

(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  
2017年6月22日(22.06.2017)



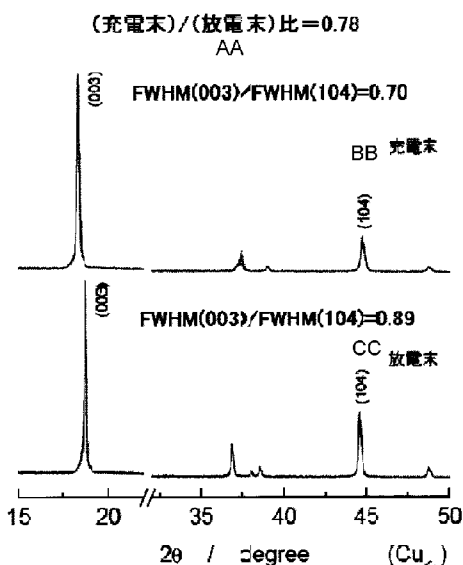
(10) 国際公開番号  
WO 2017/104688 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087163
- (22) 国際出願日: 2016年12月14日(14.12.2016)
- (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 2015-244008 2015年12月15日(15.12.2015) JP  
特願 2016-161909 2016年8月22日(22.08.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社GSユアサ(GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 遠藤 大輔(ENDO Daisuke); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 清水 崇 (SHIMIZU Takashi); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 松本 悟, 外(MATSUMOTO Satoru et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋1-14-4 京橋TSビル7階 京橋知財事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR MANUFACTURING PRECURSOR OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質、正極活物質の前駆体の製造方法、正極活物質の製造方法、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池



AA (Fully-charged)/(fully-discharged) ratio=0.78  
 BB Charged  
 CC Discharged  
 DD 2θ/degree

(57) Abstract: [Problem] To provide: a positive electrode active material for lithium secondary batteries, which suppresses cracking of active material particles in the course of a charging/discharging cycle and which exhibits high charging/discharging cycle performance; a method for manufacturing the same; and a lithium secondary battery using the same. [Solution] This positive electrode active material for the lithium secondary battery contains a lithium-transition metal complex oxide having an  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> structure and having a diffraction peak at  $2\theta=44\pm 1^\circ$  and a diffraction peak at  $2\theta=18.6\pm 1^\circ$  in a powder X-ray diffraction diagram using CuK $\alpha$  rays, wherein regarding FWHM (003)/FWHM (104) which is the ratio of the half-width value FWHM (003) of the diffraction peak at  $2\theta=18.6\pm 1^\circ$  to the half-width value FWHM (104) of the diffraction peak at  $2\theta=44\pm 1^\circ$ , the ratio of FWHM (003)/FWHM (104) in a fully-charged state immediately after a fully-discharged state to FWHM (003)/FWHM (104) in the fully-discharged state is at least 0.72.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/104688 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

【課題】充放電サイクルに伴う活物質粒子の割れが抑制され、充放電サイクル性能が優れたリチウム二次電池用正極活物質、その製造方法、それを用いたリチウム二次電池を提供する。【解決手段】 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有し、CuK $\alpha$ 線を使用した粉末エックス線回折図の $2\theta=44\pm 1^\circ$ における回折ピークと $2\theta=18.6\pm 1^\circ$ における回折ピークを有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有し、前記 $2\theta=44\pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅FWHM(104)に対する $2\theta=18.6\pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅FWHM(003)の比FWHM(003)/FWHM(104)において、放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比が、0.72以上であるリチウム二次電池用正極活物質。

## 明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用正極活物質、正極活物質の前駆体の製造方法、正極活物質の製造方法、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、正極活物質の前駆体の製造方法、正極活物質の製造方法、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、リチウム二次電池用正極活物質として、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が検討され、 $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池が広く実用化されていた。しかし、 $\text{LiCoO}_2$ の放電容量は $120\sim 130\text{mAh/g}$ 程度であった。また、前記リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属として、地球資源として豊富なMnを用いることが望まれてきた。しかし、前記リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属(Me)中のMnのモル比 $\text{Mn/Me}$ が0.5を超える場合には、充電をするとスピネル型への構造変化が起こり、結晶構造が維持できないため、充放電サイクル性能が著しく劣るという問題があった。

[0003] そこで、前記リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属中のMnのモル比 $\text{Mn/Me}$ が0.5以下であり、充放電サイクル性能の点でも優れる材料が正極活物質として種々提案されている。例えば、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を含有する正極活物質は、 $150\sim 180\text{mAh/g}$ の放電容量を有し、一部実用化されている。

[0004] これらのリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた電池の充放電サイクル性能は、前記遷移金属を構成する元素の種類及び組成の他、活物質の結晶構造や粉体特性、表面処理等に左右されることが知られている。

[0005] 非特許文献1には、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いた正極活物質が

充放電サイクルに伴う単位体積変化が少ないことが記載されている。

また、リチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質の(003)面や(104)面に帰属される回折ピークの半値幅を特定した発明も知られている(特許文献1~4参照)。

特許文献1には、「正極および負極を備えたリチウム二次電池であって、前記正極は、殻部とその内部に形成された中空部とを有する中空構造の正極活物質を備え、前記正極活物質は、以下の条件：層状の結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物を含み、該リチウム遷移金属酸化物はNi, CoおよびMnのうち少なくとも一種の金属元素M<sub>T</sub>を含有する；CuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折パターンにおいて、(003)面により得られる回折ピークの半値幅Aと、(104)面により得られる回折ピークの半値幅Bとの比(A/B)が0.7以下である；および、LiとCO<sub>3</sub>とを含む化合物の含有量が0.2質量%以下である；を満たす、リチウム二次電池。」(請求項1)について記載されている。

[0006] 特許文献2には、「組成式Li<sub>1+ $\alpha$</sub> Me<sub>1- $\alpha$</sub> O<sub>2</sub>(MeはCo, Ni及びMnを含む遷移金属元素、 $1.2 < (1 + \alpha) / (1 - \alpha) < 1.6$ )で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、前記Me中のCoのモル比Co/Meが0.24~0.36であり、エックス線回折パターンを元に空間群R $\bar{3}m$ を結晶構造モデルに用いたときに(003)面に帰属される回折ピークの半値幅が0.204°~0.303°の範囲であるか、又は、(104)面に帰属される回折ピークの半値幅が0.278°~0.424°の範囲であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。」(請求項1)について記載されている。

[0007] また、特許文献3には、「2つ以上の一次粒子の凝集体を含む少なくとも1つの二次粒子を含み、前記二次粒子は、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物を含み、前記一次粒子の平均粒径が3ないし5 $\mu$ mであり、前記二次粒子は、平均粒径5ないし8 $\mu$ mの小径二次粒子と、平均粒径10ないし20 $\mu$

mの大径二次粒子のうち選択された1つ以上を含み、X線回折分析スペクトル分析で、(003)ピークの半値幅が $0.120$ ないし $0.125^\circ$ である、正極活物質。」(請求項1)、「X線回折分析スペクトル分析で、(104)ピークの半値幅が $0.105$ ないし $0.110^\circ$ であり、(110)ピークの半値幅が $0.110$ ないし $0.120^\circ$ である、請求項1に記載の正極活物質。」(請求項2)について記載されている。

[0008] 特許文献4には、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質の例として、 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$  (C9)、 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.30}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.40}\text{O}_2$  (C10)、 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.40}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$  (C11)、 $\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.20}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$  (C13)、 $\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.50}\text{Ni}_{0.44}\text{Co}_{0.06}\text{O}_2$  (C14)が挙げられ、それぞれ、 $44.1 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅が $0.142^\circ$ 、 $0.125^\circ$ 、 $0.134^\circ$ 、 $0.134^\circ$ 、 $0.130^\circ$ であることが示されている(請求項7、請求項8、段落[0698]～[0701]、[0719]～[0722]、[0740]～[0743]、[0782]～[0785]、[0803]～[0806]、表3、表5参照)。

[0009] また、特許文献4には、「請求の範囲第7項に係る正極活物質は、前記 $2\theta: 18.6 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅が $0.05^\circ$ 以上 $0.20^\circ$ 以下であり、かつ、前記 $2\theta: 44.1 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅が $0.10^\circ$ 以上 $0.20^\circ$ 以下であることを特徴としている。」(段落[0071])、「このような構成によれば、特に、高エネルギー密度(高放電容量)を有し、充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池を製造できる正極活物質とすることができる。」(段落[0072])と記載されている。

[0010] 特許文献5には、正極活物質の粒子表面に特定の元素を存在させることについて、「[例13]例10において、二種の水酸化コバルトと炭酸リチウムを混合するにあたり、更に酸化チタン粉末とフッ化リチウム粉末を添加し

た他は例11と同様にして正極活物質を合成した。元素分析の結果、 $\text{LiCo}_{0.997}\text{Ti}_{0.003}\text{O}_{1.998}\text{F}_{0.002}$ であった。その焼成物を解砕し得られた1次粒子が凝集してなる、上記組成の粉末の粒度分布をレーザー散乱式粒度分布測定装置を用いて水を分散媒として測定した結果、平均粒径D50が13.2  $\mu\text{m}$ 、D10が10.1  $\mu\text{m}$ 、D90が16.3  $\mu\text{m}$ であり、BET法により求めた比表面積が0.48  $\text{m}^2/\text{g}$ の略球状の $\text{LiCoO}_2$ 粉末を得た。上記の粉末について、X線回折装置（理学電機社製RINT 2100型）を用いてX線回折スペクトルを得た。CuK $\alpha$ 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅は $0.125^\circ$ であった。上記粉末を油圧プレス機により、0.3  $\text{t}/\text{cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は3.26  $\text{g}/\text{cm}^3$ であった。分光分析により調べた結果、チタンとフッ素は表面に局在していた。」（段落[0063]、[0064]）と記載されている。

[0011] 正極活物質の粒子表面に特定の元素を存在させることについて、特許文献6にも、「[例14] Co含量が60.0質量%である、平均粒径13  $\mu\text{m}$ のオキシ水酸化コバルト196.72 gと、Li含量が18.7質量%である、平均粒径5.6  $\mu\text{m}$ の炭酸リチウム74.71 gと、Al含量が34.45質量%の水酸化アルミニウム0.79 g、及びフッ化リチウムを0.10 gとを乳鉢で混合し、得られた混合物を、大気中1000°Cで10時間、焼成して、リチウムコバルト含有複合酸化物の粉末を得た。得られたリチウムコバルト含有複合酸化物の組成は $\text{LiCo}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_{1.998}\text{F}_{0.002}$ であった。Li/(Co+M)は1.00であった。続いて、得られたリチウムコバルト含有複合酸化物に対して、リンが1mol%となるように、リン酸水素二アンモニウムを溶解した水溶液を噴霧した後、混合して得られる混合物を900°Cで12時間、熱処理して、正極活物質を得た。得られた正極活物質のD50は14.3  $\mu\text{m}$ であり、比表面積は0.22  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。得られた正極活物質について、粉末X線回折法を用いて、例1と同様にして測定したX線回折スペクトルを分析して、かつEPMAを用いて正極

活物質の粒子断面の元素分析をした結果、母材であるリチウムコバルト含有複合酸化物の粒子表面に $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の組成を有する斜方晶のリン酸リチウムを有することが確認できた。」（段落 [0101]、[0102]）と記載されている。

[0012] 一方、正極活物質を製造する際に、リチウム遷移金属複合酸化物に対してフッ化アンモニウムやフッ化リチウムを使用することが公知である（特許文献7，8参照）。

特許文献7の実施例3には、「500mlビーカーに、2mol%の $\text{LiNO}_3$ を150mlの蒸留水に溶解させ、市販の $\text{LiCoO}_2$ 活物質を担持させた後、攪拌した。反応器の温度を $80^\circ\text{C}$ に維持しながら、別途、2mol%の $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液150mlを前記溶液に $1\text{ml}/\text{min}$ の流量で連続的に供給し、共沈反応後、24時間攪拌した。このとき、反応器の平均温度を $80^\circ\text{C}$ に維持した。このように共沈反応の温度を高くする理由は、 $\text{LiF}$ を共沈することにより、高い温度では錯塩状態で高分散度の沈殿物が得られるからである。フッ素化合物がコーティングされた $\text{LiCoO}_2$ 活物質を蒸留水で洗浄し、 $110^\circ\text{C}$ の温風恒温槽で12時間乾燥させた後、不活性雰囲気下で $400^\circ\text{C}$ に熱処理したところ、最終の $\text{LiF}$ コーティングされた $\text{LiCoO}_2$ が得られた。」（段落 [0048]）と記載されている。

[0013] 特許文献8の実施例4には、「密閉型反応槽に水を8L入れ、窒素ガスを流通させながら $45^\circ\text{C}$ に保持した。さらに $\text{pH}=8.0$ （ $\pm 0.1$ ）となるよう、攪拌しながら連続的に $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ の混合硫酸塩水溶液と炭酸ナトリウム水溶液を加えた。反応中は濃縮装置により濾液のみを系外に排出して固形分は反応槽に滞留させながら反応後、共沈生成物のスラリーを採取した。採取したスラリーを濾過、水洗し、 $100^\circ\text{C}$ で一晩乾燥させ、共沈前駆体の粉末を得た。」（段落 [0101]）、「得られた共沈前駆体と炭酸リチウム粉末を秤量し、十分に混合した。これを電気炉を用いて、空気流通下 $870^\circ\text{C}$ で10hr焼成し、中間焼成物を得た。この中間焼成物100gを $30^\circ\text{C}$ に保持した $0.95\text{mol}/\text{l}$ のフッ化アンモニウム水溶液20ml

に攪拌しながら投入した。次に硫酸濃度  $0.05 \text{ mol/l}$ 、硫酸アルミニウム濃度  $1 \text{ mol/l}$ 、硫酸マンガン濃度  $1 \text{ mol/l}$  となるように調整した混合水溶液  $3 \text{ ml}$  を、中間焼成物のスラリーに滴下し、濾過、水洗後、 $90^\circ\text{C}$  で乾燥した。これを電気炉を用いて、空気流通下  $450^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ hr}$  焼成し、正極活物質粒子粉末を得た。」（段落 [0102]）と記載されている。

[0014] また、上記のような正極活物質を製造する際に、硝酸リチウム、フッ化リチウム等の強酸の塩を使用することも公知である（例えば、特許文献 8 の段落 [0117] ~ [0118]、及び特許文献 9 の請求項 7 参照）。

[0015] リチウム遷移金属複合酸化物の合成工程において、遷移金属水酸化物の共沈前駆体とリチウム水酸化物とを焼結する際に、焼結助剤として  $\text{LiF}$  を混合すると、高密度化や充放電に伴う構造安定性をもたらすことも知られている（例えば、非特許文献 2 ~ 4 参照）。

[0016] さらに、正極活物質の空隙率について、特許文献 10 には、複数個の一次粒子が凝集して二次粒子を形成し、該二次粒子の空隙率が  $2.5 \sim 35\%$  であり、前記二次粒子が  $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  で表され、 $1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.35 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.65$  及び  $x + y + z = 1$  の複合酸化物の層構造を有する結晶からなる正極材料（請求項 3 及び 5）が記載されている。

[0017] また、特許文献 10 には、「図 3 は空隙率と放電容量との関係を示す線図である。空隙率が  $2.5\%$  以下では室温放電容量が  $100 \text{ mAh/g}$  と低く、一方、空隙率が  $35\%$  を超えると  $-30^\circ\text{C}$  での低温放電容量が急激に低下した。しかし、本発明の  $2.5 \sim 35\%$  では、 $25^\circ\text{C}$  で約  $150 \text{ mAh/g}$ 、 $-30^\circ\text{C}$  で  $10 \text{ mAh/g}$  以上の高い放電容量が得られる。」（段落 [0029]）と記載されている。そして、実施例 1 には、「原子比で  $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co}$  比が  $1 : 1 : 1$ 、 $\text{Li} : (\text{NiMnCo})$  比が  $1.02 : 1$ 」（段落 [0022]）の正極材料の空隙率が  $3.6\%$  であることが示されている（表 2 参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0018] 特許文献1：特開2015-43332号公報  
特許文献2：特開2014-44928号公報  
特許文献3：特開2015-18803号公報  
特許文献4：特開2008-293988号公報  
特許文献5：特開2004-119218号公報  
特許文献6：特開2015-84273号公報  
特許文献7：特開2008-536285号公報  
特許文献8：特開2014-203509号公報  
特許文献9：特開2006-261127号公報  
特許文献10：特開2005-5105号公報

### 非特許文献

- [0019] 非特許文献1：J. Electrochem. Soc., Yabuuchi et al, 154(4), A314-A321 (2007)  
非特許文献2：J. Electrochem. Soc., Kim et al, 152(9), A1707-A1713 (2005)  
非特許文献3：J. Electrochem. Soc., Kim et al, 154(6), A561-A565 (2007)  
非特許文献4：J. Electrochem. Soc., Jouanneau et al, 151, 1749 (2004)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0020] 充放電サイクル性能に影響を与える要因の一つとして、リチウムイオンの挿入・脱離に伴って正極活物質粒子が膨張収縮を繰り返すことによる粒子の割れが挙げられる。

LiMeO<sub>2</sub>型正極活物質の中でもNi、Co、Mnの比率が1/1/1である正極活物質(LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>)は、充放電に伴う体積膨

張収縮が小さい材料として知られている（非特許文献1参照）。しかし、前記 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ においても、異種の遷移金属であるNi、Co及びMnを含み、結晶の異方性を有するから、充放電サイクルに伴う活物質粒子の割れを防ぐことが困難であった。図3、図4は、市販の前記正極活物質（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）を正極に用いた非水電解質二次電池について、それぞれ初回充電後、及び500サイクル後の正極活物質粒子の写真を示している。後者の正極活物質は、活物質粒子に割れが生じているのが分かる。

[0021] 特許文献1～3に記載されているように、(003)面により得られる回折ピークの半値幅（以下、「FWHM(003)」という。）や、(104)面により得られる回折ピークの半値幅（以下、「FWHM(104)」という。）の範囲を特定したり、その比（FWHM(003)/FWHM(104)）の範囲を特定したりリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いることにより、低SOC域における出力の向上、高率放電性能の向上、高電圧特性の向上等を図ることが知られている。

特許文献4に記載されているように、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質について、粉末エックス線回折図の $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅FWHM(104)を特定範囲とすることにより、高エネルギー密度を有し、充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池（リチウム二次電池）が得られることが知られている。しかしながら、さらなる充放電サイクル性能の向上が求められている。

また、上記のFWHM(003)、FWHM(104)、又はFWHM(003)/FWHM(104)は、いずれもリチウム遷移金属複合酸化物を合成後（充放電を行う前）に測定しており、また、FWHM(003)/FWHM(104)と活物質粒子の割れとの関係については示されていない。

[0022] 特許文献5、6には、表面にフッ素やチタン、リン酸リチウム等を局在させた正極活物質について記載されている。しかし、これらの正極活物質のF

WHM (003) / FWHM (104) に着目しておらず、活物質粒子の割れについては示されていない。

[0023] 特許文献7には、リチウム遷移金属酸化物を硝酸リチウムとフッ化アンモニウムの共沈反応物であるLiFでコーティングすること、特許文献8には、リチウム遷移金属複合酸化物（中間焼成物）をフッ化アンモニウムで処理することや、遷移金属共沈前駆体と硝酸リチウムを混合、焼成してリチウム遷移金属複合酸化物（中間焼成物）を得ることが記載されている。

非特許文献2～4には、遷移金属水酸化物の共沈前駆体とリチウム化合物を焼結してリチウム遷移金属複合酸化物を合成する際、焼結助剤としてLiFを混合すること、特許文献9には、正極活物質を合成する際に、LiFを用いることが記載されている。

しかし、上記のいずれの文献も、リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極活物質粒子の充放電サイクルに伴う割れについて、着目しておらず、また、充放電サイクル性能の向上を意図していない。

特許文献10には、正極活物質の空隙率を特定範囲とすることが示されているが、その範囲は広く、活物質粒子の空隙率を下げることにより、充放電サイクル性能、電極充填密度を向上させることは示されていない。また、実施例としては、具体的に、空隙率を3.6%とすることが示されているだけである。

[0024] 本発明は、充放電サイクル性能が優れたリチウム二次電池用正極活物質、前記正極活物質の前駆体の製造方法、前記正極活物質の製造方法、及び前記正極活物質を含有する正極を備えたリチウム二次電池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

[0025] 本発明の第一の側面は、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有し、CuK $\alpha$ 線を使用した粉末エックス線回折図の $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ における回折ピークと $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ における回折ピークを有し、前記 $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅FWHM (104) に対する前記 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ に

おける回折ピークの半値幅FWHM(003)の比FWHM(003)/FWHM(104)において、放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比が、0.72以上であるリチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質である。

[0026] 本発明の第二の側面は、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有し、CuK $\alpha$ 線を使用した粉末エックス線回折図の $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅が $0.125 \sim 0.145^\circ$ であり、空隙率が1.5~3.5%であるリチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質である。

[0027] 本発明の第三の側面は、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有し、CuK $\alpha$ 線を使用した粉末エックス線回折図から求められる結晶子サイズにおいて、放電末状態の結晶子サイズに対する、直後の充電末状態における結晶子サイズの減少量が20nm以下であるリチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質である。

[0028] 本発明の第四の側面は、本発明の第一から第三の側面に係るリチウム二次電池用正極活物質の製造に用いる前駆体の製造方法に関連し、フッ素イオンを含有する溶液中で遷移金属化合物を沈殿させることを備える、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造に用いる前駆体の製造方法である。

[0029] 本発明の第五の側面は、本発明の第一から第三の側面に係るリチウム二次電池用正極活物質の製造方法に関連し、前記第四の側面に係る前駆体の製造方法によって製造された前駆体に、焼結助剤を含有させて焼成することを備える、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0030] 本発明の第六の側面は、本発明の第一から第三の側面に係るリチウム二次電池用正極活物質を含有するリチウム二次電池用正極である。

[0031] 本発明の第七の側面は、本発明の第一から第三の側面に係るリチウム二次電池用正極活物質を含有する正極、負極及び非水電解質を備えたりチウム二

次電池である。

### 発明の効果

[0032] 本発明によれば、充放電サイクル性能が向上したリチウム二次電池用正極活物質、前記正極活物質の前駆体の製造方法、及び前記正極活物質の製造方法、前記正極活物質を含有する正極、負極及び非水電解質を備えたリチウム二次電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0033] [図1]第一の実施形態の実施例に係る正極活物質の放電末及び充電末における粉末エククス線回折図

[図2]第一の実施形態の比較例に係る正極活物質の放電末及び充電末における粉末エククス線回折図

[図3]従来技術に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子の初回充電後の写真

[図4]従来技術に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子の500サイクル後の写真

[図5]従来技術に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子の充放電に伴う結晶子サイズの変化を表すイメージ図

[図6]本発明の一態様に係るリチウム二次電池を示す斜視図

[図7]本発明の一態様に係るリチウム二次電池を複数個備えた蓄電装置を示す概略図

[図8]実施例2-4に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の写真

[図9]比較例2-3に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の写真

### 発明を実施するための最良の形態

[0034] 本発明の構成及び作用効果について、技術思想を交えて説明する。但し、作用機構については推定を含んでおり、その正否は、本発明を制限しない。なお、本発明は、その精神又は主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、後述の実施形態又は実施例は、あらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内

である。

[0035] <リチウム遷移金属複合酸化物の組成>

本発明の実施形態（後述する第一から第三の実施形態、以下、まとめて「本実施形態」という。）に係るリチウム二次電池用正極活物質に用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属元素（Me）として、Ni及びMn、又はNi、Co及びMnを含むことが好ましい。典型的には、組成式 $Li_{1+x}Me_{1-x}O_2$ （Me：Ni、Co及びMnを含む遷移金属）で表される。エネルギー密度が高いリチウム二次電池を得るために、遷移金属元素Meに対するLiのモル比 $Li/Me$ 、すなわち $(1+x)/(1-x)$ は1.0以上1.1以下であることが好ましい。

[0036] 本実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、組成式 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ （ $a+b+c=1$ ）で表される。

本発明の一態様においては、リチウム二次電池の充放電サイクル性能を向上させるために、遷移金属元素Meに対するNiのモル比 $Ni/Me$ 、すなわちaは、 $0 < a$ であり、0.3以上0.6以下とすることが好ましい。

Coは、活物質粒子の電子伝導性を高め、高率放電性能を向上させる作用があるが、材料コストを削減するために、遷移金属元素Meに対するCoのモル比 $Co/Me$ 、すなわちbは、0.0以上0.4以下とすることが好ましい。

Mnは、材料コストの観点から、また、充放電サイクル性能を向上させるために、遷移金属元素Meに対するMnのモル比 $Mn/Me$ 、すなわちcは、 $0 < c$ であり、0.2以上0.5以下とすることが好ましい。

[0037] また、本実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、本発明の効果を損なわない範囲で、Na、K等のアルカリ金属、Mg、Ca等のアルカリ土類金属、Fe、Zn等の3d遷移金属に代表される遷移金属など少量の他の金属を含有することを排除しない。

[0038] <リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造>

本実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、 $\alpha-NaFeO_2$ 構造

を有している。合成後（充放電を行う前）及び充放電後の上記リチウム遷移金属複合酸化物は、ともに $R3-m$ に帰属される。なお、「 $R3-m$ 」は本来「 $R3m$ 」の「3」の上にバー「 $-$ 」を施して表記する。

[0039] 本発明の第一の実施形態に係るリチウム二次電池用正極活物質に用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、エックス線回折（CuK $\alpha$ 線源を使用）パターンを元に空間群 $R3-m$ を結晶構造モデルに用いたときに、 $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ において（104）面に帰属される回折ピークを有し、 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ において（003）面に帰属される回折ピークを有する。

$2\theta = 44 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅FWHM（104）に対する $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅FWHM（003）の比FWHM（003）/FWHM（104）は、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造における異方性の一つの指標である。

[0040] 本発明者は、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いてリチウム二次電池を作製し、放電末状態における半値幅比FWHM（003）/FWHM（104）と、充電末状態における半値幅比FWHM（003）/FWHM（104）との関係を調べた。

すると、第一の実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物のように、放電末状態のFWHM（003）/FWHM（104）に対する、直後の充電末状態におけるFWHM（003）/FWHM（104）の比が、0.72以上である場合、すなわち、初期の放電末状態から次の充電末状態にかけて結晶異方性の変化が特定範囲内である場合に、充放電サイクルに伴う活物質粒子の割れの進行が顕著に抑制され、充放電サイクル性能が向上することを知見した。

[0041] 本発明の第二の実施形態に係るリチウム二次電池用正極活物質に用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、エックス線回折（CuK $\alpha$ 線源を使用）パターンを元に空間群 $R3-m$ を結晶構造モデルに用いたときに、（104）面に帰属される回折ピーク（ $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ の回折ピーク）の半値幅（以下「FWHM（104）」という）が $0.125 \sim 0.145^\circ$ である。FW

HM (104) が上記の特定の範囲にあり、空隙率が1.5~3.5%の範囲にあるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いることにより、活物質粒子の空隙率を下げるができるので、電極充填密度が向上し、体積当たりの容量が高まる。あわせて、結晶性を制御することで、充放電サイクル性能の優れたリチウム二次電池が得られる。

FWHM (104) が0.125° より小さい場合は、空隙率が1.5~3.5%の範囲でも、充放電サイクル性能は低下する。FWHM (104) が0.145° より大きい場合は、それに伴い空隙率も3.5%を超え、充放電サイクル性能は低下する。FWHM (104) が0.125~0.145° の範囲でも、空隙率が3.5%を超えると、充放電サイクル性能は低下する。

したがって、第二の実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物においては、FWHM (104) を0.125~0.145° とし、空隙率を1.5~3.5%とする。

[0042] 第二の実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物の半値幅FWHM (104) と空隙率を上記のように特定の範囲とすることにより、リチウム二次電池の充放電サイクル性能が向上する理由は、以下のように推測される。

結晶学的には、FWHM (104) は立体的な結晶性を示すパラメーターであり、FWHM (104) が大きいほど結晶全体の格子歪みが大きいことを示す。したがって、FWHM (104) が0.125~0.145° であることは結晶の格子歪みが一定範囲内に収まっていることを示していると考えられる。

そして、空隙率が1.5~3.5%であることは、活物質粒子内部の細孔体積が一定範囲内に収まっていることを示していると考えられる。空隙率が1.5%未満であると、電解液が活物質粒子の内部に至って浸透し難いため、良好なサイクル性能を得ることができない。また、空隙率が3.5%を超えると、活物質粒子の比表面積が高くなりすぎるため、特に充電時の電解液との副反応が促進され、良好なサイクル性能を得ることができない。

よって、第二の実施形態においては、結晶の格子歪みと活物質粒子内部の細孔体積を特定範囲内とすることで、本発明の効果が奏されると推測される。

[0043] 本発明の第三の実施形態に係るリチウム二次電池用正極活物質に用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、粉末エックス線回折図（CuK $\alpha$ 線源を使用）から求められる結晶子サイズにおいて、放電末状態の結晶子サイズに対する、直後の充電末状態における結晶子サイズの減少量が20nm以下である。

一般に、活物質の粒子割れや極板膨張を引き起こす原因としては、充放電に伴う格子体積の変化が知られている。しかしながら、正極活物質として用いられているNi、Co、Mnの比率が1/1/1であるLiNi $_{1/3}$ Co $_{1/3}$ Mn $_{1/3}$ O $_2$ 等のリチウム遷移金属酸化物では、充放電に伴う格子体積の変化がほとんど生じないことが確認されている（非特許文献1参照）。

そこで、本発明者は、「充放電に伴う格子体積の変化」以外の要因が、粒子割れや極板膨張を引き起こす原因として存在すると考え、リチウム遷移金属複合酸化物の各種物性と充放電サイクル性能との関係を調査検討した。

その結果、いずれのリチウム遷移金属複合酸化物も、結晶子サイズが、放電末から充電末にかけて減少するものの、充放電サイクルに伴うDCRの上昇が抑制され、優れた充放電性能を示すリチウム遷移金属複合酸化物では、結晶子サイズの減少量が小さいことを知見した。

[0044] 図5は、従来技術に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子の充放電に伴う結晶子サイズの変化を表すイメージ図であり、(a)及び(b)はそれぞれ放電末状態及び充電末状態を表している。それぞれの楕円は1個の二次粒子を表している。二次粒子は、粒径が例えば約10 $\mu$ mである。前記楕円内の五角形は、それぞれの二次粒子を構成する結晶子を表している。結晶子の大きさは、例えば放電末状態(a)において50~200 $\mu$ mである。なお、二次粒子全体は結晶子の集合によって構成されるが、ここでは結晶子を部分的に描いている。前記五角形内に描かれた平行線は、それぞれの結晶子が層

から構成される様子を表し、前記平行線の間隔は、前記層が一定の層間距離を有していることを模式的に表している。正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を用いて充放電すると、図5のイメージ図に示されるように、充電末状態（b）における結晶子は、放電末状態（a）における結晶子に比べて、層間距離は変化しないまま、結晶子サイズが減少する。ここで、充電に伴う結晶子サイズの減少の程度が大きすぎると、結晶子間での格子の配列が不連続となる部分の出現頻度が増すことにより、結晶子間でのクラック発生が生じやすくなり、DCRが上昇しやすくなると推察している。正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を用いて充放電すると、図5のイメージ図に示されるように、結晶の層間距離は変化しないまま、結晶子サイズが減少する。充電に伴う結晶子サイズの減少の程度が大きすぎると、結晶子間での格子の配列が不連続となる部分の出現頻度が増すことにより、結晶子間でのクラック発生が生じやすくなり、DCRが上昇しやすくなると推察している。

第三の実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物のように、放電末状態の結晶子サイズに対する、直後の充電末状態における結晶子サイズの減少量が20nm以下であると、充放電サイクルに伴うDCRの上昇が抑制され、充放電サイクル性能が向上する。

[0045] また、本実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、充電中に構造変化しないことが好ましい。これは、電位5.0V（vs. Li/Li<sup>+</sup>）まで電気化学的に酸化したとき、エックス線回折図上空間群R3-mに帰属される単一相として観察されることにより確認できる。これにより、充放電サイクル性能が優れたリチウム二次電池を得ることができる。

[0046] さらに、本実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、エックス線回折パターンを基にリートベルト法による結晶構造解析から求められる酸素位置パラメータが、放電末において0.262以下、充電末において0.267以上であることが好ましい。これにより、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得ることができる。なお、酸素位置パラメータとは、空間群R

3-mに帰属されるリチウム遷移金属複合酸化物の $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型結晶構造について、Me（遷移金属）の空間座標を(0, 0, 0)、Li（リチウム）の空間座標を(0, 0, 1/2)、O（酸素）の空間座標を(0, 0, z)と定義したときの、zの値をいう。即ち、酸素位置パラメータは、O（酸素）位置がMe（遷移金属）位置からどれだけ離れているかを示す相対的な指標となる。

[0047] <リチウム遷移金属複合酸化物の前駆体の製造方法>

次に、本実施形態（上記の第一から第三の実施形態）に係るリチウム二次電池用活物質に用いるリチウム遷移金属複合酸化物の前駆体を製造する方法について説明する。

本実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、基本的に、活物質を構成する金属元素（Li, Ni, Co, Mn）を目的とする活物質（酸化物）の組成どおりに含有する原料を調製し、これを焼成することによって得ることができる。但し、Li原料の量については、焼成中にLi原料の一部が消失することを見込んで、1～5%程度過剰に仕込むことが好ましい。

目的とする組成の複合酸化物を作製するにあたり、Li, Ni, Co, Mnのそれぞれの塩を混合・焼成するいわゆる「固相法」や、あらかじめNi, Co, Mnを一粒子中に存在させた共沈前駆体を作製しておき、これにLi塩を混合・焼成する「共沈法」が知られている。「固相法」による合成過程では、特にMnはNi, Coに対して均一に固溶しにくいいため、各元素が一粒子中に均一に分布した試料を得ることは困難である。これまで文献などにおいては固相法によってNiやCoの一部にMnを固溶（LiNi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>など）しようという試みが多数なされているが、「共沈法」を選択する方が原子レベルで均一相を得ることが容易である。そこで、後述する実施例においては、「共沈法」を採用した。

[0048] 本実施形態に用いるリチウム遷移金属複合酸化物の前駆体の製造方法においては、Ni、Co及びMnを含有する原料水溶液を滴下し、溶液中でNi、Co及びMnを含有する化合物を共沈させて前駆体を作製することが好ま

しい。

共沈前駆体を作製するにあたって、Ni, Co, MnのうちMnは酸化されやすく、Ni, Co, Mnが2価の状態でも均一に分布した共沈前駆体を作製することが容易ではないため、Ni, Co, Mnの原子レベルでの均一な混合は不十分になりやすい。したがって、本発明においては、共沈前駆体に分布して存在するMnの酸化を抑制するために、溶存酸素を除去することが好ましい。溶存酸素を除去する方法としては、酸素を含まないガスをバブリングする方法が挙げられる。酸素を含まないガスとしては、限定されないが、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)等を用いることができる。

[0049] 溶液中でNi、Co及びMnを含有する化合物を共沈させて前駆体を作製する工程におけるpHは限定されないが、前記共沈前駆体を共沈水酸化物前駆体として作製しようとする場合には、10.5～14とすることができる。このとき、前駆体のタップ密度を大きくするためには、pHを制御することが好ましい。pHを11.5以下とすることにより、前駆体のタップ密度を1.00g/cm<sup>3</sup>以上とすることができ、高率放電性能を向上させることができる。さらに、pHを11.0以下とすることにより、粒子成長速度を促進できるので、原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を短縮できる。

また、前記共沈前駆体を共沈炭酸塩前駆体として作製しようとする場合には、7.5～11とすることができる。このとき、pHを9.4以下とすることにより、前駆体のタップ密度を1.25g/cc以上とすることができ、高率放電性能を向上させることができる。さらに、pHを8.0以下とすることにより、粒子成長速度を促進できるので、原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を短縮できる。

[0050] 前記共沈前駆体の原料は、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト等を、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン等を一例として挙げるることができる。

- [0051] 前記原料水溶液の滴下速度は、生成する共沈前駆体の1粒子内における元素分布の均一性に大きく影響を与える。好ましい滴下速度については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、30 ml/min以下が好ましい。放電容量を向上させるためには、滴下速度は10 ml/min以下がより好ましく、5 ml/min以下が最も好ましい。
- [0052] また、反応槽内にNH<sub>3</sub>等の錯化剤が存在し、かつ一定の対流条件を適用した場合、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続けることにより、粒子の自転および攪拌槽内における公転が促進され、この過程で、粒子同士が衝突しつつ、粒子が段階的に同心円球状に成長する。即ち、共沈前駆体は、反応槽内に原料水溶液が滴下された際の金属錯体形成反応、及び、前記金属錯体が反応槽内の滞留中に生じる沈殿形成反応という2段階での反応を経て形成される。したがって、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続ける時間を適切に選択することにより、目的とする粒子径を備えた共沈前駆体を得ることができる。
- [0053] 原料水溶液滴下終了後の好ましい攪拌継続時間については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、粒子を均一な球状粒子として成長させるために0.5 h以上が好ましく、1 h以上がより好ましい。また、粒子径が大きくなりすぎることによって電池の低SOC領域における出力性能が充分でない虞を低減させるため、30 h以下が好ましく、25 h以下がより好ましく、20 h以下が最も好ましい。
- [0054] 本実施形態に係る製造方法の特徴は、上記のようにして前駆体（共沈前駆体）を作製する際に、反応溶液中にフッ素イオンを存在させることにある。反応溶液中には、さらにアンモニウムイオンが存在することが好ましい。従来技術でも、アンモニウムイオンは中和剤かつ錯化剤（キレート剤）として用いられているが、本発明においては、フッ素イオンがアンモニウムイオンと同時に存在することで、アンモニウムイオンのキレート剤としての効果により高密度な前駆体を作製でき、かつ、フッ化物イオンの存在で前駆体内部にまでフッ素を存在させることができる。フッ素イオンとアンモニウムイオ

ンを同時に存在させる方法としては、フッ化アンモニウムを添加してもよく、塩化アンモニウムとフッ化ナトリウムを添加するなどそれぞれの化合物として添加してもよい。ここで、反応溶液中のフッ素イオンが多すぎないことが好ましい。フッ化アンモニウムを添加する場合には、反応層のフッ化アンモニウム濃度は $0.1 \sim 0.3 \text{ mol/L}$ とすることが好ましい。これにより、前駆体中のフッ素量が過剰にならないので、焼成時に溶融した水酸化リチウムが前駆体内部に入り込んで拡散していく過程が阻害される虞が低減できる。

[0055] <リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法>

本実施形態に係るリチウム二次電池用活物質の製造方法は、前記共沈前駆体とLi化合物とを混合した後、焼結助剤を含有させて焼成する方法を備えることが好ましい。

上記のようにして、共沈反応溶液中にフッ素イオンを存在させて得られた前駆体を、LiF等の焼結助剤の存在下で焼成することで、より顕著な効果が奏される。これにより、第一の実施形態においては、放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比が、0.72以上である正極活物質を得ることができ、充放電サイクルに伴う粒子割れの抑制された正極活物質を得ることができる。また、これにより、第二の実施形態においては、FWHM(104)が $0.125 \sim 0.145^\circ$ であり、空隙率が1.5~3.5%である正極活物質を得ることができ、結晶性を制御しつつ、電極密度を高めることができる。さらに、第三の実施形態においては、放電末状態の結晶子サイズに対する、直後の充電末状態における結晶子サイズの減少量を20nm以下とすることができ、充放電サイクルに伴うDCRの上昇を抑制することができる。

作用機構は、明らかではないが、以下のように推察される。焼成時にLiF等の焼結助剤を適用するだけでは、前駆体粒子と焼結助剤とが固相で接触するだけであるので、活物質粒子の表面にしか焼結助剤の作用が及ばない。

これに対して、本実施形態では、溶液からの前駆体形成段階でフッ素を共存させることで、前駆体粒子内部にまでフッ素を存在させることができるので、焼結効果がより有効に発揮され、充放電サイクルによる活物質粒子の結晶異方性の進行が抑制されるのではないかと推察される。

[0056] Li化合物として通常使用されている水酸化リチウム、炭酸リチウムと共に、焼結助剤としてLiF、 $Li_2SO_4$ 、又は $Li_3PO_4$ を使用することが好ましい。これらの焼結助剤の添加比率は、Li化合物の総量に対して1～10mol%とすることが好ましい。なお、Li化合物の総量は、焼成中にLi化合物の一部が消失することを見込んで、1～5%程度過剰に仕込むことが好ましい。これらの焼結助剤を使用して製造されたリチウム遷移金属複合酸化物は、粒子表面にF、S、又はPの元素を含む。リチウム遷移金属複合酸化物が粒子表面にF、S、又はPの元素を含むことは、エネルギー分散型エックス線分析(EDX)によって確認できる。

[0057] 焼成温度は、活物質の可逆容量に影響を与える。

焼成温度が低すぎると、結晶化が十分に進まず、電極性能が低下する傾向がある。本発明の一態様においては、焼成温度は900℃以上とすることが好ましい。第一の実施形態においては、900℃以上とすることにより、焼結度が高く、放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比が0.72以上である活物質粒子を得ることができ、充放電サイクル性能を向上させることができる。第二の実施形態においても、900℃以上とすることにより、活物質の回折ピークの半値幅FWHM(104)を0.145°以下とすることができ、充放電サイクル性能を向上させることができる。第三の実施形態においては、900℃以上とすることにより、放電末状態の結晶子サイズに対する、直後の充電末状態における結晶子サイズの減少量を20nm以下とすることができ、充放電サイクルに伴うDCRの上昇を抑制することができる。

また、発明者らは、本実施形態の活物質の回折ピークの半値幅を詳細に解

析することで750℃より低い温度で合成した試料においては格子内に歪みが残存しており、それ以上の温度で合成することでほとんど歪みを除去することができることを確認した。そして、結晶子のサイズは合成温度が上昇するに比例して大きくなった。よって、本実施形態の活物質の組成においても、系内に格子の歪みがほとんどなく、かつ結晶子サイズが十分成長した粒子を志向することで良好な放電容量を得られた。具体的には、格子定数に及ぼす歪み量が2%以下、かつ結晶子サイズが50nm以上に成長しているような合成温度（焼成温度）及びLi/Me比組成を採用することが好ましいことがわかった。これらを活物質として用いた電極の充放電を行うことで膨張収縮による変化も見られるが、充放電過程においても結晶子サイズは30nm以上を保っていることが好ましい。

[0058] 一方、焼成温度が高すぎると層状 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造から岩塩型立方晶構造へと構造変化がおり、充放電反応中における活物質中のリチウムイオン移動に不利な状態となるため、放電性能が低下する。本実施形態において、焼成温度は1000℃以下とすることが好ましい。1000℃以下とすることにより、本実施形態に係る活物質の回折ピークの半値幅FWHM(104)を0.125°以上とすることができ、充放電サイクル性能を向上させることができる。

したがって、本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質を作製する場合、充放電サイクル性能を向上させるために、焼成温度は900~1000℃とすることが好ましい。

[0059] <負極材料>

負極材料としては、限定されず、リチウムイオンを放出あるいは吸蔵することができる形態であればどれを選択してもよい。例えば、Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub>に代表されるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、SiやSb, Sn系などの合金系材料、リチウム金属、リチウム合金（リチウム-シリコン、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及

びウッド合金等のリチウム金属含有合金)、リチウム複合酸化物(リチウム-チタン)、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料(例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等)等が挙げられる。

[0060] <正極・負極>

正極活物質の粉体および負極材料の粉体は、平均粒子サイズ(D50)が100 $\mu$ m以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力性能を向上する目的で50 $\mu$ m以下であることが好ましく、充放電サイクル性能を維持するためには3 $\mu$ m以上であることが好ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉砕機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉砕時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

[0061] 以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

[0062] 導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等)粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

[0063] これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1重量%~50重量%が好ましく、特に0.5重量%~30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1~0.5 $\mu$ mの超微粒子に粉

砕して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、均一混合が好ましい。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を用いて、乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

[0064] 前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

[0065] フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

[0066] 正極及び負極は、前記主要構成成分（正極においては正極活物質、負極においては負極材料）、およびその他の材料を混練し合剤とし、N-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒又は水に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、または圧着して50℃～250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションローラーなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されない。

[0067] 集電体としては、Al箔、Cu箔等の集電箔を用いることができる。正極の集電箔としてはAl箔が好ましく、負極の集電箔としてはCu箔が好ましい。集電箔の厚みは10～30μmが好ましい。また、合剤層の厚みはプレ

ス後において、40～150 μm（集電箔厚みを除く）が好ましい。

[0068] <非水電解質>

本実施形態に係る正極活物質を含有する正極を備えたりチウム二次電池に用いる非水電解質は、限定されず、一般にリチウム電池等への使用が提案されている非水電解質が使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0069] 本実施形態に係る正極活物質を含有する正極とプロピレンカーボネートを含有する非水電解質とを組み合わせることにより、プロピレンカーボネートを含有しない非水電解質を用いる場合と比較して、容量回復率が向上し、保存寿命性能に優れたリチウム二次電池が得られる。プロピレンカーボネートを含有する非水電解質を用いても、本実施形態に係る正極活物質を含有する正極を備えていない場合は、容量回復率は向上しない。プロピレンカーボネートの含有量は10体積%未満が好ましく、5体積%以下がより好ましい。10体積%未満のプロピレンカーボネートを含有する非水電解質を用いることにより、容量回復率が向上すると共に、抵抗上昇率も抑制される。

[0070] 上記の非水電解質には、以下の添加剤を添加してもよい。ビニリデンカーボネート；エチレンスルフィド、1,3-プロペンサルトン、ジグリコールサルフェート、1,3-プロパンサルトン（PS）、1,4-ブタンサルトン、2,4-ブタンサルトン、スルホラン、エチレングリコール環状サルフ

エート、プロピレングリコール環状サルフェート等の硫黄含有化合物；ジフルオロリン酸リチウム等のリン含有化合物；アジポニトリル、スクチロニトリル等のシアン系化合物などが挙げられる。非水電解質中のこれら化合物の添加量は、0.5～2質量%が好ましい。

[0071] 非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $\text{KSCN}$ 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

[0072] さらに、 $\text{LiPF}_6$ 又は $\text{LiBF}_4$ と、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げるができるので、低温性能をさらに高めることができ、また、自己放電を抑制することができ、より好ましい。

[0073] また、非水電解質として常温熔融塩やイオン液体を用いてもよい。

[0074] 非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池性能を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1\text{ mol/L} \sim 5\text{ mol/L}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5\text{ mol/L} \sim 2.5\text{ mol/L}$ である。

[0075] <セパレータ>

本実施形態に係る正極活物質を含有する正極を備えたりチウム二次電池に

用いるセパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデンープロピレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

- [0076] セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電性能の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。
- [0077] また、セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。
- [0078] さらに、セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため好ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 $\mu\text{m}$ 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。
- [0079] 前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー

、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線（UV）を用いたり、電子線（EB）等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

[0080] その他の電池の構成要素としては、端子、絶縁板、電池ケース等があるが、これらの部品は従来用いられてきたものをそのまま用いて差し支えない。

[0081] <リチウム二次電池>

本実施形態に係る正極活物質を含有する正極を備えたリチウム二次電池を図6に示す。図6は、矩形状のリチウム二次電池の容器内部を透視した斜視図である。電極群2が収納された電池容器3内に非水電解質（電解液）を注入することによりリチウム二次電池1が組み立てられる。電極群2は、正極活物質を備える正極と、負極活物質を備える負極とが、セパレータを介して捲回されることにより形成されている。正極は、正極リード4'を介して正極端子4と電氣的に接続され、負極は、負極リード5'を介して負極端子5と電氣的に接続されている。

本実施形態に係るリチウム二次電池の形状については特に限定されず、円筒型電池、角型電池（矩形状の電池）、扁平型電池等が一例として挙げられる。

[0082] 本発明は、一態様として、上記のリチウム二次電池を複数個集合した蓄電装置としても実現することができる。蓄電装置の一例を図7に示す。図7において、蓄電装置30は、複数の蓄電ユニット20を備えている。それぞれの蓄電ユニット20は、複数のリチウム二次電池1を備えている。前記蓄電装置30は、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等の自動車用電源として搭載することができる。

[0083] 次に、リチウム二次電池用正極活物質に対する各種測定方法について述べる。

[0084] <測定対象>

正極活物質を測定対象とする場合、測定対象の正極活物質が、電極作製前の粉末状態であれば、そのまま測定に供する。

リチウム二次電池を解体して正極を取り出す場合は、電池を解体する前に、次の手順によって電池を放電状態とする。まず、定電流定電圧充電を行う。充電電流は0.1 Cとする。充電電圧は、正極の電位が4.3 V (vs. Li/Li+) となると推定される電圧とする。充電終止条件は、電流値が0.01 Cに減少するまでとする。30分の休止後、定電流放電を行う。放電電流は0.1 Cとする。放電終止電圧は、正極の電位が2.0 V (vs. Li/Li+) となると推定される電圧とする。金属リチウム電極を負極に用いたリチウム二次電池の場合は、以上の手順によって放電末状態とする。当該放電後、1 h以上放置した後に、露点-50°C以下の乾燥雰囲気にて電池を解体し、正極を取り出す。金属リチウム電極を負極に用いたリチウム二次電池でない場合は、正極電位を正確に制御するため、取り出した正極を1~4 cm<sup>2</sup>程度の十分に小さい面積に切り出して試験極 (Working Electrode) とする。この試験極を用い、金属リチウムを対極 (Counter Electrode) に用いて、試験セルを組立てる。この試験セルに対して、再び、上記の条件及び手順に沿って、定電流定電圧充電及び定電流放電を行う。金属リチウム電極を負極に用いたリチウム二次電池でない場合は、以上の手順によって放電末状態とする。試験セルの解体から測定までの作業は露点-60°C以下のアルゴン雰囲気中で行う。取り出した試験極は、ジメチルカーボネートを用いて付着している非水電解質を十分に洗浄し、室温にて一昼夜乾燥する。試験極からさらに集電体を除去することによって正極合剤を採取し、瑪瑙乳鉢を用いて凝集状態を解く。正極合剤を測定対象とする場合は、これを測定に供する。

[0085] 採取した正極合剤からさらに正極活物質を取り出す場合は、小型電気炉を用いて当該正極合剤を空气中600°Cで4時間熱処理することによって、導電剤であるカーボンや、結着剤であるPVdFバインダーを除去する。リチウム二次電池用正極が含有する正極活物質を測定対象とする場合は、これを

測定に供する。

[0086] <焼結助剤に用いたF、S又はPの存在確認方法>

リチウム遷移金属複合酸化物が、その粒子表面にF、S又はPを含むことは、エネルギー分散型エックス線分析(EDX)によって確認する。

なお、非水電解質に用いられる電解質塩や添加剤が、F、S又はPを含む場合があり、さらに、正極活物質粒子の表面に形成されている被膜に、これに由来するF、S又はPが取り込まれていることも考えられる。しかしながら、極めて多数回の充放電サイクルを繰り返したリチウム二次電池でない限り、ジメチルカーボネートを用いて上述の手順で洗浄することにより、非水電解質に由来するF、S又はPは除去される。

エネルギー分散型エックス線分析(EDX)は、走査型電子顕微鏡(SEM)画像を取り込んで、試料表面の元素の定量を行うことができる分析方法である。SEM装置は、日立卓上顕微鏡TM3030Plus Miniscopeを用いる。EDX分析装置は、Bruker nano GmbH製の日立卓上顕微鏡TM3030Plus Miniscope用EDXシステム(型番:Quantax70)を用いる。

この測定は、正極活物質を測定対象とする。測定試料はあらかじめPd及びPtのスパッタリング処理を行い、SEM装置にセットする。SEM装置は、まず、加速電圧を5.0kV、観察条件を二次電子とする。フォーカス及びコントラストの調整は10000倍から開始し、1000倍での調整が完了したら、元素の検出強度を高めるため、加速電圧を15.0kV、観察条件を反射電子に切り替える。EDX装置によって取り込まれたSEM画像は、180secの積算処理終了後、SEM画像上のスポットの位置および直径を調整し、スポット内のF、S又はP元素のスペクトルおよび元素の定量を行う。

[0087] <粒度分布及びD50の測定>

この測定は、正極活物質を測定対象とする。測定装置には日機装社製Microtrac(型番:MT3000)を用いる。前記測定装置は、光学台

、試料供給部及び制御ソフトを搭載したコンピュータからなり、光学台にはレーザー光透過窓を備えた湿式セルが設置される。測定原理は、測定対象試料が分散溶媒中に分散している分散液が循環している湿式セルにレーザー光を照射し、測定試料からの散乱光分布を粒度分布に変換する方式である。前記分散液は試料供給部に蓄えられ、ポンプによって湿式セルに循環供給される。前記試料供給部は、常に超音波振動が加えられている。分散溶媒として水を用いる。測定制御ソフトにはMicrotrac DHS for Win98 (MT3000)を用いる。前記測定装置に設定入力する「物質情報」については、溶媒の「屈折率」として1.33を設定し、「透明度」として「透過 (TRANSPARENT)」を選択し、「球形粒子」として「非球形」を選択する。試料の測定に先立ち、「Set Zero」操作を行う。「Set Zero」操作は、粒子からの散乱光以外の外乱要素（ガラス、ガラス壁面の汚れ、ガラス凸凹など）が後の測定に与える影響を差し引くための操作であり、試料供給部に分散溶媒である水のみを入れ、湿式セルに分散溶媒である水のみが循環している状態でバックグラウンド測定を行い、バックグラウンドデータをコンピュータに記憶させる。続いて「Sample LD (Sample Loading)」操作を行う。Sample LD操作は、測定時に湿式セルに循環供給される分散液中の試料濃度を最適化するための操作であり、測定制御ソフトの指示に従って試料供給部に測定対象試料を手動で最適量に達するまで投入する操作である。続いて、「測定」ボタンを押すことで測定操作が行われる。前記測定操作を2回繰り返し、その平均値として測定結果が制御コンピュータから出力される。測定結果は、粒度分布ヒストグラムとして取得される。二次粒子の粒度分布における累積体積が50%となる粒度の値をD50として取得する。

[0088] <エックス線回折測定及び半値幅の測定>

本願明細書において、エックス線回折測定及びこれを用いた半値幅の測定は、次の条件にて行う。線源はCuK $\alpha$ 、加速電圧は30kV、加速電流は15mAとする。サンプリング幅は0.01deg、走査時間は14分（ス

キャンスピードは5.0)、発散スリット幅は0.625 deg、受光スリット幅は開放、散乱スリットは8.0 mmとする。得られたエックス線回折データは、 $K\alpha 2$ に由来するピークを除去せず、当該エックス線回折装置に付属のソフトである「PDXL」を適用して、 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$  及び  $2\theta = 44 \pm 1^\circ$  に存在する回折ピークの半値幅を決定し、それぞれFWHM(003)及びFWHM(104)とする。これらの回折ピークは、空間群R3-mに帰属したときに(003)面及び(104)面にそれぞれ指数付けされるピークである。

[0089] <「放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比」の測定手順>

本願明細書において、「放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比」とは、後述する放電条件によって放電末とした状態における半値幅比FWHM(003)/FWHM(104)を分母とし、当該放電の直後に、後述する充電条件によって充電末とした状態における半値幅比FWHM(003)/FWHM(104)を分子とした場合の比をいう。当該放電と、当該充電との間に、他の放電や充電を行ってはならない。

[0090] 市販のリチウム二次電池に用いられている正極活物質について「放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比」を測定する場合、できるだけ充放電の履歴が少ない電池を採用すべきである。この測定を行うためには、放電末状態、又は充電末状態で電池を解体して正極を取り出す必要がある。後述する実施例では、容量が十分に小さいリチウム二次電池を複数個作成し、放電末状態、又は充電末状態において電池を解体し、正極板を取り出してエックス線回折測定を行った。しかしながら、定格容量が大きい市販のリチウム二次電池の場合、充電末状態で電池を解体することは現実的でない。そこで、市販のリチウム二次電池に用いられている正極活物質につ

いてこの測定を行うには、まず市販のリチウム二次電池を上記手順に沿って放電末状態とし、上記手順に沿って試験セルを組立てる。

[0091] 試験セルは複数個組立て、放電末状態での半値幅比 FWHM (003) / FWHM (104) を測定するための試験セルと、充電末状態での半値幅比 FWHM (003) / FWHM (104) を測定するための試験セルとに分ける。全ての試験セルは一旦充電末状態とする。ここでの充電条件は、充電電流 0.1 C、充電終止電圧 4.3~4.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) の定電流定電圧充電とする。充電終止条件は電流値が 1/6 に減衰した時点とする。次に、電流 0.1 C、終止電圧 2.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) の定電流放電を行う。以上の手順によって放電末状態とする。ここで、放電末状態での半値幅比 FWHM (003) / FWHM (104) を測定するためのセルは充放電回路から取り外し、残りの試験セルについて、再び充電末状態とする。ここでの充電条件は、充電電流 0.1 C、充電終止電圧 4.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) の定電流定電圧充電とする。充電終止条件は電流値が 1/6 に減衰した時点とする。以上の手順によって充電末状態とする。充電と放電の間、及び放電と充電の間は 10 分の休止期間を設ける。試験セルの解体は、充電後、又は放電後、開回路状態で少なくとも 1 時間放置後に行う。試験セルの解体から測定までの作業は露点 -60℃ 以下のアルゴン雰囲気で行う。取り出した正極板は、ジメチルカーボネートを用いて十分洗浄する。室温にて一昼夜の乾燥後、合剤を電極から取り出し、瑪瑙乳鉢を用いて凝集した粉体をほぐす。この合剤をエックス線回折測定用試料とする。

[0092] <空隙率の測定>

空隙率の測定には、Quantachrome社製の「autosorb iQ」及び制御・解析ソフト「ASiQwin」を用いる。測定対象の試料（リチウム遷移金属複合酸化物の粒子）1.00 g を測定用のサンプル管に入れ、120℃にて12 h 真空乾燥することで、測定試料中の水分を十分に除去する。次に、液体窒素を用いた窒素ガス吸着法により、相対圧力  $P/P_0$  ( $P_0 = \text{約 } 770 \text{ mmHg}$ ) が 0 から 1 の範囲内で吸着側および脱離側の等温線を測定する。そして、脱離

側の等温線を用いてBJH法により計算することにより細孔分布を評価し、細孔容積 $\Delta V$ を求める。また、別途にQuantachrome社製の「ULTRAPYCNOMETER 1000」よりヘリウムガスを用いた真密度測定により、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の真密度 $d$ を求める。これらを用いて、空隙率は以下の式で計算される。

$$(\text{空隙率}) = \Delta V / (1/d + \Delta V) \times 100 \quad [\%]$$

[0093] <結晶子サイズの測定>

結晶子サイズの測定は、次の条件にて行う。上記エックス線回折測定により得られたプロファイルに対して、空間群 $R\bar{3}m$ における元素位置をLi(0, 0, 1/2)、遷移金属(0, 0, 0)、酸素(0, 0, z)(zは酸素位置パラメータ)とした構造モデルを適用し、リートベルト解析によるフィッティングを実施する。解析はRIETAN-2000を用い、プロファイル関数はTCHの擬フォークト関数を用い、 $R_{wp}$ が2を下回るまで各パラメータの精密化を実施する。精密化したローレンツ因子の1つのパラメータである $X$ を、下式に代入したときに得られる値を結晶子サイズと決定する。ここで、エックス線源にCu乾球を用いる場合は、エックス線波長として0.154nmを採用する。

$$(\text{結晶子サイズ}) = 180 \times 0.9 \times (\text{エックス線波長}) / \pi X$$

[0094] <サイクル後DCRの測定>

サイクル後DCR(Direct Current Resistance)の測定は、次の条件にて行う。測定対象の電池に対して、0.1Cの電流で4.35~2.0Vの電圧範囲で定電流充放電を行った結果から把握された充放電容量に基づき、充電深度(SOC)が50%の状態に調整する。その状態から、放電電流0.1Cにて10秒間放電させる。10分の休止後、充電電流0.1Cにて10秒間補充電を行う。10分の休止後、放電電流0.3Cにて10秒間放電させる。10分の休止後、充電電流0.1Cにて30秒間の補充電を実施する。10分の休止後、放電電流0.5Cにて10秒間放電させる。各電流レートで10秒放電したときの電圧降下からDCR

を算出する。

[0095] <保存寿命性能の測定>

容量回復率、及び抵抗上昇率の測定は、次の条件にて行う。保存試験に先立ち、測定対象の電池に対して、25℃にて、0.1Cの電流で4.35～2.0Vの電圧範囲で定電流充放電を行い、「保存試験前の放電容量（mAh）」を求めると共に、AC1kHzの接点抵抗計を用いて「保存試験前の内部抵抗（Ω）」を求める。次に、充電電流0.1C、充電電圧4.35V、充電時間15時間の定電流定電圧充電を行った後、開回路状態で45℃の恒温槽にて14日間放置する。その後、電池を恒温槽から取り出し、25℃において、放電電流0.1C、放電終止電圧2.0Vの定電流放電を行い、「保存試験後の放電容量」を求めると共に、AC1kHzの接点抵抗計を用いて「保存試験後の内部抵抗（Ω）」を求める。次式で求められる値を「容量回復率」及び「抵抗上昇率」とする。

$$\text{容量回復率} = (\text{保存試験後の放電容量}) / (\text{保存試験前の放電容量}) \times 100$$
$$\text{抵抗上昇率} = (\text{保存試験後の内部抵抗}) / (\text{保存試験前の内部抵抗}) \times 100$$

## 実施例

[0096] 本発明の第一の実施形態に対応する実施例を実施例1として以下に示す。

(実施例1)

(実施例1-1)

<前駆体作製工程>

リチウム二次電池用正極活物質の作製にあたって、反応晶析法を用いて水酸化物前駆体を作製した。まず、硫酸ニッケル6水和物350.5g、硫酸コバルト7水和物374.8g、硫酸マンガン5水和物321.5gを秤量し、これらの全量をイオン交換水4Lに溶解させ、Ni:Co:Mnのモル比が1:1:1となる1.0mol/Lの硫酸塩水溶液を作製した。次に、5Lの反応槽に、0.01mol/Lとなるようにフッ化アンモニウムをイ

オン交換水に溶解させた水溶液 2 L を注ぎ、Ar ガスを 30 min バブリングさせることにより、イオン交換水中に含まれる酸素を除去した。反応槽の温度は 50°C (±2°C) に設定し、攪拌モーターを備えたパドル翼を用いて反応槽内を 1500 rpm の回転速度で攪拌しながら、反応層内に対流が十分おこるように設定した。前記硫酸塩水溶液を 3 ml/min の速度で反応槽に滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、4.0 mol/L の水酸化ナトリウム、0.5 mol/L のアンモニア水、及び 0.5 M のヒドラジンからなる混合アルカリ溶液を適宜滴下することにより、反応槽中の pH が常に 11.0 (±0.1) を保つように制御すると共に、反応液の一部をオーバーフローにより排出することにより、反応液の総量が常に 2 L を超えないように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに 3 h 継続した。攪拌の停止後、室温で 12 h 以上静置した。

次に、吸引ろ過装置を用いて、反応槽内に生成した水酸化物前駆体粒子を分離し、さらにイオン交換水を用いて粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去し、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、80°C にて 20 h 乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、水酸化物前駆体を作製した。

[0097] <焼成工程>

前記水酸化物前駆体 1.898 g に、水酸化リチウム 1 水和物 0.887 g、フッ化リチウム 0.006 g を加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li : (Ni, Co, Mn) : F のモル比が 1 : 1 : 0.01 となるように混合粉体を調製した。ペレット成型機を用いて、6 MPa の圧力で成型し、直径 25 mm のペレットとした。ペレット成型に供した混合粉体の量は、想定する最終生成物の質量が 2 g となるように換算して決定した。前記ペレット 1 個を全長約 100 mm のアルミナ製ポートに載置し、箱型電気炉（型番：AMF20）に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温から 900°C まで 10 時間かけて昇温し、900°C で 5 h 焼成した。前記箱型電気炉の内部寸法は、縦 10 cm、幅 20 cm、奥行き 30 cm であり、幅方向 20 cm

間隔に電熱線が入っている。焼成後、ヒーターのスイッチを切り、アルミナ製ボートを炉内に置いたまま自然放冷した。この結果、炉の温度は5時間後には約200℃程度にまで低下するが、その後の降温速度はやや緩やかである。一昼夜経過後、炉の温度が100℃以下となっていることを確認してから、ペレットを取り出し、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、実施例1-1に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を作製した。

[0098] (実施例1-2~1-5)

前記焼成工程において、前記混合粉体を調製する際に、フッ化リチウムの添加量をそれぞれ0.012g、0.018g、0.024g、又は0.030gに変更した以外は、実施例1-1と同様にして、それぞれ、実施例1-2~1-5に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を作製した。

[0099] (実施例1-6, 1-7)

前記焼成工程において、前記混合粉体を調製する際に、フッ化リチウムに代えて、0.012gの硫酸リチウム又は0.008gのリン酸リチウムを加えた以外は、実施例1と同様にして、それぞれ、実施例1-6, 1-7に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を作製した。

[0100] (実施例1-8~1-12)

前記前駆体作製工程において、Ni:Co:Mnのモル比を、1:1:1から、それぞれ、6:0:4、5:0:5、5:1:4、5:2:3、5:3:2に変更した以外は、実施例1-1と同様にして、それぞれ、実施例1-8~1-12に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を作製した。

[0101] (比較例1-1)

前記前駆体作製工程において、フッ化アンモニウム水溶液を添加しない点

を除いて、実施例 1-1 と同様にして、比較例 1-1 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  を作製した。

[0102] (比較例 1-2)

前記焼成工程において、前記混合粉体を調製する際にフッ化リチウムを添加しない点を除いて、実施例 1-1 と同様にして、比較例 1-2 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  を作製した。

[0103] (比較例 1-3)

前記前駆体作製工程において、フッ化アンモニウム水溶液を添加せず、前記焼成工程において、前記混合粉体を調製する際にフッ化リチウムを添加しない点を除いて、実施例 1-1 と同様にして、比較例 1-3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  を作製した。

[0104] 実施例 1-1 ~ 1-12 及び比較例 1-1 ~ 1-3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物をエックス線回折装置 (Rigaku 社製、型名: MiniFlex 11) を用いて上記の条件にて粉末エックス線回折測定を行った。

その結果、全ての実施例及び比較例において作製したリチウム遷移金属複合酸化物は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造を有することを確認した。

[0105] 実施例 1-1 ~ 1-10、及び比較例 1-1 ~ 1-3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、上記手順に沿って粒度分布測定を行った。ここで取得した D50 の値を「初期 D50」として記録した。

[0106] <リチウム二次電池用正極の作製>

実施例 1-1 ~ 1-12 及び比較例 1-1 ~ 1-3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれリチウム二次電池用正極活物質として用いて、以下の手順で、リチウム二次電池用正極を作製した。N-メチルピロリドン分散媒とし、正極活物質、アセチレンブラック (AB) 及びポリフッ化ビニリデン (PVdF) が質量比 90 : 5 : 5 の割合で混練分散されている塗布用ペーストを作製した。該塗布ペーストを厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔集電体の片方の面に塗布し、正極板を作製した。なお、全ての実施例及び比較例に係るリチウム二次電池同士で試験条件が同一になるように、一定面積当た

りに塗布されている活物質の質量及び塗布厚みを統一した。

[0107] <リチウム二次電池の作製>

リチウム二次電池の負極には、金属リチウム電極、又はグラファイト電極を用いた。

金属リチウム電極は、正極の理論容量に対して十分に大きい容量を備える金属リチウムをニッケル集電体に貼り付けて作製した。

グラファイト電極は、水を分散媒とし、グラファイト、スチレンーブタジエンゴム（SBR）及びカルボキシメチルセルロース（CMC）が質量比96.7 : 2.1 : 1.2の割合で混練分散されている塗布用ペーストを厚さ10 $\mu$ mの銅箔集電体の片方の面に塗布、乾燥して作製した。該塗布ペーストの塗布量は、上記正極板と組み合わせたときに電池の容量が負極によって制限されないように調整した。

[0108] 実施例1-1~1-12及び比較例1-1~1-3に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれ用いて作製した正極を用いて、金属リチウム電極を負極に用いたリチウム二次電池（各2個）、及びグラファイト電極を負極に用いたリチウム二次電池（各1個）を作製した。

[0109] 非水電解質として、エチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）／ジメチルカーボネート（DMC）が体積比6 : 7 : 7である混合溶媒に濃度が1mol/LとなるようにLiPF<sub>6</sub>を溶解させた溶液を用いた。セパレータとして、ポリアクリレートで表面改質したポリプロピレン製の微孔膜を用いた。外装体には、ポリエチレンテレフタレート（15 $\mu$ m）／アルミニウム箔（50 $\mu$ m）／金属接着性ポリプロピレンフィルム（50 $\mu$ m）からなる金属樹脂複合フィルムを用いた。正極端子及び負極端子の開放端部が外部露出するように電極を収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止し、前記非水電解質を注液後、注液孔を封止した。

[0110] <放電末状態のFWHM（003）／FWHM（104）に対する、直後の充電末状態におけるFWHM（003）／FWHM（104）の比>

それぞれの実施例及び比較例に係る正極を用い、金属リチウム電極を負極に用いて作製した各2個のリチウム二次電池について、25℃にて、2サイクルの初期充放電を行った。充電は、電流0.1C、電圧4.45Vの定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が1/6に減衰した時点とした。放電は、電流0.1C、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ10分の休止過程を設けた。2サイクル目の放電容量を「初期放電容量」とした。初期放電容量を確認後、それぞれの実施例及び比較例に係る電池のうち、各1個の電池について、上記手順に従って正極板を取り出し、放電末状態での半値幅比FWHM(003)/FWHM(104)を測定した。

[0111] それぞれの実施例及び比較例に係る残りの電池に対して、上記手順に従って充電を行い、上記手順に従って正極板を取り出し、充電末状態での半値幅比FWHM(003)/FWHM(104)を測定した。

[0112] 以上の測定結果から、放電末状態における半値幅比FWHM(003)/FWHM(104)を分母とし、充電末状態における半値幅比FWHM(003)/FWHM(104)を分子として計算した値を「放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比」として求めた。

[0113] <初期充放電工程>

それぞれの実施例、比較例に係る正極を用い、グラファイト電極を負極に用いて作製したリチウム二次電池について、25℃にて、2サイクルの初期充放電を行った。充電は、電流0.1C、電圧4.35Vの定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が1/6に減衰した時点とした。放電は、電流0.1C、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ10分の休止過程を設けた。初期放電容量を確認した。

[0114] <充放電サイクル試験>

続いて、100サイクルの充放電サイクル試験を行った。充電は、電流1C、電圧4.35Vの定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が1/

6に減衰した時点とした。放電は、電流1C、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ10分の休止過程を設けた。

上記充放電サイクル試験における1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の百分率を算出し、「1C容量維持率(%)」とした。

[0115] <粒度分布の測定>

充放電サイクル試験後の電池を上記手順に沿って解体して正極を取り出し、上記手順に沿って導電剤であるカーボンおよび結着剤であるPVdFバインダーを除去して正極活物質粒子を取り出し、上記手順に沿って粒度分布の測定を行った。ここで取得したD50の値を「サイクル後D50」として記録した。

[0116] 実施例1-1~1-12及び比較例1-1~1-3に係るリチウム遷移金属複合酸化物のNi:Co:Mnのモル比、正極活物質の作製条件(前駆体作成時のNH<sub>4</sub>Fの添加の有無、焼結助剤の有無と種類)、初期D50、並びに、上記のリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれ正極活物質に用いたリチウム二次電池の放電末状態及び充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)、放電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)の比、及び100サイクル後のD50及び1C容量維持率を表1に示す。

[0117]

[表1]

	Ni:Co:Mn	前駆体作製時にNH <sub>4</sub> F添加	焼結助剤	FWHM(003)/FWHM(104)放電末	FWHM(003)/FWHM(104)充電末	FWHM(003)/FWHM(104)放電末→充電末	FWHM(104)	空隙率 [%]	初期D50 [μm]	サイクル後D50 [μm]	1C容量維持率 [%]
実施例1-1	1:1:1	あり	LiF1%	0.90	0.65	0.72	0.144	3.3	13.2	12.8	92
実施例1-2	1:1:1	あり	LiF2%	0.91	0.67	0.74	0.144	3.3	13.4	12.8	92
実施例1-3	1:1:1	あり	LiF3%	0.90	0.68	0.75	0.144	3.3	13.5	12.9	93
実施例1-4	1:1:1	あり	LiF4%	0.89	0.68	0.76	0.144	3.3	13.5	12.9	93
実施例1-5	1:1:1	あり	LiF5%	0.89	0.70	0.78	0.144	3.3	13.6	12.9	93
実施例1-6	1:1:1	あり	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.89	0.71	0.80	0.144	3.3	13.4	12.7	92
実施例1-7	1:1:1	あり	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.89	0.70	0.78	0.144	3.3	13.4	12.6	92
実施例1-8	6:0:4	あり	LiF1%	0.96	0.73	0.76	0.142	3.5	13.2	12.6	90
実施例1-9	5:0:5	あり	LiF1%	0.95	0.73	0.77	0.143	3.4	13.2	12.6	91
実施例1-10	5:1:4	あり	LiF1%	0.95	0.73	0.77	0.143	3.4	13.2	12.6	92
実施例1-11	5:2:3	あり	LiF1%	0.96	0.74	0.78	0.143	3.4	13.2	12.6	92
実施例1-12	5:3:2	あり	LiF1%	0.97	0.75	0.78	0.143	3.4	13.2	12.5	92
比較例1-1	1:1:1	なし	LiF1%	0.93	0.66	0.70	0.144	3.7	13.1	5.8	86
比較例1-2	1:1:1	あり	なし	0.93	0.64	0.69	0.144	3.8	13.1	5.7	86
比較例1-3	1:1:1	なし	なし	0.99	0.67	0.67	0.144	3.9	12.9	5.2	85

[0118] 表1より、放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比が0.72以上である正極活物質を使用したリチウム二次電池（実施例1-1～1-12）では、活物質の初期D50が100サイクル後も94%以上維持され、活物質粒子の割れが殆ど生じていない。また、1C容量維持率に優れていることがわかる。

これに対して、放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比が0.72未満である正極活物質を使用したリチウム二次電池（比較例1-1～1-3）では、100サイクル後の活物質のD50が初期D50の半分以下と、活物質粒子の割れが進行し、かつ、1C容量維持率も低いことがわかる。

そして、放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比が0.72以上であれば、実施例1-8～1-12のように、Ni:Co:Mnが1:1:1でないリチウム遷移金属複合酸化物を用いても、活物質粒子の割れが抑制されることもわかる。

[0119] また、表1に示されるように、フッ素イオン ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) を含有する溶液中で  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  及び  $\text{Mn}$  を含有する化合物を共沈させて得た前駆体に、焼結助剤として  $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を含有させて焼成したりチウム遷移金属複合酸化物を用いることにより、放電末状態の  $\text{FWHM}(003) / \text{FWHM}(104)$  に対する、直後の充電末状態における  $\text{FWHM}(003) / \text{FWHM}(104)$  の比が0.72以上である正極活物質を作製することができる。

比較例1-1, 1-3では、活物質粒子の内部にFが存在し難く、比較例1-2, 1-3では、活物質粒子表面に焼結助剤からのF, S, Pが存在しない。したがって、比較例1-1~1-3では、十分な焼結が行われる条件にないため、充放電サイクルに伴う割れを抑制することができないと推察される。

実施例1-5に係る正極活物質の放電末と充電末における粉末エックス線回折図を図1に例示する。また、比較例1-1に係る正極活物質の放電末と充電末における粉末エックス線回折図を図2に例示する。

[0120] 本発明の第二の実施形態に対応する実施例を実施例2として以下に示す。

(実施例2)

(実施例2-1)

前記前駆体作製工程において、硫酸ニッケル6水和物473.1g、硫酸コバルト7水和物281.1g、硫酸マンガン5水和物289.3gを秤量し、これらの全量をイオン交換水4Lに溶解させ、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn}$ のモル比が45 : 25 : 30となる1.0Mの硫酸塩水溶液を作製した以外は、実施例1-1と同様にして、水酸化物前駆体を作製した。

焼成工程において、前記水酸化物前駆体1.897gに、水酸化リチウム1水和物0.886g、フッ化リチウム0.006gを加え、 $\text{Li} : (\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}) : \text{F}$ のモル比が1 : 1 : 0.01となるように混合粉体を調製した以外は、実施例1-1と同様にして、焼成(ペレットの焼成温度は900°C)を行い、実施例2-1に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 。

$\text{Li}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。

[0121] (実施例 2-2~2-6)

前記焼成工程において、前記ペレットの焼成温度を、900℃から、それぞれ、920℃、940℃、960℃、980℃、1000℃に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして、それぞれ、実施例 2-2~2-6 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$  を作製した。実施例 2-4 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の写真を図 8 に示す。

[0122] (実施例 2-7~2-9)

前記前駆体作製工程において、Ni : Co : Mn のモル比を、45 : 25 : 30 から、それぞれ、40 : 30 : 30、50 : 25 : 25、55 : 20 : 25 に変更した以外は、実施例 2-4 と同様にして、それぞれ、実施例 2-7~2-9 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{0.40}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$  を作製した。

[0123] (実施例 2-10、2-11)

前記前駆体作製工程において、Ni : Co : Mn のモル比を、45 : 25 : 30 から、それぞれ、60 : 0 : 40、50 : 0 : 50 に変更した以外は、実施例 2-6 と同様にして、それぞれ、実施例 2-10、2-11 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$  を作製した。

[0124] (実施例 2-12)

前記焼成工程において、前記混合粉体を調製する際に、フッ化リチウム 0.006 g に代えて、硫酸リチウム 0.012 g を加えた以外は、実施例 2-4 と同様にして、実施例 2-12 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$  を作製した。

[0125] (実施例 2-13)

前記焼成工程において、前記混合粉体を調製する際に、フッ化リチウム 0

、0.06 gに代えて、リン酸リチウム0.008 gを加えた以外は、実施例2-4と同様にして、実施例2-13に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。

[0126] (実施例2-14)

前記前駆体作製工程において、フッ化アンモニウム水溶液を添加しないで水酸化物前駆体を作製し、前記焼成工程において、フッ化リチウム0.006 gに代えて、フッ化アンモニウム0.009 gを加え、 $\text{Li} : (\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}) : \text{F}$ のモル比が1 : 1 : 0.01となるように混合粉体を調製した以外は、実施例2-6と同様にして、実施例2-14に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。

[0127] (比較例2-1、2-2)

前記焼成工程において、前記ペレットの焼成温度を、900℃から、それぞれ、880℃、1050℃に変更した以外は、実施例2-1と同様にして、それぞれ、比較例2-1、2-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。

[0128] (比較例2-3)

前記前駆体作製工程において、フッ化アンモニウム水溶液を添加せず、前記焼成工程において、前記混合粉体を調製する際にフッ化リチウムを添加しない点を除いて、実施例2-1と同様にして、比較例2-3に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。この比較例に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の写真を図9に示す。

[0129] (比較例2-4)

前記前駆体作製工程において、フッ化アンモニウム水溶液を添加しない点を除いて、実施例2-1と同様にして、比較例2-4に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。

[0130] (比較例2-5)

前記焼成工程において、前記混合粉体を調製する際にフッ化リチウムを添加しない点を除いて、実施例2-1と同様にして、比較例2-5に係るリチ

ウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$  を作製した。

[0131] (比較例 2-6、2-7)

前記前駆体作製工程において、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$  のモル比を、45:25:30 から、80:10:10 に変更し、前記焼成工程において、前記ペレットの焼成温度を、900°C から、それぞれ、700°C、800°C に変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして、それぞれ、比較例 2-6、2-7 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$  を作製した。

[0132] <半値幅の測定>

実施例 2-1 ~ 2-14 及び比較例 2-1 ~ 2-7 に係るリチウム遷移金属複合酸化物について、エックス線回折装置 (Rigaku 社製、型名: MiniFlex 11) を用いて、上記の条件で粉末エックス線回折測定を行い、 $2\theta = 44^\circ \pm 1^\circ$  に存在する回折ピークの半値幅 FWHM (104) を決定した。

また、全ての実施例及び比較例のリチウム遷移金属複合酸化物は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造を有することを確認した。

[0133] <空隙率の測定>

実施例 2-1 ~ 2-14 及び比較例 2-1 ~ 2-7 に係るリチウム遷移金属複合酸化物について、Quantachrome 社製の「autosorb iQ」及び制御・解析ソフト「ASiQwin」を用いて、上記の条件で細孔容積  $\Delta V$  を求め、また、Quantachrome 社製の「ULTRAPYCNOMETER 1000」を用いて真密度  $d$  を求め、空隙率を算出した。

[0134] <リチウム二次電池の作製>

実施例 2-1 ~ 2-14 及び比較例 2-1 ~ 2-7 に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用いた以外は実施例 1 と同様にして作製した正極、前記グラファイト電極 (負極)、前記非水電解質を用いて、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0135] <初期充放電工程>

作製されたリチウム二次電池は、25℃の下、初期充放電工程に供した。充電は、電流0.1C、電圧4.6Vの定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が1/6に減衰した時点とした。放電は、電流0.1C、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。この充放電を2サイクル行った。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ30分の休止過程を設けた。

[0136] <充放電サイクル試験>

続いて、実施例1と同様の条件で、100サイクルの充放電サイクル試験を行った。

上記充放電サイクル試験における1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の百分率を算出し、「1C容量維持率(%)」とした。

[0137] 実施例2-1~2-14及び比較例2-1~2-7に係るリチウム遷移金属複合酸化物のNi:Co:Mnのモル比、FWHM(104)、空隙率、正極活物質の作製条件(共沈NH<sub>4</sub>Fの添加の有無、焼結助剤の種類、焼成温度)、上記のリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用いたリチウム二次電池の試験結果を表2に示す。

[0138]

[表2]

	Ni:Co:Mn のモル比	NH <sub>4</sub> Fの添加 の有無	焼成助剤 の種類	焼成温度 [°C]	FWHM(104) [°]	空隙率 [%]	1C容量維持 率[%]
実施例2-1	45:25:30	あり	LiF	900	0.145	3.5	96
実施例2-2	45:25:30	あり	LiF	920	0.140	3.1	96
実施例2-3	45:25:30	あり	LiF	940	0.136	2.6	97
実施例2-4	45:25:30	あり	LiF	960	0.132	2.2	98
実施例2-5	45:25:30	あり	LiF	980	0.128	1.8	98
実施例2-6	45:25:30	あり	LiF	1000	0.125	1.5	98
実施例2-7	40:30:30	あり	LiF	960	0.132	2.2	96
実施例2-8	50:25:25	あり	LiF	960	0.133	2.3	97
実施例2-9	55:20:25	あり	LiF	960	0.135	2.4	96
実施例2-10	60:0:40	あり	LiF	1000	0.127	1.7	96
実施例2-11	50:0:50	あり	LiF	1000	0.126	1.6	97
実施例2-12	45:25:30	あり	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	960	0.132	2.2	97
実施例2-13	45:25:30	あり	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	960	0.132	2.2	97
実施例2-14	45:25:30	なし	NH <sub>4</sub> F	1000	0.127	1.9	91
比較例2-1	45:25:30	あり	LiF	880	0.148	3.9	85
比較例2-2	45:25:30	あり	LiF	1050	0.121	2.5	88
比較例2-3	45:25:30	なし	なし	960	0.132	4.2	83
比較例2-4	45:25:30	なし	LiF	960	0.132	3.7	84
比較例2-5	45:25:30	あり	なし	960	0.132	3.8	84
比較例2-6	80:10:10	あり	LiF	700	0.135	4.0	77
比較例2-7	80:10:10	あり	LiF	800	0.123	3.2	79

[0139] 表2より、FWHM(104)が0.125~0.145°の範囲内にあり、空隙率が1.5~3.5%の範囲内にあるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池(実施例2-1~2-14)は、サイクル容量維持率が高く、充放電サイクル性能が優れていることがわかる。

これに対して、FWHM(104)が0.125より小さくても、0.145°より大きくても、サイクル容量維持率は低くなる(比較例2-1、2-2、2-7参照)。また、FWHM(104)が0.125~0.145°の範囲内にあっても、空隙率が3.5%を超えると、サイクル容量維持率は低くなる(比較例2-3~2-6参照)。

したがって、本実施例においては、充放電サイクル性能を向上させるために、FWHM (104) を  $0.125 \sim 0.145^\circ$ 、かつ空隙率を  $1.5 \sim 3.5\%$  とする。

[0140] また、表2に示されるように、本実施例においては、フッ素イオン ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) を含有する溶液中で  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  及び  $\text{Mn}$  を含有する化合物を共沈させて得た前駆体に、焼結助剤として  $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を含有させて焼成することにより、FWHM (104) が  $0.125 \sim 0.145^\circ$ 、かつ空隙率が  $1.5 \sim 3.5\%$  であるリチウム遷移金属複合酸化物の正極活物質を作製することができる。

焼成温度が低すぎると空隙率が  $3.5\%$  より大きくなり (比較例 2-1、2-6)、また、FWHM (104) が  $0.145^\circ$  より大きくなる場合があり (比較例 2-1)、焼成温度が高すぎると FWHM (104) が  $0.125^\circ$  より小さくなる (比較例 2-2) ので、充放電サイクル性能を向上させるために、焼成温度は、 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$  とすることが好ましい。

また、 $\text{Ni}$  の含有量が多すぎると FWHM (104) が  $0.125^\circ$  より小さくなる場合がある (比較例 2-7) ので、遷移金属元素  $\text{Me}$  に対する  $\text{Ni}$  のモル比  $\text{Ni}/\text{Me}$  は、 $0.4 \sim 0.6$  とすることが好ましい。

[0141] 本発明の第三の実施形態に対応する実施例を実施例 3 として以下に示す。

(実施例 3)

(実施例 3-1 ~ 3-7)

前記焼成工程において、前記ペレットの焼成温度を、 $900^\circ\text{C}$  から  $1000^\circ\text{C}$  に変更した以外は、実施例 1-1 ~ 1-7 と同様にして、それぞれ、実施例 3-1 ~ 3-7 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  を作製した。

[0142] (実施例 3-8 ~ 3-12)

前記焼成工程において、前記ペレットの焼成温度を、 $900^\circ\text{C}$  から  $1000^\circ\text{C}$  に変更した以外は、実施例 1-8 ~ 1-12 と同様にして、それぞれ、実施例 3-8 ~ 3-12 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}$

$\text{Li}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を作製した。

[0143] (実施例3-13)

前記焼成工程において、前記ペレットの焼成温度を、 $1000^{\circ}\text{C}$ から $950^{\circ}\text{C}$ に変更した以外は、実施例1-1と同様にして、実施例3-13に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を作製した。

[0144] (実施例3-14)

実施例1-1と同様にして、実施例3-14に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を作製した。

[0145] (比較例3-1~3-3)

前記焼成工程において、前記ペレットの焼成温度を、 $900^{\circ}\text{C}$ から $1000^{\circ}\text{C}$ に変更した以外は、比較例1-1~1-3と同様にして、それぞれ、比較例3-1~3-3に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を作製した。

[0146] <リチウム二次電池の作製>

実施例3-1~3-14及び比較例3-1~3-3に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用いた以外は実施例1と同様にして作製した正極、前記グラファイト電極(負極)、前記非水電解質を用いて、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

[0147] 作製されたリチウム二次電池は、 $25^{\circ}\text{C}$ の下、初期充放電工程に供した。

充電は、電流 $0.1\text{C}$ 、電圧 $4.35\text{V}$ の定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が $1/6$ に減衰した時点とした。放電は、電流 $0.1\text{C}$ 、終止電圧 $2.0\text{V}$ の定電流放電とした。この充放電を2サイクル行った。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ10分の休止過程を設けた。

[0148] <充放電サイクル試験>

続いて、実施例1と同様の条件で、100サイクルの充放電サイクル試験を行った。

上記充放電サイクル試験における1サイクル目の放電容量に対する100

サイクル目の放電容量の百分率を算出し、「1C容量維持率(%)」とした。

[0149] <結晶子サイズの測定>

実施例3-1~3-14及び比較例3-1~3-3に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用いたリチウム二次電池について、上記初期充放電後、正極板を取り出し、上記手順にしたがって2.0V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで放電して放電末状態とした正極板、及び、上記手順にしたがって再び4.45V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで充電して充電末状態とした正極板を用意し、上記手順にしたがって採取した正極合剤について、上記条件にてエックス線回折測定を行って結晶子サイズを定量した。ここで、充電末状態の正極板に基づいて定量された結晶子サイズを「SOC100%での結晶子サイズ[nm]」として記録し、放電末状態の正極板に基づいて定量された結晶子サイズを「SOC0%での結晶子サイズ[nm]」として記録した。

[0150] <サイクル後DCRの測定>

上記リチウム遷移金属複合酸化物を用いた非水電解質電池について、上記手順にしたがって測定した100サイクル後のDCRを「サイクル後DCR」として記載した。「サイクル後DCR[Ω]」は、電池(対極グラファイト)におけるSOC50%での値である。

[0151] 実施例3-1~3-14及び比較例3-1~3-3に係るリチウム遷移金属複合酸化物のNi:Co:Mnのモル比、正極活物質の作製条件(共沈NH<sub>4</sub>Fの添加の有無、焼結助剤の種類、焼成温度)、上記のリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用いたリチウム二次電池の試験結果(結晶子サイズ、サイクル後DCR、1C容量維持率)を表3に示す。

[0152]

[表3]

	Ni:Co:Mn	PC作製時にNH <sub>4</sub> F添加	焼結添加剤	焼成温度 [°C]	SOC0%での結晶子サイズ [nm]	SOC100%での結晶子サイズ [nm]	SOC0→100%減少量 [nm]	サイクル後DCR [Ω]	1C容量維持率 [%]
実施例3-1	1:1:1	あり	LiF1%	1000	170	150	20	6.9	95
実施例3-2	1:1:1	あり	LiF2%	1000	175	160	15	6.7	95
実施例3-3	1:1:1	あり	LiF3%	1000	180	165	15	6.6	95
実施例3-4	1:1:1	あり	LiF4%	1000	185	175	10	6.5	95
実施例3-5	1:1:1	あり	LiF5%	1000	190	180	10	6.5	95
実施例3-6	1:1:1	あり	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1000	170	150	20	7.0	95
実施例3-7	1:1:1	あり	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1000	170	150	20	7.2	95
実施例3-8	6:0:4	あり	LiF1%	1000	170	150	20	7.6	96
実施例3-9	5:0:5	あり	LiF1%	1000	170	150	20	7.4	97
実施例3-10	5:1:4	あり	LiF1%	1000	170	150	20	7.5	95
実施例3-11	5:2:3	あり	LiF1%	1000	170	150	20	7.3	95
実施例3-12	5:3:2	あり	LiF1%	1000	170	150	20	7.0	95
実施例3-13	1:1:1	あり	LiF1%	950	160	140	20	7.2	94
実施例3-14	1:1:1	あり	LiF1%	900	150	130	20	7.5	92
比較例3-1	1:1:1	なし	LiF1%	1000	170	145	25	10.2	90
比較例3-2	1:1:1	あり	なし	1000	165	135	30	10.5	90
比較例3-3	1:1:1	なし	なし	1000	160	125	35	10.7	89

[0153] 表3より、いずれの活物質も、結晶子サイズが、放電末状態（SOC0%）から直後の充電末状態（SOC100%）にかけて減少することがわかるが、上記の結晶子サイズの減少量が20nm以下の正極活物質（実施例3-1～3-14参照）は、減少量が20nmを超える正極活物質（比較例3-1～3-3参照）と比較して、サイクル後DCRが小さく、1C容量維持率が高いことがわかる。

[0154] 本実施形態に係る正極活物質を含有する正極とプロピレンカーボネートを含有する非水電解質とを組み合わせたりチウム二次電池の実施例を実施例4として以下に示す。

(実施例4)

(実施例4-1～4-3)

実施例2-1と同様にして、実施例4-1～4-3で用いるリチウム遷移金属複合酸化物LiNi<sub>0.45</sub>Co<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.30</sub>O<sub>2</sub>を作製した。

上記のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、非水電解質の溶媒として、エチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）／ジメチルカーボネート（DMC）が体積比6：7：7である混

合溶媒の代わりに、エチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）／エチルメチルカーボネート（EMC）が、それぞれ、体積比25：5：70、20：10：70、27：3：70である混合溶媒を用いた以外は、実施例2と同様にして、それぞれ、実施例4-1～4-3に係るリチウム二次電池を作製した。

[0155]（実施例4-4～4-8）

実施例2-2～2-6と同様にして、それぞれ、実施例4-4～4-8で用いるリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。

上記のリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用い、非水電解質の溶媒として、EC／EMC／DMCが体積比6：7：7である混合溶媒の代わりに、EC／PC／EMCが体積比25：5：70である混合溶媒を用いた以外は、実施例2と同様にして、それぞれ、実施例4-4～4-8に係るリチウム二次電池を作製した。

[0156]（実施例4-9、4-10）

実施例2-10、2-11と同様にして、それぞれ、実施例4-9、4-10で用いるリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ を作製した。

上記のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、非水電解質の溶媒として、EC／EMC／DMCが体積比6：7：7である混合溶媒の代わりに、EC／PC／EMCが体積比25：5：70である混合溶媒を用いた以外は、実施例2と同様にして、それぞれ、実施例4-9、4-10に係るリチウム二次電池を作製した。

[0157]（参考例4-1～4-3）

実施例2-1と同様にして、参考例4-1～4-3で用いるリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。

上記のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、非水電解質の溶媒として、EC／EMC／DMCが体積比6：7：7である混合溶媒の

代わりに、それぞれ、EC/EMCが体積比30：70である混合溶媒、EC/フルオロエチレンカーボネート(FEC)/EMCが体積比25：5：70である混合溶媒、EC/FEC/EMCが体積比20：10：70である混合溶媒を用いた以外は、実施例2と同様にして、それぞれ、参考例4-1～4-3に係るリチウム二次電池を作製した。

[0158] (比較例4-1～4-4)

比較例2-1～2-4と同様にして、それぞれ、比較例4-1～4-4で用いるリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。

上記のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、非水電解質の溶媒として、EC/EMC/DMCが体積比6：7：7である混合溶媒の代わりに、EC/PC/EMCが体積比25：5：70である混合溶媒を用いた以外は、実施例2と同様にして、それぞれ、比較例4-1～4-4に係るリチウム二次電池を作製した。

[0159] (比較例4-5)

比較例2-4と同様にして、比較例4-4で用いるリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。

上記のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、非水電解質の溶媒として、EC/EMC/DMCが体積比6：7：7である混合溶媒の代わりに、EC/EMCが体積比30：70である混合溶媒を用いた以外は、実施例2と同様にして、比較例4-5に係るリチウム二次電池を作製した。

[0160] 作製されたリチウム二次電池は、25℃の下、初期充放電工程に供した。充電は、電流0.1C、電圧4.35Vの定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が1/6に減衰した時点とした。放電は、電流0.1C、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。この充放電を2サイクル行った。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ10分の休止過程を設けた。

[0161] <容量回復率の測定>

実施例4-1～4-10、参考例4-1～4-3及び比較例4-1～4-5に係るリチウム二次電池について、上記手順にしたがって容量回復率を測定した。

[0162] <抵抗上昇率の測定>

実施例4-1～4-10、参考例4-1～4-3及び比較例4-1～4-5に係るリチウム二次電池について、上記手順にしたがって抵抗上昇率を測定した。

[0163] 実施例4-1～4-10、参考例4-1～4-3及び比較例4-1～4-5に係るリチウム二次電池に用いた正極活物質の種類、リチウム二次電池の試験結果（容量回復率、抵抗上昇率）を表4に示す。

[0164] [表4]

	正極活物質	(104)半値幅 [degree]	空隙率 [%]	電解液組成	容量回復率 [%]	抵抗上昇率 [%]
実施例4-1	実施例2-1と同じ	0.145	3.5	EC/PC/EMC=25/5/70	93	5.8
実施例4-2	実施例2-1と同じ	0.145	3.5	EC/PC/EMC=20/10/70	93	9.1
実施例4-3	実施例2-1と同じ	0.145	3.5	EC/PC/EMC=27/3/70	93	5.9
実施例4-4	実施例2-2と同じ	0.140	3.1	EC/PC/EMC=25/5/70	93	5.7
実施例4-5	実施例2-3と同じ	0.136	2.6	EC/PC/EMC=25/5/70	94	5.7
実施例4-6	実施例2-4と同じ	0.132	2.2	EC/PC/EMC=25/5/70	93	5.7
実施例4-7	実施例2-5と同じ	0.128	1.8	EC/PC/EMC=25/5/70	93	5.7
実施例4-8	実施例2-6と同じ	0.125	1.5	EC/PC/EMC=25/5/70	94	5.8
実施例4-9	実施例2-10と同じ	0.127	1.7	EC/PC/EMC=25/5/70	93	5.8
実施例4-10	実施例2-11と同じ	0.126	1.6	EC/PC/EMC=25/5/70	93	5.8
参考例4-1	実施例2-1と同じ	0.145	3.5	EC/EMC=30/70	80	8.0
参考例4-2	実施例2-1と同じ	0.145	3.5	EC/FEC/EMC=25/5/70	83	8.0
参考例4-3	実施例2-1と同じ	0.145	3.5	EC/FEC/EMC=20/10/70	82	8.2
比較例4-1	比較例2-1と同じ	0.148	3.9	EC/PC/EMC=25/5/70	77	9.7
比較例4-2	比較例2-2と同じ	0.121	2.5	EC/PC/EMC=25/5/70	79	9.6
比較例4-3	比較例2-3と同じ	0.132	4.2	EC/PC/EMC=25/5/70	78	9.7
比較例4-4	比較例2-4と同じ	0.132	3.7	EC/PC/EMC=25/5/70	79	9.5
比較例4-5	比較例2-4と同じ	0.132	3.7	EC/EMC=30/70	79	9.5

[0165] 表4より、本実施形態（実施例2）に係る正極活物質を含有する正極とプロピレンカーボネートを含有する非水電解質とを組み合わせた実施例4-1～4-10に係る非水電解質電池は、同じ正極活物質を含有する正極を備え、プロピレンカーボネートを含有しない非水電解質を用いた参考例4-1～

4-3の非水電解質電池と比較して、容量回復率が向上し、抵抗上昇率が抑制されていることがわかる。プロピレンカーボネートを含有する非水電解質を用いても、本実施形態に係る正極活物質を含有する正極を備えていない場合（比較例4-1～4-5参照）には、容量回復率の向上はなく、抵抗上昇率も抑制されない。プロピレンカーボネートの含有量は10体積%未満が好ましく、5体積%以下がより好ましい。10体積%未満のプロピレンカーボネートを含有する非水電解質を用いることにより、容量回復率が向上すると共に、抵抗上昇率も抑制される。

[0166] この明細書に記載した本発明の第一の実施形態、及び、第二の実施形態は、充放電サイクル性能がより向上するという点で、組み合わせて実施することが好ましい。この明細書に記載した本発明の第一の実施形態、及び、第三の実施形態は、充放電サイクル性能がより向上するという点で、組み合わせて実施することが好ましい。この明細書に記載した本発明の第二の実施形態、及び、第三の実施形態は、充放電サイクル性能がより向上するという点で、組み合わせて実施することが好ましい。この明細書に記載した本発明の第一の実施形態、第二の実施形態、及び、第三の実施形態は、充放電サイクル性能がより向上するという点で、組み合わせて実施することが好ましい。

### 産業上の利用可能性

[0167] 本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質を用いることにより、活物質粒子の割れが抑制され、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池を提供することができるので、このリチウム二次電池は、ハイブリッド自動車用、電気自動車用のリチウム二次電池として有用である。

### 符号の説明

[0168] 1 リチウム二次電池  
2 電極群  
3 電池容器  
4 正極端子  
4' 正極リード

- 5 負極端子
- 5' 負極リード
- 20 蓄電ユニット
- 30 蓄電装置

## 請求の範囲

- [請求項1] リチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、
- 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、
- $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有し、
- CuK $\alpha$ 線を使用した粉末エックス線回折図の $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ における回折ピークと $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ における回折ピークを有し、
- 前記 $44 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅FWHM(104)に対する前記 $18.6 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅FWHM(003)の比率FWHM(003)/FWHM(104)において、放電末状態のFWHM(003)/FWHM(104)に対する、直後の充電末状態におけるFWHM(003)/FWHM(104)の比が、0.72以上である、リチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項2] リチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、
- 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、
- $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有し、
- CuK $\alpha$ 線を使用した粉末エックス線回折図の $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅が $0.125 \sim 0.145^\circ$ であり、
- 空隙率が $1.5 \sim 3.5\%$ である、リチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項3] リチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、
- 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、
- $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有し、
- CuK $\alpha$ 線を使用した粉末エックス線回折図から求められる結晶子サイズにおいて、放電末状態の結晶子サイズに対する、直後の充電末

状態における結晶子サイズの減少量が20nm以下である、リチウム二次電池用正極活物質。

[請求項4] 前記リチウム遷移金属複合酸化物が、遷移金属元素 (Me) として Ni 及び Mn、又は Ni、Co 及び Mn を含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項5] 前記リチウム遷移金属複合酸化物が、組成式  $Li_{1+x}Me_{1-x}O_2$  (Me は Ni 及び Mn、又は Ni、Co 及び Mn を含む遷移金属元素) で表され、前記 Me に対する Li のモル比  $Li/Me$ 、 $(1+x)/(1-x)$  が 1.0 以上 1.1 以下である、請求項 4 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項6] 前記リチウム遷移金属複合酸化物が、その粒子表面に F、S 及び P からなる群から選択される一種以上の元素を含む請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項7] リチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質の製造に用いる前駆体の製造方法であって、

フッ素イオンを含有する溶液中で遷移金属化合物を沈殿させて、 $\alpha-NaFeO_2$  構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の前駆体を製造することを備える、前駆体の製造方法。

[請求項8] 前記フッ素イオンを含有する溶液が、アンモニウムイオンを含有する、請求項 7 に記載の前駆体の製造方法。

[請求項9] 前記リチウム遷移金属複合酸化物が、遷移金属元素として Ni 及び Mn、又は Ni、Co 及び Mn を含む酸化物であり、前記遷移金属化合物が、遷移金属元素として Ni 及び Mn、又は Ni、Co 及び Mn を含む化合物である、請求項 7 又は 8 に記載の前駆体の製造方法。

[請求項10] リチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の前駆体の製造方法によって製造された前駆体に、リチウム化合物及び焼結助剤を含有させて焼成し、 $\alpha-NaFeO_2$  構造を有するリチウム遷

移金属複合酸化物を製造することを備える、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項11] 前記焼結助剤が、フッ化リチウム、硫酸リチウム又はリン酸リチウムである、請求項10に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

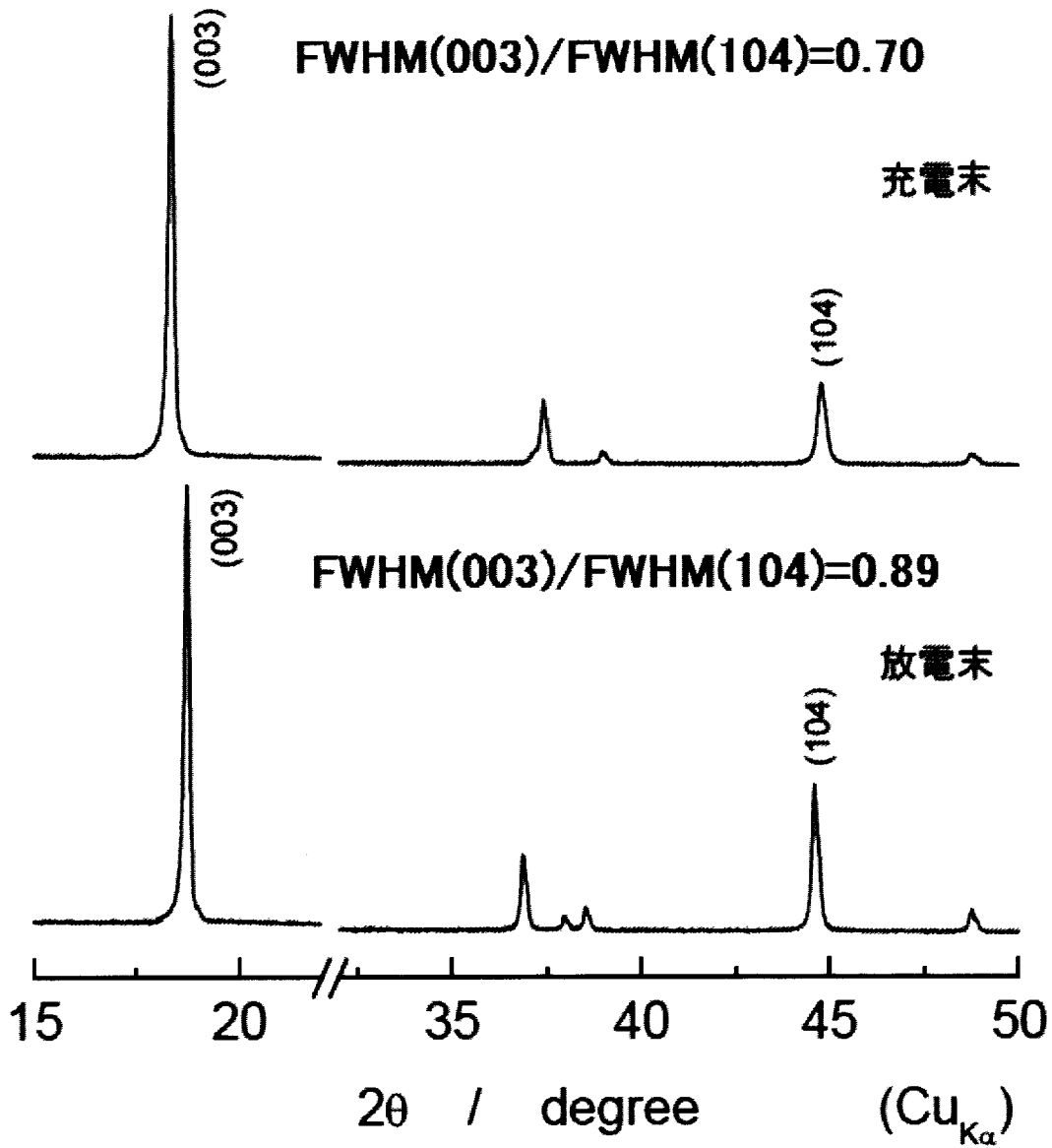
[請求項12] 前記前駆体の焼成温度が900～1000℃である、請求項10又は11に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項13] 請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含有する、リチウム二次電池用正極。

[請求項14] 正極、負極及び非水電解質を備えたりチウム二次電池であって、前記正極が、請求項13に記載の正極を備えた、リチウム二次電池。

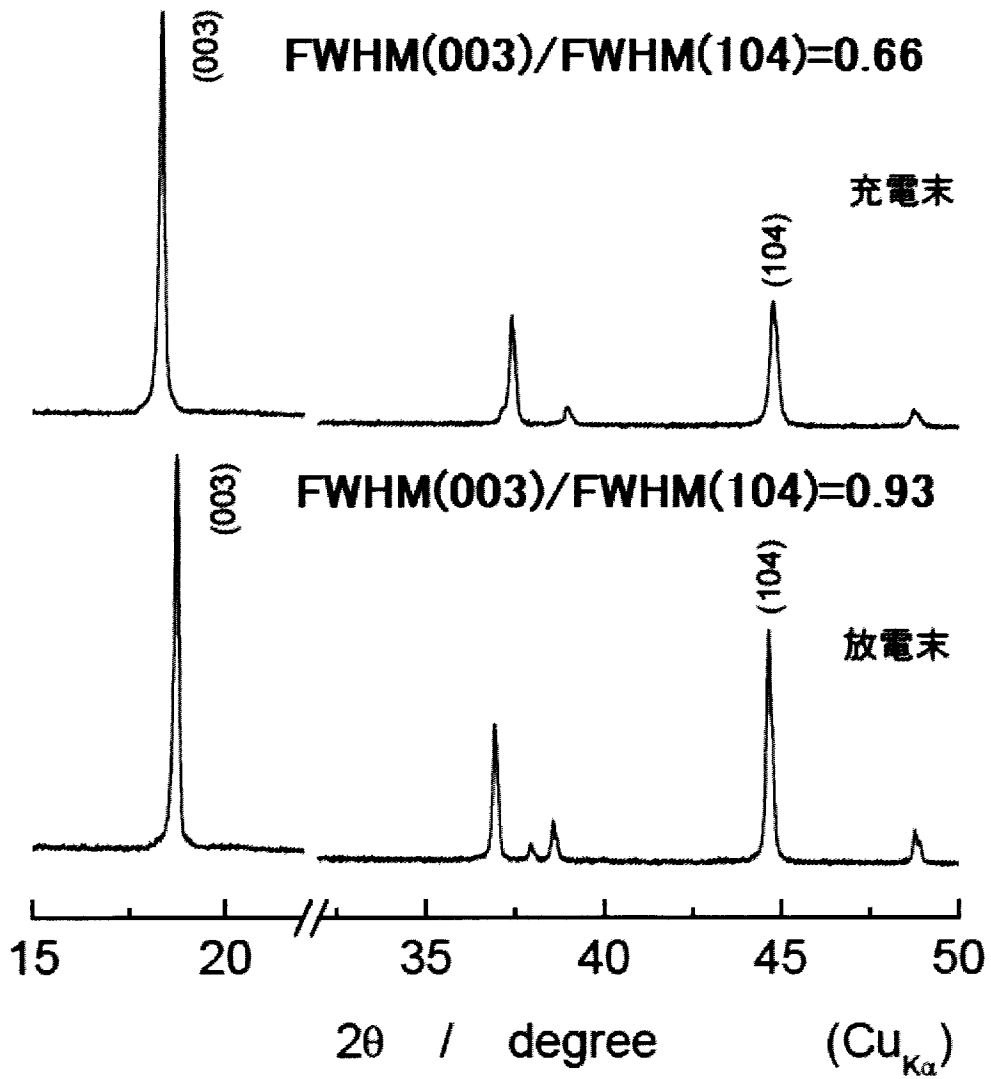
[請求項15] 前記非水電解質が、プロピレンカーボネートを含有する、請求項14に記載のリチウム二次電池。

[図1]

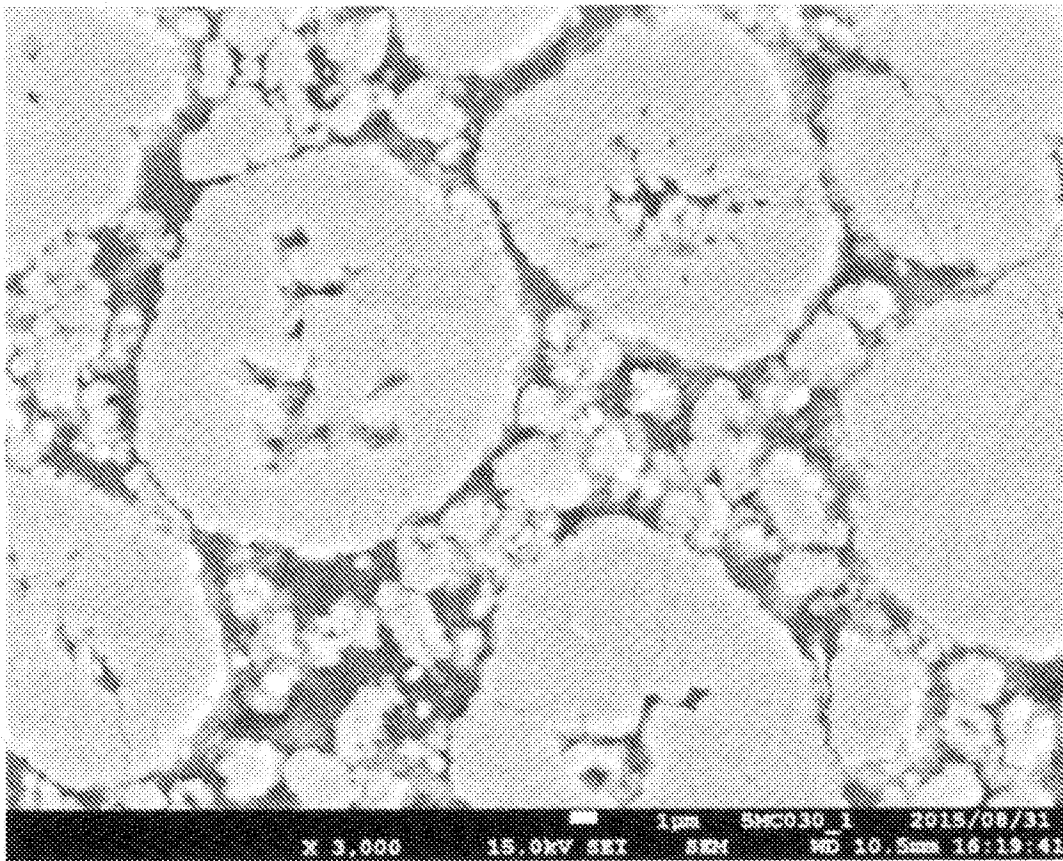
**(充電末)/(放電末)比=0.78**

[図2]

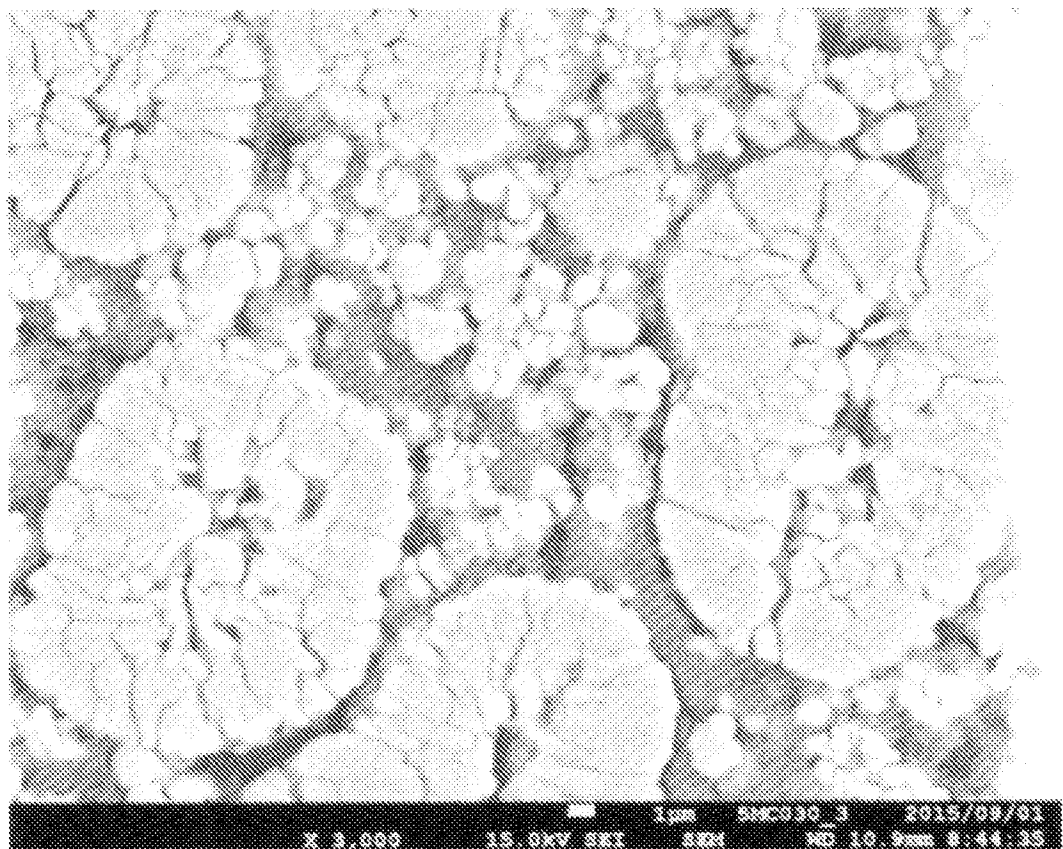
(充電末)/(放電末)比=0.70



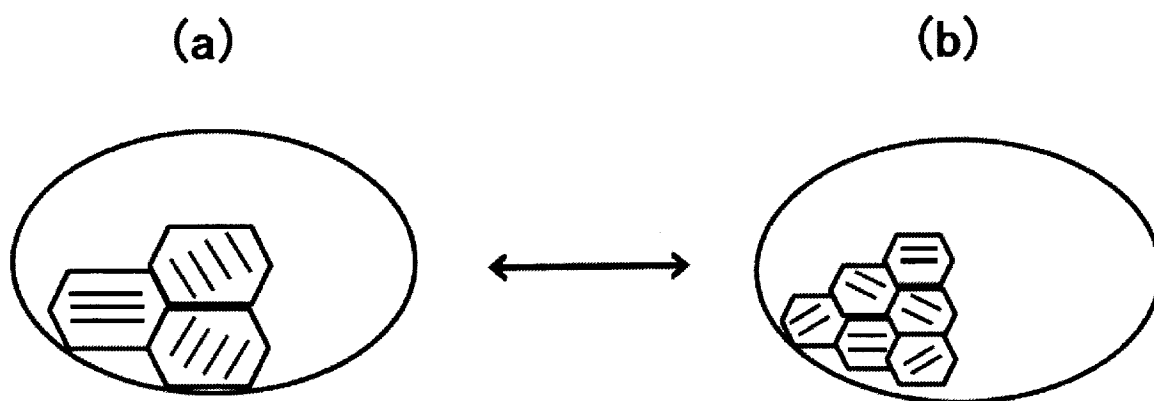
[図3]



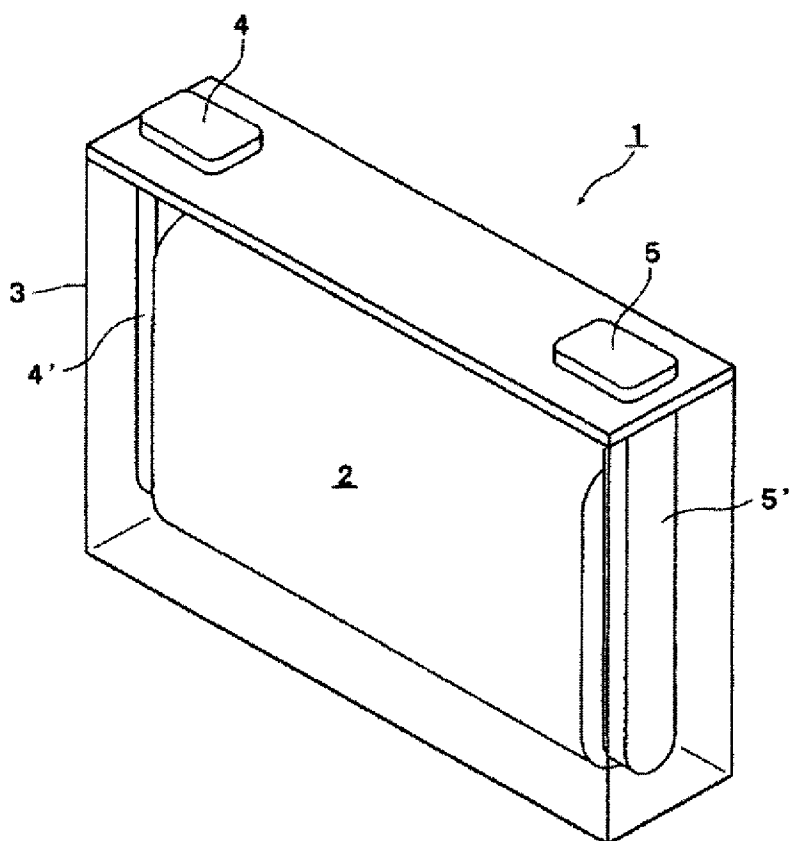
[図4]



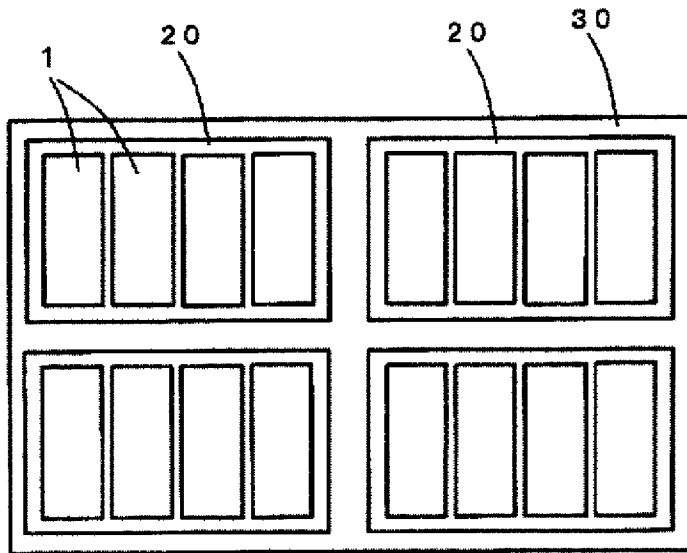
[図5]



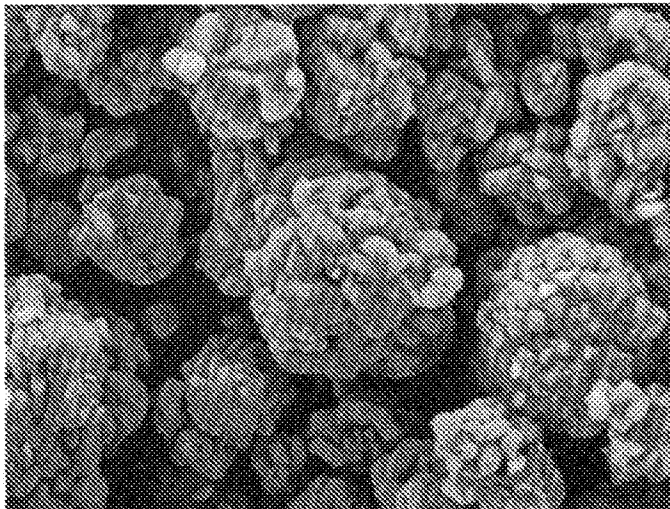
[図6]



[図7]

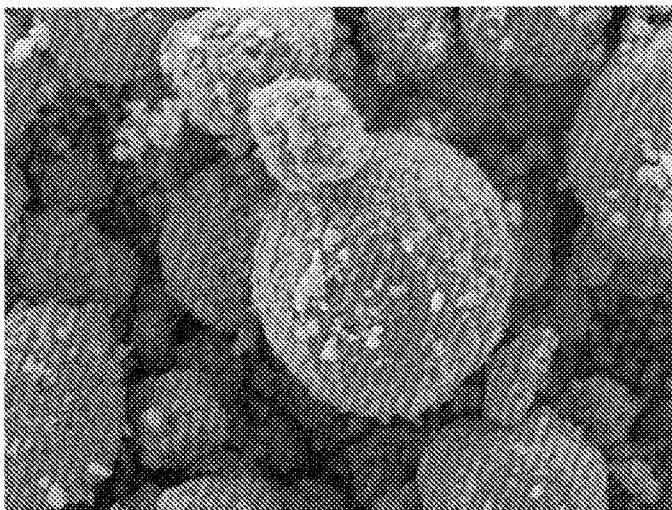


[図8]



Miniscope1883 2015/06/01 13:16 NMUD8.2 x5.0k 20 μm

[図9]



Miniscope2048 2015/06/09 10:52 NMUD9.0 x5.0k 20 μm

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/087163

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 H01M4/00-4/62

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 JSTPlus/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 A	WO 2015/049862 A1 (GS Yuasa International Ltd.), 09 April 2015 (09.04.2015), claims; paragraph [0058]; examples & US 2016/0240846 A1 claims; paragraph [0086] & EP 3054508 A1 & CN 105594031 A	1, 4-6, 13-15 2-3, 7-12
X A	JP 2013-73826 A (KRI Inc.), 22 April 2013 (22.04.2013), claims; paragraph [0053]; examples (Family: none)	3-5, 13-15 1-2, 6-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 February 2017 (09.02.17)	Date of mailing of the international search report 21 February 2017 (21.02.17)
--	---

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/087163

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2011/111364 A1 (Toyota Industries Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims; examples; fig. 1 & US 2012/0315544 A1 claims; examples; fig. 1 & CN 102791633 A & KR 10-2012-0112765 A & JP 5418664 B2	3-5, 13-15 1-2, 6-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/00-4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2015/049862 A1 (株式会社GSユアサ) 2015.04.09, 請求の範囲、 [0058]、実施例 & US 2016/0240846 A1, Claims, [0086] & EP 3054508 A1 & CN 105594031 A	1、4-6、13-15 2-3、7-12
X A	JP 2013-73826 A (株式会社KR I) 2013.04.22, 特許請求の範囲、 [0053]、実施例 (ファミリーなし)	3-5、13-15 1-2、6-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.02.2017

国際調査報告の発送日

21.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 立木 林

4 X 4660

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2011/111364 A1 (株式会社豊田自動織機) 2011.09.15, 請求の範囲、実施例、図 1 & US 2012/0315544 A1, Claims, Example, Fig. 1 & CN 102791633 A & KR 10-2012-0112765 A & JP 5418664 B2	3-5、13-15 1-2、6-12