

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年9月26日(26.09.2019)



(10) 国際公開番号

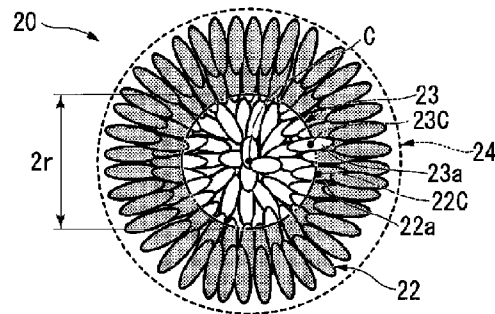
WO 2019/182153 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/012264
- (22) 国際出願日: 2019年3月22日(22.03.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2018-056857 2018年3月23日(23.03.2018) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP). 株式会社田中化学研究所 **(TANAKA CHEMICAL CORPORATION)**
- [JP/JP]; 〒9103131 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 Fukui (JP).
- (72) 発明者: 長尾 大輔(**NAGAO Daisuke**); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 影浦 淳一(**KAGEURA Jun-ichi**); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 前田 裕介(**MAEDA Yusuke**); 〒9103131 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内 Fukui (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (**TANAI Sumio et al.**); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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,

(54) **Title:** LITHIUM-CONTAINING METAL OXIDE, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム複合金属酸化物、リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

[図2]



(57) **Abstract:** A lithium-containing metal oxide containing secondary particles each composed of an aggregate of primary particles, wherein, when a cross-sectional image of each of the secondary particles is obtained and the cross-sectional image is observed, the abundance of reference primary particles in a center part of the secondary particle is 20 to 50% inclusive and the abundance of the reference primary particles in a surface part of the secondary particle is 30 to 100% inclusive.

(57) 要約: 一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウム複合金属酸化物であって、前記二次粒子の断面画像を取得し、断面画像を観察したときに、二次粒子の中心部に存在する基準一次粒子の存在割合は20%以上50%以下であり、二次粒子の表面部に存在する基準一次粒子の存在割合は30%以上100%以下である、リチウム複合金属酸化物。



WO 2019/182153 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウム複合金属酸化物、リチウム二次電池用正極活物質、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、リチウム複合金属酸化物、リチウム二次電池用正極活物質、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。

本願は、2018年3月23日に、日本に出願された特願2018-056857号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] リチウム複合金属化合物は、リチウム二次電池用正極活物質として用いられている。リチウム二次電池は、既に携帯電話用途やノートパソコン用途などの小型電源だけでなく、自動車用途や電力貯蔵用途などの中型又は大型電源においても、実用化が進んでいる。

[0003] リチウム二次電池の用途をさらに広げるべく、電池特性がより優れたリチウム二次電池が要求されている。例えば特許文献1には、サイクル特性を向上させる目的で、複数の一次粒子が凝集した二次粒子からなり、一次粒子のアスペクト比の出現頻度を表す分布曲線が多峰性を示す非水電解質二次電池用正極活物質が記載されている。特許文献1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質は、アスペクト比の高い一次粒子とアスペクト比の低い一次粒子を同じ二次粒子内に混在させている。特許文献1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質は、一次粒子の同軸方向への膨張による一次粒子間の粒界面でのクラックの発生を抑制することを目的としている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016/002158号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] リチウム二次電池には高電圧下における充放電効率の向上等の電池特性の向上が求められる。

例えば、特許文献1に記載されているような正極活物質は、例えば上限電圧を4.45Vとする高電圧下において、高い充放電効率を得る観点から、改良の余地が十分ある。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、高電圧下において高い初回充放電効率を示すリチウム二次電池に有用なリチウム複合金属酸化物、これを用いたリチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明は下記[1]～[11]の発明を包含する。

[1] 一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウム複合金属酸化物であって、前記二次粒子の断面画像を取得し、断面画像を観察したときに、二次粒子の中心部に存在する基準一次粒子の存在割合は20%以上50%以下であり、二次粒子の表面部に存在する基準一次粒子の存在割合は30%以上100%以下である、リチウム複合金属酸化物。

(ただし、基準一次粒子とは、二次粒子の断面画像において観察される一次粒子であって、アスペクト比が2.0以上の一次粒子を意味する。

前記中心部は前記二次粒子の断面画像の外縁で囲まれる図形において、前記図形の面積をSとしたときに、前記図形の重心位置を中心とし、以下の式で算出されるrを半径とする仮想円に囲まれる部分である。

$$r = (S / \pi)^{0.5} / 2$$

前記表面部とは、前記図形から前記仮想円を除いた部分である。)

[2] 一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウム複合金属酸化物であって、前記二次粒子の表面部では、細長形状の前記一次粒子が前記二次粒子の中心から外側に向かって放射状に配列して凝集し、二次粒子の中心部に存在する前記基準一次粒子の存在割合は、表面部に存在する前記基準一次粒子の割

合より少なく、前記二次粒子の断面画像を取得し、断面画像を観察したときに、二次粒子の中心部に存在する基準一次粒子の存在割合は20%以上50%以下であり、二次粒子の表面部に存在する基準一次粒子の存在割合は30%以上100%以下である、リチウム複合金属酸化物。

(ただし、基準一次粒子とは、二次粒子の断面画像において観察される一次粒子であって、アスペクト比が2.0以上の一次粒子を意味する。

前記中心部は前記二次粒子の断面画像の外縁で囲まれる図形において、前記図形の面積をSとしたときに、前記図形の重心位置を中心とし、以下の式で算出されるrを半径とする仮想円に囲まれる部分である。

$$r = (S / \pi)^{0.5} / 2$$

前記表面部とは、前記図形から前記仮想円を除いた部分である。)

[3] 前記二次粒子の中心部に存在する前記基準一次粒子の存在割合は20%以上40%未満であり、前記二次粒子の表面部に存在する前記基準一次粒子の存在割合は40%以上100%以下である、[2]に記載のリチウム複合金属酸化物。

[4] 前記断面画像において、二次粒子の中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値と、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値との差が0.30以上1.0以下である[1]～[3]のいずれか1つに記載のリチウム複合金属酸化物。

[5] 前記断面画像において、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値が、1.85以上3.00以下である[1]～[4]のいずれか1つに記載のリチウム複合金属酸化物。

[6] 前記断面画像において、二次粒子の中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値が、1.66以上2.00以下である[1]～[5]のいずれか1つに記載のリチウム複合金属酸化物。

[7] 下記式(1)を満たす[1]～[6]のいずれか1つに記載のリチウム複合金属酸化物。



($-0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、 $y + z + w < 1$ 、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選択される1種以上の元素を表す。)

[8] 前記式(1)におけるxの範囲が、 $0 < x \leq 0.2$ を満たす[7]に記載のリチウム複合金属酸化物。

[9] [1]～[8]のいずれか1つに記載のリチウム複合金属酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質。

[10] [9]に記載のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池用正極。

[11] [10]に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、リチウム二次電池用正極活物質として用いた場合に、高電圧下において高い充放電効率を有するリチウム複合金属酸化物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1A]本発明のリチウム二次電池の一例を示す概略構成図である。

[図1B]本発明のリチウム二次電池の一例を示す概略構成図である。

[図2]本発明のリチウム複合金属酸化物の二次粒子断面の模式図である。

[図3]本明細書におけるアスペクト比を説明するための模式図である。

[図4]本発明を適用しないリチウム複合金属酸化物の二次粒子断面の模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] <リチウム複合金属酸化物>

本実施形態は、一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウム複合金属酸化物である。二次粒子は一次粒子の凝集体である。本実施形態のリチウム複合

金属酸化物は、基準一次粒子を含む。ここで基準一次粒子とは、二次粒子の断面画像において観察される一次粒子であって、アスペクト比が2.0以上の一次粒子を意味する。

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は前記二次粒子の断面画像を取得し、断面画像を観察したときに、二次粒子の中心部における基準一次粒子の存在割合は20%以上50%以下であり、二次粒子の表面部における基準一次粒子の存在割合は30%以上100%以下である。

本実施形態において、「中心部」とは、前記断面の外縁で囲まれる図形において、前記図形の面積をSとしたときに、前記図形の重心Cを中心とし、以下の式で算出されるrを半径とする仮想円に囲まれる部分である。すなわち、2rは、面積相当円24の半径に相当する。

$$r = (S / \pi)^{0.5} / 2$$

本実施形態において「表面部」とは、前記図形の断面から前記仮想円を除いた部分である。

さらに、本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウム複合金属酸化物であって、前記二次粒子の表面部では、細長形状の前記一次粒子が前記二次粒子の中心から外側に向かって放射状に配列して凝集している。この実施形態では、二次粒子の中心部に存在する前記基準一次粒子の存在割合は、表面部に存在する前記基準一次粒子の割合より少ない。

この実施形態において、前記二次粒子の断面画像を取得し、断面画像を観察したときに、二次粒子の中心部に存在する基準一次粒子の存在割合は20%以上50%以下であり、二次粒子の表面部に存在する基準一次粒子の存在割合は30%以上100%以下である。さらに、前記二次粒子の中心部に存在する前記基準一次粒子の存在割合は20%以上40%未満であり、前記二次粒子の表面部に存在する前記基準一次粒子の存在割合は40%以上100%以下であることが好ましい。

(ただし、基準一次粒子とは、二次粒子の断面画像において観察される一次

粒子であって、アスペクト比が2.0以上の一次粒子を意味する。

前記中心部は前記二次粒子の断面画像の外縁で囲まれる図形において、前記図形の面積をSとしたときに、前記図形の重心位置を中心とし、以下の式で算出されるrを半径とする仮想円に囲まれる部分である。

$$r = (S / \pi)^{0.5} / 2$$

前記表面部とは、前記図形から前記仮想円を除いた部分である。)

[0010] 《二次粒子断面構造の測定方法》

本実施形態において、リチウム複合金属酸化物の二次粒子断面構造の測定方法を以下に説明する。

まず、リチウム複合金属酸化物を加工し、断面を得る。断面を得る方法としては、リチウム複合金属酸化物を集束イオンビーム加工装置で加工して、二次粒子の断面を得る方法が挙げられる。また、リチウム複合金属酸化物を用いて作製した正極の一部を切り取り、イオンミリング装置で加工し、電極の合材層に含まれるリチウム複合金属酸化物の断面を得てもよい。ここで断面加工するサンプルは、レーザー回折式粒度分布測定で得られた50%累積体積粒度D50(μm)±5%の最大径を示すリチウム複合金属酸化物を選択する。該リチウム複合金属酸化物粒子の中心付近を通るように加工し、得られた二次粒子断面の最大径がD50(μm)±5%の断面像を選び観察する。

[0011] 断面加工を行う試料は、リチウム複合金属酸化物粉体や電極だけでなく、リチウム複合金属酸化物粉体を樹脂で固めたもの等を適宜選択することができる。また、断面の作製方法は、イオンビーム法だけでなく、研磨等を適宜選択することができる。

次に走査型電子顕微鏡又は集束イオンビーム加工装置を用いて、前記加工によって得たリチウム複合金属酸化物の断面を二次電子像で観察する。

[0012] 本実施形態のリチウム複合金属酸化物の二次粒子断面の模式図を図2に示す。図2に示す二次粒子の形状および一次粒子の形状や数は一例に過ぎず、これに限定されるものではない。

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、一次粒子が凝集した二次粒子を含み、アスペクト比が2.0以上の基準一次粒子を含む。

本実施形態において、細長形状の基準一次粒子は、二次粒子の表面部と中心部とで特定の存在割合で凝集している。細長形状の基準一次粒子が二次粒子の中心部から表面部に向かって放射状に凝集している。

「細長形状」とは、長手形状であって、この長手方向の全長が、長手方向と直交する方向の長さ（基準一次粒子の最大横幅）よりも長い形状をいう。

「放射状」とは、基準一次粒子の長手方向の軸が、二次粒子の半径を構成するように、一端を外側に向けて集合している状態をいう。

[0013] 図2に示す二次粒子20の断面を示す。図2中、符号24に示す円は、二次粒子20の断面の面積相当円（以下、「面積相当円24」と記載する）である。

面積相当円24は、符号23に示す破線に囲まれる仮想円領域（以下、「中心部23」と記載する）と、面積相当円24から、中心部23の領域を除いた部分であって、図2に示す墨付き領域（以下、「表面部22」と記載する。）と、からなる。中心部23は、前記断面の外縁で囲まれる図形において、前記図形の面積を S としたときに、前記図形の重心 C を中心とする仮想円の領域である。

[0014] ここで、前記仮想円の重心 C は、以下の方法により算出する。

前記断面像をコンピュータに取り込み、画像解析ソフトを用い、前記二次粒子画像中における最大輝度及び最小輝度の中間値で二値化処理を行う。次に、前記二次粒子の断面内部を黒色とし、前記二次粒子の断面外部を白色として変換した二値化処理済み画像を得る。このとき、断面像を目視し、断面内部および断面外部との齟齬がないことを確認する。齟齬が見られた場合は、二値化処理を行う閾値の調整を行う。

例えば、目視による断面像では二次粒子の断面外部に相当する部分が、コンピュータ画像では白以外の色（灰色または黒）になっている場合、目視による断面像に合わせて白色化するように閾値を調整する。

画像解析ソフトは、Image JやPhotoshop等を適宜選択することができる。

[0015] 前記二値化処理済み画像について、画像解析ソフトを用いて、前記二次粒子断面の重心位置を算出する。

本実施形態において、二次粒子断面とは、二次粒子の外周で囲まれた領域、即ち、二次粒子の断面部分全てを指すこととする。また、重心位置とは、画像を構成するピクセルの重さを均一として、外周で囲まれる領域に含まれるピクセルの重さの中心となる位置のこととする。

[0016] ここで、図2に示す二次粒子20内部における一次粒子の重心は、以下の方法により算出する。

前記断面像をコンピュータに取り込み、画像解析ソフトを用い、前記二次粒子画像中における最大輝度及び最小輝度の中間値で二値化処理を行い、前記二次粒子の断面内部に存在する一次粒子を黒色とし、前記二次粒子の断面内部に存在する一次粒子間の粒界および前記二次粒子の断面外部を白色として変換した二値化処理済み画像を得る。このとき、断面像を目視し、断面内部に存在する一次粒子と該二次粒子の断面内部に存在する一次粒子間の粒界および前記二次粒子の断面外部との齟齬がないことを確認する。齟齬が見られた場合は、二値化処理を行う閾値の調整を行う。

例えば、目視による断面像では二次粒子の断面内部に存在する一次粒子に相当する部分が、コンピュータ画像では黒以外の色（灰色または白）になっている場合、目視による断面像に合わせて黒色化するように閾値を調整する。

画像解析ソフトは、Image JやPhotoshop等を適宜選択することができる。

[0017] 前記二値化処理済み画像について、画像解析ソフトを用いて、前記二次粒子断面内部に存在する一次粒子の重心位置を算出する。

[0018] 図2において、二次粒子20内部における中心部23と表面部22の境界線上に存在する一次粒子について、中心部23に重心23Cが存在するものを中心部の一次粒子23a、表面部22に重心22Cが存在するものを表面

部の一次粒子 22a とする。

[0019] 中心部 23 における基準一次粒子の存在割合は 20% 以上 50% 以下である。さらに、表面部 22 における基準一次粒子の存在割合は 30% 以上 100% 以下である。基準一次粒子の存在割合が、上記特定の範囲であることにより、表面部 22 では細長形状の一次粒子が二次粒子の中心から外側に向かって放射状に配列して凝集した凝集体となる。また、中心部 23 では細長形状の一次粒子と、略球形状の一次粒子が混在している。

[0020] 実施形態において、「一次粒子のアスペクト比」について、図 3 を用いて説明する。図 3 に一次粒子 30 を示す。一次粒子 30 の粒子像の最長径の長さを x とする。最長径 x に垂直な最大径の長さを y とする。一次粒子のアスペクト比は、 x を y で除する (x/y) ことにより算出する。アスペクト比は、一次粒子の形状を示す指標である。前記 x 及び前記 y は、走査イオン顕微鏡 (SIM) または走査型電子顕微鏡 (SEM) によって撮影された二次粒子の断面画像を用いて算出する。

[0021] 本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、前記断面において基準一次粒子の存在割合が個数比で、前記二次粒子の中心部で 22% 以上が好ましく、24% 以上がより好ましく、25% 以上がさらに好ましい。また二次粒子の中心部における、基準一次粒子の存在割合の上限値は、個数比で 45% 以下が好ましく、40% 以下がより好ましく、35% 以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては例えば、22% 以上 45% 以下が好ましく、24% 以上 40% 以下がより好ましく、25% 以上 35% 以下が特に好ましい。

[0022] 前記断面において基準一次粒子の存在割合が個数比で、前記二次粒子の表面部で 35% 以上が好ましく、35% を超えることがより好ましく、40% 以上がさらに好ましく、40% を超えることが特に好ましく、45% 以上が殊更好ましく、45% を超えることが最も好ましい。また、二次粒子の表面部における基準一次粒子の存在割合の上限値は、個数比で 90% 以下が好ましく、80% 以下がより好ましく、70% 以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては例えば、35%以上90%以下が好ましく、40%以上80%以下がより好ましく、45%以上70%以下が特に好ましい。

また、35%を超え90%以下がさらに好ましく、40%を超え80%以下が殊更好ましく、45%を超え70%以下が最も好ましい。

[0023] 本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、二次粒子が基準一次粒子を上記特定の存在比率で含んでいればよい。

本実施形態のリチウム複合金属酸化物において、中心部と表面部とで基準一次粒子の存在割合の好ましい組み合わせの例を下記に示す。

中心部の基準一次粒子の存在割合が25%以上35%以下、表面部の基準一次粒子の存在割合が35%を超え90%以下の組み合わせ。

中心部の基準一次粒子の存在割合が24%以上40%未満、表面部の基準一次粒子の存在割合が40%以上80%以下の組み合わせ。

中心部の基準一次粒子の存在割合が22%以上45%以下、表面部の基準一次粒子の存在割合が45%を超え70%以下の組み合わせ。

[0024] 基準一次粒子の存在割合が、二次粒子の中心部と表面部でそれぞれ上記範囲であると、放電反応時にリチウムイオンが二次粒子表面部から中心部へ拡散していく際、および、充電反応時にリチウムイオンが中心部から表面部に拡散していく際に、二次粒子表面部に存在する一次粒子間粒界にリチウムイオンが拡散する過程で、より二次粒子の中心部まで拡散しやすくなる。これによりリチウム二次電池用の正極活物質として用いた場合に、リチウム二次電池の反応抵抗を低くすることができる。

[0025] 本実施形態においてリチウム複合金属酸化物が含有する二次粒子は、基準一次粒子を特定の存在比率で含有する。これにより、二次粒子は、表面部において細長形状の一次粒子が二次粒子の中心から外側に向かって放射状に配列して凝集した、一次粒子の凝集体となる。このような凝集状態であると、リチウムイオンが二次粒子の表面から一次粒子間の粒界に沿って拡散する際に、二次粒子の中心部まで拡散しやすい。その結果、二次粒子の中心部にお

いて、リチウムイオンが均一に拡散できる。これにより、リチウムイオンの吸蔵反応と脱離反応とが均一に起こる。リチウムイオンを吸蔵すると二次粒子は膨張し、脱離すると収縮する。本実施形態においては、吸蔵反応（放電）と脱離反応（充電）とが均一に起こるため、表面部と中心部とで二次粒子の膨張と収縮の応力の差が緩和されると考えられる。この結果、二次粒子中心部での反応抵抗を低く保ちつつ、不均一な反応を低減できる。これにより、例えば上限電圧を4.45Vとした高電圧下における充放電効率を向上させることができる。

[0026] 《アスペクト比の測定方法》

本実施形態において、アスペクト比は下記の方法により測定する。

アスペクト比の測定には、走査イオン顕微鏡画像または走査型電子顕微鏡画像を用いることができる。二次粒子断面において、二次粒子断面の重心を通る同一の直径方向に存在する一次粒子をサンプルとして観察し、これを観察した一次粒子の数が中心部および表面部でそれぞれ100以上200個以下程度になるまで繰り返し行う。画像解析ソフトによって、観察したサンプルの最長径の長さ x に対して垂直な最大径の長さ y の比率（ x/y ）を算出し、その平均値を求める。

[0027] [二次粒子の中心部と表面部での一次粒子のアスペクト比の平均値の差]

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、上述の方法により得られた断面画像において、二次粒子の中心部に存在する一次粒子のアスペクト比と、表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差が、0.30以上が好ましく、0.32以上がより好ましく、0.35以上がさらに好ましい。また、上限値は1.00以下が好ましく、0.80以下がより好ましく、0.60以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、なかでも0.30以上1.00以下が好ましく、0.32以上0.80以下がより好ましく、0.35以上0.60以下が特に好ましい。

前記二次粒子の中心部と表面部での一次粒子のアスペクト比の平均値の差を上記範囲とすることで、リチウムイオンの移動に伴う反応抵抗を低く保ちつつ、不均一な反応を低減できる。

[0028] [表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値]

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、上述の方法により得られた断面画像において、前記二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値が、1.90以上が好ましく、2.10以上がより好ましく、2.20以上がさらに好ましい。また、上限値は3.00以下が好ましく、2.50以下がより好ましく、2.35以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、なかでも1.90以上3.00以下が好ましく、2.10以上2.50以下がより好ましく、2.20以上2.35以下が特に好ましい。

前記二次粒子の表面部の一次粒子のアスペクト比の平均値を上記範囲とすることで、リチウムイオンが移動する際の直進性が向上し、レート特性が向上する。

[0029] [中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値]

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、上述の方法により得られた断面画像において、前記二次粒子の中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値が、1.66以上が好ましく、1.70以上がより好ましく、1.72以上がさらに好ましい。また、上限値は2.00以下が好ましく、1.95以下がより好ましく、1.93以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、なかでも1.70以上2.00以下が好ましく、1.71以上1.95以下がより好ましく、1.72以上1.93以下が特に好ましい。

前記二次粒子の中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値を上記範囲とすることで、二次粒子中心部での不均一な反応を低減できる。

[0030] 本発明を適用せず、二次粒子内部の中心部と表面部におけるアスペクト比が2.0以上の基準一次粒子を所定の割合で有さない場合について説明する。

図4に、本発明を適用しない場合の二次粒子の断面の模式図を示す。図4に示す二次粒子40は、リチウムイオンが二次粒子の表面から一次粒子間の粒界に沿って拡散する際に、屈曲しながら移動するため二次粒子の中心部まで拡散しにくい。その結果、リチウムイオンの吸蔵反応と脱離反応とが二次粒子の表面のみにおいて起こりうる。そうすると、二次粒子の表面部でのみ吸蔵反応と脱離反応に伴う膨張と収縮が生じ、表面部と中心部とで二次粒子の膨張と収縮の応力に差が生じてしまう。このため二次粒子中心部での反応抵抗が高くなり、二次粒子全体として不均一な反応が生じやすく、充放電効率が低下すると推察される。

[0031] [表面部に存在する一次粒子の最長径xの平均値]

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、前記二次粒子の表面部に存在する一次粒子の最長径xの平均値が、0.32 μm 以上が好ましく、0.46 μm 以上がより好ましく、0.65 μm 以上がさらに好ましい。また、上限値は1.50 μm 以下が好ましく、1.00 μm 以下がより好ましく、0.98 μm 以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、なかでも0.32 μm 以上1.50 μm 以下が好ましく、0.46 μm 以上1.00 μm 以下がより好ましく、0.65 μm 以上0.98 μm 以下が特に好ましい。

前記二次粒子の表面部に存在する一次粒子の最長径xの平均値を上記範囲とすることで、リチウムイオンが移動する際の直進性が向上し、レート特性が向上する。

[0032] [表面部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値]

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、前記二次粒子の表面部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値が、0.20 μm 以上が好

ましく、 $0.35\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.40\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、上限値は $1.00\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.80\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.60\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、なかでも $0.20\ \mu\text{m}$ 以上 $1.00\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.35\ \mu\text{m}$ 以上 $0.80\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.40\ \mu\text{m}$ 以上 $0.60\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

前記二次粒子の表面部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値を上記範囲とすることで、リチウムイオンが移動する際の直進性が向上し、レート特性が向上する。

[0033] [中心部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値]

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、前記二次粒子の中心部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値が、 $0.32\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.35\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.46\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、上限値は $1.00\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.90\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.80\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、なかでも $0.32\ \mu\text{m}$ 以上 $1.00\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.35\ \mu\text{m}$ 以上 $0.90\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.46\ \mu\text{m}$ 以上 $0.80\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

前記二次粒子の表面部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値を上記範囲とすることで、二次粒子中心部での不均一な反応を低減できる。

[0034] [中心部に存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値]

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、前記二次粒子の中心部に存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値が、 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.31\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、上限値は $0.60\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.50\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.45\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、なかでも0.20 μm以上0.60 μm以下が好ましく、0.25 μm以上0.50 μm以下がより好ましく、0.31 μm以上0.45 μm以下が特に好ましい。

前記二次粒子の表面部に存在する一次粒子の最長径xの平均値を上記範囲とすることで、二次粒子中心部での不均一な反応を低減できる。

[0035] [組成式]

本実施形態のリチウム複合金属酸化物は、組成式が、以下の式(1)で表されることが好ましい。



(式(1)中、 $-0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、 $y+z+w < 1$ 、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選択される1種以上の元素を表す。)

[0036] サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記式(1)におけるxは0を超えることが好ましく、0.01以上がより好ましく、0.02以上であることがさらに好ましい。また、初回クーロン効率がより高いリチウム二次電池を得る観点から、前記式(1)におけるxは0.2未満であることが好ましく、0.10以下であることがより好ましく、0.06以下であることがさらに好ましい。

xの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、例えば0を超え0.2未満が好ましく、0.01以上0.10以下がより好ましく、0.02以上0.06以下が特に好ましい。

[0037] また、電池抵抗が低いリチウム二次電池を得る観点から、前記式(1)におけるyは0.05以上が好ましく、0.10以上であることがより好ましく、0.15以上であることがさらに好ましい。前記式(1)におけるyは

0.39以下であることが好ましく、0.35以下であることがより好ましく、0.33以下であることがさらに好ましい。

yの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、例えば0.05以上0.39以下が好ましく、0.10以上0.35以下がより好ましく、0.15以上0.33以下が特に好ましい。

[0038] また、サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記式(1)におけるzは0.01以上であることが好ましく、0.03以上であることがより好ましく、0.04以上であることが特に好ましい。また、前記式(1)におけるzは0.39以下であることが好ましく、0.38以下であることがより好ましく、0.35以下であることがさらに好ましい。

zの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、0.01以上0.39以下が好ましく、0.03以上0.38以下がより好ましく、0.04以上0.35以下が特に好ましい。

[0039] また、電池抵抗が低いリチウム二次電池を得る観点から、前記式(1)におけるwは0を超えることが好ましく、0.0005以上であることがより好ましく、0.001以上であることがさらに好ましい。また、前記式(1)におけるwは0.09以下であることが好ましく、0.08以下であることがより好ましく、0.07以下であることがさらに好ましい。

wの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、0を超え0.09以下が好ましく、0.0005以上0.08以下がより好ましく、0.001以上0.07以下が特に好ましい。

[0040] 前記式(1)におけるMはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選択される1種以上の元素を表す。

[0041] また、サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る観点から、式(1)におけるMは、Ti、Mg、Al、W、B、Zrからなる群より選択される1種以上の元素であることが好ましく、Al、W、B、Zrからなる群より選択される1種以上の元素であることが好ましい。

[0042] (層状構造)

リチウム複合金属酸化物の結晶構造は、層状構造であり、六方晶型の結晶構造又は単斜晶型の結晶構造であることがより好ましい。

[0043] 六方晶型の結晶構造は、 $P3$ 、 $P3_1$ 、 $P3_2$ 、 $R3$ 、 $P-3$ 、 $R-3$ 、 $P312$ 、 $P321$ 、 $P3_112$ 、 $P3_121$ 、 $P3_212$ 、 $P3_221$ 、 $R32$ 、 $P3m1$ 、 $P31m$ 、 $P3c1$ 、 $P31c$ 、 $R3m$ 、 $R3c$ 、 $P-31m$ 、 $P-31c$ 、 $P-3m1$ 、 $P-3c1$ 、 $R-3m$ 、 $R-3c$ 、 $P6$ 、 $P6_1$ 、 $P6_5$ 、 $P6_2$ 、 $P6_4$ 、 $P6_3$ 、 $P-6$ 、 $P6/m$ 、 $P6_3/m$ 、 $P622$ 、 $P6_122$ 、 $P6_522$ 、 $P6_222$ 、 $P6_422$ 、 $P6_322$ 、 $P6mm$ 、 $P6cc$ 、 $P6_3cm$ 、 $P6_3mc$ 、 $P-6m2$ 、 $P-6c2$ 、 $P-62m$ 、 $P-62c$ 、 $P6/mmm$ 、 $P6/mcc$ 、 $P6_3/mcm$ 、 $P6_3/mmc$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に帰属される。

[0044] また、単斜晶型の結晶構造は、 $P2$ 、 $P2_1$ 、 $C2$ 、 Pm 、 Pc 、 Cm 、 Cc 、 $P2/m$ 、 $P2_1/m$ 、 $C2/m$ 、 $P2/c$ 、 $P2_1/c$ 、 $C2/c$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に帰属される。

[0045] これらのうち、放電容量が高いリチウム二次電池を得る観点から、結晶構造は、空間群 $R-3m$ に帰属される六方晶型の結晶構造、又は $C2/m$ に帰属される単斜晶型の結晶構造であることが特に好ましい。

[0046] 本発明に用いるリチウム化合物は、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウムのうち何れか一つ、又は、二つ以上を混合して使用することができる。これらの中では、水酸化リチウム及び炭酸リチウムのいずれか一方又は両方が好ましい。

[0047] <リチウム含有複合酸化物の製造方法>

本発明のリチウム含有複合酸化物は、ニッケル、コバルト、マンガンを含む複合金属化合物の製造工程と、前記複合金属化合物とリチウム化合物とを用いたリチウム複合金属化合物の製造工程とを備えることが好ましい。

[0048] 本発明のリチウム含有複合酸化物を製造するにあたり、まず、リチウム以外の金属、すなわち、Ni、Co及びMnから構成される必須金属、並びに、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群から選択される1種以上の任意金属を含む複合金属化合物を調製する。その後、当該複合金属化合物を適当なりチウム化合物と焼成する。

複合金属化合物としては、ニッケル含有複合水酸化物又はニッケル含有複合酸化物が好ましい。

以下に、正極活物質の製造方法の一例を、複合金属化合物の製造工程と、リチウム複合金属酸化物の製造工程とに分けて説明する。

[0049] (複合金属化合物の製造工程)

複合金属化合物は、通常公知のバッチ共沈殿法又は連続共沈殿法により製造することが可能である。以下、金属として、ニッケル、コバルト及びマンガンを含む複合金属水酸化物を例に、その製造方法を詳述する。

[0050] まず共沈殿法、特に特開2002-201028号公報に記載された連続法により、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、マンガン塩溶液、及び錯化剤を反応させ、ニッケルコバルトマンガン複合金属水酸化物を製造する。

[0051] 上記ニッケル塩溶液の溶質であるニッケル塩としては、特に限定されないが、例えば硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル及び酢酸ニッケルのうちの何れかを使用することができる。上記コバルト塩溶液の溶質であるコバルト塩としては、例えば硫酸コバルト、硝酸コバルト、及び塩化コバルトのうちの何れかを使用することができる。上記マンガン塩溶液の溶質であるマンガン塩としては、例えば硫酸マンガン、硝酸マンガン、及び塩化マンガンのうちの何れかを使用することができる。以上の金属塩は、上記式(1)

の組成比に対応する割合で用いられる。つまり、ニッケル塩：コバルト塩：マンガン塩 = $(1 - y - z) : y : z$ となる割合で用いられる。また、溶媒として水が使用される。

[0052] 錯化剤としては、水溶液中で、ニッケル、コバルト、及びマンガンのイオンと錯体を形成可能なものであり、例えばアンモニウムイオン供給体（硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、弗化アンモニウム等）、ヒドラジン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ウラシル二酢酸、及びグリシンが挙げられる。錯化剤は含まれていなくてもよく、錯化剤が含まれる場合、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、任意金属M塩溶液及び錯化剤を含む混合液に含まれる錯化剤の量は、例えば金属塩のモル数の合計に対するモル比が0より大きく2.0以下である。

[0053] 沈殿に際しては、水溶液のpH値を調整するため、必要ならばアルカリ金属水酸化物（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）を添加する。

[0054] 上記ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、及びマンガン塩溶液のほか、錯化剤を反応槽に連続して供給させると、ニッケル、コバルト及びマンガンが反応し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物が製造される。

反応に際しては、反応槽の温度が例えば25℃以上80℃以下、好ましくは40℃以上60℃以下の範囲内で制御する。

反応槽内のpH値は例えば反応溶液の温度が40℃の時にpH9.5以上pH12.2以下、好ましくはpH9.6以上pH12.0以下の範囲内で制御する。

反応槽内のNH₃濃度は、2.0g/L以上7.2g/L以下、好ましくは2.5g/L以上7.0g/L以下の範囲で制御する。

上記範囲内でpHを制御しながら、上記範囲内でNH₃濃度の幅を、2.0～7.2g/Lの範囲に制御することによって、本発明の所望のリチウム複合金属酸化物の製造に適した複合金属酸化物を製造することができる。

[0055] 以上の反応後、得られた反応沈殿物を水で洗浄した後、乾燥し、ニッケルコバルトマンガン複合化合物としてのニッケルコバルトマンガン水酸化物を

単離する。また、必要に応じて弱酸水や水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを含むアルカリ溶液で洗浄してもよい。

なお、上記の例では、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を製造しているが、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を調製してもよい。

[0056] (リチウム複合金属酸化物の製造工程)

・混合工程

上記複合金属酸化物又は水酸化物を乾燥した後、リチウム化合物と混合する。乾燥条件は、特に制限されない。例えば、雰囲気としては空気雰囲気下、酸素雰囲気下、窒素雰囲気下などが挙げられる。

リチウム化合物としては、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム水和物、酸化リチウムのうち何れか一つ、または、二つ以上を混合して使用することができる。

[0057] 複合金属酸化物又は水酸化物の乾燥後に、適宜分級を行ってもよい。以上のリチウム化合物と複合金属酸化物又は水酸化物とは、最終目的物の組成比を勘案して用いられる。例えば、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を用いる場合、リチウム化合物と当該複合金属水酸化物は前記式(1)の組成比に対応する割合で用いられる。

[0058] ・本焼成工程

ニッケルコバルトマンガン複合金属複合金属酸化物又は水酸化物及びリチウム化合物の混合物を焼成することによって、リチウム-ニッケルコバルトマンガン複合金属酸化物が得られる。なお、焼成には、所望の組成に応じて乾燥空気、酸素雰囲気、不活性雰囲気等が用いられ、必要ならば複数の加熱工程を有する本焼成工程が実施される。

[0059] 上記複合金属酸化物又は水酸化物と、水酸化リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物との焼成温度としては、特に制限はないが、600℃以上1100℃以下であることが好ましく、650℃以上1000℃以下であることがより好ましく、700℃以上950℃以下がさらに好ましい。ここで焼成温度とは、本焼成工程での保持温度の最高温度(以下、最高保持温度と呼

ぶことがある)であり、複数の加熱工程を有する本焼成工程の場合、各加熱工程のうち、最高保持温度で加熱した際の温度を意味する。

[0060] 焼成時間は、2時間以上20時間以下が好ましい。焼成時間が20時間以下であると、リチウムの揮発を防止でき、電池性能の劣化を防止できる。焼成時間が2時間以上であると、結晶の発達が良好に進行し、電池性能を向上させることができる。

本実施形態において、最高保持温度に達する加熱工程の昇温速度は180℃/時間以上が好ましく、200℃/時間以上がより好ましく、250℃/時間以上が特に好ましい。

最高保持温度に達する加熱工程の昇温速度は、焼成装置において、昇温を開始した時間から後述の保持温度に到達するまでの時間から算出される。

[0061] ・洗浄工程

必要に応じて、焼成後に、得られた焼成物を洗浄する。洗浄には、純水やアルカリ性洗浄液を用いることができる。

アルカリ性洗浄液としては、例えば、LiOH (水酸化リチウム)、NaOH (水酸化ナトリウム)、KOH (水酸化カリウム)、Li₂CO₃ (炭酸リチウム)、Na₂CO₃ (炭酸ナトリウム)、K₂CO₃ (炭酸カリウム)および(NH₄)₂CO₃ (炭酸アンモニウム)からなる群より選ばれる1種以上の無水物並びにその水和物の水溶液を挙げることができる。また、アルカリとして、アンモニアを使用することもできる。

[0062] 洗浄工程において、洗浄液とリチウム複合金属化合物とを接触させる方法としては、各洗浄液の水溶液中に、リチウム複合金属酸化物を投入して攪拌する方法や、各洗浄液の水溶液をシャワー水として、リチウム複合金属酸化物にかける方法や、該洗浄液の水溶液中に、リチウム複合金属酸化物を投入して攪拌した後、各洗浄液の水溶液からリチウム複合金属酸化物を分離し、次いで、各洗浄液の水溶液をシャワー水として、分離後のリチウム複合金属酸化物にかける方法が挙げられる。

[0063] ・被覆粒子又は被覆層を有するリチウム複合金属酸化物の製造方法

被覆粒子又は被覆層を有するリチウム複合金属酸化物を製造する場合にはまず、被覆材原料及びリチウム複合金属酸化物を混合する。次に必要に応じて熱処理することによりリチウム複合金属酸化物の一次粒子又は二次粒子の表面に被覆原料からなる被覆層を形成できる。被覆層はリチウムイオン伝導性を有する。

[0064] 被覆材原料はリチウムイオン伝導性を有すれば特に限定されず、アルミニウム、ホウ素、チタン、ジルコニウム、及びタングステンからなる群から選ばれる1種以上の元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩またはアルコキシドを用いることができ、酸化物であることが好ましい。被覆材原料としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムアルコキシド、酸化ホウ素、ホウ酸、酸化チタン、塩化チタン、チタンアルコキシド、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、タングステン酸等が挙げられ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ホウ素、ホウ酸、酸化ジルコニウム及び酸化タングステンが好ましい。

[0065] リチウム複合金属酸化物の表面に被覆材原料をより効率的に被覆するため、被覆材原料はリチウム複合金属酸化物の二次粒子に比べて微粒であることが好ましい。具体的には、被覆材原料の平均二次粒子径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。被覆材原料の平均二次粒子径の下限は小さいほど好ましいが、例えば $0.001\ \mu\text{m}$ である。被覆材原料の平均二次粒子径は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の平均二次粒子径と同様の方法で測定することができる。

[0066] 被覆材原料及びリチウム複合金属酸化物の混合は、リチウム複合金属酸化物製造時における混合と同様に行えばよい。攪拌翼を内部に備えた粉体混合機を用いて混合する方法など、ボールなどの混合メディアを備えず、強い粉碎を伴わない混合装置を用いて混合する方法が好ましい。また、混合後に水を含有する雰囲気中において、保持させることによって被覆層をリチウム複合金属酸化物の表面により強固に付着させることができる。

[0067] 被覆材原料及びリチウム複合金属酸化物の混合後に必要に応じて行う熱処理における熱処理条件（温度、保持時間）は、被覆材原料の種類に応じて、異なる場合がある。熱処理温度は、300℃以上850℃以下の範囲に設定することが好ましく、前記リチウム複合金属酸化物の焼成温度以下の温度であることが好ましい。リチウム複合金属酸化物の焼成温度よりも高い温度であると、被覆材原料がリチウム複合金属酸化物と固溶し、被覆層が形成されない場合がある。熱処理における保持時間は、焼成時の保持時間より短く設定することが好ましい。熱処理における雰囲気としては、前記焼成と同様の雰囲気ガスが挙げられる。

[0068] スパッタリング、CVD、蒸着などの手法を用いることにより、リチウム複合金属酸化物の表面に、被覆層を形成させて、被覆層を有するリチウム複合金属酸化物を得ることもできる。

[0069] また、前記複合金属酸化物又は水酸化物と、リチウム化合物と被覆材原料を混合・焼成することにより被覆層を有するリチウム複合金属酸化物を得られる場合もある。

[0070] リチウム複合金属酸化物の一次粒子又は二次粒子の表面に、被覆層を備えたリチウム複合金属酸化物は、適宜解砕、分級され、リチウム複合金属酸化物とされる。

[0071] <リチウム二次電池用正極活物質>

本実施形態は、前記本実施形態のリチウム複合金属酸化物を有するリチウム二次電池用正極活物質である。

[0072] <リチウム二次電池>

次いで、リチウム二次電池の構成を説明しながら、本発明のリチウム二次電池用正極活物質を、リチウム二次電池の正極活物質として用いた正極、およびこの正極を有するリチウム二次電池について説明する。

[0073] 本実施形態のリチウム二次電池の一例は、正極および負極、正極と負極との間に挟持されるセパレータ、正極と負極との間に配置される電解液を有する。

[0074] 図1A及び図1Bは、本実施形態のリチウム二次電池の一例を示す模式図である。本実施形態の円筒型のリチウム二次電池10は、次のようにして製造する。

[0075] まず、図1Aに示すように、帯状を呈する一对のセパレータ1、一端に正極リード21を有する帯状の正極2、および一端に負極リード31を有する帯状の負極3を、セパレータ1、正極2、セパレータ1、負極3の順に積層し、巻回することにより電極群4とする。

[0076] 次に、図1Bに示すように、電池缶5に電極群4および不図示のインシュレーターを收容した後、缶底を封止し、電極群4に電解液6を含浸させ、正極2と負極3との間に電解質を配置する。さらに、電池缶5の上部をトップインシュレーター7および封口体8で封止することで、リチウム二次電池10を製造することができる。

[0077] 電極群4の形状としては、例えば、電極群4を巻回の軸に対して垂直方向に切断したときの断面形状が、円、楕円、長方形、角を丸めた長方形となるような柱状の形状を挙げることができる。

[0078] また、このような電極群4を有するリチウム二次電池の形状としては、国際電気標準会議（IEC）が定めた電池に対する規格であるIEC60086、又はJISC8500で定められる形状を採用することができる。例えば、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

[0079] さらに、リチウム二次電池は、上記巻回型の構成に限らず、正極、セパレータ、負極、セパレータの積層構造を繰り返し重ねた積層型の構成であってもよい。積層型のリチウム二次電池としては、いわゆるコイン型電池、ボタン型電池、ペーパー型（又はシート型）電池を例示することができる。

[0080] 以下、各構成について順に説明する。

（正極）

本実施形態の正極は、まず正極活物質、導電材およびバインダーを含む正極合剤を調整し、正極合剤を正極集電体に担持させることで製造することができる。

[0081] (導電材)

本実施形態の正極が有する導電材としては、炭素材料を用いることができる。炭素材料として黒鉛粉末、カーボンブラック（例えばアセチレンブラック）、繊維状炭素材料などを挙げることができる。カーボンブラックは、微粒で表面積が大きいため、少量を正極合剤中に添加することにより正極内部の導電性を高め、充放電効率および出力特性を向上させることができるが、多く入れすぎるとバインダーによる正極合剤と正極集電体との結着力、および正極合剤内部の結着力がいずれも低下し、かえって内部抵抗を増加させる原因となる。

[0082] 正極合剤中の導電材の割合は、正極活物質100質量部に対して5質量部以上20質量部以下であると好ましい。導電材として黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

[0083] (バインダー)

本実施形態の正極が有するバインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができる。この熱可塑性樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFということがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEということがある。）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂；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；を挙げることができる。

[0084] これらの熱可塑性樹脂は、2種以上を混合して用いてもよい。バインダーとしてフッ素樹脂およびポリオレフィン樹脂を用い、正極合剤全体に対するフッ素樹脂の割合を1質量%以上10質量%以下、ポリオレフィン樹脂の割合を0.1質量%以上2質量%以下とすることによって、正極集電体との密着力および正極合剤内部の結合力がいずれも高い正極合剤を得ることができる。

[0085] (正極集電体)

本実施形態の正極が有する正極集電体としては、Al、Ni、ステンレスなどの金属材料を形成材料とする帯状の部材を用いることができる。なかでも、加工しやすく、安価であるという点でAlを形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

[0086] 正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、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。

[0087] 正極合剤をペースト化する場合、用いることができる有機溶媒としては、N，N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン系溶媒；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸メチルなどのエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPということがある。）などのアミド系溶媒；が挙げられる。

[0088] 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、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が挙げられる。

[0089] 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。

(負極)

本実施形態のリチウム二次電池が有する負極は、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よく、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電極、および負極活物質単独からなる電極を挙げることができる。

[0090] (負極活物質)

負極が有する負極活物質としては、炭素材料、カルコゲン化合物（酸化物、硫化物など）、窒化物、金属又は合金で、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な材料が挙げられる。

- [0091] 負極活物質として使用可能な炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維および有機高分子化合物焼成体を挙げるができる。
- [0092] 負極活物質として使用可能な酸化物としては、 SiO_2 、 SiO など式 SiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるケイ素の酸化物； TiO_2 、 TiO など式 TiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの酸化物； V_2O_5 、 VO_2 など式 VO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの酸化物； Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO など式 FeO_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の酸化物； SnO_2 、 SnO など式 SnO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの酸化物； WO_3 、 WO_2 など一般式 WO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの酸化物； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 などのリチウムとチタン又はバナジウムとを含有する複合金属酸化物；を挙げるができる。
- [0093] 負極活物質として使用可能な硫化物としては、 Ti_2S_3 、 TiS_2 、 TiS など式 TiS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの硫化物； V_3S_4 、 VS_2 、 VS など式 VS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの硫化物； Fe_3S_4 、 FeS_2 、 FeS など式 FeS_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の硫化物； Mo_2S_3 、 MoS_2 など式 MoS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるモリブデンの硫化物； SnS_2 、 SnS など式 SnS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの硫化物； WS_2 など式 WS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの硫化物； Sb_2S_3 など式 SbS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるアンチモンの硫化物； Se_5S_3 、 SeS_2 、 SeS など式 SeS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるセレンの硫化物；を挙げるができる。
- [0094] 負極活物質として使用可能な窒化物としては、 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ （ここで、 A は Ni および Co のいずれか一方又は両方であり、 $0 < x < 3$ である。）などのリチウム含有窒化物を挙げるができる。

- [0095] これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、1種のみ用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。また、これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、結晶質又は非晶質のいずれでもよい。
- [0096] また、負極活物質として使用可能な金属としては、リチウム金属、シリコン金属およびスズ金属などを挙げることができる。
- [0097] 負極活物質として使用可能な合金としては、 $Li-Al$ 、 $Li-Ni$ 、 $Li-Si$ 、 $Li-Sn$ 、 $Li-Sn-Ni$ などのリチウム合金； $Si-Zn$ などのシリコン合金； $Sn-Mn$ 、 $Sn-Co$ 、 $Sn-Ni$ 、 $Sn-Cu$ 、 $Sn-La$ などのスズ合金； Cu_2Sb 、 $La_3Ni_2Sn_7$ などの合金；を挙げることができる。
- [0098] これらの金属や合金は、例えば箔状に加工された後、主に単独で電極として用いられる。
- [0099] 上記負極活物質の中では、充電時に未充電状態から満充電状態にかけて負極の電位がほとんど変化しない（電位平坦性がよい）、平均放電電位が低い、繰り返し充放電させたときの容量維持率が高い（サイクル特性がよい）などの理由から、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛を主成分とする炭素材料が好ましく用いられる。炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、又は微粉末の凝集体などのいずれでもよい。
- [0100] 前記の負極合剤は、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。バインダーとしては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、PVdF、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンおよびポリプロピレンを挙げることができる。
- [0101] (負極集電体)
- 負極が有する負極集電体としては、 Cu 、 Ni 、ステンレスなどの金属材料を形成材料とする帯状の部材を挙げることができる。なかでも、リチウムと合金を作り難く、加工しやすいという点で、 Cu を形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

[0102] このような負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、正極の場合と同様に、加圧成型による方法、溶媒などを用いてペースト化し負極集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法が挙げられる。

[0103] (セパレータ)

本実施形態のリチウム二次電池が有するセパレータとしては、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2種以上用いてセパレータを形成してもよいし、これらの材料を積層してセパレータを形成してもよい。

[0104] 本実施形態において、セパレータは、電池使用時（充放電時）に電解質を良好に透過させるため、JIS P 8117で定められるガーレー法による透気抵抗度が、50秒/100cc以上、300秒/100cc以下であることが好ましく、50秒/100cc以上、200秒/100cc以下であることがより好ましい。

[0105] また、セパレータの空孔率は、好ましくは30体積%以上80体積%以下、より好ましくは40体積%以上70体積%以下である。セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

[0106] (電解液)

本実施形態のリチウム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。

[0107] 電解液に含まれる電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiBOB （ここで、BOBは、bis(oxalato)borateのことである。）、 LiFSI （ここで、FSIはbis(fluorosulfonyl)imideのことである）、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 な

どのリチウム塩が挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用してもよい。なかでも電解質としては、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。

[0108] また前記電解液に含まれる有機溶媒としては、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-1,3-ジオキサソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、又はこれらの有機溶媒にさらにフルオロ基を導入したもの（有機溶媒が有する水素原子のうち1以上をフッ素原子で置換したもの）を用いることができる。

[0109] 有機溶媒としては、これらのうちの2種以上を混合して用いることが好ましい。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒および環状カーボネートとエーテル類との混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。このような混合溶媒を用いた電解液は、動作温度範囲が広く、高い電流レートにおける充放電を行っても劣化し難く、長時間使用しても劣化し難く、かつ負極の活物質として

天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという多くの特長を有する。

[0110] また、電解液としては、得られるリチウム二次電池の安全性が高まるため、 LiPF_6 などのフッ素を含むリチウム塩およびフッ素置換基を有する有機溶媒を含む電解液を用いることが好ましい。ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルなどのフッ素置換基を有するエーテル類とジメチルカーボネートとを含む混合溶媒は、高い電流レートにおける充放電を行っても容量維持率が高いため、さらに好ましい。

[0111] 上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖又はポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などの有機系高分子電解質を用いることができる。また、高分子化合物に非水電解液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。また $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物を含む無機系固体電解質が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。これら固体電解質を用いることで、リチウム二次電池の安全性をより高めることができることがある。

[0112] また、本実施形態のリチウム二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たす場合もあり、その場合には、セパレータを必要としないこともある。

[0113] 以上のような構成の正極活物質は、上述した本実施形態のリチウム含有複合金属酸化物を用いているため、正極活物質を用いたリチウム二次電池の上限電圧を4.45Vとした高電圧下における充放電効率を向上させることができる。

[0114] また、以上のような構成の正極は、上述した本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質を有するため、リチウム二次電池の上限電圧を4.45Vと

した高電圧下における充放電効率を向上させることができる。

[0115] さらに、以上のような構成のリチウム二次電池は、上述した正極を有するため、従来よりも上限電圧を4.45Vとした高電圧下における充放電効率の高い二次電池となる。

実施例

[0116] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

[0117] 本実施例においては、リチウム複合金属酸化物の評価を次のようにして行った。

[0118] <リチウム複合金属酸化物の断面観察>

リチウム複合金属酸化物の粉末を集束イオンビーム加工装置（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、FB2200）で加工し二次粒子の略中心を通る断面を作製し、前記リチウム複合金属酸化物の断面を集束イオンビーム加工装置を用いて走査イオン顕微鏡像（SIM像）として観察、または走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、S-4800）を用いて走査電子顕微鏡像（SEM像）として観察した。もしくは、正極をイオンミリング装置（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、IM4000）で加工し断面を作製し、前記リチウム複合金属酸化物の断面を走査電子顕微鏡を用いてSEM像として観察した。なお、レーザー回折式粒度分布測定で得られた50%累積体積粒度D50（ μm ） $\pm 5\%$ の最大径を示すリチウム複合金属酸化物を選択し、リチウム複合金属酸化物の粒子が枠内に納まる最大の倍率で撮影した。

[0119] <一次粒子アスペクト比の測定方法>

アスペクト比の測定には、走査型電子顕微鏡画像を用いた。一次粒子をサンプルとして観察した。観察したサンプルの最長径の長さxに対して垂直な最大径の長さyの比率（ x/y ）を算出し、その平均値を求めた。

[0120] [アスペクト比が2.0以上の基準一次粒子の存在割合の測定方法]

二次粒子の断面の外縁で囲まれる図形において前記図形の面積をSとしたとき、前記図形の重心位置を中心とし、以下の式で算出されるrを半径とする

仮想円を想定し、当該仮想円に囲まれる部分を中心部とし、前記図形から中心部を除いた部分を表面部とした。

$$r = (S / \pi)^{0.5} / 2$$

[0121] 二次粒子断面中心部におけるアスペクト比が2.0以上の基準一次粒子の存在割合は、以下のようにして算出した。

二次粒子断面中心部におけるアスペクト比が2.0以上の基準一次粒子の存在割合 (%)

$$= X1 / X2 \times 100$$

X1及びX2は下記の数进行意味する。

X1：二次粒子中心部に重心が存在する一次粒子のうちアスペクト比が2.0以上の基準一次粒子の数

X2：二次粒子中心部に重心が存在する一次粒子の数

[0122] 二次粒子断面表面部におけるアスペクト比が2.0以上の基準一次粒子の存在割合は、以下のようにして算出した。

二次粒子断面表面部におけるアスペクト比が2.0以上の基準一次粒子の存在割合 (%)

$$= Y1 / Y2 \times 100$$

Y1及びY2は下記の数进行意味する。

Y1：二次粒子表面部に重心が存在する一次粒子のうちアスペクト比が2.0以上の基準一次粒子の数

Y2：二次粒子表面部に重心が存在する一次粒子の数

[0123] [二次粒子中心部と表面部での一次粒子のアスペクト比の平均値の差の測定方法]

二次粒子中心部と表面部での一次粒子のアスペクト比の平均値の差は、以下のようにして算出した。

二次粒子中心部と表面部での一次粒子のアスペクト比の平均値の差

$$= Z1 - Z2$$

Z1及びZ2は下記の数进行意味する。

Z 1 : 二次粒子表面部に重心が存在する一次粒子のアスペクト比の平均値

Z 2 : 二次粒子中心部に重心が存在する一次粒子のアスペクト比の平均値

[0124] [二次粒子中心部での一次粒子のアスペクト比の平均値の測定方法]

二次粒子中心部での一次粒子のアスペクト比の平均値は、以下のようにして算出した。

二次粒子中心部での一次粒子のアスペクト比の平均値

$$= W 1 / W 2$$

W 1 及び W 2 は下記の数进行意味する。

W 1 : 二次粒子中心部に重心が存在する一次粒子のアスペクト比の和

W 2 : 一次粒子中心部に重心が存在する一次粒子の数

[0125] [二次粒子表面部での一次粒子のアスペクト比の平均値の測定方法]

二次粒子表面部での一次粒子のアスペクト比の平均値は、以下のようにして算出した。

二次粒子表面部での一次粒子のアスペクト比の平均値

$$= J 1 / J 2$$

J 1 及び J 2 は下記の数进行意味する。

J 1 : 二次粒子表面部に重心が存在する一次粒子のアスペクト比の和

J 2 : 二次粒子表面部に重心が存在する一次粒子の数

[0126] <リチウム二次電池用正極の作製>

後述する製造方法で得られるリチウム複合金属酸化物を正極活物質とし、該正極活物質と導電材（アセチレンブラック）とバインダー（PVdF）とを、リチウム二次電池用正極活物質：導電材：バインダー＝92：5：3（質量比）の組成となるように加えて混練することにより、ペースト状の正極合剤を調製した。正極合剤の調製時には、N-メチル-2-ピロリドンを有機溶媒として用いた。

[0127] 得られた正極合剤を、集電体となる厚さ40μmのAl箔に塗布して150℃で8時間真空乾燥を行い、リチウム二次電池用正極を得た。このリチウム二次電池用正極の電極面積は1.65cm²とした。

[0128] <リチウム二次電池（コイン型ハーフセル）の作製>

以下の操作を、アルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

<リチウム二次電池用正極の作製>で作製したリチウム二次電池用正極を、コイン型電池R2032用のパーツ（宝泉株式会社製）の下蓋にアルミ箔面を下に向けて置き、その上に積層フィルムセパレータ（ポリエチレン製多孔質フィルムの上に、耐熱多孔層を積層（厚み16 μ m））を置いた。ここに電解液を300 μ l注入した。電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの30：35：35（体積比）混合液に、LiPF₆を1.0mol/lとなるように溶解したものをを用いた。

次に、負極として金属リチウムを用いて、前記負極を積層フィルムセパレータの上側に置き、ガスケットを介して上蓋をし、かしめ機でかしめてリチウム二次電池（コイン型ハーフセルR2032。以下、「ハーフセル」と称することがある。）を作製した。

[0129] ・充放電試験

上記の方法で作製したハーフセルを用いて、以下に示す条件で充放電試験を実施し、初回充放電容量を算出した。

<充放電試験>

試験温度25 $^{\circ}$ C

充電最大電圧4.45V、充電時間6時間、充電電流0.2CA、定電流定電圧充電

放電最小電圧2.5V、放電時間5時間、放電電流0.2CA、定電流放電<充放電効率の算出>

上記条件で充放電した際の充電容量と、放電容量とから、下記の計算式に基づいて体積容量密度を求めた。

初回充放電効率（%）＝初回放電容量（mAh/g）／初回充電容量（mAh/g）×100

[0130] （実施例1）

リチウム二次電池用正極活物質 1 の製造

[ニッケルコバルト複合水酸化物製造工程]

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 65℃に保持した。

[0131] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子の原子比が 0.90 : 0.10 となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0132] 次に、容積が 15 L の反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と、錯化剤として硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、空気を混合した窒素ガスを連続通気させた。反応槽内の溶液の pH が 40℃での測定において 11.65 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、反応槽の NH₃濃度が 7.0 g/L となるよう硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、1500 rpm で攪拌し続けることで、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、脱水、単離し、105℃で乾燥することにより、ニッケルコバルト複合水酸化物 1 を得た。

[0133] [混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルト複合水酸化物 1 と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co) = 1.07$ となるように秤量して混合した。

[0134] [焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、720℃で 6 時間焼成することでリチウム二次電池用正極活物質 1 を得た。

[0135] リチウム二次電池用正極活物質 1 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 1 の組成分析を行い、組成式 (1) に対応させたところ、 $x = 0.053$ 、 $y = 0.101$ 、 $z = 0$ 、 $w = 0$ であった。

[0136] リチウム二次電池用正極活物質 1 の二次粒子の表面部と、中心部のそれぞれの基準一次粒子の存在割合、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアス

ペクト比の平均値と、中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差、二次粒子表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、二次粒子中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値、二次粒子断面の上限電圧を 4.45 V とした高電圧下における初回充放電効率の結果を表 1 に記載する。

[0137] (実施例 2)

リチウム二次電池用正極活物質 2 の製造

[ニッケルコバルト複合水酸化物製造工程]

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 65 °C に保持した。

[0138] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子の原子比が 0.90 : 0.10 となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0139] 次に、容積が 15 L の反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と、錯化剤として硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、空気を混合した窒素ガスを連続通気させた。反応槽内の溶液の pH が 40 °C での測定において 11.31 となるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、反応槽の NH₃ 濃度が 3.2 g/L となるよう硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、1500 rpm で攪拌し続けることで、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、脱水、単離し、105 °C で乾燥することにより、ニッケルコバルト複合水酸化物 2 を得た。

[0140] [混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルト複合水酸化物 2 と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co) = 1.07$ となるように秤量して混合した。

[0141] [焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、720℃で6時間焼成することでリチウム二次電池用正極活物質2を得た。

[0142] リチウム二次電池用正極活物質2の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質2の組成分析を行い、組成式(1)に対応させたところ、 $x = 0.055$ 、 $y = 0.099$ 、 $z = 0$ 、 $w = 0$ であった。

[0143] リチウム二次電池用正極活物質2の二次粒子の表面部と、中心部のそれぞれの基準一次粒子の存在割合、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値と、中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差、二次粒子表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、二次粒子中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、二次粒子断面の上限電圧を4.45Vとした高電圧下における初回充放電効率の結果を表1に記載する。

[0144] (実施例3)

リチウム二次電池用正極活物質3の製造

[ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物製造工程]

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を55℃に保持した。

[0145] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子の原子比が0.90:0.07:0.02となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0146] 次に、容積が500Lの反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アルミニウム水溶液と、錯化剤として硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。硫酸アルミニウム水溶液はニッケル原子と

コバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子の原子比が0.90 : 0.07 : 0.02 : 0.01となるように流量を調整し添加した。反応槽内の溶液のpHが40℃での測定において11.65となるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、反応槽のNH₃濃度が7.2g/Lとなるよう硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、750rpmで攪拌し続けることで、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物3を得た。

[0147] [混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物3と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.00$ となるように秤量して混合した。

[0148] [焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、600℃で5時間保持後に温度を上げて750℃で10時間焼成することでリチウム二次電池用正極活物質3を得た。

[0149] リチウム二次電池用正極活物質3の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質3の組成分析を行い、組成式(1)に対応させたところ、 $x = 0.010$ 、 $y = 0.071$ 、 $z = 0.021$ 、 $w = 0.009$ であった。

[0150] リチウム二次電池用正極活物質3の二次粒子の表面部と、中心部のそれぞれの基準一次粒子の存在割合、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値と、中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差、二次粒子表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、二次粒子中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、中心部に

存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値、二次粒子断面の上限電圧を 4.45 V とした高電圧下における初回充放電効率の結果を表 1 に記載する。

[0151] (実施例 4)

リチウム二次電池用正極活物質 4 の製造

[ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物製造工程]

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 60°C に保持した。

[0152] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子の原子比が 0.855 : 0.095 : 0.02 となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0153] 次に、容積が 500 L の反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アルミニウム水溶液と、錯化剤として硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、空気を混合した窒素ガスを連続通気させた。硫酸アルミニウム水溶液はニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子の原子比が 0.855 : 0.095 : 0.02 : 0.03 となるように流量を調整し添加した。反応槽内の溶液の pH が 40°C での測定において 12.12 となるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、反応槽の NH_3 濃度が 6.5 g/L となるよう硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、750 rpm で攪拌し続けることで、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105°C で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 4 を得た。

[0154] [混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 4 と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1.00$ となるように秤量して混合した。

[0155] [焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、770℃で5時間焼成することでリチウム二次電池用正極活物質4を得た。

[0156] リチウム二次電池用正極活物質4の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質4の組成分析を行い、組成式(1)に対応させたところ、 $x = -0.011$ 、 $y = 0.094$ 、 $z = 0.02$ 、 $w = 0.028$ であった。

[0157] リチウム二次電池用正極活物質4の二次粒子の表面部と、中心部のそれぞれの基準一次粒子の存在割合、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値と、中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差、二次粒子表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、二次粒子中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値、二次粒子断面の上限電圧を4.45Vとした高電圧下における初回充放電効率の結果を表1に記載する。

[0158] (実施例5)

リチウム二次電池用正極活物質5の製造

[ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物製造工程]

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を50℃に保持した。

[0159] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子の原子比が0.55:0.21:0.24となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0160] 次に、容積が500Lの反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と、錯化剤として硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、空気を混合した窒素ガスを連続通気させた。反応槽内の溶液のpHが40℃での測定において10.8となるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、反応槽のNH₃濃度が

2. 6 g/Lとなるよう硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、750 rpmで攪拌し続けることで、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物5を得た。

[0161] [混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物5と炭酸リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.07$ となるように秤量して混合した。

[0162] [焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、760℃で4時間保持後に温度を上げて910℃で6時間焼成することでリチウム二次電池用正極活物質5を得た。

[0163] リチウム二次電池用正極活物質5の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質5の組成分析を行い、組成式(1)に対応させたところ、 $x = 0.027$ 、 $y = 0.207$ 、 $z = 0.240$ 、 $w = 0$ であった。

[0164] リチウム二次電池用正極活物質5の二次粒子の表面部と、中心部のそれぞれの基準一次粒子の存在割合、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値と、中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差、二次粒子表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、二次粒子中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、二次粒子断面の上限電圧を4.45Vとした高電圧下における初回充放電効率の結果を表1に記載する。

[0165] (実施例6)

リチウム二次電池用正極活物質 6 の製造

[ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物製造工程]

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 50℃に保持した。

[0166] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子の原子比が 0.55 : 0.21 : 0.24 となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0167] 次に、容積が 500 L の反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と、錯化剤として硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、空気を混合した窒素ガスを連続通気させた。反応槽内の溶液の pH が 40℃での測定において 11.12 となるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、反応槽の NH₃ 濃度が 6.3 g/L となるよう硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、750 rpm で攪拌し続けることで、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 6 を得た。

[0168] [混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 6 と炭酸リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.07$ となるように秤量して混合した。

[0169] [焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、760℃で 1 時間保持後に温度を上げて 910℃で 6 時間焼成することでリチウム二次電池用正極活物質 6 を得た。

[0170] リチウム二次電池用正極活物質 6 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 6 の組成分析を行い、組成式 (1) に対応させたところ、 $x = 0.03$ 、 $y = 0.207$ 、 $z = 0.242$ 、 $w = 0$ であった。

[0171] リチウム二次電池用正極活物質6の二次粒子の表面部と、中心部のそれぞれの基準一次粒子の存在割合、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値と、中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差、二次粒子表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、二次粒子中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、二次粒子断面の上限電圧を4.45Vとした高電圧下における初回充放電効率の結果を表1に記載する。

[0172] (比較例1)

リチウム二次電池用正極活物質C1の製造

[ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物製造工程]

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を50℃に保持した。

[0173] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子の原子比が0.90:0.07:0.2となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0174] 次に、容積が15Lの反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アルミニウム水溶液と、錯化剤として硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。硫酸アルミニウム水溶液はニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子の原子比が0.90:0.07:0.02:0.01となるように流量を調整し添加した。反応槽内の溶液のpHが40℃での測定において12.3となるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、反応槽のNH₃濃度が5.8g/Lとなるよう硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、1500rpmで攪拌し続けることで、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、脱水、単離し、105℃で乾燥することにより、

ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物C 1を得た。

[0175] [混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物C 1と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.03$ となるように秤量して混合した。

[0176] [焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、700℃で5時間保持後に温度を上げて760℃で10時間焼成することでリチウム二次電池用正極活物質C 1を得た。

[0177] リチウム二次電池用正極活物質C 1の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質C 1の組成分析を行い、組成式(1)に対応させたところ、 $x = -0.005$ 、 $y = 0.069$ 、 $z = 0.02$ 、 $w = 0.012$ であった。

[0178] リチウム二次電池用正極活物質C 1の二次粒子の表面部と、中心部のそれぞれの基準一次粒子の存在割合、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値と、中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差、二次粒子表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、二次粒子中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、二次粒子断面の上限電圧を4.45Vとした高電圧下における初回充放電効率の結果を表1に記載する。

[0179] (比較例2)

リチウム二次電池用正極活物質C 2の製造

[ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物製造工程]

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を45℃に保持した。

[0180] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子の原子比が0.855 : 0.095 : 0.02となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0181] 次に、容積500Lの反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アルミニウム水溶液と、錯化剤として硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、空気を混合した窒素ガスを連続通気させた。硫酸アルミニウム水溶液はニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子の原子比が0.855 : 0.095 : 0.02 : 0.03となるように流量を調整し添加した。反応槽内の溶液のpHが40℃での測定において12.66となるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、反応槽のNH₃濃度が7.3g/Lとなるよう硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、750rpmで攪拌し続けることで、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物C2を得た。

[0182] [混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物C2と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.03$ となるように秤量して混合した。

[0183] [焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、770℃で5時間焼成することでリチウム二次電池用正極活物質C2を得た。

[0184] リチウム二次電池用正極活物質C2の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質C2の組成分析を行い、組成式(1)に対応させたところ、 $x = 0.002$ 、 $y = 0.094$ 、 $z = 0.02$ 、 $w = 0.029$ であった。

[0185] リチウム二次電池用正極活物質C2の二次粒子の表面部と、中心部のそれぞれの基準一次粒子の存在割合、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のA

スペクト比の平均値と、中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差、二次粒子表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、二次粒子中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値、二次粒子断面の上限電圧を 4.45 V とした高電圧下における初回充放電効率の結果を表 1 に記載する。

[0186] (比較例 3)

リチウム二次電池用正極活物質 C 3 の製造

[ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物製造工程]

攪拌器およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 58°C に保持した。

[0187] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子の原子比が 0.855 : 0.095 : 0.05 となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0188] 次に、容積 500 L の反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と、錯化剤として硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。反応槽内の溶液の pH が 40°C での測定において 12.75 となるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、反応槽の NH_3 濃度が 6.3 g/L となるよう硫酸アンモニウム水溶液を連続的に添加し、750 rpm で攪拌し続けることで、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105°C で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 C 3 を得た。

[0189] [混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 C 3 と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.05$ となるように秤量して混合した。

[0190] [焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、770℃で5時間焼成することでリチウム二次電池用正極活物質C3を得た。

[0191] リチウム二次電池用正極活物質C3の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質C3の組成分析を行い、組成式(1)に対応させたところ、 $x=0.02$ 、 $y=0.095$ 、 $z=0.05$ 、 $w=0$ であった。

[0192] リチウム二次電池用正極活物質C3の二次粒子の表面部と、中心部のそれぞれの基準一次粒子の存在割合、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値と、中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差、二次粒子表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、二次粒子中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、表面部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xの平均値、中心部に存在する一次粒子の最長径xに垂直な最大径yの平均値、二次粒子断面の上限電圧を4.45Vとした高電圧下における初回充放電効率の結果を表1に記載する。

[0193]

[表1]

	正極活物質	x	y	z	w	(A)		(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	4.45V 充放電 効率 (%)
						表面部	中心部								
実施例1	正極活物質1	0.053	0.101	0.000	0.000	57	35	0.377	2.303	1.926	0.973	0.429	0.799	0.436	91.4
実施例2	正極活物質2	0.055	0.099	0.000	0.000	58	27	0.529	2.258	1.729	0.856	0.369	0.598	0.351	90.9
実施例3	正極活物質3	0.010	0.071	0.021	0.009	56	27	0.535	2.240	1.705	0.453	0.209	0.342	0.201	89.5
実施例4	正極活物質4	-0.011	0.094	0.020	0.028	44	22	0.325	2.105	1.780	0.811	0.407	0.637	0.379	88.1
実施例5	正極活物質5	0.027	0.207	0.240	0.000	55	35	0.442	2.379	1.937	0.998	0.454	0.674	0.382	88.0
実施例6	正極活物質6	0.030	0.207	0.242	0.000	55	27	0.314	2.155	1.841	0.944	0.478	0.810	0.466	87.0
比較例1	正極活物質C1	-0.005	0.069	0.020	0.012	22	13	0.127	1.702	1.575	0.307	0.190	0.310	0.205	78.5
比較例2	正極活物質C2	0.002	0.094	0.020	0.029	25	18	0.292	1.878	1.586	0.723	0.410	0.456	0.302	81.8
比較例3	正極活物質C3	0.020	0.095	0.050	0.000	26	17	0.150	1.801	1.651	0.643	0.380	0.345	0.221	79.9

[0194] 表1中、(A)～(H)は下記の項目を意味する。

(A)：二次粒子の表面部と、中心部のそれぞれに存在する基準一次粒子の存在割合。

単位：％。

(B) : 二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値と、中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値の差。

(C) : 二次粒子表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値。

(D) : 二次粒子中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値。

(E) : 表面部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値。単位 : μm 。

(F) : 表面部に存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値。
単位 : μm 。

(G) : 中心部に存在する一次粒子の最長径 x の平均値。単位 : μm 。

(H) : 中心部に存在する一次粒子の最長径 x に垂直な最大径 y の平均値。
単位 : μm 。

[0195] 上記表 1 に記載の通り、実施例 1 ~ 6 のリチウム二次電池用正極活物質は、上限電圧を 4.45 V とした高電圧下における充放電効率が、比較例 1 ~ 3 に比べて約 5 % 以上も高かった。

符号の説明

[0196] 1 … セパレータ、2 … 正極、3 … 負極、4 … 電極群、5 … 電池缶、6 … 電解液、7 … トップインシュレーター、8 … 封口体、10 … リチウム二次電池、21 … 正極リード、31 … 負極リード

請求の範囲

[請求項1]

一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウム複合金属酸化物であって、前記二次粒子の断面画像を取得し、断面画像を観察したときに、二次粒子の中心部に存在する基準一次粒子の存在割合は20%以上50%以下であり、二次粒子の表面部に存在する基準一次粒子の存在割合は30%以上100%以下である、リチウム複合金属酸化物。

(ただし、基準一次粒子とは、二次粒子の断面画像において観察される一次粒子であって、アスペクト比が2.0以上の一次粒子を意味する。

前記中心部は前記二次粒子の断面画像の外縁で囲まれる図形において、前記図形の面積をSとしたときに、前記図形の重心位置を中心とし、以下の式で算出されるrを半径とする仮想円に囲まれる部分である。

$$r = (S / \pi)^{0.5} / 2$$

前記表面部とは、前記図形から前記仮想円を除いた部分である。)

[請求項2]

一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウム複合金属酸化物であって、

前記二次粒子の表面部では、細長形状の前記一次粒子が前記二次粒子の中心から外側に向かって放射状に配列して凝集し、

二次粒子の中心部に存在する前記基準一次粒子の存在割合は、表面部に存在する前記基準一次粒子の割合より少なく、

前記二次粒子の断面画像を取得し、断面画像を観察したときに、二次粒子の中心部に存在する基準一次粒子の存在割合は20%以上50%以下であり、二次粒子の表面部に存在する基準一次粒子の存在割合は30%以上100%以下である、リチウム複合金属酸化物。

(ただし、基準一次粒子とは、二次粒子の断面画像において観察される一次粒子であって、アスペクト比が2.0以上の一次粒子を意味す

る。

前記中心部は前記二次粒子の断面画像の外縁で囲まれる図形において、前記図形の面積を S としたときに、前記図形の重心位置を中心とし、以下の式で算出される r を半径とする仮想円に囲まれる部分である。

$$r = (S / \pi)^{0.5} / 2$$

前記表面部とは、前記図形から前記仮想円を除いた部分である。）

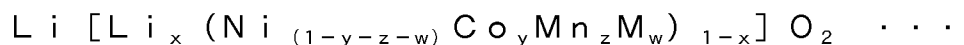
[請求項3] 前記二次粒子の中心部に存在する前記基準一次粒子の存在割合は20%以上40%未満であり、前記二次粒子の表面部に存在する前記基準一次粒子の存在割合は40%以上100%以下である、請求項2に記載のリチウム複合金属酸化物。

[請求項4] 前記断面画像において、二次粒子の中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値と、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値との差が0.30以上1.0以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム複合金属酸化物。

[請求項5] 前記断面画像において、二次粒子の表面部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値が、1.85以上3.00以下である請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム複合金属酸化物。

[請求項6] 前記断面画像において、二次粒子の中心部に存在する一次粒子のアスペクト比の平均値が、1.66以上2.00以下である請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム複合金属酸化物。

[請求項7] 下記式(1)を満たす請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム複合金属酸化物。



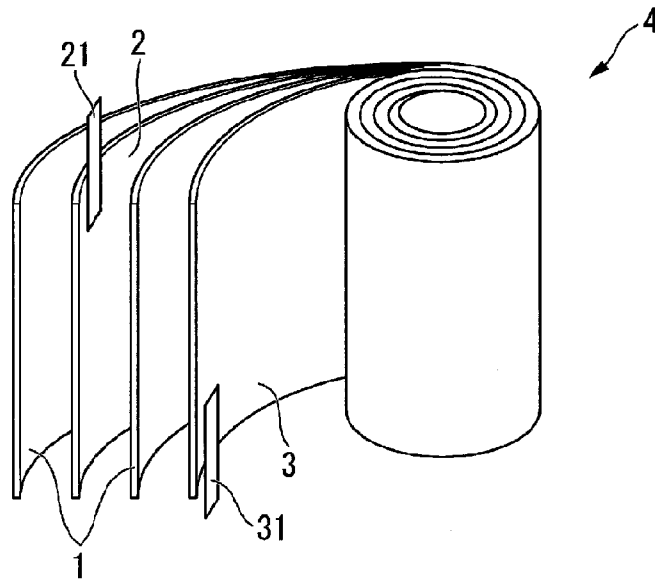
(1)

($-0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、 $y+z+w < 1$ 、 M はMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、M

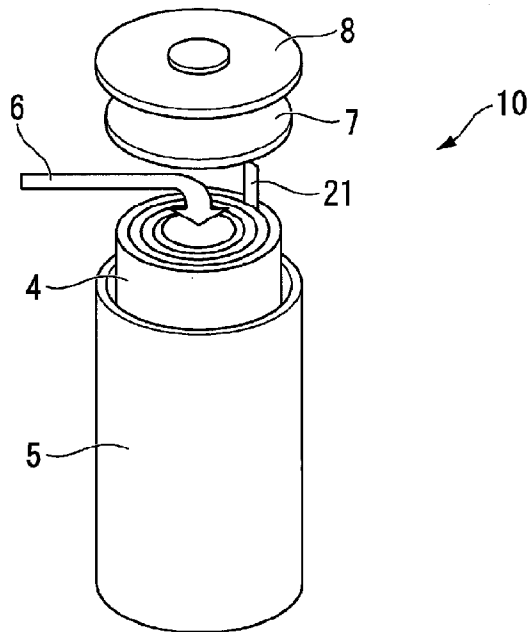
o、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選択される1種以上の元素を表す。)

- [請求項8] 前記式(1)におけるxの範囲が、 $0 < x \leq 0.2$ を満たす請求項7に記載のリチウム複合金属酸化物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム複合金属酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項10] 請求項9に記載のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池用正極。
- [請求項11] 請求項10に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

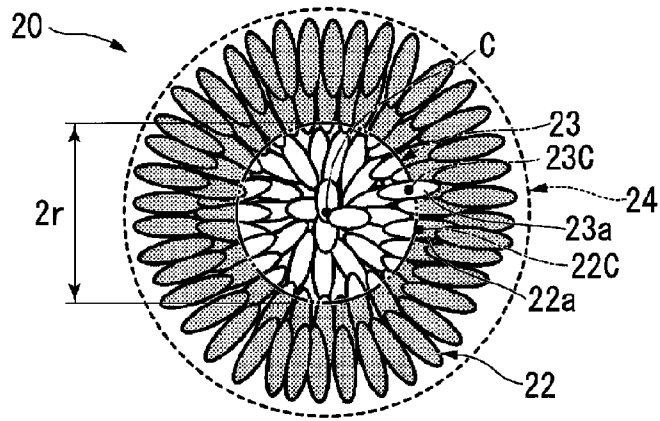
[図1A]



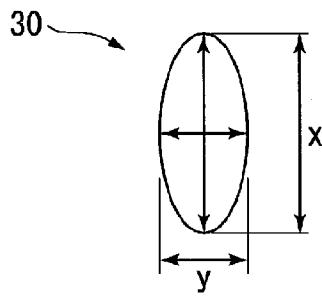
[図1B]



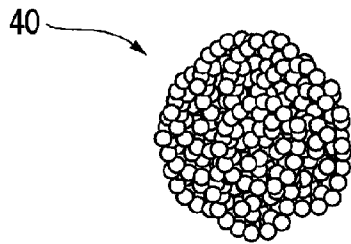
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/012264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C01G53/00 (2006.01) i, H01M4/505 (2010.01) i, H01M4/525 (2010.01) i
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl. C01G53/00, H01M4/505, H01M4/525

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-506156 A (LG CHEM, LTD.) 01 March 2018 & US 2018/0013129 A1 & WO 2016/204563 A1 & EP 3312912 A1 & KR 10-2016-0149162 A & CN 107408667 A	1-11
A	JP 2017-533568 A (ECOPRO BM CO.) 09 November 2017 & US 2016/0181597 A1 & WO 2016/021791 A1 & KR 10-1568263 B & CN 105453311 A	1-11

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

* Special categories of cited documents:	“I” 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 14 May 2019 (14.05.2019)	Date of mailing of the international search report 28 May 2019 (28.05.2019)
---	--

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/JP2019/012264

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/002158 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 07 January 2016 (Family: none)	1-11
A	US 2014/0158932 A1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANGUNIVERSITY)) 12 June 2014 & WO 2013/183974 A1 & EP 2882013 A1 & KR 10-2013-0138073 A & CN 104521039 A	1-11
A	WO 2018/020845 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 01 February 2018 (Family: none)	1-11
A	WO 2006/118279 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 09 November 2006 & US 2009/0029253 A1 & EP 1876664 A1 & KR 10-2010-0099337 A & CN 101167209 A	1-11
A	WO 2016/175597 A1 (LG CHEM. LTD.) 03 November 2016 & JP 2018-515884 A & US 2018/0108940 A1 & EP 3291340 A1 & KR 10-2016-0129764 A & CN 107534140 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(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. C01G53/00, H01M4/505, H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2019年
 日本国実用新案登録公報 1996-2019年
 日本国登録実用新案公報 1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-506156 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2018.03.01, & US 2018/0013129 A1 & WO 2016/204563 A1 & EP 3312912 A1 & KR 10-2016-0149162 A & CN 107408667 A	1-11
A	JP 2017-533568 A (株式会社エコプロ ビーエム) 2017.11.09, & US 2016/0181597 A1 & WO 2016/021791 A1 & KR 10-1568263 B & CN 105453311 A	1-11

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.05.2019	国際調査報告の発送日 28.05.2019
--------------------------	--------------------------

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） 村岡 一磨 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	3448
--	---	----	------

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
A	WO 2016/002158 A1 (三洋電機株式会社) 2016. 01. 07, (ファミリーなし)	1-11
A	US 2014/0158932 A1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 2014. 06. 12, & WO 2013/183974 A1 & EP 2882013 A1 & KR 10-2013-0138073 A & CN 104521039 A	1-11
A	WO 2018/020845 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2018. 02. 01, (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2006/118279 A1 (日産自動車株式会社) 2006. 11. 09, & US 2009/0029253 A1 & EP 1876664 A1 & KR 10-2010-0099337 A & CN 101167209 A	1-11
A	WO 2016/175597 A1 (LG CHEM. LTD.) 2016. 11. 03, & JP 2018-515884 A & US 2018/0108940 A1 & EP 3291340 A1 & KR 10-2016-0129764 A & CN 107534140 A	1-11