

(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
2024年6月27日(27.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/135536 A1

(51) 国際特許分類:

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

模 文彦(MAKI Fumihiko); 〒1100015 東京都
台東区東上野四丁目8-1 日本化学産
業株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044902

(22) 国際出願日: 2023年12月14日(14.12.2023)

(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 2022-203467 2022年12月20日(20.12.2022) JP

(71) 出願人: 日本化学産業株式会
社(NIHON KAGAKU SANGYO CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒1100015 東京都台東区東上野四丁
目8-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 黒川 貴文(KUROKAWA Takafumi);
〒1100015 東京都台東区東上野四丁目8-
1 日本化学産業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 戸塚 朋之(TOTSUKA Tomoyuki);
〒1050003 東京都港区西新橋1-18-
15 厚川ビル 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY MIXED POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, ELECTRODE FOIL, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

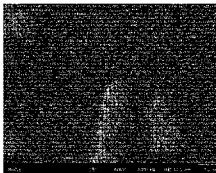
(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極活物質、リチウムイオン二次電池用混
合正極活物質、電極箔及びリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: [Problem] To provide a positive electrode active material that is for a lithium ion secondary battery that has favorable cycle characteristics but uses as little of the rare metal Co as possible, the positive electrode active material for a lithium ion secondary battery including an Li-Ni-Co-Al or Li-Ni-Co-Mn complex oxide as a principal component. [Solution] According to the present invention, a lithium ion secondary battery positive electrode active material that has excellent charge/discharge cycle characteristics and rate characteristics is characterized by having a preferred orientation in which the (0001) faces of positive electrode active material crystals that comprise hexagonal crystals are gathered on one side in the axial direction, the maximum value of a degree of preferred orientation (MUD) that indicates the crystal orientation of the (0001) faces of the positive electrode active material crystals on a pole figure created under the condition in expression (1) on the basis of crystal orientation information for the (0001) faces of the positive electrode active material crystals as measured by electron backscatter diffraction (EBSD) satisfying expression (2). (1) Half width value=10°. (2) 30≤MUD≤200.

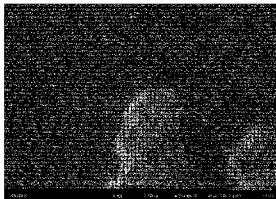
(A)



(B)



(C)



SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

規則4.17に規定する申立て:

- 一 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】希少金属であるCoの使用量を極力抑制しつつ、良好なサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を構成する正極活物質であって、Li-Ni-Co-Al系、又はLi-Ni-Co-Mn系の複合酸化物を主成分とするリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供すること。【解決手段】充放電サイクル特性及びレート特性に優れたリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、六方晶からなる正極活物質結晶の(0001)面が一軸方向へ集合する優先配向を有しており、電子線後方散乱回折法(EBSD)によって測定された前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位情報に基づいて、下記関係式(1)の条件にて作成される極点図において、前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位を示す優先配向度(MUD)の最大値が下記関係式(2)を満たすことを特徴とする。【数1】半幅値=10°・・・(1)【数2】 $30 \leq MUD \leq 200$ ・・・(2)

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、リチウムイオン二次電池用混合正極活物質、電極箔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、リチウムイオン二次電池用混合正極活物質、電極箔及びリチウムイオン二次電池に関する。更に詳しくは、 $Li-Ni-Co-Al$ 系、又は $Li-Ni-Co-Mn$ 系の複合酸化物を主成分とするリチウムイオン二次電池用正極活物質に関する。特に、本発明は、特定の優先配向を有するリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、高容量、充放電サイクル特性及びレート特性に優れたリチウムイオン二次電池に好適に使用することができる正極活物質に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、ノート型パソコンや携帯電話等のモバイル機器・パワーツール用電源等の様々な用途で使用されており、低炭素社会の構築やエネルギーセキュリティの面からその用途は今後もさらに拡大することが予想され、その高性能化が切望されている。

[0003] 近年、リチウムイオン二次電池は、ハイブリッド自動車及び電気自動車（以下、これらをまとめて「EV」と記す。）用電源としての需要、あるいは再生可能型発電用の蓄電材としての需要等の用途が急速に拡大しつつある。これらの用途においてはリチウムイオン二次電池の特性として、特に、高容量、高充放電サイクルであることが望まれる。このようなことから、リチウムイオン二次電池の材料面での改良が急務となっている。リチウムイオン二次電池を構成する材料のうち、従来から正極活物質としては、コバルト（Co）を主成分とした $LiCoO_2$ が広く使われている。しかしながら、EV用電源としての需要が急速に拡大しつつある現状において、希少金属であるCoは、資源的に枯渇の不安があり、また、コストも高くなることが懸念され

る。

[0004] そこで、 LiCoO_2 に代わる正極活物質としては、 Mn を主成分とした LiMn_2O_4 や Ni-Co-Mn 三元系複合酸化物からなる正極活物質が提案されている。しかしながら、これらの正極活物質は、電池特性に一長一短があり、パワーツールやEV用電源としての要求に対しては十分に応えられていないのが現状である。

[0005] このような状況下において、充放電容量も大きい Ni を主体とした Li-Ni-Co-Al 系複合酸化物を正極活物質として用いるリチウムイオン二次電池が検討されている。従来技術として、高容量化や充放電維持率等の改善のために、例えば、 LiNiO_2 正極活物質の表面に Zn と Al とを含む酸化物を被着させて導電性を向上させ、長寿命化する技術が提案されている（特許文献1）。さらに、圧縮前後の比表面積の変化率及び硫酸イオンの含有率を小さくすることにより、 Li-Ni-Co-Al 系複合酸化物の充放電容量や、充填性と保存性を向上させる技術が提案されている（特許文献2）。また、ワイヤー形状の LiCoO_2 粒子を含み、電子伝導が速くて電池の出力特性を向上させる LiCoO_2 粒子材料等をはじめとして、リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子に対する種々の改良技術が提案されている（非特許文献1）。

[0006] そして、上記特許文献1及び2において提案されている $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ から構成される正極活物質は、結晶構造を安定化させるために、表面修飾剤からなるコーティング層を作製することにより、電子伝導性を向上させて、高容量で長寿命化を図ることが検討されている。また、特許文献3に提案されている技術において、粒子中心部と外周部で異なる凝集状態を有する複合水酸化物二次粒子を合成し、これを前駆体として用いることで中空構造を有する正極活物質とし、サイクル特性を改善しようとしている。しかしながら、これらの改良技術を以ってしても、未だ十分な効果を得るには至っていない。このため、市場では常に従来から提案されているリチウムイオン二次電池用正極活物質よりも、電池特性のより優れたリチウムイオン二次電

池用正極活物質の開発が要望されている。

[0007] 更に、上記の要望に応じて、電導性に優れ、高容量化や充放電維持率等の改善が可能なりチウムイオン二次電池に好適に使用することができる正極活物質として、本出願人において、球形に近い $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ からなる正極活物質を提案している（特許文献4、国際公開第2016/第143844号）。

[0008] 一方、上記した従来の LiCoO_2 結晶を六角樽状または六角板状の結晶体としたリチウムイオン二次電池用正極活物質が提案されており、当該リチウムイオン二次電池が高いレート特性を有することが開示されている（非特許文献2、特許文献5）。しかし、上記したように、希少金属であって資源に枯渇が懸念される Co に代えて、上記したような充放電電圧が高く充放電容量も大きい Ni を主体とする $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ や $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ においても、 Ni や Mn ならびに Al の特性上、上記のような六角樽状あるいは板状の結晶体が生成できるか否か疑問がある。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2011-129258号公報
特許文献2：特開2008-166269号公報
特許文献3：特開2020-71899号公報
特許文献4：国際公開第2016/第143844号
特許文献5：国際公開第2019/第189801号

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：“Intrinsic Electrochemical Characteristics in the Individual Needle-like LiCoO_2 Crystals Synthesized by Flux Growth”, The Electrochemical Society of Japan, 2010年2月5日第25巻第2号, 第72-第75ページ
非特許文献2：国立大学法人信州大学工学部大石・手嶋・我田研究室「リチウムイオン二次電池用正極材料の研究」, “Environmentally friendly growth

of well-developed LiCoO₂ crystals for lithium-ion rechargeable batteries using a NaCl flux” ; Crystal Growth & Design, 発行日 : 2010年10月6日, 10巻10号, 4471-4475 ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、以上の従来技術を踏まえ、希少金属であるCoの使用量を極力抑制しつつ、良好なサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を構成する正極活物質であって、Li-Ni-Co-Al系、又はLi-Ni-Co-Mn系の複合酸化物を主成分とするリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] すなわち、上記課題を有利に解決する本発明に係る次電池用正極活物質は、

[1] 充放電サイクル特性及びレート特性に優れたリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、

六方晶からなる正極活物質結晶の(0001)面が一軸方向へ集合する優先配向を有しており、電子線後方散乱回折法(EBSD)によって測定された前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位情報に基づいて、下記関係式(1)の条件にて作成される極点図において、

前記正極活物質結晶の(0001)面の優先配向度(MUD)の最大値が下記関係式(2)を満たすことを特徴とする。

[数1]

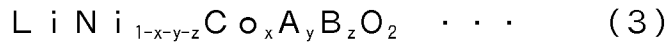
$$\text{半幅値 (半値幅)} = 10^\circ \quad \dots \quad (1)$$

[数2]

$$30 \leq \text{MUD} \leq 200 \quad \dots \quad (2)$$

[2] [1]に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、下記一般式(3)で表される化学組成から構成されること、

[化1]



上記一般式(1)中、AはMn又はAl、BはMg又はZr、xは0.00 ≤ x ≤ 0.33、yは0.00 ≤ y ≤ 0.33、zは0.00 ≤ z ≤ 0.10を表す。

[3] [2]に記載の(a)リチウムイオン二次電池用正極活物質と、(b)混合用リチウムイオン二次電池用正極活物質と、を含むリチウムイオン二次電池用混合正極活物質であって、前記リチウムイオン二次電池用混合正極活物質に含まれる(a)リチウムイオン二次電池用正極活物質の含有量が10質量%以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用混合正極活物質。

[4] [2]又は[3]に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含むことを特徴とする電極箔。

[5] [3]に記載の電極箔を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、初期放電容量が高いことはもとより、高容量、高充放電サイクル特性、高レート特性を備えたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]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用前駆体粒子のEBSD解析により得られる情報であり、実施例1の粒子群の中から視野1~3の合計3粒子の解析結果を示している。

[図2] (A) 実施例1で得られたリチウム二次電池用正極活物質の電子顕微鏡による5000倍拡大写真である。(B) 実施例1で得られたリチウム二次電池用正極活物質の電子顕微鏡による10000倍拡大写真である。(C) 実施例1で得られたリチウム二次電池用正極活物質の電子顕微鏡による20000倍拡大写真である。

[図3]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の粒子のEB

S D解析により得られる情報であり、実施例1の粒子群の中から視野1～3の合計3粒子の解析結果を示している。

[図4]実施例1及び比較例1で得たサイクル数毎の放電容量（サイクル特性）を示すグラフである。

[図5]実施例1及び比較例1で得たサイクル数による放電容量維持率（サイクル特性）を示すグラフである。

[図6]実施例1及び比較例1で得たレート特性を示しており、（A）が実施例1で得たレート特性、（B）が比較例1で得たレート特性である。

[図7]実施例1で製造した前駆体を使用して得られた正極活物質粒子寸法の計測手法を示す電子顕微鏡写真である。

[図8]比較例1で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子のE B S D解析により得られる情報であり、比較例1の粒子群の中から視野1～3の合計3粒子の解析結果を示している。

[図9]比較例1で製造した前駆体を使用して得られた正極活物質粒子寸法を実施例1と同様の計測手法で計測するための電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態について具体的に説明する。なお、各図面は模式的なものであって、現実のものとは異なる場合がある。また、以下の実施形態は、本発明の技術的思想を具体化するための装置や方法を例示するものであり、構成を下記のものに特定するものでない。すなわち、本発明の技術的思想は、特許請求の範囲に記載された技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

[0016] [第1実施形態]

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について説明する。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（以下、「正極活物質」という場合がある。）正極活物質は、充放電サイクル特性及びレート特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができるものであって、下記関係式（1）及び関係式（2）の関係を満たす結晶配向を有すること

を特徴とする。すなわち、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は、六方晶からなる正極活物質結晶の(0001)面が一軸方向へ集合する優先配向を有しており、電子線後方散乱回折法(EBSD)によって測定された前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位情報に基づいて、下記関係式(1)の条件にて作成される極点図において、前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位を示す優先配向度(MUD)の最大値が下記関係式(2)を満たすことを特徴とする。

[0017] [数1]

$$\text{半幅値 (半値幅)} = 10^\circ \quad \dots \quad (1)$$

[0018] [数2]

$$30 \leq \text{MUD} \leq 200 \quad \dots \quad (2)$$

[0019] まず、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開発するに至るまでの経緯について説明する。第1に、これまでは高容量で高サイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を製造するためには、当該リチウムイオン二次電池を構成する正極活物質の高充填密度化が重要であることが基本である。

[0020] このため、(I) 上記正極活物質の形状を球形に近い粒子とすること、(II) 上記正極活物質を構成する全粒子が均一な組成・形状であること、(III) 上記正極活物質の形状は、極小微粒子ではなく、ある程度の大きさで高粒子強度を有することが重要であるとされていた。

[0021] しかしながら、非特許文献1に記載された特殊なワイヤー状の形態を有する正極活物質を用いて製造したリチウムイオン二次電池は、正極活物質の形状が球形に近いものを用いて製造したリチウムイオン二次電池に比較して、極めて優れたレート特性やサイクル特性を有することが推測される。

[0022] 第2に、 $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 系、 $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 系の正極活物質の前駆体である $\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y$ 系の複合水酸化物又は酸化物は、上記前駆体を構成する複数の板状の結晶が凝集してランダムな方向に成長している。その結果、このような前駆体を用いて製造された正極活物質は、当該

リチウムイオン二次電池が充放電を繰り返すことより、正極活物質粒子の内部にクラック(ひび割れ)が発生する。

[0023] 正極活物質を構成する粒子の内部に発生するクラック(ひび割れ)は、当該正極活物質を含むリチウムイオン二次電池のサイクル特性が低下する一因とされている。すなわち、リチウムイオン二次電池のサイクル特性の低下は、正極活物質からなる二次粒子がランダムな方向を向いた一次粒子結晶の集合によって構成されていることに起因する。つまり、リチウムイオン二次電池の充放電に伴い、正極物質を構成する粒子の結晶の膨張収縮の方向に規則性が無いため、粒子の内部にクラックが発生するものと考えられる。

[0024] すなわち、正極活物質内部に発生するクラック(ひび割れ)は、当該正極活物質を含むリチウムイオン二次電池のサイクル特性が低下する一因とされている。クラックの原因はリチウムイオン二次電池の充放電反応に伴う正極活物質の結晶の膨張収縮によって発生するとされる。特に、無数の一次粒子の集合体である二次粒子状の正極活物質の粒子では、当該正極活物質の粒子を用いたリチウムイオン二次電池の充放電を行う際、二次粒子を構成する無数の一次粒子がそれぞれ個別に異なる方向へ膨張収縮するためクラックが発生しやすいと言える。

[0025] しかしながら、高容量でCo使用量が少ないLi-Ni-Co-Al系の正極活物質及びLi-Ni-Co-Mn系の正極活物質は、LiCoO₂とは異なり無数の結晶粒からなる二次粒子であることが一般的である。このような正極活物質を構成する結晶粒の結晶方位はランダムな配向をしており、配向制御はきわめて困難であるとされている。この結晶粒の結晶方位の配向制御が困難である要因は、前駆体であるNi-CoおよびNi-Co-AlおよびLi-Co-Mnなどの複合水酸化物の晶癖に起因する。

[0026] このような技術的観点から、高容量化に優れたリチウムイオン二次電池を製造するために必要となる正極活物質には、Ni含量が高い材料系を用い、正極活物質粒子の結晶配向性を制御し正極活物質粒子が充放電反応を行う際の体積変化の方向を制御することで、サイクル特性低下の原因とされる粒子

の内部に発生するクラック(ひび割れ)の発生を抑制する検討を実施した。

[0027] その結果、Ni含量が高く高容量化が期待できるLi-Ni-Co-Al系及びLi-Ni-Co-Mn系の正極活物質であり複数の結晶粒からなる二次粒子であっても、正極活物質結晶の(0001)面を同一軸方向に配向させた優先配向を持たせることでサイクル特性の優れたリチウムイオン二次電池を得られることを見出した。

[0028] なお、本発明者等は、リチウムイオン二次電池用正極活物質であるLi-Ni-Co-Al系やLi-Ni-Co-Mn系の複合酸化物を用いて、上記の優先配向を持たせることは極めて困難であることを確認している。

[0029] そこで、この正極活物質の前駆体であるNi-Co系、Ni-Co-Al系およびNi-Co-Mn系の複合水酸化物について、詳細に検討した。

その結果、核生成及び結晶成長の過程を制御することで六方晶からなる複合水酸化物結晶の(0001)面が同一軸方向に集中する優先配向を有する複合水酸化物粒子を得ることができた。

そして、複合水酸化物結晶の(0001)面が同一軸方向に集中する優先配向を有する水酸化物粒子をリチウムイオン二次電池用正極活物質の前駆体とすることにより、正極活物質結晶の(0001)面に優先配向を有するリチウムイオン二次電池用正極活物質が得られ、優れた電池特性を有することを見出した。

[0030] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、六方晶からなる正極活物質粒子を構成する正極活物質結晶の(0001)面が同一軸方向に配向した優先配向を有する構造体であり、上記の知見に基づく正極活物質結晶の前駆体として(0001)面に優先配向を有する前駆体を用いることで得られる。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、この前駆体にLi化合物と、必要であればAl化合物、Zr化合物、Mg化合物等とを混合し、焼成して得られ、多数の複合酸化物からなる結晶粒が集合した構造を有している。本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、二次粒子体でありながら優先配向を有している。

[0031] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、複合酸化物からなる結晶粒もしくは結晶粒が複数結合して形成された構造体であればよく、複合酸化物からなる正極活物質粒子の(0001)面に優先配向を有していればよい。

[0032] 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は、下記関係式(1)及び関係式(2)で表される特定の結晶配向を有する。すなわち、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は、六方晶からなる正極活物質結晶の(0001)面が一軸方向へ集合する優先配向を有しており、その結晶配向に関する特徴は、電子線後方散乱回折法(EBSD)によって測定された、前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位情報に基づいて下記関係式(1)に示される半幅値設定にて作成される極点図にて得られる、

前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位を示す優先配向度(MUD(multiple uniform density))の最大値が下記関係式(2)を満たすことを特徴とする。

[0033] [数1]

$$\text{半幅値 (半値幅)} = 10^\circ \quad \dots \quad (1)$$

[0034] [数2]

$$30 \leq \text{MUD} \leq 200 \quad \dots \quad (2)$$

[0035] 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は、六方晶からなる。リチウムイオン二次電池用正極活物質が六方晶であることにより、リチウムインターカレーション反応が容易となるため好ましい。ここで、リチウムインターカレーション反応とは、充放電反応時にリチウムイオンが結晶内に入り出ることができることを意味する。さらに、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は、正極活物質結晶の(0001)面が一軸方向へ集合する優先配向を有している。正極活物質結晶の(0001)面を優先配向させることにより、リチウムインターカレーション反応効率の向上および充放電反応の繰り返しによるクラックの抑制が期待できるため好ましい。ここ

で、一軸方向とは、正極活物質粒子の形状にかかわらずいずれの空間座標軸方向であってもよい。例えば、一軸方向は、対象粒子の中心を原点とする3次元空間における直交座標系において定義されるx軸、y軸、z軸もしくはこれらを複合するいずれかの直交座標軸方向である。

このように、リチウムイオン二次電池用正極活物質の(0001)面が一軸方向に集合することによって、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は、特定の優先配向を有することとなる。

[0036] 次に、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は、電子線後方散乱回折法(EBSD)によって測定された前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位情報に基づいて下記関係式(1)に示される半幅値設定にて作成される極点図にて得られる、前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位を示す優先配向度(MUD(multiple uniform density))が下記関係式(2)を満たすピーク点を有している。

[0037] [数1]

$$\text{半幅値(半値幅)} = 10^\circ \quad \dots \quad (1)$$

[0038] [数2]

$$30 \leq \text{MUD} \leq 200 \quad \dots \quad (2)$$

[0039] 半幅値は、半値幅としても定義される。半幅値(°)は、正規分布などの幅の広がりを設定する数値であり、必要に応じて任意の値を用いることができる。本実施形態では半幅値を10°に限定し評価を行った。電子線後方散乱回折法(EBSD)では結晶系や結晶方位に関する情報が得られる。また、得られた解析情報をもとに極点図を作成することができる。極点図からはサンプル断面に集合組織(特定の結晶面の集合)があるかを可視化することができる。本実施形態では(0001)面を半幅値が10°の設定にて極点図の作成を行い評価した。

[0040] 半幅値を10°に限定した理由は、以下の通りである。

半幅値(°)は、極点図作成に用いるデフォルト値のひとつである。この半幅値(°)の設定は、極点図の作成結果、およびMUD(multiple uniform den

sity)) の数値に影響する。このため複数のデータを比較する場合、すべての極点図に同じ半幅値を使用する必要がある。よって、本実施形態ではデフォルト値である半幅値 10° に条件を固定して評価を行った。半幅値が 10° 未満であると、極点図作成時に (0001) 面の方位を示す情報が測定面の荒れなどによるノイズの影響を受けやすくなるため好ましくない。

半幅値が 10° を超えると、極点図作成時に (0001) 面の方位を示す情報が曖昧になり優先配向の有無を正しくとらえることができなくなるため好ましくない。

[0041] 極点図の作成は、EBSD検出器により取得した菊池パターンから得られる個々のポイントの結晶情報を、ガウス関数を用いて面積に変換し、ステレオ投影することで作成される。ここで、EBSD検出器により取得した菊池パターンとは、電子を結晶性サンプルに照射し得られる反射電子を投影することで得られる図形を意味する。

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粒子の優先配向度 (MUD (multiple uniform density)) の評価は (0001) 面に注目して作成した極点図にて行う。正極活物質結晶の (0001) 面の結晶方位を示す優先配向度 (MUD (multiple uniform density)) とは、極点図の情報により算出される数値である。評価対象である平面 (後述する本実施例ではサンプル断面) において (0001) 面の分布を示しており、配向度を評価する指標と定義される。

[0042] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質の正極活物質粒子のMUDは、30以上、200未満であることが好ましい。上記正極活物質の正極活物質粒子のMUDが30以上であれば、正極活物質結晶の(0001)面の優先配向により充放電にともなう結晶の膨張収縮の方位に規則性を持たせることが出来、クラック発生を抑制できるため好ましい。なお、MUDが200以上の正極活物質では合成時の生産性が低下するため好ましくない。

[0043] 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が従来から提案されている正極活物質結晶の(0001)面に優先配向を有さない正極活物質

と比較して、リチウムイオン二次電池用正極活物質に要求される各種特性に優れているのは、次の理由によると推測される。

[0044] リチウムイオン二次電池の充電時及び放電時におけるリチウムイオンは、当該正極活物質の特定の結晶面のみから挿入脱離を行う。このリチウムイオンの結晶内への挿入量に対応して正極活物質結晶の結晶軸のc軸方向への体積膨張収縮が発生する。一般的にLi-Ni-Co-Al系やLi-Ni-Co-Mn系の複合酸化物からなる正極活物質では複数の結晶粒から構成される二次粒子状の構造的特徴を有する。この一般的なLi-Ni-Co-Al系やLi-Ni-Co-Mn系の複合酸化物からなる正極活物質では各結晶粒のc軸の方位に規則性が無いため、充放電反応に伴う体積変化の向きにも規則性をともなわない。これにより隣接する結晶粒同士が干渉しストレスによりクラックが発生する。

[0045] 一方、本実施形態に関わる正極活物質では複数の結晶粒から構成される二次粒子状の構造的特徴を有するLi-Ni-Co-Al系やLi-Ni-Co-Mn系の複合酸化物からなる正極活物質でありながら正極活物質結晶のc軸(0001)面の方位が一軸方向に整列した優先配向を有していることで体積変化の方位にも一様な規則性が存在する。これにより結晶粒同士の干渉が軽減されクラック発生が抑制されるため従来のリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に比較して優れたものとなる。これによりサイクル特性が向上する。

[0046] さらに、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は、構成する結晶粒同士の結晶方位の配向に規則性があるため隣接する結晶粒同士の界面でのリチウムイオンの拡散が容易であることは明白である。

[0047] その結果、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は従来のリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池と比べ高いレート特性を有する。

[0048] 次に、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について説明する。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、リチウムイオン二次電池用正極活物質の前駆体を製造する工程 (i) と、前記前駆体と、Li化合物と、を乾式混合して乾式混合原料を得る工程 (ii) と、前記乾式混合原料を焼成する工程 (iii) と、を含む。

以下、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に含まれる各工程について説明する。

- [0049] 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、リチウムイオン二次電池用正極活物質の前駆体を製造する工程 (i) を含む。リチウムイオン二次電池用正極活物質の前駆体を製造する工程 (i) は、Ni-CoもしくはNi-Co-AlあるいはNi-Co-Mnからなる水酸化物を合成する工程、水酸化物の水洗工程、水酸化物の分級工程、水酸化物の乾燥工程からなる。
- [0050] Ni-CoもしくはNi-Co-AlあるいはNi-Co-Mnからなる水酸化物を合成する工程は、目標の組成比になるようにNi化合物およびCo化合物と必要であればAl化合物やMn化合物を合わせて用いて原料液を調整する。原料液の調整に用いる化合物は水溶性物質であれば特に指定しないが、好ましくは硫酸塩、硝酸塩、塩化物等を使用する。
- [0051] 原料液の濃度は含まれるNi, Co, Al, Mnの合計含量が10~300g/Lになるように水溶液の濃度を調整する（以下「Me水溶液」という。）
。目的の水酸化物の合成はこのMe水溶液を30~90℃且つpH9~13でNH₄⁺濃度5~15.0g/Lに調整された水溶液（以下、「初期母液」という）に供給することで行われる。なお、Me水溶液の供給流量は特に指定はしないが、好ましくは初期母液総量(L)の0.05%~0.5%に相当する流量で(L/分)供給する。
- [0052] Me水酸化物の合成に使用する反応槽は蓋付、オーバーフロー口付のSUS製反応槽を使用する。Me水溶液の供給中は初期母液を100~1200rpmの攪拌状態、液温30~90℃、pH9~13、NH₄⁺濃度5~15.0g/L、窒素雰囲気の状態を維持する。
- [0053] この初期母液のpHおよびNH₄⁺濃度ならびに窒素雰囲気の状態の制御はNaOH

水溶液および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などのアンモニウム塩からなる水溶液(以下、「 NH_4^+ 源」という)や窒素ガスを供給することによって行われる。なお、 NaOH 水溶液、 NH_4^+ 源、窒素ガスの濃度や流量は、特に指定しない。

[0054] 前述した Me 水酸化物の合成操作を連続的に継続することで Me 水酸化物(以下、「第1 Me 水酸化物」という。)と水溶性の副生成物からなる水溶液(以下、「反応母液」という)で構成された固形分濃度 $10\sim 200\text{ g/L}$ のスラリーが連続的に生成される。なお、連続的に生成されるスラリーは、反応槽のオーバーフロー口から流出してサービスタンクに送られる。この操作を12時間以上継続して得られた反応槽内もしくはサービスタンク内のスラリー(以下、「第1スラリー」という)を次工程で使用する。

[0055] 前述した第1スラリーの固形分濃度を $350\sim 1200\text{ g/L}$ に濃縮する(以下「第2スラリー」という)。なお、第1スラリーの濃縮操作は反応母液の除去もしくは第1 Me 水酸化物の添加により行う。

[0056] 第2スラリーの反応母液を $30\sim 90^\circ\text{C}$ 且つ $\text{pH}9\sim 13$ で NH_4^+ 濃度 $5\sim 15.0\text{ g/L}$ に調整する。調整する方法は特に指定しないが、好ましくはアンモニア水と NaOH 水溶液により行う。反応槽はオーバーフロー口の無い蓋付のものを使用する。前述した第2スラリーに Me 水溶液を供給する。 Me 水溶液の供給流量は特に指定はしないが、好ましくは第2スラリー総量(L)の $0.001\%\sim 0.3\%$ に相当する流量で(L/分)供給する。なお Me 水溶液の金属元素の組成比は目的とする前駆体と同じ必要はあるが第1水酸化物の組成と同じである必要はない。

[0057] Me 水溶液の供給中は反応母液を $500\sim 1500\text{ rpm}$ の攪拌状態、液温 $30\sim 90^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}9\sim 13$ 、 NH_4^+ 濃度 $5\sim 20.0\text{ g/L}$ 、第2スラリー濃度 350 g/L 以上を維持する。雰囲気は特に指定しないが、好ましくは窒素雰囲気とする。この第2スラリーの pH および NH_4^+ 濃度ならびに窒素雰囲気の制御は NaOH 水溶液および窒素ガスを供給することによって行われる。

なお、 NaOH 水溶液、 NH_4^+ 源、窒素ガスの濃度や流量は特に指定しない

。第2スラリー濃度の制御は連続式もしくは回文式で反応母液を除去することで行う。

[0058] この操作を連続式もしくは回文式で継続することで第2スラリー中に板状もしくは柱状の形状を有する水酸化物（以下「第2Me水酸化物」という。）が新たに生成されたスラリー（以下「第3スラリー」という。）を得ることができる。Me水溶液の供給は第2Me水酸化物の粒子の寸法が目的の寸法になるまで継続される。

なお、第2Me水酸化物の寸法の計測は適時サンプリングを行い固液分離と水洗、乾燥を行った後、走査型電子顕微鏡にて行う。この際、混在している第1Me水酸化物の寸法や形状は計測しない。

[0059] 第2Me水酸化物の寸法が目的の水準に到達した段階でMe水溶液の供給を停止する。その後反応槽内の第3スラリーを水洗して反応母液を除去する。水洗後固液分離して乾燥させることで第1Me水酸化物と第2Me水酸化物が混在している粉体（第1前駆体）を得ることができる。

[0060] 次に、第1前駆体から第2Me水酸化物を分離捕集する分級操作を行う。分級方法については特に指定しないが第1Me水酸化物を重量比で70%以上除外できることが好ましい。第1Me水酸化物を除外する理由は第1Me水酸化物が球状に近い形状を有しており、これを原料とした正極活物質のリチウムイオン二次電池の電池特性が第2Me水酸化物を原料とした正極活物質と比較して低いためである。前述した分級操作により柱状形状を有する第2Me水酸化物を重量比で70%以上含む水酸化物（以下、「前駆体」という。）の粉体を得ることができる。

[0061] 前述する前駆体は、電子後方散乱回折法（Electron backscatter diffraction）以下、「EBSD」という。）によって結晶方位に関する特徴を評価することができる。EBSD解析を行うサンプルは、例えば、以下のように準備することができる。主剤と硬化剤からなる2液混合式の市販の常温硬化エポキシレジンに前駆体を分散させ、真空状態で脱泡を促しながら硬化させる。硬化した前駆体を含むレジンの塊を切

断し切断面を紙やすりで平滑にする。更にこの切断面をクロスセッションポリッシャー加工して、更に平滑化することでEBSD解析用前駆体断面サンプルを得ることができる。

[0062] 前述した操作により用意したEBSD解析用前駆体断面サンプルをEBSD解析により評価する。得られたサンプルの方位情報は解析ソフト上で構築し、マッピング像を取得することによって試料の結晶方位及び極点図等の評価を行う。得られた極点図情報より、前駆体結晶の(0001)面の優先配向度(MUD)を評価した。なお、EBSD解析に用いる装置及び解析ソフトは特に指定しない。

[0063] さらに、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、前記前駆体と、Li化合物と、を乾式混合して乾式混合原料(以下、「混合物」という)を得る工程(ii)を含む。工程(ii)は、前駆体と、Li化合物と、を乾式混合することを含む。正極活物質がNi-Co-Al系であれば、更にLi化合物と必要であればAl化合物とを乾式混合し、Li-Ni-Co-Mn系であれば、更にLi化合物を乾式混合する。

[0064] 工程(ii)では、工程(i)で製造された前駆体と、Li化合物(水酸化物、炭酸塩、ハロゲン化物等、高温で酸化物になり得るLi化合物で、平均粒径 $50\mu\text{m}$ 以下程度のもの)と、必要であれば、Al化合物あるいはZr化合物やMg化合物(いずれも酸化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩等、高温で酸化物になり得るAlあるいはZrやMg化合物で、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の市販品)と、を化学量論的に所定の組成式の関係を満たす割合で乾式混合して乾式混合原料を調製する。

[0065] Li化合物としては、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ や LiOH や Li_2CO_3 を例示することができる。Al化合物としては、 Al_2O_3 や $\text{Al}(\text{OH})_3$ を例示することができる。Zr化合物としては、 ZrO_2 を例示することができる。Mg化合物としては、 MgO や MgCO_3 を例示することができる。

これらの金属化合物の組成比は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-\alpha-\gamma)}\text{Co}_y\text{Al}_\alpha\text{B}_\gamma\text{O}_2$ (但し、組成式中、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.00 < \alpha \leq$

0.05、BはZr、Mgから選ばれる1種類以上の元素であり $0.00 \leq \gamma \leq 0.10$ ）、又は、 $Li_x Ni_{(1-y-\beta-\gamma)} Co_y Mn_\beta B_\gamma O_2$ （但し、組成式中、 $0.9 < x < 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.33$ 、 $0.00 < \beta \leq 0.33$ ）、BはZr、Mgから選ばれる1種類以上の元素であり、 $0.00 \leq \gamma \leq 0.10$ ）である。

[0066] 工程(ii)における乾式混合は、常温・常圧・閉鎖（粉体混合装置の原料投入部等を閉じる等の）条件下で、0.5～1.5時間程度行うことが望ましい。

[0067] 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、工程(ii)で得られた混合物を焼成すること工程(iii)と、を含む。工程(ii)において、上記のようにして調製した原料混合物を、酸化性雰囲気下、700～800℃、5～20時間焼成する。混合物を焼成終了後、焼成炉外で急冷、又は炉内で徐冷する。

なお、焼成する際の昇温条件は、特に制限しないが、例えば炉の昇温開始から5～15時間、好ましくは8～12時間程度で昇温する。

このように、工程(i)～工程(iii)により、図1～2に示された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製造することができる。

[0068] 前述する工程(iii)により得られた正極活物質粒子はEBSD解析により評価する。EBSD解析を行うサンプルは以下のように準備することができる。主剤と硬化剤からなる2液混合式の市販の常温硬化エポキシレジンに正極活物質を分散させ、真空状態で脱泡を促しながら硬化させる。硬化した正極活物質を含むレジンの塊を切断し切断面を紙やすりで平滑にする。更に、この切断面をクロスセッションポリッシャー加工により更に平滑化することでEBSD解析用正極活物質断面サンプルを得ることができる。なお正極活物質は、湿度や二酸化炭素と反応し結晶表面に不純物を生成するため、これら一連の前処理は低湿度環境で行いEBSD解析用正極活物質断面サンプルの保管についてはAr等の不活性ガス下で行う。

[0069] 前述した操作により用意したEBSD解析用正極活物質断面サンプルはE

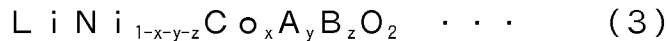
BSD解析を行う。得られた方位情報は解析ソフト上で構築し、マッピング像を取得することによって試料の結晶方位及び極点図等の評価を行う。得られた正極活物質結晶の(0001)面の極点図情報より優先配向度(MUD)を評価した。なお、EBSD解析に用いる装置及び解析ソフトは特に指定しない。

[0070] 以上、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採用し、その結晶配向を制御することにより、サイクル特性およびレート特性を向上することができるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

[0071] [第2実施形態]

第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質は、上記実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質において、下記一般式(3)で表される化学組成から構成されることを特徴とする。

[0072] [化1]



上記一般式(1)中、AはMn又はAl、BはMg又はZr、xは0.00 ≤ x ≤ 0.33、yは0.00 ≤ y ≤ 0.33、zは0.00 ≤ z ≤ 0.10を表す。

[0073] 本発明の正極活物質は、Li-Ni-Co-Al系やLi-Ni-Co-Mn系の複合酸化物からなり、具体的には、組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (但し、0.9 ≤ x ≤ 1.1、0.00 ≤ y ≤ 0.3、0.00 < z ≤ 0.05)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (但し、0.9 < x < 1.1、0.00 ≤ y ≤ 0.33、0.00 < z ≤ 0.33)等で表される複合酸化物が挙げられる。具体的にLi-Ni-Co-Al系の複合酸化物としては、 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を例示することができる。Li-Ni-Co-Mn系の複合酸化物としては、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を例示することができる。

[0074] 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粒子を構成するLi-Ni-Co-Al系の複合酸化物としては、特に制限されるものではない。

いが、例えば $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を挙げることができる。リチウムイオン二次電池用正極活物質粒子を構成する Li-Ni-Co-Mn 系の複合酸化物としては、特に制限されるものではないが、例えば $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を挙げることができる。

[0075] 前駆体としては、焼成により酸化物を生成する金属水酸化物であれば特に制限されるものではないが、例えば、 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ や $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}(\text{OH})_2$ や $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ を挙げることができる。リチウムイオン二次電池用正極活物質前駆体が複合炭酸塩であれば特に制限されるものではないが、例えば、 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.03}\text{CO}_3$ や $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{CO}_3$ や $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{CO}_3$ を挙げることができる。

[0076] [第3実施形態]

第3実施形態は、上記実施形態において得られた (a) リチウムイオン二次電池用正極活物質と、(b) 混合用リチウムイオン二次電池用正極活物質と、を含むリチウムイオン二次電池用混合正極活物質である。すなわち、本実施形態のリチウムイオン二次電池用混合正極活物質は、上記実施形態において得られた (a) リチウムイオン二次電池用正極活物質と、(b) 混合用リチウムイオン二次電池用正極活物質と、を含むリチウムイオン二次電池用混合正極活物質であって、前記リチウムイオン二次電池用混合正極活物質に含まれる (a) リチウムイオン二次電池用正極活物質の含有量が10質量%以上であることを特徴とする。

[0077] 上記実施形態において得られた (a) リチウムイオン二次電池用正極活物質は、結晶配向的特徴や組成が異なる他のリチウムイオン二次電池用正極活物質粒子と混合しても、同様に正極活物質として使用することができる。すなわち、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用混合正極活物質は、上記実施形態において得られた (a) リチウムイオン二次電池用正極活物質と、(b) 混合用リチウムイオン二次電池用正極活物質と、を含んで構成される。

[0078] つまり、上記実施形態において得られた (a) リチウムイオン二次電池用正

極活物質に他の正極活物質(添加正極活物質)を混合してリチウムイオン二次電池の混合正極活物質として使用することでサイクル特性、レート特性が向上した正極活物質が得られる。

[0079] さらに、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用混合正極活物質に含まれる(a)混合用リチウムイオン二次電池用正極活物質の含有量が10質量%以上98質量%以下とすることが好ましい。その理由は、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の混合比率が10%以上98質量%以下であればサイクル特性およびレート特性が10%以上向上できるからである。なお、(a)リチウムイオン二次電池用正極活物質と、混合使用することができる(b)混合用リチウムイオン二次電池用正極活物質は、従前のリチウムイオン二次電池用正極活物質、例えばWO2016-143844A1公報に記載したリチウムイオン二次電池用正極活物質やその他市販のCo系やNi-Co-AI系やNi-Co-Mn系の正極活物質である。

[0080] これらの中でも、(b)混合用リチウムイオン二次電池用正極活物質としては、使用する(a)リチウムイオン二次電池用正極活物質と同様のNi、Co、AI、Mnの組成比を有する正極活物質が好ましい。混合使用される正極活物質の組成は1種あるいは2種以上が混合使用される。

[0081] また、混合用リチウムイオン二次電池用正極活物質であるCo系、Ni-Co-AI系、Ni-Co-Mn系を示した一般式はCo系では Li_xCoO_2 であり、Ni-Co-AI系では $Li_xNi_{(1-y-\alpha)}Co_yAl_\alpha O_2$ 、でありNi-Co-Mn系では $Li_xNi_{(1-y-\beta)}Co_yMn_\beta O_2$ (但し、組成式中 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.33$ 、 $0.00 < \alpha \leq 0.05$ 、 $0.00 < \beta \leq 0.33$)である。

[0082] 以上、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含む混合正極活物質によれば、市販のリチウムイオン二次電池用正極活物質を使用しても、リチウムイオン二次電池のサイクル特性およびレート特性を向上することができる。

[0083] そして、上記のようにして得た正極活物質とその他材料とを複合して電極

箔(以下、「正極箔」という場合がある。)を製造することができる。リチウムイオン二次電池の正極箔が有する正極集電体としては、特に制限されるものではないがアルミニウムを形成材料として使用し、薄膜状に加工したものがより好ましい。正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、正極合剤を正極集電体上で加圧成型する方法が挙げられる。また、有機溶媒を用いて正極合剤をペースト化し、得られる正極合剤のペーストを正極集電体の少なくとも一面側に塗布して乾燥させ、プレスし固着することで、正極集電体に正極合剤を担持させてもよい。

[0084] 正極合剤のペーストの構成は、特に制限されるものではないが、正極活物質、導電助剤、バインダー、分散媒で構成されることが望ましい。導電助剤は、特に制限されるものではないが、カーボンブラック(例えばアセチレンブラック)を用いてもよい。バインダーは、特に制限されるものではないが、ポリフッ化ビニリデンを用いることがより好ましく、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。分散媒は、特に制限されるものではないが、N-メチル-2-ピロリドンがより好ましい。

[0085] 正極合剤のペーストを正極集電体へ塗布する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法および静電スプレー法等が挙げられる。以上に挙げられた方法により、正極を製造することができる。

[0086] 上記のようにして得た正極箔とその他材料を複合しリチウムイオン二次電池を得ることができる。本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池の一例は、正極箔および負極箔、正極箔と負極箔との間に挟持されるセパレータ、正極箔と負極箔の間に配置される電解液を有する。

[0087] セパレータは、特に制限されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体などの材質からなる、多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。また、これらの材質を1種または2種以上を用いても

よい。

[0088] 負極は、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーピングかつ脱ドーピングが可能であれば特に限定されるものではない。負極箔としては負極活物質を含む負極合剤が負極集電体に担持されてなるものや負極活物質単独からなる電極を挙げることができる。なお、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。

[0089] リチウムイオン二次電池が有する電解液は、電解質および有機溶媒を含有する。電解液に含まれる電解質としては特に限定されないが、電解質としては、フッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。なお、電解質に使用するリチウム塩は1種または2種以上を用いてもよい。

[0090] また前記電解液に含まれる有機溶媒としては特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、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、4-トリフルオロメチルー1, を用いることができる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0091] [他の実施形態]

以上、実施形態を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の技術的範囲で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

実施例

[0092] (実施例1)

<Ni-Co共沈水酸化物の製造>

室温下で NiSO_4 と CoSO_4 のNi:Coのモル比を89:11とし、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の含量が含量で265g/Lとなるようにして、Ni-Co水溶液(以下、「Me水溶液」という)を調製した。一方、蓋付・オーバーフロー口付のSUS製反応槽(内容量50L)に純水

、25%のNaOH水溶液、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 結晶を加え昇温、攪拌を行うことで60℃、pH12.0、 NH_4^+ 濃度12.0g/Lに調整された水溶液（以下、「初期母液」という）を作製した。

[0093] 反応槽内へ窒素ガスを導入して陽圧環境を継続させるとともに、初期母液にMe水溶液を流量40ml/分で供給した。このとき初期母液は液温60℃、直径20cmのプロペラ翼で攪拌速度400rpm、pH12.0、 NH_4^+ 濃度12.0g/Lの状態になるよう制御した。これらの制御は25%のNaOH水溶液と、20%アンモニア水溶液の供給により行った。

[0094] 前述したMe水溶液の供給操作を連続的に継続することでNi:Coのモル比89:11の球状の水酸化物（以下、「第1Me水酸化物」という）の固相と硫酸ナトリウムと水酸化ナトリウム及びアンモニアが溶解した水溶液（以下、反応母液）の液相で構成された固形分濃度80g/Lのスラリー（以下、「第1スラリー」という）が連続的に生成された。なお連続的に生成される第1スラリーは反応槽のオーバーフロー口から流出してサービスタンクに送られる。この操作を48時間継続して得られたサービスタンク内の第1スラリーを次工程で使用する。

[0095] 前述した第1スラリーの固形分濃度を500g/Lに濃縮した（以下、「第2スラリー」という）。得られた第2スラリーを別の蓋付・SUS製反応槽（内容量5L）に投入し、反応槽内へ窒素ガスを導入して陽圧環境を継続させるとともに、第2スラリーにMe水溶液を流量2ml/分で供給した。このとき第2スラリーは液温55℃、直径5cmのタービン翼で攪拌速度1000rpm、pH12.0、 NH_4^+ 濃度12.0g/Lの状態になるよう制御した。これらの制御は25%のNaOH水溶液と、20%アンモニア水溶液の供給により行った。

[0096] また、第2スラリーの固形分濃度が500~1000g/Lの範囲に維持されるよう反応母液を除去する操作を定期的に行った。Me水溶液の供給によって第2スラリー中に板状もしくは芋虫状の形状を有する水酸化物（以下、「第2Me水酸化物」という）が新たに生成されたスラリー（以下、「第3ス

ラリー」という)が得られた。第3スラリーに含まれる第2Me水酸化物の寸法の計測は7時間ごとに10mlのサンプリングを行い固液分離と水洗、乾燥を行った後、顕微鏡(日本電子株式会社製商品名“JSM-6700F”を使用)で1500倍の粒形観察を行った。

[0097] 攪拌開始時から7時間経過毎に第2Me水酸化物の寸法を測定した。寸法の計測は無作為に選択した1500倍の画角内に存在する粒子の中で、寸法を明瞭に認識できる粒子を選択して計測を行い、個数換算で画角内の70%以上のサンプル粒子の長軸Gおよび短軸Tの寸法の平均寸法がそれぞれ短軸 $T = 1.8 \mu\text{m}$ 、長軸 $G = 4.1 \mu\text{m}$ の寸法となった時点で、Me水溶液の給液を停止した。

[0098] その後、上記第1Me水酸化物と第2Me水酸化物とを含む第3スラリーを取り出し、水洗水の伝導度が 300 mS/cm 以下になるまで水洗し、上記第1Me水酸化物と第2Me水酸化物を含む第3スラリー中の不純物である反応母液成分を除去した。その後脱水乾燥して従前の前駆体である第1Me水酸化物と優先配向を有する前駆体である第2Me水酸化物が混在している固形分を得た。なお、水洗水の伝導度が 300 mS/cm 以下になるまで水洗するのは、製造工程において前駆体である第1Me水酸化物と第2Me水酸化物の混在する第3スラリー中の反応母液成分を水洗により除去する際の除去目標を、水洗済水の電導度により確認するためであり、本発明では、 300 mS/cm 以下を目標値としている。

[0099] 次に、従前の前駆体である第1Me水酸化物と優先配向を有する前駆体である第2Me水酸化物を沈降速度の違いを利用して分級するため従前の前駆体である第1Me水酸化物と芋虫状前駆体である第2Me水酸化物の混合物からなる固形分100gを純水1000mlに分散させた。その後、5分間静置し、まだ浮遊している固形分を回収し、脱水、乾燥して、Ni:Coのモル比が89:11の芋虫状の形態を呈する第2Me水酸化物からなる前駆体を得た。

[0100] 本実施例1にて得た前駆体である水酸化物のEBSD解析(電子後方散乱

回折法)を行った。EBSD解析を行うサンプルは以下のように準備した。

主剤と硬化剤からなる2液混合式の市販の常温硬化エポキシレジンに前駆体である水酸化物を分散させ、真空状態で脱泡を促しながら硬化させる。硬化した前駆体である水酸化物を含むレジン塊を切断し切断面を紙やすりで平滑にする。更にこの切断面をクロスセッションポリッシャー加工を行い更に平滑化することでEBSD解析用前駆体である水酸化物の断面サンプルを得た。

[0101] 前述した操作により用意したEBSD解析用前駆体である水酸化物の断面サンプルは日本電子株式会社製「JSM-7001F」にて分析を行い、オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社製解析ソフト「AZtec Crystal」にて方位解析を実施した。

[0102] MUDの算出は解析ソフトの極点図の作成機能で行い(0001)面を評価対象とし、半幅値を 10° に設定し実施した。評価する粒子は一粒単位を対象として無作為に選んだ3視野で解析を実施し、最大値MUDの平均値は、115.3であった。前駆体である水酸化物のEBSDの結果を図1に示す。

[0103] <リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造及び分析>

このようにして得られた前駆体150gと市販の水酸化リチウム一水和物粉砕品(D50:30 μ m)71.8gと市販のアルミナ2.3gを乾式混合し、混合物を調製した。上記の原料混合物を、酸素雰囲気下、730 $^\circ$ Cで、15.3時間焼成して、組成式 $LiNi_{0.86}Co_{0.11}Al_{0.03}O_2$ 、であるリチウムイオン二次電池用正極活物質を得た。なお、Ni:Co:Alのモル比(各元素のグラム原子数の比)は、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置(Thermo Fisher Scientific株式会社製商品名“ICAP6500”)によって測定した。

[0104] 図2は実施例1で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質の電子顕微鏡写真である。具体的には、図2(A)が5000倍、図2(B)が10000倍、図2(C)が20000倍の拡大写真である。得られたリチウム

イオン二次電池用正極活物質の形状は、図2の顕微鏡写真に示すように、柱状構造を呈していた。

さらに、電子顕微鏡によるリチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子寸法を計測した結果、その計測値は、その短軸Tが平均値で1.6 μm であり、その長軸Gは平均値4.2 μm であった。

[0105] 本実施例1にて得た正極活物質粒子のEBSD解析（電子後方散乱回折法）を行った。EBSD解析を行うサンプルは以下のように準備した。

主剤と硬化剤からなる2液混合式の常温硬化エポキシレジンに正極活物質を分散させ、真空状態で脱泡を促しながら硬化させる。硬化した正極活物質を含むレジンの塊を切断し切断面を紙やすりで平滑にする。更にこの切断面をクロスセッションポリッシャー加工を行い更に平滑化することでEBSD解析用正極活物質断面サンプルを得た。なお正極活物質は湿度や二酸化炭素と反応し結晶表面に不純物を生成するため、これら一連の前処理は低湿度環境で行いEBSD解析用正極活物質断面サンプルの保管についてはAr等の不活性ガス下で行う。

[0106] 前述した操作により用意したEBSD解析用正極活物質断面サンプルは日本電子株式会社製「JSM-7001F」にて分析を行い、オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社製解析ソフト「AZtec Crystal」にて方位解析を実施した。

[0107] MUDの算出は、解析ソフトの極点図の作成機能で行い（0001）面を評価対象とし、半幅値を 10° に設定し実施した。なお、評価する粒子は一粒単位を対象として無作為に選んだ3視野で解析を実施し、最大値MUDの平均値は96であった。上記前駆体である水酸化物から得られた正極活物質のEBSDの結果を図3に示す。

[0108] 上記のようにして得た正極活物質を使用して電極箔を作製した。電極箔材料として、正極活物質：導電助剤：バインダー：分散媒＝45：2.5：2.5：50の比率で混合した。導電助剤には、デンカ製デンカブラックを使用し、バインダー及び分散媒には、ソルベイジャパン製Solef5130

を使用した。電極箔材料の混合は、プライミックス社製ホモディスパーを用いて6000rpmで5分間行いペースト状にした。さらに、ペースト状の電極箔材料をアルミニウム箔上にドクターブレード法にて7mil厚で塗工した。ペースト状の電極箔材料を塗工したアルミニウム箔を110℃で4時間加熱した後、NMPの除去を行い、0.04mmでロールプレスを実施することによって電極箔を得た。

- [0109] 得た電極箔を使用しリチウムイオン二次電池を作製した。なお、作製したリチウムイオン二次電池は、正極、セパレータ(ガラス繊維濾紙)、金属リチウム負極、電解液(1mol/L LiPF_6/PC)、から構成され、当該アルゴン雰囲気中でリチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池を測定温度20℃、電圧範囲4.25~2.5Vの間、電圧レート1Cで、80回の充放電を繰り返しサイクル特性(各サイクルごとの放電容量、及び放電容量維持率)を評価した。レート特性試験は、電圧範囲4.25~2.5Vの間、電圧レート0.1C~5Cで実施した。
- [0110] 表1及び図4~図6に、実施例1で得られたリチウムイオン二次電池の充放電時のサイクル特性(各サイクル毎の放電容量または初期放電時の放電容量に対する各サイクル毎の容量低下割合)及びレート特性の測定結果を示す。図4及び図5中、●5が実施例1のデータである。また、図6中、(A)が実施例1のデータである。
- [0111] 図7に電子顕微鏡によるリチウムイオン二次電池用正極活物質粒子の寸法計測手法を示した。リチウムイオン二次電池用正極活物質の適宜選択した箇所から採取した所定量の製品の寸法を計測し、平均値を求めることによってリチウムイオン二次電池用正極活物質粒子の短軸Tの平均値及び長軸Gの平均値を算出した。なお、顕微鏡の画像から寸法計測を行うにあたり粒子形状が明瞭に確認できるように粒子密度が低い視野を選択して実施した。
- [0112] (比較例1)(WO2016-143844A1公報の実施例1と同じ)
室温下で NiSO_4 と CoSO_4 のNi:Coのモル比を89:11としてNi-Co水溶液を調製した。一方、蓋付・オーバーフロー口付のSUS製反

応槽（内容量50L）に純水を入れ、60℃で、攪拌機を稼働させた。この状態を保持しつつ、N₂ガスを導入し、上記のNi-Co水溶液と、(NH₄)₂SO₄とNaOH水溶液を滴下し、攪拌翼の先端速度4.1m/sで攪拌を10時間継続した。

[0113] この攪拌中、反応槽内に通気しているN₂ガスが、継続して上記Ni-Co水溶液中に巻き込まれるのが確認できた。また、(NH₄)₂SO₄は、上記槽内のNi-Co水溶液がアンモニア濃度12.0g/Lとなるように、NaOHは、上記槽内のNi-Co水溶液がpH12.0となるように滴下を調整した。得られた沈殿物を、スラリー状態で取り出し、脱水後、110℃で16時間乾燥し、Ni-Co共沈水酸化物を得た。

[0114] 950g（モル比0.97）の上記Ni-Co共沈水酸化物、160g（モル比0.03）のアルミナ（平均粒子径：10μm）及び445g（モル比1.03）の水酸化リチウム水和物粉碎品（D50：30μm）の各原料粉体をブレンダーで1時間乾式混合した。混合後、電気炉にて、750℃で昇温時間を含めて20時間、酸化性雰囲気下でNi-Co共沈水酸化物、アルミナ、水酸化リチウムの各原料粉体を乾式混合した原料を焼成した。当該原料を焼成した後、炉内温度が200℃になった時点で、炉外に取り出し、室温まで放冷した後、リチウムイオン二次電池用正極活物質を得た。リチウムイオン二次電池用正極活物質は、アスペクト比が0.9より大きい、ほぼ球状の粒子で、かつ表面が滑らかな正極活物質であることが判明した。

[0115] 上記の正極活物質を用いる以外は、実施例1と同様にして正極活物質粒子のEBSD解析（電子後方散乱回折法）を行った。最大MUDの平均値は5であった。比較例1で得られた正極活物質のEBSDの結果を図8に示す。

[0116] 上記の正極活物質を用いる以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池が備える正極である電極箔を作製した。この電極箔を用いてリチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池を実施例1と同じ条件で、初期容量（放電容量）、放電容量維持率すなわちサイクル特性（初期放電時の放電容量に対する80回後の放電時の放電容量の割合）、及び

レート特性を測定し、結果を表1及び図4～6に併せて示す。図4及び図5中、□6が比較例1のデータであり、図6中(B)の破線が比較例1のデータである。

[0117] (実施例2)

電子顕微鏡による計測結果が、平均値で、短軸 $T = 0.6$ 、長軸 $G = 1.7 \mu\text{m}$ の寸法となった時点で、攪拌および給液を停止する以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池用正極活物質前駆体を製造した。この前駆体を用いる以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造した。このリチウムイオン二次電池用活物質（平均値で、短軸 $T = 0.6 \mu\text{m}$ 、長軸 $G = 1.3 \mu\text{m}$ ）を用いる以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池が備える正極である電極箔およびそれを備えるリチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池を実施例1と同じ条件で、初期容量（放電容量）、サイクル特性（各サイクル毎の放電容量または初期放電時の放電容量に対する各サイクル毎の容量低下割合）及びレート特性を測定した。測定結果を表1に示す。また上記の正極活物質を用いる以外は、実施例1と同様にして正極活物質粒子のEBSD解析（電子後方散乱回折法）を行った。最大MUDの平均値は31であった。

[0118] (実施例3)

電子顕微鏡による計測結果が、平均値で、短軸 $T = 4.2 \mu\text{m}$ 、長軸 $G = 1.9 \mu\text{m}$ の寸法となった時点で、攪拌および給液を停止する以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用正極活物質前駆体を製造し、この前駆体を用いる以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造した。この正極活物質（平均値で、短軸 $T = 5.1 \mu\text{m}$ 、長軸 $G = 1.8 \mu\text{m}$ ）を用いる以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池が備える正極である電極箔およびそれを備えるリチウムイオン二次電池を作製し、この電池を実施例1と同じ条件で、初期容量（放電容量）、サイクル特性（各サイクル毎の放電容量または初期放電時の放電容量に対する各サイクル毎の容量低下割合）、及びレート特性を測定した。測定結果を表1に

示す。また上記の正極活物質を用いる以外は、実施例1と同様にして正極活物質粒子のEBSD解析（電子後方散乱回折法）を行った。最大MUDの平均値は178であった。

[0119] [表1]

リチウムイオン二次電池 (単位)		実施例			比較例
		1	2	3	1
正極活物質粒子 最大MUD平均値		96	31	178	5
初期容量 (0.1C)	mAh/g	207.2	207.1	205.4	205.1
	効率%	89.1	89.2	88.2	88.0
レート特性 (5C)	mAh/g	120.4	122.1	118.3	95.5
	%	58.9	58.0	57.5	45.6
サイクル特性 (80サイクル後容量維持率)	mAh/g	176	175	173	156
	%	94	94	93	84

[0120] 表1によれば、実施例1の正極活物質を用いて得られる電極箔を備えたりチウムイオン二次電池は、初期容量、レート特性、及びサイクル特性に優れることが判明した。さらに、上記した本発明の優先配向を有する正極活物質を使用して得られるリチウムイオン二次電池は、図4～図6に示すように、従前の正極活物質を使用したりチウムイオン二次電池に比して、初期放電容量、サイクル特性、レート特性共に優れている。

[0121] 図4は、サイクル毎の放電容量、図5は、サイクル毎の初期放電容量からの放電容量維持率を示しており、図4～図5において、●5が実施例1で得た優先配向を有する本発明の正極活物質を使用して実施例1に記載の測定条件で測定した場合、□6が比較例1で得た従前の正極活物質を使用し上記と同じ条件で測定した場合のサイクル数によるサイクル毎の放電容量、サイクル毎の初期放電容量からの放電容量維持率を示している。

[0122] 図6は、実施例1の正極活物質を用いて得られる電極箔を備えたりチウムイオン二次電池のレート特性を示しており、図6(A)が実施例1で得た本発明の柱状構造体である正極活物質を使用し上記と同じ条件で測定した場合

、図6（B）が比較例1で得た従前の正極活物質を使用し上記と同じ条件で測定した場合である。

[0123] このように、図4～図6から明らかなように、本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質は、優先配向を持たない従前のリチウムイオン二次電池用正極活物質に比較して、リチウムイオン二次電池用正極活物質に要求される各種特性に優れていることが判明した。

[0124] （実施例4～7）

実施例1で得たリチウムイオン二次電池用正極活物質に対して従前のリチウムイオン二次電池用正極活物質を表2に示す通り混合する以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池が備える正極である電極箔およびそれを備えるリチウムイオン二次電池を作製し、これらの電池を実施例1と同じ条件で、初期容量（放電容量）、サイクル特性（各サイクル毎の放電容量または初期放電時の放電容量に対する各サイクル毎の容量低下割合）、及びレート特性を測定した。測定結果を表2に示す。

[0125] 図7は、実施例1で製造した正極活物質粒子寸法の計測手法を示す電子顕微鏡写真である。図7に示されるように、実施例1の正極活物質は従来の正極活物質とは大きく異なり、長軸、短軸の概念を有する柱状構造体であることが明らかとなった。これは前駆体の粒子形状が正極活物質の粒子形状に継承されることに起因する。

図9は、比較例1で製造した正極活物質を使用して得られた正極を構成する粒子の粒子寸法を実施例1と同様の計測手法で計測するための電子顕微鏡写真である。図9に示されるように、比較例1の正極活物質は球状を成し長軸、短軸の概念を持たないことが明らかとなった。

[0126]

[表2]

リチウムイオン二次電池特性 (単位)		実施例			
		4	5	6	7
実施例1の正極活物質 (wt%)		10	30	50	98
比較例1の正極活物質 (wt%)		90	70	50	2
初期容量 (0.1C)	mAh/g	205.0	205.8	208.5	207.2
	効率%	88.2	88.4	88.5	89.2
レート特性 (5C)	mAh/g	105.4	110.3	115.3	120.6
	%	51.3	53.4	55.7	58.2
サイクル特性 (80%以降後維持率)	mAh/g	164	189	172	176
	%	89.2	91.3	92.5	94.0

[0127] 表2によれば、実施例1のリチウムイオン二次電池用正極活物質を10%以上従前の正極活物質に混合することで初期容量、レート特性、サイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池用正極活物質となることが判明した。

産業上の利用可能性

[0128] 本発明の複合酸化物からなる粒状物が結合して形成された柱状構造体からなるリチウム二次電池用正極活物質は、使用時において、常に高容量が要求されるEV用電源、パソコン用電源、携帯電話用電源、バックアップ電源等をはじめとする公知の各種の用途に用いることが可能であり、産業上有用である。

請求の範囲

[請求項1] 充放電サイクル特性及びレート特性に優れたリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、

六方晶からなる正極活物質結晶の(0001)面が一軸方向へ集合する優先配向を有しており、電子線後方散乱回折法(EBSD)によって測定された前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位情報に基づいて、下記関係式(1)の条件にて作成される極点図において、前記正極活物質結晶の(0001)面の結晶方位を示す優先配向度(MUD)の最大値が下記関係式(2)を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[数1]

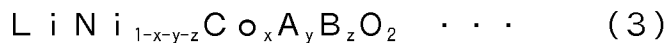
$$\text{半幅値 (半値幅)} = 10^\circ \quad \dots \quad (1)$$

[数2]

$$30 \leq \text{MUD} \leq 200 \quad \dots \quad (2)$$

[請求項2] 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であって、下記一般式(3)で表される化学組成から構成されることを特徴とする。

[化1]



上記一般式(1)中、AはMn又はAl、BはMg又はZr、xは $0.00 \leq x \leq 0.33$ 、yは $0.00 \leq y \leq 0.33$ 、zは $0.00 \leq z \leq 0.10$ を表す。

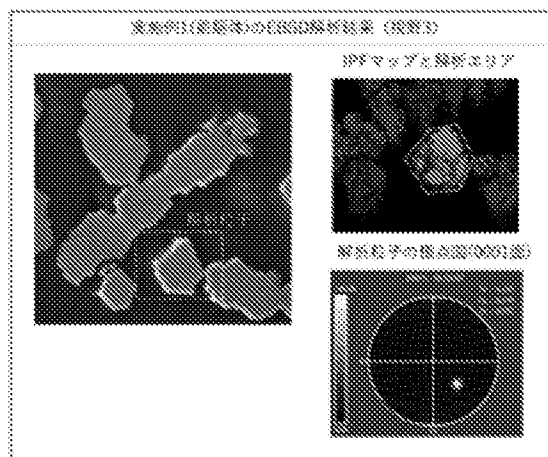
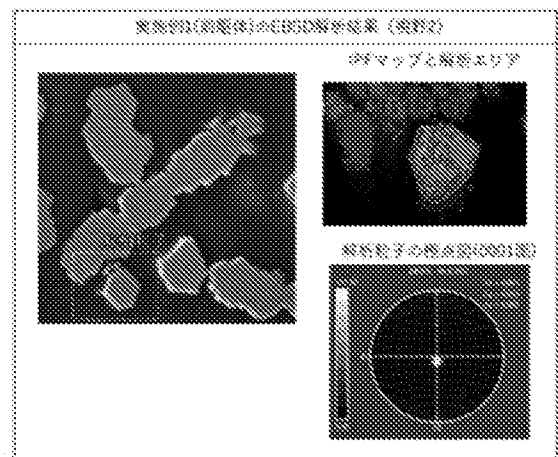
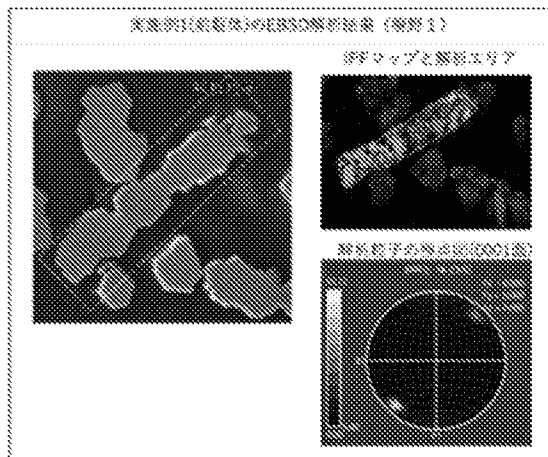
[請求項3] 請求項2に記載の(a)リチウムイオン二次電池用正極活物質と、(b)混合用リチウムイオン二次電池用正極活物質と、を含まりリチウムイオン二次電池用混合正極活物質であって、

前記リチウムイオン二次電池用混合正極活物質に含まれる(a)リチウムイオン二次電池用正極活物質の含有量が10質量%以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用混合正極活物質。

[請求項4] 請求項2又は3に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含むことを特徴とする電極箔。

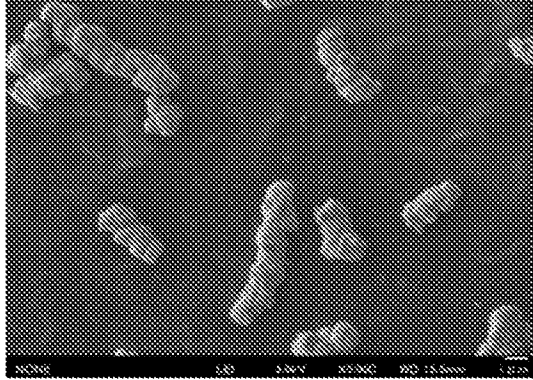
[請求項5] 請求項4記載の電極箔を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[図1]

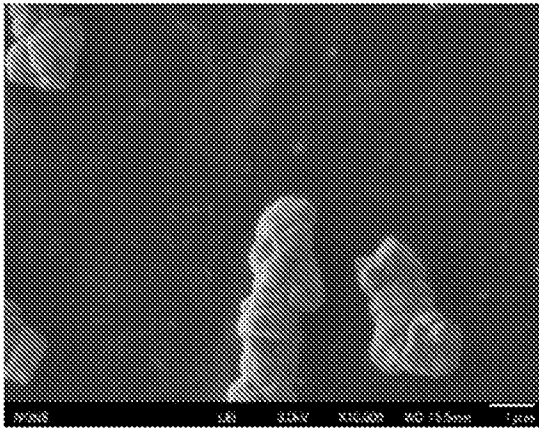


[図2]

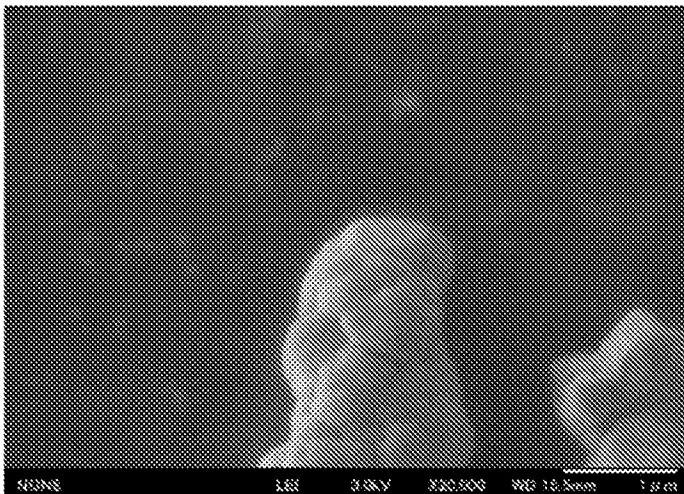
(A)



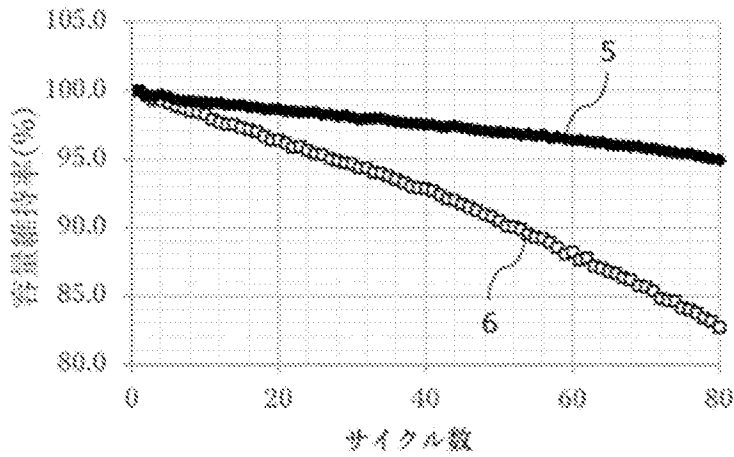
(B)



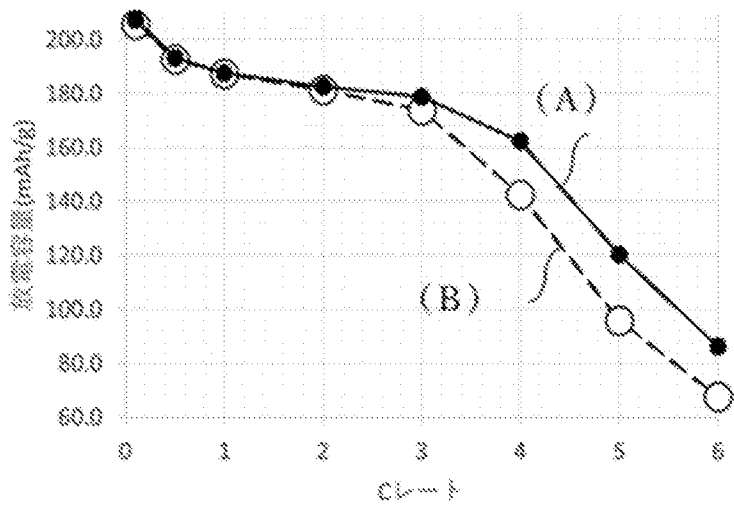
(C)



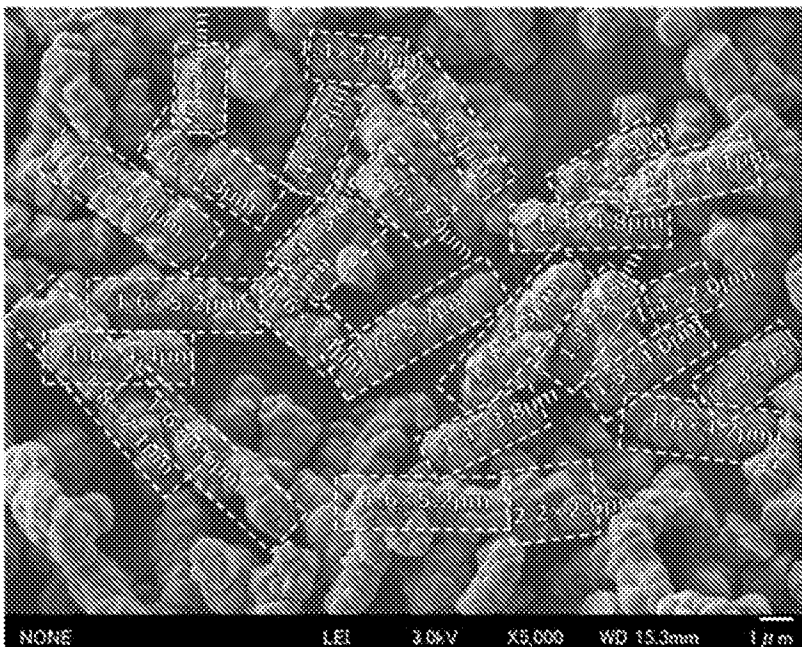
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>C01G 53/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; C01G53/00 A		
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) H01M4/00-4/62;C01G53/00		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-129188 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 10 July 2014 (2014-07-10) paragraphs [0083]-[0106], [0109]-[0123], [0162], [0183]-[0188], [0192]-[0193]	1-5
A	JP 2014-67546 A (NGK INSULATORS LTD.) 17 April 2014 (2014-04-17)	1-5
P, X	JP 2023-137836 A (NIPPON KAGAKU SANGYO KK) 29 September 2023 (2023-09-29) paragraphs [0031]-[0035], [0041]-[0047]	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 19 February 2024		Date of mailing of the international search report 05 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/044902

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-129188 A	10 July 2014	US 2014/0186710 A1 paragraphs [0092]-[0116], [0118]-[0134], [0195]-[0201], [0204]-[0206] EP 2749537 A1 CN 103915618 A	
JP 2014-67546 A	17 April 2014	(Family: none)	
JP 2023-137836 A	29 September 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/525(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; C01G53/00 A</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/00-4/62;C01G53/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-129188 A (住友金属鉱山株式会社) 10.07.2014 (2014 - 07 - 10) [0083]-[0106], [0109]-[0123], [0162], [0183]-[0188], [0192]-[0193]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-67546 A (日本碍子株式会社) 17.04.2014 (2014 - 04 - 17)</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2023-137836 A (日本化学産業株式会社) 29.09.2023 (2023 - 09 - 29) [0031]-[0035], [0041]-[0047]</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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	JP 2014-129188 A (住友金属鉱山株式会社) 10.07.2014 (2014 - 07 - 10) [0083]-[0106], [0109]-[0123], [0162], [0183]-[0188], [0192]-[0193]	1-5	A	JP 2014-67546 A (日本碍子株式会社) 17.04.2014 (2014 - 04 - 17)	1-5	P, X	JP 2023-137836 A (日本化学産業株式会社) 29.09.2023 (2023 - 09 - 29) [0031]-[0035], [0041]-[0047]	1-5
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	JP 2014-129188 A (住友金属鉱山株式会社) 10.07.2014 (2014 - 07 - 10) [0083]-[0106], [0109]-[0123], [0162], [0183]-[0188], [0192]-[0193]	1-5												
A	JP 2014-67546 A (日本碍子株式会社) 17.04.2014 (2014 - 04 - 17)	1-5												
P, X	JP 2023-137836 A (日本化学産業株式会社) 29.09.2023 (2023 - 09 - 29) [0031]-[0035], [0041]-[0047]	1-5												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.02.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>05.03.2024</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>山本 佳 4X 3837</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/044902

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-129188 A	10.07.2014	US 2014/0186710 A1 [0092]-[0116], [0118]- [0134], [0195]-[0201], [0204]-[0206] EP 2749537 A1 CN 103915618 A	
JP 2014-67546 A	17.04.2014	(ファミリーなし)	
JP 2023-137836 A	29.09.2023	(ファミリーなし)	