって、表面に炭素 (c) を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子 (A) により形成されてなる造粒体 (D) となる。これにより、リチウム系ポリアニオン (A) の一次粒子を堅固に凝集させてなる堅牢な二次粒子が形成されてしまうのを回避して、過度な負荷を与えることなく容易に崩壊させることのできる造粒体 (D) を用いることとし、かかる造粒体 (D) を構成してなる、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 (A) を、リチウム層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子 (B) の表面に良好に被覆させながら、粒子 (A) によって形成される二次粒子の内部に、粒子 (B) を内包させることを可能とする。

10

【0070】

噴霧乾燥の際の熱風温度は、110 ~ 160 が好ましく、120 ~ 140 がより好ましい。かかる熱風の供給量 G (L/分) と、スラリー (I - 5) の供給量 S (L/分) の比 G/S は、500 G/S 10000 が好ましく、1000 G/S 9000 がより好ましい。

【0071】

工程 (iii) で得られる予備造粒体 (I - 6) の粒径は、レーザー回折・散乱法に基づく粒度分布における D_{50} 値で、好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ である。

20

ここで、粒度分布測定における D_{50} 値とは、レーザー回折・散乱法に基づく体積基準の粒度分布により得られる値であり、 D_{50} 値は累積 50% での粒径 (メジアン径) を意味する。

【0072】

上記工程 (iv) は、工程 (iii) で得られた予備造粒体 (I - 6) を還元雰囲気又は不活性雰囲気中で焼成して、表面に炭素 (c) を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子 (A) からなる造粒体 (D) を得る工程である。かかる工程 (iv) を経ることにより、造粒体 (D) を構成するリチウム系ポリアニオン粒子 (A) の表面に炭素 (c) をより堅固に担持させつつ、適度な崩壊性を有する造粒体 (D) を形成させることができる。

【0073】

焼成温度は、炭素源 (C) を有効に炭化させる観点、及び造粒体 (D) に適度な崩壊性を付与する観点から、好ましくは 600 ~ 800 であり、より好ましくは 700 ~ 800 である。また、焼成時間は、好ましくは 30 分間 ~ 3 時間、より好ましくは 1 時間 ~ 2 時間とするのがよい。

30

【0074】

表面に炭素 (c) を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子 (A) からなる造粒体 (D) の空隙率は、水銀圧入法に基づく空隙率で、45 体積% ~ 80 体積% であって、好ましくは 50 体積% ~ 80 体積% である。

【0075】

また、表面に炭素 (c) を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子 (A) からなる造粒体 (D) のタップ密度は、好ましくは 1.1 g/cm^3 未満であり、より好ましくは $0.6 \text{ g/cm}^3 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ である。

40

【0076】

さらに、表面に炭素 (c) を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子 (A) からなる造粒体 (D) の平均粒径は、レーザー回折・散乱法に基づく粒度分布における D_{50} 値で、好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ である。

【0077】

表面に炭素 (c) を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子 (A) からなる造粒体 (D) の崩壊強度は、好ましくは 1.8 KN/mm 以下であり、より好ましくは 1.75 KN/mm 以下である。かかる崩壊強度とは、表面に炭素 (c) を担持してなるリチウム系

50

ポリアニオン粒子（A）からなる造粒体（D）の、圧縮による崩壊のし易さを示し、下記式（X）により求められる値を意味する。

$$\text{造粒体（D）の崩壊強度（KN/mm）} = 10 / (t_0 - t_{10}) \cdots (X)$$

式（X）中の t_0 は、直径 20 mm の円筒容器内に表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（A）からなる造粒体（D）を 3 g 投入し、高さ 1 cm からの落下によるタッピングを 10 回繰返した後の密充填状態における造粒体（D）の層厚（mm）を示し、 t_{10} は、かかる密充填状態の造粒体（D）に、上部から 10 KN の荷重を掛けた際の造粒体（D）の層厚（mm）を示す。

【0078】

なお、リチウム系ポリアニオン粒子（A）の表面に炭素（c）として存在する、セルロースナノファイバー（d1）由来の炭素又は水溶性炭素材料（d2）由来の炭素の原子換算量（炭素の担持量）は、リチウム系ポリアニオン粒子（A）について炭素・硫黄分析装置を用いて測定した炭素量として、確認することができる。

【0079】

続く工程（II）は、工程（I）で得られた造粒体（D）と、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子（B）とを、圧縮力及びせん断力を付加しながら混合して複合化する工程である。かかる工程を経ることにより、リチウム系ポリアニオン粒子（A）と層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子（B）とが複合化しつつ、リチウム系ポリアニオン粒子（A）も互いに複合化して、粒子（B）を内包した二次粒子を形成させることができる。

【0080】

圧縮力及びせん断力を付加しながら混合する前に、上記表面に炭素（c）を担持してなるリチウム系ポリアニオン粒子（A）からなる造粒体（D）と、別途予め製造していてもよい層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子（B）との混合物を、十分に乾式混合するのが好ましい。乾式混合の方法としては、ボールミルやVブレンダー等の、通常の乾式混合機による混合であるのが好ましく、自公転可能な遊星ボールミルによる混合がより好ましい。

【0081】

圧縮力及びせん断力を付加しながら混合して複合化する処理は、インペラやローター工具等を備える密閉容器で行うのがよい。かかる密閉容器を備える装置として、高速せん断ミル、ブレード型混練機、高速混合機等が挙げられ、具体的には、例えば、粒子設計装置 COMPOSI、メカノハイブリット、高性能流動式混合機 FM ミキサー（日本コークス工業社製）微粒子複合化装置 メカノフュージョン、ノビルタ（ホソカワミクロン社製）、表面改質装置ミラー口、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、アイリッヒインテンシブミキサー（日本アイリッヒ社製）を好適に用いることができる。上記複合化する処理の条件としては、温度が、好ましくは 5 ~ 80、より好ましくは 10 ~ 50 である。また、雰囲気としては、特に限定されないが、不活性ガス雰囲気又は還元性ガス雰囲気であるのが好ましい。

【0082】

より具体的には、例えば、複合化を行う装置として、インペラを備えた乾式粒子複合化装置であるノビルタ（ホソカワミクロン社製）を用いる場合、かかるインペラの回転数は、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子（B）の表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（A）が良好に被覆した複合酸化物を得る観点から、好ましくは 2000 rpm ~ 6000 rpm であり、より好ましくは 2000 rpm ~ 4000 rpm である。また、複合化する時間は、好ましくは 0.5 分間 ~ 30 分間であり、より好ましくは 0.5 分間 ~ 15 分間である。

また、かかる複合化を行う装置として、ローター工具を備えた高速攪拌混合機であるアイリッヒインテンシブミキサー（日本アイリッヒ社製）を用いた場合、かかるローター工具の回転数は、好ましくは 2000 rpm ~ 6000 rpm であり、より好ましくは 2000 rpm ~ 5000 rpm である。また、複合化する時間は、好ましくは 0.5 分間 ~ 30 分間であり、より好ましくは 0.5 分間 ~ 20 分間である。

10

20

30

40

50

【0083】

工程(II)における、上記複合化する時間及び/又はインペラ等の回転数は、密閉容器に投入する表面に炭素が担持されたりチウム系ポリアニオン粒子(A)と層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の混合物の量に応じて適宜調整する必要がある。そして、密閉容器を稼働させることにより、インペラ等と密閉容器内壁との間でこれら混合物に圧縮力及びせん断力が付加されつつ、これを複合化する処理を行うことが可能となり、上記層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の表面において、上記表面に炭素が担持されたりチウム系ポリアニオン粒子(A)が良好に複合化されて被覆してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物を得ることができる。

例えば、上記複合化する処理を、回転数2000rpm~5000rpmで回転するインペラを備える密閉容器内で0.5分間~6分間行う場合、密閉容器に投入する上記混合物の量は、有効容器(インペラを備える密閉容器のうち、上記混合物を収容可能な部位に相当する容器)1cm³当たり、好ましくは0.1g~0.7gであり、より好ましくは0.15g~0.4gである。

【0084】

工程(II)において複合化するリチウム系ポリアニオン粒子(A)と層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)との質量比(粒子(A):粒子(B))は、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の表面に良好にリチウム系ポリアニオン粒子(A)を被覆させつつ、粒子(A)の二次粒子の内部に粒子(B)を内包させる観点から、好ましくは96:4~70:30であり、より好ましくは96:4~75:25であり、さらに好ましくは96:4~80:20である。

【0085】

なお、上記層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の表面において、上記表面に炭素が担持されたりチウム系ポリアニオン粒子(A)が複合化して被覆してなる程度は、ラマン分光法の530cm⁻¹付近のピークの有無により評価することができる。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物の表面に層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)が存在している場合、ラマン分光法の530cm⁻¹±5cm⁻¹にピークが認められ、他方、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合物の内部に層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)が完全に内包されている場合、ラマン分光法の530cm⁻¹±5cm⁻¹にピークは認められない。

【0086】

次に、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物の製造方法において、工程(II)に先立って実施してもよいとされる、上記層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)を製造する工程(III)を説明する。

【0087】

式(3)で表されるNCM系複合酸化物粒子を得るには、原料化合物、例えば、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物を、所望するNCM系複合酸化物粒子の組成となるように水に溶解させて水溶液Aを得る。かかる、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物としては、例えば、当該金属元素の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物などが挙げられる。具体的には、例えば、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸マンガンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

この過程で、必要に応じて、さらに所望するNCM系複合酸化物粒子の組成になるように、活物質材料を構成する層状のNCM系複合酸化物粒子の一部を置換する金属元素(M³)として、Mg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Al、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を混入させてもよい。

【0088】

次に、上記水溶液Aに、アルカリ剤を添加して水溶液Bとし、溶解している金属成分を中和反応によって共沈させ、金属複合水酸化物を得る。アルカリ剤は、水溶液BのpHを

10

20

30

40

50

10 ~ 14に保持するためのpH調整剤として作用し、その作用をもたらすのに十分な量を滴下する。アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液を用いることができるが、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム又はそれらの混合溶液を用いることが好ましい。

【0089】

上記水溶液Bを攪拌して、金属複合水酸化物を生成させるが、この反応中の水溶液Bの温度は、30以上が好ましく、より好ましくは30 ~ 60である。また、水溶液Bの攪拌時間は、30分間 ~ 120分間が好ましく、30分間 ~ 60分間がより好ましい。

【0090】

攪拌後、水溶液Bを濾過して金属複合水酸化物を回収する。回収した金属複合水酸化物は、水で洗浄後、乾燥するのが好ましい。

10

【0091】

次いで、所望するNCM系複合酸化物粒子の組成となるように、上記金属複合水酸化物とリチウム化合物を乾式混合し、酸素雰囲気下で焼成することにより、NCM系複合酸化物粒子を得ることができる。リチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム又はその水和物、過酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム等が、好適に使用できる。金属複合水酸化物とリチウム化合物の乾式混合は、ボールミルやVブレンダー等の、通常の乾式混合機又は混合造粒装置等を用いることができ、自公転可能な遊星ボールミルを用いるのがより好ましい。

【0092】

20

上記金属複合水酸化物とリチウム化合物の混合物の焼成は、2段階（仮焼成及び本焼成）で行うことが好ましい。上記混合物中の水酸化物や炭酸塩からの水分子や二酸化炭素等の加熱分解成分を、仮焼成で除去した後に本焼成を行うことによって、効率よくNCM系複合酸化物粒子を得ることができる。仮焼成の条件としては、特に限定されるものではないが、昇温速度は、室温から1 /分 ~ 20 /分であることが好ましい。また、雰囲気は、大気雰囲気又は酸素雰囲気であることが好ましい。また、焼成温度は、700 ~ 1000であることが好ましく、650 ~ 750であることがより好ましい。さらに焼成時間は、3時間 ~ 20時間であることが好ましく、4時間 ~ 6時間であることがより好ましい。

【0093】

30

次の本焼成の条件としては、特に限定されるものではないが、仮焼成した後、乳鉢等で解砕された上記仮焼成物は、再度、室温から昇温速度1 /分 ~ 20 /分で加熱される。この際の雰囲気は、大気雰囲気又は酸素雰囲気下であることが好ましい。また、焼成温度は、700 ~ 1200であることが好ましく、750 ~ 900であることがより好ましい。さらに、焼成時間は3時間 ~ 20時間であることが好ましく、8時間 ~ 10時間であることがより好ましい。

この2段階の焼成には、酸素雰囲気、除湿及び除炭酸処理を施した乾燥空気雰囲気等の酸素濃度が20質量%以上のガス雰囲気に調整した電気炉、ロータリーキルン、管状炉、プッシャー炉等を用いることができる。

【0094】

40

NCM系複合酸化物粒子の一次粒子の平均粒径は、本焼成の焼成温度を調整することにより制御することができる。上記NCM系複合酸化物粒子の一次粒子の平均粒径を500nm以下とするには、焼成温度を好ましくは700 ~ 1000、より好ましくは750 ~ 900とすればよい。

【0095】

さらに、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の内部空隙率は、本焼成の焼成時間を調整することにより制御することができる。上記NCM系複合酸化物粒子の一次粒子からなる層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)の内部空隙率を3体積% ~ 10体積%とするには、焼成時間を好ましくは6時間 ~ 12時間、より好ましくは8時間 ~ 10時間とすればよい。

50

【0096】

最後に、得られた焼成物を水洗した後、濾過、及び乾燥して式(3)で表される層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)を得る。ここで、上記乾燥は2段階で行い、第1段階の乾燥を、層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)中の水分(気化温度300で測定した水分率)が1質量%以下になるまでは90以下で乾燥し、その後、第2段階の乾燥を120以上で行うのが好ましい。水分量の測定は、例えば、カールフィッシャー水分計を用いて測定すればよい。

【0097】

コア-シェル構造を有するNCM系複合酸化物粒子を製造する場合、上記工程(III)の本焼成で得られたNCM系複合酸化物粒子からなる二次粒子をコア部とし、かかるコア部を構成するNCM系複合酸化物粒子の表面上に組成の異なるNCM系複合酸化物粒子が生成するように、工程(III)を繰り返せばよい。このシェル部を生成するための工程を工程(III')と称する。

10

【0098】

工程(III')において、シェル部となるNCM系複合酸化物粒子を得るには、上記工程(III)における水溶液Aの製造方法と同様にして、所望するNCM系複合酸化物粒子の組成に対応する水溶液aを得た後、上記工程(III)における水溶液Bの製造方法と同様にして、金属複合水酸化物を含む水溶液bを得る。

【0099】

次に、上記水溶液bに、上記工程(III)の本焼成で得られたコア部を構成するNCM系複合酸化物粒子の二次粒子を混合攪拌し、室温から1/分~20/分の昇温速度で100~110まで加熱し、空気中ないし酸素雰囲気下、かかる加熱温度範囲で加熱しながら攪拌して水分を90%以上蒸発させる。これにより、コア部を構成するNCM系複合酸化物粒子の二次粒子の表面に、シェル部を構成するNCM系複合酸化物粒子の原材料を共沈させることができる。なお、加熱温度を調整することで、シェル部の厚さを制御することができる。

20

【0100】

上記工程を経ることにより得られた粒子を、工程(III)と同様にして2段階焼成及び2段階乾燥に付した後、水洗し、次いで濾過、及び乾燥して、コア-シェル構造を有する層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)を得る。

30

【0101】

次に、工程(III)において式(4)で表される層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)を得る場合につき、具体的に説明する。

式(4)で表されるNCA系複合酸化物粒子を得るには、原料化合物、例えば、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びアルミニウム化合物を、所望するNCA系複合酸化物粒子の組成となるように水に溶解させて水溶液A'を得る。かかるニッケル化合物、コバルト化合物、及びアルミニウム化合物としては、例えば、当該金属元素の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物などが挙げられる。具体的には、例えば、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸アルミニウム、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸アルミニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。この過程で、必要に応じて、さらに所望するNCA系複合酸化物粒子の組成になるように、活物質材料を構成する層状のNCA系複合酸化物粒子の一部を置換する金属元素(M⁴)として、Mg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を混入させてもよい。

40

【0102】

次に、上記水溶液A'に、アルカリ剤を添加して水溶液B'とし、溶解している金属水分を中和反応によって共沈させ、金属複合水酸化物を得る。アルカリ剤は、水溶液B'のpHが10~14に保持するのに十分な量を滴下する。アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液を用いること

50

ができるが、アンモニア、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム又はそれらの混合溶液を用いることが好ましい。

【0103】

上記水溶液B'を攪拌して、金属複合水酸化物を生成させるが、この反応中の水溶液B'の温度は、40以上が好ましく、より好ましくは40～60である。また、水溶液B'の攪拌時間は、30分間～120分間が好ましく、30分間～60分間がより好ましい。

【0104】

高密度の高いNCA系複合酸化物粒子とするために、上記反応後の水溶液B'に、さらに次亜塩素酸ソーダや過酸化水素水等の酸化剤を添加してもよい。

10

【0105】

攪拌後、水溶液B'を濾過して金属複合水酸化物を回収する。回収した金属複合水酸化物は、焼成して金属複合酸化物とするのが好ましい。金属複合酸化物としてリチウム化合物と反応させることで、得られるNCA系複合酸化物の品位が安定するとともに、リチウムと均一かつ十分に反応させることができる。

金属複合酸化物を得るための焼成条件は、特に限定されるものではなく、例えば、大気雰囲気下、好ましくは500～1100、より好ましくは600～900の温度で焼成すればよい。

【0106】

次いで、所望するNCA系複合酸化物粒子の組成となるように、上記金属複合水酸化物とリチウム化合物を乾式混合し、酸素雰囲気下で焼成することにより、NCA系複合酸化物粒子を得ることができる。リチウム化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、水酸化リチウム又はその水和物、過酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム等が、好適に使用できる。金属複合酸化物とリチウム化合物の乾式混合は、ボールミルやVブレンダー等の、通常の乾式混合機又は混合造粒装置等を用いることができ、焼成には、酸素雰囲気、除湿及び除炭酸処理を施した乾燥空気雰囲気等の酸素濃度が20質量%以上のガス雰囲気に調整した電気炉、ロータリーキルン、管状炉、プッシャー炉等を用いることができる。

20

【0107】

上記金属複合酸化物とリチウム化合物の混合物の焼成は、焼成温度が650～850であることが好ましく、700～800であることがより好ましい。650未満の焼成温度では、得られるNCA系複合酸化物粒子の結晶が未発達で構造的に不安定であり、充放電で容易に構造が破壊される。一方、焼成温度が850を超えると、NCA系複合酸化物粒子の層状構造が崩れ、リチウムイオンの挿入、脱離が困難になる。焼成時間は5時間～20時間であることが好ましく、6時間～10時間であることがより好ましい。

30

さらに、リチウム化合物の結晶水又は炭酸を取り除くために、NCM系複合酸化物粒子と同様に2段階焼成するのが好ましく、その場合は、第1段階の仮焼成を400～600で1時間以上行い、続いて第2段階の本焼成を650～850で5時間以上行えばよい。

40

【0108】

最後に、得られた焼成物を水洗した後、濾過、及び乾燥して式(4)で表される層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)を得る。焼成物を水洗する際のスラリー濃度は、200g/L～4000g/Lが好ましく、500g/L～2000g/Lがより好ましい。このスラリー濃度が200g/L未満では、NCA系複合酸化物粒子の二次粒子からリチウムの脱離が生じる。

また、水洗に使用する水に炭酸ガスが多く含まれていると、炭酸リチウムが層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)に析出するため、水洗に用いる水の電気伝導率は、10μS/cm未満がこのましく、1μS/cm以下の水がより好ましい。

【0109】

50

本発明においては、この工程（III'）において、水洗して濾過した後に行われる乾燥は、2段階で行う必要がある。第1段階の乾燥を、二次粒子中の水分（気化温度300で測定した水分率）が1質量%以下になるまでは90以下で乾燥し、その後、第2段階の乾燥を120以上で行う。

【0110】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物を正極材料として適用し、これを含むリチウムイオン二次電池としては、正極と負極と電解液とセパレータ、若しくは正極と負極と固体電解質を必須構成とするものであれば特に限定されない。

【0111】

ここで、負極については、リチウムイオンを充電時には吸蔵し、かつ放電時には放出することができる。その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。たとえば、リチウム金属、グラファイト、シリコン系（Si、SiO_x）、チタン酸リチウム又は非晶質炭素等の炭素材料等を用いることができる。そしてリチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出し得るインターカレート材料で形成された電極、特に炭素材料を用いることが好ましい。さらに、二種以上の上記の負極材料を併用してもよく、たとえばグラファイトとシリコン系の組み合わせを用いることができる。

10

【0112】

電解液は、有機溶媒に支持塩を溶解させたものである。有機溶媒は、通常リチウムイオン二次電池の電解液に用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ラクトン類、オキソラン化合物等を用いることができる。

20

【0113】

支持塩は、その種類が特に限定されるものではないが、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄及びLiAsF₆から選ばれる無機塩、該無機塩の誘導体、LiSO₃CF₃、LiC(SO₃CF₃)₂及びLiN(SO₃CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂及びLiN(SO₂CF₃)(SO₂C₄F₉)から選ばれる有機塩、並びに該有機塩の誘導体の少なくとも1種であることが好ましい。

【0114】

セパレータは、正極及び負極を電氣的に絶縁し、電解液を保持する役割を果たすものである。たとえば、多孔性合成樹脂膜、特にポリオレフィン系高分子（ポリエチレン、ポリプロピレン）の多孔膜を用いればよい。

30

【0115】

固体電解質は、正極及び負極を電氣的に絶縁し、高いリチウムイオン電導性を示すものである。たとえば、La_{0.51}Li_{0.34}TiO_{2.94}、Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃、Li₇La₃Zr₂O₁₂、50Li₄SiO₄・50Li₃BO₃、Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}、Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O₄、Li_{1.07}Al_{0.69}Ti_{1.46}(PO₄)₃、Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃、Li₁₀GeP₂S₁₂、Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄、30Li₂S・26B₂S₃・44LiI、63Li₂S・36SiS₂・1Li₃PO₄、57Li₂S・38SiS₂・5Li₄SiO₄、70Li₂S・30P₂S₅、50Li₂S・50GeS₂、Li₇P₃S₁₁、Li_{3.25}P_{0.95}S₄を用いればよい。

40

【0116】

上記の構成を有するリチウムイオン二次電池の形状としては、特に制限を受けるものではなく、コイン型、円筒型、角型等種々の形状や、ラミネート外装体に封入した不定形状であってもよい。

【実施例】

【0117】

以下、本発明について、実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0118】

50

[製造例 1 : リチウム系ポリアニオン粒子 (L M F P) の製造]

LiOH・H₂O 4071g、及び水9.657Lを混合してスラリーA1を得た。次いで、得られたスラリーA1を、25の温度に保持しながら3分間攪拌しつつ75%のリン酸水溶液4204gを40mL/分で滴下して、Li₃PO₄を含むスラリーA2を得た。

得られたスラリーA2に窒素パージして、スラリーA2の溶存酸素濃度を0.1mg/Lとした後、スラリーA2全量に対し、MnSO₄・5H₂O 3807g、FeSO₄・7H₂O 2684gを添加してスラリーA3を得た。添加したMnSO₄とFeSO₄のモル比(マンガン化合物:鉄化合物)は、70:30であった。

次いで、得られたスラリーA3をオートクレーブに投入し、170で0.5時間水熱反応を行った。オートクレーブ内の圧力は0.8MPaであった。水熱反応後、生成した結晶をろ過し、次いで結晶1質量部に対し12質量部の水により洗浄した。その後フィルタープレス装置で脱水し、脱水ケーキA4を得た。

脱水ケーキA4中のリチウム系ポリアニオン粒子の平均粒径は、100nmであった。

得られた脱水ケーキA4を8000g分取し、セルロースナノファイバー(KY100G、ダイセルファインケム社製)1200g、水8.5Lを添加して、固形分濃度30質量%のスラリーA5を得た。得られたスラリーA5を超音波攪拌機(T25、IKA社製)で10分間分散処理して全体を均一に呈色させた後、スプレードライ装置(MDL-050M、藤崎電機株式会社製)を用いて乾燥温度130で噴霧乾燥し、予備造粒体A6を得た。

得られた予備造粒体A6を、アルゴン水素雰囲気下(水素濃度3%)、700で1時間焼成して、2.0質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が表面に担持されたリン酸マンガン鉄リチウム二次粒子からなる造粒体(LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄、炭素の量=2.0質量%、平均粒径:11μm、空隙率51体積%、タッブ密度0.8g/cm³)を得た。

以後、上記リン酸マンガン鉄リチウム二次粒子からなる造粒体をLMFPと称する。

【0119】

層状岩塩構造型リチウム複合酸化物粒子(B)には、以下の品質を有する市販品を用いた。以後、NCMと称する。

組成: LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂

平均粒径: 10μm

タッブ密度: 2.4g/cm³

【0120】

[実施例 1 : (LMFP 70% + NCM 30%) 複合物 a 1]

製造例1で得られたLMFP350gと、NCM150gを、ノビルタ(ホソカワミクロン社製、NOB-130)を用いて、2kWの負荷で、20m/s(2600rpm)で10分間の複合化処理を行い、LMFPとNCMとが複合化してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物a1を得た。

【0121】

[実施例 2 : (LMFP 80% + NCM 20%) 複合物 a 2]

LMFPを400gに、NCMを100gに変更した以外、実施例1と同様にしてLMFPとNCMとが複合化してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物a2を得た。

【0122】

[実施例 3 : (LMFP 90% + NCM 10%) 複合物 a 3]

LMFPを450gに、NCMを50gに変更した以外、実施例1と同様にしてLMFPとNCMとが複合化してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物a3を得た。

【0123】

[実施例 4 : (LMFP 95% + NCM 5%) 複合物 a 4]

LMFPを475gに、NCMを25gに変更した以外、実施例1と同様にしてLMFP

10

20

30

40

50

PとNCMとが複合化してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物 a 4 を得た。

【0124】

[比較例1：(LMFP50%+NCM50%)複合物b1]

LMFPを250gに、NCMを250gに変更した以外、実施例1と同様にしてLMFPとNCMとが複合化してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物b1を得た。

【0125】

[比較例2：(LMFP0%+NCM100%)複合物b2]

LMFPを0gに、NCMを500gに変更した以外、実施例1と同様にしてNCMのみが複合化してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物b2を得た。

10

【0126】

[比較例3：(LMFP90%+NCM10%)混合物b3]

製造例1で得られたLMFP450gとNCM50gとを、200mm×280mmの袋に入れて10分間混合し、LMFPとNCMとが複合化することなく、単に混合してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質混合物b3を得た。

【0127】

ラマン分光法による複合物におけるLMFPによるNCMの内包の程度の評価

全ての実施例及び比較例で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物又はリチウムイオン二次電池用正極活物質混合物について、ラマン分光法による $530\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ のピークの有無を確認した。実施例の全てに当該ピークは認められず、LMFPがNCMを完全に内包していることが確認された一方、全ての比較例には当該ピークが認められた。

20

LMFPがNCMを完全に内包している場合を「有り」、内包していない場合を「無し」とし、結果を表1に示す。

参考として、実施例1で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物a1で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質混合物b3に関するラマンスペクトルを図1に示し、比較例3で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質混合物b3に関するラマンスペクトルを図2に示す。

【0128】

タップ密度の測定

全ての実施例及び比較例で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物又はリチウムイオン二次電池用正極活物質混合物について、JIS R 1628「ファインセラミック粉末のかさ密度測定方法」に規定されるタップかさ密度の測定方法に準拠して、タップ密度を測定した。

結果を表1に示す。

30

【0129】

体積エネルギー密度の評価

全ての実施例及び比較例で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物又はリチウムイオン二次電池用正極活物質混合物を二次電池用正極活物質として用いて正極スラリーを調製した。具体的には、二次電池用正極活物質、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを質量比90：5：5の配合割合で混合し、得られた混合物100質量部に対して、N-メチル-2-ピロリドンを用いて1質量部加えて充分混練し、正極スラリーを調製した。

40

次に、上記正極スラリーを厚さ20 μm のアルミニウム箔からなる集電体に塗工機を用いて塗布し、80 $^{\circ}\text{C}$ で12時間の真空乾燥を行った。その後、14mmの円盤状に打ち抜いてハンドプレスを用いて16MPaで2分間プレスし、正極とした。

この際、上記正極の厚さ及び正極中の二次電池用正極活物質の質量から、以下の式(Y)により電極密度を求めた。

結果を表1に示す。

電極密度(g/cm^3) =

50

正極中活物質質量 (mg) / 電極体積 (1.4 mm × 厚さ (μm)) . . . (Y)
 【0130】

次いで、上記正極を用いてコイン型二次電池を構築した。負極には、1.5 mmに打ち抜いたリチウム箔を用いた。電解液には、エチレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートを体積比3:7の割合で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1 mol/Lの濃度で溶解したものをを用いた。セパレータには、ポリプロピレンを用いた。これらの電池部品を露点が-50以下の雰囲気中で常法により組み込み収容し、コイン型二次電池(CR-2032)を得た。

【0131】

得られた二次電池を用いて、放電容量測定装置(HJ-1001SD8、北斗電工社製)にて気温30℃環境での、0.1 C (17 mAh/g)の放電容量を測定した。さらに、1 Cでの充放電の10回繰り返しによる、下記式(Z)による容量保持率を求めた。なお、充放電試験は全て45℃で行った。

結果を表1に示す。

$$\text{容量保持率 (\%)} = \frac{(\text{10 サイクル後の放電容量})}{(\text{1 サイクル後の放電容量})} \times 100 \quad \dots (Z)$$

【0132】

下記式(Q)を用い、全ての実施例及び比較例のリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いた二次電池の正極体積エネルギー密度を求めた。

結果を表1に示す。

$$\text{正極体積エネルギー密度 (mAh/cm}^3\text{)} = 0.1 \text{ C 放電容量 (mAh/g)} \times \text{電極密度 (g/cm}^3\text{)} \quad \dots (Q)$$

【0133】

10

20

【 表 1 】

	LMFP:NCM (質量比)	LMFPによる NCMの内包	複合化条件		タップ密度 (g/cm ³)	電極密度 (g/cm ³)	0.1C放電容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)	正極体積 エネルギー密度 (mAh/cm ³)
			造粒負荷 (kW)	処理時間 (分)					
実施例1	70 : 30	有り	2	10	1.8	2.5	142	91	358
実施例2	80 : 20	有り	2	10	1.7	2.3	137	93	317
実施例3	90 : 10	有り	2	10	1.6	2.3	134	94	309
実施例4	95 : 50	有り	2	10	1.6	2.3	132	93	307
比較例1	50 : 50	無し	2	10	1.9	2.6	148	88	379
比較例2	0 : 100	無し	2	10	2.4	3.0	168	85	503
比較例3	90 : 10	無し	未造粒		1.0	1.9	133	93	258

【 0 1 3 4 】

表1の結果から、本発明により得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合物は、体積エネルギー密度に優れる正極を得ることができ、これを用いた二次電池において優れた充放電特性及び高い容量保持率を示すことがわかる。

10

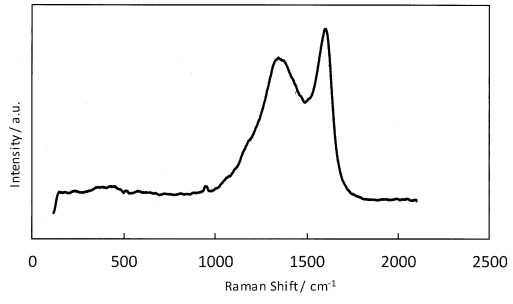
20

30

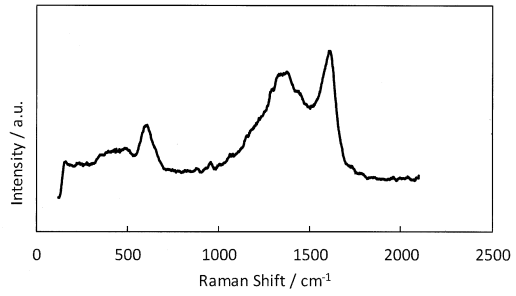
40

50

【 1 】



【 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
C 0 1 G 53/00	(2006.01)	H 0 1 M	4/36	E
		C 0 1 B	25/45	Z
		C 0 1 G	53/00	A

(56) 参考文献 特開 2 0 0 9 - 0 9 3 9 2 4 (J P , A)
 特表 2 0 1 1 - 5 0 2 3 3 2 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 6 / 0 4 7 4 9 1 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 3 - 2 1 1 2 0 9 (J P , A)
 特表 2 0 1 0 - 5 1 7 2 1 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 1 4 2 9 7 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 9 - 0 5 0 1 0 4 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 8 / 2 2 0 9 7 2 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 2 - 0 7 5 3 6 8 (J P , A)
 特表 2 0 1 2 - 5 2 8 4 5 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 1 4 9 6 1 5 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 1 7 8 0 7 0 (J P , A)
 中国特許出願公開第 1 0 6 8 1 6 5 8 2 (C N , A)
 特表 2 0 1 5 - 5 3 6 0 2 6 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2