

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104488 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085797
- (22) 国際出願日: 2015年12月22日(22.12.2015)
- (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 2014-263116 2014年12月25日(25.12.2014) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP). 株式会社田中化学研究所(TANAKA CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒9103131 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 Fukui (JP).
- (72) 発明者: 影浦 淳一(KAGEURA Jun-ichi); 〒3003294 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 栗田 寛之(KURITA Hiroyuki); 〒3003294 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 今成 裕一郎(IMANARI Yuichiro); 〒3003294 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).

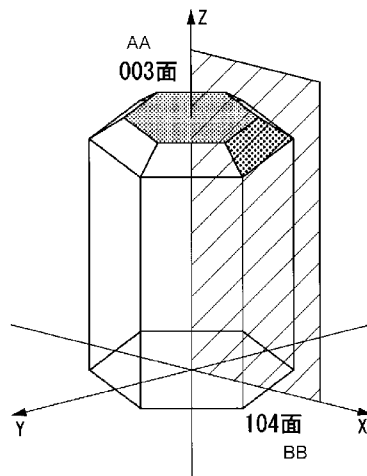
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池

[図2A]



AA 003 plane
BB 104 plane

(57) Abstract: A positive electrode active material for lithium secondary batteries, which contains secondary particles wherein primary particles that are able to be doped or undoped with lithium ions aggregate. This positive electrode active material for lithium secondary batteries has a ratio of the crystallite size α at a peak within the range of $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ to the crystallite size β at a peak within the range of $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$, namely α/β of from 1.60 to 2.40 (inclusive) in powder X-ray diffractometry using a Cu-K α ray, and has an α -NaFeO₂ type crystal structure represented by composition formula (I). $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}]\text{O}_2$ (I) (In the formula, $0 \leq x \leq 0.1$, $0.7 < a < 1$, $0 < b < 0.2$, $0 \leq c < 0.2$, $0 < d < 0.1$, $a + b + c + d = 1$, and M represents Fe or the like.)

(57) 要約: リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質であって、Cu K α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける結晶子サイズ α と、 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける結晶子サイズ β との比 α/β が1.60以上2.40以下であり、以

下組成式(I)で表される α -NaFeO₂型の結晶構造を有するリチウム二次電池用正極活物質。 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}]\text{O}_2 \cdots$ (I) ($0 \leq x \leq 0.1$, $0.7 < a < 1$, $0 < b < 0.2$, $0 \leq c < 0.2$, $0 < d < 0.1$, $a + b + c + d = 1$, MはFe等である。)

WO 2016/104488 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池に関するものである。本願は、2014年12月25日に、日本に出願された特願2014-263116号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

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

[0003] 従来のリチウム二次電池用正極活物質として、特許文献1には $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であって、BET比表面積が $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ であり、X線回折法により得られたX線回折パターンを基にして求めた104面の垂線方向の結晶子サイズが800 Åである非水電解液二次電池用正極活物質が開示されている。

また、特許文献2には $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.9682}\text{Mg}_{0.001}\text{Ca}_{0.03}\text{Na}_{0.0008}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であって、X線回折法により得られたX線回折パターンを基にして求めた003面の垂線方向の結晶子サイズが1580 Åである非水電解液二次電池用正極活物質が開示されている。

さらに、特許文献3には、一般式 LiMO_2 (MはCo、Ni等)で表されるリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、正極活物質を構成する微小粒子の結晶子が、立体的にほぼ等方的形状であるリチウムイオン二次電池

用正極活物質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-335278号公報

特許文献2：特開2012-252964号公報

特許文献3：特開平10-308218号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記のような従来のリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質として用いて得られるリチウム二次電池は、放電容量等の電池性能をさらに向上させるため、改良の余地がある。

[0006] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、従来よりも高い放電容量を達成できるリチウム二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。また、このようなリチウム二次電池用正極活物質を用いたリチウム二次電池用正極、リチウム二次電池を提供することを併せて目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するため、本発明の一態様は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質であって、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける結晶子サイズ α と、 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける結晶子サイズ β との比 α/β が1.60以上2.40以下であり、以下組成式(1)で表される α -NaFeO₂型の結晶構造を有するリチウム二次電池用正極活物質を提供する。



(ここで、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.7 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 \leq c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、Mは、Fe、Cr、Ti、

Mg、Al、Zr、Ca、Sc、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属である。)

[0008] 本発明の一態様においては、粒度分布測定値から求めた10%累積径(D_{10})と、重装密度の積が、 17 以上 $25 \text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{mL}$ 以下であることが好ましい。

[0009] 本発明の一態様においては、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける結晶子サイズ α が、 $400 \text{ \AA}$ 以上 $1200 \text{ \AA}$ 以下であることが好ましい。

[0010] 本発明の一態様においては、BET比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0011] 本発明の一態様においては、上記式(1)において、MnとCoの原子比 c/b が $0 < c/b < 1.3$ であることが好ましい。

[0012] 本発明の一態様においては、MがAlであることが好ましい。

[0013] また、本発明の一態様は、上述のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池用正極を提供する。

[0014] また、本発明の一態様は、負極、及び上述のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池を提供する。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、従来よりも高い放電容量を達成できるリチウム二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。また、このようなリチウム二次電池用正極活物質を用いたリチウム二次電池用正極、リチウム二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1A]リチウムイオン二次電池に用いる電極群の一例を示す概略構成図である。

[図1B]図1Aに示す電極群を含んでなるリチウムイオン二次電池の一例を示す概略構成図である。

[図2A]本発明において、結晶子サイズを説明するための模式図であって、結晶子における003面及び104面の模式図を示す。

[図2B]本発明において、結晶子サイズを説明するための模式図であって、後述するピークAから算出できる結晶子サイズ α と、後述するピークBから算出できる結晶子サイズ β との関係を示す模式図である。

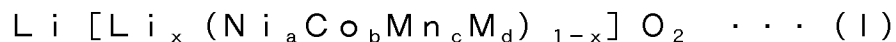
発明を実施するための形態

[0017] [リチウム二次電池用正極活物質]

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質であって、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、

$2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける結晶子サイズ α と、

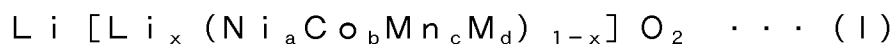
$2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける結晶子サイズ β との比 α/β が1.60以上2.40以下であり、以下組成式(1)で表される α -NaFeO₂型の結晶構造を有する。



(ここで、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.7 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 \leq c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、Mは、Fe、Cr、Ti、Mg、Al、Zr、Ca、Sc、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属である。)

以下、本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質について、詳細に説明する。

[0018] 本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、以下組成式(1)で表される α -NaFeO₂型の結晶構造を有する。



(ここで、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.7 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 \leq c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、Mは、Fe、Cr、Ti、Mg、Al、Zr、Ca、Sc、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr

、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属である。)

[0019] 大気安定性が高いリチウム二次電池用正極活物質を得る意味で、 x は0.08以下であることが好ましく、0.05以下であることがより好ましく、0.03以下であることがさらに好ましい。

[0020] 本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質において、容量が高いリチウム二次電池を得る意味で、前記組成式(1)における a は0.8以上であることが好ましく、0.85以上であることがより好ましく、0.87以上であることがさらに好ましい。また、高いサイクル特性のリチウム二次電池を得る意味で、 a は0.96以下であることが好ましく、0.94以下であることがより好ましく、0.92以下であることがさらに好ましい。

a の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

本明細書において、「サイクル特性が高い」とは、充放電サイクルを繰り返した際の放電容量維持率が高いことを意味する。

[0021] また、抵抗が低いリチウム二次電池を得る意味で、組成式(1)における b は0.02以上であることが好ましく、0.03以上であることがより好ましく、0.04以上であることがさらに好ましい。また、熱的安定性が高いリチウム二次電池を得る意味で、 b は0.16以下であることが好ましく、0.12以下であることがより好ましく、0.10以下であることがさらに好ましい。

b の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0022] また、サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る意味で、組成式(1)における c は0.01以上であることが好ましく、0.02以上であることがより好ましい。また、高温(例えば60℃環境下)での保存特性が高いリチウム二次電池を得る意味で、 c は0.15以下であることが好ましく、0.10以下であることがより好ましく、0.08以下であることがさらに好ましい。

c の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0023] 本発明においては、熱的安定性が高いリチウム二次電池を得る意味で、上記式(1)において、MnとCoの原子比 c/b が $0 < c/b < 1.3$ であることが好ましく、 1.0 以下であることがより好ましく、 0.5 以下であることが特に好ましい。また、MnとCoの原子比 c/b が 0.1 以上であることが好ましく、 0.15 以上であることがより好ましく、 0.2 以上であることが特に好ましい。

c/b の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0024] 組成式(1)におけるMは、Fe、Cr、Ti、Mg、Al、Zr、Ca、Sc、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属である。

リチウム二次電池用正極活物質のサイクル特性が高いリチウム二次電池を得る意味で、組成式(1)におけるdは0を超えることが好ましく、 0.001 以上であることがより好ましく、 0.005 以上であることがさらに好ましい。また、高い電流レートでの放電容量が高いリチウム二次電池を得る意味で、 0.08 以下であることが好ましく、 0.04 以下であることがより好ましく、 0.02 以下であることがさらに好ましい。

dの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0025] また、サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る意味で、組成式(1)におけるMは、Al、Mg又はZrであることが好ましく、熱的安定性が高いリチウム二次電池を得る意味では、Mg又はAlであることが好ましく、Alであることが特に好ましい。

[0026] (層状構造)

まず、本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質の結晶構造は、層状構造であり、六方晶型の結晶構造又は単斜晶型の結晶構造であることがより好ましい。

[0027] 六方晶型の結晶構造は、 $P3$ 、 $P3_1$ 、 $P3_2$ 、 $R3$ 、 $P-3$ 、 $R-3$ 、 $P312$ 、 $P321$ 、 $P3_112$ 、 $P3_121$ 、 $P3_212$ 、 $P3_221$ 、 $R32$

、 $P3m1$ 、 $P31m$ 、 $P3c1$ 、 $P31c$ 、 $R3m$ 、 $R3c$ 、 $P-31m$ 、 $P-31c$ 、 $P-3m1$ 、 $P-3c1$ 、 $R-3m$ 、 $R-3c$ 、 $P6$ 、 $P6_1$ 、 $P6_5$ 、 $P6_2$ 、 $P6_4$ 、 $P6_3$ 、 $P-6$ 、 $P6/m$ 、 $P6_3/m$ 、 $P622$ 、 $P6_122$ 、 $P6_522$ 、 $P6_222$ 、 $P6_422$ 、 $P6_322$ 、 $P6mm$ 、 $P6cc$ 、 $P6_3cm$ 、 $P6_3mc$ 、 $P-6m2$ 、 $P-6c2$ 、 $P-62m$ 、 $P-62c$ 、 $P6/mmm$ 、 $P6/mcc$ 、 $P6_3/mcm$ 、 $P6_3/mmc$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に帰属される。

[0028] また、単斜晶型の結晶構造は、 $P2$ 、 $P2_1$ 、 $C2$ 、 Pm 、 Pc 、 Cm 、 Cc 、 $P2/m$ 、 $P2_1/m$ 、 $C2/m$ 、 $P2/c$ 、 $P2_1/c$ 、 $C2/c$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に帰属される。

[0029] これらのうち、放電容量が高いリチウム二次電池を得る意味で、結晶構造は、空間群 $R-3m$ に帰属される六方晶型の結晶構造、又は $C2/m$ に帰属される単斜晶型の結晶構造であることが特に好ましい。

[0030] 本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質の空間群は、次のようにして確認することができる。

[0031] まず、リチウム二次電池用正極活物質について、 $CuK\alpha$ を線源とし、かつ回折角 2θ の測定範囲を 10° 以上 90° 以下とする粉末X線回折測定を行い、次いでその結果をもとにリートベルト解析を行い、リチウム含有複合金属酸化物が有する結晶構造およびこの結晶構造における空間群を決定する。リートベルト解析は、材料の粉末X線回折測定における回折ピークのデータ（回折ピーク強度、回折角 2θ ）を用いて、材料の結晶構造を解析する手法であり、従来から使用されている手法である（例えば「粉末X線解析の実際ーリートベルト法入門ー」2002年2月10日発行、日本分析化学会X線分析研究懇談会編、参照）。

[0032] （結晶子サイズ）

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、 $CuK\alpha$ 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内のピーク（以下、ピークAと呼ぶこともある）における結晶子サイズ α と $2\theta = 44.6 \pm 1$

° の範囲内のピーク（以下、ピーク B と呼ぶこともある）における結晶子サイズ β との比 α/β が 1.60 以上 2.40 以下である。

[0033] 本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質のピーク A における結晶子サイズ α およびピーク B における結晶子サイズ β は、以下のようにして確認することが出来る。

[0034] まず、本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質について、CuK α を線源とし、かつ回折角 2θ の測定範囲を 10° 以上 90° 以下とする粉末 X 線回折測定を行い、ピーク A およびピーク B に対応するピークを決定する。さらに、決定したそれぞれのピークの半値幅を算出し、Scherrer 式 $D = K\lambda / B \cos \theta$ （ D ：結晶子サイズ、 K ：Scherrer 定数、 B ：ピーク半値幅）を用いることで結晶子サイズを算出することが出来る。該式により、結晶子サイズを算出することは従来から使用されている手法である（例えば「X線構造解析－原子の配列を決める－」2002年4月30日第3版発行、早稻田嘉夫、松原栄一郎著、参照）。以下にリチウム二次電池用正極活物質が空間群 $R-3m$ に帰属される六方晶型の結晶構造である場合を例に、図面を用いてより具体的に説明する。

[0035] 図 2 A に、結晶子における 003 面及び 104 面の模式図を示す。図 2 A 中、003 面の垂線方向の結晶子サイズは結晶子サイズ α に、104 面の垂線方向の結晶子サイズは結晶子サイズ β に相当する。

図 2 B は、ピーク A から算出できる結晶子サイズ α と、ピーク B から算出できる結晶子サイズ β との関係を示す模式図である。

結晶子サイズ α/β の値が 1 よりも大きいほど、図 2 A 中の z 軸に対して平行に結晶子が異方成長したものであることを示し、 α/β の値が 1 に近づくほど、結晶子が等方成長したものであることを示す。

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、上記 α/β が 1.60 以上 2.40 以下であるため、結晶子が図 2 A 中の x 軸あるいは y 軸に対して、 z 軸方向に異方成長したもの（換言すれば、 z 軸に対して平行な方向に積層が進んだもの）である。本発明者らは、等方成長した結晶子よりも、異方

成長した結晶子をリチウム二次電池用正極活物質に採用することにより、放電容量等の電池性能を向上させることができることを見出した。これは、 z 軸に平行な方向に異方成長した結晶子であると、扁平に異方成長した結晶子（例えば図2 Aに示す y 軸に対して平行な方向に結晶子が異方成長したもの）に比べて、結晶子の中心までの距離が短くなるため、充放電に伴う Li の移動が容易となると推察される。

[0036] 本実施形態においては、充電容量が高いリチウム二次電池を得る意味で、 α/β は1.60を超えることが好ましく、1.70以上であることがより好ましく、1.75以上であることがさらに好ましい。また、 α/β は2.40未満であることが好ましく、2.20以下であることがより好ましく、2.10以下であることが特に好ましい。

α/β の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0037] サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る意味で、結晶子サイズ α は、400 Å以上、1200 Å以下であることが好ましく、1100 Å以下であることがより好ましく、1000 Å以下であることがさらに好ましく、900 Å以下であることがよりさらに好ましく、840 Å以下であることが特に好ましい。また、充電容量が高いリチウム二次電池を得る意味で、結晶子サイズ α は、450 Å以上であることがより好ましく、500 Å以上であることがさらに好ましい。

前記 α の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0038] サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る意味で、結晶子サイズ β は600 Å以下であることが好ましく、550 Å以下であることがより好ましく、500 Å以下であることがさらに好ましく、450 Å以下であることが特に好ましい。また、充電容量が高いリチウム二次電池を得る意味で、結晶子サイズ β は、200 Å以上であることが好ましく、250 Å以上であることがより好ましく、300 Å以上であることがさらに好ましい。

前記 β の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0039] (粒子径)

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質の粒子形態は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子である。本実施形態において、平均一次粒子径は、本発明の効果を高める意味で、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1.2\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。平均一次粒子径は、SEM観察により、測定することができる。

一次粒子が凝集して形成された二次粒子の平均二次粒子径は、 $6\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、本発明の効果を高める意味で、 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $17\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $16\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0040] なお、本実施形態において、リチウム二次電池用正極活物質の「平均二次粒子径」とは、以下の方法（レーザー回折散乱法）によって測定される値を指す。

[0041] まず、リチウム二次電池用正極活物質の粉末 $0.1\ \text{g}$ を、 $0.2\ \text{質量}\%$ ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 $50\ \text{mL}$ に投入し、該粉末を分散させた分散液を得る。得られた分散液について堀場製作所製LA950（レーザー回折散乱粒度分布測定装置）を用いて、粒度分布を測定し、体積基準の累積粒度分布曲線を得る。得られた累積粒度分布曲線において、 50% 累積時の微小粒子側から見た粒子径（ D_{50} ）の値を、リチウム二次電池用正極活物質の平均二次粒子径とした。また、同様にして 10% 累積時の微小粒子側から見た粒子径（ D_{10} ）を 10% 累積径とし、 90% 累積時の微小粒子側から見た粒子径（ D_{90} ）を 90% 累積径とした。

[0042] （ 10% 累積径）

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質の 10% 累積径（ D_{10} ）は、リチウム二次電池用正極活物質の取扱い性（ハンドリング性）を向上させる観点から、 $4.0\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $6.0\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。

また、高い電流レートにおける放電容量が高い、リチウム二次電池を得る

意味で $10.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $9.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $8.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

前記 (D_{10}) の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0043] (BET比表面積)

また、本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質のBET比表面積は、 $0.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

また、 $0.12\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $0.15\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.6\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

上記下限値以上とすることにより、高い電流レートにおける放電容量が高いリチウム二次電池を得ることができ、上記上限値以下とすることによりリチウム二次電池用正極活物質の取扱い性（ハンドリング性）が高いリチウム二次電池を得ることができる。

[0044] (タップかさ密度)

本実施形態において、リチウム二次電池用正極活物質のタップかさ密度は、電極密度が高いリチウム二次電池を得る意味で、 $2.0\ \text{g/mL}$ 以上であることが好ましく、 $2.2\ \text{g/mL}$ 以上であることがより好ましく、 $2.3\ \text{g/mL}$ 以上であることがより好ましい。また、電解液の含浸性が高い電極を得る意味で、 $3.5\ \text{g/mL}$ 以下であることが好ましく、 $3.2\ \text{g/mL}$ 以下であることがより好ましく、 $3.0\ \text{g/mL}$ 以下であることがより好ましい。

タップかさ密度はJIS R 1628-1997に基づいて測定することができる。

なお、本明細書において、「重装密度」とは上記JIS R 1628-1997におけるタップかさ密度に該当する。

[0045] (10%累積径と重装密度との積)

本発明の効果を高める意味で、本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、粒度分布測定値から求めた10%累積径 (D_{10}) と、重装密度との積が 17 以上 $25\ \text{g} \cdot \mu\text{m/mL}$ 以下であることが好ましい。

本発明者らの検討により、10%累積径 (D_{10}) と、重装密度との積が上記所定の範囲である場合に、従来よりも高い放電容量を達成できるリチウム二次電池用正極活物質であることが見出された。

放電容量をより向上させる意味で、10%累積径 (D_{10}) と、重装密度との積は、 $18 \text{ g} \cdot \mu\text{m} / \text{mL}$ 以上であることがより好ましく、 $18.8 \text{ g} \cdot \mu\text{m} / \text{mL}$ 以上であることがより好ましい。また、 $22 \text{ g} \cdot \mu\text{m} / \text{mL}$ 以下であることがより好ましく、 $20 \text{ g} \cdot \mu\text{m} / \text{mL}$ 以下であることが特に好ましい。

前記10%累積径 (D_{10}) と、重装密度との積の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0046] (回折ピークの積分強度比)

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、本発明の効果を高める意味で、粉末X線回折パターンにおいて、回折ピークを空間群 $R-3m$ として帰属した場合の (104) 回折ピークに対する (003) 回折ピークの積分強度比が1以上1.5以下であることが好ましく、1.1以上1.4以下であることがより好ましく、1.15以上1.3以下であることが更に好ましい。

[0047] また、本実施形態の効果を損なわない範囲で、本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質に、他の活物質を混ぜ合わせてもよい。

[0048] [リチウム二次電池用正極活物質の製造方法]

本実施形態において、リチウム二次電池用正極活物質を製造するにあたって、まず、リチウム以外の金属、すなわち、Ni及びCo、並びに、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選ばれる少なくとも1種の任意金属を含む金属複合化合物を調製し、当該金属複合化合物を適当なリチウム塩と焼成することが好ましい。金属複合化合物としては、金属複合水酸化物又は金属複合酸化物が好ましい。以下に、リチウム含有複合金属酸化物の製造方法の一例を

、金属複合化合物の製造工程と、リチウム含有複合金属酸化物の製造工程とに分けて説明する。

[0049] (金属複合化合物の製造工程)

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

[0050] まず共沈殿法、特に特開2002-201028号公報に記載された連続法により、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、マンガン塩溶液、及び錯化剤を反応させ、 $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ (式中、 $x + y + z = 1$) で表される金属複合水酸化物を製造する。

[0051] 上記ニッケル塩溶液の溶質であるニッケル塩としては、特に限定されないが、例えば硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル及び酢酸ニッケルのうちの何れかを使用することができる。上記コバルト塩溶液の溶質であるコバルト塩としては、例えば硫酸コバルト、硝酸コバルト、及び塩化コバルトのうちの何れかを使用することができる。上記マンガン塩溶液の溶質であるマンガン塩としては、例えば硫酸マンガン、硝酸マンガン、及び塩化マンガンのうちの何れかを使用することができる。以上の金属塩は、上記 $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ の組成比に対応する割合で用いられる。また、溶媒として水が使用される。

[0052] 錯化剤としては、水溶液中で、ニッケル、コバルト、及びマンガンのイオンと錯体を形成可能なものであり、例えばアンモニウムイオン供給体（硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、弗化アンモニウム等）、ヒドラジン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ウラシル二酢酸、及びグリシンが挙げられる。

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

[0054] 上記ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、及びマンガン塩溶液のほか、錯化剤を反応槽に連続して供給させると、ニッケル、コバルト、及びマンガ

反応し、 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ が製造される。反応に際しては、反応槽の温度が例えば 10°C 以上 60°C 以下、好ましくは 20°C 以上 60°C 以下の範囲内で制御され、反応槽内の pH 値は例えば $\text{pH}9$ 以上 $\text{pH}13$ 以下、好ましくは $\text{pH}10$ 以上 13 以下の範囲内で制御され、反応槽内の物質が適宜攪拌される。反応はバッチ式および連続式のいずれでも行うことができるが、特開平2-6340号公報等に記載されたオーバーフローパイプを設けた反応槽を使用した連続式で行うことができる。

[0055] 以上の反応後、得られた反応沈殿物を水で洗浄した後、乾燥し、ニッケルコバルトマンガン複合化合物としてのニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を単離する。また、必要に応じて弱酸水で洗浄してもよい。なお、上記の例では、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を製造しているが、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を調製してもよい。

[0056] 反応槽に供給する金属塩の濃度、攪拌速度、反応温度、反応 pH 、及び後述する焼成条件等を適宜制御することにより、下記工程で最終的に得られるリチウム二次電池用正極活物質の平均一次粒子径、平均二次粒子径、 BET 比表面積等の各種物性を制御することができる。特に重装密度を軽装密度で除した値を好ましい範囲とするために、金属複合水酸化物が球状の二次粒子形態となるように調整することが好ましい。ここで前記「軽装密度」は、 JIS R 1628-1997 における初期かさ密度に該当する。また、より所望の粒子形態を実現するためには、上記の条件の制御に加えて、各種気体、例えば、窒素、アルゴン、二酸化炭素等の不活性ガス、空気、酸素等によるバブリングを併用してもよい。反応条件については、使用する反応槽のサイズ等にも依存することから、最終的に得られるリチウム二次電池用正極活物質の各種物性をモニタリングしつつ、反応条件を最適化すればよい。

[0057] (リチウム含有複合金属酸化物の製造工程)

上記金属複合酸化物又は金属複合水酸化物を乾燥した後、リチウム塩と混合する。

[0058] 乾燥条件は、特に制限されないが、例えば、金属複合酸化物又は金属複合

水酸化物が酸化・還元されない条件（酸化物→酸化物、水酸化物→水酸化物）、金属複合水酸化物が酸化される条件（水酸化物→酸化物）、金属複合酸化物が還元される条件（酸化物→水酸化物）のいずれの条件でもよい。酸化・還元がされない条件のためには、窒素、ヘリウム及びアルゴン等の希ガス等の不活性ガスを使用すればよく、金属複合水酸化物が酸化される条件では、酸素又は空気雰囲気下で乾燥を行えばよい。また、金属複合酸化物が還元される条件としては、不活性ガス雰囲気下、ヒドラジン、亜硫酸ナトリウム等の還元剤を使用すれば良い。リチウム塩としては、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム水和物、酸化リチウムのうち何れか一つ、または、二つ以上を混合して使用することができる。

金属複合酸化物又は金属複合水酸化物の乾燥後に、適宜分級を行っても良い。以上のリチウム塩と金属複合水酸化物とは、最終目的物の組成比を勘案して用いられる。例えば、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を用いる場合、リチウム塩と当該金属複合水酸化物は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （式中、 $x + y + z = 1$ ）の組成比に対応する割合で用いられる。ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物及びリチウム塩の混合物を焼成することによって、リチウム－ニッケルコバルトマンガン複合酸化物が得られる。すなわち、リチウム含有複合金属酸化物が得られる。なお、焼成には、所望の組成に応じて乾燥空気、酸素雰囲気、不活性雰囲気等が用いられ、必要ならば複数の加熱工程が実施される。

[0059] 混合は、乾式混合、湿式混合のいずれによってもよいが、簡便性を考慮すると、乾式混合が好ましい。混合装置としては、攪拌混合機、V型混合機、W型混合機、リボン混合機、ドラムミキサー、ボールミル等の装置を挙げることができる。混合は、凝集粒子が粉碎されないように条件を設定することが好ましい。

[0060] 上記金属複合酸化物又は金属複合水酸化物と、水酸化リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物との焼成温度としては、特に制限はないが、好まし

くは650℃以上850℃以下、より好ましくは700℃以上850℃以下である。焼成温度が650℃を下回ると、エネルギー密度（放電容量）及び高率放電性能が低下するという問題を生じやすい。これ以下の領域ではLiの移動を妨げる構造的要因が内在している可能性がある。

[0061] 一方、焼成温度が850℃を上回ると、Liの揮発によって目標とする組成のリチウム含有複合金属酸化物が得られにくいなどの作製上の問題や、粒子の高密度化によって電池性能が低下するという問題が生じやすい。これは、850℃を上回ると、一次粒子成長速度が増加し、リチウム含有複合金属酸化物の結晶粒子が大きくなりすぎることに起因している。またそれに加えて、局所的にLi欠損量が増大して、構造的に不安定となっていることも原因ではないかと考えられる。さらに、高温になるほど、Li元素の占有するサイトと、遷移金属元素が占有してなるサイト間の元素置換が極度に生じる。これによりLi伝導パスが抑制されることによって放電容量は低下する。焼成温度を700℃以上850℃以下の範囲とすることによって、特に高いエネルギー密度（放電容量）を示し、充放電サイクル性能に優れた電池を作製できる。焼成時間は、3時間～20時間が好ましい。焼成時間が20時間を超えると、Liの揮発によって実質的に電池性能に劣る場合がある。

焼成時間が3時間より少ないと、結晶の発達が悪く、電池性能が悪くなる傾向となる。なお、上記の焼成の前に、仮焼成を行うことも有効である。この様な仮焼成の温度は、300～750℃の範囲で、1～10時間行うことが好ましい。

[0062] [リチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池]

次いで、リチウム二次電池の構成を説明しながら、上述したリチウム含有複合金属酸化物をリチウム二次電池用正極活物質として用いたリチウム二次電池用正極、及びこのリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池について説明する。

[0063] 本実施形態のリチウム二次電池の一例は、正極及び負極、正極と負極との間に挟持されるセパレータ、正極と負極との間に配置される電解液を有する

。

[0064] 図1Aは、リチウムイオン二次電池に用いる電極群の一例を示す概略構成図であり、図1Bは、図1Aに示す電極群を含んでなるリチウムイオン二次電池の一例を示す概略構成図である。本実施形態の円筒型のリチウム二次電池10は、次のようにして製造する。

[0065] まず、図1Aに示すように、帯状を呈する一对のセパレータ1、一端に正極リード21を有する帯状の正極2、及び一端に負極リード31を有する帯状の負極3を、セパレータ1、正極2、セパレータ1、負極3の順に積層し、巻回することにより電極群4とする。

[0066] 次に、図1Bに示すように、電池缶5に電極群4及び不図示のインシュレーターを收容した後、缶底を封止し、電極群4に電解液6を含浸させ、正極2と負極3との間に電解質を配置する。さらに、電池缶5の上部をトップインシュレーター7及び封口体8で封止することで、リチウム二次電池10を製造することができる。

[0067] 電極群4の形状としては、例えば、電極群4を巻回の軸に対して垂直方向に切断したときの断面形状が、円、楕円、長方形、角を丸めた長方形となるような柱状の形状を挙げることができる。

[0068] また、このような電極群4を有するリチウム二次電池の形状としては、国際電気標準会議（IEC）が定めた電池に対する規格であるIEC60086、またはJISC8500で定められる形状を採用することができる。例えば、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

[0069] さらに、リチウム二次電池は、上記巻回型の構成に限らず、正極、セパレータ、負極、セパレータの積層構造を繰り返し重ねた積層型の構成であってもよい。積層型のリチウム二次電池としては、いわゆるコイン型電池、ボタン型電池、ペーパー型（またはシート型）電池を例示することができる。

[0070] 以下、各構成について順に説明する。

（正極）

本実施形態のリチウム二次電池用正極は、まずリチウム二次電池用正極活

物質、導電材及びバインダーを含む正極合剤を調整し、正極合剤を正極集電体に担持させることで製造することができる。

[0071] (導電材)

本実施形態のリチウム二次電池用正極が有する導電材としては、炭素材料を用いることができる。炭素材料として黒鉛粉末、カーボンブラック（例えばアセチレンブラック）、繊維状炭素材料などを挙げることができる。カーボンブラックは、微粒で表面積が大きいため、少量を正極合剤中に添加することによりリチウム二次電池用正極内部の導電性を高め、充放電効率及び出力特性を向上させることができるが、多く入れすぎるとバインダーによる正極合剤と正極集電体との結着力、及び正極合剤内部の結着力がいずれも低下し、かえって内部抵抗を増加させる原因となる。

[0072] 正極合剤中の導電材の割合は、リチウム二次電池用正極活物質 100 質量部に対して 5 質量部以上 20 質量部以下であると好ましい。導電材として黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

[0073] (バインダー)

本実施形態のリチウム二次電池用正極が有するバインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができる。この熱可塑性樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFということがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEということがある。）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂；を挙げることができる。

[0074] これらの熱可塑性樹脂は、2 種以上を混合して用いてもよい。バインダーとしてフッ素樹脂及びポリオレフィン樹脂を用い、正極合剤全体に対するフッ素樹脂の割合を 1 質量%以上 10 質量%以下、ポリオレフィン樹脂の割合を 0.1 質量%以上 2 質量%以下とすることによって、正極集電体との密着

力及び正極合剤内部の結合力がいずれも高い正極合剤を得ることができる。

[0075] (正極集電体)

本実施形態のリチウム二次電池用正極が有する正極集電体としては、Al、Ni、ステンレスなどの金属材料を形成材料とする帯状の部材を用いることができる。なかでも、加工しやすく、安価であるという点でAlを形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

[0076] 正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、正極合剤を正極集電体上で加圧成型する方法が挙げられる。また、有機溶媒を用いて正極合剤をペースト化し、得られる正極合剤のペーストを正極集電体の少なくとも一面側に塗布して乾燥させ、プレスし固着することで、正極集電体に正極合剤を担持させてもよい。

[0077] 正極合剤をペースト化する場合、用いることができる有機溶媒としては、N，N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン系溶媒；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸メチルなどのエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPということがある。）などのアミド系溶媒；が挙げられる。

[0078] 正極合剤のペーストを正極集電体へ塗布する方法としては、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法及び静電スプレー法が挙げられる。

[0079] 以上に挙げられた方法により、リチウム二次電池用正極を製造することができる。

(負極)

本実施形態のリチウム二次電池が有する負極は、リチウム二次電池用正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーピングかつ脱ドーピングが可能であればよく、負極活物質を含む負極合剤が負極集電体に担持されてなる電極、及び負極活物質単独からなる電極を挙げることができる。

[0080] (負極活物質)

負極が有する負極活物質としては、炭素材料、カルコゲン化合物（酸化物、硫化物など）、窒化物、金属または合金で、リチウム二次電池用正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーピングかつ脱ドーピングが可能な材料が挙げられる。

[0081] 負極活物質として使用可能な炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維及び有機高分子化合物焼成体を挙げるができる。

[0082] 負極活物質として使用可能な酸化物としては、 SiO_2 、 SiO など式 SiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるケイ素の酸化物； TiO_2 、 TiO など式 TiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの酸化物； V_2O_5 、 VO_2 など式 VO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの酸化物； Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO など式 FeO_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の酸化物； SnO_2 、 SnO など式 SnO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの酸化物； WO_3 、 WO_2 など一般式 WO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの酸化物； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 などのリチウムとチタンまたはバナジウムとを含有する金属複合酸化物；を挙げるができる。

[0083] 負極活物質として使用可能な硫化物としては、 Ti_2S_3 、 TiS_2 、 TiS など式 TiS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの硫化物； V_3S_4 、 VS_2 、 VS など式 VS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの硫化物； Fe_3S_4 、 FeS_2 、 FeS など式 FeS_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の硫化物； Mo_2S_3 、 MoS_2 など式 MoS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるモリブデンの硫化物； SnS_2 、 SnS など式 SnS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの硫化物； WS_2 など式 WS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの硫化物； Sb_2S_3 など式 SbS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるアンチモンの硫化物； Se_5S_3 、 SeS_2 、 SeS など式 SeS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるセレンの硫化物；を挙げるができる。

- [0084] 負極活物質として使用可能な窒化物としては、 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ （ここで、AはNi及びCoのいずれか一方または両方であり、 $0 < x < 3$ である。）などのリチウム含有窒化物を挙げることができる。
- [0085] これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、1種のみ用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。また、これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、結晶質または非晶質のいずれでもよい。
- [0086] また、負極活物質として使用可能な金属としては、リチウム金属、シリコン金属及びスズ金属などを挙げることができる。
- [0087] 負極活物質として使用可能な合金としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 、 $\text{Li}-\text{Si}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Ni}$ などのリチウム合金； $\text{Si}-\text{Zn}$ などのシリコン合金； $\text{Sn}-\text{Mn}$ 、 $\text{Sn}-\text{Co}$ 、 $\text{Sn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}-\text{La}$ などのスズ合金； Cu_2Sb 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ などの合金；を挙げることができる。
- [0088] これらの金属や合金は、例えば箔状に加工された後、主に単独で電極として用いられる。
- [0089] 上記負極活物質の中では、充電時に未充電状態から満充電状態にかけて負極の電位がほとんど変化しない（電位平坦性が良い）、平均放電電位が低い、繰り返し充放電させたときの容量維持率が高い（サイクル特性が良い）などの理由から、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛を主成分とする炭素材料が好ましく用いられる。炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粉末の凝集体などのいずれでもよい。
- [0090] 前記の負極合剤は、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。バインダーとしては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、PVdF、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン及びポリプロピレンを挙げることができる。
- [0091] （負極集電体）
- 負極が有する負極集電体としては、Cu、Ni、ステンレスなどの金属材料

料を形成材料とする帯状の部材を挙げることができる。なかでも、リチウムと合金を作り難く、加工しやすいという点で、Cuを形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

[0092] このような負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、リチウム二次電池用正極の場合と同様に、加圧成型による方法、溶媒などを用いてペースト化し負極集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法が挙げられる。

[0093] (セパレータ)

本実施形態のリチウム二次電池が有するセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体などの材質からなる、多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。また、これらの材質を2種以上用いてセパレータを形成してもよいし、これらの材料を積層してセパレータを形成してもよい。

[0094] セパレータとしては、例えば特開2000-30686号公報、特開平10-324758号公報などに記載のセパレータを挙げることができる。セパレータの厚みは電池の体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなるという点で、機械的強度が保たれる限り薄くした方がよく、好ましくは5～200 μ m程度、より好ましくは5～40 μ m程度である。

[0095] (電解液)

本実施形態のリチウム二次電池が有する電解液は、電解質及び有機溶媒を含有する。

[0096] 電解液に含まれる電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiBOB (ここで、BOBは、bis(oxalato)borateのことである。)、 LiFSI (ここで、FSIはbis(fluorosulfonyl)imideのことである)、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 な

どのリチウム塩が挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用してもよい。
なかでも電解質としては、フッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

[0097] また前記電解液に含まれる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチルー1,3-ジオキサソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチルー2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、またはこれらの有機溶媒にさらにフルオロ基を導入したもの（有機溶媒が有する水素原子のうち1以上をフッ素原子で置換したもの）を用いることができる。

[0098] 有機溶媒としては、これらのうちの2種以上を混合して用いることが好ましい。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒及び環状カーボネートとエーテル類との混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。このような混合溶媒を用いた電解液は、動作温度範囲が広く、高い電流レートにおける充放電を行っても劣化し難く、長時間使用しても劣化し難く、かつ負極の活物質として天然

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

[0099] また、電解液としては、得られるリチウム二次電池の熱安定性が高まるため、 LiPF_6 などのフッ素を含むリチウム塩及びフッ素置換基を有する有機溶媒を含む電解液を用いることが好ましい。ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルなどのフッ素置換基を有するエーテル類とジメチルカーボネートとを含む混合溶媒は、高い電流レートにおける充放電を行っても容量維持率が高いため、さらに好ましい。

[0100] 上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖またはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などの有機系高分子電解質を用いることができる。また、高分子化合物に非水電解液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものである。また $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物を含む無機系固体電解質が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。これら固体電解質を用いることで、リチウム二次電池の熱安定性をより高めることができることがある。

[0101] また、本実施形態のリチウム二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たす場合もあり、その場合には、セパレータを必要としないこともある。

[0102] 以上のような構成の本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム二次電池を従来よりも高い放電容量を示すものとすることができる。

[0103] また、以上のような構成のリチウム二次電池用正極は、上述した本実施形態のリチウム含有複合金属酸化物を用いたリチウム二次電池用正極活物質を有するため、リチウム二次電池を従来よりも高い放電容量を示すものとすることができる。

[0104] さらに、以上のような構成のリチウム二次電池は、上述したリチウム二次電池用正極を有するため、従来よりも高い放電容量を示すリチウム二次電池となる。

実施例

[0105] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

本実施例においては、リチウム二次電池用正極活物質の評価、正極およびリチウム二次電池の作製評価を、次のようにして行った。

[0106] (1) リチウム二次電池用正極活物質の評価

1. リチウム二次電池用正極活物質の組成分析

後述の方法で製造されるリチウム含有複合金属酸化物の組成分析は、得られたリチウム含有複合金属酸化物の粉末を塩酸に溶解させた後、誘導結合プラズマ発光分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、SPS 3000）を用いて行った。

[0107] 2. リチウム二次電池用正極活物質の累積粒度の測定

測定するリチウム含有複合金属酸化物の粉末0.1gを、0.2質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mlに投入し、該粉末を分散させた分散液を得た。得られた分散液について堀場製作所製LA950（レーザー回折散乱粒度分布測定装置）を用いて、粒度分布を測定し、体積基準の累積粒度分布曲線を得た。得られた累積粒度分布曲線において、微小粒子側から見て10%累積時の体積粒度を、 D_{10} とした。

[0108] 3. リチウム二次電池用正極活物質の結晶子サイズ測定

リチウム含有複合金属酸化物の粉末X線回折測定は、X線回折装置（X'Pert PRO、PANalytical社）を用いて行った。得られたリチウム含有複合金属酸化物を専用の基板に充填し、CuK α 線源を用いて、回折角 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にて測定を行うことで、粉末X線回折図形を得た。粉末X線回折パターン総合解析ソフトウェアJADE5を用い、該粉末X線回折図形からピークAに対応するピークの半値幅およびピークBに対応するピークの半値幅を得て、Scherrer式により、結晶子サ

イズ α および β を算出した。

[0109] 4. リチウム二次電池用正極活物質のBET比表面積測定

測定するリチウム含有複合金属酸化物の粉末1gを窒素雰囲気中、150℃で15分間乾燥させた後、マウンテック製Mac sorbを用いて測定した。

5. リチウム二次電池用正極活物質の重装密度（以下、「タップかさ密度」と記載することがある）の測定

重装密度はJIS R 1628-1997に基づいて測定した。

[0110] (2) 正極の作製

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

得られた正極合剤を、集電体となる厚さ40 μ mのAl箔に塗布して150℃で8時間真空乾燥を行い、正極を得た。この正極の電極面積は1.65cm²とした。

[0111] (3) リチウム二次電池（コイン型ハーフセル）の作製

「(2) リチウム二次電池用正極の作製」で作製したリチウム二次電池用正極を、コイン型電池R2032用のパーツ（宝泉株式会社製）の下蓋にアルミ箔面を下に向けて置き、その上に積層フィルムセパレータ（ポリエチレン製多孔質フィルムの上に、耐熱多孔層を積層（厚み16 μ m）したもの。）を置いた。ここに電解液を300 μ l注入した。電解液は、エチレンカーボネート（以下、ECということがある。）とジメチルカーボネート（以下、DMCということがある。）とエチルメチルカーボネート（以下、EMCということがある。）の30：35：35（体積比）混合液にLiPF₆を1モル／リットルとなるように溶解したもの（以下、LiPF₆/EC+DMC+EMCと表すことがある。）を用いた。

[0112] 次に、負極としてリチウム金属を用いて、前記負極を積層フィルムセパレータの上側に置き、ガスケットを介して上蓋をし、かしめ機でかしめてリチウム二次電池（コイン型電池 R 2 0 3 2。以下、「コイン型ハーフセル」と称することがある。）を作製した。

[0113] （４）放電試験

「（３）リチウム二次電池（コイン型ハーフセル）の作製」で作製したコイン型ハーフセルを用いて、以下に示す条件で放電試験を実施した。

<放電レート試験>

試験温度：25℃

充電最大電圧 4.3 V、充電時間 8 時間、充電電流 0.2 C A 定電流定電圧充電

放電最小電圧 2.5 V、定電流放電

本明細書において、放電容量が 190 mAh/g を超えるものが「放電容量に優れる」とした。

[0114] （実施例 1-1）

1. リチウム二次電池用正極活物質 1 の製造

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

[0115] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液と硫酸アルミニウム水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子との原子比が 90 : 7 : 2 : 1 となるように混合して、混合原料液を調整した。

[0116] 次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、反応槽内の溶液の pH が 11.2 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、濾過後水洗し、100℃ で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 1 を得た。このニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 1 の BET 比表面積は

、 $11.59 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0117] 以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物1と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1.03$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 725°C で10時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質1を得た。

[0118] 2. リチウム二次電池用正極活物質1の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質1の組成分析を行い、組成式(1)に対応させたところ、 $x = 0.01$ 、 $a = 0.90$ 、 $b = 0.07$ 、 $c = 0.02$ 、 $d = 0.01$ であった。

[0119] リチウム二次電池用正極活物質1のピークA、ピークBから算出される結晶子サイズ α および β は、それぞれ $895 \text{ \AA}$ 、 $502 \text{ \AA}$ であり、結晶子サイズ α と結晶子サイズ β との比 α/β は 1.78 であった。

[0120] リチウム二次電池用正極活物質1の10%累積体積粒度 D_{10} は、 $7.57 \mu\text{m}$ であった。

[0121] リチウム二次電池用正極活物質1のBET比表面積は、 $0.40 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

また、タップかさ密度は $2.50 \text{ g}/\text{ml}$ であった。

また、リチウム二次電池用正極活物質1の10%累積体積粒度 D_{10} と、タップかさ密度との積は、 $18.9 \text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{ml}$ であった。

[0122] リチウム二次電池用正極活物質1の Mn/Co 組成は 0.29 であった。

[0123] 3. リチウム二次電池の電池評価

リチウム二次電池用正極活物質1を用いてコイン型ハーフセルを作製し、初回充放電試験を実施した。初回放電容量は $215 \text{ mAh}/\text{g}$ であった。

[0124] (実施例1-2)

1. リチウム二次電池用正極活物質2の製造

ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物1と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1.03$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 600°C で5時間焼成し、仮焼成品1を得た。

該仮焼成品 1 を、酸素雰囲気下 725℃で 10 時間焼成しリチウム二次電池用正極活物質 2 を得た。

[0125] 2. リチウム二次電池用正極活物質 2 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 2 の組成分析を行い、組成式 (1) に対応させたところ、 $x = 0.02$ 、 $a = 0.90$ 、 $b = 0.07$ 、 $c = 0.02$ 、 $d = 0.01$ であった。

[0126] リチウム二次電池用正極活物質 2 のピーク A、ピーク B から算出される結晶子サイズ α および β は、それぞれ 694 Å、405 Å であり、結晶子サイズ α と結晶子サイズ β との比 α/β は 1.71 であった。

[0127] リチウム二次電池用正極活物質 2 の 10% 累積体積粒度 D_{10} は、6.85 μm であった。

[0128] リチウム二次電池用正極活物質 2 の BET 比表面積は、0.42 m^2/g であった。

また、タップかさ密度は 2.55 g/ml であった。

また、リチウム二次電池用正極活物質 2 の 10% 累積体積粒度 D_{10} と、タップかさ密度との積は、17.5 $\text{g} \cdot \mu\text{m}/\text{ml}$ であった。

[0129] リチウム二次電池用正極活物質 2 の Mn/Co 組成は 0.29 であった。

[0130] 3. リチウム二次電池の電池評価

リチウム二次電池用正極活物質 2 を用いてコイン型ハーフセルを作製し、初回充放電試験を実施した。初回放電容量は 204 mAh/g であった。

[0131] (実施例 1-3)

1. リチウム二次電池用正極活物質 3 の製造

ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 1 と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1.03$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 600℃で 5 時間焼成し、仮焼成品 2 を得た。該仮焼成品 2 を、酸素雰囲気下 750℃で 10 時間焼成しリチウム二次電池用正極活物質 3 を得た。

[0132] 2. リチウム二次電池用正極活物質 3 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 3 の組成分析を行い、組成式 (1) に対応させたところ、 $x = 0.02$ 、 $a = 0.90$ 、 $b = 0.07$ 、 $c = 0.02$ 、 $d = 0.01$ であった。

[0133] リチウム二次電池用正極活物質 3 のピーク A、ピーク B から算出される結晶子サイズ α および β は、それぞれ $857 \text{ \AA}$ 、 $472 \text{ \AA}$ であり、結晶子サイズ α と結晶子サイズ β との比 α/β は 1.82 であった。

[0134] リチウム二次電池用正極活物質 3 の 10% 累積体積粒度 D_{10} は、 $7.17 \mu\text{m}$ であった。

[0135] リチウム二次電池用正極活物質 3 の BET 比表面積は、 $0.44 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

また、タップかさ密度は 2.46 g/ml であった。

また、リチウム二次電池用正極活物質 3 の 10% 累積体積粒度 D_{10} と、タップかさ密度との積は、 $17.6 \text{ g} \cdot \mu\text{m/ml}$ であった。

[0136] リチウム二次電池用正極活物質 3 の Mn/Co 組成は 0.29 であった。

[0137] 3. リチウム二次電池の電池評価

リチウム二次電池用正極活物質 3 を用いてコイン型ハーフセルを作製し、初回充放電試験を実施した。初回放電容量は 208 mAh/g であった。

[0138] (実施例 1-4)

1. リチウム二次電池用正極活物質 4 の製造

反応槽内の液温を 55°C とし、反応槽内の溶液の pH が 11.6 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下した以外は実施例 1-1 と同様の操作を行い、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 2 を得た。このニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 2 の BET 比表面積は、 $13.47 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0139] 以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 2 と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1.03$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 600°C で 5 時間焼成し、仮焼成品 3 を得た。該仮焼成品 3 を、酸素雰囲気下 750°C で 10 時

間焼成しリチウム二次電池用正極活物質 4 を得た。

[0140] 2. リチウム二次電池用正極活物質 4 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 4 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.02$ 、 $a = 0.90$ 、 $b = 0.07$ 、 $c = 0.02$ 、 $d = 0.01$ であった。

[0141] リチウム二次電池用正極活物質 4 のピーク A、ピーク B から算出される結晶子サイズ α および β は、それぞれ $848 \text{ \AA}$ 、 $493 \text{ \AA}$ であり、結晶子サイズ α と結晶子サイズ β との比 α/β は 1.72 であった。

[0142] リチウム二次電池用正極活物質 4 の 10% 累積体積粒度 D_{10} は、 $7.10 \mu\text{m}$ であった。

[0143] リチウム二次電池用正極活物質 4 の BET 比表面積は、 $0.24 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

また、タップかさ密度は 2.74 g/ml であった。

また、リチウム二次電池用正極活物質 4 の 10% 累積体積粒度 D_{10} と、タップかさ密度との積は、 $19.5 \text{ g} \cdot \mu\text{m/ml}$ であった。

[0144] リチウム二次電池用正極活物質 4 の Mn/Co 組成は 0.29 であった。

[0145] 3. リチウム二次電池の電池評価

リチウム二次電池用正極活物質 4 を用いてコイン型ハーフセルを作製し、初回充放電試験を実施した。初回放電容量は 196 mAh/g であった。

[0146] (比較例 1-1)

1. リチウム二次電池用正極活物質 5 の製造

反応槽内の液温を 50°C とし、反応槽内の溶液の pH が 11.9 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下した以外は実施例 1-1 と同様の操作を行い、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 3 を得た。このニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 3 の BET 比表面積は、 $19.23 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0147] 以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 5 と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1.03$ となる

ように秤量して混合した後、酸素雰囲気下700℃で5時間焼成し、仮焼成品4を得た。該仮焼成品4を、酸素雰囲気下760℃で10時間焼成し、リチウム二次電池用正極活物質5を得た。

[0148] 2. リチウム二次電池用正極活物質5の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質5の組成分析を行い、組成式(1)に対応させたところ、 $x=0$ 、 $a=0.90$ 、 $b=0.07$ 、 $c=0.02$ 、 $d=0.01$ であった。

[0149] リチウム二次電池用正極活物質5のピークA、ピークBから算出される結晶子サイズ α および β は、それぞれ732Å、466Åであり、結晶子サイズ α と結晶子サイズ β との比 α/β は1.57であった。

[0150] リチウム二次電池用正極活物質5の10%累積体積粒度 D_{10} は、7.14 μm であった。

[0151] リチウム二次電池用正極活物質5のBET比表面積は、0.34 m^2/g であった。

また、タップかさ密度は2.40 g/ml であった。

また、リチウム二次電池用正極活物質5の10%累積体積粒度 D_{10} と、タップかさ密度との積は、17.1 $\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{ml}$ であった。

[0152] リチウム二次電池用正極活物質5の Mn/Co 組成は0.29であった。

[0153] 3. リチウム二次電池の電池評価

リチウム二次電池用正極活物質5を用いてコイン型ハーフセルを作製し、初回充放電試験を実施した。初回放電容量は179 mAh/g であった。

[0154] (比較例1-2)

1. リチウム二次電池用正極活物質6の製造

ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物3と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Al})=1.03$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下700℃で5時間焼成し、仮焼成品5を得た。該仮焼成品5を、酸素雰囲気下725℃で10時間焼成し、リチウム二次電池用正極活物質6を得た。

[0155] 2. リチウム二次電池用正極活物質 6 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 6 の組成分析を行い、組成式 (1) に対応させたところ、 $x = 0.01$ 、 $a = 0.90$ 、 $b = 0.07$ 、 $c = 0.02$ 、 $d = 0.01$ であった。

[0156] リチウム二次電池用正極活物質 6 のピーク A、ピーク B から算出される結晶子サイズ α および β は、それぞれ $579 \text{ \AA}$ 、 $399 \text{ \AA}$ であり、結晶子サイズ α と結晶子サイズ β との比 α/β は 1.45 であった。

[0157] リチウム二次電池用正極活物質 6 の 10% 累積体積粒度 D_{10} は、 $6.65 \mu\text{m}$ であった。

[0158] リチウム二次電池用正極活物質 6 の BET 比表面積は、 $0.28 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

また、タップかさ密度は 2.47 g/ml であった。

また、リチウム二次電池用正極活物質 6 の 10% 累積体積粒度 D_{10} と、タップかさ密度との積は、 $16.4 \text{ g} \cdot \mu\text{m/ml}$ であった。

[0159] リチウム二次電池用正極活物質 6 の Mn/Co 組成は 0.29 であった。

[0160] 3. リチウム二次電池の電池評価

リチウム二次電池用正極活物質 6 を用いてコイン型ハーフセルを作製し、初回充放電試験を実施した。初回放電容量は 182 mAh/g であった。

[0161] (実施例 2-1)

1. リチウム二次電池用正極活物質 7 の製造

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

[0162] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液と硫酸アルミニウム水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子との原子比が $90:4:5:1$ となるように混合して、混合原料液を調整した。

[0163] 次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、反応槽内の溶液の pH が 11.6 になるよ

う水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、濾過後水洗し、 100°C で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物4を得た。このニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物4のBET比表面積は、 $14.12\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0164] 以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物4と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Al})=1.03$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 600°C で5時間焼成し、仮焼成品6を得た。該仮焼成品6を、酸素雰囲気下 775°C で10時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質7を得た。

[0165] 2. リチウム二次電池用正極活物質7の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質1の組成分析を行い、組成式(1)に対応させたところ、 $x=0.01$ 、 $a=0.90$ 、 $b=0.04$ 、 $c=0.05$ 、 $d=0.01$ であった。

[0166] リチウム二次電池用正極活物質7のピークA、ピークBから算出される結晶子サイズ α および β は、それぞれ $789\text{ \AA}$ 、 $479\text{ \AA}$ であり、結晶子サイズ α と結晶子サイズ β との比 α/β は 1.65 であった。

[0167] リチウム二次電池用正極活物質7の10%累積体積粒度 D_{10} は、 $7.08\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0168] リチウム二次電池用正極活物質7のBET比表面積は、 $0.24\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

また、タップかさ密度は $2.71\text{ g}/\text{ml}$ であった。

また、リチウム二次電池用正極活物質7の10%累積体積粒度 D_{10} と、タップかさ密度との積は、 $19.2\text{ g}\cdot\mu\text{m}/\text{ml}$ であった。

[0169] リチウム二次電池用正極活物質7の Mn/Co 組成は 1.25 であった。

[0170] 3. リチウム二次電池の電池評価

リチウム二次電池用正極活物質7を用いてコイン型ハーフセルを作製し、初回充放電試験を実施した。初回放電容量は $192\text{ mAh}/\text{g}$ であった。

[0171] (比較例 2 - 1)

1. リチウム二次電池用正極活物質 8 の製造

反応槽内の液温を 50℃とし、反応槽内の溶液の pH が 12.0 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下した以外は実施例 2 - 1 と同様の操作を行い、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 5 を得た。このニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 5 の BET 比表面積は、 $17.99 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0172] 以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 8 と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1.03$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 700℃で 5 時間焼成し、仮焼成品 7 を得た。該仮焼成品 7 を、酸素雰囲気下 750℃で 10 時間焼成し、リチウム二次電池用正極活物質 8 を得た。

[0173] 2. リチウム二次電池用正極活物質 8 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 8 の組成分析を行い、組成式 (1) に対応させたところ、 $x = 0.02$ 、 $a = 0.90$ 、 $b = 0.04$ 、 $c = 0.05$ 、 $d = 0.01$ であった。

[0174] リチウム二次電池用正極活物質 8 のピーク A、ピーク B から算出される結晶子サイズ α および β は、それぞれ 615 Å、425 Å であり、結晶子サイズ α と結晶子サイズ β との比 α/β は 1.45 であった。

[0175] リチウム二次電池用正極活物質 8 の 10% 累積体積粒度 D_{10} は、6.72 μm であった。

[0176] リチウム二次電池用正極活物質 8 の BET 比表面積は、 $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

また、タップかさ密度は $2.56 \text{ g}/\text{ml}$ であった。

また、リチウム二次電池用正極活物質 8 の 10% 累積体積粒度 D_{10} と、タップかさ密度との積は、 $17.2 \text{ g} \cdot \mu\text{m}/\text{ml}$ であった。

[0177] リチウム二次電池用正極活物質 8 の Mn/Co 組成は 1.25 であった。

[0178] 3. リチウム二次電池の電池評価

リチウム二次電池用正極活物質 8 を用いてコイン型ハーフセルを作製し、初回充放電試験を実施した。初回放電容量は 180 mAh/g であった。

[0179] (実施例 3-1)

1. リチウム二次電池用正極活物質 9 の製造

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

[0180] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸アルミニウム水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とアルミニウム原子との原子比が $83:14:3$ となるように混合して、混合原料液を調整した。

[0181] 次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、反応槽内の溶液の pH が 12.0 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、濾過後水洗し、 100°C で乾燥することにより、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物 1 を得た。

[0182] 以上のようにして得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物 1 と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 1.03$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 750°C で 5 時間焼成し、目的のリチウム二次電池用正極活物質 9 を得た。

[0183] 2. リチウム二次電池用正極活物質 9 の評価

得られたリチウム二次電池用正極活物質 9 の組成分析を行い、組成式 (1) に対応させたところ、 $x=0$ 、 $a=0.83$ 、 $b=0.14$ 、 $c=0.00$ 、 $d=0.03$ であった。

[0184] リチウム二次電池用正極活物質 9 のピーク A、ピーク B から算出される結晶子サイズ α および β は、それぞれ $1032 \text{ \AA}$ 、 $537 \text{ \AA}$ であり、結晶子サイズ α と結晶子サイズ β との比 α/β は 1.92 であった。

[0185] リチウム二次電池用正極活物質 9 の 10% 累積体積粒度 D_{10} は、 $7.18 \mu\text{m}$ であった。

[0186] リチウム二次電池用正極活物質 9 の BET 比表面積は、 $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$ で

あった。

また、タップかさ密度は 2.65 g/ml であった。

また、リチウム二次電池用正極活物質 9 の 10% 累積体積粒度 D_{10} と、タップかさ密度との積は、 $19.0 \text{ g} \cdot \mu\text{m/ml}$ であった。

[0187] リチウム二次電池用正極活物質 9 の Mn / Co 組成は 0.00 であった。

[0188] 3. リチウム二次電池の電池評価

リチウム二次電池用正極活物質 9 を用いてコイン型ハーフセルを作製し、初回充放電試験を実施した。初回放電容量は 191 mAh/g であった。

[0189] 以下、表 1 に実施例および比較例の結果等をまとめて記載する。

[0190]

[表1]

	結晶子サイズ			重装密度 [g/ml]	D_{10} [μm]	重装密度 $\times$ D_{10} [g $\cdot\mu\text{m/ml}$]	BET 比表面積 [m^2/g]	放電容量 [mAh/g]	組成 Mn/Co	組成式(1)との対応
	α [Å]	β [Å]	α/β							
実施例 1-1	895	502	1.78	2.50	7.57	18.9	0.40	215	0.29	Ni/Co/Mn/Al = 90/7/2/1
実施例 1-2	694	405	1.71	2.55	6.85	17.5	0.42	204	0.29	Ni/Co/Mn/Al = 90/7/2/1
実施例 1-3	857	472	1.82	2.46	7.17	17.6	0.44	208	0.29	Ni/Co/Mn/Al = 90/7/2/1
実施例 1-4	848	493	1.72	2.74	7.10	19.5	0.24	196	0.29	Ni/Co/Mn/Al = 90/7/2/1
比較例 1-1	732	466	1.57	2.40	7.14	17.1	0.34	179	0.29	Ni/Co/Mn/Al = 90/7/2/1
比較例 1-2	579	399	1.45	2.47	6.65	16.4	0.28	182	0.29	Ni/Co/Mn/Al = 90/7/2/1
実施例 2-1	789	479	1.65	2.71	7.08	19.2	0.24	192	1.25	Ni/Co/Mn/Al = 90/4/5/1
比較例 2-1	615	425	1.45	2.56	6.72	17.2	0.25	180	1.25	Ni/Co/Mn/Al = 90/4/5/1
実施例 3-1	1032	537	1.92	2.65	7.18	19.0	0.20	191	0	Ni/Co/Al = 83/14/3

[0191] 評価の結果、 α/β が1.65～1.92であり、異方成長した結晶子を用いた実施例のリチウム二次電池用正極活物質を用いたリチウム二次電池では、いずれも、 α/β が1.45～1.57であり、異方成長が不十分の結晶子を用いた比較例のリチウム二次電池用正極活物質を用いたリチウム二次電池よりも高い放電容量を示した。

符号の説明

- [0192] 1…セパレータ
2…正極
3…負極
4…電極群
5…電池缶
6…電解液
7…トップインシュレーター
8…封口体
10…リチウム二次電池
21…正極リード
31…負極リード

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質であって、
Cu K α 線を使用した粉末X線回折測定において、
 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける結晶子サイズ α と、
 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける結晶子サイズ β との比 α/β が 1.60 以上 2.40 以下であり、以下組成式 (I) で表される $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の結晶構造を有するリチウム二次電池用正極活物質。
$$\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}]\text{O}_2 \quad \cdots (I)$$

(ここで、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.7 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 \leq c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $a + b + c + d = 1$ 、Mは、Fe、Cr、Ti、Mg、Al、Zr、Ca、Sc、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属である。)
- [請求項2] 粒度分布測定値から求めた10%累積径 (D_{10}) と、重装密度の積が、17以上25 $\text{g} \cdot \mu\text{m}/\text{mL}$ 以下である、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項3] Cu K α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける結晶子サイズ α が、400 Å以上1200 Å以下である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項4] BET比表面積が0.1 m^2/g 以上1.0 m^2/g 以下である、請求項1から3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 上記式 (I) において、MnとCoの原子比 c/b が $0 < c/b <$

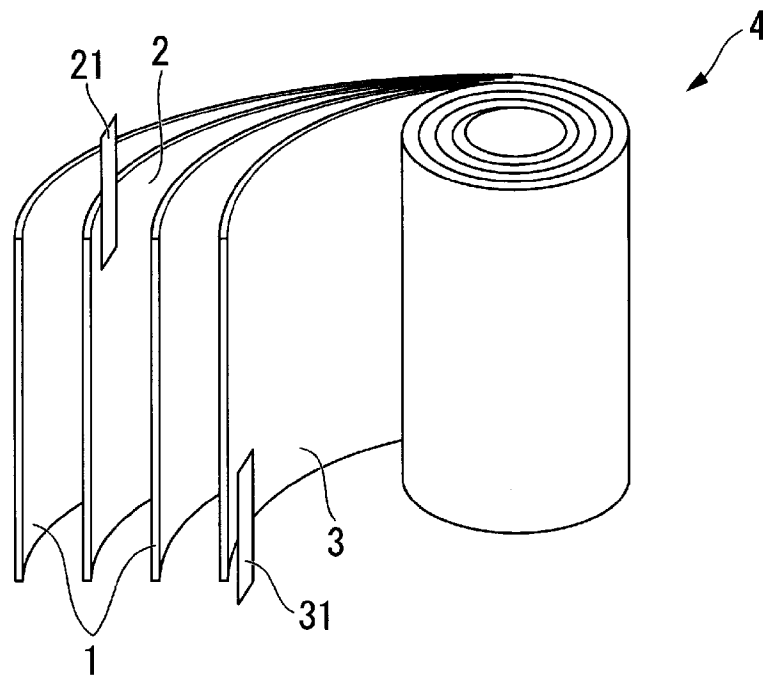
1. 3である、請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項6] MがA Iである、請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

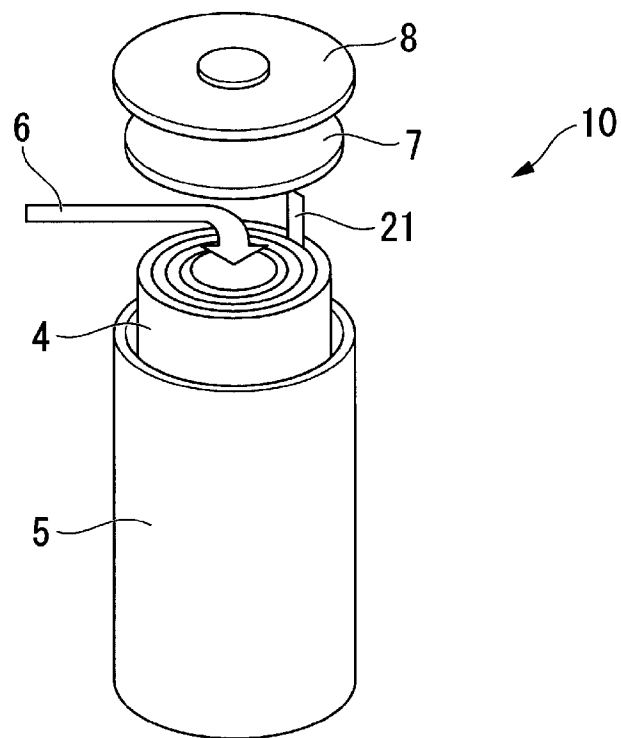
[請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池用正極。

[請求項8] 請求項7に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

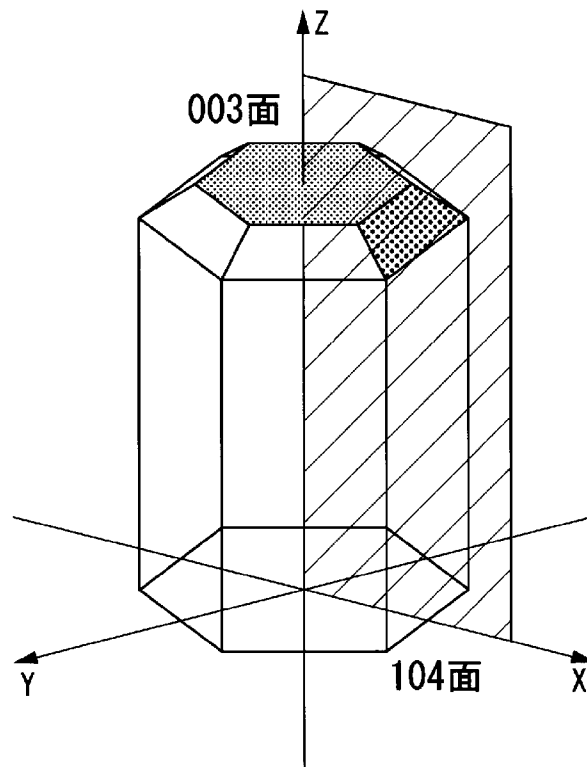
[図1A]



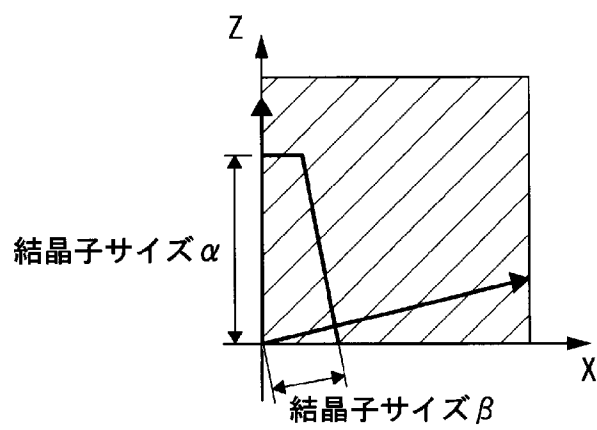
[図1B]



[図2A]



[図2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01) i, H01M4/505(2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/525, H01M4/505

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y A	WO 2014/061653 A1 (Toda Kogyo Corp.), 24 April 2014 (24.04.2014), claims 1, 4 to 7; paragraphs [0029] to [0135] & US 2015/0249248 A1 claims 1, 4 to 7; paragraphs [0033] to [0138] & EP 2911224 A1 & CA 2888419 A & KR 10-2015-0073969 A	1, 4-8 2-3
Y A	WO 2014/061654 A1 (Toda Kogyo Corp.), 24 April 2014 (24.04.2014), claims 1, 5; paragraphs [0029] to [0131] & US 2015/0280211 A1 claims 1, 5; paragraphs [0033] to [0134] & EP 2910528 A1 & CA 2888567 A & KR 10-2015-0073970 A	1, 4-8 2-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
26 January 2016 (26.01.16)

Date of mailing of the international search report
09 February 2016 (09.02.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085797

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-143358 A (Toyota Motor Corp.), 22 July 2013 (22.07.2013), claim 1; paragraphs [0008] to [0009], [0030] to [0033] (Family: none)	1, 4-8
Y	JP 2013-206552 A (TDK Corp.), 07 October 2013 (07.10.2013), claim 1; paragraphs [0007] to [0008] & US 2013/0260248 A1 claim 1; paragraphs [0007], [0018] & CN 103367730 A	1, 4-8
A	WO 2014/133064 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), & CN 105027336 A & KR 10-2015-0121010 A	1-8
A	WO 2011/122448 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), & US 2013/0108921 A1 & CN 103026537 A & KR 10-2013-0028085 A	1-8
A	JP 2013-120678 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 17 June 2013 (17.06.2013), & WO 2013/084535 A1 & TW 201324934 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/525, H01M4/505

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2014/061653 A1（戸田工業株式会社）2014.04.24, 請求項 1, 4-7, 段落 0029-0135 & US 2015/0249248 A1, 請求項 1, 4-7, 段落 0033-0138 & EP 2911224 A1 & CA 2888419 A & KR 10-2015-0073969 A	1, 4-8 2-3
Y A	WO 2014/061654 A1（戸田工業株式会社）2014.04.24, 請求項 1, 5, 段落 0029-0131 & US 2015/0280211 A1, 請求項 1, 5, 段落 0033-0134 & EP 2910528 A1 & CA 2888567 A & KR 10-2015-0073970 A	1, 4-8 2-3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

26.01.2016

国際調査報告の発送日

09.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山下 裕久

4 X

3951

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-143358 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 07. 22, 請求項 1, 段落 0008-0009, 0030-0033 (ファミリーなし)	1, 4-8
Y	JP 2013-206552 A (TDK株式会社) 2013. 10. 07, 請求項 1, 段落 0007-0008 & US 2013/0260248 A1, 請求項 1, 段落 0007, 0018 & CN 103367730 A	1, 4-8
A	WO 2014/133064 A1 (日産自動車株式会社) 2014. 09. 04, & CN 105027336 A & KR 10-2015-0121010 A	1-8
A	WO 2011/122448 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2011. 10. 06, & US 2013/0108921 A1 & CN 103026537 A & KR 10-2013-0028085 A	1-8
A	JP 2013-120678 A (J X日鉱日石金属株式会社) 2013. 06. 17, & WO 2013/084535 A1 & TW 201324934 A	1-8