

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/043436 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01) SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030810 (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2017年8月28日(28.08.2017)
- (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 2016-168501 2016年8月30日(30.08.2016) JP
特願 2016-221043 2016年11月11日(11.11.2016) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))
- (72) 発明者: 田 淵 光 春 (TABUCHI, Mitsuharu); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪府中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: DISSIMILAR METAL-CONTAINING LITHIUM-NICKEL COMPOSITE OXIDE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 異種金属含有リチウムニッケル複合酸化物及びその製造方法

(57) Abstract: This lithium-nickel composite oxide represented by general formula (1): $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+\delta}$ (1) [in the formula, M represents at least one selected from the group consisting of Ge, Sn, Al, Co, and Mn, and x, y, and δ represent $0.8 \leq x \leq 1.4$, $0 < y \leq 0.500$, $-0.20 \leq \delta \leq 0.20$, respectively] has a high capacitance and enables significant suppression of deterioration in cycle characteristics.

(57) 要約: 一般式(1): $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+\delta}$ (1) [式中、MはGe、Sn、Al、Co、及びMnからなる群から選択される少なくとも1種を示す。x、y及び δ はそれぞれ、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $0 < y \leq 0.500$ 、 $-0.20 \leq \delta \leq 0.20$ を示す。]で表されるリチウムニッケル系複合酸化物は、高容量を有し、かつサイクル特性の劣化が顕著に抑制されている。



WO 2018/043436 A1

明 細 書

発明の名称：

異種金属含有リチウムニッケル複合酸化物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、異種金属含有リチウムニッケル複合酸化物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウム含有複合酸化物はリチウムイオン二次電池用の正極活物質として用いられている。リチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノートパソコン用電源に使用されるだけでなく、車載用、電力負荷平準化システム用などの中型・大型電源用としても期待されており、一部実用化がなされている。

[0003] リチウム含有複合酸化物の中でもニッケル酸リチウムは、高い比容量（ 200mAh/g ）を有する4V級正極材料として期待されている。しかしながら、ニッケル酸リチウムは、高容量を得るために高い電圧（上限電圧：4.3V）以上まで充電するとサイクル特性が著しく劣化することが知られている。

[0004] このような中、本発明者らは、特定の結晶構造を有し、かつ特定のパラメータを有するリチウム複合金属酸化物が、高容量を維持しつつ、サイクル特性の劣化を抑制することを見出している（下記特許文献1参照）。

[0005] しかしながら、車載用および定置用などの長寿命が要求される用途においては、サイクル特性の劣化がさらに抑制された材料が必要である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-56801号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、高い初期

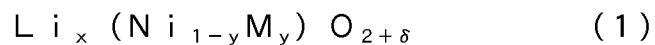
充放電効率を有し、かつサイクル特性の劣化が顕著に抑制されたリチウム含有複合酸化物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、驚くべきことに、特定の組成を有するリチウムニッケル系複合酸化物が、高い初期充放電効率を有し、かつサイクル特性の劣化が顕著に抑制されることを見出した。本発明者らは、かかる知見に基づきさらなる研究を重ねることにより、本発明を完成させるに至った。

[0009] 即ち、本発明は、以下の項に記載の発明を包含する。

項1. 一般式(1)：



[式中、MはGe、Sn、Al、Co及びMnからなる群から選択される少なくとも1種を示す。x、y及びδはそれぞれ、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $0 < y \leq 0.500$ 、 $-0.20 \leq \delta \leq 0.20$ を示す。]

で表される、リチウムニッケル系複合酸化物。

項2. MがGe、Sn、Al若しくはMnであるか、Al及びCoの組合せである、上記項1に記載のリチウムニッケル系複合酸化物。

項3. 六方晶層状岩塩型構造の結晶相又は単斜晶層状岩塩型構造の結晶相を含む、上記項1又は2に記載のリチウムニッケル系複合酸化物。

項4. 六方晶層状岩塩型構造の結晶相又は単斜晶層状岩塩型構造の結晶相のみからなる、上記項3に記載のリチウムニッケル系複合酸化物。

項5. 上記項1～4のいずれかに記載のリチウムニッケル系複合酸化物の製造方法であって、

水性溶媒中で、リチウム化合物と、金属M化合物と、水酸化ニッケル及び／又は水溶性ニッケル塩とを混合する第1工程、及び

前記第1工程により得られた混合物を酸化性雰囲気下で焼成する第2工程を含む、製造方法。

項6. 前記第1工程が、リチウム化合物を含む水溶液に、金属M化合物と、

水酸化ニッケル及び／又は水溶性ニッケル塩とを添加する工程である、上記項 5 に記載の製造方法。

項 7. 上記項 1 ～ 4 のいずれかに記載のリチウムニッケル系複合酸化物を含む、リチウムイオン二次電池用正極材料。

項 8. 上記項 7 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含む、リチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0010] 本発明のリチウムニッケル系複合酸化物をリチウムイオン二次電池用の正極活物質として用いることにより、高い初期充放電効率を有し、かつ高いサイクル特性を示すリチウムイオン二次電池を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例 1 で得られた試料の X 線回折パターンを示す図である。
[図2]実施例 1 で得られた試料の充放電試験の結果を示す図である。
[図3]実施例 2 で得られた試料の X 線回折パターンを示す図である。
[図4]実施例 2 で得られた試料の充放電試験の結果を示す図である。
[図5]実施例 3 で得られた試料の X 線回折パターンを示す図である。
[図6]実施例 3 で得られた試料の充放電試験の結果を示す図である。
[図7]比較例 1 で得られた試料の X 線回折パターンを示す図である。
[図8]比較例 1 で得られた試料の充放電試験の結果を示す図である。
[図9]実施例 4 で得られた試料の X 線回折パターンを示す図である。
[図10]実施例 4 で得られた試料の充放電試験の結果を示す図である。
[図11]実施例 5 で得られた試料の X 線回折パターンを示す図である。なお、図中、右上部は回折角 2θ が $17 \sim 32^\circ$ 付近を拡大した図を示す。
[図12]実施例 5 で得られた試料の充放電試験の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0013] 1. リチウムニッケル系複合酸化物

本発明は、リチウムニッケル系複合酸化物を包含する。本発明のリチウム

ニッケル系複合酸化物は、一般式（１）：



[式中、MはGe、Sn、Al、Co、及びMnからなる群から選択される少なくとも１種を示す。x、y及びδはそれぞれ、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $0 < y \leq 0.500$ 、 $-0.20 \leq \delta \leq 0.20$ を示す。]

で表される化合物である。

[0014] 上記一般式（１）において、MはGe、Sn、Al、Co、及びMnからなる群から選択される少なくとも１種を示す。Mは、１種単独であってもよいし、２種以上の組合せであってもよい。２種の組合せとしては、Ge及びSn、Ge及びAl、Sn及びAl、Ge及びCo、Ge及びMn、Sn及びCo、Sn及びMn、Al及びCo、Al及びMn、並びにCo及びMnの組合せが挙げられ、３種の組合せとしては、例えば、Ge、Sn及びAl、並びにAl、Co及びMnの組合せが挙げられる。２種以上の組合せの場合、その比率は特に限定的ではなく、適宜決定することができる。また、中でも、Mは、Ge、Sn、Al若しくはMnであるか、Al及びCoの組合せであることが好ましく、Ge、Sn、又はAlであることがより好ましく、Ge又はAlであることが特に好ましい。

[0015] 上記一般式（１）において、xは、LiとNi及びMとのモル比（ $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{M})$ ）に相当する。xが0.8未満であると容量の低下を招き、xが1.4を超えると結晶構造が電池特性の劣る単斜晶 $\text{LiNiO}_2 - \text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_3$ 系固溶体に変化することから、xは、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ である。また、サイクル特性の高い正極活物質とする観点からは、 $0.8 \leq x \leq 1.3$ とすることが好ましく、 $0.9 \leq x \leq 1.3$ とすることがより好ましい。

[0016] 上記一般式（１）において、yは、 $0 < y \leq 0.500$ であり、好ましくは $0.001 \leq y \leq 0.300$ 、より好ましくは $0.001 \leq y \leq 0.200$ である。このような範囲とすることにより、初期充放電効率及びサイクル特性を向上させることができる。

[0017] 上記一般式（１）において、δは、酸素量の不定比性に相当する。δは、

$-0.20 \leq \delta \leq 0.20$ 、好ましくは $-0.15 \leq \delta \leq 0.15$ 、より好ましくは $-0.10 \leq \delta \leq 0.10$ である。

[0018] 上記一般式 (1) で表されるリチウムニッケル系複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.02}(\text{Ni}_{0.9973}\text{Ge}_{0.0027})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.989}\text{Sn}_{0.011})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.00}(\text{Ni}_{0.919}\text{Al}_{0.081})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.00}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、及び $\text{Li}_{1.00}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ などが挙げられる。

[0019] 本発明のリチウムニッケル系複合酸化物は、空間群：

[0020] [数1]

$$\bar{R}3m$$

[0021] に帰属する六方晶層状岩塩型構造の結晶相、又は空間群：

[0022] [数2]

$$C2/m$$

[0023] に帰属する単斜晶層状岩塩型構造の結晶相を含むことが好ましい。本発明のリチウムニッケル系複合酸化物は、上記の六方晶層状岩塩型構造の結晶相又は単斜晶層状岩塩型構造の結晶相を含んでいればよく、他の岩塩型構造の結晶相（例えば、立方晶岩塩型構造等）を含む混合相であってもよい。混合相である場合、六方晶層状岩塩型構造の結晶相又は単斜晶層状岩塩型構造の結晶相の割合は、初期充放電効率及びサイクル特性の観点から、当該混合相全体を基準（100重量%）として、50～90重量%が好ましい。また、本発明のリチウムニッケル系複合酸化物は、上記の六方晶層状岩塩型構造の結晶相又は単斜晶層状岩塩型構造の結晶相のみからなるものであってもよい。

[0024] 例えば、上記一般式 (1) で表されるリチウムニッケル系複合酸化物のうち、MがGe、Sn、若しくはAlであるか、Al及びCoの組合せである場合には、六方晶層状岩塩型構造の結晶相を含むリチウムニッケル系複合酸

化物が得られやすく、MがM_nである場合には、単斜晶層状岩塩型構造の結晶相を含みリチウムニッケル系複合酸化物が得られやすい。

[0025] 本発明のリチウムニッケル系複合酸化物は、初期充放電効率及びサイクル特性の観点から、Ni層（3bサイト）に存在する元素の総量を基準（100%）として、Ni層内におけるNi量及びM量の和の占有率が99.90%以下、特に70.00～99.80%であることが好ましい。

[0026] 本発明のリチウムニッケル系複合酸化物は、六方晶層状岩塩型構造の結晶相を含む場合は、格子定数aが2.870 Å以下であることが好ましく、2.850 Å以上2.865 Å以下であることがより好ましい。一方、単斜晶層状岩塩型構造の結晶相を含む場合は、格子定数aが5.000 Å以下であることが好ましく、4.900 Å以上4.980 Å以下であること、格子定数bが8.600 Å以下であることが好ましく、8.570 Å以上8.590 Å以下であることがより好ましい。六方晶層状岩塩型構造の結晶相については格子定数a、単斜晶層状岩塩型構造の結晶相については格子定数a及びbが、当該範囲にあることにより、サイクル特性に特に優れた正極活物質とすることができる。

[0027] 本発明のリチウムニッケル系複合酸化物は、六方晶層状岩塩型構造の結晶相を含む場合は、格子定数cが14.10 Å以上14.20 Å以下であることが好ましい。一方、単斜晶層状岩塩型構造の結晶相を含む場合は、格子定数cが4.90 Å以上5.10 Å以下であることが好ましい。格子定数cが当該範囲にあることにより、初期充放電効率及びサイクル特性に特に優れた正極活物質とすることができる。

[0028] 本発明のリチウムニッケル系複合酸化物は、六方晶層状岩塩型構造の結晶相を含む場合は、格子定数cを格子定数aで除した値（ c/a ）が4.940以上4.960以下であることが好ましい。格子定数cを格子定数aで除した値（ c/a ）が当該範囲にあることにより、初期充放電効率及びサイクル特性に特に優れた正極活物質とすることができる。

[0029] 一方、単斜晶層状岩塩型構造の結晶相を含む場合は、a軸とc軸との間の

角度 β が 105.0° 以上 112.0° 以下であることが好ましい。a軸とc軸との間の角度 β が当該範囲にあることにより、初期充放電効率及びサイクル特性に特に優れた正極活物質とすることができる。

[0030] 本発明のリチウムニッケル系複合酸化物は、六方晶層状岩塩型構造の結晶相を含む場合は、格子体積が $101.00\text{ \AA}^3$ 以下であることが好ましく、 $99.00\text{ \AA}^3$ 以上 $100.90\text{ \AA}^3$ 以下であることが好ましい。一方、単斜晶層状岩塩型構造の結晶相を含む場合は、格子体積が $200.00\text{ \AA}^3$ 以上 $202.00\text{ \AA}^3$ 以下であることが好ましい。格子体積が当該範囲にあることにより、初期充放電効率及びサイクル特性に特に優れた正極活物質とすることができる。

[0031] なお、上記した結晶構造、Ni層内におけるNi量及びM量の和の占有率、格子定数a及びc、並びに格子体積は、いずれもCuK α を線源とし、回折角 2θ の測定範囲を 10° 以上 125° 以下とする粉末X線回折測定を行い、当該測定結果を元に結晶構造を六方晶層状岩塩型構造として定義してリートベルト解析を行うことにより決定又は算出したものである。

[0032] 2. リチウムニッケル系複合酸化物の製造方法

本発明は、さらに、上記したリチウムニッケル系複合酸化物の製造方法を包含する。本発明のリチウムニッケル系複合酸化物の製造方法は、水性溶媒中で、リチウム化合物と、金属M化合物と、水酸化ニッケル及び／又は水溶性ニッケル塩とを混合する工程（本明細書において「第1工程」と記載する場合がある。）、及び当該混合物を酸化性雰囲気下で焼成する工程（本明細書において「第2工程」と記載する場合がある。）を含む。

[0033] 第1工程において用いるリチウム化合物としては特に限定的ではなく、例えば、水酸化リチウム（水和物を含む）、炭酸リチウム、酢酸リチウム（水和物を含む）、硝酸リチウム、過塩素酸リチウム（水和物を含む）などが挙げられる。また、第1工程において用いるリチウム化合物は、仕込みニッケル及び金属Mのモル数に対して過剰であることが好ましく、1.5倍以上2.5倍以下であることがより好ましい。

- [0034] 第1工程において用いる金属M化合物としては特に限定的ではなく、例えば、金属Mの酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、及びこれらの水和物などが挙げられる。具体的には、酸化ゲルマニウム、スズ酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、硝酸コバルト（水和物を含む）、水酸化コバルト、塩化マンガン（水和物を含む）、水酸化マンガンなどが挙げられる。
- [0035] 第1工程において用いる水酸化ニッケルとしては、市販のものを用いることができる。また、必要に応じて、水溶性ニッケル塩をアルカリで中和することにより得られるものを用いてもよい。この場合、あらかじめ水溶性ニッケル塩をアルカリで中和することにより得られた水酸化ニッケルを第1工程に使用することもできるし、水性溶媒中に水溶性ニッケル塩を投入して系中でアルカリで中和することで水酸化ニッケルを得ることもできる。水溶性ニッケル塩としては、例えば、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、及びその水和物などが挙げられる。また、水溶性ニッケル塩は1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。
- [0036] 水溶性ニッケル塩を中和する際に用いるアルカリとしては特に限定的ではなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニアなどを用いることができる。アルカリの濃度は、アルカリに対して水溶性ニッケル塩を滴下していく中和工程の間中、pH 11以上を維持できる濃度であればよい。また、中和工程時の温度は-10℃以上50℃以下とすることが好ましい。中和温度を低下させることにより水酸化ニッケルの核生成速度が速くなり、より微細な反応性の高い水酸化ニッケルを得ることができる。特に反応温度を0℃以下に保持するために、アルカリ水溶液にエタノールなどの不凍液を加えてもよい。このように、低温で反応させる場合、アルカリとしては水酸化リチウムを用いることが好ましい。これは、溶解度の温度依存性が水酸化ナトリウムや水酸化カリウムに比べてフラットであるため、低温でのアルカリ析出が起こりにくいいためである。また、水酸化リチウム不純物として他のアルカリイオンを除去する必要があるうえに、残存する

水酸化リチウムは上記したリチウム化合物として使用することもできるという工程上のメリットもある。中和工程時にアルカリ溶液に水溶性ニッケル塩を加えるには、均一な水酸化ニッケルを得るために滴下工程により数時間かけて徐々に行うことが好ましい。また、必要に応じて滴下終了後、沈殿を熟成するために沈殿を室温にて空気を吹き込みながら数時間以上攪拌してもよい。さらに、必要に応じて、沈殿を調製した後、残留アルカリを除去するために、沈殿を蒸留水で水洗後、濾過してもよい。

[0037] また、金属M化合物として、両性金属ではない金属を含む化合物（即ち、MがCo又はマンガンである場合）を用いる場合であって、水溶性ニッケル塩をアルカリで中和することにより水酸化ニッケルを得る場合、容易に均一混合状態が得られ、組成制御が容易になるため、水溶性ニッケル塩に金属M化合物として金属Mの水溶性塩を添加することが好ましい。このような金属Mの水溶性塩としては、例えば、金属Mの硝酸塩、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、及びこれらの水和物などが挙げられる。

[0038] このような第1工程の具体的な方法としては、特に制限されないが、本発明のリチウムニッケル系複合酸化物の得やすさと製造工程の容易さの観点から、リチウム化合物を含む水溶液に、金属M化合物と、水酸化ニッケル及び／又は水溶性ニッケル塩とを添加する工程とすることが好ましい。この場合、第1工程において、リチウム化合物を含む水溶液に金属M化合物及び水酸化ニッケルを添加する順序としては、特に制限されないが、本発明のリチウムニッケル系複合酸化物の得やすさと製造工程の容易さの観点から、リチウム化合物を含む水溶液に金属M化合物を添加し、金属M化合物が完全に溶解したことを確認した後に、水酸化ニッケルを添加することが好ましい。

[0039] また、第1工程において用いるリチウム化合物を含む水溶液は、アルカリ性であることが好ましい。アルカリ源としては特に限定的ではなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニアなどを用いることができる。これらアルカリ源を含む水溶液をまず作製し、金属M化合物を添加して溶解した後、リチウム化合物を添加することが好ましい。

また、水酸化リチウムは、アルカリ源としてだけではなく、リチウム化合物としても作用するため好ましい。

[0040] また、本発明のリチウムニッケル系複合酸化物の製造方法は、上記した第1工程の後、後述する第2工程に供する前に、必要に応じて、混合物を乾燥する工程を含むことが好ましい。乾燥方法としては特に限定的ではなく常法に従って行うことができる。例えば、第1工程で得られた混合物をシャーレ等の容器に移し、50℃以上に保温した乾燥機に入れて数時間乾燥を行う方法などが挙げられる。当該乾燥工程により、第1工程で得られた混合物の乾燥粉末を調製することができる。また、乾燥後、第2工程に供する前に、必要に応じて得られた乾燥粉末を粉砕してもよい。

[0041] また、本発明のリチウムニッケル系複合酸化物の製造方法は、上記した第1工程の後、後述する第2工程に供する前に、必要に応じて、酸化性雰囲気下で、後述する第2工程における焼成温度よりも低い温度（例えば、550℃以下）で焼成する工程（以下、「予備焼成工程」と記載する。）を含んでもよい。酸化性雰囲気としては特に限定的ではなく、例えば、大気中雰囲気、酸素気流中などが挙げられる。また、焼成時間としては特に限定的ではなく、例えば、5時間以上とすることができる。このように、後述する第2工程に供する前に、予備焼成を行うことにより、リチウムをより多く取り込むことができるため、好ましい。

[0042] 第2工程では、第1工程で得られた混合物を酸化性雰囲気下で焼成する。酸化性雰囲気としては特に限定的ではなく、例えば、大気中雰囲気、酸素気流中などが挙げられる。焼成温度としては、700℃を超えるとサイクル特性が劣化するおそれがあるため、700℃以下の温度とすることが好ましく、600℃以上700℃以下とすることがより好ましい。また、焼成時間としては特に限定的ではなく、例えば、1時間～30時間程度とすることができる。

[0043] また、本発明のリチウムニッケル系複合酸化物の製造方法は、上記した第2工程により得られた焼成物を、必要に応じて、上記した予備焼成工程と同

様にして、酸化性雰囲気下で、上記した第2工程における焼成温度よりも低い温度（例えば、550℃以下）で焼成する工程を含んでいてもよい。酸化性雰囲気としては特に限定的ではなく、例えば、大気中雰囲気、酸素気流中などが挙げられる。また、焼成時間としては特に限定的ではなく、例えば、5時間以上とすることができる。このように、上記した第2工程の後に、さらに焼成を行うことにより、リチウムをより多く取り込むことができるため、好ましい。

[0044] また、本発明のリチウムニッケル系複合酸化物の製造方法は、上記した第2工程により得られた焼成物を冷却する工程を含むことが好ましい。焼成物の冷却方法としては特に限定的ではなく常法に従って行うことができ、例えば、焼成後、炉内で室温付近まで放置する方法などが挙げられる。

[0045] さらに、本発明のリチウムニッケル系複合酸化物の製造方法は、必要に応じて、上記した冷却工程を経た後、得られた焼成物を粉砕する工程、洗浄する工程、濾過する工程、及び乾燥する工程の少なくとも1つの工程を含むことが好ましい。これらの工程の具体的な方法としては特に限定的ではなく、常法に従って行うことができる。

[0046] 3. リチウムイオン二次電池用正極材料及びリチウムイオン二次電池

上記した本発明のリチウムニッケル系複合酸化物は、リチウムイオン二次電池用正極材料として用いることができる。さらに、当該リチウムイオン二次電池用正極材料、負極、電解質（固体電解質を含む）、及びセパレータと組み合わせることにより、高容量かつサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池（非水系リチウムイオン二次電池及び全固体リチウムイオン二次電池）とすることができる。負極としては特に限定的ではなく、例えば、金属リチウム、黒鉛、 Si-SiO 系負極、 $\text{LTO} (\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})$ 系負極などが挙げられる。電解質としては特に限定的ではなく、 LiPF_6 等を電解質塩とし、炭酸エチル（EC）や炭酸ジメチル（DMC）などの各種溶媒に溶解させた有機電解液、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ などの無機硫化物系固体電解質、リチウムイオン導

電性を有する高分子ポリマーなどが挙げられる。セパレータとしては特に限定的ではなく、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。

実施例

[0047] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。

[0048] [実施例 1]

試料の調製

水酸化リチウム 1 水和物 20.98 g (0.50 mol) を 200 ml の蒸留水に加え完全に溶解させた。当該水酸化リチウム溶液に酸化ゲルマニウム 2.62 g (0.025 mol) を加えて完全に溶解させた後、水酸化ニッケル 20.86 g (0.225 mol) を加えて攪拌して分散させた。得られた混合物をポリテトラフルオロエチレン製シャーレに移し、当該シャーレを 100℃ に保たれた乾燥機に入れ、3 時間かけて乾燥を行った。得られた乾燥粉末を粉碎混合し、電気炉にて酸素気流中 1 時間かけて 650℃ に昇温し、20 時間焼成を行い、その後、炉内で室温付近まで冷却して焼成物を得た。得られた焼成物を粉碎後、蒸留水を用いて水洗処理を行った後、濾過し、100℃ で乾燥することにより生成物を得た。

[0049] X 線回折による評価

上記で得られた生成物の実測 (+) 及び計算 (実線) X 線回折パターンを図 1 に示す。また、リートベルト解析により、得られた生成物が層状岩塩型構造を有する六方晶 LiNiO_2 単相であること、格子定数 a が 2.86418 (4) Å、格子定数 c が 14.19540 (17) Å、格子体積が 100.851 (2) Å³、 c/a 値が 4.956、Ni 層内の Ni 及び Ge イオン占有率が 92.07 (15) %、Li 層内の Ni 及び Ge イオン占有率が 0 % であることが分かった。

[0050] 化学分析

ICP 発光分析により上記で得られた生成物の化学組成を求めたところ、 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Ge})$ 比が 1.02、 $\text{Ge}/(\text{Ni} + \text{Ge})$ 比が 0.002

7であることが分かった。

[0051] 充放電特性評価

上記で得られた生成物 5 m g をアセチレンブラック 5 m g と混合した後、ポリテトラフルオロエチレン 0. 5 m g を用いて正極合材を作製し、当該正極合材をアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。次いで、当該正極、負極として金属リチウム、電解液として 1 M LiPF_6 / EC + DMC 系（EC は炭酸エチレン、DMC は炭酸ジメチルを示す。）、及びセパレータを用いてコイン型電池を作製し、充放電試験を行った。充放電試験は充電開始で、電位範囲：2. 2 ~ 4. 8 V、正極活物質あたりの電流密度：40 m A / g、試験温度：30 °C の条件で 50 サイクルまで行った。結果を図 2 に示す。

[0052] 図 2 より、実施例 1 で得られた生成物は、初期充電容量が 239 m A h / g、初期放電容量が 217 m A h / g、初期充放電効率が 90. 7 %、初期放電平均電圧が 3. 75 V、初期放電エネルギー密度が 815 m W h / g、50 サイクル後の放電容量が 184 m A h / g、50 サイクル後の放電容量維持率が 84. 7 % であることが分かった。

[0053] [実施例 2]

試料の調製

水酸化リチウム 1 水和物 20. 98 g (0. 50 m o l) を 200 m l の蒸留水に加え完全に溶解させた。当該水酸化リチウム溶液にスズ酸ナトリウム 6. 67 g (0. 025 m o l) を加えて完全に溶解させた後、水酸化ニッケル 20. 86 g (0. 225 m o l) を加えて攪拌して分散させた。得られた混合物をポリテトラフルオロエチレン製シャーレに移し、当該シャーレを 100 °C に保たれた乾燥機に入れ、3 時間かけて乾燥を行った。得られた乾燥粉末を粉碎混合し、電気炉にて酸素気流中 1 時間かけて 625 °C に昇温し、20 時間焼成を行い、その後、炉内で室温付近まで冷却して焼成物を得た。得られた焼成物を粉碎後、蒸留水を用いて水洗処理を行った後、濾過し、100 °C で乾燥することにより生成物を得た。

[0054] X線回折による評価

上記で得られた生成物の実測（+）及び計算（実線）X線回折パターンを図3に示す。また、リートベルト解析により、得られた生成物が層状岩塩型構造を有する六方晶 LiNiO_2 単相であること、格子定数 a が $2.86013(10) \text{ \AA}$ 、格子定数 c が $14.1509(4) \text{ \AA}$ 、格子体積が $100.250(6) \text{ \AA}^3$ 、 c/a 値が 4.948 、 Ni 層内の Ni 及び Sn イオン占有率が $81.12(18)\%$ 、 Li 層内の Ni 及び Sn イオン占有率が $0.83(6)\%$ であることが分かった。

[0055] 化学分析

ICP発光分析により上記で得られた生成物の化学組成を求めたところ、 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Sn})$ 比が 1.14 、 $\text{Sn}/(\text{Ni} + \text{Sn})$ 比が 0.011 であることが分かった。

[0056] 充放電特性評価

上記で得られた生成物 5 mg をアセチレンブラック 5 mg と混合した後、ポリテトラフルオロエチレン 0.5 mg を用いて正極合材を作製し、当該正極合材をアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。次いで、当該正極、負極として金属リチウム、電解液として $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ 系、及びセパレータを用いてコイン型電池を作製し、充放電試験を行った。充放電試験は充電開始で、電位範囲： $2.2 \sim 4.8 \text{ V}$ 、正極活物質あたりの電流密度： 40 mA/g 、試験温度： 30°C の条件で 50 サイクルまで行った。結果を図4に示す。

[0057] 図4より、実施例2で得られた生成物は、初期充電容量が 236 mAh/g 、初期放電容量が 201 mAh/g 、初期充放電効率が 84.8% 、初期放電平均電圧が 3.72 V 、初期放電エネルギー密度が 746 mWh/g 、 50 サイクル後の放電容量が 171 mAh/g 、 50 サイクル後の放電容量維持率が 72.6% であることが分かった。

[0058] [実施例3]

試料の調製

水酸化リチウム 1 水和物 20.98 g (0.50 mol) を 200 ml の蒸留水に加え完全に溶解させた。当該水酸化リチウム溶液に水酸化アルミニウム 1.95 g (0.025 mol) を加えて完全に溶解させた後、水酸化ニッケル 20.86 g (0.225 mol) を加えて攪拌して分散させた。得られた混合物をポリテトラフルオロエチレン製シャーレに移し、当該シャーレを 100℃ に保たれた乾燥機に入れ、3 時間かけて乾燥を行った。得られた乾燥粉末を粉碎混合し、電気炉にて酸素気流中 1 時間かけて 650℃ に昇温し、20 時間焼成を行い、その後、炉内で室温付近まで冷却して焼成物を得た。得られた焼成物を粉碎後、蒸留水を用いて水洗処理を行った後、濾過し、100℃ で乾燥することにより生成物を得た。

[0059] X線回折による評価

上記で得られた生成物の実測 (+) 及び計算 (実線) X線回折パターンを図 5 に示す。また、リートベルト解析により、得られた生成物が層状岩塩型構造を有する六方晶 LiNiO_2 単相であること、格子定数 a が 2.86305 (5) Å、格子定数 c が 14.1800 (2) Å、格子体積が 100.662 (3) Å³、 c/a 値が 4.953、Ni 層内の Ni 及び Al イオン占有率が 99.78 (19) %、Li 層内の Ni 及び Al イオン占有率が 0.09 (7) % であることが分かった。

[0060] 化学分析

ICP 発光分析により上記で得られた生成物の化学組成を求めたところ、 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Al})$ 比が 1.00、 $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Al})$ 比が 0.081 であることが分かった。

[0061] 充放電特性評価

上記で得られた生成物 5 mg をアセチレンブラック 5 mg と混合した後、ポリテトラフルオロエチレン 0.5 mg を用いて正極合材を作製し、当該正極合材をアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。次いで、当該正極、負極として金属リチウム、電解液として 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ 系、及びセパレータを用いてコイン型電池を作製し、充放電試験を行った。充放

電試験は充電開始で、電位範囲：2.2～4.8 V、正極活物質あたりの電流密度：40 mA/g、試験温度：30℃の条件で50サイクルまで行った。結果を図6に示す。

[0062] 図6より、実施例3で得られた生成物は、初期充電容量が230 mAh/g、初期放電容量が207 mAh/g、初期充放電効率が90.0%、初期放電平均電圧が3.70 V、初期放電エネルギー密度が766 mWh/g、50サイクル後の放電容量が171 mAh/g、50サイクル後の放電容量維持率が82.6%であることが分かった。

[0063] [比較例1]

試料の調製

水酸化リチウム1水和物10.70 g (0.255 mol)を200 mlの蒸留水に加え完全に溶解させた。当該水酸化リチウム溶液に水酸化ニッケル23.18 g (0.25 mol)を加えて攪拌して分散させた。得られた混合物をポリテトラフルオロエチレン製シャーレに移し、当該シャーレを100℃に保たれた乾燥機に入れ、3時間かけて乾燥を行った。得られた乾燥粉末を粉碎混合し、電気炉にて酸素気流中1時間かけて700℃に昇温し、20時間焼成を行い、その後、炉内で室温付近まで冷却して焼成物を得た。得られた焼成物を粉碎後、再度、電気炉にて酸素気流中1時間かけて750℃に昇温し、20時間焼成を行い、その後、炉内で室温付近まで冷却して焼成物を得た。得られた焼成物を粉碎後、蒸留水を用いて水洗処理を行った後、濾過し、100℃で乾燥することにより生成物を得た。

[0064] X線回折による評価

上記で得られた生成物の実測(+)及び計算(実線)X線回折パターンを図7に示す。また、リートベルト解析により、得られた生成物が層状岩塩型構造を有する六方晶 LiNiO_2 単相であること、格子定数 a が2.87589(3) Å、格子定数 c が14.19150(13) Å、格子体積が100.6489(18) Å³、 c/a 値が4.935、Ni層内のNiイオン占有率が100%、Li層内のNiイオン占有率が0.56(5)%であること

が分かった。

[0065] 化学分析

ICP発光分析により上記で得られた生成物の化学組成を求めたところ、 Li/Ni 比が1.02であることが分かった。

[0066] 充放電特性評価

上記で得られた生成物5mgをアセチレンブラック5mgと混合した後、ポリテトラフルオロエチレン0.5mgを用いて正極合材を作製し、当該正極合材をアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。次いで、当該正極、負極として金属リチウム、電解液として1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 系、及びセパレータを用いてコイン型電池を作製し、充放電試験を行った。充放電試験は充電開始で、電位範囲：2.2～4.8V、正極活物質あたりの電流密度：40mA/g、試験温度：30℃の条件で50サイクルまで行った。結果を図8に示す。

[0067] 図8より、比較例1で得られた生成物は、初期充電容量が259mAh/g、初期放電容量が220mAh/g、初期充放電効率が84.6%、初期放電平均電圧が3.80V、初期放電エネルギー密度が834mWh/g、30サイクル後の放電容量が176mAh/g、30サイクル後の放電容量維持率が80.4%、50サイクル後の放電容量が159mAh/g、50サイクル後の放電容量維持率が72.6%であることが分かった。

[0068] [実施例4]

試料の調製

硝酸ニッケル(II)6水和物と硝酸コバルト(II)6水和物を80:15のモル比(0.25mol/バッチ)となるように秤量し、蒸留水500mlに溶解させ、金属塩水溶液を調製した。次いで、水酸化ナトリウム50gの入った別の容器に蒸留水500mlを加えて完全に溶解させ、恒温槽にて20℃に保持した。水酸化ナトリウム水溶液に対して、上記で調製した金属塩水溶液を約3時間かけて徐々に滴下し、共沈物を作製した。その後、酸素ガス発生器を用いて共沈物を室温にて2日間バブリング処理を行うこと

により沈殿を熟成した。熟成後、沈殿を水洗及び濾過して焼成用原料とした。

[0069] 水酸化リチウム1水和物20.98g (0.50mol)を200mlの蒸留水に加え完全に溶解させた。当該水酸化リチウム溶液に水酸化アルミニウム0.98g (0.0125mol)を加えて完全に溶解させた後、上記で作成した焼成用原料を加えてミキサー攪拌して分散させた。得られた混合物をポリテトラフルオロエチレン製シャーレに移し、当該シャーレを50℃に保たれた乾燥機に入れ、2日間かけて乾燥を行った。得られた乾燥粉末を粉碎混合し、電気炉にて酸素気流中1時間かけて500℃に昇温し、20時間焼成を行い、その後、炉内で室温付近まで冷却して焼成物を得た。得られた焼成物を粉碎後、再び電気炉にて酸素気流中1時間かけて700℃に昇温し、20時間焼成を行い、その後、炉内で室温付近まで冷却をして焼成物を得た。蒸留水を用いて水洗処理を行った後、濾過し、100℃で乾燥することにより生成物を得た。

[0070] X線回折による評価

上記で得られた生成物の実測(+)及び計算(実線)X線回折パターンを図9に示す。また、リートベルト解析により、得られた生成物が層状岩塩型構造を有する六方晶 LiNiO_2 単相であること、格子定数 a が2.85522(6)Å、格子定数 c が14.1473(3)Å、格子体積が99.881(4)Å³、 c/a 値が4.955、Ni層内のNi、Al、及びCoイオン占有率が98.0(3)％、Li層内のNi、Al、及びCoイオンの占有率が0％であることが分かった。

[0071] 充放電特性評価

上記で得られた生成物5mgをアセチレンブラック5mgと混合した後、ポリテトラフルオロエチレン0.5mgを用いて正極合材を作製し、当該正極合材をアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。次いで、当該正極、負極として金属リチウム、電解液として1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 系、及びセパレータを用いてコイン型電池を作製し、充放電試験を行った。充放

電試験は充電開始で、電位範囲：2.2～4.8 V（2サイクル目以降：2.2～4.6 V）、正極活物質あたりの電流密度：40 mA/g、試験温度：30℃の条件で30サイクルまで行った。結果を図10に示す。

[0072] 図10より、実施例4で得られた生成物は、初期充電容量が209 mAh/g、初期放電容量が153 mAh/g、初期充放電効率が73.2%、初期放電平均電圧が3.55 V、初期放電エネルギー密度が566 mWh/g、30サイクル後の放電容量が126 mAh/g、30サイクル後の放電容量維持率が82.4%であることが分かった。

[0073] [実施例5]

試料の調製

硝酸ニッケル（II）6水和物と塩化マンガン（II）4水和物を7：3のモル比（0.25 mol/バッチ）となるように秤量し、蒸留水500 mlに溶解させ、金属塩水溶液を調製した。次いで、水酸化ナトリウム50 gの入った別の容器に蒸留水500 mlを加えて完全に溶解させ、恒温槽にて20℃に保持した。水酸化ナトリウム水溶液に対して、上記で調製した金属塩水溶液を約3時間かけて徐々に滴下し、共沈物を作製した。その後、酸素ガス発生器を用いて共沈物を室温にて2日間バブリング処理を行うことにより沈殿を熟成した。熟成後、沈殿を水洗及び濾過して焼成用原料とした。

[0074] 水酸化リチウム1水和物20.98 g（0.50 mol）を200 mlの蒸留水に加え完全に溶解させた。当該水酸化リチウム溶液に上記で作成した焼成用原料を加えてミキサー攪拌して分散させた。得られた混合物をポリテトラフルオロエチレン製シャーレに移し、当該シャーレを50℃に保たれた乾燥機に入れ、2日間かけて乾燥を行った。得られた乾燥粉末を粉碎混合し、電気炉にて酸素気流中1時間かけて500℃に昇温し、20時間焼成を行い、その後、炉内で室温付近まで冷却して焼成物を得た。得られた焼成物を粉碎後、再び電気炉にて酸素気流中1時間かけて750℃に昇温し、20時間焼成を行い、その後、炉内で室温付近まで冷却をして焼成物を得た。蒸留水を用いて水洗処理を行った後、濾過し、100℃で乾燥することにより生

成物を得た。

[0075] X線回折による評価

上記で得られた生成物の実測（+）及び計算（実線）X線回折パターンを図11に示す。なお、図11の右上部は、回折角 2θ が $17\sim 32^\circ$ 付近を拡大したものである。また、リートベルト解析により、得られた生成物が層状岩塩型構造を有する単斜晶 Li_2MnO_3 単相であることが分かった。また、当該生成物の結晶相が単斜晶であることは、図11の右上部に示される通り、回折角 2θ が $20\sim 30^\circ$ の範囲において小さな超格子ピークが存在することにより確認された。さらに、リートベルト解析により、格子定数 a が $4.9425(5)\text{ \AA}$ 、格子定数 b が $8.5751(6)\text{ \AA}$ 、格子定数 c が $5.0099(3)\text{ \AA}$ 、 β が $109.220(9)^\circ$ 、格子体積が $200.5(6)\text{ \AA}^3$ 、 Ni 層内の Ni 及び Mn イオン占有率が $79.2(4)\%$ 、 Li 層内の Ni 及び Mn イオン占有率が $2.52(7)\%$ であることが分かった。

[0076] 充放電特性評価

上記で得られた生成物 5 mg をアセチレンブラック 5 mg と混合した後、ポリテトラフルオロエチレン 0.5 mg を用いて正極合材を作製し、当該正極合材をアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。次いで、当該正極、負極として金属リチウム、電解液として $1\text{ M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 系、及びセパレータを用いてコイン型電池を作製し、充放電試験を行った。充放電試験は充電開始で、電位範囲： $2.2\sim 4.8\text{ V}$ 、正極活物質あたりの電流密度： 40 mA/g 、試験温度： 30°C の条件で 50 サイクルまで行った。結果を図12に示す。

[0077] 図12より、実施例5で得られた生成物は、初期充電容量が 162 mAh/g 、初期放電容量が 125 mAh/g 、初期充放電効率が 77.2% 、初期放電平均電圧が 3.73 V 、初期放電エネルギー密度が 469 mWh/g 、 50 サイクル後の放電容量が 103 mAh/g 、 50 サイクル後の放電容量維持率が 82.0% であることが分かった。

[0078] [結果及び考察]

以上の実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 の試料の X 線回折による評価結果及び化学分析結果を下記表 1 に、充放電特性評価の結果を下記表 2 に示す。

[0079]

[表1]

試料	金属M	結晶構造		格子定数 (Å)			c/a	β (°)	格子体積 (Å ³)	Ni層内のNi-イオン及び M-イオン占有率 (%)	Li層内のNi-イオン及び M-イオン占有率 (%)	Li/(Ni+M)比	M/(Ni+M)比
		晶系	空間群	a	b	c							
実施例1	Ge	六方晶	R-3m	2.86418(4)	—	14.19540(17)	4.956	—	100.851(2)	92.07(15)	0	1.02	0.0027
実施例2	Sn	六方晶	R-3m	2.86013(10)	—	14.1509(4)	4.948	—	100.250(6)	81.12(18)	0.83(6)	1.14	0.011
実施例3	Al	六方晶	R-3m	2.86305(5)	—	14.1800(2)	4.953	—	100.662(3)	99.78(19)	0.09(7)	1.00	0.081
比較例1	—	六方晶	R-3m	2.87589(3)	—	14.19150(13)	4.935	—	100.6489(18)	100	0.56(5)	1.02	—
実施例4	Al+Co	六方晶	R-3m	2.85522(6)	—	14.1473(3)	4.955	—	99.881(4)	98.0(3)	0	—	—
実施例5	Mn	単斜晶	C2/m	4.9425(5)	8.5751(6)	5.0099(3)	—	109.220(9)	200.5(6)	79.2(4)	2.52(7)	—	—

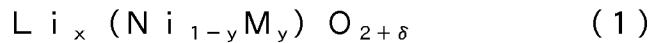
[0080] [表2]

試料	金属M	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)	初期充電効率 (%)	初期放電平均電 圧 (V)	初期放電エネルギー 密度 (mWh/g)	50サイクル後 放電容量 (mAh/g)	50サイクル後 放電容量維持率 (%)	30サイクル後 放電容量 (mAh/g)	30サイクル後 放電容量維持率 (%)
実施例1	Ge	239	217	90.7	3.75	815	184	84.7	—	—
実施例2	Sn	236	201	84.8	3.72	746	171	85.3	—	—
実施例3	Al	230	207	90.0	3.70	766	171	82.6	—	—
比較例1	—	259	220	84.6	3.80	834	159	72.6	176	80.4
実施例4	Al+Co	209	153	73.2	3.55	566	—	—	126	82.4
実施例5	Mn	162	125	77.2	3.73	469	103	82.0	—	—

- [0081] 以上の結果から、実施例 1 の試料は、比較例 1 の試料と比較して、初期充放電容量、初期放電平均電圧、及び初期放電エネルギー密度はほぼ同等であり、初期充放電効率、50 サイクル後の放電容量、及び50 サイクル後の放電容量維持率が優れることが分かった。
- [0082] また、実施例 2 及び 3 の試料は、比較例 1 の試料と比較して、初期充放電容量、初期放電平均電圧、及び初期放電エネルギー密度はやや劣るもののリチウムイオン二次電池用正極材料として十分使用可能な水準であり、初期充放電効率はほぼ同等であり、50 サイクル後の放電容量、及び50 サイクル後の放電容量維持率が優れていることが分かった。
- [0083] 実施例 4 の試料は、比較例 1 の試料と比較して、初期充放電容量、初期充放電効率、初期放電平均電圧、及び初期放電エネルギー密度は劣るもののリチウムイオン二次電池用正極用材料として使用可能な水準であり、30 サイクル後の放電容量維持率が優れていることが分かった。
- [0084] 実施例 5 の試料は、比較例 1 の試料と比較して、初期充放電容量、初期充放電効率、初期放電平均電圧、及び初期放電エネルギー密度は劣るもののリチウムイオン二次電池用正極用材料として使用可能な水準であり、50 サイクル後の放電容量維持率が優れていることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1) :



[式中、MはGe、Sn、Al、Co、及びMnからなる群から選択される少なくとも1種を示す。x、y及びδはそれぞれ、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $0 < y \leq 0.500$ 、 $-0.20 \leq \delta \leq 0.20$ を示す。]

で表される、リチウムニッケル系複合酸化物。

[請求項2] MがGe、Sn、Al若しくはMnであるか、Al及びCoの組合せである、請求項1に記載のリチウムニッケル系複合酸化物。

[請求項3] 六方晶層状岩塩型構造の結晶相又は単斜晶層状岩塩型構造の結晶相を含む、請求項1又は2に記載のリチウムニッケル系複合酸化物。

[請求項4] 六方晶層状岩塩型構造の結晶相又は単斜晶層状岩塩型構造の結晶相のみからなる、請求項3に記載のリチウムニッケル系複合酸化物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のリチウムニッケル系複合酸化物の製造方法であって、

水性溶媒中で、リチウム化合物と、金属M化合物と、水酸化ニッケル及び／又は水溶性ニッケル塩とを混合する第1工程、及び前記第1工程により得られた混合物を酸化性雰囲気下で焼成する第2工程

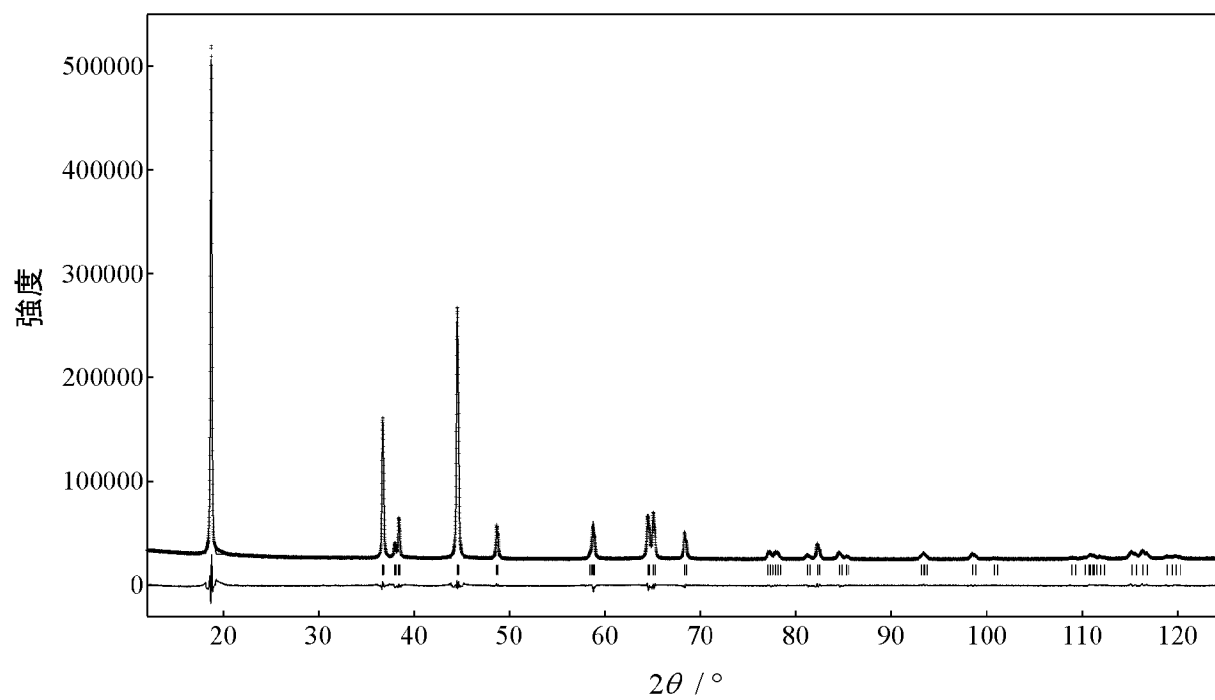
を含む、製造方法。

[請求項6] 前記第1工程が、リチウム化合物を含む水溶液に、金属M化合物と、水酸化ニッケル及び／又は水溶性ニッケル塩とを添加する工程である、請求項5に記載の製造方法。

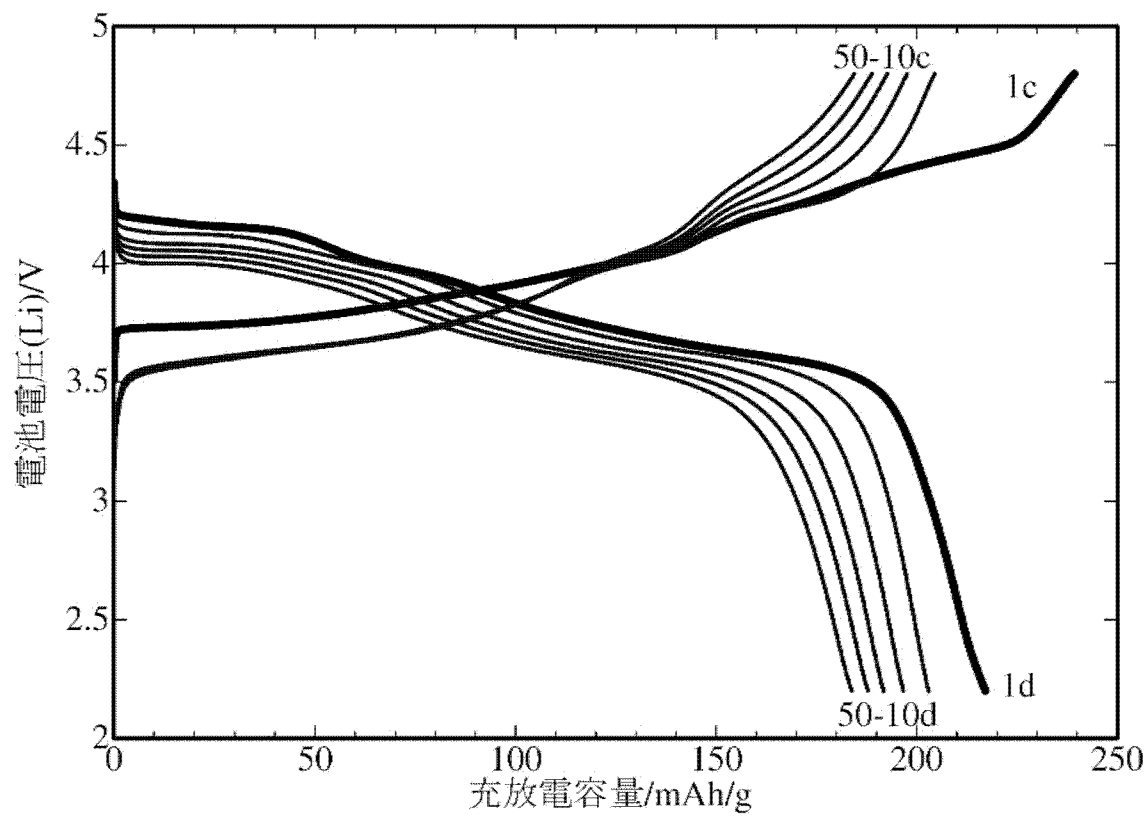
[請求項7] 請求項1～4のいずれかに記載のリチウムニッケル系複合酸化物を含む、リチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項8] 請求項7に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含む、リチウムイオン二次電池。

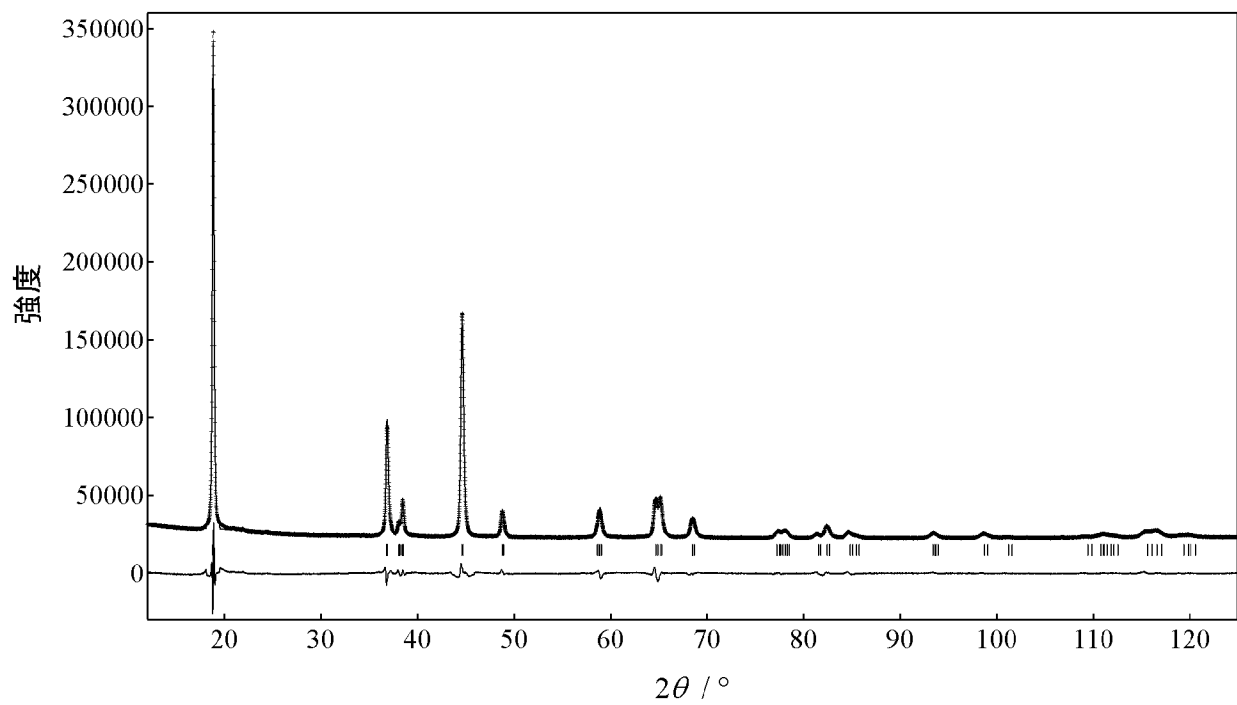
[図1]



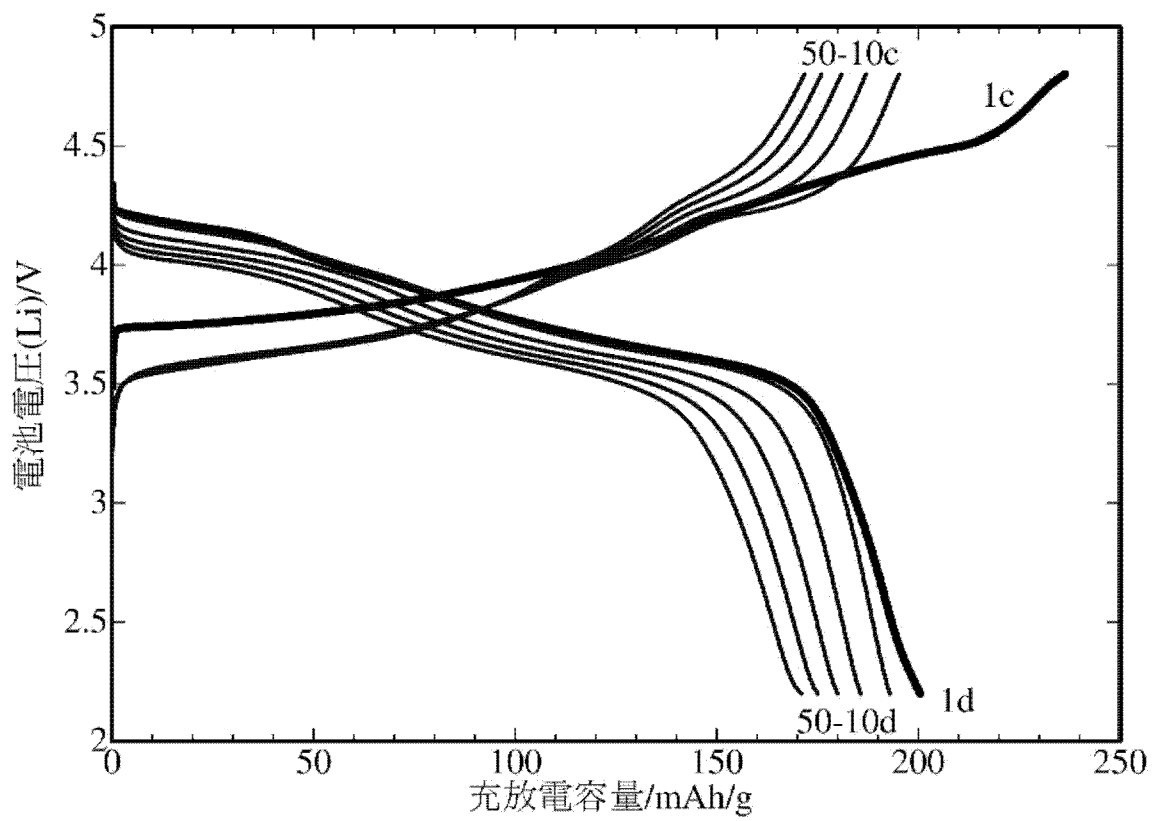
[図2]



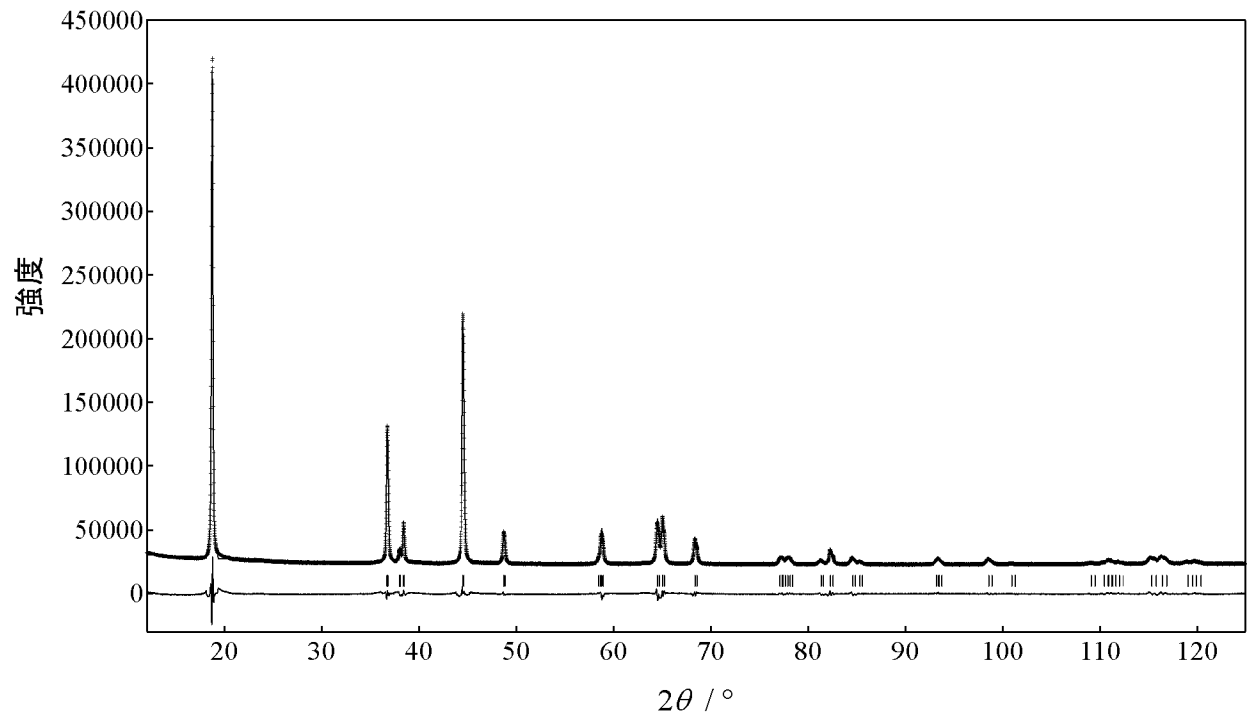
[図3]



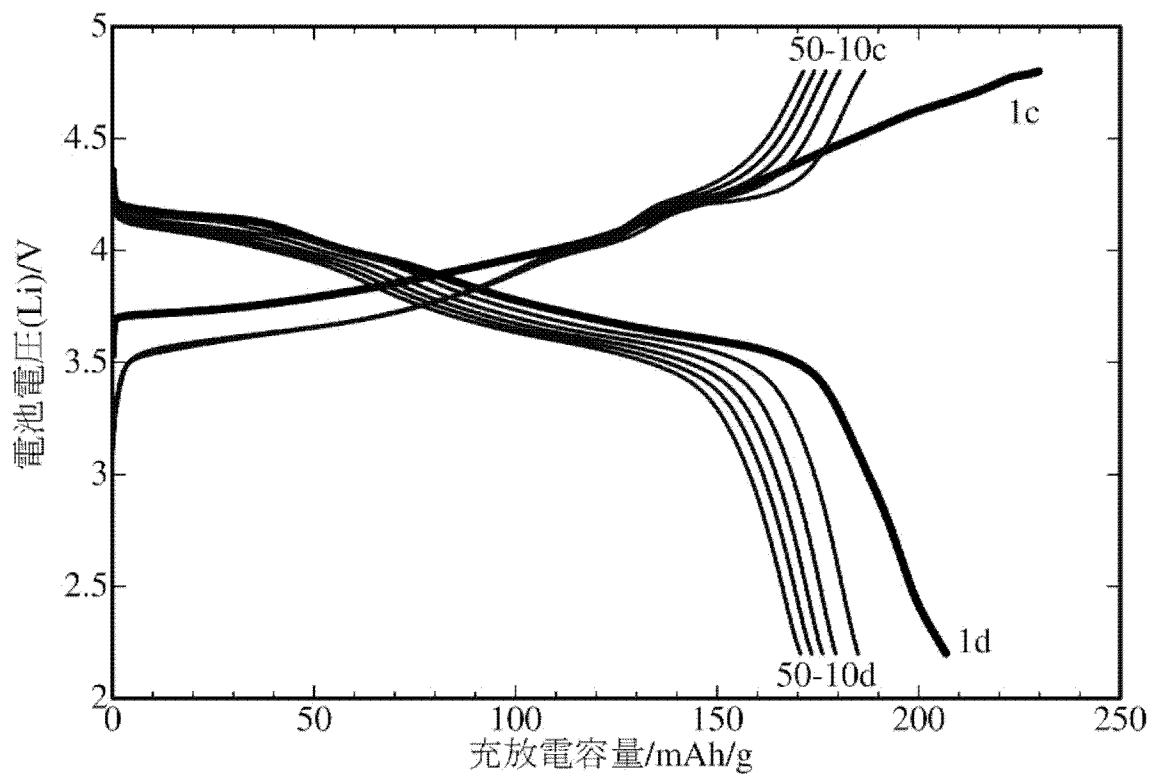
[図4]



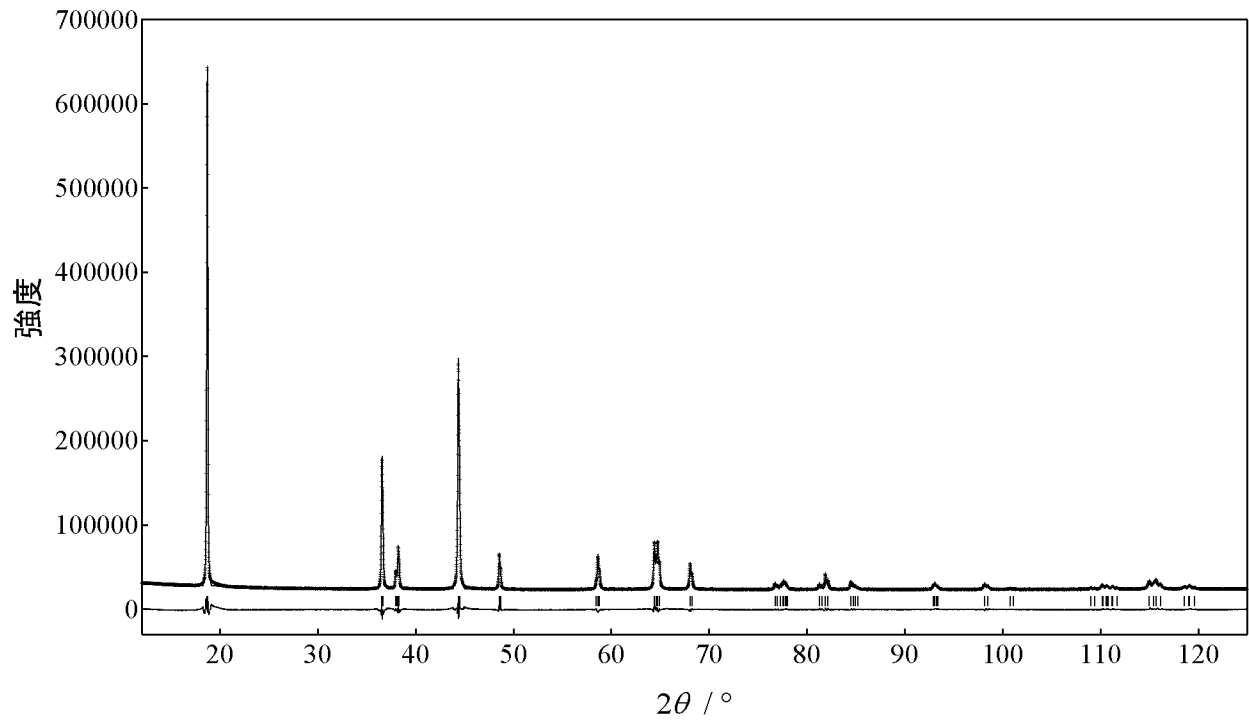
[図5]



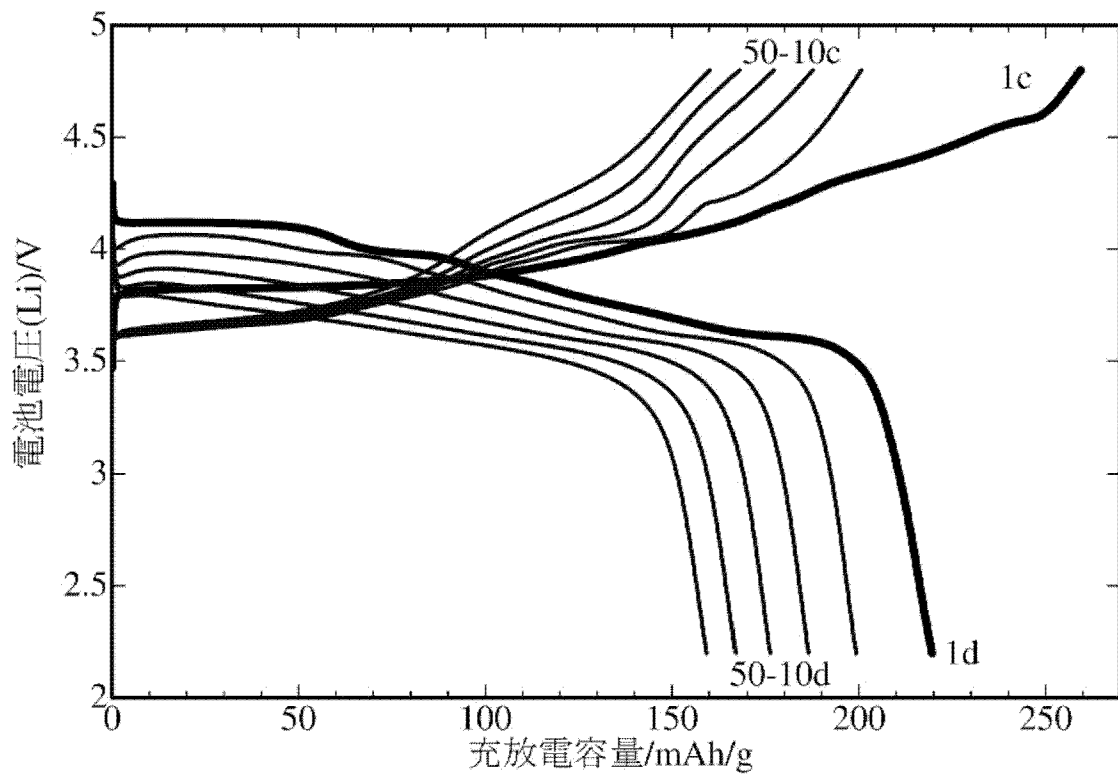
[図6]



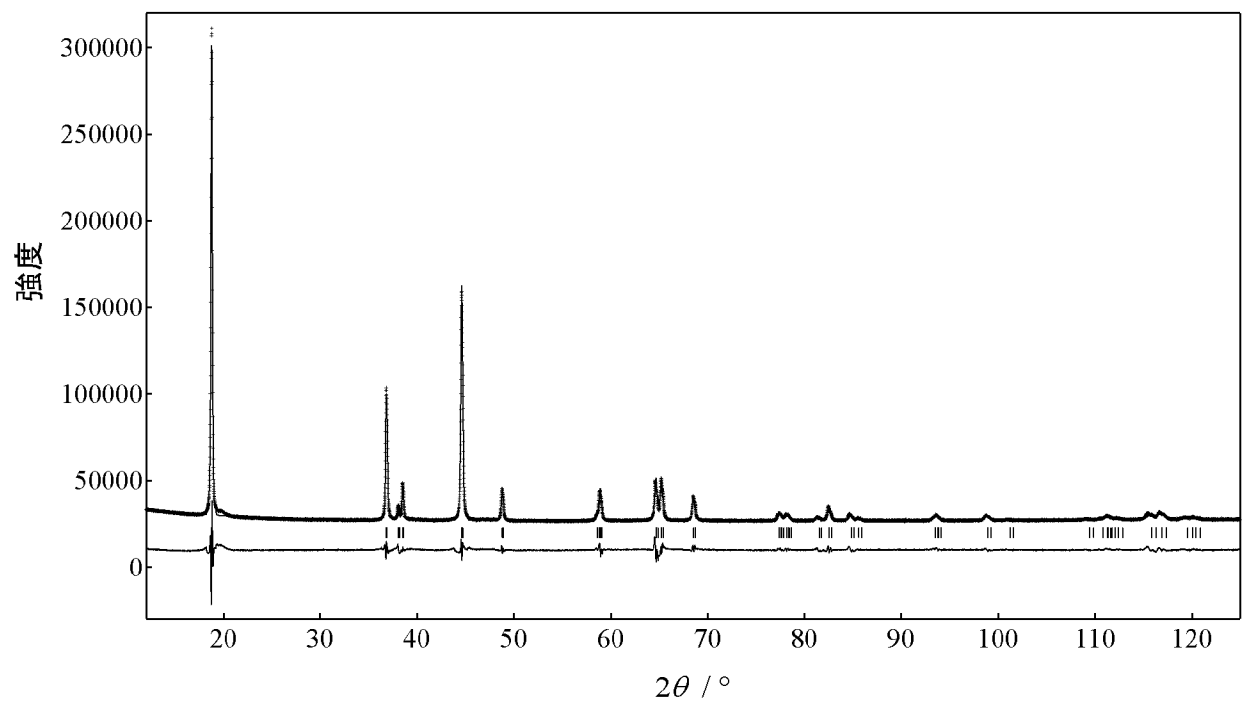
[図7]



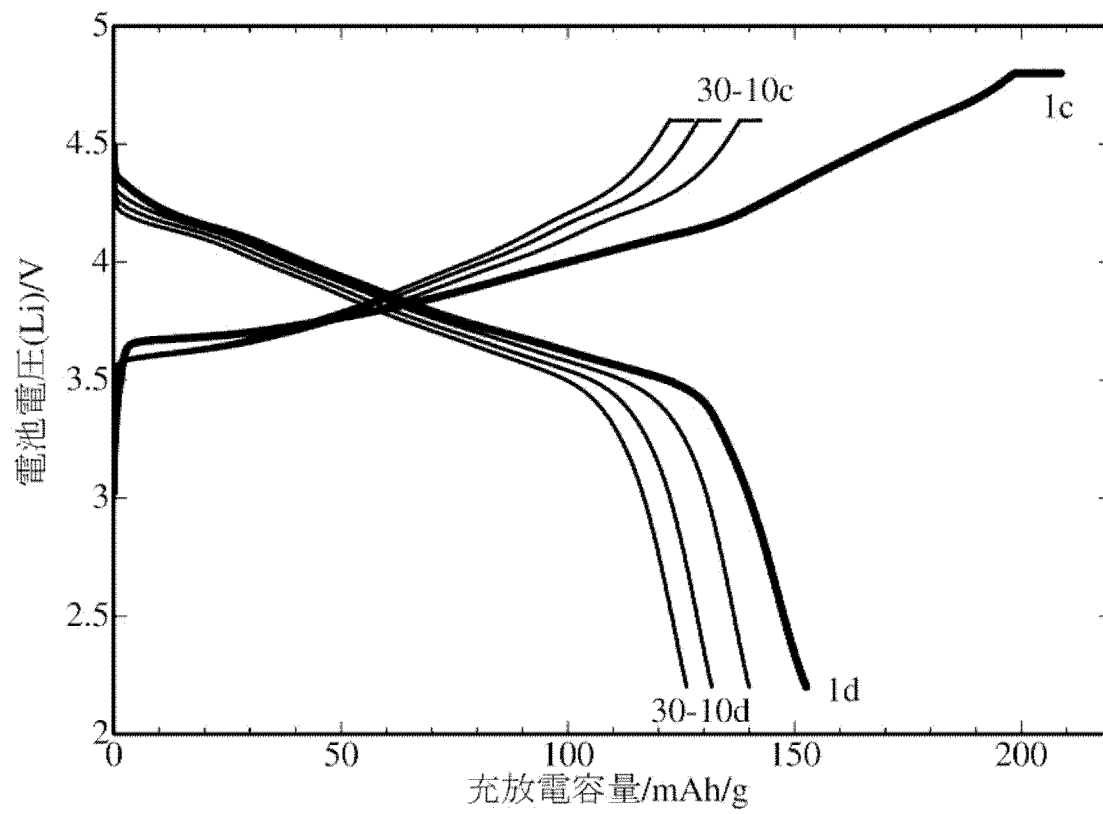
[図8]



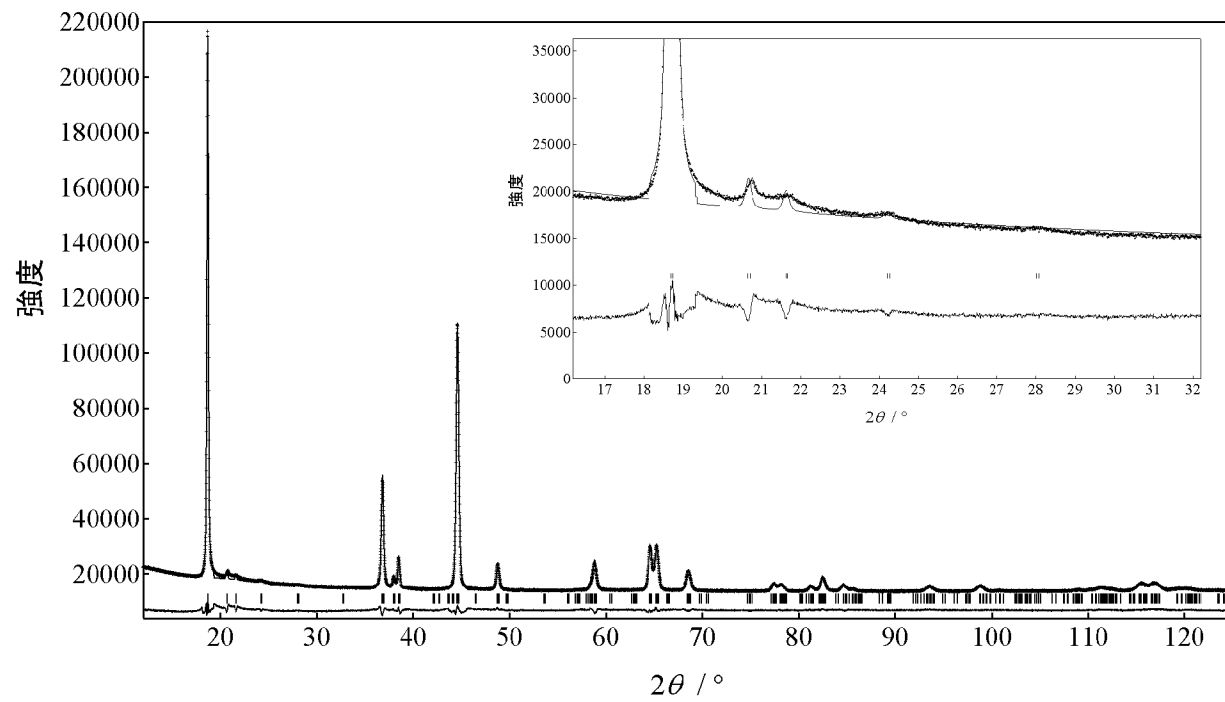
[図9]



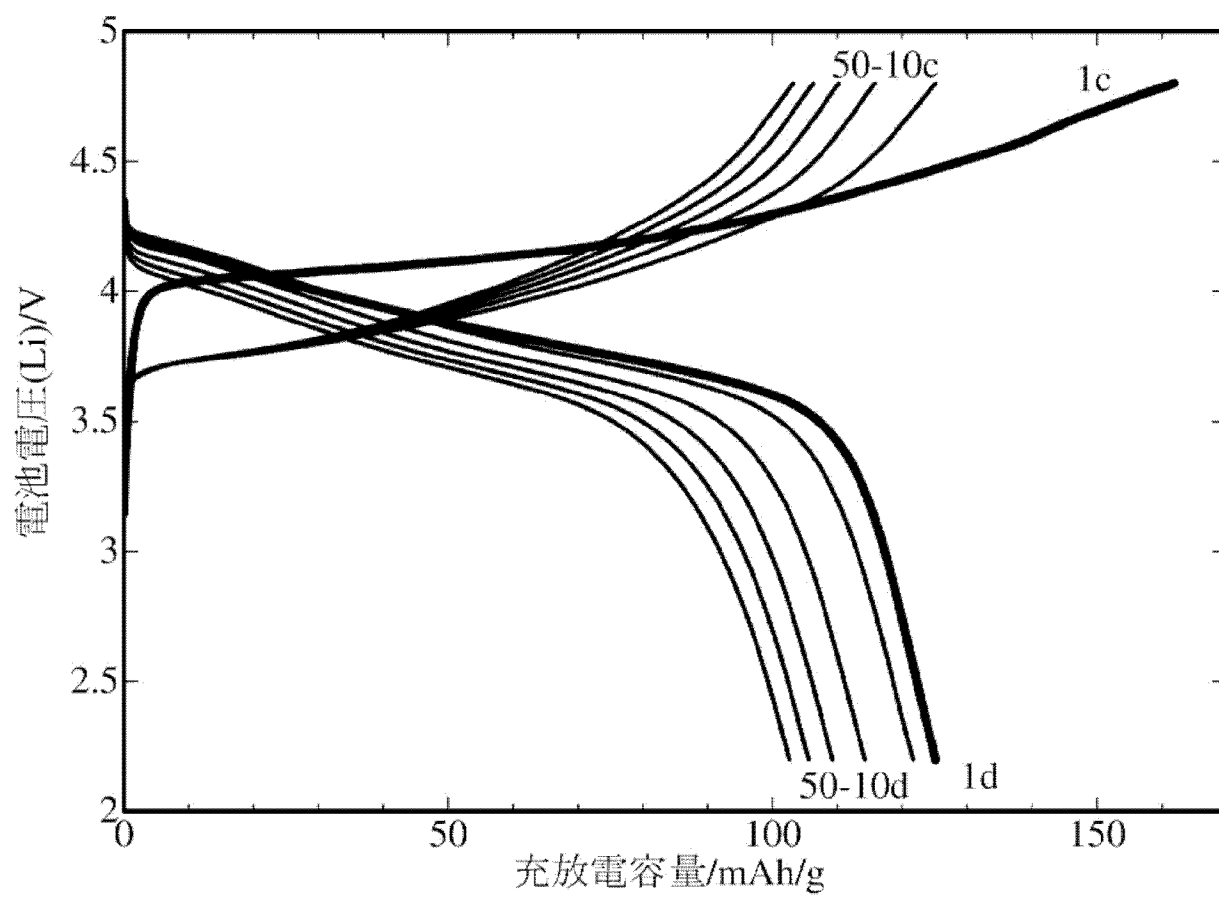
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G53/00(2006.01) i, H01M4/525(2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G53/00, H01M4/525

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

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

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/051089 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims; examples 1 to 5, 7 to 12 & US 2015/0243984 A1 claims; examples 1 to 5, 7 to 12 & CN 104661963 A	1-4, 7, 8 5, 6
X Y	JP 2004-356092 A (Sony Corp.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims; table 3 (Family: none)	1-4, 7, 8 5, 6

☒ 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
15 September 2017 (15.09.17)

Date of mailing of the international search report
03 October 2017 (03.10.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030810

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 98/57386 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 December 1998 (17.12.1998), claims; table 2 & US 6436577 B1 claims; table 2 & JP 3685500 B2 & EP 989622 A1 & DE 69802282 T2 & CA 2283393 A1	1-4, 7, 8 5, 6
X Y	JP 62-90863 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 25 April 1987 (25.04.1987), claims; example 47; table 12 & US 4668595 A claims; example 47; table 12 & JP 7-176302 A & JP 7-176303 A & EP 205856 A2 & CA 1265580 A & HK 93393 A	1-4, 7, 8 5, 6
X Y	JP 5-283076 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 October 1993 (29.10.1993), claims; examples; fig. 3, 4, 6 to 9 & US 5393622 A claims; examples; fig. 13 to 16 & EP 554906 A1 & DE 69314818 T2	1-4, 7, 8 5, 6
Y	JP 2013-56801 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), claims; paragraphs [0016] to [0031] (Family: none)	5, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G53/00, H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2014/051089 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2014.04.03, 請求の範囲, 実施例 1-5, 7-12 & US 2015/0243984 A1: Claims, Examples 1-5, 7-12 & CN 104661963 A	1-4, 7, 8 5, 6
X Y	JP 2004-356092 A (ソニー株式会社) 2004.12.16, 特許請求の範囲, [表 3] (ファミリーなし)	1-4, 7, 8 5, 6

☑ 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

15.09.2017

国際調査報告の発送日

03.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

壺内 信吾

4G

3773

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 98/57386 A1 (三洋電機株式会社) 1998.12.17, 請求の範囲, 表 2 & US 6436577 B1: Claims, TABLE 2 & JP 3685500 B2 & EP 989622 A1 & DE 69802282 T2 & CA 2283393 A1	1-4, 7, 8 5, 6
X Y	JP 62-90863 A (旭化成工業株式会社) 1987.04.25, 特許請求の範囲, 実施例 47, 第 12 表 & US 4668595 A: Claims, EXAMPLE 47, TABLE 12 & JP 7-176302 A & JP 7-176303 A & EP 205856 A2 & CA 1265580 A & HK 93393 A	1-4, 7, 8 5, 6
X Y	JP 5-283076 A (松下電器産業株式会社) 1993.10.29, 特許請求の範囲, 実施例, [図 3], [図 4], [図 6]-[図 9] & US 5393622 A: Claims, EXAMPLES, FIGs. 13-16 & EP 554906 A1 & DE 69314818 T2	1-4, 7, 8 5, 6
Y	JP 2013-56801 A (住友化学株式会社) 2013.03.28, 特許請求の範囲, [0016]-[0031] (ファミリーなし)	5, 6