

(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
2012年1月19日(19.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/008532 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066109
- (22) 国際出願日: 2011年7月14日(14.07.2011)
- (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 2010-161815 2010年7月16日(16.07.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高▲野▼ 彰司(TAKANO Shoji). 志塚 賢治(SHIZUKA Kenji). 金 呈▲民▼(KIM Jungmin). 草野 智博(KUSANO Tomohiro). 木島 正人(KIJIMA Masato).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番1
- 3号 虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) Abstract: Disclosed is a positive electrode for lithium secondary batteries which can impart greater capacity, greater output, and longer life to lithium secondary batteries. Also disclosed is a lithium secondary battery using same. Specifically disclosed is a positive electrode for a lithium secondary batteries which includes an active material and a conductive material, wherein the active material includes a lithium transition metal compound with a function whereby a lithium ion can be inserted into the compound and can be removed from the compound, said lithium transition metal compound has a peak of 800 - 1,000 cm^{-1} in the surface enhanced raman spectrum, and the conductive material includes carbon black that has a specific surface area by nitrogen adsorption (N_2SA) of 70 - 300 m^2/g , and an average particle diameter of 10 - 35 nm. Also disclosed is a lithium secondary battery using the positive electrode.

(57) 要約: 本発明は、リチウム二次電池の高容量化、高出力化と長寿命化とを両立し得るリチウム二次電池用正極と、このリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。本発明は、活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、該活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能機能を有するリチウム遷移金属系化合物を含有し、リチウム遷移金属系化合物が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、800~1000 cm^{-1} にピークを有し、該導電材が、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が70~300 m^2/g 、かつ平均粒径が、10~35 nmであるカーボンブラックを含む、リチウム二次電池用正極、及びこれを用いたリチウム二次電池に関する。



WO 2012/008532 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用正極およびそれを用いたリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池等に用いられるリチウム二次電池用正極と、このリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型軽量化や高機能化に伴い、これらに用いるリチウム二次電池の開発が進められている。これらリチウム二次電池に用いられる正極には、通常、電子を蓄えたり放出できる機能を有する活物質が必要であるが、この活物質は電子伝導性が必ずしも高くなかったり、使用中に電子伝導性の低下が生じたりするため、活物質単独だけではうまく機能しない場合が多い。そこで活物質同士の間や活物質と集電体との間の導電パスをとるために、通常、活物質に、電子伝達機能を有する導電材が混合使用されている。

[0003] この導電材には、通常、有機物を高温で燃焼ないし焼成した良導電性の炭素質材料が用いられるが、その物性が正極ひいてはリチウム二次電池の性能を大きく左右することが知られている。

[0004] 以下に、例としてリチウム二次電池について説明するが、本発明のリチウム二次電池は、導電材の効果が損なわれない限り、その種類が限定されるものではない。

[0005] リチウム二次電池の中で、リチウム二次電池ないしリチウムイオン二次電池と呼ばれる二次電池は、エネルギー密度及び出力密度等に優れ、小型化・軽量化が可能であるため、ノート型パソコン、携帯電話及びハンディビデオカメラなどの携帯機器やハイブリッド電気自動車用の電源として使用されており、さらに高性能化の研究が盛んである。

[0006] リチウム二次電池の正極活物質には、リチウムを吸蔵・放出可能な化合物

が用いられる。より具体的には、正極活物質には通常スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物や、層状構造を有するリチウムコバルト酸化物等のリチウム遷移金属酸化物が用いられる。

[0007] 正極には、これらの活物質を導電材および結着材（バインダー）と共に集電体に付着させたものが用いられる。特に、正極は、活物質の電子伝導性が低く、導電材がないと十分に作動しないため、導電材の配合が必要とされる。

[0008] その導電材としては、アセチレンブラックやケッチェンブラック等のカーボンブラックが広く用いられているが、特にアセチレンブラックが主に用いられている。

[0009] しかしながら、近年、電子機器のさらなる軽量化や、長時間作動等の高性能化の要求により、リチウム二次電池にもより一層の高容量化、高出力化と長寿命化が求められている。そして、それに応じて、正極に用いる活物質の改良や、導電材の改良が必要となっている。

[0010] 電池の高容量化とは、電池の正極を作成する際に、正極活物質、導電材および結着材を極板にできるだけ密に詰め込むことである。これには、正極作成工程の段階や捲回時にクラックが入りづらくする必要がある。従って、極板にするには、特定の正極活物質および特定の導電材を選択することにより、極板の強度を高めることが重要である。

電池の高出力化とは、従来より高い電流で電池を充放電させても、分極が少なく、高い容量を引き出せるようにすることであり、これには導電材が正極の中で有効な導電パスを形成し、活物質本来の性能を十分に引き出すことが重要である。

[0011] 一方、電池の長寿命化は、充放電の繰り返しサイクル数を従来より多くしても電池性能の劣化を抑えるということである。これには正極活物質と導電材が、効率的に導電パスをとることが重要である。従って、極板としたときに、特定の正極活物質および特定の導電材を選択することにより、正極表面と導電材との密着性を高めることが重要である。

本出願人は、特許文献1のとおり、レート・出力特性といった負荷特性の向上を図りつつ粉体物性の改善を図るという課題を解決するために、嵩密度の向上や比表面積の最適化をはかるべく鋭意検討を重ねた結果、B、Biから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有する化合物と、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有する化合物をそれぞれ1種以上、規定の割合で併用添加した後、焼成することにより、前述の改善効果を損なうことなく、取り扱いや正極調製の容易なりチウム含有遷移金属系化合物粉体を得ることができ、リチウム二次電池正極材料として、優れた粉体物性と高い負荷特性、耐高電圧性、高安全性を示し、低コスト化が可能なりチウム遷移金属系化合物粉体を得ることができること、また、このようなりチウム遷移金属系化合物粉体は、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて特長的なピークを有することを見出した。

[0012] また、特許文献2には、特定のカーボンブラックと正極活物質を用いて正極を作成することで、電池としたときにリチウム二次電池の高出力化と長寿命化とを両立し得るリチウム二次電池用正極を作成できることが記載されている。

また、特許文献3および4には、低分子量のバインダーを正極作製時に用いる事が記載されている。

特許文献5には安息角が70度以下であるコバルト酸リチウムにより、初期放電容量及びサイクル特性が改善できることが記載されている。

特許文献6には効率の高い正極活物質の分級手法について記載されており、結果として本願発明の範囲に該当する安息角を有する正極活物質が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：日本国特開2008-270161号公報

特許文献2：日本国特開2006-210007号公報

特許文献3：日本国特開2009-37937号公報

特許文献4：日本国特開2005-268206号公報

特許文献5：日本国特開2001-307729号公報

特許文献6：日本国特開2006-278031号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 前述の如く、最近のリチウム二次電池にはさらなる高容量化、高出力化ないし長寿命化、さらにはこれら全ての特性の向上が同時に求められている。ここで、特許文献1のような正極活物質は、正極としたときに電子抵抗が高くなり導電パス維持が重要となるため、サイクル特性のさらなる向上が望まれていた。また、特許文献2のように、表面に塩基性を有していない正極活物質を用いてリチウム二次電池用正極を作成しても安全性には、未だ課題が残っていた。

これに対し、特許文献1のような正極活物質に対し、特許文献2のような導電材を用いることで、導電材の形状が正極活物質表面に接触しやすく、その接触を維持した状態を保ちやすいため、導電パスの維持力が向上していると推察される。

また、特許文献3および4には、低分子量のバインダーを正極作製時に用いる事が記載されているが、窒素吸着比表面積が大きい、または、平均粒子径が小さい、または揮発分が多いなどの特徴を有する特定の導電材を用いる際の正極スラリーの安定性などについては一切記載されておらず、そのような技術的思想を示唆させるような記述もない。

また、特許文献5及び特許文献6には本願発明の安息角については記載されているが、表面処理を行っておらず体積抵抗率が低いため、特許文献1の様な体積抵抗率が高い材料の電池特性の向上については考慮されていなかった。

[0015] 本発明の第一の態様は、リチウム二次電池の高出力化と長寿命化の両方の要求を満たすために、その正極に使用する好適なカーボンブラックの物性設計に基づき、このようなカーボンブラックを用いて、リチウム二次電池の高

出力化と長寿命化とを両立し得るリチウム二次電池用正極と、このリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

[0016] 本発明の第二の態様は、リチウム二次電池の高出力化と長寿命化の両方の要求を満たすために、特定の導電材を用いる際に、結着材の種類を選択することで、リチウム二次電池の高出力化と長寿命化とを両立し得るリチウム二次電池用正極と、このリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

[0017] 本発明の第三の態様は、リチウム二次電池の高出力化と長寿命化の両方の要求を満たすために、特定の表面状態の正極活物質を用いることにより、正極活物質と導電材の密着性を高めことによって、体積抵抗率が高い正極においてもリチウム二次電池の高出力化と長寿命化とを両立し得るリチウム二次電池用正極と、このリチウム二次電池用正極を用いた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

[0018] 第一に、本発明者らは、リチウム二次電池の高出力化と長寿命化を図るべく、特定の活物質とリチウム二次電池用正極用導電材として用いるカーボンブラックと、これを用いたリチウム二次電池の電気化学的特性との相関について検討した結果、特定の活物質に対しては、カーボンブラックの物性のうち、導電材の粉体物性が、出力の向上とサイクル寿命の向上に大きな影響を与えること、これらの物性が特定の値を有するカーボンブラックがリチウム二次電池の出力と寿命の向上を同時に実現できることを見出し、本発明に至った。

[0019] 第二に、本発明者らは、リチウム二次電池の高出力化と長寿命化を図るべく、特定の導電材を用いる際に、結着材の種類を選択することで、これを用いたリチウム二次電池の電気化学的特性との相関について検討した結果、特定の導電材を用いる際に、特定の導電材を用いる際に、結着材の種類を選択することで、正極を作製する際のスラリーにおけるポットライフの改善が可能であることを見出し、本発明に至った。

[0020] 第三に、本発明者らは、リチウム二次電池の高出力化と長寿命化を図るべく、特定の表面状態の正極活物質を用いることにより正極活物質と導電材の密着性を高め、これを用いたリチウム二次電池の電気化学的特性との相関について検討した結果、活物質粉体の体積抵抗率がある一定の値以上の正極を用いる場合において活物質粉体の安息角が出力の向上とサイクル寿命の向上に大きな影響を与えること、及び安息角が一定の値以上であるときにリチウム二次電池の出力と寿命の向上を同時に実現できることを見出し、本発明に至った。

[0021] 本発明で用いるカーボンブラックは、規定される粉体物性を満たせば、その製造法などは制限されない。ただし、一例としては、後述のカーボンブラックに基づくものである。すなわち、本発明者らは、後述のオイルファーネスカーボンブラックをリチウム二次電池用正極の導電材として用いた場合に、優れた特性を発揮することを見出した。

すなわち、本発明は、以下を要旨とするものである。

[0022] [A 1] 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、
該活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を含有し、
リチウム遷移金属系化合物が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下にピークを有し、
該導電材が、窒素吸着比表面積 ($N_2\text{SA}$) が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均粒径が、 10 nm 以上、 35 nm 以下であるカーボンブラックを含む、
リチウム二次電池用正極。

[A 2] リチウム遷移金属系化合物が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下のピークの半値幅が 30 cm^{-1} 以上である上記 [A 1] に記載のリチウム二次電池用正極。

[A 3] リチウム遷移金属系化合物が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 $600 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度に対する、 800 cm^{-1} 以

上、 1000 cm^{-1} 以下のピークの強度が0.04より大きい、上記[A1]または[A2]に記載のリチウム二次電池用正極。

[A4] 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、
該活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を含有し、添加元素1としてB及びBiから選ばれる少なくとも1種以上の元素と、添加元素2としてMo及びWから選ばれる少なくとも1種以上の元素とを含有し、該活物質の一次粒子の表面部分の、Liと前記添加元素1及び添加元素2以外の金属元素の合計に対する該添加元素1の合計のモル比が、粒子全体の該モル比の20倍以上であり、

該導電材が、窒素吸着比表面積(N_2SA)が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均粒径が、 10 nm 以上、 35 nm 以下であるカーボンブラックを含む、

リチウム二次電池用正極。

[A5] 該活物質の一次粒子の表面部分の、Liと前記添加元素1及び添加元素2以外の金属元素の合計に対する該添加元素2の合計のモル比が、粒子全体の該モル比の3倍以上である上記[A1]～[A4]のいずれか一に記載のリチウム二次電池用正極。

[A6] 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、
該活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を含有する原料に、添加剤1として、B及びBiから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有する化合物と、添加剤2として、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有する化合物とを、それぞれ1種以上、原料中の遷移金属元素の合計モル量に対して、添加剤1と添加剤2の合計で0.01モル%以上、2モル%未満の割合で併用添加した後、焼成して得られる粉体であり、

該導電材が、窒素吸着比表面積(N_2SA)が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均粒径が、 10 nm 以上、 35 nm 以下であるカーボンブラックを含む、

リチウム二次電池用正極。

[A 7] 活物質と導電材とをメカノケミカル処理して得られる上記 [A 1] ~ [A 6] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[A 8] カーボンブラックの結晶子サイズ L_c が 10 \AA 以上、 40 \AA 以下である上記 [A 1] ~ [A 7] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[A 9] 活物質重量に対する導電材の割合が 0.5 重量%以上、 15 重量%以下である上記 [A 1] ~ [A 8] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[A 10] 活物質が、層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を含有する上記 [A 1] ~ [A 9] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[A 11] カーボンブラックが、オイルファーネスカーボンブラックである上記 [A 1] ~ [A 10] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[A 12] 正極と、負極と、リチウム塩を含有する非水電解質とを含むリチウム二次電池であって、

正極が上記 [A 1] ~ [A 11] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極であるリチウム二次電池。

[0023] [B 1] 活物質、導電材及び結着材を含有するリチウム二次電池用正極であって、

該導電材の窒素吸着比表面積 ($N_2 S A$) が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、

導電材の窒素吸着比表面積 ($N_2 S A$ 、単位: m^2 / g) を S 、該結着材の重量平均分子量を M としたときに以下の式 (1) を満たすリチウム二次電池用正極。

$$(S \times M) / 10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[B 2] 活物質、導電材及び結着材を含有するリチウム二次電池用正極であって、

該導電材の平均粒径が35 nm以下であり、

導電材の窒素吸着比表面積 ($N_2 SA$ 、単位： m^2/g) を S 、該結着材の重量平均分子量を M としたときに以下の式 (1) を満たす

リチウム二次電池用正極。

$$(S \times M) / 10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[B3] 活物質、導電材及び結着材を含有するリチウム二次電池用正極であって、

該導電材の揮発分が0.8%以上であり、

導電材の窒素吸着比表面積 ($N_2 SA$ 、単位： m^2/g) を S 、該結着材の重量平均分子量を M としたときに以下の式 (1) を満たす

リチウム二次電池用正極。

$$(S \times M) / 10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[B4] 結着材の重量平均分子量が60万以下である上記[B1]～[B3]のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[B5] 結着材がPVdFである上記[B1]～[B4]のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[B6] 導電材の窒素吸着比表面積 ($N_2 SA$) が $70 m^2/g$ 以上である上記[B1]～[B5]のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[B7] 導電材の平均粒径が35 nm以下である上記[B1]～[B6]のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[B8] 導電材の揮発分が0.8%以上である上記[B1]～[B7]のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[B9] 導電材がオイルファーネスカーボンブラックである上記[B1]～[B8]のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[B10] 活物質重量に対する導電材の割合が0.5重量%以上、15重量%以下である上記[B1]～[B9]のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[B11] 活物質がリチウム遷移金属系複合酸化物を含有する上記[B1]

] ~ [B 1 0] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[B 1 2] 活物質が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下にピークを有するものである上記 [B 1] ~

[B 1 1] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[B 1 3] 正極と、負極と、リチウム塩を含有する非水電解質とを含むリチウム二次電池であって、

正極が上記 [B 1] ~ [B 1 2] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極であるリチウム二次電池。

[0024] [C 1] 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、

活物質がリチウムを吸蔵・放出可能な化合物であり、

活物質を 40 MPa の圧力で圧密した時の体積抵抗率が $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、

活物質の安息角が 50° 以上であり、活物質の嵩密度が 1.2 g/cc 以上であり、かつ、

導電材の窒素吸着比表面積 ($N_2\text{ SA}$) が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム二次電池用正極。

[C 2] 活物質のメジアン径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上である上記 [C 1] に記載のリチウム二次電池用正極。

[C 3] 活物質の BET 比表面積が、 $0.6 \sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ である上記 [C 1]] 又は [C 2] に記載のリチウム二次電池用正極。

[C 4] 活物質が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下にピークを有する上記 [C 1] ~ [C 3] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[C 5] 導電材が、平均粒径が $10 \sim 35\text{ nm}$ であるカーボンブラックを含む上記 [C 1] ~ [C 4] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正極。

[C 6] カーボンブラックの結晶子サイズ L_c が 10 \AA 以上、 40 \AA 以下である上記 [C 1] ~ [C 5] のいずれかーに記載のリチウム二次電池用正

極。

[C 7] 活物質重量に対する導電材の割合が0.5重量%以上、15重量%以下である上記[C 1]～[C 6]のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極。

[C 8] 層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を含有する上記[C 1]～[C 7]のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極。

[C 9] カーボンブラックが、アセチレンブラック及びオイルファーネスカーボンブラックのうち少なくとも一方である上記[C 1]～[C 8]のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極。

[C 10] 正極と、負極と、リチウム塩を含有する非水電解質とを含むリチウム二次電池であって、

正極が上記[C 1]～[C 9]のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極であるリチウム二次電池。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、特定の物性の活物質に対しては、導電材としてのカーボンブラックの物性制御により、これを用いたリチウム二次電池用正極の性能の向上、ひいてはそのリチウム二次電池の高性能化を達成することができ、特に、このリチウム二次電池用正極をリチウム二次電池の正極として用いる場合において、従来困難とされていたリチウム二次電池の高出力化と長寿命化を同時に達成することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に特定はされない。

[0027] [リチウム二次電池]

本発明におけるリチウム二次電池とは、主に電子機器等に用いられる小型のリチウム二次電池や、最近研究が盛んになってきている自動車用のリチウ

ム二次電池などがある。

[0028] 前述の如く、これらのリチウム二次電池に用いられる正極には、通常、電子を蓄えたり放出できる機能を有する活物質が必要であるが、その活物質は電子伝導性が必ずしも高くなかったり、使用中に電子伝導性の低下が生じるため、活物質単独だけではうまく機能しない場合が多い。そこで、活物質同士の間や活物質と集電体との間の導電パスをとるため、電子伝達機能を有する導電材を混合するのが一般的である。

[0029] 本発明ではこの正極に配合する導電材の物性を設計制御し、より高性能の正極ひいてはリチウム二次電池を提供する。

[0030] [リチウム二次電池用正極]

本発明の第一の態様のリチウム二次電池用正極は、活物質と、導電材としての上述のような特定の物性を有するカーボンブラックとを含むものであり、導電材が、電気化学的に安定で、高い導電性を持つことにより、好適な性能を得ることができる。

より具体的には、以下の3つの対応の正極である。

(1) 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、

該活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を含有し、

リチウム遷移金属系化合物が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下にピークを有し、

該導電材が、窒素吸着比表面積 ($N_2\text{ SA}$) が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均粒径が、 10 nm 以上、 35 nm 以下であるカーボンブラックを含む、

ことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

(2) 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、

該活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を含有し、B及びBiから選ばれる少なくとも1種以上の元素(以下「添加元素1」と称す。)と、Mo及びWから選ばれる少なくとも

も1種以上の元素（以下「添加元素2」と称す。）を含有し、該活物質の一次粒子の表面部分の、Liと前記添加元素1及び添加元素2以外の金属元素の合計に対する該添加元素1の合計のモル比が、粒子全体の該モル比の20倍以上であり、

該導電材が、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均粒径が、 10 nm 以上、 35 nm 以下であるカーボンブラックを含む、

ことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

(3) 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、

該活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を含有する原料に、B及びBiから選ばれる少なくとも1種以上の元素（以下「添加元素1」と称す。）を含有する化合物（以下「添加剤1」と称す。）と、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種以上の元素（以下「添加元素2」と称す。）を含有する化合物（以下「添加剤2」と称す。）をそれぞれ1種以上、原料中の遷移金属元素の合計モル量に対して、添加剤1と添加剤2の合計で0.01モル%以上、2モル%未満の割合で併用添加した後、焼成して得られる、リチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体であり、

該導電材が、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均粒径が、 10 nm 以上、 35 nm 以下であるカーボンブラックを含む、

ことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

[0031] なお、本発明のリチウム二次電池用正極においては、導電材として、後述のカーボンブラックのうち、本発明で特定する範囲内の物性を有するカーボンブラックの1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0032] 本発明の第二の態様のリチウム二次電池用正極は、特定の導電材を用いる際に、結着材の種類を選択することで、好適な正極作製用スラリーを得ることができる。

[0033] より具体的には、以下の3つの対応の正極である。

(1) 活物質、導電材及び結着材を含有するリチウム二次電池用正極であって、

該導電材の窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、

導電材の窒素吸着比表面積 (N_2SA 、単位： m^2/g) を S 、該結着材の重量平均分子量を M としたときに以下の式 (1) を満たすことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

$$(S \times M) / 10000 \leq 7500 \dots (1)$$

(2) 活物質、導電材及び結着材を含有するリチウム二次電池用正極であって、

該導電材の平均粒径が 35 nm 以下であり、

導電材の窒素吸着比表面積 (N_2SA 、単位： m^2/g) を S 、該結着材の重量平均分子量を M としたときに以下の式 (1) を満たすことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

$$(S \times M) / 10000 \leq 7500 \dots (1)$$

(3) 活物質、導電材及び結着材を含有するリチウム二次電池用正極であって、

該導電材の揮発分が 0.8% 以上であり、

導電材の窒素吸着比表面積 (N_2SA 、単位： m^2/g) を S 、該結着材の重量平均分子量を M としたときに以下の式 (1) を満たすことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

$$(S \times M) / 10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[0034] なお、本発明のリチウム二次電池用正極においては、導電材として、後述のカーボンブラックの1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0035] 本発明の第三の態様のリチウム二次電池用正極は、特定の表面状態の正極活物質を用い、正極活物質と導電材の密着性を高めることによって、体積抵抗率が高い正極活物質において好適な性能を得ることができる。

より具体的には、以下の正極である。

(1) 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、

活物質はリチウムを吸蔵・放出可能な化合物であり、

活物質を40MPaの圧力で圧密した時の体積抵抗率が $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、

活物質の安息角が 50° 以上、嵩密度が 1.2 g/cc 以上であり、

かつ、導電材が、窒素吸着比表面積(N_2SA)が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

[0036] なお、本発明のリチウム二次電池用正極においては、導電材として、後述のカーボンブラックの1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0037] [第一の態様のリチウム二次電池用正極]

次に、本発明の第一の態様のリチウム二次電池用正極について説明する。

[0038] 本発明におけるリチウム二次電池用正極は、本発明に係る導電材としての特定のカーボンブラックと、活物質、及び結着材(バインダー)を含有する正極活物質層を集電体上に形成してなるものである。

[0039] 正極活物質層は、通常、導電材と正極活物質と結着材と更に必要に応じて用いられる増粘剤等を、乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、或いはこれらの材料を液体媒体中に溶解又は分散させてスラリー状にして、正極集電体に塗布、乾燥することによって作製される。

なお、塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ハンドプレス、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

[0040] 正極活物質層の厚さは、通常 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度である。

[0041] [活物質]

[リチウム遷移金属系化合物粉体]

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体(以下「本発明の正極活物質」と称す場合がある。)は、上記で示したように、

表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下にピーク（以下、ピークAとする）を有することが好ましい。

[0042] ここで、表面増強ラマン分光法（以下SERSと略す）は、試料表面に銀などの貴金属をごく薄く海島状に蒸着することにより、試料最表面の分子振動に由来するラマンスペクトルを選択的に増幅する手法である。通常のラマン分光法における検出深さはおよそ $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 程度とされているが、SERSでは貴金属粒子に接した表層部分の信号が大部分を占めることとなる。

[0043] 本発明においては、SERSスペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、かつ、 1000 cm^{-1} 以下にピーク（以下、ピークAとする）を有する。ピークAの位置は、通常 800 cm^{-1} 以上、好ましくは 810 cm^{-1} 以上、より好ましくは 820 cm^{-1} 以上、さらに好ましくは 830 cm^{-1} 以上、最も好ましくは 840 cm^{-1} 以上であり、通常 1000 cm^{-1} 以下、好ましくは 980 cm^{-1} 以下、より好ましくは 960 cm^{-1} 以下、最も好ましくは 940 cm^{-1} 以下である。この範囲を逸脱すると、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。

[0044] また、本発明の正極活物質は、上記で示したように、SERSにおいて、上記ピークAの半値幅が 30 cm^{-1} 以上であることが好ましく、 60 cm^{-1} 以上であることがさらに好ましい。このような半値幅を有するブロードなピークの帰属の原因は、添加元素が正極活物質中の元素との相互作用により化学的に変化したものに由来すると推察され、ピークAの半値幅が上記範囲を逸脱する場合、すなわち添加元素と正極活物質中の元素の相互作用が小さい場合は、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。なお、ここでいう添加元素は、後述する添加元素と同義である。

[0045] さらに、本発明の正極活物質は、上記で示したように、SERSにおいて $600\pm 50\text{ cm}^{-1}$ のピーク（以下、ピークB）の強度に対するピークAの強度が 0.04 より大きいことが好ましく、 0.05 以上であることがさらに好ましい。ここで、 $600\pm 50\text{ cm}^{-1}$ のピークBは、 $M' ' O_6$ ($M' '$

は正極活物質中の金属元素である)の伸縮振動に由来するピークである。ピークBに対するピークAの強度が小さい場合、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。

[0046] 本発明に用いるリチウム遷移金属系化合物粉体は、その一次粒子の表面部分に、添加剤由来の元素(添加元素)、即ち、B、Bi(添加元素1)並びにMo、W(添加元素2)から選ばれる少なくとも1種以上の元素が濃化して存在していることが好ましい。本発明の活物質は、リチウム遷移金属系化合物を主成分として含有し、B及びBiから選ばれる少なくとも1種以上の元素(以下「添加元素1」と称す。)と、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種以上の元素(以下「添加元素2」と称す。)を含有し、該活物質の一次粒子の表面部分の、Liと前記添加元素1及び添加元素2以外の金属元素の合計に対する該添加元素1の合計のモル比(原子比)が、粒子全体の該モル比の20倍以上であることが好ましい。この比率の下限は25倍以上であることが好ましく、30倍以上であることがさらに好ましく、40倍以上であることがより好ましく、50倍以上であることが特に好ましい。上限は通常、特に制限されないが、500倍以下であることが好ましく、400倍以下であることがより好ましく、300倍以下であることが特に好ましく、200倍以下であることが最も好ましい。この比率が小さすぎると粉体物性の改善効果が小さく、反対に大きすぎると電池性能の悪化を招く場合がある。

[0047] また、一次粒子の表面部分のLiと添加元素1及び添加元素2以外の金属元素(即ち、Liと添加元素1と添加元素2以外の金属元素)の合計に対する添加元素2のモル比は、通常、粒子全体の該モル比の3倍以上である。この比率の下限は4倍以上であることが好ましく、5倍以上であることがより好ましく、6倍以上であることが特に好ましい。上限は通常、特に制限されないが、150倍以下であることが好ましく、100倍以下であることがより好ましく、50倍以下であることが特に好ましく、30倍以下であることが最も好ましい。この比率が小さすぎると電池性能の改善効果が小さく、反対に大きすぎると電池性能の悪化を招く場合がある。

[0048] リチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子の表面部分の組成の分析は、X線光電子分光法（XPS）により、X線源として単色光 $Al K \alpha$ を用い、分析面積 0.8 mm 径、取り出し角 65° の条件で行う。一次粒子の組成により、分析可能な範囲（深さ）は異なるが、通常 0.1 nm 以上 50 nm 以下、特に正極活物質においては通常 1 nm 以上 10 nm 以下となる。従って、本発明において、リチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子の表面部分とは、この条件において測定可能な範囲を示す。

[0049] 本発明に用いる正極活物質は、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を主成分として含有する原料に、B及びBiから選ばれる少なくとも1種以上の元素（以下「添加元素1」と称す。）を含有する化合物（以下「添加剤1」と称す。）と、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種以上の元素（以下「添加元素2」と称す。）を含有する化合物（以下「添加剤2」と称す。）をそれぞれ1種以上、原料中の遷移金属元素の合計モル量に対して、添加剤1と添加剤2の合計で0.01モル%以上、2モル%未満の割合で併用添加した後、焼成されたものであることが好ましい。

[0050] 〈リチウム含有遷移金属化合物〉

本発明のリチウム遷移金属系化合物とは、Liイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有する化合物であり、例えば、硫化物やリン酸塩化合物、リチウム遷移金属複合酸化物などが挙げられる。硫化物としては、 TiS_2 や MoS_2 などの二次元層状構造をもつ化合物や、一般式 $Me_x Mo_6 S_8$ （MeはPb, Ag, Cuをはじめとする各種遷移金属）で表される強固な三次元骨格構造を有するシュブレル化合物などが挙げられる。リン酸塩化合物としては、オリビン構造に属するものが挙げられ、一般的には $LiMePO_4$ （Meは少なくとも1種以上の遷移金属）で表され、具体的には $LiFePO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiMnPO_4$ などが挙げられる。リチウム遷移金属複合酸化物としては、三次元的拡散が可能なスピネル構造や、リチウムイオンの二次元的拡散を可能にする層状構造に属するものが挙げられる

。スピネル構造を有するものは、一般的に LiMe_2O_4 (Meは少なくとも1種以上の遷移金属)と表され、具体的には LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoVO_4 などが挙げられる。層状構造を有するものは、一般的に LiMeO_2 (Meは少なくとも1種以上の遷移金属)と表され、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 などが挙げられる。

[0051] 本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、リチウムイオン拡散の点からオリビン構造、スピネル構造、層状構造を有するものが好ましい。これらの中でも、充放電に伴う結晶格子の膨張・収縮が大きく、本発明の効果が顕著である点から、層状構造またはスピネル構造を有するものが好ましく、中でも層状構造を有するものが特に好ましい。

また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、異元素が導入されてもよい。異元素としては、B、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sb、Te、Ba、Ta、Mo、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、N、F、S、Cl、Br、Iの何れか1種以上の中から選択される。これらの異元素は、リチウム遷移金属系化合物の結晶構造内に取り込まれていてもよく、あるいは、リチウム遷移金属系化合物の結晶構造内に取り込まれず、その粒子表面や結晶粒界などに単体もしくは化合物として偏在していてもよい。

[0052] 本発明では、添加元素1として、B及びBiから選ばれる少なくとも1種以上を用いることを特徴としている。これらの添加元素1の中でも、工業原料として安価に入手でき、かつ軽元素である点から、添加元素1がBであることが好ましい。

[0053] 添加元素1を含有する化合物(添加剤1)の種類としては、本発明の効果を発現するものであればその種類に格別の制限はないが、通常はホウ酸、オ

キソ酸の塩類、酸化物、水酸化物などが用いられる。これらの添加剤1の中でも、工業原料として安価に入手できる点から、ホウ酸、酸化物であることが好ましく、ホウ酸であることが特に好ましい。

[0054] 添加剤1の例示化合物としては、 B_2O_3 、 B_2O_2 、 B_2O_3 、 B_4O_5 、 B_6O 、 B_7O 、 $B_{13}O_2$ 、 $LiBO_2$ 、 LiB_5O_8 、 $Li_2B_4O_7$ 、 HBO_2 、 H_3BO_3 、 $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4$ 、 $BiBO_3$ 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_5 、 $Bi(OH)_3$ などが挙げられ、工業原料として比較的安価かつ容易に入手できる点から、好ましくは B_2O_3 、 H_3BO_3 、 Bi_2O_3 が挙げられ、特に好ましくは、 H_3BO_3 が挙げられる。これらの添加剤1は1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

[0055] 本発明では、添加元素2として、MおよびWから選ばれる少なくとも1種以上を用いることを特徴としている。これらの添加元素2の中でも、効果が大きい点から、添加元素2がWであることが好ましい。

[0056] 添加元素2を含有する化合物（添加剤2）の種類としては、本発明の効果を発現するものであればその種類に格別の制限はないが、通常は酸化物が用いられる。

[0057] 添加剤2の例示化合物としては、 MoO_3 、 MoO_2 、 MoO_3 、 MoO_x 、 Mo_2O_3 、 Mo_2O_5 、 Li_2MoO_4 、 WO_3 、 WO_2 、 WO_3 、 WO_x 、 W_2O_3 、 W_2O_5 、 $W_{18}O_{49}$ 、 $W_{20}O_{58}$ 、 $W_{24}O_{70}$ 、 $W_{25}O_{73}$ 、 $W_{40}O_{118}$ 、 Li_2WO_4 などが挙げられ、工業原料として比較的入手し易い、又はリチウムを包含するといった点から、好ましくは MoO_3 、 Li_2MoO_4 、 WO_3 、 Li_2WO_4 が挙げられ、特に好ましくは WO_3 が挙げられる。これらの添加剤2は1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

[0058] 添加剤1と添加剤2の合計の添加量の範囲としては、主成分を構成する遷移金属元素の合計モル量に対して、通常0.01モル%以上、2モル%未満、好ましくは0.03モル%以上、1.8モル%以下、より好ましくは0.04モル%以上、1.6モル%以下、特に好ましくは0.05モル%以上、1.5モル%以下である。下限を下回ると、前記効果が得られなくなる可能

性があり、上限を超えると電池性能の低下を招く可能性がある。

[0059] 添加剤1と添加剤2の添加割合の範囲としては、モル比で、通常10：1以上、1：20以下、好ましくは5：1以上、1：15以下、より好ましくは2：1以上、1：10以下、特に好ましくは1：1以上、1：5以下である。この範囲を逸脱すると、本発明の効果を得にくくなる虞がある。

[0060] 加えて、本発明の正極活物質は、飛行時間型二次イオン質量分析（以下TOF-SIMSと略す）において、添加元素間、又は、添加元素と正極活物質を構成する元素が結合したフラグメントに由来するピークが観測されることが好ましい。

[0061] ここで、TOF-SIMSは、試料にイオンビームを照射して発生する二次イオンを飛行時間型質量分析器によって検出し、試料最表面に存在する化学種を推定する手法である。この方法により、表層付近に存在する添加元素の分布状態を推察することができる。添加元素間、又は、添加元素と正極活物質中の元素が結合したフラグメントに由来するピークを有さない場合には、添加元素の分散が十分でなく、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。

[0062] ところで、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、TOF-SIMSにおいて、添加元素として、B及びWを用いたとき、 $BW O_5^-$ 及び $M' B W O_6^-$ （ M' は2価の状態を取りうる元素である）、又は、 $BW O_5^-$ 及び $L i_2 B W O_6^-$ に由来するピークが観測されることが好ましい。上記のピークが観測されない場合、添加元素の分散が十分でなく、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。

[0063] 〈平均一次粒子径〉

本発明のリチウムリチウム遷移金属系化合物粉体の平均径（平均一次粒子径）としては、特に限定されないが、下限としては、好ましくは $0.1 \mu m$ 以上、より好ましくは $0.2 \mu m$ 以上、最も好ましくは $0.3 \mu m$ 以上、また、上限としては、好ましくは $2 \mu m$ 以下、より好ましくは $1.8 \mu m$ 以下、さらに好ましくは $1.5 \mu m$ 以下、最も好ましくは $1.2 \mu m$ 以下である

。平均一次粒子径が、上記上限を超えると、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が低下したりするために、レート特性や出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる可能性がある。上記下限を下回ると結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる可能性がある。

[0064] なお、本発明における平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した平均径であり、30,000倍のSEM画像を用いて、10～30個程度の一次粒子の粒子径の平均値として求めることができる。

[0065] 〈メジアン径、5 μm 以下の粒子の積算分率〉

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体のメジアン径（50%積算径（ D_{50} ））は通常2 μm 以上、好ましくは2.5 μm 以上、より好ましくは3 μm 以上、更に好ましくは3.5 μm 以上、最も好ましくは4 μm 以上で、通常20 μm 以下、好ましくは19 μm 以下、より好ましくは18 μm 以下、更に好ましくは17 μm 以下、最も好ましくは15 μm 以下である。メジアン径がこの下限を下回ると、正極活物質層形成時の塗布性に問題を生ずる可能性があり、上限を超えると電池性能の低下を来す可能性がある。

また、本発明のリチウムリチウム遷移金属系化合物粉体の5 μm 以下の粒子の積算分率は、通常70%以下、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下、最も好ましくは30%以下である。5 μm 以下の粒子の積算分率が上記上限を超えると極板作成時における調液及び塗布不良の可能性があらる。

[0066] なお、本発明において、平均粒子径としてのメジアン径及び50%積算径（ D_{50} ）は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率1.60a-0.10iを設定し、粒子径基準を体積基準として測定されたものである。本発明では、測定の際に用いる分散媒として、0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散（出力30W、周波数22.5kHz）後に測定を行った。なお、超音波分散は行っていない。

[0067] 〈BET比表面積〉

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体はまた、BET比表面積が、通常 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、通常 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいと嵩密度が上がりにくくなり、正極活物質形成時の塗布性に問題が発生しやすくなる可能性がある。

[0068] なお、BET比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置によって測定できる。本発明では、大倉理研製：AMS8000型全自動粉体比表面積測定装置を用い、吸着ガスに窒素、キャリアガスにヘリウムを使用し、連続流動法によるBET1点式法測定を行った。具体的には粉体試料を混合ガスにより 150°C の温度で加熱脱気し、次いで液体窒素温度まで冷却して混合ガスを吸着させた後、これを水により室温まで加温して吸着された窒素ガスを脱着させ、その量を熱伝導検出器によって検出し、これから試料の比表面積を算出した。

[0069] 〈嵩密度〉

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の嵩密度は通常 $1.2 \text{ g}/\text{cc}$ 以上、好ましくは $1.3 \text{ g}/\text{cc}$ 以上、より好ましくは $1.4 \text{ g}/\text{cc}$ 以上、最も好ましくは $1.5 \text{ g}/\text{cc}$ 以上で、通常 $3.0 \text{ g}/\text{cc}$ 以下、好ましくは $2.9 \text{ g}/\text{cc}$ 以下、より好ましくは $2.8 \text{ g}/\text{cc}$ 以下、最も好ましくは $2.7 \text{ g}/\text{cc}$ 以下である。嵩密度がこの上限を上回るとは、粉体充填性や電極密度向上にとって好ましい一方、比表面積が低くなり過ぎる可能性があり、電池性能が低下する可能性がある。嵩密度がこの下限を下回ると粉体充填性や正極調製に悪影響を及ぼす可能性がある。

なお、本発明では、嵩密度は、リチウム遷移金属系化合物粉体 $5\sim 10 \text{ g}$ を 10 ml のガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約 20 mm で 200 回タップした時の粉体充填密度（タップ密度） g/cc として求める。

[0070] 〈体積抵抗率〉

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を40MPaの圧力で圧密した時の体積抵抗率の値は、下限としては、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上がさらに好ましく、 $3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上がさらに好ましく、 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が最も好ましい。上限としては、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましく、 $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がさらに好ましく、 $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が最も好ましい。この体積抵抗率がこの上限を超えると電池とした時の負荷特性が低下する可能性がある。一方、体積抵抗率がこの下限を下回ると、電池とした時の安全性などが低下する可能性がある。

[0071] なお、本発明において、リチウム遷移金属系化合物粉体の体積抵抗率は、四探針・リング電極、電極間隔5.0mm、電極半径1.0mm、試料半径12.5mmで、印加電圧リミッタを90Vとして、リチウム遷移金属系化合物粉体を40MPaの圧力で圧密した状態で測定した体積抵抗率である。体積抵抗率の測定は、例えば、粉体抵抗測定装置（例えば、ダイインストルメンツ社製、ロレスターGP粉体抵抗測定システム）を用い、粉体用プローブユニットにより、所定の加圧下の粉体に対して行うことができる。

[0072] 〈水銀圧入法による細孔特性〉

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、好ましくは水銀圧入法による測定において、特定の条件を満たす。

[0073] 本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の評価で採用する水銀圧入法について以下に説明する。

水銀圧入法は、多孔質粒子等の試料について、圧力を加えながらその細孔に水銀を浸入させ、圧力と圧入された水銀量との関係から、比表面積や細孔径分布などの情報を得る手法である。

[0074] 具体的には、まず、試料の入った容器内を真空排気した上で、容器内に水銀を満たす。水銀は表面張力が高く、そのままでは試料表面の細孔には水銀は浸入しないが、水銀に圧力をかけ、徐々に昇圧していくと、径の大きい細孔から順に径の小さい孔へと、徐々に細孔の中に水銀が浸入していく。圧力を連続的に増加させながら水銀液面の変化（つまり細孔への水銀圧入量）を

検出していけば、水銀に加えた圧力と水銀圧入量との関係を表す水銀圧入曲線が得られる。

[0075] ここで、細孔の形状を円筒状と仮定し、その半径を r 、水銀の表面張力を δ 、接触角を θ とすると、細孔から水銀を押し出す方向への大きさは $-2\pi r\delta(\cos\theta)$ で表される ($\theta > 90^\circ$ なら、この値は正となる)。また、圧力 P 下で細孔へ水銀を押し込む方向への力の大きさは $\pi r^2 P$ で表されることから、これらの力の釣り合いから以下の数式 (1)、数式 (2) が導かれることになる。

$$[0076] \quad -2\pi r\delta(\cos\theta) = \pi r^2 P \quad \dots (1)$$

$$[0077] \quad Pr = -2\delta(\cos\theta) \quad \dots (2)$$

[0078] 水銀の場合、表面張力 $\delta = 480 \text{ dyn/cm}$ 程度、接触角 $\theta = 140^\circ$ 程度の値が一般的に良く用いられる。これらの値を用いた場合、圧力 P 下で水銀が圧入される細孔の半径は以下の数式 (3) で表される。

[0079] [数1]

$$r \text{ (nm)} = \frac{7.5 \times 10^8}{P \text{ (Pa)}} \quad \dots (3)$$

[0080] すなわち、水銀に加えた圧力 P と水銀が浸入する細孔の半径 r との間には相関があることから、得られた水銀圧入曲線に基づいて、試料の細孔半径の大きさとその体積との関係を表す細孔分布曲線を得ることができる。例えば、圧力 P を 0.1 MPa から 100 MPa まで変化させると、 7500 nm 程度から 7.5 nm 程度までの範囲の細孔について測定が行えることになる。

[0081] なお、水銀圧入法による細孔半径のおおよその測定限界は、下限が約 2 nm 以上、上限が約 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、後述する窒素吸着法に比べて、細孔半径が比較的大きな範囲における細孔分布の解析に向いていると言える。

水銀圧入法による測定は、水銀ポロシメータ等の装置を用いて行うことが

できる。水銀ポロシメータの具体例としては、Micromeritics社製オートポア、Quantachrome社製ポアマスター等が挙げられる。

[0082] 本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、水銀圧入法による水銀圧入曲線において、圧力3.86kPaから413MPaまでの昇圧時における水銀圧入量が、 $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい。水銀圧入量はより好ましくは $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $1.4\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $1.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。この範囲の上限を超えると空隙が過大となり、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として用いる際に、正極板への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう。一方、この範囲の下限を下回ると、粒子間の空隙が過小となってしまいうため、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作製した場合に、粒子間のリチウム拡散が阻害され、負荷特性が低下する。

[0083] 本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、上述の水銀圧入法によって細孔分布曲線を測定した場合に、通常、以下に説明する特定のメインピークが現れる。

なお、本明細書において「細孔分布曲線」とは、細孔の半径を横軸に、その半径以上の半径を有する細孔の単位重量（通常は1g）当たりの細孔体積の合計を、細孔半径の対数で微分した値を縦軸にプロットしたものであり、通常はプロットした点を結んだグラフとして表す。特に本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を水銀圧入法により測定して得られた細孔分布曲線を、以下の記載では適宜「本発明にかかる細孔分布曲線」という。

[0084] また、本明細書において「メインピーク」とは、細孔分布曲線が有するピークの中で最も大きいピークをいい、「サブピーク」とは、細孔分布曲線が有するメインピーク以外のピークを表す。

また、本明細書において「ピークトップ」とは、細孔分布曲線が有する各

ピークにおいて縦軸の座標値が最も大きい値をとる点をいう。

[0085] 〈メインピーク〉

本発明に係る細孔分布曲線が有するメインピークは、そのピークトップが、細孔半径が通常1600nm以上、より好ましくは1700nm以上、最も好ましくは1800nm以上、また、通常3000nm以下、好ましくは2900nm以下、より好ましくは2800nm以下、更に好ましくは2700nm以下、最も好ましくは2600nm以下の範囲に存在する。この範囲の上限を超えると、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作成した場合に、正極材内でのリチウム拡散が阻害され、又は導電パスが不足して、負荷特性が低下する可能性がある。一方、この範囲の下限を下回ると、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を用いて正極を作製した場合に、導電材や結着材の必要量が増加し、正極板（正極の集電体）への活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される可能性がある。また、微粒子化に伴い、塗料化時の塗膜の機械的性質が硬く、又は脆くなり、電池組立て時の捲回工程で塗膜の剥離が生じ易くなる可能性がある。

[0086] また、本発明に係る細孔分布曲線が有する、細孔半径1600nm以上、3000nm以下にピークトップが存在するピークの細孔容量は、好適には、通常 $0.10\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、また、通常 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。この範囲の上限を超えると空隙が過大となり、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として用いる際に、正極板への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう可能性がある。一方、この範囲の下限を下回ると、粒子間の空隙が過小となってしまうため、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作製した場合に、二次粒子間のリチウム拡散が阻害され、負荷特性が低下する可能性がある。

[0087] 〈サブピーク〉

本発明に係る細孔分布曲線は、上述のメインピークに加えて、複数のサブピークを有していてもよく、特に80 nm以上、1600 nm未満の細孔半径の範囲内にピークトップが存在するサブピークを有することが好ましい。サブピークのピークトップは、細孔半径が通常80 nm以上、より好ましくは100 nm以上、最も好ましくは120 nm以上、また、通常1600 nm未満、好ましくは1400 nm以下、より好ましくは1200 nm以下、更に好ましくは1000 nm以下、最も好ましくは800 nm以下の範囲に存在する。この範囲内であれば、電解液が粒子内部に浸透し、レート特性が向上する。細孔半径がこれを越えて大きい場合、容積も大きくなり、タップ密度の低下を招いてしまう可能性がある。

[0088] 本発明に係る細孔分布曲線が有する細孔半径80 nm以上、1600 nm未満にピークトップが存在するサブピークの細孔容量は、好適には、通常0.001 cm³/g以上、好ましくは0.003 cm³/g以上、より好ましくは0.005 cm³/g以上、最も好ましくは0.007 cm³/g以上、また、通常0.3 cm³/g以下、好ましくは0.25 cm³/g以下、より好ましくは0.20 cm³/g以下、最も好ましくは0.18 cm³/g以下である。この範囲の上限を超えると二次粒子間の空隙が過大となり、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として用いる際に、正極板への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう可能性がある。一方、この範囲の下限を下回ると、二次粒子間の空隙が過小になってしまうため、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を正極材料として電池を作製した場合に、二次粒子間のリチウム拡散が阻害され、負荷特性が低下する可能性がある。

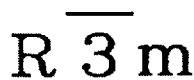
なお、本発明においては、水銀圧入法による細孔分布曲線が、細孔半径1600 nm以上、3000 nm以下にピークトップが存在するメインピークを少なくとも1つ以上有し、かつ細孔半径80 nm以上、1600 nm未満にピークトップが存在するサブピークを有するリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体が好ましいものとして挙げられる。

[0089] 〈結晶構造〉

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、少なくとも層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物および／またはスピネル構造を有するリチウムマンガン系複合酸化物を主成分としたものが好ましい。これらの中でも、結晶格子の膨張・収縮が大きく、本発明の効果が顕著であるため、層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を主成分としたものがさらに好ましい。なお、本発明においては、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物のうち、コバルトを含まないリチウムニッケルマンガン系複合酸化物も「リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物」との文言に含むものとする。

[0090] ここで、層状構造に関してさらに詳しく述べる。層状構造を有するものの代表的な結晶系としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 のような $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型に属するものがあり、これらは六方晶系であり、その対称性から空間群

[0091] [数2]

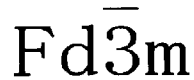


[0092] (以下「層状 $\text{R}(-3)\text{m}$ 構造」と表記することがある。)に帰属される。

ただし、層状 LiMeO_2 とは、層状 $\text{R}(-3)\text{m}$ 構造に限るものではない。これ以外にもいわゆる層状 Mn と呼ばれる LiMnO_2 は斜方晶系で空間群 $\text{Pm}2\text{m}$ の層状化合物であり、また、いわゆる 213 相と呼ばれる Li_2MnO_3 は、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ とも表記でき、単斜晶系の空間群 $\text{C}2/m$ 構造であるが、やはり Li 層と $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$ 層及び酸素層が積層した層状化合物である。

[0093] さらに、スピネル構造に関してさらに詳しく述べる。スピネル型構造を有するものの代表的な結晶系としては、 LiMn_2O_4 のような MgAl_2O_4 型に属するものがあり、これらは立方晶系であり、その対称性から空間群

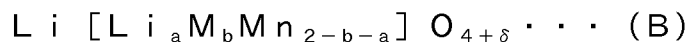
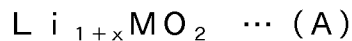
[0094] [数3]



[0095] (以下「スピネル型Fd(-3)m構造」と表記することがある。)に帰属される。ただし、スピネル型LiMeO₄とは、スピネル型Fd(-3)m構造に限るものではない。これ以外にも異なる空間群(P4₃32)に属するスピネル型LiMeO₄も存在する。

[0096] 〈組成〉

また、本発明のリチウム含有遷移金属化合物粉体は、下記組成式(A)または(B)で示されるリチウム遷移金属系化合物粉体であることが好ましい。



[0097] さらに、層状化合物においては、スピネル型化合物と比較して、相対的にMnの溶出量が少なく、サイクル特性におよぼすMnの影響が少ないため、本発明の効果がより明確な差となって現れる。従って、本発明は下記組成式(A)で示されるリチウム遷移金属系化合物粉体であることが、さらに好ましい。

[0098] 1) 下記組成式(A)で示されるリチウム遷移金属系化合物粉体である場合



ただし、xは通常0以上、好ましくは0.01以上、さらに好ましくは0.02以上、最も好ましくは0.03以上、通常0.5以下、好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.3以下、最も好ましくは0.2以下である。Mは、Ni及びMn、或いは、Ni、Mn及びCoから構成される元素であり、Mn/Niモル比は通常0.1以上、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは0.6以上、より一層好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.8以上、最も好ましくは0.9以上、通常5以

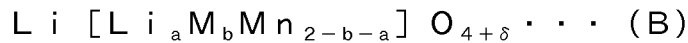
下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2.5以下、最も好ましくは1.5以下である。Ni/Mモル比は通常0以上、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.03以上、最も好ましくは0.05以上、通常0.50以下、好ましくは0.49以下、より好ましくは0.48以下、更に好ましくは0.47以下、最も好ましくは0.45以下である。Co/Mモル比は通常0以上、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.03以上、最も好ましくは0.05以上、通常0.50以下、好ましくは0.40以下、より好ましくは0.30以下、更に好ましくは0.20以下、最も好ましくは0.15以下である。なお、xで表されるLiのリッチ分は、遷移金属サイトMに置換している場合もある。

[0099] なお、上記組成式(A)においては、酸素量のモル比(原子比)は便宜上2と記載しているが、多少の不定比性があってもよい。不定比性がある場合、酸素のモル比(原子比)は通常 2 ± 0.2 の範囲、好ましくは 2 ± 0.15 の範囲、より好ましくは 2 ± 0.12 の範囲、さらに好ましくは 2 ± 0.10 の範囲、特に好ましくは 2 ± 0.05 の範囲である。

また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、正極活物質の結晶性を高めるために酸素含有ガス雰囲気下で高温焼成を行って焼成されたものであることが好ましい。

[0100] 焼成温度の下限は特に、上記組成式(A)で示される組成を持つリチウム遷移金属系化合物においては、通常 950°C 以上、好ましくは 960°C 以上、より好ましくは 970°C 以上、最も好ましくは 980°C 以上であり、上限は 1200°C 以下、好ましくは 1175°C 以下、更に好ましくは 1150°C 以下、最も好ましくは 1125°C 以下である。焼成温度が低すぎると異相が混在し、また結晶構造が発達せずに格子歪が増大する。また比表面積が大きくなりすぎる。逆に焼成温度が高すぎると一次粒子が過度に成長し、粒子間の焼結が進行し過ぎ、比表面積が小さくなり過ぎる。

[0101] 2) 下記組成式(B)で表されるリチウム遷移金属系化合物である場合。



ただし、Mは、Ni、Cr、Fe、Co、Cu、Zr、AlおよびMgから選ばれる遷移金属のうちの少なくとも1種から構成される元素であり、これらの中でも、高電位における充放電容量の点から、最も好ましくはNiである。

bの値は通常0.4以上、好ましくは0.425以上、より好ましくは0.45以上、さらに好ましくは0.475以上、最も好ましくは0.49以上、通常0.6以下、好ましくは0.575以下、より好ましくは0.55以下、更に好ましくは0.525以下、最も好ましくは0.51以下である。

bの値がこの範囲であれば、リチウム遷移金属系化合物における単位重量当たりのエネルギー密度が高く、好ましい。

また、aの値は通常0以上、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、さらに好ましくは0.03以上、最も好ましくは0.04以上、通常0.3以下、好ましくは0.2以下、より好ましくは0.15以下、更に好ましくは0.1以下、最も好ましくは0.075以下である。

aの値がこの範囲であれば、リチウム遷移金属系化合物における単位重量当たりのエネルギー密度を大きく損なわず、かつ、良好な負荷特性が得られるため、好ましい。

さらに、 δ の値は通常 ± 0.5 の範囲、好ましくは ± 0.4 の範囲、より好ましくは ± 0.2 の範囲、さらに好ましくは ± 0.1 の範囲、特に好ましくは ± 0.05 の範囲である。

δ の値がこの範囲であれば、結晶構造としての安定性が高く、このリチウム遷移金属系化合物を用いて作製した電極を有する電池のサイクル特性や高温保存が良好であるため、好ましい。

[0102] ここで本発明のリチウム遷移金属系化合物の組成であるリチウムニッケルマンガン系複合酸化物におけるリチウム組成の化学的な意味について、以下により詳細に説明する。

上記リチウム遷移金属系化合物の組成式の a, b を求めるには、各遷移金属とリチウムを誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) で分析して、Li/Ni/Mn の比を求める事で計算される。

構造的視点では、a に係るリチウムは、同じ遷移金属サイトに置換されて入っていると考えられる。ここで、a に係るリチウムによって、電荷中性の原理により M とマンガンの平均価数が 3.5 価より大きくなる。

[0103] <含有炭素濃度 C>

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の含有炭素濃度 C (重量%) 値は、通常 0.005 重量%以上、好ましくは 0.01 重量%以上、更に好ましくは 0.015 重量%以上、最も好ましくは 0.02 重量%以上であり、通常 0.25 重量%以下、好ましくは 0.2 重量%以下、より好ましくは 0.15 重量%以下、更に好ましくは 0.1 重量%以下、最も好ましくは 0.07 重量%以下である。この下限を下回ると電池性能が低下する可能性があり、上限を超えると電池とした時のガス発生による膨れが増大したり電池性能が低下したりする可能性がある。

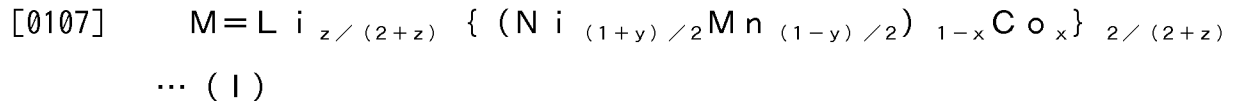
[0104] 本発明において、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の含有炭素濃度 C は、後述の実施例の項で示すように、酸素気流中燃焼 (高周波加熱炉式) 赤外吸収法による測定で求められる。

なお、後述の炭素分析により求めたリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の含有炭素成分は、炭酸化合物、特に炭酸リチウムの付着量についての情報を示すものとみなすことができる。これは、炭素分析により求めた炭素量を、全て炭酸イオン由来と仮定した数値と、イオンクロマトグラフィーにより分析した炭酸イオン濃度が概ね一致することによる。

[0105] 一方、電子伝導性を高めるための手法として導電性カーボンと複合化処理をしたりする場合には、前記規定範囲を超える C 量が検出されることがあるが、そのような処理が施された場合における C 値は、前記規定範囲に限定されるものではない。

[0106] <好適組成>

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系複合酸化物粉体は、前記組成式 (A) におけるMサイト中の原子構成が下記式 (I) 又は下記式 (I') で示されるものが特に好ましい。



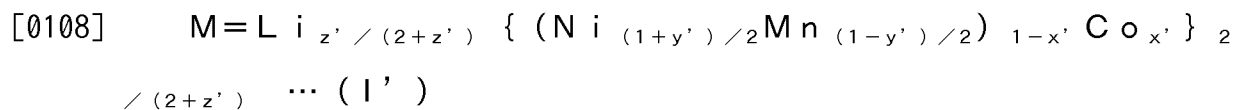
(ただし、上記式 (I) 中、

$$0 \leq x \leq 0.1,$$

$$-0.1 \leq y \leq 0.1,$$

$$(1-x)(0.05-0.98y) \leq z \leq (1-x)(0.20-0.88y)$$

である。)



(ただし、組成式 (I') 中、

$$0.1 < x' \leq 0.35$$

$$-0.1 \leq y' \leq 0.1$$

$$(1-x')(0.02-0.98y') \leq z' \leq (1-x')(0.20-0.88y')$$

[0109] 上記 (I) 式において、xの値は通常0以上、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.03以上、最も好ましくは0.04以上、通常0.1以下、好ましくは0.099以下、最も好ましくは0.098以下である。

[0110] yの値は通常-0.1以上、好ましくは-0.05以上、より好ましくは-0.03以上、最も好ましくは-0.02以上、通常0.1以下、好ましくは0.05以下、より好ましくは0.03以下、最も好ましくは0.02以下である。

[0111] zの値は通常(1-x)(0.05-0.98y)以上、好ましくは(1-x)(0.06-0.98y)以上、より好ましくは(1-x)(0.0

7-0.98y) 以上、さらに好ましくは(1-x)(0.08-0.98y) 以上、最も好ましくは(1-x)(0.10-0.98y) 以上、通常(1-x)(0.20-0.88y) 以下、好ましくは(1-x)(0.18-0.88y) 以下、より好ましくは(1-x)(0.17-0.88y)、最も好ましくは(1-x)(0.16-0.88y) 以下である。zがこの下限を下回ると導電性が低下し、上限を超えると遷移金属サイトに置換する量が多くなり過ぎて電池容量が低くなる等、これを使用したりチウム二次電池の性能低下を招く可能性がある。また、zが大きすぎると、活物質粉体の炭酸ガス吸収性が増大するため、大気中の炭酸ガスを吸収しやすくなる。その結果、含有炭素濃度が大きくなると推定される。

[0112] 上記(1')式において、x'の値は通常0.1より大きく、好ましくは0.15以上、より好ましくは0.2以上、更に好ましくは0.25以上、最も好ましくは0.30以上、通常0.35以下、好ましくは0.345以下、最も好ましくは0.34以下である。

[0113] y'の値は通常-0.1以上、好ましくは-0.05以上、より好ましくは-0.03以上、最も好ましくは-0.02以上、通常0.1以下、好ましくは0.05以下、より好ましくは0.03以下、最も好ましくは0.02以下である。

[0114] z'の値は通常(1-x')(0.02-0.98y') 以上、好ましくは(1-x')(0.03-0.98y') 以上、より好ましくは(1-x')(0.04-0.98y') 以上、最も好ましくは(1-x')(0.05-0.98y') 以上、通常(1-x')(0.20-0.88y') 以下、好ましくは(1-x')(0.18-0.88y') 以下、より好ましくは(1-x')(0.17-0.88y')、最も好ましくは(1-x')(0.16-0.88y') 以下である。z'がこの下限を下回ると導電性が低下し、上限を超えると遷移金属サイトに置換する量が多くなり過ぎて電池容量が低くなる等、これを使用したりチウム二次電池の性能低下を招く可能性がある。また、z'が大きすぎると、活物質粉体の炭酸ガス吸収性が

増大するため、大気中の炭酸ガスを吸収しやすくなる。その結果、含有炭素濃度が大きくなると推定される。

[0115] 上記(1)、(1')式の組成範囲において、 z 、 z' 値が定比である下限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が低くなる傾向が見られ、逆に z 、 z' 値が上限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が高くなるが、一方で容量が低下するという傾向が見られる。また、 y 、 y' 値が下限、つまりマンガン／ニッケルモル比(原子比)が小さい程、低い充電電圧で容量が出るが、高い充電電圧を設定した電池のサイクル特性や安全性が低下する傾向が見られ、逆に y 、 y' 値が上限に近い程、高い充電電圧で設定した電池のサイクル特性や安全性が向上する一方で、放電容量やレート特性、出力特性が低下する傾向が見られる。また、 x 、 x' 値が下限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性といった負荷特性が低くなるという傾向が見られ、逆に、 x 、 x' 値が上限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が高くなるが、この上限を超えると、高い充電電圧で設定した場合のサイクル特性や安全性が低下し、また原料コストが高くなる。前記組成パラメータ x 、 x' 、 y 、 y' 、 z 、 z' を規定範囲とすることは、本発明の重要な構成要素である。

[0116] ここで本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の好適組成であるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物におけるLi組成(z 、 z' 及び x 、 x')の化学的な意味について、以下により詳細に説明する。

前述のように層状構造は必ずしも $R(-3)m$ 構造に限られるものではないが、 $R(-3)m$ 構造に帰属しうるものであることが電気化学的な性能面から好ましい。

上記リチウム遷移金属系化合物の組成式の x 、 x' 、 y 、 y' 、 z 、 z' を求めるには、各遷移金属とLiを誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)で分析して、 $Li/Ni/Mn/Co$ の比を求める事で計算される。

[0117] 構造的視点では、 z 、 z' に係るLiは、同じ遷移金属サイトに置換され

て入っていると考えられる。ここで、 z 、 z' に係る L_i によって、電荷中性の原理により N_i の平均価数が 2 価より大きくなる（3 価の N_i が生成する）。 z 、 z' は N_i 平均価数を上昇させるため、 N_i 価数（ N_i （ 111 ）の割合）の指標となる。

[0118] なお、上記組成式から、 z 、 z' の変化に伴う N_i 価数 (m) を計算すると、 C_o 価数は 3 価、 M_n 価数は 4 価であるとの前提で、下記式のようになる。

[0119] [数4]

$$m = 2 \left[2 - \frac{1 - x - z}{(1 - x)(1 + y)} \right]$$

$$m = 2 \left[2 - \frac{1 - x' - z'}{(1 - x')(1 + y')} \right]$$

[0120] この計算結果は、 N_i 価数は z 、 z' のみで決まるのではなく、 x 、 x' 及び y 、 y' の関数となっていることを意味している。 z 、 $z' = 0$ かつ y 、 $y' = 0$ であれば、 x 、 x' の値に関係なく N_i 価数は 2 価のままである。 z 、 z' が負の値になる場合は、活物質中に含まれる L_i 量が化学量論量より不足していることを意味し、あまり大きな負の値を有するものは本発明の効果が出ない可能性がある。一方、同じ z 、 z' 値であっても、 N_i リッチ (y 、 y' 値が大きい) 及び／又は C_o リッチ (x 、 x' 値が大きい) な組成ほど N_i 価数は高くなるということの意味し、電池に用いた場合、レート特性や出力特性が高くなるが、反面、容量低下しやすくなる結果となる。このことから、 z 、 z' 値の上限と下限は x 、 x' 及び y 、 y' の関数として規定するのがより好ましいと言える。

[0121] また、 x 値が $0 \leq x \leq 0.1$ と、 C_o 量が少ない範囲にあると、コストが

低減されることに加え、高い充電電位で充電するように設計されたリチウム二次電池として使用した場合において、充放電容量やサイクル特性、安全性が向上する。

他方、 x' 値が $0.10 < x' \leq 0.35$ と、 C_o 量が比較的多い範囲にあると、リチウム二次電池として使用した場合において、充放電容量やサイクル特性、負荷特性、安全性などがバランスよく向上する。

[0122] 〈粉末X線回折ピーク〉

本発明において、前記組成式 (I) 及び (II) を満たす組成を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体は、 $CuK\alpha$ 線を使用した粉末X線回折パターンにおいて、回折角 2θ が 64.5° 付近に存在する (110) 回折ピークの半価幅を $FWHM(110)$ とした時に、 $0.1 \leq FWHM(110) \leq 0.3$ の範囲にあることが好ましい。

一般に、結晶性の尺度としてX線回折ピークの半価幅が用いられることから、本発明者らは結晶性と電池性能の相関について鋭意検討を行った。その結果、回折角 2θ が 64.5° 付近に存在する (110) 回折ピークの半価幅の値が、規定した範囲内にあるものが良好な電池性能を発現することを見出した。

[0123] 本発明において、 $FWHM(110)$ は通常 0.01 以上、好ましくは 0.05 以上、より好ましくは 0.10 以上、更に好ましくは 0.12 以上、最も好ましくは 0.14 以上、通常 0.3 以下、好ましくは 0.28 以下、より好ましくは 0.26 以下、更に好ましくは 0.24 以下、最も好ましくは 0.22 以下である。

[0124] また、本発明において、前記組成式 (I) 及び (II) を満たす組成を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体は、 $CuK\alpha$ 線を使用した粉末X線回折測定において、回折角 2θ が 64° 付近に存在する (018) 回折ピーク、 64.5° 付近に存在する (110) 回折ピーク、及び 68° 付近に存在する (113) 回折ピークにおいて、それぞれのピークトップよりも高角側に、異相由来の回折ピークを持たないか、あるいは異相

由来の回折ピークを有する場合、本来の結晶相の回折ピークに対する異相ピークの積分強度比が、各々、以下の範囲内にあることが好ましい。

$$0 \leq I_{018}^* / I_{018} \leq 0.20$$

$$0 \leq I_{110}^* / I_{110} \leq 0.25$$

$$0 \leq I_{113}^* / I_{113} \leq 0.30$$

(ここで、 I_{018} 、 I_{110} 、 I_{113} は、それぞれ(018)、(110)、(113)回折ピークの積分強度を表し、 I_{018}^* 、 I_{110}^* 、 I_{113}^* は、それぞれ(018)、(110)、(113)回折ピークのピークトップよりも高角側に現れる異相由来の回折ピークの積分強度を表す。)

[0125] ところで、この異相由来の回折ピークの原因物質の詳細は明らかではないが、異相が含まれると、電池とした時の容量やレート特性、サイクル特性等が低下する。このため、回折ピークは本発明の電池性能に悪影響を与えない程度の回折ピークを有していてもよいが、前記範囲の割合であることが好ましく、それぞれの回折ピークに対する異相由来の回折ピークの積分強度比は、通常 $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.20$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.25$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.30$ 、好ましくは $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.15$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.20$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.25$ 、より好ましくは $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.10$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.15$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.20$ 、更に好ましくは $I_{018}^* / I_{018} \leq 0.05$ 、 $I_{110}^* / I_{110} \leq 0.10$ 、 $I_{113}^* / I_{113} \leq 0.15$ であり、最も好ましくは異相由来の回折ピークが無いことが特に好ましい。

[0126] [リチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法]

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を製造する方法は、特定の製法に限定されるものではないが、リチウム化合物と、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、及びCuから選ばれる少なくとも1種類以上の遷移金属化合物と、添加剤1と添加剤2とを、液体媒体中で粉砕し、これらを均一に分散させたスラリーを得るスラリー調製工程と、得られたスラリーを噴霧乾燥する噴

霧乾燥工程と、得られた噴霧乾燥体を焼成する焼成工程を含む本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法により、好適に製造される。

[0127] 例えば、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体を例にあげて説明すると、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、並びに添加剤1と添加剤2を液体媒体中に分散させたスラリーを噴霧乾燥して得られた噴霧乾燥体を、酸素含有ガス雰囲気中で焼成して製造することができる。

[0128] 以下に、本発明の好適態様であるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の製造方法を例にあげて、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法について詳細に説明する。

[0129] 〈スラリー調製工程〉

本発明の方法により、リチウム遷移金属系化合物粉体を製造するに当たり、スラリーの調製に用いる原料化合物のうち、リチウム化合物としては、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 LiOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CH_3OOLi 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 、ジカルボン酸 Li 、クエン酸 Li 、脂肪酸 Li 、アルキルリチウム等が挙げられる。これらリチウム化合物の中で好ましいのは、焼成処理の際に SO_x 、 NO_x 等の有害物質を発生させない点で、窒素原子や硫黄原子、ハロゲン原子を含有しないリチウム化合物であり、また、焼成時に分解ガスを発生する等して、噴霧乾燥粉体の二次粒子内に分解ガスを発生するなどして空隙を形成しやすい化合物であり、これらの点を勘案すると、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ が好ましく、特に Li_2CO_3 が好ましい。これらのリチウム化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

[0130] また、ニッケル化合物としては、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 NiCO_3 、 $2\text{NiCO}_3\cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸ニッケル、ニッケルハロゲン化物等が挙げられる。この中でも、焼成処理の際に

SO_x 、 NO_x 等の有害物質を発生させない点で、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 NiCO_3 、 $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のようなニッケル化合物が好ましい。また、更に工業原料として安価に入手できる観点、及び反応性が高い、という観点から $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 NiCO_3 、さらに焼成時に分解ガスを発生する等して、噴霧乾燥粉体の二次粒子内に空隙を形成しやすい、という観点から、特に好ましいのは $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiOOH 、 NiCO_3 である。これらのニッケル化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

[0131] また、マンガン化合物としては Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 等のマンガ산화物、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、酢酸マンガン、ジカルボン酸マンガン、クエン酸マンガン、脂肪酸マンガン等のマンガ塩、オキシ水酸化物、塩化マンガン等のハロゲン化物等が挙げられる。これらのマンガ化合物の中でも、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnCO_3 は、焼成処理の際に SO_x 、 NO_x 等のガスを発生せず、更に工業原料として安価に入手できるため好ましい。これらのマンガ化合物は1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0132] また、コバルト化合物としては、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCO_3 等が挙げられる。中でも、焼成工程の際に SO_x 、 NO_x 等の有害物質を発生させない点で、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 CoCO_3 が好ましく、更に好ましくは、工業的に安価に入手できる点及び反応性が高い点で $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH である。加えて焼成時に分解ガスを発生する等して、噴霧乾燥粉体の二次粒子内に空隙を形成しやすい、という観点から、特に好ましいのは $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 CoCO_3 である。これらのコバルト化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

[0133] また、上記のLi、Ni、Mn、Co原料化合物以外にも他元素置換を行って前述の異元素を導入したり、後述する噴霧乾燥にて形成される二次粒子

内の空隙を効率よく形成させたりすることを目的とした化合物群を使用することが可能である。なお、ここで使用する、二次粒子の空隙を効率よく形成させることを目的として使用する化合物の添加段階は、その性質に応じて、原料混合前又は混合後の何れかを選択することが可能である。特に、混合工程によって機械的剪断応力が加わるなどして分解しやすい化合物は混合工程後に添加することが好ましい。

[0134] 添加剤 1 としては、前述の通りである。また、添加剤 2 としては、前述の通りである。

[0135] 原料の混合方法は特に限定されるものではなく、湿式でも乾式でも良い。例えば、ボールミル、振動ミル、ビーズミル等の装置を使用する方法が挙げられる。原料化合物を水、アルコール等の液体媒体中で混合する湿式混合は、より均一な混合が可能であり、かつ焼成工程において混合物の反応性を高めることができるので好ましい。

混合の時間は、混合方法により異なるが、原料が粒子レベルで均一に混合されていれば良く、例えばボールミル（湿式又は乾式）では通常 1 時間から 2 日間程度、ビーズミル（湿式連続法）では滞留時間が通常 0.1 時間から 6 時間程度である。

[0136] なお、原料の混合段階においてはそれと並行して原料の粉砕が為されることが好ましい。粉砕の程度としては、粉砕後の原料粒子の粒径が指標となるが、平均粒子径（メジアン径）として通常 0.7 μm 以下、好ましくは 0.6 μm 以下、さらに好ましくは 0.55 μm 以下、最も好ましくは 0.5 μm 以下とする。粉砕後の原料粒子の平均粒子径が大きすぎると、焼成工程における反応性が低下するのに加え、組成が均一化し難くなる。ただし、必要以上に小粒子化することは、粉砕のコストアップに繋がるので、平均粒子径が通常 0.01 μm 以上、好ましくは 0.02 μm 以上、さらに好ましくは 0.05 μm 以上となるように粉砕すれば良い。このような粉砕程度を実現するための手段としては特に限定されるものではないが、湿式粉砕法が好ましい。具体的にはダイノール等を挙げることができる。

[0137] なお、本発明においてスラリー中の粉碎粒子のメジアン径は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率1.24を設定し、粒子径基準を体積基準に設定して測定されたものである。本発明では、測定の際に用いる分散媒として、0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散（出力30W、周波数22.5kHz）後に測定を行った。

[0138] 〈噴霧乾燥工程〉

湿式混合後は、次いで通常乾燥工程に供される。乾燥方法は特に限定されないが、生成する粒子状物の均一性や粉体流動性、粉体ハンドリング性能、乾燥粒子を効率よく製造できる等の観点から噴霧乾燥が好ましい。

[0139] （噴霧乾燥粉体）

本発明のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体等のリチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法においては、原料化合物と添加剤1及び添加剤2とを湿式粉碎して得られたスラリーを噴霧乾燥することにより、一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなる粉体を得る。一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなる噴霧乾燥粉体は、本発明品の噴霧乾燥粉体の形状的特徴である。形状の確認方法としては、例えば、SEM観察、断面SEM観察が挙げられる。

[0140] 本発明のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体等のリチウム遷移金属系化合物粉体の焼成前駆体でもある噴霧乾燥により得られる粉体のメジアン径（ここでは超音波分散をかけずに測定した値）は通常25 μm 以下、より好ましくは20 μm 以下、更に好ましくは18 μm 以下、最も好ましくは16 μm 以下となるようにする。ただし、あまりに小さな粒径は得にくい傾向にあるので、通常は3 μm 以上、好ましくは4 μm 以上、より好ましくは5 μm 以上である。噴霧乾燥法で粒子状物を製造する場合、その粒子径は、噴霧形式、加圧気体流供給速度、スラリー供給速度、乾燥温度等を適宜選定することによって制御することができる。

[0141] 即ち、例えば、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、及び

コバルト化合物と添加剤 1 と添加剤 2 とを液体媒体中に分散させたスラリーを噴霧乾燥後、得られた粉体を焼成してリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体を製造するに当たり、噴霧乾燥時のスラリー粘度を V (c p)、スラリー供給量を S (L/min)、ガス供給量を G (L/min) とした際、スラリー粘度 V が、 $50 \text{ c p} \leq V \leq 10000 \text{ c p}$ であって、かつ、気液比 G/S が、 $500 \leq G/S \leq 10000$ となる条件で噴霧乾燥を行う。

[0142] スラリー粘度 V (c p) が低すぎると一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなる粉体を得にくくなる虞があり、高過ぎると供給ポンプが故障したり、ノズルが閉塞する虞がある。従って、スラリー粘度 V (c p) は、下限値として通常 50 c p 以上、好ましくは 100 c p 以上、更に好ましくは 300 c p 以上、最も好ましくは 500 c p であり、上限値としては通常 10000 c p 以下、好ましくは 7500 c p 以下、更に好ましくは 6500 c p 以下、最も好ましくは 6000 c p 以下である。

[0143] また、気液比 G/S が上記下限を下回ると二次粒子サイズが粗大化したり、乾燥性が低下しやすくなるなどして、上限を超えると生産性が低下する虞がある。従って、気液比 G/S は、下限値として通常 400 以上、好ましくは 600 以上、更に好ましくは 700 以上、最も好ましくは 800 以上であり、上限値としては通常 10000 以下、好ましくは 9000 以下、更に好ましくは 8000 以下、最も好ましくは 7500 以下である。

[0144] スラリー供給量 S やガス供給量 G は、噴霧乾燥に供するスラリーの粘度や用いる噴霧乾燥装置の仕様等によって適宜設定される。

[0145] 本発明の方法においては、前述のスラリー粘度 V (c p) を満たし、かつ用いる噴霧乾燥装置の仕様に適したスラリー供給量とガス供給量を制御して、前述の気液比 G/S を満たす範囲で噴霧乾燥を行えばよく、その他の条件については、用いる装置の種類等に応じて適宜設定されるが、更に次のような条件を選択することが好ましい。

[0146] 即ち、スラリーの噴霧乾燥は、通常、 50°C 以上、好ましくは 70°C 以上

、更に好ましくは120℃以上、最も好ましくは140℃以上で、通常300℃以下、好ましくは250℃以下、更に好ましくは230℃以下、最も好ましくは210℃以下の温度で行うことが好ましい。この温度が高すぎると得られた造粒粒子が中空構造の多いものとなる可能性があり、粉体の充填密度が低下する虞がある。一方、低すぎると粉体出口部分での水分結露による粉体固着・閉塞等の問題が生じる可能性がある。

[0147] <焼成工程>

このようにして得られた焼成前駆体は、次いで焼成処理される。

ここで、本発明において「焼成前駆体」とは、噴霧乾燥粉体を処理して得られる焼成前のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物等のリチウム遷移金属系化合物の前駆体を意味する。例えば、前述の焼成時に分解ガスを発生又は昇華して、二次粒子内に空隙を形成させる化合物を、上述の噴霧乾燥粉体に含有させて焼成前駆体としてもよい。

[0148] この焼成条件は、組成や使用するリチウム化合物原料にも依存するが、傾向として、焼成温度が高すぎると一次粒子が過度に成長し、粒子間の焼結が進行し過ぎ、比表面積が小さくなり過ぎる。逆に低すぎると異相が混在し、また結晶構造が発達せずに格子歪が増大する。また比表面積が大きくなり過ぎる。焼成温度としては、通常1050℃以上、好ましくは1060℃以上、より好ましくは1070℃以上、更に好ましくは1080℃以上、最も好ましくは1090℃以上であり、上限は1200℃以下、好ましくは1190℃以下、更に好ましくは1180℃以下、最も好ましくは1170℃以下である。

[0149] 焼成には、例えば、箱形炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等を使用することができる。焼成工程は、通常、昇温・最高温度保持・降温の三部分に分けられる。二番目の最高温度保持部分は必ずしも一回とは限らず、目的に応じて二段階又はそれ以上の段階をふませてもよく、二次粒子を破壊しない程度に凝集を解消することを意味する解砕工程又は、一次粒子或いはさらに微小粉末まで砕くことを意味する粉砕工程を挟んで、昇温・最高温度

保持・降温の工程を二回又はそれ以上繰り返しても良い。

焼成を二段階で行う場合、一段目はLi原料が分解し始める温度以上、融解する温度以下で保持することが好ましく、たとえば炭酸リチウムを用いる場合には一段目の保持温度は400℃以上が好ましく、より好ましくは450℃以上、さらに好ましくは500℃以上、最も好ましくは550℃以上が好ましく、通常850℃以下、より好ましくは800℃以下、さらに好ましくは780℃以下、最も好ましくは750℃以下である。

[0150] 最高温度保持工程に至る昇温工程は通常1℃/分以上15℃/分以下の昇温速度で炉内を昇温させる。この昇温速度があまり遅すぎても時間がかかって工業的に不利であるが、あまり速すぎても炉によっては炉内温度が設定温度に追従しなくなる。昇温速度は、好ましくは2℃/分以上、より好ましくは3℃/分以上で、好ましくは10℃/分以下、より好ましくは8℃/分以下である。

[0151] 最高温度保持工程での保持時間は、温度によっても異なるが、通常前述の温度範囲であれば30分以上、好ましくは1時間以上、更に好ましくは2時間以上、最も好ましくは3時間以上で、50時間以下、好ましくは25時間以下、更に好ましくは20時間以下、最も好ましくは15時間以下である。焼成時間が短すぎると結晶性の良いリチウム遷移金属系化合物粉体が得られ難くなり、長すぎるのは実用的ではない。焼成時間が長すぎると、その後解砕が必要になったり、解砕が困難になったりするの、不利である。

[0152] 降温工程では、通常0.1℃/分以上15℃/分以下の降温速度で炉内を降温させる。降温速度があまり遅すぎても時間がかかって工業的に不利であるが、あまり速すぎても目的物の均一性に欠けたり、容器の劣化を早めたりする傾向にある。降温速度は、好ましくは1℃/分以上、より好ましくは3℃/分以上で、好ましくは10℃/分以下、より好ましくは8℃/分以下である。

[0153] 焼成時の雰囲気は、得ようとするリチウム遷移金属系化合物粉体の組成によって適切な酸素分圧領域があるため、それを満足するための適切な種々ガ

ス雰囲気を用いられる。ガス雰囲気としては、例えば、酸素、空気、窒素、アルゴン、水素、二酸化炭素、及びそれらの混合ガス等を挙げることができる。本発明において具体的に実施しているリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体については、空気等の酸素含有ガス雰囲気を用いることができる。通常は酸素濃度が1体積%以上、好ましくは10体積%以上、より好ましくは15体積%以上で、100体積%以下、好ましくは50体積%以下、より好ましくは25体積%以下の雰囲気とする。

[0154] このような製造方法において、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体、例えば前記特定の組成を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体を製造するには、製造条件を一定とした場合には、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、及びコバルト化合物と、添加剤1と添加剤2とを液体媒体中に分散させたスラリーを調製する際、各化合物の混合比を調整することで、目的とするLi/Ni/Mn/Coのモル比を制御することができる。

このようにして得られたリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体等の本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体によれば、容量が高く、低温出力特性、保存特性に優れた、性能バランスの良いリチウム二次電池用正極材料が提供される。

[0155] [導電材]

従来知られているカーボンブラックをはじめとする導電材としての炭素質材料は、窒素吸着比表面積を大きくしようとすると脱水素量が大きくなり、逆に脱水素量を低く抑えようとすると、比表面積が小さくなるため、24M4DBP吸収量も小さくなり、導電材自体の電導度を高めつつ、寿命も向上させることが難しかった。

本発明においては、カーボンブラックの製造条件を調節し、上記のような窒素吸着比表面積と24M4DBP吸収量の範囲を達成することにより、電導度を高めて高出力に対応すると共に、電気化学的な寿命も高めた正極、ひいては高出力かつ長寿命のリチウム二次電池を実現する。

[0156] 以下に、本発明における導電材の物性パラメータについて説明する。

[0157] 〈窒素吸着比表面積 (N_2SA)〉

窒素吸着比表面積 (N_2SA) は、JIS K6217に準拠して定義される (単位は m^2/g)。

[0158] 本発明で用いるカーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2SA) については、下限は、通常 $70 m^2/g$ 以上であり、好ましくは $80 m^2/g$ 以上であり、より好ましくは $100 m^2/g$ 以上、さらに好ましくは $150 m^2/g$ 以上である。また上限は、通常 $300 m^2/g$ 以下であり、好ましくは $290 m^2/g$ 以下、さらに好ましくは $280 m^2/g$ 以下であることが好ましい。

[0159] リチウム二次電池の正極中の活物質間の導電パスを確保し、高出力時の性能を出すには、導電材の比表面積が大きい方が好ましい。一方、比表面積が大きすぎると、正極作成時の成形上不都合が生じるおそれがあり、電気化学的副反応等による不可逆的な反応が起きやすくなり、寿命が低下するおそれがある。

従って、導電材としてのカーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2SA) は上記範囲内にあることが好ましい。

[0160] 〈平均粒径〉

なお、本発明における平均粒径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した平均径である。

[0161] また、本発明のカーボンブラックの平均粒径は、下限は $10 nm$ 以上、好ましくは $12 nm$ 以上、特に好ましくは $15 nm$ 以上、上限は $35 nm$ 以下、好ましくは $33 nm$ 以下、特に好ましくは $31 nm$ 以下である。この平均粒径が小さすぎると、正極スラリー中での分散時に固形分濃度が低くなり、スラリー調整時に溶媒が多く必要となる。逆に大きすぎると正極活物質への密着性が低下する場合がある。

[0162] 〈揮発分〉

また、本発明の導電材としてのカーボンブラックの揮発分は、下限は、通常 0.8% 以上、好ましくは 0.9% 以上、特に好ましくは 1.0% 以上、

上限は、通常5%以下、好ましくは4%以下、特に好ましくは3%以下である。この揮発分が小さすぎると、活物質との相互作用が小さく、導電材と活物質の密着性が不十分となる場合がある。逆に大きすぎると正極作製時におけるスラリーの安定性が不十分であり、スラリーの凝集を引き起こし易くなるなどのデメリットが生じる場合がある。

[0163] 〈24M4DBP吸収量及びDBP吸収量〉

DBP吸収量は、JIS K6217に準拠して定義される量である（単位は $\text{cm}^3/100\text{g}$ ）。

24M4DBP吸収量は、DBP吸収量とは別のパラメータであるが、DBP吸収量と同様にJIS K6217に準拠した、圧縮試料についてのDBP吸収量である（単位は同じく $\text{cm}^3/100\text{g}$ ）。

[0164] 本発明におけるカーボンブラックは、24M4DBP吸収量が、通常 $100\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上、好ましくは $105\text{cm}^3/100\text{g}$ 、より好ましくは $110\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上のものである。

[0165] 24M4DBP吸収量が、上記下限未満では、正極作成時のストレスやサイクルや保存時のストレスによってストラクチャーが壊れやすいために、十分な導電パスが形成されず容量や出力が低下したり、形成された導電パスが壊れて寿命が低下する場合がある。24M4DBP吸収量の上限は特に制限はないが、正極作成時の取り扱い易さの点から、通常 $200\text{cm}^3/100\text{g}$ 以下である。

[0166] 一般に、カーボンブラックは一次粒子が葡萄房状に連なった独特のストラクチャー（凝集体構造）と称される連鎖体よりなる二次粒子を形成している。しかして、導電パスを確保しやすい点から、カーボンブラックは、ストラクチャーが発達したものであることが好ましい。また、カーボンブラックの一次粒子径を小さくすることによっても導電性が向上する。さらに、カーボンブラックの一次粒子の表面における官能基（酸素化合物）量を少なくすることによっても導電性が向上する。

[0167] DBP（ジブチルフタレート）は、カーボンブラックのストラクチャーの

葡萄房状連鎖体の空隙部分等に吸収されるので、24M4DBP吸収量やDBP吸収量はカーボンブラックが有するストラクチャーの発達度合を示す重要な指標値である。

[0168] 通常のDBP吸収量がカーボンブラックそのままの状態にDBPを吸収させて測定するのと違い、24M4DBP吸収量はカーボンブラックにストレスをかけて容易に壊れる部分を壊してからDBPを吸収させて測定するものである。正極にカーボンブラックを用いる場合、通常活物質との混合過程や正極の成形時等にカーボンブラックは種々ストレスを受けるため、DBP吸収量よりも24M4DBP吸収量のほうがカーボンブラックのストラクチャーを示す上で重要と考えられる。

[0169] そして、カーボンブラックの24M4DBP吸収量は正極の中で導電パスを形成する有効なストラクチャーの量と相関があるため、電池の向上と相関があり、しかも、リチウム二次電池のサイクル特性や保存特性などで活物質や正極の膨張収縮等が起きる際にも破壊されにくいストラクチャーの存在量を表していると考えられるので、寿命とも相関がある。つまり24M4DBP吸収量がある程度大きくないとこれら電気化学特性を引き出しにくいと考えられる。

このようなことから、本発明においては、カーボンブラックの24M4DBP吸収量を上記所定値以上とする。

[0170] <(1500°C×30分)脱水素量>

(1500°C×30分)脱水素量は、カーボンブラックを真空中にて1500°Cで30分間加熱し、この間に発生したガス中の水素量であり、具体的には後述のようにして測定される。

[0171] 本発明における導電材であるカーボンブラック（以下、単に「カーボンブラック」とも言う。）の脱水素量は、通常1.8mg/g以下、好ましくは1.7mg/g以下、より好ましくは1.6mg/g以下であることが好ましい。

[0172] 脱水素量は、カーボンブラックが受ける熱履歴と大きく関わっており、熱

処理が不十分であると水素が多く残り、これが導電性と大きく関わりと考えられる。脱水素量が多いものはカーボンブラック表面の炭素化が進んでいないため、電極中で導電性を向上させることができず、ひいては出力を出すことができないと考えられる。また、電池に用いられる場合は電気化学的安定性にも影響し、寿命を左右すると考えられる。これらのことから、通常、カーボンブラックの脱水素量は小さいほうが好ましいと考えられる。ただし、小さすぎると工業的に製造する際のコスト上昇につながることから、一般的には、通常0.1 mg/g以上、より好ましくは0.3 mg/g以上が良い。

[0173] (測定法)

カーボンブラックを約0.5 g精秤し、アルミナ管に入れ、0.01 Torr (1.3 Pa)まで減圧した後、減圧系を閉じ、1500°Cの電気炉内に30分間保持してカーボンブラックに存在する酸素化合物や水素化合物を分解・揮発させる。揮発成分は定量吸引ポンプを通じて、一定容量のガス捕集管に採取する。圧力と温度からガス量を求めると共に、ガスクロマトグラフにて組成分析し、水素(H₂)の発生量(mg)を求め、カーボンブラック1 g当たりからの水素量に換算した値を計算する(単位はmg/g)。

[0174] 〈結晶子サイズL_c〉

本発明で用いるカーボンブラックは、結晶子サイズL_cの下限が10 Å以上、より好ましくは13 Å以上であり、上限が40 Å以下、好ましくは25 Å以下、さらに好ましくは17 Å以下であることが好ましい。カーボンブラックでは結晶子サイズL_cをこの特定の範囲とすることで、正極の導電性を最も高めることができる。この値が大きすぎても低すぎても、十分な導電性が得られないおそれがある。

[0175] なお、本発明に係る結晶子サイズL_cは、X線回折装置(RINT-1500型 理学電機社製)を用いて測定される。測定条件は、管球にCuを用い、管電圧40 kV、管電流250 mAである。カーボンブラック試料は装置付属の試料板に充填し、測定角度(2θ)10°~60°、測定速度0.

5° /分とし、ピーク位置と半価幅は装置のソフトにより算出する。また測定角度の校正にはX線標準用シリコンを用いる。この様にして得られた結果を用いて、Scherrerの式； $(L_c (\text{Å}) = K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta))$ （但しK：形状因子定数0.9、 λ ：特性X線の波長CuK α 1.5418 (Å)、 β ：半価幅（ラジアン）、 θ ：ピーク位置（度））により結晶子サイズ L_c を求める。

[0176] 本発明では、さらに $D_{mod} / 24M4DBP$ が0.6~0.9の範囲にあるカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックは、前述の如く、1次粒子が複数繋がった2次粒子（凝集体）からなっており、その凝集体構造（ストラクチャー）の発達度合の指標として、24M4DBP吸収量が用いられている。また、カーボンブラックの特性を測る他の指標として、ストークス径が知られている。このストークス径は、一般的に、カーボンブラック凝集体をストークスの法則に従う疑似球状と見なして遠心沈降法（DCP）により求めた直径（モード径； D_{mod} ）が用いられており、そして D_{mod} の分布指標として、 D_{mod} の半値幅（ $D_{1/2}$ ）が用いられている。

[0177] 従来、これらの指標やその比（ $D_{1/2} / D_{mod}$ ）、そして他の物性値等をカーボンブラックの物性指標として、カーボンブラック自体や、ゴム、樹脂組成物における物性、加工性等の改善がなされてきた。しかし、従来においては、これらの数値は各々個別に評価するに留まっており、カーボンブラックの特性を十分に把握するには到っていなかった。例えば、カーボンブラックのストークスモード径（ D_{mod} ）のみでは、そのストラクチャーの発達具合が一義的に決定されないので、 D_{mod} が同じカーボンブラックであっても導電性に差がある等、特に導電性樹脂組成物へ添加するカーボンブラックにおいては十分な改良が成されていないという課題があった。

[0178] そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、 D_{mod} が、ストラクチャーの発達度合いを示す24M4DBP吸収量に対して特定の数値範囲にあるカーボンブラック、つまり $D_{mod} / 24M4DBP$ の値が特定範囲にあるカーボンブラックを、導電性樹脂組成物のフィラーとして用いることで、極めて

優れた導電性と流動性のバランスを有する導電性樹脂組成物を実現し得ることを見出した。

[0179] この $D_{mod}/24M4DBP$ で示される数値は、カーボンブラックのストラクチャーの発達度合いに対する凝集体径の大きさを示すものである。この数値が低いほど、つまり同一サイズの凝集体径に対するストラクチャーの発達度が高いほど、カーボンブラック 1 次粒子がより密集していることを示す。この数値が低すぎると樹脂との馴染みの低下により樹脂組成物の流動性低下や、樹脂組成物中でのカーボンブラックの分散性低下による樹脂組成物の導電性の低下が起こる場合がある。逆に、高過ぎるとカーボンブラック自体の導電性が低下し、所望の導電性を付与するための導電性樹脂組成物へのカーボンブラック添加量の増加により、樹脂組成物の機械的物性等が低下する場合がある。よって、本発明のカーボンブラックにおいては、 $D_{mod}/24M4DBP$ が 0.6 以上、0.9 以下であることが好ましい。

[0180] 更に、本発明のカーボンブラックにおいては、ストラクチャーの発達度合いに対する凝集体径分布が狭い方が好ましい。具体的には、 $24M4DBP$ 吸収量に対するストークスモード半値幅 ($D_{1/2}$) の比 ($D_{1/2}/24M4DBP$) で示される数値が、小さい方が好ましい。この数値が高過ぎるとカーボンブラック自体の導電性が低下し、所望の導電性を付与するための導電性樹脂組成物へのカーボンブラック添加量の増加により、樹脂組成物の機械的物性等が低下する場合がある。よって、本発明のカーボンブラックにおける $D_{1/2}/24M4DBP$ は 0.9 以下であることが好ましい。またその下限は特に制限はないが、製造の経済性等の理由から 0.45 以上であることが好ましい。

[0181] さらに、本発明では、カーボンブラックの $CTAB$ 吸着比表面積を $120 \sim 220 m^2/g$ 、特に $150 \sim 200 m^2/g$ とすることが好ましい。この特定範囲にすることにより、樹脂組成物の導電性及び流動性の双方をより一層高めることができる。 $CTAB$ 比表面積が小さ過ぎると導電性が低下する場合があり、逆に大き過ぎると、樹脂組成物中での分散性が低下する場合が

ある。

[0182] 上記に加えて、本発明では、以下の式で定義される、含酸素官能基密集度を $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下とすることが好ましい。

$$\begin{aligned} & \text{含酸素官能基密集度 } (\mu\text{mol}/\text{m}^2) \\ & = [\text{CO発生量 } (\mu\text{mol}/\text{g}) + \text{CO}_2\text{発生量 } (\mu\text{mol}/\text{g})] / \\ & \text{窒素吸着比表面積 } (\text{m}^2/\text{g}) \end{aligned}$$

[0183] ここで、この数値について説明する。カーボンブラックには、ある程度の表面官能基が存在するが、これを加熱することによって、一酸化炭素 (CO) ・二酸化炭素 (CO₂) が発生する。例えば、カルボニル基 (ケトン、キノン等) が存在すれば、分解によって主にCOが発生し、カルボキシル基およびその誘導体 (エステル、ラクトン等) が存在すれば同様にCO₂が発生する。つまり、発生したガス量を求めることで、カーボンブラックの表面に存在する官能基の量が推定できる。一方で、カーボンブラックの導電性向上においては、これらの官能基量が少ないことが望ましいことは、従来から知られている。しかしながら、これらの官能基は、従来はカーボンブラックの重量あたりの発生ガス量に基づいた数値が用いられてきた。言い換えれば、カーボンブラック重量に対する官能基の量が、導電性に影響するというのが従来の通説であった。

[0184] これに対して、本発明者らは、さらなる鋭意検討の結果、分散性とは別個の概念から、導電性においても、これら官能基量はカーボンブラックの重量あたりの数値ではなく、むしろ単位表面積あたりの数が樹脂組成物の導電性、しいては導電性と流動性との両立に効果があることを見出した。

[0185] その理由の詳細は明らかではないが、樹脂組成物内を電流が流れる際、カーボンブラックの表面に局在する官能基が、カーボンブラック2次粒子間の電子移動を阻害するため、重量あたりの絶対量よりも、単位表面積あたりの数 (密集度) が導電性に影響するためと考えられる。

[0186] 即ち、含酸素官能基密集度とは、カーボンブラック単位表面積あたりの官能基の数を示すものであるため、この数値は低いのが好ましい。この数値が

高い場合には、かかる理由によりカーボンブラックを含む樹脂組成物の導電性が低下する。なお、この数値は低いほど導電性の観点では好ましいが、あまりに低すぎると上述の如く、分散性が低下して導電性や流動性が却って悪化する恐れがあり、また脱水素量の場合と同様、工業的な経済性などの理由により不利である。従って、含酸素官能基密集度は、 $0.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上とするのが好ましい。

[0187] <製造方法>

本発明の導電材としてのカーボンブラックの製造方法は任意であり、例えばオイルファーネス法やアセチレン法、賦活法によるケッチェンブラックが挙げられる。中でもオイルファーネス法は、安価に、且つ歩留まり良く製造できるので好ましい。

上記特定の物性を有するカーボンブラックの具体的な合成法については、日本国特開2006-52237号公報に記載する通りである。

[0188] オイルファーネス法によるカーボンブラックの製造装置は、燃料を燃焼させて高温燃焼ガス流を生じさせる第1反応帯域と、該第1反応帯域に引き続いて設置され、カーボンブラック原料炭化水素（以下、「オイル」ということがある。）を導入してカーボンブラック生成反応をさせる第2反応帯域と、該第2反応帯域に引き続いて設置され、カーボンブラック生成反応を停止させるための冷却手段を有した第3反応帯域とを備えている。

[0189] このカーボンブラック製造装置によってカーボンブラックを製造するには、第1反応帯域内に高温の燃焼ガス流を生じさせ、第2反応帯域内にカーボンブラック原料炭化水素（オイル）を噴霧し、該第2反応帯域内でカーボンブラックを生成させる。このカーボンブラックを含むガス流は、第3反応帯域内に導入され、該第3反応帯域内でスプレーノズルから水噴霧を受けて急冷される。第3反応帯域内のカーボンブラックを含むガス流は、その後煙道を経由してサイクロン又はバッグフィルター等の捕集手段に導入され、カーボンブラックが捕集される。

[0190] オイルファーネスカーボンブラックは、このような製造装置の設計や製造

条件を制御することにより製造することができ、物性の制御を比較的容易に行うことができ、リチウム二次電池の正極に用いる場合の物性設計上、他の導電材よりも有利である。

[0191] 例えば、上述の第2反応帯域におけるカーボンブラック原料導入ノズルの位置と、第3反応帯域における冷却水供給ノズルの位置とを調整して炉内におけるカーボンブラックの滞留時間を特定範囲とすることによって、上述した様にカーボンブラックの24M4DBP吸収量と比表面積を特定範囲の値とし、結晶子サイズ L_c を過度に大きくせず特定の小さな値とし、且つカーボンブラック粒子表面の脱水素が進行した状態とすればよい。より具体的には、炉内温度を、通常1500℃～2000℃、好ましくは1600℃～1800℃とし、カーボンブラックの炉内滞留時間、即ち原料導入点から反応停止位置までの移動に要する時間（カーボンブラック原料導入位置距離と反応停止位置距離を移動するに要する時間）が、通常40ミリ秒～500ミリ秒、好ましくは50ミリ秒～200ミリ秒とすれば良い。また、炉内温度が1500℃を下回るような低温の場合には、炉内滞留時間が500ミリ秒を越えて5秒以下、好ましくは1秒～3秒とすればよい。

[0192] 本発明に係るカーボンブラックは、特に脱水素量が少ないので、その製造には炉内での高温燃焼ガス流の温度を1700℃以上の高温とする方法や、カーボンブラック原料供給ノズルよりも下流側で更に炉内に酸素を導入してカーボンブラック表面の水素等を燃焼させ、この反応熱で高温下の滞留時間を長くすることが好ましい。このような方法によって、カーボンブラックの表面近傍の結晶化とカーボンブラック内部の脱水素が効果的に行えるので好ましい。

[0193] [正極の作成方法]

正極活物質層は、通常、本発明で用いる正極材料、本発明で用いる導電材、結着材及び増粘剤等を、乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、或いはこれらの材料を液体媒体中に溶解又は分散させてスラリー状にして、正極集電体に塗布、乾燥することにより作成される。

〈正極活物質と導電材の混合割合〉

本願発明の正極活物質と導電材の混合割合（＝導電材の重量／正極活物質の重量）としては、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上、特に好ましくは1.5重量%以上、通常20重量%以下、好ましくは18重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。この範囲であれば、充放電容量を維持しつつ十分に導電パスを確保できるため、好ましい。

[0194] 〈メカノケミカル処理〉

本願発明の正極活物質と導電材は、メカノケミカル処理することが好ましい。メカノケミカル処理をすることで、正極活物質と導電材との密着性が向上し、本願発明の効果を奏する。また、メカノケミカル処理すれば、メカノケミカル処理に供する導電材の使用量を少なくし、正極極板作成時にアセチレンブラックなどの汎用の導電材を使用しても、本願発明の導電材を用いた正極極板と同等の効果を奏する。

メカノケミカル処理に供する際の導電材の重量比率（導電材／（正極活物質＋導電材））としては、通常、10%以下であり、導電材が多過ぎると、高密度の低下や電池容量の低下を来したり、電極調製に悪影響を及ぼす可能性がある点から、好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下、特に好ましくは3%以下、通常、0.1%以上であり、導電材が少な過ぎると、活物質表面を覆う導電材同士の接点が不足し、本発明の効果を十分に発揮できなくなる虞がある点から、好ましくは0.2%以上、さらに好ましくは0.3%以上、特に好ましくは0.5%以上である。

[0195] また、メカノケミカル処理の方法としては、本発明の形態的特徴を達成できるものであればよく、具体的には、圧縮剪断応力を加える処理方式、例えば、ホソカワミクロン社の「メカノフュージョンシステム」「ノビルタシステム」、奈良機械製作所社の「ハイブリダイゼーションシステム」等が挙げられるが、これらに限定されない。

メカノケミカル処理に要する時間としては、通常、1分以上、処理時間が

ある程度長くなると導電材が活物質表面に均一に広がることのできるため、好ましくは2分以上、さらに好ましくは3分以上、特に好ましくは5分以上、通常、5時間以下、処理時間が長すぎる場合には活物質自身の表面が損傷し期待する効果が得られない場合があるので、好ましくは3時間以下、さらに好ましくは2時間以下、特に好ましくは1時間以下である。

[0196] 〈結着材〉

正極活物質層の製造に用いる結着材としては、特に限定されず、塗布法の場合は、正極製造時に用いる液体媒体に対して溶解または分散される材料であれば良いが、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0197] 正極活物質層中の結着材の割合は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、更に好ましくは3重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、更に好ましくは40重量%以下、最も好ましくは

10重量%以下である。結着材の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまうおそれがある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながるおそれがある。

[0198] 〈導電材〉

導電材には前述したカーボンブラックを用いるが、それと併用して、銅、ニッケル等の金属材料や、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料の1種又は2種以上を混合して用いても良い。

なお、本発明に係るカーボンブラックによる効果を十分に得るために、導電材として、前述したカーボンブラック以外の導電材を含む場合、その割合は全導電材量の90重量%以下であることが好ましい。

また、本願発明の正極活物質と導電材をメカノケミカル処理した正極材料を用いる場合は、前述したカーボンブラック、銅、ニッケル等の金属材料や、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料の1種又は2種以上のみを使用しても効果が発現する。

[0199] 〈液体媒体〉

スラリーを形成するための液体媒体としては、正極活物質であるリチウムニッケル系複合酸化物粉体、導電材、結着材、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いても良い。水系溶媒の例としては水、アルコールなどが挙げられ、有機系溶媒の例としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジメチルエーテル、ジメチルアセタミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスル

フォキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等を挙げることができる。特に、水系溶媒を用いる場合、増粘剤に併せて分散剤を加え、SBR等のラテックスを用いてスラリー化することが好ましい。

[0200] なお、これらの溶媒は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0201] 〈集電体〉

正極集電体の材質としては、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料や、カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。中でも金属材料が好ましく、アルミニウムが特に好ましい。また、形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。中でも、金属薄膜が、現在工業化製品に使用されているため好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成しても良い。

[0202] 正極集電体として薄膜を使用する場合、その厚さは任意であるが、通常1 μm 以上、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは5 μm 以上、また通常100mm以下、好ましくは1mm以下、より好ましくは50 μm 以下の範囲が好適である。上記範囲よりも薄いと、集電体として必要な強度が不足するおそれがある一方で、上記範囲よりも厚いと、取り扱い性が損なわれるおそれがある。

[0203] 正極活物質層中の正極材料としての本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の含有割合は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上であり、通常99.9重量%以下、好ましくは99重量%以下である。正極活物質層中のリチウム遷移金属系化合物粉体の割合が多すぎると正極の強度が不足する傾向にあり、少なすぎると容量の面で不十分となることがある。

[0204] また、正極活物質層の厚さは、通常10~200 μm 程度である。

正極のプレス後の電極密度としては、下限としては、通常、 2.2 g/cm^3 以上、好ましくは 2.4 g/cm^3 以上、特に好ましくは 2.6 g/cm^3 以上、上限としては、通常、 4.2 g/cm^3 以下、好ましくは 4.0 g/cm^3 以下、特に好ましくは 3.8 g/cm^3 以下である。

なお、塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

かくして、本発明のリチウム二次電池用正極が調製できる。

[0205] 〈本発明の第一の態様のリチウム二次電池用正極が上述の効果をもたらす理由〉

本発明の第一の態様のリチウム二次電池用正極が上述の効果をもたらす理由としては次のように推察される。

即ち、本発明に用いるリチウム遷移金属系化合物粉体は、表面の塩基性が高く、活物質のゼータ電位が負になっていると予測される。一方で、本願発明に用いる導電材は、活物質との密着性が良好であるため、導電材のゼータ電位が正と予測される。従って、このような正極活物質および導電材を用いてリチウム二次電池用正極を用いた場合、極板の強度やサイクル特性などの電池の長寿命化といった本願の効果奏するものと推察される。

また、前述したとおり、活物質及び導電材をメカノケミカル処理した場合は、必要な量の導電材を活物質表面に効率よく配置できるため、使用する導電材量を低減できるとともに、他の導電材を併用しても効果が維持できるため好ましい。

[0206] [第二の態様のリチウム二次電池用正極]

次に、本発明の第二の態様のリチウム二次電池用正極について説明する。

本発明の第二の態様のリチウム二次電池用正極は、結着材として、以下の結着材を用いる以外は、第一の態様と同一である。

[結着材]

正極活物質層の製造に用いる結着材としては、特に限定されず、塗布法の場合は、正極製造時に用いる液体媒体に対して溶解または分散される材料で

あれば良いが、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0207] 本願発明の結着材の重量平均分子量は、下限としては、通常20万以上であることが好ましく、25万以上であることがさらに好ましく、27万以上であることがより好ましく、28万以上であることが最も好ましい。また、重量平均分子量が大きすぎると正極作製時のスラリーの不安定化を招くため、上限としては、通常60万以下であることが好ましく、55万以下であることがさらに好ましく、50万以下であることがより好ましく、45万以下であることが最も好ましい。

[0208] 正極活物質層中の結着材の割合は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、更に好ましくは3重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、更に好ましくは40重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。結着材の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持

できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまうおそれがある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながるおそれがある。

[0209] [導電材および結着材の組み合わせ]

本願発明の正極は、導電材の窒素吸着比表面積 ($N_2 S A$ 、単位： m^2/g) を S 、該結着材の重量平均分子量を M としたときに以下の式 (1) を満たすことを特徴としている。

$$(S \times M) / 10000 \leq 7500 \cdots (1)$$

($S \times M$) / 10000 の下限値としては、正極の極板強度を十分に保つ必要があることから、通常 1500 以上であることが好ましく、1700 以上であることがさらに好ましく、1900 以上であることがより好ましく、1930 以上であることが最も好ましい。また、正極作製時のスラリー安定性を十分に確保する必要があるため、上限としては、通常 7500 以下であることを特徴としており、7300 以下であることがさらに好ましく、7100 以下であることがより好ましく、7000 以下であることが最も好ましい。

[0210] <本発明の第二の態様のリチウム二次電池用正極が上述の効果をもたらす理由>

本発明の第二の態様のリチウム二次電池用正極が上述の効果をもたらす理由としては次のように推察される。

本発明で用いる導電材に関して、通常分子量の結着材を用いて、活物質と混合して溶媒中でスラリー化すると、ゲル化をしてしまう。

それに対して、本発明に用いる結着材と導電材の組み合わせであれば、正極スラリーとしたときのゲル化を防止することができる。ゲル化を防止できる理由としては、未だ明らかではないが次のように推察される。即ち、窒素吸着比表面積が大きい、または平均粒子径が小さい、または揮発分が多い導電材を用いる場合、導電材から正極スラリーに持ち込まれる水分量が増加するため、正極スラリー中に含まれる NMP などの有機溶剤などに対する結着

材の溶解度が低下する。このとき、結着材の分子量が高いと、有機溶剤に対する十分な溶解度が確保されず、結着材が析出や結晶化することでスラリーの凝集など、ポットライフの低下が引き起こされる。また、導電材の窒素吸着比表面積が大きいことや平均粒子径が小さいことによって反応面積が増えるか、反応面積は同程度でも、揮発分が高いことにより、導電材と結着材が化学的に結合する反応などが促進され、正極スラリーの凝集などを引き起こし易くなる。このとき、結着材の分子量が高いと、導電材との結合点が少なくてもスラリー中における分散が阻害され易いため、ポットライフの低下が引き起こされる。これらの課題を解決するため、窒素吸着比表面積が大きい、または平均粒子径が小さい、または揮発分が多い導電材を用いる場合、正極の極板強度を十分に確保できる範囲内で、低分子量の結着材を用いる事で、正極スラリーの安定性を向上させることができる。

[0211] [第三の態様のリチウム二次電池用正極]

次に、本発明の第三の態様のリチウム二次電池用正極について説明する。

[活物質]

本発明の第三の態様のリチウム二次電池用正極は、以下の粉体物性であること以外は、上記の本発明の第一の態様のリチウム二次電池用正極と同様である。

[0212] 〈体積抵抗率〉

本発明において、活物質であるリチウム遷移金属系化合物粉体を40MPaの圧力で圧密した時の体積抵抗率の値は、 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴としている。本発明は、体積抵抗率が高いほど効果を奏するものと考えられるため、好ましくは $5.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、さらに好ましくは $6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に好ましくは $6.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。この体積抵抗率がこの下限を上回ると、本願発明の効果を発現する。体積抵抗率の上限は、通常 $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $4.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、更に好ましくは $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、最も好ましくは $3.8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。体積抵抗率がこの上限を下回ると、電池とした

時のレート特性や低温特性などが好ましい。リチウム遷移金属系化合物粉体としては層状リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体であることが好ましい。

[0213] 本発明において、活物質であるリチウム遷移金属系化合物粉体の安息角は、 50° 以上であることを特徴としている。本発明では、安息角が高いほど導電材との接合が強固となり、電池特性が良好となると考えられるため、好ましくは 50.5° 以上、さらに好ましくは 51° 以上、特に好ましくは 52° 以上である。この安息角がこの下限を上回ると、本願発明の効果を発現する。安息角の上限は、 65° 以下、好ましくは 60° 以下、更に好ましくは 58° 以下、最も好ましくは 55° 以下である。安息角がこの上限を下回ると、粉体のハンドリング性が良好となるため好ましい。

[0214] 〈安息角の測定法〉

(1) 標準篩いを振動させ、ロートを通してテーブル上に粉体を供給する。但し、篩い振動数は 3600 回/分、篩い振動幅は 2 mm 、篩い時間は 4 分間、ロート口径は 8 mm とする。

(2) 粉体の安息角を測定する。但し、測定は半導体レーザー（波長 670 nm ）の変位センサーによる角度計算方式（最小二乗法）を用いて行ない、最小読み取り分解能は 0.1 度とする。

[0215] 〈嵩密度〉

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の嵩密度は通常 1.2 g/cc 以上、好ましくは 1.3 g/cc 以上、より好ましくは 1.4 g/cc 以上、最も好ましくは 1.5 g/cc 以上で、通常 2.6 g/cc 以下、好ましくは 2.5 g/cc 以下、より好ましくは 2.4 g/cc 以下、最も好ましくは 2.3 g/cc 以下である。嵩密度がこの上限を上回るとは、粉体充填性や電極密度向上にとって好ましい一方、比表面積が低くなり過ぎる可能性があり、電池性能が低下する可能性がある。嵩密度がこの下限を下回ると粉体充填性や正極調製に悪影響を及ぼす可能性がある。

なお、本発明では、嵩密度は、リチウム遷移金属系化合物粉体 $5\sim 10\text{ g}$

を10mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20mmで200回タップした時の粉体充填密度（タップ密度）g/ccとして求める。

[0216] 〈BET比表面積〉

本発明のリチウムリチウム遷移金属系化合物粉体はまた、BET比表面積が、通常 $0.6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、通常 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $2.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいと嵩密度が上がりにくくなり、正極活物質形成時の塗布性に問題が発生しやすくなる可能性がある。

[0217] なお、BET比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置によって測定できる。本発明では、大倉理研製：AMS8000型全自動粉体比表面積測定装置を用い、吸着ガスに窒素、キャリアガスにヘリウムを使用し、連続流動法によるBET1点式法測定を行った。具体的には粉体試料を混合ガスにより 150°C の温度で加熱脱気し、次いで液体窒素温度まで冷却して混合ガスを吸着させた後、これを水により室温まで加温して吸着された窒素ガスを脱着させ、その量を熱伝導検出器によって検出し、これから試料の比表面積を算出した。

[0218] 〈本発明の第三の態様のリチウム二次電池用正極が上述の効果をもたらす理由〉

本発明の第三の態様のリチウム二次電池用正極が上述の効果をもたらす理由としては次のように推察される。

即ち、本発明に用いるリチウム遷移金属系化合物粉体は、安息角が大きいため、二次粒子の表面粗さが大きく、導電材との接合がより強固になると予測される。そのため、電池の長期間の使用における導電材の剥離等による導電パスの喪失が抑制され、電池の長寿命化といった本願の効果を奏するものと推察される。

[0219] [リチウム二次電池用負極]

次に、リチウム二次電池用負極について説明する。

[0220] 本発明におけるリチウム二次電池用負極は、通常、上述のリチウム二次電池用正極と同様に、負極集電体上に負極活物質層を形成して構成される。

[0221] 負極活物質層は、通常は正極活物質層の場合と同様に、負極活物質と導電材、さらには結着材と、必要に応じて増粘剤とを液体媒体でスラリー化したものを負極集電体に塗布し、乾燥することにより製造することができる。スラリーを形成する液体媒体や結着材、増粘剤、その他の導電材等としては、正極活物質層について上述したものと同様のものを同様の割合で使用することができる。

[0222] 〈活物質〉

負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、その種類に他に制限はないが、通常は安全性の高さの面から、リチウムを吸蔵、放出できる炭素材料が用いられる。

[0223] 炭素材料としては、その種類に特に制限はないが、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）や、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物が挙げられる。有機物の熱分解物としては、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、或いはこれらピッチを酸化処理したものの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、結晶セルロース等の炭化物等及びこれらの一部黒鉛化した炭素材、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。中でも黒鉛が好ましく、特に好適には、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチに高温熱処理を施すことによって製造された、人造黒鉛、精製天然黒鉛、又はこれらの黒鉛にピッチを含む黒鉛材料等であって、種々の表面処理を施したものが主として使用される。これらの炭素材料は、それぞれ1種を単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0224] 負極活物質として黒鉛材料を用いる場合、学振法によるX線回折で求めた格子面（002面）のd値（層間距離）が、通常0.335nm以上、また、通常0.340nm以下、特に0.337nm以下であるものが好ましい

- 。
- [0225] また、黒鉛材料の灰分が、黒鉛材料の重量に対して通常1重量%以下、中でも0.5重量%以下、特に0.1重量%以下であることが好ましい。
- [0226] 更に、学振法によるX線回折で求めた黒鉛材料の結晶子サイズ (L_c) が、通常30nm以上、中でも50nm以上、特に100nm以上であることが好ましい。
- [0227] また、レーザー回折・散乱法により求めた黒鉛材料のメジアン径が、通常1 μ m以上、中でも3 μ m以上、更には5 μ m以上、特に7 μ m以上、また、通常100 μ m以下、中でも50 μ m以下、更には40 μ m以下、特に30 μ m以下であることが好ましい。
- [0228] また、黒鉛材料のBET法比表面積は、通常0.5m²/g以上、好ましくは0.7m²/g以上、より好ましくは1.0m²/g以上、更に好ましくは1.5m²/g以上、また、通常25.0m²/g以下、好ましくは20.0m²/g以下、より好ましくは15.0m²/g以下、更に好ましくは10.0m²/g以下である。
- [0229] 更に、黒鉛材料についてアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析を行った場合に、1580~1620cm⁻¹の範囲で検出されるピークP_Aの強度I_Aと、1350~1370cm⁻¹の範囲で検出されるピークP_Bの強度I_Bとの強度比I_A/I_Bが、0以上0.5以下であるものが好ましい。また、ピークP_Aの半価幅は26cm⁻¹以下が好ましく、25cm⁻¹以下がより好ましい。
- [0230] なお、上述の各種の炭素材料の他に、リチウムの吸蔵及び放出が可能なその他の材料を負極活物質として用いることもできる。炭素材料以外の負極活物質の具体例としては、リチウムと合金を作る錫やケイ素等の元素およびその化合物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金などが挙げられる。これらの炭素材料以外の材料は、それぞれ1種を単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、上述の炭素材料と組み合わせ用いても良い。

[0231] 〈集電体〉

負極集電体の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料や、カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。中でも金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜等が、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。中でも、金属薄膜が、現在工業化製品に使用されていることから好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成しても良い。

負極集電体として金属薄膜を使用する場合、その好適な厚さの範囲は、正極集電体について上述した範囲と同様である。

[0232] [リチウム二次電池]

次に、本発明のリチウム二次電池について説明する。

[0233] リチウム二次電池は、正極、負極、リチウム塩を電解質とする非水電解質とを備え、正極および負極のいずれか一方または双方が、上述した本発明のリチウム二次電池用正極であることを特徴とする。

[0234] 本発明のリチウム二次電池はさらに正極と負極との間に、非水電解質を保持するセパレータを備えていても良い。正極と負極との接触による短絡を効果的に防止するには、このようにセパレータを介在させるのが望ましい。

[0235] 本発明のリチウム二次電池は通常、上述した本発明のリチウム二次電池用正極および／または負極と、電解質と、必要に応じて用いられるセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて外装ケース等の他の構成要素を用いることも可能である。

[0236] 〈電解質〉

電解質としては、例えば公知の有機電解液、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等を用いることができるが、中でも有機電解液が好ましい。有機電解液は、有機溶媒に溶質（電解質）を溶解させて構成される。

[0237] ここで、有機溶媒の種類は特に限定されないが、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物

等を使用することができる。代表的なものを列挙すると、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、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1,2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等が挙げられ、これらの単独若しくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

[0238] 上述の有機溶媒には、電解塩を解離させるために、高誘電率溶媒を含めることが好ましい。ここで、高誘電率溶媒とは、25℃における比誘電率が20以上の化合物を意味する。高誘電率溶媒の中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、それらの水素原子をハロゲン等の他の元素又はアルキル基等で置換した化合物が、電解液中に含まれることが好ましい。高誘電率溶媒の電解液に占める割合は、好ましくは10重量%以上、更に好ましくは20重量%以上、最も好ましくは30重量%以上である。高誘電率溶媒の含有量が上記範囲よりも少ないと、所望の電池特性が得られない場合がある。

[0239] 電解塩の種類も特に限定されず、従来公知の任意の溶質を使用することができる。具体例としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられる。これらの電解塩は任意の1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0240] 電解塩のリチウム塩は電解液中に、通常0.5 mol/L以上、1.5 m

0.1 mol/L以下となるように含有させる。この濃度が0.5 mol/L未満でも1.5 mol/Lを超えても電気伝導度が低下し、電池特性に悪影響を与えることがある。特に、下限としては0.75 mol/L以上、上限として1.25 mol/L以下が好ましい。

[0241] また、電解液には、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、CO₂、N₂O、CO、SO₂等のガスやポリサルファイドS_x²⁻など負極表面にリチウムイオンの効率良い充放電を可能にする良好な被膜を形成するための添加剤を、少量添加しても良い。

さらに、有機電解液中には、ジフルオロリン酸リチウムなど、サイクル寿命や出力特性の向上に効果を発揮する添加剤や、プロパンスルトンやプロペンスルトンなどの高温保存ガスの抑制に効果を発揮する添加剤を任意の割合で添加してもよい。

[0242] 高分子固体電解質を使用する場合にも、その種類は特に限定されず、固体電解質として公知の任意の結晶質・非晶質の無機物を用いることができる。結晶質の無機固体電解質としては、例えば、LiI、Li₃N、Li_{1+x}J_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (J=Al、Sc、Y、La)、Li_{0.5-3x}RE_{0.5+x}TiO₃ (RE=La、Pr、Nd、Sm) 等が挙げられる。また、非晶質の無機固体電解質としては、例えば、4.9LiI-34.1Li₂O-61B₂O₅、33.3Li₂O-66.7SiO₂等の酸化物ガラス等が挙げられる。これらは任意の1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いても良い。

[0243] 〈セパレータ〉

電解質として前述の有機電解液を用いる場合には、電極同士の短絡を防止するために、正極と負極との間にセパレータが介装される。セパレータの材質や形状は特に制限されないが、使用する有機電解液に対して安定で、保液性に優れ、且つ、電極同士の短絡を確実に防止できるものが好ましい。好ましい例としては、各種の高分子材料からなる微多孔性のフィルム、シート、不織布等が挙げられる。高分子材料の具体例としては、ナイロン、セルロー

スアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子が用いられる。特に、セパレータの重要な因子である化学的及び電気化学的な安定性の観点からは、ポリオレフィン系高分子が好ましく、電池におけるセパレータの使用目的の一つである自己閉塞温度の点からは、ポリエチレンが特に望ましい。

[0244] ポリエチレンからなるセパレータを用いる場合、高温形状維持性の点から、超高分子ポリエチレンを用いることが好ましく、その分子量の下限は好ましくは50万、更に好ましくは100万、最も好ましくは150万である。他方、分子量の上限は、好ましくは500万、更に好ましくは400万、最も好ましくは300万である。分子量が大きすぎると流動性が低くなりすぎてしまい、加熱された時にセパレータの孔が閉塞しない場合があるからである。

[0245] 〈形状〉

本発明のリチウム二次電池の形状は特に制限されず、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。一般的に採用されている形状の例としては、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプなどが挙げられる。また、電池を組み立てる方法も特に制限されず、目的とする電池の形状に合わせて、通常用いられている各種方法の中から適宜選択することができる。

[0246] 〈満充電状態における正極の充電電位〉

本発明のリチウム二次電池は、以下の実施例においては、満充電状態における正極の充電電位が4.4V未満で使用しているが、4.4V (vs. Li / Li^+) 以上となるように設計されている電池で使用することも可能である。即ち、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体は、高い充電電位で充電するように設計されたり

チウム二次電池として使用した場合においても、本願発明の効果を有効に発揮するはずである。

[0247] 以上、本発明のリチウム二次電池の一般的な実施形態について説明したが、本発明のリチウム二次電池は上記実施形態に制限されるものではなく、その要旨を超えない限りにおいて、各種の変形を加えて実施することが可能である。

実施例

[0248] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。

[0249] [活物質]

[物性の測定方法]

後述の各実施例及び比較例において製造されたリチウム遷移金属系化合物粉体の物性等は、各々次のようにして測定した。

<組成 (Li/Ni/Mn/Co)>

ICP-AES分析により求めた。

<添加元素 (Mo, W, Nb, B, Sn) の定量>

ICP-AES分析により求めた。

<X線光電子分光法 (XPS) による一次粒子表面の組成分析>

Physical Electronics社製 X線光電子分光装置「ESCA-5700」を用い、下記条件で行った。

X線源：単色化AlK α

分析面積：0.8mm径

取り出し角：65°

定量方法：B1s、Mn2p_{1/2}、Co2p_{3/2}、Ni2p_{3/2}、W4f
各ピークの面積を感度係数で補正。

[0250] <二次粒子のメジアン径およびd50>

公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用い、屈折率を1.60
a-0.10iに設定し、粒子径基準を体積基準として測定した。また、分

分散媒としては0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用いて測定を行った。なお、超音波分散は行っていない。

[0251] <平均一次粒子径>

30,000倍のSEM画像により求めた。

[0252] <嵩密度>

試料粉体4~10gを10mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20mmで200回タップした時の粉体充填密度として求めた。

[0253] <比表面積>

BET法により求めた。

[0254] <体積抵抗率>

粉体抵抗率測定装置（ダイアインストルメンツ社製：ロレスターGP粉体低効率測定システムPD-41）を用い、試料重量3gとし、粉体用プローブユニット（四探針・リング電極、電極間隔5.0mm、電極半径1.0mm、試料半径12.5mm）により、印加電圧リミッタを90Vとして、種々加圧下の粉体の体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$] を測定し、40MPaの圧力下における体積抵抗率の値について比較した。

[0255] <表面増強ラマンスペクトル（SERS）測定>

装置：Thermo Fisher Scientific製 Nicoret Omega XR

前処理：銀蒸着（10nm）

励起波長：532nm

励起出力：試料位置で0.1mW以下

解析方法：各ピークから直線バックグラウンドを除いた高さ及び半値幅を測定

スペクトル分解能： 10cm^{-1}

[0256] <スラリー中の粉碎粒子のメジアン径>

公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用い、屈折率を1.24に設定し、粒子径基準を体積基準として測定した。また、分散媒としては0

． 1 重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散（出力30W、周波数22.5kHz）後に測定を行った。

＜原料 Li_2CO_3 粉末の平均粒子径としてのメジアン径＞

公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-920）を用い、屈折率を1.24に設定し、粒子径基準を体積基準として測定した。また、分散媒としてエチルアルコールを用い、5分間の超音波分散（出力30W、周波数22.5kHz）後に測定を行った。

[0257] ＜噴霧乾燥により得られた粒子状粉体の物性＞

形態はSEM観察及び断面SEM観察により確認した。平均粒子径としてのメジアン径及び90%積算径（ D_{90} ）は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-920）によって、屈折率を1.24に設定し、粒子径基準を体積基準として測定した。また、分散媒としては0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、0分、1分、3分、5分間の超音波分散（出力30W、周波数22.5kHz）後に測定を行った。比表面積は、BET法により求めた。嵩密度は、試料粉体4～6gを10mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20mmで200回タップした時の粉体充填密度として求めた。

[0258] ＜実施例A1～A5、比較例A1～A4＞

[リチウム遷移金属系化合物粉体の製造（実施例）]

（活物質1の合成）

Li_2CO_3 、 NiCO_3 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 H_3BO_3 、 WO_3 を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{B}:\text{W}=1.15:0.45:0.45:0.10:0.0025:0.015$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉砕機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径0.5 μm に粉砕した。

次に、このスラリー（固形分含有量50重量%、粘度5500cp）を、四流体ノズル型スプレードライヤー（藤崎電気（株）製：MDP-50型）

を用いて噴霧乾燥した。また、乾燥入り口温度は200℃とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末のメジアン径は11μmであった。この粉末をアルミナ製焼成鉢に仕込み、空気雰囲気下、650℃で2時間焼成（昇降温速度7.7℃/min.）した後、さらに1100℃で3.5時間焼成（昇降温速度7.7℃/min.）した後、解砕して、組成が $Li_{1.15}(Ni_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.10})O_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x=0.1$ 、 $y=0.00$ 、 $z=0.15$ ）を得た。この平均一次粒径は1μmで、メジアン径は7.5μm、5μm以下の粒子の積算分率は28.7%、嵩密度は1.9g/cc、BET比表面積は0.9m²/gであった。

また、本試料について、表面増強ラマンスペクトル（SERS）測定を行ったところ、1000cm⁻¹付近にピークトップを有していることを確認した。また、その半値幅は、85cm⁻¹であった。600±50cm⁻¹付近のピークの強度に対する800cm⁻¹以上、1000cm⁻¹以下のピークの強度は、2.0であった。

さらに、XPSにより表面のB及びW濃度を測定し、仕込みの組成比から全体のB及びW濃度を計算し、それらを比較したところ、Bについては30倍、Wについては10倍であった。

[0259] （活物質2の合成）

Li₂CO₃、NiCO₃、Mn₃O₄、CoOOH、H₃BO₃、WO₃を、Li:Ni:Mn:Co:B:W=1.15:0.45:0.45:0.10:0.0025:0.015のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径0.5μmに粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量50重量%、粘度5500cp）を、四流体ノズル型スプレードライヤー（藤崎電気（株）製：MDP-690型）を用いて噴霧乾燥した。また、乾燥入り口温度は200℃とした。スプレ

ードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末のメジアン径は $17\mu\text{m}$ であった。この粉末をアルミナ製焼成鉢に仕込み、空気雰囲気下、 650°C で2時間焼成（昇降温速度 $7.7^\circ\text{C}/\text{min.}$ ）した後、さらに 1150°C で3.5時間焼成（昇降温速度 $7.7^\circ\text{C}/\text{min.}$ ）した後、解砕して、組成が $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x=0.1$ 、 $y=0.00$ 、 $z=0.15$ ）を得た。この平均一次粒径は $1\mu\text{m}$ で、メジアン径は $9.9\mu\text{m}$ 、嵩密度は $2.7\text{g}/\text{cc}$ 、BET比表面積は $0.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

また、本試料について、表面増強ラマンスペクトル（SERS）測定を行ったところ、 900cm^{-1} 付近にピークトップを有していることを確認した。また、その半値幅は、 85cm^{-1} であった。 $600\pm 50\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの強度に対する 800cm^{-1} 以上、 1000cm^{-1} 以下のピークの強度は、2.5であった。

さらに、XPSにより表面のB及びW濃度を測定し、仕込みの組成比から全体のB及びW濃度を計算し、それらを比較したところ、Bについては60倍、Wについては10倍であった。

[0260] （活物質3の合成）

Li_2CO_3 、 NiCO_3 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 H_3BO_3 、 WO_3 を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{B}:\text{W}=1.15:0.45:0.45:0.10:0.0025:0.015$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉砕機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.5\mu\text{m}$ に粉砕した。

次に、このスラリー（固形分含有量50重量%、粘度 5500cp ）を、四流体ノズル型スプレードライヤー（藤崎電気（株）製：MDP-690型）を用いて噴霧乾燥した。また、乾燥入り口温度は 200°C とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末のメジアン径は $17\mu\text{m}$ であった。この粉末をアルミナ製焼成鉢に仕込み、空気雰囲気下、 650

℃で2時間焼成（昇降温速度7.7℃/min.）した後、さらに1125℃で3.5時間焼成（昇降温速度7.7℃/min.）した後、解砕して、組成が $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x=0.1$ 、 $y=0.00$ 、 $z=0.15$ ）を得た。この平均一次粒径は1μmで、メジアン径は10.0μm、嵩密度は2.1g/cc、BET比表面積は1.0m²/gであった。

また、本試料について、表面増強ラマンスペクトル（SERS）測定を行ったところ、900cm⁻¹付近にピークトップを有していることを確認した。また、その半値幅は、78cm⁻¹であった。600±50cm⁻¹付近のピークの強度に対する800cm⁻¹以上、1000cm⁻¹以下のピークの強度は、0.65であった。

さらに、XPSにより表面のB及びW濃度を測定し、仕込みの組成比から全体のB及びW濃度を計算し、それらを比較したところ、Bについては50倍、Wについては10倍であった。

[0261] （比較活物質1）

共沈法により作成された組成 $\text{Li}_{1.05}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を用いた。メジアン径は10.1μm、5μm以下の粒子の積算分率は0.0%、嵩密度は2.2g/cc、BET比表面積は0.4m²/gであった。

また、本試料について、表面増強ラマンスペクトル（SERS）測定を行ったところ、900cm⁻¹付近にピークトップはないことを確認した。

[0262] リチウム遷移金属系化合物粉体の組成及び物性値を、表1に示す。

[0263]

[表1]

	組成(mol比)	d50 (μm)	5 μm 積算 (%)	粉体抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	比表面積 (m^2/g)	タップ密度 (g/cm^3)
活物質 1	Ni/Mn/Co= 45/45/10	7.5	28.7	2.24E+06	0.9	1.9
活物質 2	Ni/Mn/Co= 45/45/10	9.9	16.6	2.70E+06	0.5	2.7
活物質 3	Ni/Mn/Co= 45/45/10	10.0	22.2	3.68E+06	1.0	2.1
比較活物質 1	Ni/Mn/Co= 33/33/33	10.1	0.5	7.20E+04	0.4	2.2

表 1

[0264] [導電材]

[物性の測定方法]

以下の実施例および比較例で用いた導電材の種類と物性は下記の通りである。

なお、導電材の物性は、前記記載の方法に従って、(1500℃×30分

) 脱水素量、24M4DBP吸収量、窒素吸着比表面積 (N₂SA)、結晶子サイズL_c、DBP吸収量を求めた。

[0265] [表2]

表 2

	導電材 1	導電材 2	導電材 3	導電材 4	導電材 5
窒素吸着比表面積	m ² /g	169	254	153	39
DBP 吸収量	cm ³ /100g	173	166	130	215
24M4DBP 吸収量	cm ³ /100g	134	119	-	95
結晶子サイズ L _c	Å	13.8	15.8	13	22.7
脱水素量	mg/g	1.05	1.44	-	0.82
D _{mod}	nm	98	-	-	161
D _{1/2}	nm	65	-	-	675
D _{mod} /24M4DBP		0.73	-	-	1.69
D _{1/2} /24M4DBP		0.48	-	-	7.11
粉体抵抗	Ω·cm	0.312	-	-	0.286
CTAB 吸着比表面積	m ² /g	128	-	-	-
含酸素官能基密集度	μ mol/m ²	2.23	-	-	-
平均粒径	nm	21	30	19	48

[0266] 実施例に用いた導電材 1 は、前述のオイルファーネス法により製造されたものである。

また、導電材2は、VULCAN XC72-R（キャボネット社製）である。導電材3はHIBLACK 40B1（エボニックデグサ社製）である。比較例に用いた導電材4および導電材5は市販品（電気化学工業社製アセチレンブラック）で、従来のリチウム電池用正極の導電材としてよく用いられるものである。

[0267] [試験用セルの作成]

試験用セルは以下のように作成した。

[0268] <導電材と活物質の種類と組み合わせ>

実施例及び比較例における正極の導電材と活物質の種類と組み合わせは以下のとおりである。

実施例A1 導電材1 / 活物質1

比較例A1 導電材4 / 活物質1

実施例A2 導電材1 / 活物質2

実施例A3 導電材2 / 活物質2

比較例A2 導電材5 / 活物質2

比較例A3 導電材1 / 比較活物質1

実施例A4 導電材3 / 活物質3

実施例A5 導電材5 / （活物質3 + 導電材3をメカノケミカル処理）

比較例A4 導電材5 / 活物質3

[0269] <正極の作成>

<実施例A1>

まず、正極活物質1および導電材1を用いて、結着材（PVdF / NMP溶液；呉羽化学工業社製KFポリマー#1120）を、質量割合で、活物質：導電材：PVdF（固形分として）=94：3：3となるよう秤量混合し、さらに溶媒NMPを固形分約45重量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。次にこのスラリーをロールコーターで集電体としてのアルミ箔（厚さ15 μ m）上に塗布・乾燥を行った。目付は8.5mg/cm²であった。この塗布膜をロールプレスを用いて2.6mg

／ cm^3 とした。

[0270] <比較例 A 1>

導電材として導電材 4 を用いた以外は実施例 A 1 と同様にして正極を得た。

[0271] <実施例 A 2>

正極活物質 2 および導電材 1 を用いて、結着材（P V d F / NMP 溶液；呉羽化学工業社製 K F ポリマー # 1 1 2 0）を、質量割合で、活物質：導電材：P V d F（固形分として）= 9 2 : 5 : 3 となるよう秤量混合し、さらに溶媒 NMP を固形分約 5 0 重量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。次にこのスラリーをロールコーターで集電体としてのアルミ箔（厚さ 1 5 μm ）上に塗布・乾燥を行った。目付は 1 5 . 2 mg / cm^2 であった。

この塗布膜をロールプレスを用いて 2 . 9 mg / cm^3 とした。

[0272] <実施例 A 3>

正極活物質 2 および導電材 2 を用いて、結着材（P V d F / NMP 溶液；呉羽化学工業社製 K F ポリマー # 1 1 2 0）を、質量割合で、活物質：導電材：P V d F（固形分として）= 9 2 : 5 : 3 となるよう秤量混合し、さらに溶媒 NMP を固形分約 5 0 重量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。次にこのスラリーをロールコーターで集電体としてのアルミ箔（厚さ 1 5 μm ）上に塗布・乾燥を行った。目付は 1 5 . 0 mg / cm^2 であった。

この塗布膜をロールプレスを用いて 2 . 9 mg / cm^3 とした。

[0273] <比較例 A 2>

導電材として導電材 5 を用いた以外は実施例 A 2 と同様にして正極を得た。

[0274] <比較例 A 3>

活物質として比較活物質 1 を用いた以外は実施例 A 2 と同様にして正極を得た。

[0275] <実施例 A 4 >

導電材として導電材 3 を用い、活物質として活物質 3 を用いた以外は実施例 A 2 と同様にして正極を得た。

[0276] <実施例 A 5 >

正極活物質 3 と導電材 3 を活物質 3 : 導電材 3 = 95 : 1 (重量比) の割合で添加し、ホソカワミクロン社製メカノフュージョンシステム「AM-20FS」を用いて、回転数を 2600 rpm として 30 分間、圧縮剪断応力を加えることによりメカノケミカル処理を施した正極材料を得た。この正極材料および導電材 5 を用いて、結着材 (PVdF / NMP 溶液 ; 呉羽化学工業社製 KF ポリマー # 1120) を、質量割合で、活物質 3 : (メカノ処理に用いた導電材 5 + 導電材 4) : PVdF (固形分として) = 92 : 5 : 3 となるよう秤量混合し、さらに溶媒 NMP を固形分約 50 重量% になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。次にこのスラリーをロールコーターで集電体としてのアルミ箔 (厚さ 15 μm) 上に塗布・乾燥を行った。目付は 15.2 mg / cm^2 であった。

この塗布膜をロールプレスを用いて 2.9 mg / cm^3 とした。

[0277] <比較例 A 4 >

導電材として導電材 5 を用い、活物質として活物質 3 を用いた以外は実施例 A 2 と同様にして正極を得た。

[0278] <負極の作成>

[負極の作製]

負極活物質として平均粒子径 8 ~ 10 μm の黒鉛粉末 ($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$)、結着材としてカルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエン共重合体をそれぞれ用い、これらを重量比で 98 : 1 : 1 の割合で秤量し、これを水中で混合し、負極合剤スラリーとした。このスラリーを 10 μm の厚さの銅箔の片面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させた後、密度が 1.45 g / cm^3 となるようにプレス処理をし、3 cm x 4 cm にスリットしたものを負極とした。この時、電極上の負極活物質の量は約 52 ないし 100 mg にな

るように調節した。

[0279] 〈ラミネートセルの作成〉

試験用の電池セルはすべてラミネートセルを用いた。

上記正極、負極との間にセパレータを入れ、電解液を適量加えて、脱気シールを行うことで作成した。

電解液としてはEC（エチレンカーボネート）：DMC（ジメチルカーボネート）：EMC（エチルメチルカーボネート）＝3：3：4（体積比）の溶媒にLiPF₆を1mol/Lで溶解した電解液を用い、セパレータには厚さ25μmの多孔性ポリエチレンフィルムを切り使用した。

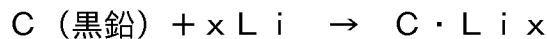
なお、電池作成用の部材は真空乾燥し、電池の作成は全て、Arボックス中で行い、水分の影響を受けないようにした。

[0280] [正極および負極の容量の決定]

正極および負極の容量は次のようにして決定した。

[0281] 〈負極の初期充電容量Q_f〉

まず、上記負極の初期充電容量Q_f（c）（mAh/g）を決定するため、負極を試験極、対極をLi金属箔で上記要領でコインセルを組み、活物質重量あたりの電流密度0.2mA/cm²で負極にリチウムイオンを吸蔵させる方向、すなわち



で表される反応が起きるように定電流を流し、さらにリチウム金属が析出しないように3mVに到達した時点で定電圧に切り替え、電流が約0.05mAになった時点で停止し、トータルで流れた電気量から初期充電容量Q_f（c）を求めた。

本実施例に用いた、負極は初期充電容量Q_f（c）が390mAh/gであった。

[0282] 〈正極の初期充電容量Q_s（c）と初期放電容量Q_s（d）〉

上記正極の初期充電容量Q_s（c）（mAh/g）と初期放電容量Q_s（d）（mAh/g）を求めるため、上記正極を試験極、対極をLi金属箔で

上記要領でコインセルを組み、活物質重量当たりの電流密度が 0.2 mA/cm^2 で、正極からリチウムイオンが放出される方向、すなわち

$\text{LiMeO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-m}\text{MeO}_2 + m\text{Li}$ (Meは遷移金属の意味) で表される充電反応が起きるように定電流を流し、 4.2 V に到達した時点で停止し、充電時に流れた電気量から初期充電容量 $Q_s(c)$ を求めた。

さらに続けて、 0.2 mA/cm^2 の電流密度で正極にリチウムイオンが吸蔵される方向、すなわち



で表される放電反応が起きるように定電流を流し、 3.0 V に到達した時点で停止し、放電時に流れた電気量から初期放電容量 $Q_s(d)$ を求めた。

[0283] [電池評価 (特性判定試験)]

試験用コインセルの評価特性判定試験は次の方法で行った。

〈初期抵抗測定〉

まず、 25°C で、初期コンデショニングとしてこのコインセル電池を上限 4.2 V 、下限 3.0 V で 0.2 C の定電流で2回充放電した。 1 C の定義は $1 \text{ C} = [Q_s(d) \times \text{正極活物質重量}] (\text{mA})$ とした。ただし、2サイクル目の放電容量 (mAh) を再度 $1 \text{ C} (\text{mA})$ として定義し直し、サイクル試験時の電流値の設定に用いた。

上述の初期コンデショニングの後に、 $1/3 \text{ C}$ 定電流充放電により、充電深度 50% に調整したコインセルを 25°C の常温で、定電流 $0.5 \text{ C} [\text{mA}]$ で 10 秒間放電させた時の 10 秒後の電圧を $V [\text{mV}]$ 、放電前の電圧を $V_0 [\text{mV}]$ とした時、 $\Delta V = V - V_0$ として下式より抵抗値 $R [\Omega]$ を算出した。

$$R [\Omega] = \Delta V [\text{mV}] / 0.5 \text{ C} [\text{mA}]$$

同様の測定を -30°C の低温雰囲気では 1 時間以上保持した後に行った。

[0284] 〈サイクル特性評価 (寿命試験)〉

サイクル特性評価は上限 4.2 V 、下限 3.0 V の 1 C の定電流充放電サイクルを行った。実施例 A1、比較例 A1 では充電時は 4.2 V で 2 C で定

電流にて充電し、放電時には2 Cで定電流にて放電し、充電終了と放電終了の間には10分間の休止を入れた。

実施例A2、比較例A2、比較例A3については、充電時は4.2 Vで1 Cで定電圧にて充電を行ない、放電時には1 Cで定電流にて放電し、充電終了と放電終了の間には10分間の休止を入れた。

[0285] 電池評価結果を表3、表4にまとめて示す。

[サイクル後抵抗の測定]

上述の初期抵抗の測定方法と同様の測定を行った。

[0286]

[表3]

表 3

	活物質	導電材	組成比	初期抵抗		サイクル特性*1 維持率(%)	サイクル後抵抗	
				25°C	-30°C		25°C	-30°C
実施例 A1	活物質 1	導電材 1	94/3/3	1.5	68.3	71.8	3.5	113.9
比較例 A1	活物質 1	導電材 4	94/3/3	2.4	78.2	43.6	13.4	126.8

*1 60°C2Ccc/2Ccc500サイクル

[0287]

[表4]

	活物質	導電材	組成比	初期抵抗		サイクル特性 ^{*2} 維持率(%)	サイクル ^{*3} 後抵抗		抵抗増加率(%)	
				25°C	-30°C		25°C	-30°C	25°C	-30°C
実施例 A2	活物質 2	導電材 1	92/5/3	1.2	42.5	79.5	25°C 2.3 -30°C 67.1	192.4	158.1	
実施例 A3	活物質 2	導電材 2	92/5/3	1.3	43.5	77.2	25°C 2.8 -30°C 75.4	213.8	173.4	
比較例 A2	活物質 2	導電材 5	92/5/3	1.3	50.4	63.4	25°C 3.3 -30°C 92.0	246.4	182.7	
比較例 A3	比較活物質 1	導電材 1	92/5/3	1.7	50.2	84.9	25°C 4.1 -30°C 75.0	248.0	149.3	
実施例 A4	活物質 3	導電材 3	92/5/3	1.2	42.0	87.6	25°C 2.1 -30°C 55.0	169.9	131.1	
実施例 A5	活物質 3+ 導電材 3 (カケミカル処理)	導電材 5	92/5/3	1.3	49.1	85.6	25°C 2.6 -30°C 70.4	194.7	143.4	
比較例 A4	活物質 3	導電材 5	92/5/3	1.2	42.8	71.4	25°C 2.5 -30°C 77.0	207.4	179.7	

*2および*3 60°C1Ccv/1Ccc200サイクル

[0288] <極板強度測定>

正極極板強度測定として、HEIDON社製トライボギアを用いて引っかかり強度試験を実施した。サンプルにはプレス前の塗布膜を使用し、探針として先端径0.3mmのサファイア針を使用した。荷重を変化させながらサンプルを移動させ、削れ粉が発生し始める点の荷重を強度とした。

極板強度試験結果を表5に示す。

[0289]

[表5]

表5

	活物質	導電材	組成比	極板強度 (gf)
実施例A1	活物質1	導電材1	94/3/3	90
比較例A1	活物質1	導電材4	94/3/3	80
実施例A2	活物質2	導電材1	92/5/3	170
実施例A3	活物質2	導電材2	92/5/3	145
比較例A2	活物質2	導電材5	92/5/3	40
比較例A3	比較活物質1	導電材1	92/5/3	50
実施例A4	活物質3	導電材3	92/5/3	240
実施例A5	活物質3 + 導電材3 メカノケミカル処理	導電材4	92/5/3	110
比較例A4	活物質3	導電材5	92/5/3	25

[0290] 表5より、同じ活物質を使用した実施例と比較例を比較すると、実施例は明らかに比較例よりも初期抵抗やサイクル後抵抗などの出力特性とサイクル

特性の両方に勝ることが判る。

また、表5から、同じ活物質を使用した実施例と比較例を比較すると、実施例は明らかに比較例よりも膜強度が向上することが判る。

すなわち本発明の正極は、従来の正極よりも極板強度が高くなり、出力特性とサイクル特性の両方が同時に向上することが判る。また、サイクル前後の抵抗の増加率も抑えられることがわかる。

[0291] <実施例B1～B2、比較例B1～B2>

(活物質の合成)

Li_2CO_3 、 NiCO_3 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 H_3BO_3 、 WO_3 を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{B}:\text{W}=1.15:0.45:0.45:0.10:0.0025:0.015$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.5\mu\text{m}$ に粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量50重量%、粘度5500cp）を、四流体ノズル型スプレードライヤー（藤崎電気（株）製：MDP-690型）を用いて噴霧乾燥した。また、乾燥入り口温度は 200°C とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末のメジアン径は $17\mu\text{m}$ であった。この粉末をアルミナ製焼成鉢に仕込み、空気雰囲気下、 650°C で2時間焼成（昇降温速度 $7.7^\circ\text{C}/\text{min.}$ ）した後、さらに 1125°C で3.5時間焼成（昇降温速度 $7.7^\circ\text{C}/\text{min.}$ ）した後、解砕して、組成が $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x=0.1$ 、 $y=0.00$ 、 $z=0.15$ ）を得た。この平均一次粒径は $1\mu\text{m}$ で、メジアン径は $10.0\mu\text{m}$ 、嵩密度は $2.1\text{g}/\text{cc}$ 、BET比表面積は $1.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。

また、本試料について、表面増強ラマンスペクトル（SERS）測定を行ったところ、 900cm^{-1} 付近にピークトップを有していることを確認した。また、その半値幅は、 78cm^{-1} であった。 $600\pm 50\text{cm}^{-1}$ 付近のピ

ークの強度に対する 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下のピークの強度は、0.65であった。

さらに、XPSにより表面のB及びW濃度を測定し、仕込みの組成比から全体のB及びW濃度を計算し、それらを比較したところ、Bについては50倍、Wについては10倍であった。

[0292] [スラリーの調整（実施例及び比較例）]

（実施例B1）

作製した正極活物質に、導電材、結着材およびNMPを、あわとり練太郎（THINKY製）を用いて混合し、正極スラリーを調製した。

導電材としてHIBLACK 40 B1（エボニック デグサ ジャパン製）、結着材としてPVdF結着材#1120（クレハ製）を用い、正極活物質／導電材／結着材が重量比で92／5／3となるように秤量した。ただし、PVdF結着材#1120については、NMP中に溶解させてある固形分が正極スラリーの全固形分重量に対して3wt%となるように秤量した。

混合の順序としては、まず導電材とNMPを混合し、次いで結着材を混合し、最後に正極活物質を混合した。全工程とも、混合は1000rpmで3分間行った。なお、導電材と最初に混合するNMPは、PVdF結着材から持ち込まれるNMP量も含め、正極スラリーの最終的なN／V比が60%となるように秤量した。

[0293] （実施例B2）

導電材として粉状アセチレンブラック（日本化学工業製）、結着材としてPVdF結着材#7208（クレハ製）を用いたこと以外は、実施例B1と同様の方法で正極スラリーを調製した。

[0294] （比較例B1）

結着材としてPVdF結着材#1710（クレハ製）を用いたこと以外は、実施例B1と同様の方法で正極スラリーを調製した。

[0295] （比較例B2）

結着材としてPVdF結着材#7208（クレハ製）を用いたこと以外は、実施例B1と同様の方法で正極スラリーを調製した。

[0296] [スラリーの弾性変化挙動の測定]

調製したスラリーにおける弾性変化挙動を、レオメーター（Rheometric Scientific製）によって測定した。レオメーターの測定においては、Strain=100%、Frequency=10に設定し、調液直後から15分後までの弾性変化率を測定した。調製直後のスラリーにおける弾性（A）と、調製後15分経過したスラリーにおける弾性（B）を比較し、以下の式（1）によって変化率を算出した。

$$\text{式(1)} \quad B/A \times 100$$

上記、実施例B1、B2および比較例B1、B2で調製したスラリーの粘度挙動変化率を式（1）によって算出した値を表6に示す。

[0297]

[表6]

表6. 実施例および比較例で合成されたリチウム遷移金属系化合物の組成及び物性値

	導電材比表面積 (m^2/g)	結着材分子量	積算値	弾性変化率(%)
実施例B1	153	28	4284	112
実施例B2	69	63	4347	145
比較例B1	153	50	7650	ゲル化
比較例B2	153	63	9639	ゲル化(458)

[0298] 表6より、実施例では低かった粘度上昇率が、比較例では積算値との相関では説明がつかないほど高くなっていることが分かる。これは、スラリーがゲル化したことによる。

[0299] <実施例C1～C4、比較例C1～C2>

(活物質1の合成)

Li_2CO_3 、 NiCO_3 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 H_3BO_3 、 WO_3 を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{B}:\text{W}=1.15:0.45:0.45:0.10:0.0025:0.015$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.5\mu\text{m}$ に粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量50重量%、粘度5500cp）を、四流体ノズル型スプレードライヤー（藤崎電気（株）製：MDP-690型）を用いて噴霧乾燥した。また、乾燥入り口温度は 200°C とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末のメジアン径は $17\mu\text{m}$ であった。

この粉末をアルミナ製焼成鉢に仕込み、空気雰囲気下、 650°C で2時間焼成（昇降温速度 $7.7^\circ\text{C}/\text{min}$ ）した後、さらに 1125°C で3.5時間焼成（昇降温速度 $7.7^\circ\text{C}/\text{min}$ ）した後、解砕して、組成が $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガニコバルト複合酸化物（ $x=0.1$ 、 $y=0.00$ 、 $z=0.15$ ）を得た。この平均一次粒径は $1\mu\text{m}$ で、メジアン径は $10.0\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子の積算分率は22.2%、嵩密度は $2.1\text{g}/\text{cc}$ 、BET比表面積は $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 、安息角は 53° であった。

また、本試料について、表面増強ラマンスペクトル（SERS）測定を行ったところ、 900cm^{-1} 付近にピークトップを有していることを確認した。また、その半値幅は、 78cm^{-1} であった。 $600\pm 50\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの強度に対する 800cm^{-1} 以上、 1000cm^{-1} 以下のピークの強度

は、0.65であった。

さらに、XPSにより表面のB及びW濃度を測定し、仕込みの組成比から全体のB及びW濃度を計算し、それらを比較したところ、Bについては50倍、Wについては10倍であった。

[0300] (活物質2の合成)

Li_2CO_3 、 NiCO_3 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 H_3BO_3 、 WO_3 、 Li_2SO_4 を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{B}:\text{W}:\text{S}=1.15:0.45:0.45:0.10:0.0025:0.015:0.0075$ のモル比となるように秤量した以外は活物質1と同様に合成を行った。得られた複合酸化物の平均一次粒径は $1\ \mu\text{m}$ で、メジアン径は $10.9\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の積算分率は17.1%、嵩密度は $1.9\ \text{g/cc}$ 、BET比表面積は $1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 、安息角は 51° であった。

[0301] (活物質3の合成)

活物質1と同様に噴霧乾燥して得られた粉末をアルミナ製焼成鉢に仕込み、空気雰囲気下、 650°C で2時間焼成(昇降温速度 $7.7^\circ\text{C}/\text{min}$)した後、さらに 1150°C で3.5時間焼成(昇降温速度 $7.7^\circ\text{C}/\text{min}$)した後、解砕して、組成が $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物($x=0.1$ 、 $y=0.00$ 、 $z=0.15$)を得た。この平均一次粒径は $1\ \mu\text{m}$ で、メジアン径は $9.9\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の積算分率は16.6%、嵩密度は $2.7\ \text{g/cc}$ 、BET比表面積は $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 、安息角は 48° であった。

[0302] リチウム遷移金属系化合物粉体の組成及び物性値を、表7に示す。

[0303]

[表7]

	組成 Ni/Mn/Co (mol比)	D50 (μm)	5 μm 積算 (%)	体積抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	比表面積 (m^2/g)	嵩密度 (g/cm^3)	安息角 (度)
活物質1	45/45/10	10.0	22.2	3.68E+06	1.0	2.1	53
活物質2	45/45/10	10.9	17.1	7.17E+05	1.0	1.9	51
活物質3	45/45/10	9.9	16.6	2.70E+06	0.5	2.7	48

表7

[0304] [導電材]

以下の実施例および比較例で用いた導電材の種類と物性は下記表8の通りである。

[0305] [表8]

	導電材1		導電材2	
窒素吸着比表面積	m ² /g	169	68	
DBP吸収量	cm ³ /100g	173	164	
24M4DBP吸収量	cm ³ /100g	134	125	
Lc	Å	13.8	35	
脱水素量	mg/g	1.05	0.32	
Dmod	nm	98	146	
D1/2	nm	65	192	
Dmod/24M4DBP		0.73	1.17	
D1/2/24M4DBP		0.48	1.54	
粉体抵抗	Ω·cm	0.312	0.406	
CTAB吸着比表面積	m ² /g	128	70	
含酸素官能基密集度	μmol/m ²	2.23	3.44	
平均粒径	nm	21	36	

[0306] 実施例に用いた導電材1は、オイルファーネス法により製造されたものであり、導電材2は、市販品（電気化学工業社製アセチレンブラック）で、従

来のリチウム電池用正極の導電材として一般的に用いられるものである。

[0307] なお、導電材の物性は、前記記載の方法に従って、(1500℃×30分)脱水素量、24M4DBP吸収量、窒素吸着比表面積(N₂SA)、結晶子サイズL_c、DBP吸収量を求めた。

[0308] [試験用セルの作成]

試験用セルは以下のように作成した。

〈導電材と活物質の種類と組み合わせ〉

実施例及び比較例における正極の導電材と活物質の種類と組み合わせは以下のとおりである。

実施例C1 導電材1 / 活物質1

実施例C2 導電材1 / 活物質2

比較例C1 導電材1 / 活物質3

実施例C3 導電材2 / 活物質1

実施例C4 導電材2 / 活物質2

比較例C2 導電材2 / 活物質3

[0309] 〈正極の作成〉

〈実施例C1〉

まず、正極活物質1および導電材1を用いて、結着材(PVdF/NMP溶液; 呉羽化学工業社製KFポリマー#1120)を、重量割合で、活物質:導電材:PVdF(固形分として)=92:5:3となるよう秤量混合し、さらに溶媒NMPを固形分約50重量%になるように加え、自転公転式混合機を用いて均一なスラリーとした。次にこのスラリーをロールコーターで集電体としてのアルミ箔(厚さ15μm)上に塗布・乾燥を行った。目付は15.2mg/cm²であった。この塗布膜をロールプレスを用いて2.9mg/cm³とした。

[0310] 〈実施例C2〉

正極活物質として活物質2を用いた以外は実施例C1と同様にして正極を得た。

[0311] <比較例C 1>

正極活物質として活物質 3 を用いた以外は実施例 C 1 と同様にして正極を得た。

[0312] <実施例C 3>

導電材として導電材 2、結着材として P V d F / N M P 溶液；呉羽化学工業社製 K F ポリマー # 7 2 0 8 を用いた以外は実施例 C 1 と同様にして正極を得た。

[0313] <実施例C 4>

正極活物質として活物質 2 を用いた以外は実施例 C 3 と同様にして正極を得た。

[0314] <比較例C 2>

正極活物質として活物質 3 を用いた以外は実施例 C 3 と同様にして正極を得た。

[0315] <負極の作成>

負極活物質として平均粒子径 8 ~ 1 0 μm の黒鉛粉末 ($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$)、結着材としてカルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエン共重合体をそれぞれ用い、これらを重量比で 9 8 : 1 : 1 の割合で秤量し、これを水中で混合し、負極合剤スラリーとした。このスラリーを 1 0 μm の厚さの銅箔の片面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させた後、密度が 1.45 g/cm^3 となるようにプレス処理をし、3 $\text{cm} \times 4 \text{ cm}$ にスリットしたものを負極とした。この時、電極上の負極活物質の量は約 1 0 3 mg になるように調節した。

[0316] <ラミネートセルの作成>

試験用の電池セルはすべてラミネートセルを用いた。

上記正極、負極との間にセパレータを入れ、電解液を適量加えて、脱気シールを行うことで作成した。

電解液としては E C (エチレンカーボネート) : D M C (ジメチルカーボネート) : E M C (エチルメチルカーボネート) = 3 : 3 : 4 (体積比) の

溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L で溶解した電解液を用い、セパレータには厚さ $25 \mu\text{m}$ の多孔性ポリエチレンフィルムを使用した。

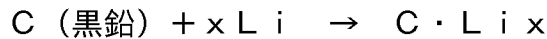
なお、電池作成用の部材は真空乾燥し、電池の作成は全て、ドライルーム（露点 -45°C ）中に行い、水分の影響を受けないようにした。

[0317] [正極および負極の容量の決定]

正極および負極の容量は次のようにして決定した。

[0318] 〈負極の初期充電容量 Q_f 〉

まず、上記負極の初期充電容量 $Q_f(c)$ (mAh/g) を決定するため、負極を試験極、対極を Li 金属箔で CR2032 型コインセルを組み、活物質重量あたりの電流密度 0.2 mA/cm^2 で負極にリチウムイオンを吸蔵させる方向、すなわち

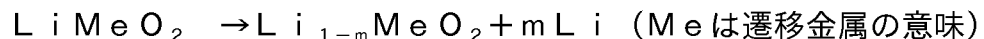


で表される反応が起きるように定電流を流し、さらにリチウム金属が析出しないように 3 mV に到達した時点で定電圧に切り替え、電流が約 0.05 mA になった時点で停止し、トータルで流れた電気量から初期充電容量 $Q_f(c)$ を求めた。

本実施例に用いた、負極は初期充電容量 $Q_f(c)$ が 390 mAh/g であった。

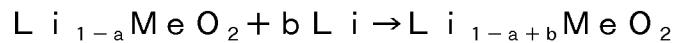
[0319] 〈正極の初期充電容量 $Q_s(c)$ と初期放電容量 $Q_s(d)$ 〉

上記正極の初期充電容量 $Q_s(c)$ (mAh/g) と初期放電容量 $Q_s(d)$ (mAh/g) を求めるため、上記正極を試験極、対極を Li 金属箔で CR2032 型コインセルを組み、活物質重量あたりの電流密度が 0.2 mA/cm^2 で、正極からリチウムイオンが放出される方向、すなわち



で表される充電反応が起きるように定電流を流し、 4.2 V に到達した時点で停止し、充電時に流れた電気量から初期充電容量 $Q_s(c)$ を求めた。

さらに続けて、 0.2 mA/cm^2 の電流密度で正極にリチウムイオンが吸蔵される方向、すなわち



で表される放電反応が起きるように定電流を流し、3.0Vに到達した時点で停止し、放電時に流れた電気量から初期放電容量 $Q_s(d)$ を求めた。

本実施例に用いた、正極は、活物質1が初期充電容量 $Q_s(c) = 168 \text{ mA h/g}$ 、初期放電容量 $Q_s(d) = 139 \text{ mA h/g}$ 、活物質2が初期充電容量 $Q_s(c) = 166 \text{ mA h/g}$ 、初期放電容量 $Q_s(d) = 146 \text{ mA h/g}$ であった。

[0320] [電池評価（特性判定試験）]

〈サイクル特性評価（寿命試験）〉

まず、25℃で、初期コンデショニングとしてこのコインセル電池を上限4.2V、下限3.0Vで0.2Cの定電流で2回充放電した。1Cの定義は $1C = [Q_s(d) \times \text{正極活物質重量}] \text{ (mA)}$ とした。ただし、2サイクル目の放電容量(mAh)を再度1C(mA)として定義し直し、サイクル試験時の電流値の設定に用いた。

サイクル特性評価は上限4.2V、下限3.0Vの1Cの定電流充放電サイクルを行った。充電時は4.2V、1Cで定電圧にて充電を行ない、放電時には1Cで定電流にて放電し、充電終了と放電終了の間には10分間の休止を入れた。

[0321] 電池評価結果を表9にまとめて示す。

[0322]

[表9]

	活物質	導電材	サイクル特性 維持率(%)	サイクル前後の 抵抗増加率(%)	
				25°C	-30°C
実施例C1	活物質1	導電材1	87.7	167.2	144.1
実施例C2	活物質2	導電材1	88.0	140.7	135.3
比較例C1	活物質3	導電材1	79.8	196.5	167.2
実施例C3	活物質1	導電材2	71.4	206.0	181.0
実施例C4	活物質2	導電材2	68.7	190.9	180.4
比較例C2	活物質3	導電材2	63.4	245.8	183.7

[0323] 表9より、同じ導電材を使用した実施例と比較例を比較すると、実施例は明らかに比較例よりもサイクル容量維持とサイクル出力維持の両方に勝ることが判る。

すなわち本発明における、二次粒子表面粗さが大きい正極活物質、すなわち安息角が大きい正極活物質は導電材との接合が強固となり、サイクル容量

維持とサイクル出力維持の両方が同時に向上することが判る。

[0324] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2010年7月16日出願の日本特許出願（特願2010-161815）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0325] 本発明のリチウム遷移金属系複合酸化物粉体を用いたリチウム二次電池の用途は特に限定されず、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、ペースメーカー、電動工具、自動車用動力源、軌道車両動力源、人工衛星用動力源等を挙げることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、
該活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を含有し、
リチウム遷移金属系化合物が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下にピークを有し、
該導電材が、窒素吸着比表面積 ($N_2\text{ SA}$) が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均粒径が、 10 nm 以上、 35 nm 以下であるカーボンプラックを含む、
リチウム二次電池用正極。
- [請求項2] リチウム遷移金属系化合物が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下のピークの半値幅が 30 cm^{-1} 以上である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項3] リチウム遷移金属系化合物が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 $600\pm 50\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度に対する、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下のピークの強度が0.04より大きい、請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項4] 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、
該活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を含有し、添加元素1としてB及びBiから選ばれる少なくとも1種以上の元素と、添加元素2としてMo及びWから選ばれる少なくとも1種以上の元素とを含有し、該活物質の一次粒子の表面部分の、Liと前記添加元素1及び添加元素2以外の金属元素の合計に対する該添加元素1の合計のモル比が、粒子全体の該モル比の20倍以上であり、
該導電材が、窒素吸着比表面積 ($N_2\text{ SA}$) が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均粒径が、 10 nm 以上、 35 nm 以下であるカーボンプラックを含む、

リチウム二次電池用正極。

[請求項5] 該活物質の一次粒子の表面部分の、Liと前記添加元素1及び添加元素2以外の金属元素の合計に対する該添加元素2の合計のモル比が、粒子全体の該モル比の3倍以上である請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項6] 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、
該活物質が、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を含有する原料に、添加剤1として、B及びBiから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有する化合物と、添加剤2として、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有する化合物とを、それぞれ1種以上、原料中の遷移金属元素の合計モル量に対して、添加剤1と添加剤2の合計で0.01モル%以上、2モル%未満の割合で併用添加した後、焼成して得られるリチウム遷移金属系化合物粉体であり、

該導電材が、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均粒径が、 10 nm 以上、 35 nm 以下であるカーボンブラックを含む、

リチウム二次電池用正極。

[請求項7] 活物質と導電材とをメカノケミカル処理して得られる請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項8] カーボンブラックの結晶子サイズ L_c が 10 \AA 以上、 40 \AA 以下である請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項9] 活物質重量に対する導電材の割合が0.5重量%以上、15重量%以下である請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項10] 活物質が、層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を含有する請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項11] カーボンブラックが、オイルファーネスカーボンブラックである請求項1～10のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項12] 正極と、負極と、リチウム塩を含有する非水電解質とを含まりリチウム二次電池であって、

正極が請求項1～11のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極であるリチウム二次電池。

[請求項13] 活物質、導電材及び結着材を含有するリチウム二次電池用正極であって、

該導電材の窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、

導電材の窒素吸着比表面積 (N_2SA 、単位： m^2/g) を S 、該結着材の重量平均分子量を M としたときに以下の式 (1) を満たすリチウム二次電池用正極。

$$(S \times M) / 10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[請求項14] 活物質、導電材及び結着材を含有するリチウム二次電池用正極であって、

該導電材の平均粒径が 35 nm 以下であり、

導電材の窒素吸着比表面積 (N_2SA 、単位： m^2/g) を S 、該結着材の重量平均分子量を M としたときに以下の式 (1) を満たすリチウム二次電池用正極。

$$(S \times M) / 10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[請求項15] 活物質、導電材及び結着材を含有するリチウム二次電池用正極であって、

該導電材の揮発分が 0.8% 以上であり、

導電材の窒素吸着比表面積 (N_2SA 、単位： m^2/g) を S 、該結着材の重量平均分子量を M としたときに以下の式 (1) を満たすリチウム二次電池用正極。

$$(S \times M) / 10000 \leq 7500 \dots (1)$$

- [請求項16] 結着材の重量平均分子量が60万以下である請求項13～15のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項17] 結着材がPVdFである請求項13～16のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項18] 導電材の窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項13～17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項19] 導電材の平均粒径が 35 nm 以下である請求項13～18のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項20] 導電材の揮発分が 0.8% 以上である請求項13～19のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項21] 導電材がオイルファーネスカーボンブラックである請求項13～20のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項22] 活物質重量に対する導電材の割合が 0.5% 以上、 15% 以下である請求項13～21のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項23] 活物質がリチウム遷移金属系複合酸化物を含有する請求項13～22のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項24] 活物質が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下にピークを有するものである請求項13～23のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。
- [請求項25] 正極と、負極と、リチウム塩を含有する非水電解質とを含むリチウム二次電池であって、
正極が請求項13～24のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極であるリチウム二次電池。
- [請求項26] 活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、
活物質がリチウムを吸蔵・放出可能な化合物であり、
活物質を 40 MPa の圧力で圧密した時の体積抵抗率が $5 \times 10^5\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、

活物質の安息角が 50° 以上であり、活物質の嵩密度が 1.2 g/cc 以上であり、かつ、

導電材の窒素吸着比表面積 ($N_2\text{ SA}$) が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム二次電池用正極。

[請求項27] 活物質のメジアン径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上である請求項26に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項28] 活物質のBET比表面積が、 $0.6\sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項26又は27に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項29] 活物質が、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、 1000 cm^{-1} 以下にピークを有する請求項26～28のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項30] 導電材が、平均粒径が $10\sim 35\text{ nm}$ であるカーボンブラックを含む請求項26～29のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項31] カーボンブラックの結晶子サイズ L_c が $10\text{ }\text{\AA}$ 以上、 $40\text{ }\text{\AA}$ 以下である請求項26～30のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項32] 活物質重量に対する導電材の割合が $0.5\text{ 重量}\%$ 以上、 $15\text{ 重量}\%$ 以下である請求項26～31のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項33] 層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるリチウムニッケルマンガコバルト系複合酸化物を含有する請求項26～32のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項34] カーボンブラックが、アセチレンブラック及びオイルファーネスカーボンブラックのうち少なくとも一方である請求項26～33のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極。

[請求項35] 正極と、負極と、リチウム塩を含有する非水電解質とを含むリチウム二次電池であって、

正極が請求項 26～34 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極であるリチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M4/131</i> (2010.01) i, <i>H01M4/13</i> (2010.01) i, <i>H01M4/36</i> (2006.01) i, <i>H01M4/505</i> (2010.01) i, <i>H01M4/525</i> (2010.01) i, <i>H01M4/62</i> (2006.01) 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) <i>H01M4/131</i> , <i>H01M4/13</i> , <i>H01M4/36</i> , <i>H01M4/505</i> , <i>H01M4/525</i> , <i>H01M4/62</i> 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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
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 2008-270161 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims; paragraphs [0138], [0196]; examples & JP 2009-164140 A & JP 2009-289758 A & US 2011/0003200 A1 & EP 2110872 A1 & EP 2337125 A1 & WO 2008/078695 A1 & KR 10-2009-0092268 A & CN 101536220 A & CN 101997114 A & CN 101997115 A	1-3, 5, 7-12
A	JP 2009-289726 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), abstract; claims; examples & US 2010/0209771 A1 & EP 2202828 A1 & WO 2009/031619 A1 & KR 10-2010-0063041 A & CN 101796672 A	1-3, 5, 7-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 September, 2011 (28.09.11)		Date of mailing of the international search report 11 October, 2011 (11.10.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066109

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-210007 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 August 2006 (10.08.2006), abstract; claims; paragraphs [0015] to [0016]; examples (Family: none)	1-3,5,7-12
A	JP 2006-52237 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 February 2006 (23.02.2006), abstract; claims; examples & US 2006/0186383 A1 & EP 1666543 A1 & WO 2005/012438 A1 & CN 1829776 A	1-3,5,7-12
A	JP 2005-276474 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), paragraph [0045] (Family: none)	1-3,5,7-12
A	WO 01/91211 A1 (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 29 November 2001 (29.11.2001), examples 4 to 7 & US 2003/0165739 A1 & AU 5879001 A & TW 531922 B & CN 1430796 A	1-3,5,7-12
A	WO 2008/108360 A1 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 12 September 2008 (12.09.2008), paragraphs [0065], [0095]; examples 26, 27 & JP 4240157 B & US 2010/0028773 A1 & US 2010/0233532 A & EP 2068385 A1 & KR 10-2009-0048652 A & CN 101548418 A	1-3,5,7-12
A	JP 2006-107753 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims; examples 1 to 7 (Family: none)	1-3,5,7-12
A	JP 2007-103041 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), abstract; claims; examples (Family: none)	1-3,5,7-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066109

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-3, 5, 7-12

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066109

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1: JP 2005-276474 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.) 06 October 2005 (06.10.2005), [0045]

Document 2: WO 01/91211 A1 (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.) 29 November 2001 (29.11.2001), examples 4-7

Document 3: WO 2008/108360 A1 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.) 12 September 2008 (12.09.2008), [0065], [0095], examples 26, 27

Document 4: JP 2006-107753 A (Dainippon Printing Co., Ltd.) 20 April 2006 (20.04.2006), claims, examples 1-7

i) It is considered that the inventions described in claims 1-35 are common to one another only in a matter "a positive electrode for a lithium secondary battery, which comprises an active material and a conductive material". However, the matter is disclosed in documents 1-4, and is therefore a known technical matter and cannot be regarded as a special technical feature. Further, there is found no other same or corresponding special technical feature.

ii) It is considered that the inventions described in claims 1-12 are common to one another only in a matter "a positive electrode for a lithium secondary battery, which comprises an active material and a conductive material, wherein the active material comprises a lithium transition metal compound and the conductive material comprises a carbon black having an N_2SA value of 70 to 300 m^2/g inclusive and an average particle diameter of 10 to 35 nm inclusive". However, the matter is disclosed in documents 1-3, and is therefore a known technical matter and cannot be regarded as a special technical feature. Further, there is found no other same or corresponding special technical feature.

iii) It is considered that the inventions described in claims 13-25 are common to one another only in a matter "a positive electrode for a lithium secondary battery, which comprises an active material, a conductive material and a binder and fulfils the requirement represented by the formula: $(S \times M) / 10000 \leq 7500$ ". However, the matter is disclosed in document 3 or 4, and is therefore a known technical matter and cannot be regarded as a special technical feature. Further, there is found no other same or corresponding special technical feature.

As stated in items i)-iii) above, the claims include the following 7 inventions.

(Invention 1) The inventions described in claims 1-3, 5, and 7-12.

(Invention 2) The invention described in claim 4.

(Invention 3) The invention described in claim 6.

(Invention 4) The inventions described in claims 13, and 16-25.

(Invention 5) The invention described in claim 14.

(Invention 6) The invention described in claim 15.

(Invention 7) The inventions described in claims 26-35.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i</p>												
<p>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. H01M4/131, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2011年											
日本国実用新案登録公報	1996-2011年											
日本国登録実用新案公報	1994-2011年											
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-270161 A (三菱化学株式会社) 2008.11.06, 特許請求の範囲, [0138], [0196], 実施例 & JP 2009-164140 A & JP 2009-289758 A & US 2011/0003200 A1 & EP 2110872 A1 & EP 2337125 A1 & WO 2008/078695 A1 & KR 10-2009-0092268 A & CN 101536220 A & CN 101997114 A & CN 101997115 A</td> <td>1-3, 5, 7-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-289726 A (三菱化学株式会社) 2009.12.10, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2010/0209771 A1 & EP 2202828 A1 & WO 2009/031619 A1 & KR 10-2010-0063041 A & CN 101796672 A</td> <td>1-3, 5, 7-12</td> </tr> </tbody> </table>			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 2008-270161 A (三菱化学株式会社) 2008.11.06, 特許請求の範囲, [0138], [0196], 実施例 & JP 2009-164140 A & JP 2009-289758 A & US 2011/0003200 A1 & EP 2110872 A1 & EP 2337125 A1 & WO 2008/078695 A1 & KR 10-2009-0092268 A & CN 101536220 A & CN 101997114 A & CN 101997115 A	1-3, 5, 7-12	A	JP 2009-289726 A (三菱化学株式会社) 2009.12.10, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2010/0209771 A1 & EP 2202828 A1 & WO 2009/031619 A1 & KR 10-2010-0063041 A & CN 101796672 A	1-3, 5, 7-12	
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 2008-270161 A (三菱化学株式会社) 2008.11.06, 特許請求の範囲, [0138], [0196], 実施例 & JP 2009-164140 A & JP 2009-289758 A & US 2011/0003200 A1 & EP 2110872 A1 & EP 2337125 A1 & WO 2008/078695 A1 & KR 10-2009-0092268 A & CN 101536220 A & CN 101997114 A & CN 101997115 A	1-3, 5, 7-12										
A	JP 2009-289726 A (三菱化学株式会社) 2009.12.10, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2010/0209771 A1 & EP 2202828 A1 & WO 2009/031619 A1 & KR 10-2010-0063041 A & CN 101796672 A	1-3, 5, 7-12										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	
「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												
<p>国際調査を完了した日 28.09.2011</p>	<p>国際調査報告の発送日 11.10.2011</p>											
<p>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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 土橋 敬介 電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1"> <tr> <td>4X</td> <td>3839</td> </tr> </table>	4X	3839								
4X	3839											

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	JP 2006-210007 A (三菱化学株式会社) 2006.08.10, 要約, 特許請求の範囲, [0015]-[0016], 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-12
A	JP 2006-52237 A (三菱化学株式会社) 2006.02.23, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2006/0186383 A1 & EP 1666543 A1 & WO 2005/012438 A1 & CN 1829776 A	1-3, 5, 7-12
A	JP 2005-276474 A (住友大阪セメント株式会社) 2005.10.06, [0045] (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-12
A	WO 01/91211 A1 (三菱電線工業株式会社) 2001.11.29, 実施例 4-7 & US 2003/0165739 A1 & AU 5879001 A & TW 531922 B & CN 1430796 A	1-3, 5, 7-12
A	WO 2008/108360 A1 (東洋インキ製造株式会社) 2008.09.12, [0065], [0095], 実施例 26, 27 & JP 4240157 B & US 2010/0028773 A1 & US 2010/0233532 A & EP 2068385 A1 & KR 10-2009-0048652 A & CN 101548418 A	1-3, 5, 7-12
A	JP 2006-107753 A (大日本印刷株式会社) 2006.04.20, 特許請求の範囲, 実施例 1-7 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-12
A	JP 2007-103041 A (大日本印刷株式会社) 2007.04.19, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-12

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照のこと。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1-3, 5, 7-12

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献1：JP 2005-276474 A (住友大阪セメント株式会社) 2005.10.06, [0045]

文献2：WO 01/91211 A1 (三菱電線工業株式会社) 2001.11.29, 実施例 4-7

文献3：WO 2008/108360 A1 (東洋インキ製造株式会社) 2008.09.12, [0065], [0095], 実施例 26, 27

文献4：JP 2006-107753 A (大日本印刷株式会社) 2006.04.20, 特許請求の範囲, 実施例 1-7

i) 請求項1～35に係る発明は、「活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極」という事項でのみ共通していると認めるが、これは文献1～4の各文献に記載されている公知の技術的事項であるので、特別な技術的特徴とはいえない。また、他に、同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

ii) 請求項1～12に係る発明は、「活物質と導電材とを含有するリチウム二次電池用正極であって、該活物質がリチウム遷移金属系化合物を含有し、該導電材が、 N_2SA が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均粒径が 10 nm 以上、 35 nm 以下であるカーボンブラックを含む、リチウム二次電池用正極」という事項でのみ共通していると認めるが、これは文献1～3の各文献に記載されている公知の技術的事項であるので、特別な技術的特徴とはいえない。また、他に、同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

iii) 請求項13～25に係る発明は、「活物質、導電材及び結着材を含有するリチウム二次電池用正極であって、 $(S \times M) / 10000 \leq 7500$ を満たす、リチウム二次電池用正極」という事項でのみ共通していると認めるが、これは文献3又は4に記載されている公知の技術的事項であるので、特別な技術的特徴とはいえない。また、他に、同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

以上の i)～iii) から、請求の範囲は、以下の7つの発明を含んでいる。

(発明1) 請求項1～3、5、7～12に係る発明

(発明2) 請求項4に係る発明

(発明3) 請求項6に係る発明

(発明4) 請求項13、16～25に係る発明

(発明5) 請求項14に係る発明

(発明6) 請求項15に係る発明

(発明7) 請求項26～35に係る発明