

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-50104  
(P2019-50104A)

(43) 公開日 平成31年3月28日(2019.3.28)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>HO 1M 4/525 (2010.01)</b>		HO 1M 4/525		5HO50
<b>HO 1M 4/505 (2010.01)</b>		HO 1M 4/505		
<b>HO 1M 4/36 (2006.01)</b>		HO 1M 4/36	C	
<b>HO 1M 4/58 (2010.01)</b>		HO 1M 4/36	E	
		HO 1M 4/58		

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2017-173213 (P2017-173213)  
(22) 出願日 平成29年9月8日 (2017.9.8)

(71) 出願人 000000240  
太平洋セメント株式会社  
東京都港区台場二丁目3番5号  
(74) 代理人 110000084  
特許業務法人アルガ特許事務所  
(72) 発明者 嵐田 聖史  
千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋  
セメント株式会社中央研究所内  
(72) 発明者 初森 智紀  
千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋  
セメント株式会社中央研究所内  
(72) 発明者 平山 愉子  
千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋  
セメント株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】製造工程の効率化を可能としつつ、得られる二次電池において優れた耐久性とレート特性を発現させることのできるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法を提供する。

【解決手段】特定のリチウム複合酸化物粒子からなるリチウム複合酸化物二次粒子(A)の表面において、特定のリチウム系ポリアニオン粒子(B)が被覆してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法であって、

(X)所定の化合物を含有する混合粉体を焼成して、リチウム複合酸化物二次粒子(A)を得る工程、(Y)所定の化合物を水熱反応に付して得られたリチウム系ポリアニオン一次粒子、及び炭素源を含むスラリーを噴霧乾燥して造粒した後に焼成して、空隙率が45~80体積%に調整されてなり、かつ表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B)からなる造粒体(C)を得る工程、並びに(Z)工程(X)で得られるリチウム複合酸化物二次粒子(A)と、工程(Y)で得られる造粒体(C)とを、圧縮力及びせん断力を付加しながら混合して、造粒体(C)を崩壊させながら、リチウム複合酸化物二次粒子(A)と表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B)とを複合化する工程を備えるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (I)、又は (II) :



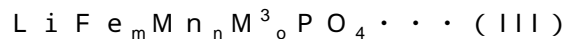
(式 (I) 中、 $\text{M}^1$  は Mg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Al、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi 及び Ge から選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素を示す。a、b、c、x は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.7$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 < x < 0.3$ 、かつ  $3a + 3b + 3c + (\text{M}^1 \text{の価数}) \times x = 3$  を満たす数を示す。)



10

(式 (II) 中、 $\text{M}^2$  は Mg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi 及び Ge から選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素を示す。d、e、f、y は、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 0.6$ 、 $0 < f < 0.3$ 、 $0 < y < 0.3$ 、かつ  $3d + 3e + 3f + (\text{M}^2 \text{の価数}) \times y = 3$  を満たす数を示す。)

で表されるリチウム複合酸化物粒子からなるリチウム複合酸化物二次粒子 (A) の表面において、下記式 (III) :



20

(式 (III) 中、 $\text{M}^3$  は Co、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd 又は Gd を示す。m、n、及び o は、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < o < 0.3$ 、及び  $m + n < 0$  を満たし、かつ  $2m + 2n + (\text{M}^3 \text{の価数}) \times o = 2$  を満たす数を示す。)

で表され、かつ表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 (B) が被覆してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法であって、次の工程 (X) ~ (Z) :

(X) リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物を含有する混合粉体、或いはリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びアルミニウム化合物を含有する混合粉体を焼成して、リチウム複合酸化物二次粒子 (A) を得る工程、

30

(Y) リチウム化合物、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物及びリン酸化合物を水熱反応に付して得られたリチウム系ポリアニオン一次粒子、及び炭素源を含むスラリーを噴霧乾燥して造粒した後に焼成して、空隙率が 45 ~ 80 体積% に調整されてなり、かつ表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 (B) からなる造粒体 (C) を得る工程、並びに

(Z) 工程 (X) で得られるリチウム複合酸化物二次粒子 (A) と、工程 (Y) で得られる造粒体 (C) とを、圧縮力及びせん断力を付加しながら混合して、造粒体 (C) を崩壊させながら、リチウム複合酸化物二次粒子 (A) と表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 (B) とを複合化する工程を備えるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法。

40

## 【請求項 2】

工程 (Y) において、用いるスラリーの固形分濃度が 9 ~ 35 質量% であり、かつ噴霧乾燥の温度が 110 ~ 160 である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法。

## 【請求項 3】

工程 (Z) において複合化する時間が、1 ~ 10 分である請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法。

## 【請求項 4】

工程 (Y) で得られる造粒体 (C) のタップ密度が、 $1.0 \text{ g/cm}^3$  未満である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法。

50

## 【請求項 5】

工程 ( Y ) で得られる造粒体 ( C ) の崩壊強度が、 $1.8 \text{ KN/mm}$  以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法。

## 【請求項 6】

リチウム系ポリアニオン粒子 ( B ) の表面に担持された炭素が、セルロースナノファイバー由来の炭素又は水溶性炭素材料由来の炭素である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法。

## 【請求項 7】

工程 ( Y ) において、用いるリチウム系ポリアニオン一次粒子の平均粒径が  $50 \sim 250 \text{ nm}$  であり、かつ造粒体 ( C ) の平均粒径が  $5 \sim 15 \mu\text{m}$  である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、優れた放電特性と安全性とを兼ね備えたリチウムイオン二次電池を得ることができる、層状岩塩構造を有するリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

層状型リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物 ( NCM ) や層状型リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物 ( NCA ) 等の層状型リチウム複合酸化物は、リチウム原子層と遷移金属原子層とが、酸素原子層を介して交互に積み重なった層状結晶構造を呈し、遷移金属の 1 原子あたりに 1 個のリチウム原子が含まれる、いわゆる層状岩塩構造を有している。かかる層状型リチウム複合酸化物は、高出力及び高容量のリチウムイオン二次電池を構成できる正極活物質として使用されている。

20

## 【0003】

こうした層状型リチウム複合酸化物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池では、リチウムイオンが層状型リチウム複合酸化物に脱離・挿入されることによって充電・放電が行われるが、通常、充放電サイクルを重ねるにつれて容量低下が生じ、特に長期間使用すると、電池の容量低下が著しくなるおそれがある。これは、充電時に層状型リチウム複合酸化物の遷移金属成分が電解液へ溶出することにより、かかる結晶構造の崩壊が生じやすくなることが原因であると考えられている。また、この遷移金属成分の電解液への溶出によって、リチウムイオン二次電池の熱的安定性が低下して安全性が損なわれるおそれがある。

30

## 【0004】

ところが、例えば車載用電池に使用される電池材料には、 $1000$  サイクル以上もの多数回にわたる充放電サイクルを経ても、一定以上の電池容量を維持できるような優れた耐久性を有することが要求されており、これに応じるべく種々の開発がなされている。例えば、特許文献 1 には、ニッケル酸リチウム粒子の表面が、一般式  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$  ( $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、M は Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mg からなる群より選ばれた一種以上) で表されるオリビン化合物で被覆されてなる正極活物質が開示されており、良好な電子伝導性を有するニッケル酸リチウムと、サイクル特性や安全性に優れたオリビン化合物とを併用した正極活物質とすることによって、かかる正極活物質全体としての充放電容量と高温安定性の向上を図っている。そして、該文献には、用いるオリビン化合物として、特許文献 2 に記載されるような、所定の原料を混合して得た前駆体を還元性ガス雰囲気中で焼成する方法により得られたものを用いる旨も記載されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2004 - 87299 号公報

50

【特許文献2】特開2001-250555号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1に記載されるような、ニッケル酸リチウム粒子の表面がオリビン化合物で被覆されてなる正極活物質を作製するにあたり、上記特許文献2に記載されるような方法で得られたオリビン化合物を用いると、かかるオリビン化合物は非常に堅牢な二次粒子であるため、これを解砕するのに過度な負荷を要し、また被覆処理にも時間がかかるおそれがある。それ故、正極活物質を構成するこれらの粒子において、結晶構造の損傷が発生・拡大し、得られる二次電池において、耐久性やレート特性等の電池特性が低下してしまうことが懸念される。

10

【0007】

したがって、本発明の課題は、製造工程の効率化を可能としつつ、得られる二次電池において優れた耐久性とレート特性を発現させることのできるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

そこで本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定のリチウム複合酸化物二次粒子(A)の表面に特定のリチウム系ポリアニオン粒子(B)が被覆してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体を製造するにあたり、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B)により形成される、空隙率の高い造粒体を用いることによって、製造工程の効率化を図りつつ電池特性の向上をも可能とする正極活物質が得られることを見出した。

20

【0009】

すなわち、本発明は、下記式(I)、又は(II)：



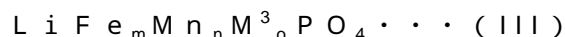
(式(I)中、 $\text{M}^1$ はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Al、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。a、b、c、xは、 $0.3 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.7$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 < x < 0.3$ 、かつ $3a + 3b + 3c + (\text{M}^1\text{の価数}) \times x = 3$ を満たす数を示す。)

30



(式(II)中、 $\text{M}^2$ はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。d、e、f、yは、 $0.4 < d < 1$ 、 $0 < e < 0.6$ 、 $0 < f < 0.3$ 、 $0 < y < 0.3$ 、かつ $3d + 3e + 3f + (\text{M}^2\text{の価数}) \times y = 3$ を満たす数を示す。)

で表されるリチウム複合酸化物粒子からなるリチウム複合酸化物二次粒子(A)の表面において、下記式(III)：



(式(III)中、 $\text{M}^3$ はCo、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。m、n、及びoは、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < o < 0.3$ 、及び $m + n < 0$ を満たし、かつ $2m + 2n + (\text{M}^3\text{の価数}) \times o = 2$ を満たす数を示す。)

40

で表され、かつ表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B)が被覆してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法であって、次の工程(X)～(Z)：

(X)リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物を含有する混合粉体、或いはリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びアルミニウム化合物を含有する混合粉体を焼成して、リチウム複合酸化物二次粒子(A)を得る工

50

程、

(Y) リチウム化合物、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物及びリン酸化合物を水熱反応に付して得られたリチウム系ポリアニオン一次粒子、及び炭素源を含むスラリーを噴霧乾燥して造粒した後に焼成して、空隙率が45～80体積%に調整されてなり、かつ表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B)からなる造粒体(C)を得る工程、並びに

(Z) 工程(X)で得られるリチウム複合酸化物二次粒子(A)と、工程(Y)で得られる造粒体(C)とを、圧縮力及びせん断力を付加しながら混合して、造粒体(C)を崩壊させながら、リチウム複合酸化物二次粒子(A)と表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B)とを複合化する工程

を備えるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の製造方法によれば、工程中で過度な負荷を与えるのを有効に回避して、製造工程の効率を高めながら、正極活物質を構成する粒子における結晶構造の損傷を効果的に抑制し、安定した耐久性とレート特性を兼ね備えたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法は、下記式(I)、又は(II)：

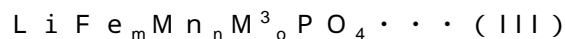


(式(I)中、 $\text{M}^1$ はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Al、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。a、b、c、xは、 $0.3 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.7$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 < x < 0.3$ 、かつ $3a + 3b + 3c + (\text{M}^1\text{の価数}) \times x = 3$ を満たす数を示す。)



(式(II)中、 $\text{M}^2$ はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。d、e、f、yは、 $0.4 < d < 1$ 、 $0 < e < 0.6$ 、 $0 < f < 0.3$ 、 $0 < y < 0.3$ 、かつ $3d + 3e + 3f + (\text{M}^2\text{の価数}) \times y = 3$ を満たす数を示す。)

で表されるリチウム複合酸化物粒子からなるリチウム複合酸化物二次粒子(A)の表面において、下記式(III)：



(式(III)中、 $\text{M}^3$ はCo、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。m、n、及びoは、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < o < 0.3$ 、及び $m + n < 0$ を満たし、かつ $2m + 2n + (\text{M}^3\text{の価数}) \times o = 2$ を満たす数を示す。)

で表され、かつ表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B)が被覆してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法であって、次の工程(X)～(Z)：

(X) リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物を含有する混合粉体、或いはリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びアルミニウム化合物を含有する混合粉体を焼成して、リチウム複合酸化物二次粒子(A)を得る工程、

(Y) リチウム化合物、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物及びリン酸化合物を水熱反応に付して得られたリチウム系ポリアニオン一次粒子、及び炭素源

10

20

30

40

50

を含むスラリーを噴霧乾燥して造粒した後に焼成して、空隙率が45～80体積%に調整されてなり、かつ表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B)からなる造粒体(C)を得る工程、並びに

(Z)工程(X)で得られるリチウム複合酸化物二次粒子(A)と、工程(Y)で得られる造粒体(C)とを、圧縮力及びせん断力を付加しながら混合して、造粒体(C)を崩壊させながら、リチウム複合酸化物二次粒子(A)と表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B)とを複合化する工程を備える。

#### 【0012】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法が備える工程(X)は、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物を含有する混合粉体、或いはリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びアルミニウム化合物を含有する混合粉体を焼成して、リチウム複合酸化物二次粒子(A)を得る工程である。かかる工程で得られるリチウム複合酸化物二次粒子(A)は、下記式(I)、又は(II)：



(式(I)中、 $M^1$ はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Al、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。a、b、c、xは、 $0.3 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.7$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 < x < 0.3$ 、かつ $3a + 3b + 3c + (M^1の価数) \times x = 3$ を満たす数を示す。)



(式(II)中、 $M^2$ はMg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を示す。d、e、f、yは、 $0.4 < d < 1$ 、 $0 < e < 0.6$ 、 $0 < f < 0.3$ 、 $0 < y < 0.3$ 、かつ $3d + 3e + 3f + (M^2の価数) \times y = 3$ を満たす数を示す。)

で表されるリチウム複合酸化物粒子からなる二次粒子であり、式(I)で表されるリチウム複合酸化物二次粒子(A)、式(II)で表されるリチウム複合酸化物二次粒子(A)ともに、正極活物質を構成する層状型岩塩構造を有する粒子である。

#### 【0013】

上記式(I)で表されるリチウム複合酸化物二次粒子(A)を得るには、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物を含有する混合粉体を焼成する。具体的には、まずニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物を所望するリチウム複合酸化物の組成となるよう、水に溶解させて水溶液aを得るのがよい。かかるニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物としては、例えば、これら金属元素の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等が挙げられる。具体的には、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸マンガン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

この工程で、必要に応じて、さらに所望するリチウム複合酸化物の組成になるよう、リチウム複合酸化物の一部を置換する金属( $M^1$ )元素として、Mg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Al、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を混入させてもよい。

#### 【0014】

次に、上記水溶液aに、アルカリ溶液を添加して水溶液bとし、攪拌しながら溶解している金属成分を中和反応によって共沈させ、金属複合水酸化物を生成させる。ここで用いるアルカリ溶液は、水溶液bがpH10～14を保持するのに十分な量で滴下するのが好ましい。かかるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液を用いることができ、なかでも水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム又はこれらの混合溶液を用いるのが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

上記中和反応中における水溶液 b の温度は、30 以上が好ましく、より好ましくは 30 ~ 60 である。また、水溶液 b の攪拌時間は、30 分 ~ 120 分が好ましく、30 ~ 60 分がより好ましい。

攪拌した後、水溶液 b を濾過することによって金属複合水酸化物を回収すればよい。回収した金属複合水酸化物は、水で洗浄した後、乾燥するのが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

次いで、所望するリチウム複合酸化物の組成となるよう、回収した金属複合水酸化物とリチウム化合物を乾式混合し、得られた混合粉体を酸素雰囲気下で焼成すればよい。ここで用いるリチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム又はその水和物、過酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム等が挙げられる。金属複合水酸化物とリチウム化合物の乾式混合では、ボールミルや V ブレンダー等の、通常の乾式混合機又は混合造粒装置等を用いることができ、自公転可能な遊星ボールミルを用いるのがより好ましい。

10

## 【 0 0 1 7 】

上記混合粉体の焼成は、2 段階（仮焼成及び本焼成）で行うことが好ましい。2 段階の焼成とすることにより、仮焼成において、混合粉体中の水酸化物や炭酸塩からの水分子や二酸化炭素等の加熱分解成分を除去した後、本焼成を行うこととなり、効率よくリチウム複合酸化物二次粒子（A）を得ることができる。仮焼成の条件としては、特に限定されるものではないが、昇温速度は、室温から 1 ~ 20 / 分であることが好ましい。また、焼成雰囲気は、大気雰囲気又は酸素雰囲気であることが好ましい。焼成温度は、700 ~ 1000 であることが好ましく、650 ~ 750 であることがより好ましい。さらに、焼成時間は、3 ~ 20 時間であることが好ましく、4 ~ 6 時間であることがより好ましい。

20

得られた仮焼成物を乳鉢等で解砕した後、適量のバインダーを混合して造粒し、本焼成するのがよい。本焼成した後に得られた焼成物が、リチウム複合酸化物二次粒子（A）である。

## 【 0 0 1 8 】

本焼成の条件としては、特に限定されるものではないが、昇温速度は、再度室温から昇温速度 1 ~ 20 / 分とするのがよい。また、焼成雰囲気は、大気雰囲気又は酸素雰囲気であることが好ましい。焼成温度は、本焼成後に得られるリチウム複合酸化物二次粒子（A）を構成するリチウム複合酸化物の一次粒子の平均粒径を、所望の値に制御する観点から、700 ~ 1200 であることが好ましく、700 ~ 1000 であるのがより好ましく、750 ~ 900 であることがさらに好ましい。さらに、焼成時間は、3 ~ 20 時間であることが好ましく、8 ~ 10 時間であることがより好ましい。

30

こうした 2 段階の焼成には、酸素雰囲気、除湿及び除炭酸処理を施した乾燥空気雰囲気等の、ガス雰囲気中の酸素濃度が 20 質量 % 以上に調整された電気炉、ロータリーキルン、管状炉、プッシャー炉等を用いることができる。

## 【 0 0 1 9 】

上記式（I）で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子の平均粒径は、好ましくは 500 nm 以下であり、より好ましくは 300 nm 以下である。また、かかる一次粒子の平均粒径の下限值は、特に限定されないが、ハンドリングの観点から、50 nm 以上が好ましい。

40

## 【 0 0 2 0 】

得られるリチウム複合酸化物二次粒子（A）の平均粒径は、好ましくは 25  $\mu$ m 以下であり、より好ましくは 20  $\mu$ m 以下である。また、かかる二次粒子の平均粒径の下限值は特に限定されないが、ハンドリングの観点から 1  $\mu$ m 以上が好ましく、5  $\mu$ m 以上がより好ましい。

なお、本明細書において、粒子の平均粒径とは、SEM 又は TEM の電子顕微鏡による観察において測定される、数十個の粒子の粒径（長軸の長さ）の平均値を意味する。

## 【 0 0 2 1 】

50

或いは、上記式(11)で示されるリチウム複合酸化物二次粒子(A)を得るには、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びアルミニウム化合物を含有する混合粉体を焼成する。具体的には、まずニッケル化合物、コバルト化合物、及びアルミニウム化合物を所望するリチウム複合酸化物の組成となるよう、水に溶解させて水溶液a'を得るのがよい。かかるニッケル化合物、コバルト化合物、及びアルミニウム化合物としては、例えば、これら金属元素の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等が挙げられる。具体的には、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸アルミニウム、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸アルミニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

この過程で、必要に応じて、さらに所望する複合酸化物の組成になるよう、リチウム金属複合酸化物の一部を置換する金属( $M^2$ )元素として、Mg、Ti、Nb、Fe、Cr、Si、Ga、V、Zn、Cu、Sr、Mo、Zr、Sn、Ta、W、La、Ce、Pb、Bi及びGeから選ばれる1種又は2種以上の元素を混入させてもよい。

#### 【0022】

次に、上記水溶液a'に、アルカリ溶液を添加して水溶液b'とし、攪拌しながら溶解している金属成分を中和反応によって共沈させ、金属複合水酸化物を生成させる。ここで用いるアルカリ溶液は、水溶液b'がpH10~14を保持するのに十分な量を滴下するのが好ましい。かかるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液を用いることができ、なかでもアンモニア、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム又はこれらの混合溶液を用いることが好ましい。

#### 【0023】

上記中和反応中の水溶液b'の温度は、40以上が好ましく、より好ましくは40~60である。また、水溶液b'の攪拌時間は、30~120分が好ましく、30~60分がより好ましい。

有用な正極活物質を得るべく、嵩密度の高い金属複合水酸化物とする観点から、中和反応後の水溶液b'に、さらに次亜塩素酸ソーダや過酸化水素水等の酸化剤を添加してもよい。

#### 【0024】

攪拌した後、水溶液b'を濾過することによって金属複合水酸化物を回収すればよい。回収した金属複合水酸化物は、得られるリチウム複合酸化物の品位を安定化させる観点、及びリチウムと均一かつ十分に反応させる観点から、焼成して金属複合酸化物とするのが好ましい。

金属複合水酸化物から金属複合酸化物を得るための焼成条件は、特に限定されるものではなく、例えば、大気雰囲気下、好ましくは500~1100、より好ましくは600~900の焼成温度とすればよい。

#### 【0025】

次いで、所望するリチウム複合酸化物の組成となるよう、上記焼成により得られた金属複合酸化物とリチウム化合物を乾式混合し、得られた混合粉体を酸素雰囲気下で焼成すればよい。ここで用いるリチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム又はその水和物、過酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム等が挙げられる。金属複合酸化物とリチウム化合物の乾式混合では、ボールミルやVブレンダー等の、通常の乾式混合機又は混合造粒装置等を用いることができる。また、焼成には、酸素雰囲気、除湿及び除炭酸処理を施した乾燥空気雰囲気等の、ガス雰囲気中の酸素濃度が20質量%以上に調整された電気炉、ロータリーキルン、管状炉、プッシャー炉等を用いることができる。

#### 【0026】

上記混合粉体の焼成条件としては、得られるリチウム複合酸化物の結晶が未発達で構造的に不安定になるのを回避する観点、及びリチウム複合酸化物の層状構造が崩壊してリチウムイオンの挿入、脱離が困難になるのを回避する観点から、焼成温度が650~850であることが好ましく、700~800であることがより好ましい。また、焼成時間は5~20時間であることが好ましく、6~10時間であることがより好ましい。



## 【 0 0 2 7 】

上記混合粉体の焼成は、2段階（仮焼成及び本焼成）で行うことが好ましい。2段階の焼成とすることにより、仮焼成において、混合粉体中の水酸化物や炭酸塩からの水分子や二酸化炭素等の加熱分解成分を除去した後、本焼成を行うこととなり、効率よくリチウム複合酸化物二次粒子（A）を得ることができる。仮焼成の条件としては、焼成温度400～600で、焼成時間を1時間以上とするのが好ましく、仮焼成で得られた焼成物を乳鉢等で解砕した後、適量のバインダーを混合して得た造粒物を本焼成に付す。本焼成の条件としては、焼成温度650～850で、焼成時間を5時間以上とするのが好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

最後に、本焼成で得られた焼成物を水洗した後、濾過、乾燥して、リチウム複合酸化物二次粒子（A）を得る。本焼成で得られた焼成物を水洗する際のスラリー濃度は、得られるリチウム複合酸化物二次粒子（A）からリチウムの脱離が生じるのを抑止する観点から、200～4000g/Lが好ましく、500～2000g/Lがより好ましい。

また、水洗する際に用いる水の電気伝導率は、かかる水に炭酸ガスが多く含まることによって、リチウム複合酸化物二次粒子（A）に炭酸リチウムが析出するのを回避する観点から、10μS/cm未満であるのが好ましく、1μS/cm以下であるのがより好ましい。

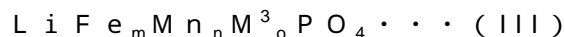
さらに乾燥は、2段階で行うのがよい。1段階目の乾燥は、リチウム複合酸化物二次粒子中の水分（気化温度300で測定した水分率）が1質量%以下になるまで、90以下で行う。その後、2段階目の乾燥を120以上で行うのが好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

なお、上記式（II）で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子の平均粒径、及びリチウム複合酸化物二次粒子（A）の平均粒径は、各々式（I）で表されるリチウム複合酸化物の一次粒子の平均粒径、及びリチウム複合酸化物二次粒子（A）の平均粒径と同様である。

## 【 0 0 3 0 】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法が備える工程（Y）は、リチウム化合物、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物及びリン酸化合物を水熱反応に付して得られたリチウム系ポリアニオン一次粒子、及び炭素源を含むスラリーを噴霧乾燥して造粒した後に焼成して、空隙率が50～80体積%に調整されたり、かつ表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）からなる造粒体（C）を得る工程である。かかる工程で得られる造粒体（C）を形成する、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）は、下記式（III）：



（式（III）中、M<sup>3</sup>はCo、Ca、Sr、Y、Zr、Mo、Ba、Pb、Bi、La、Ce、Nd又はGdを示す。m、n、及びoは、0 ≤ m ≤ 1、0 ≤ n ≤ 1、0 ≤ o ≤ 0.3、及びm + n + o = 2を満たし、かつ2m + 2n + (M<sup>3</sup>の価数) × o = 2を満たす数を示す。）

で表され、表面に炭素が担持されてなる粒子であり、正極活物質を構成するオリビン型構造を有する粒子である。かかる粒子（B）からなる空隙率の高い造粒体（C）を工程（Y）によって得ることにより、従来の方法のように、リチウム系ポリアニオン一次粒子を堅固に凝集させて得られた堅牢な二次粒子を用いるのに比べ、後述する工程（Z）において、過度な負荷を与えることなく、容易に造粒体（C）を崩壊させるとともに、かかる粒子（B）によってリチウム複合酸化物二次粒子（A）の表面を良好に被覆させることができる。

## 【 0 0 3 1 】

工程（Y）は、より具体的には、次の（i）～（iv）：

（i）リチウム化合物を含む混合物（c-1）に、リン酸化合物を混合して複合体（c-2）を得る工程、

10

20

30

40

50

(ii) 得られた複合体(c-2)と、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物を含有するスラリー(c-3)を水熱反応に付して複合体(c-4)を得る工程、

(iii) 得られた複合体(c-4)と、炭素源(d)を含むスラリー(c-5)を調整後、スラリー(c-5)を噴霧乾燥して、リチウム系ポリアニオン粒子と炭素源(d)からなる予備造粒体(c-6)を得る工程、並びに

(iv) 得られた予備造粒体(c-6)を還元雰囲気又は不活性雰囲気中で焼成して、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B)からなる造粒体(C)を得る工程

を備えるのが好ましい。

10

#### 【0032】

上記工程(i)は、リチウム化合物を含む混合物(c-1)に、リン酸化合物を混合して複合体(c-2)を得る工程である。

用い得るリチウム化合物としては、水酸化リチウム(例えばLiOH、LiOH・H<sub>2</sub>O)、炭酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウムが挙げられる。なかでも、水酸化リチウムが好ましい。

混合物(c-1)中におけるリチウム化合物の含有量は、水100質量部に対し、好ましくは5~50質量部であり、より好ましくは7~45質量部である。

#### 【0033】

混合物(c-1)にリン酸化合物を混合する前に、予め混合物(c-1)を攪拌しておくのが好ましい。かかる混合物(c-1)の攪拌時間は、好ましくは1~15分であり、より好ましくは3~10分である。また、混合物(c-1)の温度は、好ましくは20~90であり、より好ましくは20~70である。

20

#### 【0034】

工程(i)で用いるリン酸化合物としては、オルトリン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、リン酸)、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム等が挙げられる。なかでもリン酸を用いるのが好ましく、70~90質量%濃度の水溶液として用いるのが好ましい。リン酸化合物としてリン酸を用いる場合、混合物(c-1)を攪拌しながらリン酸を滴下するのが好ましい。混合物(c-1)にリン酸を滴下して少量ずつ加えることにより、混合物(c-1)中において良好に反応が進行して、複合体(c-2)がスラリー中で均一に分散しつつ生成され、かかる複合体(c-2)が不要に凝集するのを効果的に抑制することができる。

30

#### 【0035】

リン酸の上記混合物(c-1)への滴下速度は、好ましくは15~50mL/分であり、より好ましくは20~45mL/分であり、さらに好ましくは28~40mL/分である。また、リン酸を滴下しながらの混合物(c-1)の攪拌時間は、好ましくは0.5~2.4時間であり、より好ましくは3~12時間である。さらに、リン酸を滴下しながらの混合物(c-1)の攪拌速度は、好ましくは200~700rpmであり、より好ましくは250~600rpmであり、さらに好ましくは300~500rpmである。

なお、混合物(c-1)を攪拌する際、さらに混合物(c-1)の沸点温度以下に冷却するのが好ましい。具体的には、80以下に冷却するのが好ましく、20~60に冷却するのがより好ましい。

40

#### 【0036】

リン酸化合物を混合した後の混合物(c-1)は、リン酸1モルに対し、リチウムを2.7~3.3モル含有するのが好ましく、2.8~3.1モル含有するのがより好ましい。

#### 【0037】

また、リン酸化合物を混合した後の混合物(c-1)に対して窒素をバージすることにより、かかる混合物中での反応を完了させて、リチウム系ポリアニオン粒子の前駆体である複合体(c-2)を混合物中に生成させることができる。窒素がバージされると、混合

50

物(c-1)中の溶存酸素濃度が低減された状態で反応を進行させることができ、また得られる複合体(c-2)を含有する混合物中の溶存酸素濃度も効果的に低減されるため、次の工程(ii)で添加する鉄化合物やマンガン化合物等の酸化を有効に抑制することができる。かかる複合体(c-2)を含有する混合物中において、リチウム系ポリアニオン粒子の前駆体は、微細な分散粒子として存在する。かかる複合体(c-2)は、リン酸三リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )として得られる。

【0038】

窒素をパージする際における圧力は、好ましくは0.1~0.2MPaであり、より好ましくは0.1~0.15MPaである。また、リン酸化合物を混合した後の混合物(c-1)の温度は、好ましくは20~80であり、より好ましくは20~60である。

10

また、反応時間は、好ましくは5~60分であり、より好ましくは15~45分である。また、窒素をパージする際、反応を良好に進行させる観点から、リン酸化合物を混合した後の混合物(c-1)を攪拌するのが好ましい。このときの攪拌速度は、好ましくは200~700rpmであり、より好ましくは250~600rpmである。

【0039】

また、より効果的に複合体(c-2)の分散粒子表面における酸化を抑制し、分散粒子の微細化を図る観点から、リン酸化合物を混合した後の混合物(c-1)中における溶存酸素濃度を0.5mg/L以下とするのが好ましく、0.2mg/L以下とするのがより好ましい。

20

【0040】

上記工程(ii)では、工程(i)で得られた複合体(c-2)と、少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属塩を含有するスラリー(c-3)を水熱反応に付して、複合体(c-4)を得る工程である。上記工程(i)により得られた複合体(c-2)を混合物のまま、リチウム系ポリアニオン粒子(B)の前駆体として用い、これに少なくとも鉄化合物又はマンガン化合物を含む金属化合物を添加して、スラリー(c-3)として用いるのが好ましい。これにより、工程を簡略化させつつ、造粒体(C)を形成させるための、目的とするリチウム系ポリアニオン粒子(B)を極めて微細な粒子として得ることができる。

【0041】

用い得る鉄化合物としては、酢酸鉄、硝酸鉄、硫酸鉄等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、リチウム系ポリアニオン粒子(B)の電池特性を高める観点から、硫酸鉄が好ましい。

30

【0042】

用い得るマンガン化合物としては、酢酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、リチウム系ポリアニオン粒子(B)の電池特性を高める観点から、硫酸マンガンが好ましい。

【0043】

金属化合物として、鉄化合物とマンガン化合物の双方を用いる場合、これらマンガン化合物及び鉄化合物の使用モル比(マンガン化合物:鉄化合物)は、好ましくは99:1~1:99であり、より好ましくは90:10~10:90である。また、これら鉄化合物及びマンガン化合物の合計添加量は、スラリー(c-3)中に含有される $\text{Li}_3\text{PO}_4$  1モルに対し、好ましくは0.99~1.01モルであり、より好ましくは0.995~1.005モルである。

40

【0044】

さらに、必要に応じて、金属化合物として、鉄化合物及びマンガン化合物以外の金属( $\text{M}^3$ )化合物を用いてもよい。かかる金属( $\text{M}^3$ )化合物として、硫酸塩、ハロゲン化合物、有機酸塩、及びこれらの水和物等を用いることができる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。なかでも、電池特性を高める観点から、硫酸塩を用いるのがより好ましい。

50

これら金属 ( $M^3$ ) 化合物を用いる場合、鉄化合物、マンガン化合物、及び金属 ( $M^3$ ) 化合物の合計添加量は、上記工程 (i) において得られた複合体 (c - 2) 中のリン酸 1 モルに対し、好ましくは 0.99 ~ 1.01 モルであり、より好ましくは 0.995 ~ 1.005 モルである。

【0045】

水熱反応に付する際に用いる水の使用量は、用いる金属化合物の溶解性、攪拌の容易性、及び合成の効率等の観点から、スラリー (c - 3) 中に含有されるリン酸イオン 1 モルに対し、好ましくは 10 ~ 30 モルであり、より好ましくは 12.5 ~ 25 モルである。

【0046】

かかる工程 (ii) において、鉄化合物、マンガン化合物及び金属 ( $M^3$ ) 化合物の添加順序は特に制限されない。また、これらの金属化合物を添加するとともに、必要に応じて酸化防止剤を添加してもよい。かかる酸化防止剤としては、亜硫酸ナトリウム ( $Na_2SO_3$ )、ヒドロサルファイトナトリウム ( $Na_2S_2O_4$ )、アンモニア水等を使用することができる。酸化防止剤の添加量は、過剰に添加されることでリチウム系ポリアニオン粒子 (B) の生成が抑制されるのを防止する観点から、鉄化合物、マンガン化合物及び必要に応じて用いる金属 ( $M^3$ ) 化合物の合計 1 モルに対し、好ましくは 0.01 ~ 1 モルであり、より好ましくは 0.03 ~ 0.5 モルである。

10

【0047】

鉄化合物、マンガン化合物及び必要に応じて用いる金属 ( $M^3$ ) 化合物や酸化防止剤を添加することにより得られるスラリー (c - 3) 中における複合体 (c - 4) の含有量は、好ましくは 10 ~ 50 質量%であり、より好ましくは 15 ~ 45 質量%であり、さらに好ましくは 20 ~ 40 質量%である。

20

【0048】

工程 (ii) における水熱反応は、100 以上であればよく、130 ~ 180 が好ましい。水熱反応は耐圧容器中で行うのが好ましく、130 ~ 180 で反応を行う場合、この時の圧力は 0.3 ~ 0.9 MPa であるのが好ましく、140 ~ 160 で反応を行う場合の圧力は 0.3 ~ 0.6 MPa であるのが好ましい。水熱反応時間は 0.1 ~ 48 時間が好ましく、さらに 0.2 ~ 24 時間が好ましい。

得られた複合体 (c - 4) は、ろ過後、水で洗浄し、再度ろ過することにより含水率が 10 ~ 50 質量%のケーキとして回収できる。なお、ろ過手段には、減圧ろ過、加圧ろ過、遠心ろ過等を用いることができるが、操作の簡便性等からフィルタプレス等の加圧ろ過が好ましい。

30

【0049】

洗浄に使用する洗浄水の量は、ろ過残渣中の複合体 (c - 4) 1 質量部に対し、10 質量部以上であり、好ましくは 12 質量部以上である。

【0050】

上記ケーキを乾燥して得られる複合体 (c - 4) の BET 比表面積は、吸着水分量を効果的に低減する観点から、好ましくは 5 ~ 40  $m^2/g$  であり、より好ましくは 5 ~ 20  $m^2/g$  である。複合体 (c - 4) の BET 比表面積が 5  $m^2/g$  未満であると、リチウム系ポリアニオン粒子 (B) が肥大してしまうおそれがある。また、BET 比表面積が 40  $m^2/g$  を超えると、二次電池用正極活物質の吸着水分量が増大して電池特性に影響を与えるおそれがある。

40

【0051】

また、複合体 (c - 4) の平均粒径は、得られるリチウム系ポリアニオン粒子 (B) をリチウム複合酸化物二次粒子 (A) と複合化して表面を良好に被覆し、耐久性等に優れたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体を得る観点から、好ましくは 50 ~ 300 nm であり、より好ましくは 75 ~ 250 nm である。

ここで、複合体 (c - 4) の平均粒径とは、上記粒子の平均粒径と同様の測定により得られる値の平均値を意味する。

【0052】

50

上記工程 (iii) では、工程 (ii) で得られた複合体 (c - 4) と、炭素源 (d) を含むスラリー (c - 5) を調整後、スラリー (c - 5) を噴霧乾燥して、リチウム系ポリアニオン粒子と炭素源 (d) からなる予備造粒体 (c - 6) を得る工程である。

#### 【0053】

予備造粒体 (c - 6) を構成する炭素源 (d) は、炭素源 (d) 由来の炭素として、リチウム系ポリアニオン粒子 (B) の表面に担持される炭素となる原料である。かかる炭素源 (d) としては、セルロースナノファイバー (d 1)、又は水溶性炭素材料 (d 2) が挙げられる。炭素源 (d) となる上記セルロースナノファイバー (以後、「CNF」とも称する。) とは、全ての植物細胞壁の約 5 割を占める骨格成分であって、かかる細胞壁を構成する植物繊維をナノサイズまで解繊等することにより得ることができる軽量高強度繊維であり、セルロースナノファイバー (d 1) 由来の炭素は、周期的構造を有する。かかるセルロースナノファイバーの繊維径は、1 nm ~ 100 nm であり、水への良好な分散性も有している。また、セルロースナノファイバーを構成するセルロース分子鎖では、炭素による周期的構造が形成されていることから、これが後の工程を経ることにより炭化されつつ、上記リチウム系ポリアニオン粒子 (B) とも相まって、かかる粒子の表面に堅固に担持されることにより、良好な電子伝導性を付与することができる。

10

#### 【0054】

炭素源 (d) としての水溶性炭素材料 (d 2) とは、25 の水 100 g に、水溶性炭素材料の炭素原子換算量で 0.4 g 以上、好ましくは 1.0 g 以上溶解する炭素材料を意味し、炭化されることで炭素として上記リチウム系ポリアニオン粒子 (B) の表面に存在することとなる。かかる水溶性炭素材料としては、例えば、糖類、ポリオール、ポリエーテル、及び有機酸から選ばれる 1 種又は 2 種以上が挙げられる。より具体的には、例えば、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース等の単糖類；マルトース、スクロース、セロビオース等の二糖類；デンプン、デキストリン等の多糖類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオール、プロパンジオール、ポリビニルアルコール、グリセリン等のポリオールやポリエーテル；クエン酸、酒石酸、アスコルビン酸等の有機酸が挙げられる。なかでも、溶媒への溶解性及び分散性を高めて炭素材料として効果的に機能させる観点から、グルコース、フルクトース、スクロース、デキストリンが好ましく、グルコースがより好ましい。

20

#### 【0055】

なお、リチウム系ポリアニオン粒子 (B) の表面に炭素として存在する、セルロースナノファイバー (d 1) 由来の炭素又は水溶性炭素材料 (d 2) 由来の炭素の原子換算量 (炭素の担持量) は、リチウム系ポリアニオン粒子 (B) について炭素・硫黄分析装置を用いて測定した炭素量として、確認することができる。

30

#### 【0056】

スラリー (c - 5) における、複合体 (c - 4) の含有量は、水 100 質量部に対し、好ましくは 10 ~ 30 質量部であり、より好ましくは 15 ~ 30 質量部である。かかる含有量となるように、上記の複合体 (c - 4) を含むケーキを用いればよい。

#### 【0057】

リチウム系ポリアニオン粒子 (B) の表面に、後の工程を経ることにより上記セルロースナノファイバー (d 1) 由来の炭素を担持させる場合、スラリー (c - 5) における、セルロースナノファイバー (d 1) の含有量は、その炭素原子換算量が、リチウム系ポリアニオン粒子 (B) 及びかかる粒子表面に担持される炭素の合計量 100 質量% に対し、0.3 ~ 6 質量% となるような量であるのが望ましい。具体的には、例えばスラリー (c - 5) における水 100 質量部に対し、好ましくは 0.1 ~ 20 質量部であり、より好ましくは 1 ~ 10 質量部である。

40

#### 【0058】

リチウム系ポリアニオン粒子 (B) の表面に、後の工程を経ることにより上記水溶性炭素材料 (d 2) 由来の炭素を担持させる場合、スラリー (c - 5) における、水溶性炭素材料 (d 2) の含有量は、その炭素原子換算量が、リチウム系ポリアニオン粒子 (B) 及

50

びかかる粒子表面に担持される炭素の合計量 100 質量% に対し、0.3 ~ 6 質量% となるような量であるのが望ましい。具体的には、例えばスラリー (c - 5) における水 100 質量部に対し、好ましくは 0.1 ~ 18 質量部であり、より好ましくは 1 ~ 10 質量部である。

【0059】

スラリー (c - 5) は、リチウム系ポリアニオン粒子 (B) と炭素源 (d) を、すなわちリチウム系ポリアニオン粒子 (B) とセルロースナノファイバー (d1) を、又はリチウム系ポリアニオン粒子 (B) と水溶性炭素材料 (d2) を、均一に分散させる観点から、分散機 (ホモジナイザー) を用いた処理を行うことが好ましい。かかる分散機としては、例えば、離解機、叩解機、低圧ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、カッターミル、ボールミル、ジェットミル、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等が挙げられる。なかでも、分散効率の観点から、超音波攪拌機が好ましい。スラリー (c - 5) の分散均一性の程度は、例えば、UV・可視分光装置を使用した光線透過率や、E型粘度計を使用した粘度で定量的に評価することもでき、また目視によって白濁度が均一であることを確認することで、簡便に評価することもできる。分散機で処理する時間は、好ましくは 1 ~ 30 分間であり、より好ましくは 2 ~ 15 分間である。このように処理されたスラリー (c - 5) は、良好な混合状態を数日間保持することができるので、予め調製し、保管しておくことも可能となる。

10

【0060】

炭素源 (d) としてセルロースナノファイバー (d1) を用いた場合、上記スラリー (c - 5) は、未だ凝集状態にあるセルロースナノファイバーを有効に取り除く観点から、さらに、湿式分級することが好ましい。湿式分級には、篩や市販の湿式分級機を使用することができる。篩の目開きは、用いるセルロースナノファイバーの繊維長により変動し得るが、作業効率の観点から、150 μm 前後であるのが好ましい。

20

【0061】

したがって、次の工程 (iii) を経るために用いるスラリー (c - 5) の固形分濃度は、好ましくは 9 ~ 35 質量% であり、より好ましくは 13 ~ 30 質量% である。

【0062】

上記工程 (iii) では、次に、得られたスラリー (c - 5) を噴霧乾燥して、予備造粒体 (c - 6) を得る。かかる予備造粒体 (c - 6) は、後の工程を経ることによって、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 (B) により形成されてなる造粒体 (C) となる。これにより、リチウム系ポリアニオン一次粒子を堅固に凝集させてなる堅牢な二次粒子を用いることを回避して、過度な負荷を与えることなく容易に崩壊させることのできる造粒体 (C) を用いることとし、かかる造粒体 (C) を構成してなる、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 (B) を、リチウム複合酸化物二次粒子 (A) の表面に良好に被覆させることを可能とする。

30

【0063】

噴霧乾燥の際の熱風温度は、110 ~ 160 が好ましく、120 ~ 140 がより好ましい。かかる熱風の供給量 G (L/分) と、スラリー (c - 5) の供給量 S (L/分) の比 G/S は、500 G/S 10000 が好ましく、1000 G/S 9000 がより好ましい。

40

【0064】

工程 (iii) で得られる予備造粒体 (c - 6) の粒径は、レーザー回折・散乱法に基づく粒度分布における D<sub>50</sub> 値で、好ましくは 5 ~ 14 μm であり、より好ましくは 5 ~ 12 μm である。

ここで、粒度分布測定における D<sub>50</sub> 値とは、レーザー回折・散乱法に基づく体積基準の粒度分布により得られる値であり、D<sub>50</sub> 値は累積 50% での粒径 (メジアン径) を意味する。

【0065】

上記工程 (iv) は、工程 (iii) で得られた予備造粒体 (c - 6) を還元雰囲気又は不

50

活性雰囲気中で焼成して、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）からなる造粒体（C）を得る工程である。かかる工程（iv）を経ることにより、造粒体（C）を構成するリチウム系ポリアニオン粒子（B）の表面に炭素をより堅固に担持させつつ、適度な崩壊性を有する造粒体（C）を形成させることができる。

【0066】

焼成温度は、炭素源（d）を有効に炭化させる観点、及び造粒体（C）に適度な崩壊性を付与する観点から、好ましくは600～800であり、より好ましくは700～800である。また、焼成時間は、好ましくは30分～3時間、より好ましくは1時間～2時間とするのがよい。

【0067】

表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）からなる造粒体（C）の空隙率は、水銀圧入法に基づく空隙率で、45～80体積%であって、好ましくは50～80体積%である。

【0068】

また、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）からなる造粒体（C）のタップ密度は、好ましくは1.0g/cm<sup>3</sup>未満であり、より好ましくは0.6～0.9g/cm<sup>3</sup>である。

【0069】

さらに、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）からなる造粒体（C）の平均粒径は、レーザー回折・散乱法に基づく粒度分布におけるD<sub>50</sub>値で、好ましくは5～15μmであり、より好ましくは5～12μmである。

【0070】

表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）からなる造粒体（C）の崩壊強度は、好ましくは1.8KN/mm以下であり、より好ましくは1.75KN/mm以下である。かかる崩壊強度とは、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）からなる造粒体（C）の圧縮による崩壊のし易さを示し、下記式（1）により求められる値を意味する。

$$\text{造粒体（C）の崩壊強度（KN/mm）} = 10 / (t_0 - t_{10}) \quad \cdots (1)$$

式（1）中のt<sub>0</sub>は、直径20mmの円筒容器内に表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）からなる造粒体（C）を3g投入し、高さ1cmからの落下によるタッピングを10回繰返した後の密充填状態における造粒体（C）の層厚（mm）を示し、t<sub>10</sub>は、かかる密充填状態の造粒体（C）に、上部から10KNの荷重を掛けた際の造粒体（C）の層厚（mm）を示す。

【0071】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の製造方法が備える工程（Z）は、工程（X）で得られたリチウム複合酸化物二次粒子（A）と、工程（Y）で得られた造粒体（C）とを、圧縮力及びせん断力を付加しながら混合して、造粒体（C）を崩壊させながら、リチウム複合酸化物二次粒子（A）と表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）とを複合化する工程である。かかる工程を経ることにより、リチウム複合酸化物二次粒子（A）表面に、造粒体（C）が崩壊してなる微細なりチウム系ポリアニオン粒子（B）を、緻密かつ広範囲に被覆させてなるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体を得ることができる。

【0072】

工程（Z）では、圧縮力及びせん断力を付加しながら混合する前に、予め得た上記リチウム複合酸化物二次粒子（A）と上記造粒体（C）の混合物を、十分に乾式混合するのが好ましい。乾式混合の方法としては、ボールミルやVブレンダー等の、通常の乾式混合機による混合であるのが好ましく、自公転可能な遊星ボールミルによる混合がより好ましい。

【0073】

圧縮力及びせん断力を付加しながら混合する（以下、「複合化する」ともいう）処理は

10

20

30

40

50

、インペラやローター工具等を備える密閉容器で行うのがよい。かかる密閉容器を備える装置として、高速せん断ミル、ブレード型混練機、高速混合機等が挙げられ、具体的には、例えば、粒子設計装置 COMPOSI、メカノハイブリット、高性能流動式混合機 FMミキサー（日本コークス工業社製）微粒子複合化装置 メカノフュージョン、ノビルタ（ホソカワミクロン社製）、表面改質装置ミラーロ、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、アイリッヒインテンシブミキサー（日本アイリッヒ社製）を好適に用いることができる。上記複合化する処理条件としては、温度が、好ましくは5～80、より好ましくは10～50である。また、雰囲気としては、特に限定されないが、不活性ガス雰囲気又は還元性ガス雰囲気であるのが好ましい。

#### 【0074】

より具体的には、例えば、複合化を行う装置として、インペラを備えた乾式粒子複合化装置であるノビルタ（ホソカワミクロン社製）を用いる場合、かかるインペラの回転数は、上記造粒体（C）を効率的に崩壊させつつ、リチウム複合酸化物二次粒子（A）の表面にリチウム系ポリアニオン粒子（B）が良好に被覆した複合酸化物を得る観点から、好ましくは2000～6000rpmであり、より好ましくは2000～4000rpmである。また、複合化する時間は、好ましくは1～10分であり、より好ましくは1～7分である。

また、かかる複合化を行う装置として、ローター工具を備えた高速攪拌混合機であるアイリッヒインテンシブミキサー（日本アイリッヒ社製）を用いた場合、かかるローター工具の回転数は、好ましくは2000～8000rpmであり、より好ましくは2000～6000rpmである。また、複合化する時間は、好ましくは1～10分であり、より好ましくは1～7分である。

#### 【0075】

工程（Z）における、上記複合化する時間及び/又はインペラ等の回転数は、密閉容器に投入するリチウム複合酸化物二次粒子（A）と造粒体（C）の混合物の量に応じて適宜調整する必要がある。そして、密閉容器を稼働させることにより、インペラ等と密閉容器内壁との間でこれら混合物に圧縮力及びせん断力が付加されつつ、造粒体（C）を良好に崩壊させながら、リチウム複合酸化物二次粒子（A）と、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）とを複合化する処理を行うことが可能となり、上記リチウム複合酸化物二次粒子（A）の表面において、上記表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）が良好に複合化されて被覆してなる、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体を得ることができる。

例えば、上記複合化を、回転数2000～5000rpmで回転するインペラを備える密閉容器内で1～8分間行う場合、密閉容器に投入する上記混合物の量は、有効容器（インペラを備える密閉容器のうち、上記混合物を収容可能な部位に相当する容器）1cm<sup>3</sup>当たり、好ましくは0.1～0.7gであり、より好ましくは0.15～0.4gである。

#### 【0076】

工程（Z）において複合化するリチウム複合酸化物二次粒子（A）と表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）との質量比（粒子（A）：粒子（B））は、リチウム複合酸化物二次粒子（A）の表面に良好にリチウム系ポリアニオン粒子（B）を被覆させる観点から、好ましくは95：5～60：40であり、より好ましくは92：8～65：35であり、さらに好ましくは90：10～70：30である。かかる量となるよう、上記混合物中における造粒体（C）の量を調整すればよい。

#### 【0077】

なお、上記リチウム複合酸化物二次粒子（A）の表面において、上記表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）が複合化されて被覆してなる程度は、X線光電子分光法（XPS）によるピーク強度比（（Ni 2p<sub>3/2</sub>のピーク強度）/（P 2pのピーク強度 + C 1sのピーク強度））、すなわちリチウム複合酸化物二次粒子（A）から放出されるNi 2p<sub>3/2</sub>のピーク強度と、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン

10

20

30

40

50



粒子 ( B ) から放出される P 2 p 及び C 1 s のピーク強度の比の値により確認できる。具体的には、得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体に数 k e V の軟 X 線を照射すると、かかる軟 X 線の照射を受けた部位から、当該部位を構成する元素に固有のエネルギー値を持つ光電子が放出されるので、リチウム複合酸化物二次粒子 ( A ) から放出される N i 2 p<sub>3/2</sub> のピークを解析して得られる 3 価の N i に相当するピーク強度と、表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 ( B ) から放出される P 2 p 及び C 1 s のピーク強度の合計とを比較することで、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体の表面となっている材料の面積比、すなわち、かかる表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 ( B ) が、リチウム複合酸化物二次粒子 ( A ) を被覆している程度が分かる。

10

## 【 0 0 7 8 】

より具体的には、本発明により製造されるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体は、得られる二次電池において優れた放電特性及び安全性を確保する観点から、かかる X P S によるピーク強度比 ( ( N i 2 p<sub>3/2</sub> のピーク強度 ) / ( P 2 p のピーク強度 + C 1 s のピーク強度 ) ) は、通常 0 . 0 5 以下であり、好ましくは 0 . 0 4 以下であり、より好ましくは 0 . 0 3 以下である。

## 【 0 0 7 9 】

さらに、上記の X P S によるピーク強度比について、得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体に一定のせん断力を加える前後における X P S ピーク強度比を比較することで、リチウム複合酸化物二次粒子 ( A ) の表面へのリチウム系ポリアニオン粒子 ( B ) の被覆強度を評価することができる。

20

## 【 0 0 8 0 】

具体的には、得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体 2 g と N - メチル - 2 - ピロリドン 1 0 g を高速ミキサー ( プライミクス社製フィルミックス 4 0 L 型 ) を用いて 2 0 0 0 r p m で 3 分間攪拌混練して得られたスラリーに、温風乾燥して得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体について、上記と同様に X P S によるピーク強度比 ( ( N i 2 p<sub>3/2</sub> のピーク強度 ) / ( P 2 p のピーク強度 + C 1 s のピーク強度 ) ) を求めた後、前記のせん断力を加える前の X P S ピーク強度比との比 ( ( せん断力を加えた後のピーク強度比 ) / ( せん断力を加える前のピーク強度比 ) ) ( 以後、この比を「被覆強度」と称す。 ) を求めればよい。この被覆強度は、値が小さく、1 に近いほどリチウム複合酸化物二次粒子に強固にリチウム系ポリアニオン粒子が被覆していることを示す。

30

## 【 0 0 8 1 】

本発明により製造されるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体を含む二次電池用正極を適用できる、リチウムイオン二次電池としては、正極と負極と電解液とセパレータを必須構成とするものであれば特に限定されない。

## 【 0 0 8 2 】

リチウムイオン二次電池の正極は、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体、カーボンブラック等の導電助剤、及びポリフッ化ビニリデン等の結着材 ( バインダー ) に、N - メチル - 2 - ピロリドン等の溶媒を加え、十分に混練して正極スラリーを得た後、アルミニウム箔等の集電体上に塗布し、次いでローラープレス等による圧密し、乾燥して得る。

40

## 【 0 0 8 3 】

リチウムイオン二次電池の負極については、リチウムイオンを充電時には吸蔵し、かつ放電時には放出することができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。たとえば、リチウム金属、グラファイト又は非晶質炭素等の炭素材料等である。そしてリチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出し得るインターカレート材料で形成された電極、特に炭素材料を用いることが好ましい。

## 【 0 0 8 4 】

電解液は、有機溶媒に支持塩を溶解させたものである。有機溶媒は、通常リチウムイオン二次電池の電解液に用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば

50

、カーボネート類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ラクトン類、オキソラン化合物等を用いることができる。

【0085】

支持塩は、その種類が特に限定されるものではないが、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 及び $\text{LiAsF}_6$ から選ばれる無機塩、該無機塩の誘導体、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ から選ばれる有機塩、並びに該有機塩の誘導体の少なくとも1種であることが好ましい。

【0086】

セパレータは、正極及び負極を電氣的に絶縁し、電解液を保持する役割を果たすものである。たとえば、多孔性合成樹脂膜、特にポリオレフィン系高分子（ポリエチレン、ポリプロピレン）の多孔膜を用いればよい。

【0087】

固体電解質は、正極及び負極を電氣的に絶縁し、高いリチウムイオン電導性を示すものである。たとえば、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ を用いればよい。

【0088】

上記の構成を有するリチウムイオン二次電池の形状としては、特に制限を受けるものではなく、コイン型、円筒型、角型等種々の形状や、ラミネート外装体に封入した不定形状であってもよい。

【実施例】

【0089】

以下、本発明について、実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0090】

[製造例1：リチウム複合酸化物二次粒子(A)の製造]

$\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ のモル比が1:1:1となるように、硫酸ニッケル六水和物 263g、硫酸コバルト七水和物 281g、硫酸マンガン五水和物 241g、及び水 3Lを混合した後、かかる混合溶液に25%アンモニア水を、滴下速度300ml/分で滴下して、pHが11の金属複合水酸化物を含むスラリーx1を得た。

次いで、スラリーx1をろ過、乾燥して、金属複合水酸化物の混合物x2を得た後、かかる混合物x2に炭酸リチウム37gをボールミルで混合して粉末混合物x3を得た。

得られた粉末混合物x3を、大気雰囲気下で800 × 5時間仮焼成して解砕した後に造粒し、次いで本焼成として大気雰囲気下で800 × 10時間焼成し、リチウム複合酸化物二次粒子(A) ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 、平均粒径10μm)を得た。

【0091】

[製造例2：CNF由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子(B-1)からなる造粒体(C-1)の製造]

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  4071g、及び水 9.657Lを混合してスラリーb1を得た。次いで、得られたスラリーb1を、25 °Cの温度に保持しながら3分間攪拌しつつ75%のリン酸水溶液 4204gを40ml/分で滴下して、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を含むスラリーb2を得た。

得られたスラリーb2に窒素パージして、スラリーb2の溶存酸素濃度を0.1mg/Lとした後、スラリーb2全量に対し、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  3807g、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  2684gを添加してスラリーb3を得た。添加した $\text{MnSO}_4$ と $\text{FeSO}_4$ のモル

10

20

30

40

50

比（マンガン化合物：鉄化合物）は、70：30であった。

次いで、得られたスラリーb3をオートクレーブに投入し、170 で0.5時間水熱反応を行った。オートクレーブ内の圧力は0.8MPaであった。水熱反応後、生成した結晶をろ過し、次いで結晶1質量部に対し12質量部の水により洗浄した。その後フィルタープレス装置で脱水し、脱水ケーキb4を得た。

脱水ケーキb4中のリチウム系ポリアニオン粒子の平均粒径は、100nmであった。

得られた脱水ケーキb4を8000g分取し、セルロースナノファイバー（KY100G、ダイセルファインケム社製）1200g、水8.5Lを添加して、固形分濃度30質量%のスラリーb5を得た。得られたスラリーb5を超音波攪拌機（T25、IKA社製）で10分間分散処理して全体を均一に呈色させた後、スプレードライ装置（MDL-050M、藤崎電機株式会社製）を用いて乾燥温度130 で噴霧乾燥し、予備造粒体b6を得た。

得られた予備造粒体b6を、アルゴン水素雰囲気下（水素濃度3%）、700 で1時間焼成して、2.0質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が表面に担持されたリン酸マンガン鉄リチウム二次粒子（B-1）からなる造粒体（C-1）（ $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、炭素の量=2.0質量%、平均粒径：11 $\mu\text{m}$ 、空隙率51体積%、タップ密度0.8g/cm<sup>3</sup>）を得た。

#### 【0092】

[製造例3：CNF由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B-2）からなる造粒体（C-2）の製造]

脱水ケーキb4に添加する水の量を12Lに変更して固形分濃度25質量%のスラリーb5を得た後、噴霧乾燥における乾燥温度を140 に変更した以外、製造例2と同様にして、2.0質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が表面に担持されたリン酸マンガン鉄リチウム二次粒子（B-2）からなる造粒体（C-2）（ $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、炭素の量=2.0質量%、平均粒径：8 $\mu\text{m}$ 、空隙率56体積%、タップ密度0.8g/cm<sup>3</sup>）を得た。

#### 【0093】

[製造例4：CNF由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B-3）からなる造粒体（C-3）の製造]

脱水ケーキb4に添加する水の量を17Lに変更して固形分濃度20質量%のスラリーb5を得た後、噴霧乾燥における乾燥温度を150 に変更した以外、製造例2と同様にして、2.0質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が表面に担持されたリン酸マンガン鉄リチウム二次粒子（B-3）からなる造粒体（C-3）（ $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、炭素の量=2.0質量%、平均粒径：8 $\mu\text{m}$ 、空隙率74体積%、タップ密度0.7g/cm<sup>3</sup>）を得た。

#### 【0094】

[製造例5：CNF由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B-4）からなる造粒体（C-4）の製造]

スラリーb2全量に対し、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  8945gのみを添加してスラリーb3を得た以外、製造例2と同様にして、2.0質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が担持されたリン酸鉄リチウム二次粒子（B-4）からなる造粒体（C-4）（ $\text{LiFePO}_4$ 、炭素の量=2.0質量%、平均粒径：10 $\mu\text{m}$ 、空隙率52体積%、タップ密度0.9g/cm<sup>3</sup>）を得た。

#### 【0095】

[製造例6：CNF由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B-5）からなる造粒体（C-5）の製造]

スラリーb2全量に対し、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  8945gのみを添加してスラリーb3を得た後、得られた脱水ケーキb4に添加する水の量を12Lに変更して固形分濃度25質量%のスラリーb5を得て、噴霧乾燥における乾燥温度を140 に変更した以外、製造例2と同様にして、2.0質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が表面に担

10

20

30

40

50

持されたリン酸鉄リチウム二次粒子 ( B - 5 ) からなる造粒体 ( C - 5 ) (  $\text{LiFePO}_4$ 、炭素の量 = 2.0 質量%、平均粒径 : 9  $\mu\text{m}$ 、空隙率 61 体積%、タップ密度 0.8  $\text{g}/\text{cm}^3$  ) を得た。

【 0 0 9 6 】

[ 製造例 7 : C N F 由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 ( B - 6 ) からなる造粒体 ( C - 6 ) の製造 ]

スラリー b 2 全量に対し、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  8945 g のみを添加してスラリー b 3 を得た後、得られた脱水ケーキ b 4 に添加する水の量を 17 L に変更して固形分濃度 20 質量%のスラリー b 5 を得て、噴霧乾燥における乾燥温度を 150 に変更した以外、製造例 2 と同様にして、2.0 質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が表面に担持されたリン酸鉄リチウム二次粒子 ( B - 6 ) からなる造粒体 ( C - 6 ) (  $\text{LiFePO}_4$ 、炭素の量 = 2.0 質量%、平均粒径 : 9  $\mu\text{m}$ 、空隙率 70 体積%、タップ密度 0.7  $\text{g}/\text{cm}^3$  ) を得た。

10

【 0 0 9 7 】

[ 製造例 8 : C N F 由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 ( B - 7 ) からなる造粒体 ( C - 7 ) の製造 ]

脱水ケーキ b 4 に添加する水の量を 0.5 L に変更して固形分濃度 55 質量%のスラリー b 5 を得た後、噴霧乾燥における乾燥温度を 180 に変更した以外、製造例 2 と同様にして、2.0 質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が表面に担持されたリン酸マンガン鉄リチウム二次粒子 ( B - 7 ) からなる造粒体 ( C - 7 ) (  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、炭素の量 = 2.0 質量%、平均粒径 : 11  $\mu\text{m}$ 、空隙率 6 体積%、タップ密度 1.2  $\text{g}/\text{cm}^3$  ) を得た。

20

【 0 0 9 8 】

[ 製造例 9 : C N F 由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 ( B - 8 ) からなる造粒体 ( C - 8 ) の製造 ]

脱水ケーキ b 4 に添加する水の量を 0.5 L に変更して固形分濃度 55 質量%のスラリー b 5 を得た後、噴霧乾燥における乾燥温度を 200 に変更した以外、製造例 2 と同様にして、2.0 質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が表面に担持されたリン酸マンガン鉄リチウム二次粒子 ( B - 8 ) からなる造粒体 ( C - 8 ) (  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、炭素の量 = 2.0 質量%、平均粒径 : 10  $\mu\text{m}$ 、空隙率 9 体積%、タップ密度 1.2  $\text{g}/\text{cm}^3$  ) を得た。

30

【 0 0 9 9 】

[ 製造例 10 : C N F 由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 ( B - 9 ) からなる造粒体 ( C - 9 ) の製造 ]

脱水ケーキ b 4 に添加する水の量を 1.5 L に変更して固形分濃度 50 質量%のスラリー b 5 を得た後、噴霧乾燥における乾燥温度を 200 に変更した以外、製造例 2 と同様にして、2.0 質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が表面に担持されたリン酸マンガン鉄リチウム二次粒子 ( B - 9 ) からなる造粒体 ( C - 9 ) (  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、炭素の量 = 2.0 質量%、平均粒径 : 20  $\mu\text{m}$ 、空隙率 14 体積%、タップ密度 1.1  $\text{g}/\text{cm}^3$  ) を得た。

40

【 0 1 0 0 】

[ 製造例 11 : C N F 由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子 ( B - 10 ) からなる造粒体 ( C - 10 ) の製造 ]

スラリー b 2 全量に対し、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  8945 g のみを添加してスラリー b 3 を得た後、脱水ケーキ b 4 に添加する水の量を 2.5 L に変更して固形分濃度 45 質量%のスラリー b 5 を得た以外、製造例 2 と同様にして、2.0 質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が担持されたリン酸鉄リチウム二次粒子 ( B - 10 ) からなる造粒体 ( C - 10 ) (  $\text{LiFePO}_4$ 、炭素の量 = 2.0 質量%、平均粒径 : 12  $\mu\text{m}$ 、空隙率 27 体積%、タップ密度 1.0  $\text{g}/\text{cm}^3$  ) を得た。

【 0 1 0 1 】

50

[製造例12：CNF由来の炭素が表面に担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B-11）からなる造粒体（C-11）の製造]

スラリーb2全量に対し、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  8945gのみを添加してスラリーb3を得た後、得られた脱水ケーキb4に添加する水の量を8Lに変更して固形分濃度30質量%のスラリーK5を得て、噴霧乾燥における乾燥温度を170に変更した以外、製造例2と同様にして、2.0質量%のセルロースナノファイバー由来の炭素が担持されたリン酸鉄リチウム二次粒子（B-11）からなる造粒体（C-11）（ $\text{LiFePO}_4$ 、炭素の量=2.0質量%、平均粒径：15 $\mu\text{m}$ 、空隙率44体積%、タップ密度1.0g/cm<sup>3</sup>）を得た。

【0102】

10

[実施例1：リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-1）の製造]

製造例1で得られた複合体（A）350gと、製造例2で得られた造粒体（C-1）150gを、メカノフュージョン（ホソカワミクロン社製、AMS-Lab）を用いて、2600rpmで5分間の複合化処理を行い、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-1）（粒子（A）：粒子（B-1）=70：30（質量比））を得た。

【0103】

[実施例2：リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-2）の製造]

製造例2で得られた造粒体（C-1）の代わりに、製造例3で得られた造粒体（C-2）を用いた以外、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-2）（粒子（A）：粒子（B-2）=70：30（質量比））を得た。

20

【0104】

[実施例3：リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-3）の製造]

製造例1で得られた複合体（A）450gと、製造例4で得られた造粒体（C-3）50gを、メカノフュージョン（ホソカワミクロン社製、AMS-Lab）を用いて、2600rpmで5分間の複合化処理を行い、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-3）（粒子（A）：粒子（B-3）=90：10（質量比））を得た。

【0105】

[実施例4：リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-4）の製造]

製造例2で得られた造粒体（C-1）の代わりに、製造例5で得られた造粒体（C-4）を用いた以外、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-4）（粒子（A）：粒子（B-4）=70：30（質量比））を得た。

30

【0106】

[実施例5：リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-5）の製造]

製造例2で得られた造粒体（C-1）の代わりに、製造例6で得られた造粒体（C-5）を用いた以外、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-5）（粒子（A）：粒子（B-5）=70：30（質量比））を得た。

【0107】

[実施例6：リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-6）の製造]

製造例1で得られた複合体（A）400gと、製造例7で得られた造粒体（C-6）100gを、メカノフュージョン（ホソカワミクロン社製、AMS-Lab）を用いて、2600rpmで5分間の複合化処理を行い、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-6）（粒子（A）：粒子（B-6）=80：20（質量比））を得た。

40

【0108】

[比較例1：リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-7）の製造]

製造例2で得られた造粒体（C-1）の代わりに、製造例8で得られた造粒体（C-7）を用いた以外、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-7）（粒子（A）：粒子（B-7）=70：30（質量比））を得た。

【0109】

[比較例2：リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体（Z-8）の製造]

製造例2で得られた造粒体（C-1）の代わりに、製造例9で得られた造粒体（C-8

50

)を用いた以外、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体(Z-8)(粒子(A):粒子(B-8)=70:30(質量比))を得た。

【0110】

[比較例3:リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体(Z-9)の製造]

製造例1で得られた複合体(A)400gと、製造例10で得られた造粒体(C-9)100gを、メカノフュージョン(ホソカワミクロン社製、AMS-Lab)を用いて、2600rpmで5分間の複合化処理を行い、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体(Z-9)(粒子(A):粒子(B-9)=80:20(質量比))を得た。

【0111】

[比較例4:リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体(Z-10)の製造]

製造例2で得られた造粒体(C-1)の代わりに、製造例11で得られた造粒体(C-10)を用いた以外、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体(Z-10)(粒子(A):粒子(B-10)=70:30(質量比))を得た。

【0112】

[比較例5:リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体(Z-11)の製造]

製造例1で得られた複合体(A)450gと、製造例12で得られた造粒体(C-11)50gを、メカノフュージョン(ホソカワミクロン社製、AMS-Lab)を用いて、2600rpmで5分間の複合化処理を行い、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体(Z-11)(粒子(A):粒子(B-11)=90:10(質量比))を得た。

【0113】

造粒体(C)の崩壊強度の評価

実施例及び比較例で用いた造粒体(C)について、崩壊強度を評価した。具体的には、造粒体(C)を直径20mmの円筒容器内に3g投入し、高さ1cmからの落下によるタッピングを10回繰返した後の密充填状態における造粒体(C)の層厚 $t_0$ (mm)と、かかる密充填状態の造粒体(C)に、上部から10KNの荷重を掛けた際の造粒体(C)の層厚 $t_{10}$ (mm)を計測した後、上記式(1)にしたがって崩壊強度を算出した。

結果を表1に示す。

【0114】

X線光電子分光法による粒子(A)表面の粒子(B)被覆度の評価

実施例及び比較例で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体(Z)について、X線光電子分光法(XPS)を用いて複合体粒子表面に存在する元素を分析した。

具体的には、得られたX線光電子分光スペクトル(使用装置:日本電子社製JPS9010MX)におけるNCM由来のNi2p<sub>3/2</sub>のピーク強度と、粒子(B)由来のP2pのピーク強度及びC1sのピーク強度から、下記式(2)によりXPSピーク強度比(C)を求めた。このXPSピーク強度比(C)は、値が小さいほどリチウム複合酸化物二次粒子(A)表面がリチウム系ポリアニオン粒子(B)に被覆されていることを示す。

結果を表2に示す。

$$XPS \text{ ピーク強度比 } (C) = (Ni \ 2 \ p_{3/2} \text{ のピーク強度}) / ((P \ 2 \ p \text{ のピーク強度}) + (C \ 1 \ s \text{ のピーク強度})) \cdots (2)$$

【0115】

X線光電子分光法による粒子(A)表面の粒子(B)被覆強度の評価

実施例及び比較例で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体(Z)2gとN-メチル-2-ピロリドン10gを、高速ミキサー(プライミクス社製フィルミックス40L型)を用いて2000rpmで3分間攪拌混練した。かかる攪拌混練処理は、実際の二次電池の製造工程における集電体への正極スラリーの塗布工程を強制的に模擬した処理であり、実際の塗布工程で付加されるせん断力以上の力が複合体(Z)に付加されることとなる。

攪拌混練処理後のスラリーを、温風乾燥機を用いて80×12時間乾燥した後、回収したリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体(Z)について、上記と同様にX線光電子分光法を用いて得られたXPSピーク強度比(D)を求め、前記の攪拌混練処理前のX

10

20

30

40

50

P S ピーク強度比との比率（（X P S ピーク強度比（D））／（X P S ピーク強度比（C）））から、リチウム複合酸化物二次粒子（A）表面におけるリチウム系ポリアニオン粒子（B）の被覆強度を評価した。

このX P S ピーク強度比の比率（D / C）は、値が小さく、1に近いほどリチウム複合酸化物二次粒子（A）表面に強固に表面に炭素が担持されたリチウム系ポリアニオン粒子（B）が被覆していることを示す。

結果を表2に示す。

#### 【0116】

##### 電解液への遷移金属溶出量

全ての実施例及び比較例で得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体を正極材料として用い、リチウムイオン二次電池の正極を作製した。具体的には、得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを質量比90：5：5の配合割合で混合し、これにN - メチル - 2 - ピロリドンを加えて充分混練し、正極スラリーを調製した。正極スラリーを厚さ20 μmのアルミニウム箔からなる集電体に塗工機を用いて塗布し、80 °Cで12時間の真空乾燥を行った。その後、14 mmの円盤状に打ち抜いてハンドプレスを用いて16 MPaで2分間プレスし、正極とした。

次いで、上記正極を用いてコイン型二次電池を構築した。負極には、15 mmに打ち抜いたリチウム箔（リチウムイオン二次電池の場合）を用いた。電解液には、エチレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートを体積比3：7の割合で混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1 mol / Lの濃度で溶解したものをを用いた。セパレータには、ポリプロピレンなどの高分子多孔フィルムなど、公知のものをを用いた。これらの電池部品を露点が-50 °C以下の雰囲気中で常法により組み込み収容し、コイン型二次電池（CR - 2032）を得た。

#### 【0117】

得られた二次電池に対し、充電を行った。具体的には、電流170 mA / g、電圧4.5 Vの定電流充電を行った。

その後、かかる二次電池を解体し、取り出した正極を炭酸ジメチルで洗浄後、電解液に浸した。このときの電解液は、エチレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートを体積比1：1の割合で混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1 mol / Lの濃度で溶解したものをを用いた。正極を浸した電解液を密閉容器に入れ、70 °Cで1週間静置した。

静置後、正極を取り出した電解液を0.45 μmのディスミックフィルタで濾過し、硝酸により酸分解した。酸分解した電解液に含まれるリチウムイオン二次電池用正極活物質複合体由来のMn、Co、Niを、ICP発光分光法（使用装置：堀場製作所製ULTIMA2）を用いて定量した。

結果を表2に示す。

#### 【0118】

##### 放電特性の評価

上記の電解液への遷移金属溶出量の評価で製造した二次電池を用いて、放電容量測定装置（HJ - 1001SD8、北斗電工製）にて気温30 °C環境での、0.2 C（34 mA h / g）及び3 C（510 mA h / g）の初期放電容量を測定した。

結果を表2に示す。

#### 【0119】

【表 1】

	工程(Y)												
	一次粒子		噴霧乾燥				焼成		造粒体(C)				
	化学組成	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	担持炭素 量 (質量%)	スラリー-固形分 濃度(質量%)	熱風温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (分)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	空隙率 (体積%)	タップ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	崩壊強度( $\text{KN}/\text{mm}$ )		
											$t_0$ (mm)	$t_{10}$ (mm)	$10/(t_0-t_{10})$
実施例1	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	0.10	2.0	30	130	700	60	11	51	0.8	10.3	4.2	1.64
実施例2	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	0.10	2.0	25	140	700	60	8	56	0.8	10.7	4.0	1.49
実施例3	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	0.10	2.0	20	150	700	60	8	74	0.7	11.0	3.8	1.39
実施例4	$\text{LiFePO}_4$	0.23	2.0	30	130	700	60	10	52	0.9	10.1	4.3	1.72
実施例5	$\text{LiFePO}_4$	0.23	2.0	25	140	700	60	9	61	0.8	10.6	4.1	1.54
実施例6	$\text{LiFePO}_4$	0.23	2.0	20	150	700	60	9	70	0.7	10.9	3.7	1.39
比較例1	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	0.10	2.0	55	180	700	60	11	6	1.2	9.2	4.8	2.27
比較例2	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	0.10	2.0	55	200	700	60	10	9	1.2	9.0	4.8	2.38
比較例3	$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	0.10	2.0	50	200	700	60	20	14	1.1	9.4	4.7	2.13
比較例4	$\text{LiFePO}_4$	0.23	2.0	45	170	700	60	12	27	1.0	9.6	4.6	2.00
比較例5	$\text{LiFePO}_4$	0.23	2.0	30	180	700	60	15	44	1.0	9.7	4.5	1.92



【 表 2 】

	工程(Z)				リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体					二次電池			
	リチウム複合 酸化物二次粒子 (A)	リチウム系 ポリアニオン粒子 (B)	粒子(A):粒子(B) (質量比)	メカノフュージョン		XPSピーク強度比		電極からの遷移金属溶出率 (質量%)			放電容量 (mAh/g)		
				回転数 (rpm)	処理時間 (分)	撈拌混練前 (C)	撈拌混練後 (D)	撈拌混練前 (D/C)	撈拌混練後 (D/C)	Mn	Co	Ni	0.2C
実施例1	$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.34}O_2$	$LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$	70:30	2600	5	0.02	0.02	1.0	1.3	0.8	0.9	143	125
実施例2	同上	$LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$	70:30	2600	5	0.02	0.02	1.0	1.8	1.0	1.2	151	135
実施例3	同上	$LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$	90:10	2600	5	0.03	0.03	1.0	1.4	0.9	0.9	146	130
実施例4	同上	$LiFePO_4$	70:30	2600	5	0.03	0.03	1.0	1.5	1.0	1.0	157	138
実施例5	同上	$LiFePO_4$	70:30	2600	5	0.02	0.02	1.0	1.2	0.8	0.9	157	141
実施例6	同上	$LiFePO_4$	80:20	2600	5	0.02	0.02	1.0	1.2	0.8	0.9	159	144
比較例1	同上	$LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$	70:30	2600	5	0.35	0.38	1.1	10.0	1.1	1.7	145	110
比較例2	同上	$LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$	70:30	2600	5	0.06	0.63	10.5	9.8	1.1	1.6	128	83
比較例3	同上	$LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$	80:20	2600	5	0.46	0.58	1.3	5.8	0.9	1.1	138	99
比較例4	同上	$LiFePO_4$	70:30	2600	5	0.54	0.54	1.0	3.4	1.0	1.3	155	137
比較例5	同上	$LiFePO_4$	90:10	2600	5	0.17	0.18	1.1	3.9	1.1	1.1	154	130

表 1 ~ 表 2 の結果より、実施例で用いた造粒体 ( C ) は崩壊性が高いため、リチウムイオン二次電池用正極活物質複合体表面において、リチウム系ポリアニオン粒子が緻密かつ広範囲にわたり、堅固に被覆されていることがわかる。

それ故、得られる二次電池において、良好な放電容量を発現している。

---

フロントページの続き

(72)発明者 大神 剛章

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA19 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB07 CB08 CB12  
EA08 EA11 FA17 FA18 GA02 GA06 GA10 GA27 HA01 HA02  
HA05 HA08 HA09 HA14 HA20