

(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  
2014年3月13日(13.03.2014)



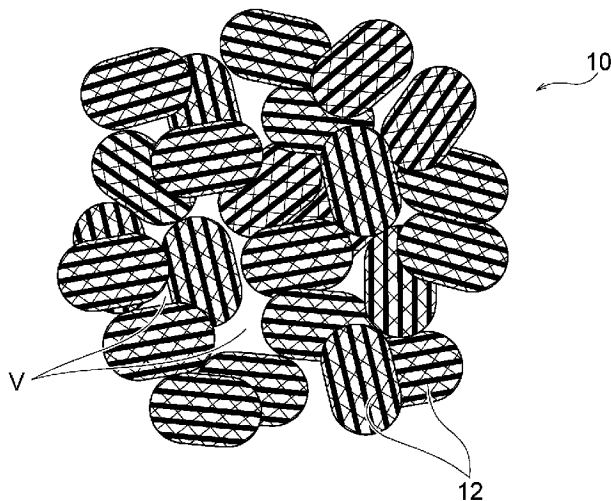
(10) 国際公開番号  
WO 2014/038394 A1

- (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/JP2013/072530
- (22) 国際出願日: 2013年8月23日(23.08.2013)
- (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 2012-193967 2012年9月4日(04.09.2012) JP  
61/753,088 2013年1月16日(16.01.2013) US  
特願 2013-092798 2013年4月25日(25.04.2013) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 由良 幸信(YURA Yukinobu); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 佐藤 圭(SATO Kei); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 小林 伸行(KOBAYASHI Nobuyuki); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム1 1 3階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質



(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material for a lithium secondary battery, said positive electrode active material comprising a domain-oriented agglomerate including a plurality of oriented secondary particles configured from a plurality of primary particles which comprise a lithium complex oxide having a layered rock salt structure, and which are oriented such that (003) surfaces do not intersect each other in at least a uniaxial direction, said oriented secondary particles being oriented such that neighbouring oriented secondary particles have mutually different orientations. According to the present invention, a positive electrode active material can be provided which is not only capable of achieving excellent initial output characteristics, but which is also capable of achieving an excellent output-characteristics retention rate if repeatedly charged and discharged.

(57) 要約: 層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物からなり且つ(003)面が少なくとも一軸方向において互いに交差しないように配向されてなる複数の一次粒子で構成される配向二次粒子を、隣接する配向二次粒子間で互いに異なる配向方位で複数個含んでなるドメイン配向凝集粒子からなる、リチウム二次電池用正極活物質が提供される。本発明によれば、高い初期出力特性のみならず、充放電を繰り返した場合に高い出力特性維持率も実現可能な正極活物質を提供することができる。



WO 2014/038394 A1



(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 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

### 技術分野

[0001] 本発明は、層状岩塩構造を有するリチウム二次電池用正極活物質に関する。

### 背景技術

[0002] リチウム二次電池（リチウムイオン二次電池と称されることもある）における正極活物質として、層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物（リチウム遷移金属酸化物）を用いたものが広く知られている（例えば、特許文献1（特開平5-226004号公報）及び特許文献2（特開2003-132887号公報）を参照）。

[0003] この種の正極活物質においては、その内部でのリチウムイオン（ $Li^+$ ）の拡散が（003）面の面内方向（すなわち（003）面と平行な平面内の任意の方向）で行われる一方、（003）面以外の結晶面（例えば（101）面や（104）面）でリチウムイオンの出入りが生じることが知られている。

[0004] そこで、この種の正極活物質において、リチウムイオンの出入りが良好に行われる結晶面（（003）面以外の面、例えば（101）面や（104）面）をより多く電解質と接触する表面に露出させることで、リチウム二次電池の電池特性を向上させる試みがなされている（例えば、特許文献3（国際公開第2010/074304号公報）を参照）。

[0005] また、この種の正極活物質において、内部に気孔（空孔あるいは空隙とも称される）を形成したものが知られている（例えば、特許文献4（特開2002-75365号公報）、特許文献5（特開2004-083388号公報）及び特許文献6（特開2009-117241号公報）を参照）。さらには、内部に空隙を有し、かつ、二次粒子内で一次粒子が一軸方向に配向されてなる正極活物質も知られており、この構成によれば高い出力特性及びレ

一ト特性を得ることができる（例えば、特許文献7（国際公開第2012/137391号公報）を参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平5-226004号公報  
特許文献2：特開2003-132887号公報  
特許文献3：国際公開第2010/074304号公報  
特許文献4：特開2002-75365号公報  
特許文献5：特開2004-083388号公報  
特許文献6：特開2009-117241号公報  
特許文献7：国際公開第2012/137391号公報

### 発明の概要

- [0007] 本発明者らは、今般、正極活物質を複数の配向二次粒子がランダムに凝集してなるドメイン配向凝集粒子の形態に構成することで、高い初期出力特性のみならず、充放電を繰り返した場合に高い出力特性維持率も実現可能な正極活物質を提供できるとの知見を得た。
- [0008] したがって、本発明の目的は、高い初期出力特性のみならず、充放電を繰り返した場合に高い出力特性維持率も実現可能な正極活物質を提供することにある。
- [0009] 本発明の一態様によれば、層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物からなり且つ(003)面が少なくとも一軸方向において互いに交差しないように配向されてなる複数の一次粒子で構成される配向二次粒子を、隣接する配向二次粒子間で互いに異なる配向方位で複数個含んでなるドメイン配向凝集粒子からなる、リチウム二次電池用正極活物質が提供される。

### 図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本発明の正極活物質におけるドメイン配向凝集粒子を示す模式図である。

[図2]本発明の正極活物質における配向二次粒子の一形態を示す模式図である。

[図3]一次粒子においてリチウムイオンが(003)面と垂直な方向に移動することを説明するための模式図である。

[図4]配向二次粒子の配向形態の一例を模式的に示す斜視図である。

[図5]配向二次粒子の配向形態の他の一例を模式的に示す斜視図である。

### 発明を実施するための形態

#### [0011] 定義

本明細書で使用される幾つかの用語についての定義を以下に示す。

[0012] 「一次粒子」とは、内部に結晶粒界を含まない単位粒子をいう。これらに対し、一次粒子が凝集したものや、単結晶一次粒子が複数(多数)集合したものを、「二次粒子」という。なお、本発明においては、複数の一次粒子が配向されてなる「配向二次粒子」とそれがランダムに凝集してなる「ドメイン配向凝集粒子」との2種類の二次粒子形態が存在するが、特段の明示がないかぎり本明細書において「二次粒子」は上記2種類の二次粒子形態の両方を包含するものとして理解されるべきである。「平均粒子径」は、粒子の直径の平均値である。かかる「直径」は、典型的には、当該粒子を同体積あるいは同断面積を有する球形と仮定した場合の、当該球形における直径である。なお、「平均値」は、個数基準で算出されたものが適している。一次粒子の平均粒子径は、例えば、二次粒子の表面あるいは断面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察することで求めることが可能である。二次粒子の平均粒子径は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置(例えば、日機装株式会社製、型番「MT3000-11」)を用いて、水を分散媒として測定される体積基準D50平均粒子径(メディアン径)によって評価される。

[0013] 「(003)面の配向率」とは、二次粒子内の(003)面の配向割合を百分率で表示したものをいう。すなわち、二次粒子における(003)面の配向率が60%であるということは、当該二次粒子内に含まれる多数の(003)面(層状岩塩構造における(003)面)のうちの6割が互いに平行

であることに相当する。よって、この値が高いほど、二次粒子における(003)面の配向度が高い(具体的には、当該二次粒子を構成する多数の単結晶の一次粒子が、それぞれの(003)面が可能な限り互いに平行になるように設けられている)といえることができる。一方、この値が低いほど、二次粒子における(003)面の配向度が低い(具体的には、当該二次粒子を構成する多数の単結晶の一次粒子が、それぞれの(003)面が「ばらばら」な方向を向くように設けられている)といえることができる。なお、二次粒子には、上述のように多数の一次粒子が含まれている。そして、一次粒子は、単結晶であるので、これ自体についての配向率は問題とならない。そこで、二次粒子内の多数の一次粒子の配向状態を、当該二次粒子全体としての(003)面の配向状態として捉える、という観点から、二次粒子における(003)面の配向率は、「二次粒子における一次粒子の(003)面の配向率」と言い換えることも可能である。(003)面の配向率は、例えば、二次粒子の板面あるいは断面(クロスセクションポリッシャや集束イオンビーム等により加工したもの)について、電子後方散乱回折像法(EBSD)や透過電子顕微鏡(TEM)等を用いて当該二次粒子内の各一次粒子における(003)面の方位を特定し、方位の揃った( $\pm 10$ 度以内にある)一次粒子数の、全一次粒子数に対する割合を算出することで、求めることができる。

[0014] 「アスペクト比」は、粒子の長手方向の径(長軸径)と短手方向の径(短軸径)との比である。この値が1に近いほど、粒子は球状に近い形状であるといえる。「空隙率(voidage)」は、本発明の正極活物質における、空隙(気孔:開気孔及び閉気孔を含む)の体積比率である。「空隙率」は、「気孔率(porosity)」と称されることもある。この「空隙率」は、例えば、嵩密度と真密度とから計算上求められる。「平均気孔径」は、二次粒子内の気孔の、直径の平均値である。この「直径」は、典型的には、当該気孔を同体積あるいは同断面積を有する球形と仮定した場合の、当該球形における直径である。なお、「平均値」は、個数基準で算出されたものが適している。また、平均気孔径は、例えば、二次粒子の断面のSEM写真の

画像処理や、水銀圧入法等の、周知の方法によって求めることが可能である。「開気孔比率」は、二次粒子中の全気孔に占める外気と連通する開気孔の比率である。

[0015] リチウム二次電池用正極活物質

本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、配向二次粒子を、隣接する配向二次粒子間で互いに異なる配向方位で複数個含んでなるドメイン配向凝集粒子からなる。この配向二次粒子は、層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物からなり且つ(003)面が少なくとも一軸方向において互いに交差しないように配向されてなる複数の一次粒子で構成される。「層状岩塩構造」とは、リチウム層とリチウム以外の遷移金属層とが酸素の層を挟んで交互に積層された結晶構造(典型的には $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造:立方晶岩塩型構造の[111]軸方向に遷移金属とリチウムとが規則配列した構造)をいう。このような構成の正極活物質を用いてリチウム二次電池を構成すると、高い初期出力特性のみならず、充放電を繰り返した場合に高い出力特性維持率も実現可能となる。その理論的根拠としては以下のように合理的に推察される。

[0016] すなわち、図1に模式的に示されるように、ドメイン配向凝集粒子10は、配向二次粒子12を、隣接する配向二次粒子12間で互いに異なる配向方位で複数個含んでなる。すなわち、複数の配向二次粒子12がランダムに凝集してドメイン配向凝集粒子10を構成する。そして、個々の配向二次粒子12は、図2に模式的に示されるように、(003)面が少なくとも一軸方向において互いに交差しないように配向されてなる複数の一次粒子14で構成される。かかる構成を有する正極活物質においては、隣り合う複数の一次粒子同士で電子伝導及びリチウムイオン拡散の方向(特に電子伝導の方向)が良好に揃う。このため、配向二次粒子中における電子伝導及びリチウムイオン拡散の経路(特に電子伝導の経路)が良好に確保され、それにより電池特性を向上させることができる。特に、ハイレートでの放電電圧(以下、単に「出力特性」と称する)や、ハイレートでの放電容量(以下、単に「レー

ト特性」と称する)を向上させることが可能となる。

[0017] 特に、本発明によるドメイン配向凝集粒子10にあっては、複数の配向二次粒子12がランダムに凝集していることで、充放電を繰り返した場合に高い出力特性維持率を実現可能となる。これは、個々の配向二次粒子12は、充放電を繰り返した際に、上記配向に起因してリチウムイオンの挿入脱離に伴う膨張収縮に異方性を有することになるところ、このような配向二次粒子12がランダムに凝集していることで、個々の配向二次粒子12の膨張収縮の異方性が相殺され、全体としての膨張収縮が小さくなるものと考えられる。この点、複数の配向二次粒子12が一軸方向に向きを揃えて凝集した一軸配向凝集粒子の場合には、その異方性が増幅される結果、膨張収縮も大きくなるものと考えられることから、本発明のドメイン配向凝集粒子10ではこの点が改善されているといえる。このため、充放電を繰り返した際も、正極活物質と導電助剤との良好な接触を維持することができ、出力特性やレート特性を高いレベルに維持することができる。その結果、本発明の正極活物質は、リチウム二次電池として構成された場合に、配向二次粒子が潜在的に有する高い初期出力特性のみならず、充放電を繰り返した場合に高い出力特性維持率も実現できるものと考えられる。

[0018] 配向二次粒子12は、図2に示されるように、層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物の一次粒子14が複数集合してなる二次粒子である。配向二次粒子12において、複数の一次粒子14はそれらの(003)面が少なくとも一軸方向において互いに交差しないように配向されてなる。すなわち、図3にx y z座標系を用いて模式的に示されるように、個々の一次粒子14においては、層状岩塩構造に起因して、z軸に垂直な(003)面の面内方向(例えば図中のx, y方向)に沿ってリチウムイオンの移動が行われることになる。このため、複数の一次粒子14を含む二次粒子の形態において、それらの(003)面が少なくとも一軸方向において互いに交差しないように配向されていれば、リチウムイオンがその一軸方向においては妨げられることなく移動可能になる。したがって、図4に示されるように、複数の一次



粒子14はそれらの(003)面が矢印で示される一軸方向に互いに交差しないように配向しさえしていれば、個々の配向二次粒子12'内において少なくとも当該一軸方向にはリチウムイオンの移動可能性が確保されることになる。もっとも、図5に示されるように、複数の一次粒子14はそれらの(003)面が互いに略平行になる(すなわち(003)面が二軸方向において互いに概ね交差しない)ように配向されてなるのがより好ましく、この場合には個々の配向二次粒子12'内においてリチウムイオンが互いに平行な(003)面の面内方向に沿ってリチウムイオンの移動可能性が確保されることになる。

[0019] この点、図2に示される一次粒子14は単結晶一次粒子であり、図中「MP」で示されている(003)面が互いに略平行になるように(すなわち可能な限り平行に近い状態になるように)配向されている。なお、図2に示されるように、個々の単結晶一次粒子14内においては、すべての(003)面が互いに平行であることはいうまでもない。図2に示される一次粒子14の配向形態は図5に示される配向形態と同種といえるが、複数の一次粒子14が互いに位置をよりずらしながら更に重畳的に配置されて配向二次粒子12を構成している。好ましくは、配向二次粒子12は、(003)面の配向率が60%以上、より好ましくは75%以上となるように形成されている。これは、配向二次粒子12中に含まれる複数の単結晶一次粒子14の全数に対して、(003)面の配向性が同一の単結晶一次粒子14の割合が好ましくは60%以上、より好ましくは75%以上となることを意味する。

[0020] 図2に示されている矢印は、配向二次粒子12における電子伝導及びリチウムイオン拡散の様子を示す。配向二次粒子12においては、複数の単結晶一次粒子14が(粒界抵抗が大きくなり過ぎない程度に)存在するとともに、隣り合う複数の単結晶一次粒子14同士で電子伝導及びリチウムイオン拡散の方向が良好に揃うのが好ましい。これにより、電子伝導及びリチウムイオン拡散の経路が良好に確保される。よって、単結晶一次粒子14間での電子伝導及びリチウムイオン拡散の抵抗が低減され、リチウムイオン伝導性や

電子伝導性が向上する。したがって、配向二次粒子 12 を複数個含んでなるドメイン配向凝集粒子 10 によれば、リチウム二次電池の充放電特性（特にレート特性や出力特性）を顕著に向上させることができる。より詳細に説明すると、上述のように、配向二次粒子 12 においては、(003) 面が少なくとも一軸方向において互いに交差しないように配向することで、隣り合う単結晶一次粒子 14 間での（すなわち粒界での）リチウムイオン拡散抵抗や電子伝導抵抗が低減され、リチウムイオン拡散性や電子伝導性が向上する。これにより、リチウム二次電池の充放電特性（特にレート特性や出力特性）を顕著に向上させることができる。すなわち、図 2 に示されているように、配向二次粒子 12 を構成する単結晶一次粒子 14 の (003) 面（図中“MP”参照）が、上述のように配向することで、粒界抵抗が低減する。かかる粒界抵抗の低減と、電解液や導電材を内在する気孔 V とにより、リチウムイオン拡散性及び電子伝導性が最大限に引き出される。また、充放電の繰り返しに伴う体積膨張収縮によって単結晶一次粒子 14 間で（すなわち粒界で）通常発生するマイクロクラックについては、リチウムイオン拡散面及び電子伝導面である (003) 面に平行に（すなわちリチウムイオンの拡散抵抗にならず電子伝導性にも影響のない方向に）入る可能性が高くなる。このため、充放電サイクルの繰り返しによる充放電特性（特にレート特性）の劣化を抑制することができる。

[0021] ドメイン配向凝集粒子 10 は、全体として、20%以下の(003)面配向率を有するのが好ましく、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。すなわち、配向二次粒子 12 は上述のとおり(003)面の高い配向性を有するものであるが、そのような配向二次粒子 12 がランダムに凝集していることで、凝集粒子全体としての配向率は低くなる。そして、上記の範囲内であると、配向二次粒子 12 が十分にランダムに配置されているといえるため、充放電を繰り返した場合に高い出力特性維持率を実現できる。なお、このように全体としては20%以下の低い配向率であっても、ドメイン配向凝集粒子 10 を含んでなる正極活物質は高い電池特性

を実現可能である。これは、ドメイン配向凝集粒子10を構成する個々の配向二次粒子12においては上述したとおり単結晶一次粒子14が十分に配向しているためである。その結果、図2に示される配向部分と同様又は類似の配向部分がドメイン配向凝集粒子10中に多数存在することになり、それにより凝集粒子全体が配向している場合と同様又はそれに近い程度に高い電池特性が得られる。

[0022] ドメイン配向凝集粒子10は開気孔構造を有するのが好ましい。この場合、開気孔を通して二次粒子内に電解液が浸透しやすくなるためイオン伝導性が向上する。また、正極活物質粒子10における空隙率（気孔Vの体積比率）は、1%以上30%以下であるのが好ましい。空隙率をこの範囲にすることで、容量を損なうことなく充放電特性の改善という効果を得ることができる。特に、本発明の方法によれば低い空隙率（例えば10%以下）でも高い開気孔比率を実現可能であるとの利点がある。正極活物質粒子10における開気孔比率は50%以上であるのが好ましく、より好ましくは60%以上であり、更に好ましくは70%以上であり、特に好ましくは80%以上であり、最も好ましくは90%以上である。このように開気孔比率は高ければ高いほど好ましいことから上限値は特に設定されない。このような範囲の空隙率で開気孔比率を高くすることで、開気孔を通して二次粒子内に電解液が浸透しやすくなるためイオン伝導性が向上すると同時に、開気孔以外の部分は多数の一次粒子同士の緻密な結合に起因して電子伝導の経路となる一次粒子間の結合部を十分多く確保することができ、空隙形成に伴う電子伝導性の低下を抑制できる。その結果、本来はトレードオフの関係にある電子伝導性とイオン伝導性の両立が可能となり、改善したレート特性が得られるものと考えられる。

[0023] 単結晶一次粒子14は、0.1~5 $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有するのが好ましく、より好ましくは0.1 $\mu\text{m}$ 以上3 $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは0.1 $\mu\text{m}$ 以上1.5 $\mu\text{m}$ 以下である。単結晶一次粒子14の平均粒子径を上記の範囲内とすることで、単結晶一次粒子14の結晶性が確保される。この

点、単結晶一次粒子14の平均粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ 未満であると、単結晶一次粒子14の結晶性が低下し、リチウム二次電池の出力特性やレート特性が低下する場合がある。しかしながら、本実施形態の正極活物質粒子10においては、単結晶一次粒子14の平均粒子径が0.1~0.01 $\mu\text{m}$ であっても、出力特性やレート特性の大きな低下は見られない。一方、配向二次粒子12は、0.1~20 $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有するのが好ましく、より好ましくは0.3~15 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは0.5~10 $\mu\text{m}$ である。

[0024] ドメイン配向凝集粒子10は1~100 $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有するのが好ましく、より好ましくは2 $\mu\text{m}$ 以上70 $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは3 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以上25 $\mu\text{m}$ 以下である。ドメイン配向凝集粒子10の平均粒子径をこの範囲内とすることで、正極活物質粒子10内における正極活物質の充填性が確保される（充填率が向上する）。また、リチウム二次電池の出力特性やレート特性を維持しつつ、平坦な電極表面を形成することができる。ドメイン配向凝集粒子10の平均粒子径の分布は、シャープであってもよく、ブロードであってもよく、ピークを複数有していてもよい。例えば、ドメイン配向凝集粒子10の平均粒子径の分布がシャープでない場合は、正極活物質層内の正極活物質の充填密度を高めたり、正極活物質層と正極集電体との密着力を高めたりすることができる。これにより、充放電特性をさらに改善することができる。

[0025] 配向二次粒子12のアスペクト比は、1.0以上5.0未満であるのが好ましく、より好ましくは1.0以上3.0未満である。これらの範囲内のアスペクト比とすることで、正極活物質層内の正極活物質の充填密度を高めた場合であっても、正極活物質層に含浸された電解液中のリチウムイオンが正極活物質層の厚み方向に拡散する経路を確保することができる程度の適度な隙間をドメイン配向凝集粒子10間及び配向二次粒子12間に形成することが可能になる。これにより、リチウム二次電池の出力特性やレート特性をさらに向上させることができる。すなわち、この範囲内のアスペクト比であると、正極活物質層の形成時に、正極活物質粒子が、正極集電体の板面方向と

粒子の長軸方向とが平行になるように並んだ状態で充填されにくくなり、正極活物質層内に含浸された電解液中のリチウムイオンの、正極活物質層の厚み方向の拡散経路が長くなるのを回避できる。このため、リチウム二次電池の出力特性やレート特性の低下を抑制できる。また、ドメイン配向凝集粒子のアスペクト比は1.0以上2.0未満であるのが好ましく、より好ましくは1.0以上1.5未満であり、さらに好ましくは1.0以上1.3未満である。これらの範囲内であることで、上記した出力特性やレート特性を向上させる効果に加えて、電極密度を高めやすくすることができる。その結果、同じ電極密度にする場合であっても、配向凝集粒子内の空隙量を増やすことができる。単結晶一次粒子14のアスペクト比も、1.0以上2.0未満であることが好ましく、1.1以上1.5未満であることがさらに好ましい。単結晶一次粒子14のアスペクト比をこの範囲内とすることで、リチウムイオン伝導性及び電子伝導性が良好に確保される。

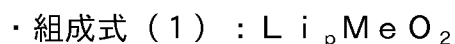
[0026] ドメイン配向凝集粒子10は0.1~5 $\mu\text{m}$ の平均気孔径（正極活物質粒子10内の気孔Vの直径の平均値）を有するのが好ましく、より好ましくは0.3~4 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは0.5~3 $\mu\text{m}$ である。このような範囲の平均気孔径であると、比較的大きな気孔Vの生成を防止して、充放電に寄与する正極活物質の体積あたりの量を十分に確保することができる。また、このような大きな気孔Vの局所において、応力集中が発生するのを防止して、内部で応力を均一に開放する効果が得られる。さらに、導電材や電解質を内在させやすくなり、気孔Vによる応力開放効果を十分なものとすることができる。このため、高容量を維持しつつ充放電特性を改善するという効果が期待できる。

[0027] 平均気孔径で一次粒子の平均粒子径を除いた値（以下、「平均一次粒子径／平均気孔径」の値という）は0.1~5であるのが好ましく、より好ましくは0.4~4であり、さらに好ましくは0.3~3である。この場合、二次粒子におけるリチウムイオン伝導性及び電子伝導性が最大限に引き出される。すなわち、「平均一次粒子径／平均気孔径」の値が0.1以上であると

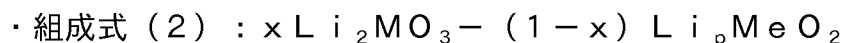
、気孔の周辺に存在する一次粒子の数が多くなり過ぎることによる粒界抵抗の過度の増大を防止して、出力特性やレート特性の低下を防止できる。また、「平均一次粒子径／平均気孔径」の値が5以下であると、気孔の周辺に存在する一次粒子同士の接触点を多くして、電子伝導及びリチウムイオン拡散の経路（特に電子伝導の経路）を十分に確保して、出力特性の低下を防止できる。

[0028] 本発明の正極活物質を構成する、層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物としては、典型的には、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用いることができる。もっとも、コバルトの他にニッケルやマンガン等を含有した固溶体を、本発明の正極活物質を構成するリチウム複合酸化物として用いることも可能である。具体的には、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル・マンガン酸リチウム、ニッケル・コバルト酸リチウム、コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウム、コバルト・マンガン酸リチウム等を、本発明の正極活物質を構成するリチウム複合酸化物として用いることが可能である。さらに、これらの材料に、Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Bi等の元素が、1種以上含まれていてもよい。

[0029] 具体的には、本発明の正極活物質を構成するリチウム複合酸化物として、下記の組成式で表されるものが好ましく利用可能である。



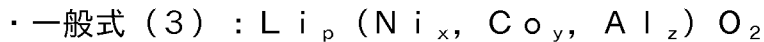
(上記組成式 (1) 中、 $0.9 \leq p \leq 1.3$  である。Meは、Mn、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Mg、Zr、B、及びMoからなる群から選択された少なくとも1種類の金属元素を示す。)



(上記組成式 (2) 中、 $0 < x < 1$  であり、 $0.9 \leq p \leq 1.3$  である。M及びMeは、それぞれ独立的に、Mn、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Mg、Zr、B、及びMoからなる群から選択された少なくとも1種類の金属元素を示す。)

[0030] 上記の組成式（１）及び（２）における“Me”は、平均酸化状態が“＋３”である少なくとも１種類の金属元素であればよく、Mn、Ni、Co及びFeからなる群から選択された少なくとも１種類の金属元素であることが好ましい。また、上記の組成式（２）における“M”は、平均酸化状態が“＋４”である少なくとも１種類の金属元素であればよく、Mn、Zr及びTiからなる群から選択された少なくとも１種類の金属元素であることが好ましい。

[0031] 特に好ましい正極活物質は、以下の一般式で表される組成を有するニッケル－コバルト－アルミニウム系のものである。



（上記一般式中、 $0.9 \leq p \leq 1.3$ 、 $0.6 < x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $x + y + z = 1$ ）

[0032] 上記一般式（３）中、pの好ましい範囲は $0.9 \leq p \leq 1.3$ であり、より好ましい範囲は $1.0 \leq p \leq 1.1$ であり、このような範囲内であると、高い放電容量を確保しながら、充電時の電池内部のガス発生を抑制することができる。xの好ましい範囲は $0.6 < x \leq 0.9$ であり、より好ましくは $0.7 \sim 0.85$ であり、このような範囲内であると、高い放電容量及び高い安定性を確保することができる。yの好ましい範囲は $0.05 \leq y \leq 0.25$ であり、より好ましくは $0.10 \sim 0.20$ であり、このような範囲内であると、結晶構造が安定になるとともに、高い放電容量を確保できる。zの好ましい範囲は $0 \leq z \leq 0.2$ であり、より好ましくは $0.01 \sim 0.1$ であり、このような範囲内であると高い放電容量を確保することができる。

[0033] リチウム二次電池用正極活物質の製造方法

本発明のリチウム二次電池用正極活物質はいかなる方法によって製造されたものであってもよく、所望の空隙率及び平均気孔径を実現するために、原料に対して、添加剤としての造孔材（空隙形成材）を配合する手法を用いてもよい。このような造孔材の例としては、仮焼成工程において分解（主に蒸発あるいは炭化）される、有機合成樹脂からなる粒子状又は繊維状物質が考

えられる。しかしながら、本発明者らの知見によれば、エネルギー密度を上げるために造孔材を減量して空隙量を減らすと、空隙が連通しにくく、閉気孔化してしまい出力特性が落ちることがある。したがって、好ましい方法として、このような造孔材を使用することなく所望の空隙率及び平均気孔径を実現することができる方法を以下に述べることとする。

[0034] 本発明の方法は、原料粉末を含む第一の原料スラリーをシート状に一次成形及び乾燥し、一次成形体を解砕して得られた一次成形体粉末を含む第二の原料スラリーを用いて二次成形体粉末を製造することを少なくとも含んでなる。二次成形体粉末は、リチウムが後で添加されるべきリチウム不足又はリチウム非含有の正極活物質前駆体であってもよいし、必要量のリチウムを含有する正極活物質又はその前駆体（リチウム混合粉末）であってもよい。そして、必要に応じて二次成形体粉末にリチウム化合物を混合した後、リチウム混合粉末を焼成して二次成形体粉末をリチウム化合物と反応させる。このように本発明の方法にあつては、原料粉末の成形及び粉末化を2回行うことで、造孔材を使用することなく、高い電池特性をもたらす、所望の空隙率で開気孔比率の高い正極活物質又はその前駆体を製造することができる。なお、本発明において、成形及び粉末化を3回以上行ってもよいのは勿論であり、それにより本発明と同等又はそれ以上の効果を得ることができる。

[0035] すなわち、本発明の方法においては、原料スラリーを成形及び乾燥してシート状の成形体を一次成形体として先ずは得る。次いで、このシート状一次成形体の乾燥及び解砕により得られる薄片状の一次成形体粉末を、再スラリー化して二次成形に付し、二次成形体粉末を得る。こうして得られた二次成形体粉末には、一次成形体粉末の薄片形状に起因して、二次成形体粉末を構成する一次成形体粉末の粒子間に多数の隙間が形成されることになる。そして、このような二次成形体粉末を焼成すると、図1に示されるように、多数の隙間が、焼成体としての正極活物質の外部と細かく連通しやすい多数の空隙Vをもたらし、空隙量を減らした際も開気孔化しやすくなる。前述のとおり、造孔材を内在させることにより焼成又は仮焼時に造孔材の溶融又は気化



を利用して空隙を形成する手法も考えられるが、その場合には、エネルギー密度を上げるべく造孔材の減量により空隙量を減らすと、空隙が連通しにくく、閉気孔化してしまい出力特性が落ちるといった問題があった。また、焼成温度等の調整によっても孔は形成できるものの、空隙量が少ない領域では閉気孔化してしまうという問題もあった。このような問題が本発明の方法によれば効果的に解消ないし低減される。

[0036] 以下、本発明の方法における各工程について具体的に説明する。

[0037] (1) 第一の原料スラリーの調製

本発明の方法においては、少なくとも1種の金属化合物からなる原料粉末を含む第一の原料スラリーが調製される。原料粉末は、少なくとも1種の金属化合物からなる粒子を含んでなり、最終的に得ようとする正極活物質の組成が $LiMO_2$  (Mは任意の金属元素)となるようにLi、Co、Ni、Mn、Al等の化合物の粒子を適宜混合したものをを用いることができる。例えば、リチウム化合物を含まない、Co、Ni、Mn、Al等の各化合物の混合粒子 ( $(Co, Ni, Mn)O_x$ 、 $(Co, Ni, Al)O_x$ 、 $(Co, Ni, Mn)OH_x$ 、 $(Co, Ni, Al)OH_x$ 等の組成を有する混合粒子)等を用いることができる。これは、リチウムは後述のリチウム混合工程で添加されれば足りるからである。好ましくは、少なくとも1種の金属化合物が、Co、Ni、Mn及びAlからなる群から選択される少なくとも1種の金属の、酸化物、水酸化物及び／又は炭酸塩である。これらの混合粒子を成形し、得られた成形体とリチウム化合物とをさらに反応させることで、所定の組成を有する正極活物質粒子を得ることができる。また、これらの粒子は二種以上の金属化合物粒子の混合粉の形態でもよいし、共沈法により合成した複合化合物からなる粒子であってもよい。

[0038] 配向二次粒子の配向率を高める目的で、 $(Co, Ni, Mn)OH_x$ 、 $(Co, Ni, Al)OH_x$ 等の組成を有する水酸化物を原料粉末として用いることが好ましい。すなわち、原料粉末は、少なくとも1種の金属化合物が、Co、Ni、Mn及びAlからなる群から選択される少なくとも1種の金属の

水酸化物を含むのが好ましい。このような水酸化物は、扁平面に(001)面を有する扁平な一次粒子の形状を有するため、後述する成形工程によって当該一次粒子を配向させることが容易となる。かかる(001)面は、リチウム化合物と反応させることで、所定の組成を有する正極活物質における(003)面として方位が継承される面である。このため、かかる板状原料粉末を用いることで、正極活物質粒子内における(003)面を容易に配向させることができる。

[0039] なお、粒成長の促進、あるいは、焼成中におけるリチウム揮発を考慮して、リチウムが0.1~40mol%過剰になるように、原料粉末中にリチウム化合物が多めに投入されていてもよい。また、粒成長を促進する目的で、原料粉末に低融点酸化物(酸化ビスマス等)、低融点ガラス(ホウケイ酸ガラス等)、フッ化リチウム、塩化リチウム、酸化ホウ素等が、0.001~30質量%添加されてもよい。

[0040] 原料粉末の一部は、他の原料で置き換えられ得る。例えば(Co, Ni, Mn)OH<sub>x</sub>におけるMnの一部は、MnCO<sub>3</sub>で置き換えられ得る。これにより、十分な配向性が実現されるとともに、熱分解時に体積変化が大きく生じ、気孔径や空隙率を変化させることができる。

[0041] (2) 一次成形工程

第一の原料スラリーは成形及び乾燥されてシート状の一次成形体とされる。これにより、多数の一次粒子が配向された一次成形体を得ることができる。このシート状成形体が厚さ120μm以下の自立した成形体であるのが好ましい。ここで、「自立した成形体」とは、原則として、それ単体でシート状の成形体の形状を保つことができるものである。但し、ある一時期において、それ単体ではシート状の成形体の形状を保つことができないものであっても、何らかの基板の上に貼り付けたり成膜したりして一旦シート状に成形された後であって焼成前又は焼成後にこの基板から剥離されたものは、「自立した成形体」に含まれる。具体的には、押し出し成形されたシートは、成形直後から「自立した成形体」である。これに対し、スラリーの塗布膜は、乾

燥前はそれ単体で取り扱うことはできないものの、乾燥されその後基板から剥離された後に「自立した成形体」となる。また、「シート状」の概念には、板状、フレーク状、鱗片状等が含まれる。

[0042] 成形方法としては、原料粉末が成形体内にて結晶方位を揃えて充填される限り、特に限定はない。例えば、ドクターブレード法を用いて、原料粉末を含むスラリーを成膜（成形）することで、原料粉末が結晶方位を揃えて充填された（自立したシート状の）成形体を得ることができる。具体的には、ドクターブレード法を用いる場合、まず、可撓性を有する基板（例えば、PETフィルム等の有機ポリマー板等）に原料粉末を含むスラリーを塗布し、塗布したスラリーを乾燥固化して乾燥膜とする。次に、この乾燥膜を上述の基板から剥離することにより、原料粉末が配向した（結晶方位を揃えて充填された）成形体を得られる。

[0043] また、ドラムドライヤーを用いて、原料粉末を含むスラリーを熱したドラム上に塗布して乾燥させたものをスクレイパーでドラムから掻き取ることで、上述の成形体を得ることができる。さらには、ディスクドライヤーを用いて、原料粉末を含むスラリーを熱した円板面上に塗布して乾燥させたものをスクレイパーで掻き取ることで、上述の成形体を得ることができる。また、原料粉末を含む坯土を用いて押し出し成形することで、上述の成形体を得ることができる。

[0044] あるいは、原料粉末の密度や結晶成長方法を制御することにより、シート状に成形することなく、原料粉末をそのまま用いたり又は軽く解砕したりして、(003)面が少なくとも一軸方向において互いに交差しないように（好ましくは互いに略平行になるように）配向した成形体を合成することも可能である。この場合には後述する（3）成形体解砕工程を省略できる。

[0045] 成形前のスラリーや坯土を調製する段階で、原料粉末を適当な分散媒に分散させたものに対して、バインダーや可塑剤等が適宜加えられてもよいし加えられなくてもよい。バインダー等の添加剤の種類や量は、成形時の原料粉末の充填密度や配向度、あるいは後述の成形体解砕工程における解砕物の形

状を、所望の状態に制御できるように、適宜調整される。具体的には、例えば、解砕前の成形体の柔軟性が高いと、解砕時に解砕物のアスペクト比が大きくなる傾向にある。このため、解砕前の成形体の柔軟性が高くなりすぎないように、バインダーや可塑剤等の種類や添加量が適宜調整され得る。したがって、例えば、解砕前の成形体の柔軟性を制御するために、バインダーの変性や分解が生じる200～500℃程度で同成形体が乾燥されてもよい。

[0046] 原料粉末を含むスラリーを使用する場合は、粘度を0.1～5 Pa・sとなるように調整したり、減圧下で脱泡したりすることが好ましい。さらに、空孔V内に他の化合物を存在させる場合、この化合物と原料粉末とを含むスラリーを調製することが好ましい。

[0047] 成形体の厚さは、120 μm以下であることが好ましく、100 μm以下であることがさらに好ましく、30 μm以下であることが特に好ましい。また、成形体の厚さは、1 μm以上であることが好ましい。成形体の厚さが1 μm以上であれば、自立したシート状の成形体を作製することが容易となる。なお、成形体の厚さは、正極活物質粒子の平均粒子径を決定する直接的な因子となることから、粒子の用途に合わせて適宜設定される。

[0048] (3) 成形体解砕工程

シート状の一次成形体は解砕されて、配向された多数の一次粒子で構成される薄片状の一次成形体粉末とされる。解砕方法の例としては、メッシュにヘラ等で押し付ける方法、ピンミル等の解砕力の弱い解砕機で解砕する方法、気流の中でシート片を互いに衝突させる方法（具体的には、気流分級機に投入する方法）、旋回式ジェットミル、ポット解砕、バレル研磨等が挙げられる。あるいは、ドラムに付着させたシート状の一次成形体を剥ぎ取る際に所望の大きさを粉末に付与するように解砕が行われてもよく、そのような手法の例としては、ドラムに凹凸を付与する、外部から加熱して表面を乾燥させる等の手法が挙げられる。

[0049] 一次成形体粉末の平均アスペクト比が1.2以上であるのが好ましく、より好ましくは1.2～20であり、更に好ましくは1.5～10である。一

次成形体粉末は0.5～25 μmの平均粒子径を有するのが好ましく、より好ましくは1～25 μmであり、更に好ましくは2～10 μmである。このような範囲内で平均アスペクト比及び平均粒子径を適宜調整することにより、後述の二次成形を経て、所望の空隙率で開気孔比率の高い正極活物質を製造することが可能となる。したがって、第二の原料スラリーの形成前に、一次成形体粉末が所望の平均粒子径（例えば0.5～25 μm）を有するように一次成形体粉末を気流分級、篩通し、水簸等により分級するのが好ましい。また、この分級時に分級点を調整して1 μm以下の微粒を残してもよいし、1 μm以下の微粉をある割合で加えてもよい。これにより、二次成形体の空隙率及び開気孔比率を適宜変化させることができる。

[0050] (4) 再スラリー化工程

一次成形体粉末を用いて第二の原料スラリーが形成される。この第二の原料スラリーの調製は、一次成形体粉末を水等の分散媒と混合することによって行ってもよいし、原料粉末及び一次成形体粉末の両方を水等の分散媒に混合することによって行ってもよい。また、バインダーや分散剤を加えてもよいし、加えなくてもよい。このように、第二の原料スラリー中における原料粉末と一次成形体粉末の配合割合を制御することによって、空隙率及び開気孔比率を適宜変化させることができる。第二の原料スラリーが原料粉末及び一次成形体粉末を含む場合、原料粉末及び一次成形体粉末の合計量に対する原料粉末の比率は50質量%以下であるのが好ましく、より好ましくは30質量%以下である。また、一次成形体の粒度分布を調整することによっても、空隙率及び開気孔比率を制御することができる。

[0051] (5) 二次成形工程

第二の原料スラリーを用いて二次成形体粉末が製造される。この二次成形工程は、第二の原料スラリーを用いて二次成形体粉末を作製するものであればいかなる手法も採用可能であり特に限定されない。特に、二次成形体粉末については一次成形体粉末ほど厳密な条件は必要とされない。これは、二次成形体粉末はそれを構成する薄片状の一次成形体粉末の基本的物性を引き継

いでおり、所望の空隙率及び開気孔比率を得ながら一次成形体粉末をランダムに凝集させるという観点から二次成形に付されているにすぎないからである。

[0052] 二次成形体粉末を製造する工程は、第二の原料スラリーをスプレー乾燥することにより行われるのが好ましく、それにより二次成形体粉末を、配向されていない多数の二次粒子で構成される凝集粒子として得ることができる。すなわち、スプレー乾燥時に何ら配向制御処理を行わなければ、焼成後に多数の配向二次粒子がランダムに含まれたドメイン配向凝集粒子をもらさず構成となる。

[0053] (6) リチウム混合工程

所望により、解砕粉末はリチウム化合物と混合されてリチウム混合粉末とされる。リチウム化合物は正極活物質の組成  $LiMO_2$  を最終的に与えることが可能なあらゆるリチウム含有化合物が使用可能であり、好ましい例としては水酸化リチウム、炭酸リチウム等が挙げられる。反応に先立ち、解砕粉末はリチウム化合物と、乾式混合、湿式混合等の手法により混合されるのが好ましい。リチウム化合物の平均粒子径は特に限定されないが、 $0.1 \sim 5 \mu m$  であることが吸湿性の観点からの取扱い容易性及び反応性の観点から好ましい。なお、反応性を高めるために、リチウム量を  $0.1 \sim 40 mol\%$  程度過剰にしてもよい。もっとも、二次成形体粉末はリチウム化合物を含むリチウム混合粉末であってもよく、そのリチウム含有量が必要量を十分に満たす場合にはリチウム混合工程は省略可能である。

[0054] また、ドメイン配向凝集粒子前駆体は、リチウムと混合される前に熱処理を施してもよい。リチウム混合前に前駆体に熱処理を施すことで、前駆体に含まれる水酸化物基等の熱分解成分を除去することができ、後の焼成工程において、リチウムとの反応性を高めることができる。熱処理温度は  $400^\circ C \sim 1000^\circ C$  が好ましい。 $400^\circ C$  以上の温度であると十分な熱分解効果が得られる一方、 $1000^\circ C$  以下であると急激な粒成長の進行を抑制して、焼成工程におけるリチウムとの反応性の低下を回避できる。

[0055] (7) 焼成工程 (リチウム導入)

所望により、リチウム混合粉末は焼成されて二次成形体粉末をリチウム化合物と反応させ、それにより開気孔を備えたリチウム二次電池用正極活物質が得られる。このとき、上述の焼成前混合物を適宜の方法で焼成することで、正極活物質前駆体粒子にリチウムが導入され、それにより正極活物質粒子が得られる。例えば、上述の焼成前混合物を収容した鞘を炉中に投入することで、焼成が行われ得る。この焼成により、正極活物質の合成、さらには粒子の焼結及び粒成長が行われると同時に、薄片状の一次成形体粉末の粒子間隙間に起因する開気孔が形成される。このとき、上述したように、成形体（正極活物質前駆体粒子）中で原料粉末の（001）面が配向しうるため、その結晶方位が継承されることで、所定の組成を有する正極活物質粒子において（003）面が良好に配向したものを得ることができる。

[0056] 焼成温度は、600℃～1100℃が好ましく、この範囲内であると、粒成長が十分となり配向率が高くなるとともに、正極活物質の分解やリチウムの揮発を抑制して所望の組成が実現しやすくなる。焼成時間は1～50時間とするのが好ましく、この範囲内であると、配向率が高くなるとともに、焼成のために消費されるエネルギーの過度の増大を防止できる。

[0057] また、昇温過程において混合したリチウムと前駆体との反応性を高める目的で、焼成温度より低温（例えば400～600℃）で1～20時間の温度保持が行われてもよい。かかる温度保持工程を経ることで、リチウムが溶融するため、反応性を高めることができる。なお、この焼成（リチウム導入）工程における、ある温度域（例えば400～600℃）の昇温速度を調整することによっても、同様の効果が得られる。

[0058] 焼成雰囲気は、焼成中に分解が進まないように適宜設定する必要がある。リチウムの揮発が進むような場合は、炭酸リチウム等を同じ鞘内に配置してリチウム雰囲気とすることが好ましい。焼成中に酸素の放出や、さらには還元が進むような場合、酸素分圧の高い雰囲気で焼成することが好ましい。なお、焼成後に、正極活物質粒子同士の癒着や凝集を解したり、正極活物質粒

子の平均粒子径を調整したりする目的で、適宜、解砕や分級（上述の焼成前の解砕や分級の後に行われるため「二次解砕」あるいは「二次分級」とも称され得る）が行われてもよい。

[0059] また、焼成後、もしくは解砕や分級工程を経た、正極材活物質において、 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ で後熱処理を行われても良い。かかる後熱処理工程を行うことで、一次粒子の表面層を改質することができ、以てレート特性及び出力特性が改善される。また、焼成後、もしくは解砕や分級工程を経た、正極活物質に水洗処理が行われてもよい。かかる水洗処理工程を行うことで、正極活物質粉末の表面に残留した未反応のリチウム原料、あるいは大気中の水分及び二酸化炭素が正極活物質粉末表面に吸着して生成する炭酸リチウムを除去することができ、それにより高温保存特性（特にガス発生抑制）が改善される。

### 実施例

[0060] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。また、各種物性値の測定方法、及び諸特性の評価方法は、以下に示す通りである。

[0061] <一次成形体粒子径 ( $\mu\text{m}$ )>

FE-SEM（電界放射型走査型電子顕微鏡：日本電子株式会社製、製品名「JSM-7000F」）を用いて、一次粒成形体粒子が視野内に10個以上入る倍率を選択して、SEM画像を撮影した。このSEM画像において、10個の一次粒成形体粒子のそれぞれについて、外接円を描いたときの当該外接円の直径を求めた。そして、得られた10個の直径の平均値を、一次粒成形体粒子径とした。

[0062] <一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )>

FE-SEMを用いて、焼成体の一次粒子が視野内に10個以上入る倍率を選択して、SEM画像を撮影した。このSEM画像において、10個の一次粒子のそれぞれについて、外接円を描いたときの当該外接円の直径を求めた。そして、得られた10個の直径の平均値を、一次粒子径とした。

[0063] <一次粒子のアスペクト比>



FE-SEMを用いて、一次粒子が視野内に10個以上入る倍率を選択して、SEM画像を撮影した。このSEM画像において、10個の一次粒子のそれぞれについて、長軸径及び短軸径を求めた後、長軸径を短軸径で除した値を求めた。そして、得られた10個の値の平均値をアスペクト比とした。

[0064] <ドメイン配向凝集粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) >

FE-SEMを用いて、焼成体の二次粒子が視野内に10個以上入る倍率を選択して、SEM画像を撮影した。このSEM画像において、10個の二次粒子のそれぞれについて、外接円を描いたときの当該外接円の直径を求めた。そして、得られた10個の直径の平均値を、ドメイン配向凝集粒子径とした。

[0065] <平均気孔径 ( $\mu\text{m}$ ) >

平均気孔径は、水銀圧入式細孔分布測定装置（株式会社島津製作所製、装置名「オートポア1V9510」）を用いた水銀圧入法によって測定した。

[0066] <空隙率 (%) >

正極材料活物質を樹脂埋めし、クロスセクションポリッシャ（CP）により正極活物質の断面研磨面が観察できるように研磨し、SEM（走査型顕微鏡、「JSM-6390LA」日本電子社製）により、断面イメージを取得する。このイメージを画像処理により、断面中の空隙部分と正極材料部分を分け、 $(\text{空隙部分の面積}) / (\text{空隙部分の面積} + \text{正極材料の面積})$ を求める。これを、10個の2次粒子に対して行い、その平均値を求め、空隙率とした。

[0067] <開気孔比率 (%) >

上述の空隙率の評価法において、空隙部分のうち樹脂が含浸されている部分を開気孔、空隙部分のうち樹脂が含浸されていない部分を閉気孔とし $(\text{開気孔部分の面積}) / (\text{開気孔部分の面積} + \text{閉気孔部分の面積})$ によって求める。これを、10個の2次粒子に対して行い、その平均値を求め、開気孔比率とした。なお、樹脂埋めの際には、開気孔中に十分に樹脂が含浸されるよう、真空含浸装置（ストルアス社製 装置名「シトバック」）を用いて気孔

中に存在する空気を十分に追い出しながら樹脂埋めを行った。

[0068] <配向率 (%)>

二次粒子同士ができるだけ重ならないように、ガラス基板上に二次粒子粉末を配置した後に、この粉末を粘着テープに写し取って合成樹脂に埋めたものを、二次粒子の板面あるいは断面研磨面が観察できるように研磨することで、観察用サンプルを作製した。なお、板面観察の場合は、仕上げ研磨として、コロイダルシリカ ( $0.05 \mu\text{m}$ ) を研磨剤として振動型回転研磨機にて研磨を行った。一方、断面観察の場合は、クロスセクションポリッシャにより研磨を行った。このようにして作製したサンプルに対し、一個の二次粒子中に一次粒子が10個以上見られる視野において、EBSD (電子後方散乱回折像法: 測定ソフト「OIM Data Collection」及び解析ソフト「OIM Analysis」は株式会社TSLソリューションズ製) を用いて、測定のピクセル分解能を  $0.1 \mu\text{m}$  として、各二次粒子の結晶方位解析を行った。これにより、各一次粒子の(003)面について、測定面(研磨面)に対する傾き角度を求めた。角度に対する粒子数のヒストグラム(角度分布)を出力し、一次粒子数が最大(ピーク値)となる角度を、この二次粒子の測定面に対する(003)面傾斜角 $\theta$ とした。この傾斜角 $\theta$ に対し、測定した二次粒子について(003)面が $\theta \pm 10$ 度以内にある一次粒子数を算出した。求めた一次粒子数を全一次粒子数で除することで、測定した二次粒子における(003)面の配向率を算出した。これを異なる10個の二次粒子について行い、その平均値を、(003)面の配向率とした。

[0069] <配向状態>

上記配向率を求める際に、一軸方向に配向しているものを「一軸配向」、全体で見ると配向率が20%以下であるが、一次粒子が複数個同じズレ角を持った粒子群を複数個含むものを「ドメイン一軸配向」、一次粒子単位で配向方位が異なり、配向率が20%以下であるものを「無配向」と分類した。

[0070] <配向二次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )>

上記配向状態を測定する際に、一次粒子が複数個同じズレ角を持った粒子群を10個選択し、それぞれについて、外接円を描いたときの当該外接円の直径を求めた。そして、得られた10個の直径の平均値を、配向二次粒子径とした。

[0071] <出力特性>

電池特性の評価のために、次のようにしてコインセル型電池を作製した。具体的には、得られた二次粒子粉末、アセチレンブラック、及びポリフッ化ビニリデン（PVDF）を、質量比で90：5：5となるように混合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることで、正極活物質ペーストを作製した。このペーストを正極集電体としての厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に均一な厚さ（乾燥後の厚さ50 $\mu$ m）となるように塗布し、乾燥後のシートから直径14mmの円板状に打ち抜いたものを2000kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスすることで、正極板を作製した。このようにして作製した正極板を用いてコインセルを作製した。なお、電解液は、エチレンカーボネート（EC）及びジエチルカーボネート（DEC）を等体積比で混合した有機溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/Lの濃度となるように溶解することで調製した。

[0072] 上述のように作製した特性評価用電池（コインセル）を用いて、以下のよう

に充放電操作を行うことで、出力特性の評価を行った。具体的には、0.1Cレートの電流値で電池電圧が4.3Vとなるまで定電流充電した。その後、電池電圧を4.3Vに維持する電流条件で、その電流値が1/20に低下するまで定電圧充電した。10分間休止した後、2Cレートの電流値で電池電圧が2.5Vになるまで定電流放電し、その後10分間休止した。これらの充放電操作を1サイクルとし、25℃の条件下で合計2サイクル繰り返した。

その後2サイクル目の放電容量を100%とした際の90%時の放電電圧（SOC10%電圧：SOCは「State Of Charge」の略であって充電状態を意味する）において2Cで10秒間直流放電し、電位の変化率を出力特性とした。この数値が小さいほど、出力特性が良いことを示す

。

[0073] <100サイクル後の出力特性維持率>

上記出力特性を評価した試料を充放電レート1Cにおいて、25℃で100サイクル繰り返した後に、再度出力特性を評価し、初期値で除した数値を出力特性維持率とした。

[0074] 例1：造孔材を使用した無配向比較例（活物質前駆体：Ni系）

（1）原料粒子及びスラリーの調製

最初に、混合物における、Ni、Co、Alのモル比が81：15：4となるように、Ni(OH)<sub>2</sub>粉末（株式会社高純度化学研究所製）、Co(OH)<sub>2</sub>粉末（株式会社高純度化学研究所製）、及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O（SASOL社製）を秤量した。次に、かかる秤量物に対して、造孔材（球状：エアウォーター株式会社製、商品名「ベルパールR100」）を添加した。造孔材は、添加後の粉末総重量に対する割合が1%となるように秤量した。そして、造孔材添加後の混合粉末をボールミルにより24時間粉碎・混合することで、原料粒子の粉末を調製した。調製した原料粒子の粉末100部と、分散媒としての純水400部と、バインダー（ポリビニルアルコール：品番VP-18、日本酢ビ・ポパール株式会社製）1部と、分散剤（製品名「マリアリムKM-0521」、日油株式会社製）1部と、消泡剤（1-オクタノール：和光純薬工業株式会社製）0.5部と、を混合した。さらに、この混合物を、減圧下で攪拌することで脱泡するとともに、粘度を0.5Pa・s（ブルックフィールド社製LVT型粘度計を用いて測定）に調整することで、スラリーを調製した。

[0075] （2）原料粒子の成形

スプレードライヤ（大川原化工機株式会社製：型式OC-16）を用い、液量150g/min、入口温度160℃、アトマイザ回転数25000rpmの条件下で、球状の成形体を得た。得られた成形体を50℃/hで600℃まで昇温し、600℃で3時間保持することにより仮焼成を行った。

[0076] （3）リチウム化合物との混合

微粉除去後の粉末と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末（和光純薬工業株式会社製）とを、mol比率で $\text{Li} / (\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}) = 1.05$ となるように混合した。

[0077] (4) 焼成工程（リチウム導入工程）

上述の混合粉末を、高純度アルミナ製のるつぼ内に投入し、酸素雰囲気中（0.1MPa）にて $50^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し、 $760^\circ\text{C}$ で24時間加熱処理することで、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})\text{O}_2$ 粉末を得た。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表1に示されるとおりの結果が得られた。

[0078] (5) 解砕・分級工程

得られた粉末をピンミル（ホソカワミクロン株式会社製、製品名「ファインインパクトミル」、型式160UPZ、回転数5000rpm）にて解砕した後に、気流分級機（日清エンジニアリング株式会社製、製品名「ターボクラシファイア」、型式TC-15）により所望の粒度に調整した。

[0079] 例2及び3：造孔材を使用した配向比較例（活物質前駆体：Ni系）

(1) 原料粒子及びスラリーの調製

最初に、混合物における、Ni、Co、Alのモル比が81：15：4となるように、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末（株式会社高純度化学研究所製）、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末（株式会社高純度化学研究所製）、及び $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （SASOL社製）を秤量した。次に、かかる秤量物に対して、造孔材（球状：エアウォーター株式会社製、商品名「ベルパールR100」）を添加した。造孔材は、添加後の粉末総重量に対する割合が3%（例2）又は5%（例3）となるように秤量した。そして、造孔材添加後の混合粉末をボールミルにより24時間粉碎・混合することで、原料粒子の粉末を調製した。調製した原料粒子の粉末100部と、分散媒としての純水400部と、バインダー（ポリビニルアルコール：品番VP-18、日本酢ビ・ポパール株式会社製）1部と、分散剤（製品名「マリアリムKM-0521」、日油株式会社製）1部と、消泡剤（1-オクタノール：和光純薬工業株式会社製）0.5部と、を

混合した。さらに、この混合物を、減圧下で攪拌することで脱泡するとともに、粘度を $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （ブルックフィールド社製LVT型粘度計を用いて測定）に調整することで、スラリーを調製した。

[0080] (2) 原料粒子の成形

上述のようにして調製したスラリーを、ドクターブレード法によって、PETフィルムの上に、乾燥後の厚さが $25 \mu\text{m}$ となるようにシート状に成形した。得られた成形体を $50^\circ\text{C}/\text{h}$ で $600^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $600^\circ\text{C}$ で3時間保持することにより仮焼成を行った。

[0081] (3) 成形体の解砕、球形化処理及び分級

こうして得られた上述のセラミックスシートを、開口径 $30 \mu\text{m}$ のふるい（メッシュ）に載せ、ヘラで軽く押し付けながらメッシュを通過させて解砕することで、略球形状の $(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})\text{O}$ 粉末を得た。解砕によって得られた粉末を、気流分級機（日清エンジニアリング株式会社製、製品名「ターボクラシファイア」、型式TC-15：排风量 $1.7 \text{ m}^3/\text{min}$ 、分級ロータ回転数 $10000 \text{ rpm}$ ）に、 $20 \text{ g}/\text{min}$ の速度で投入し、得られた粉末のうちの粗粒側のものを回収した。かかる球形化処理（同時に微粉除去による分級も行われる）を、5回繰り返した。

[0082] (4) リチウム化合物との混合

微粉除去後の粉末と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末（和光純薬工業株式会社製）とを、 $\text{mol}$ 比率で $\text{Li} / (\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}) = 1.05$ となるように混合した。

[0083] (5) 焼成工程（リチウム導入工程）

上述の混合粉末を、高純度アルミナ製のるつぼ内に投入し、酸素雰囲気中（ $0.1 \text{ MPa}$ ）にて $50^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し、 $760^\circ\text{C}$ で24時間加熱処理することで、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})\text{O}_2$ 粉末を得た。

[0084] (6) 解砕・分級工程

得られた粉末をピンミル（ホソカワミクロン株式会社製、製品名「ファインインパクトミル」、型式160UPZ、回転数 $5000 \text{ rpm}$ ）にて解砕

した後に、気流分級機（日清エンジニアリング株式会社製、製品名「ターボクラシファイア」、型式TC-15）により所望の粒度に調整した。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表1に示されるとおりの結果が得られた。

[0085] 例4～7：二次成形を行った例（活物質前駆体：Ni系）

(1) 原料粒子及びスラリーの調製

最初に、混合物における、Ni、Co、Alのモル比が81：15：4となるように、Ni(OH)<sub>2</sub>粉末（株式会社高純度化学研究所製）、Co(OH)<sub>2</sub>粉末（株式会社高純度化学研究所製）、及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O（SASOL社製）を秤量した。そして、混合粉末をボールミルにより24時間粉砕・混合することで、原料粒子の粉末を調製した。調製した原料粒子の粉末100部と、分散媒としての純水400部とを混合した。さらに、この混合物を、減圧下で攪拌することで脱泡するとともに、粘度を0.5 Pa・s（ブルックフィールド社製LVT型粘度計を用いて測定）に調整することで、スラリーを調製した。

[0086] (2) 一次成形体の作製

上述のようにして調製したスラリーを、ドクターブレード法によって、PETフィルムの上に、乾燥後の厚さが表1に示される値となるようにシート状に成形した。乾燥後にPETフィルムから剥がしたシート状の成形体を、ファインインパクトミル（ホソカワミクロン製）で解砕し、得られた粉末を気流分級機（日清エンジニアリング株式会社製、製品名ターボクラシファイア、型式TC-15）を用いることで表1に記載された所望の粒子径となる様に分級した。一次成形体粉末の配向率を測定したところ90%であった。

[0087] (3) 二次成形体の作製

得られた一次成形体粉末と(1)で作製した原料粉末とを表1に示される混合比で含んでなる混合粉末100部を分散媒としての純水300部と混合した。得られたスラリーをスプレードライヤ（大川原化工機株式会社製：型式OC-16）を用い、液量150g/min、入口温度160℃、アトマ

イザ回転数25000rpmの条件下で、球状の成形体を得た。

[0088] (4) 焼成工程 (リチウム導入工程)

上述の球状の成形体を、高純度アルミナ製のるつぼ内に投入し、酸素雰囲気中 (0.1MPa) にて50℃/hで昇温し、760℃で24時間加熱処理することで、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})\text{O}_2$ 粉末を得た。

[0089] (5) 解砕・分級工程

得られた粉末をピンミル (ホソカワミクロン株式会社製、製品名「ファインインパクトミル」、型式160UPZ、回転数5000rpm) にて解砕した後に、気流分級機 (日清エンジニアリング株式会社製、製品名「ターボクラシファイア」、型式TC-15) により所望の粒度に調整した。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表1に示されるとおりの結果が得られた。

[0090] 例8：造孔材を使用した無配向比較例 (活物質前駆体：三元系)

原料粒子の調製時の秤量条件及び焼成 (リチウム導入) 条件を下記のように変更したこと以外は例1と同様にして、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 粉末を作製した。すなわち、原料粒子の調製の際に、混合物におけるNi、Co、Mnのモル比が0.5：0.2：0.3となるように、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末 (株式会社高純度化学研究所製)、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末 (株式会社高純度化学研究所製)、及び $\text{MnCO}_3$ 粉末 (東ソー株式会社製) を秤量した。このとき、造孔材は、添加後の粉末総重量に対する割合が1%となるように秤量した。また、焼成 (リチウム導入) 時には、大気雰囲気中にて850℃で20時間加熱処理した。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表2に示されるとおりの結果が得られた。

[0091] 例9：造孔材を使用した配向比較例 (活物質前駆体：三元系)

原料粒子の調製時の秤量条件及び焼成 (リチウム導入) 条件を下記のように変更したこと以外は例2及び3と同様にして、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 粉末を作製した。すなわち、原料粒子の調製の際に、混合物におけるNi、Co、Mnのモル比が0.5：0.2：0.3となるように、Ni



(OH)<sub>2</sub>粉末（株式会社高純度化学研究所製）、Co(OH)<sub>2</sub>粉末（株式会社高純度化学研究所製）、及びMnCO<sub>3</sub>粉末（東ソー株式会社製）を秤量した。このとき、造孔材は、添加後の粉末総重量に対する割合が3%となるように秤量した。また、焼成（リチウム導入）時には、大気雰囲気中で850℃で20時間加熱処理した。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表1に示されるとおりの結果が得られた。

[0092] 例10：二次成形を行った例（活物質前駆体：三元系）

原料粒子の調製時の秤量条件及び焼成（リチウム導入）条件を下記のように変更したこと以外は例4～7と同様にして、Li(Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>)O<sub>2</sub>粉末を作製した。すなわち、原料粒子の調製の際に、混合物におけるNi、Co、Mnのモル比が0.5：0.2：0.3となるように、Ni(OH)<sub>2</sub>粉末（株式会社高純度化学研究所製）、Co(OH)<sub>2</sub>粉末（株式会社高純度化学研究所製）、及びMnCO<sub>3</sub>粉末（東ソー株式会社製）を秤量した。また、焼成（リチウム導入）時には、大気雰囲気中で850℃で20時間加熱処理した。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表1に示されるとおりの結果が得られた。

[0093] 例11：造孔材を使用した無配向比較例（活物質前駆体：固溶体系）

原料粒子の調製条件を下記のように変更し、かつ、表1に示される条件に従ったこと以外は例1と同様にして、固溶体系の二次粒子粉末を作製した。すなわち、Ni、Co、Mnの硫酸塩混合水溶液を、混合物におけるCo、Ni、Mnのモル比が16.3：16.3：67.5となるように合成し、合成した硫酸塩混合水溶液を50℃の湯浴内でNaOHと反応させることで、共沈水酸化物を得た。得られた共沈水酸化物をボールミルにより16時間粉砕・混合することで、原料粒子の粉末を得た。原料粒子の粉末に対して、添加後の全重量に対して0.5wt%の重量となるように、酸化ビスマス（太陽鋳工株式会社製）を加えた。なお、出力特性評価の際に、上記の充放電操作における「4.3V」を「4.8V」に変更するとともに、「2.5V」を「2.0V」に変更した。こうして得られた正極活物質について各種測

定を行ったところ表 1 に示されるとおりの結果が得られた。

[0094] 例 1 2 : 二次成形を行った例 (活物質前駆体 : 固溶体系)

原料粒子の調製条件を下記のように変更し、かつ、表 1 に示される条件に従ったこと以外は例 4 ~ 7 と同様にして、固溶体系の二次粒子粉末を作製した。すなわち、Ni、Co、Mn の硫酸塩混合水溶液を、混合物における Co、Ni、Mn のモル比が 16.3 : 16.3 : 67.5 となるように合成し、合成した硫酸塩混合水溶液を 50 °C の湯浴内で NaOH と反応させることで、共沈水酸化物を得た。得られた共沈水酸化物をボールミルにより 16 時間粉碎・混合することで、原料粒子の粉末を得た。さらに、原料粒子の粉末に対して、添加後の全重量に対して 0.5 wt % の重量となるように、酸化ビスマス (太陽鋳工株式会社製) を加えた。なお、出力特性評価の際に、上記の充放電操作における「4.3 V」を「4.8 V」に変更するとともに、「2.5 V」を「2.0 V」に変更した。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表 1 に示されるとおりの結果が得られた。

[0095]

[表1]

	活物質前駆体の材料系	一次成形		二次成形		正極活物質の物性										電池特性	
		造孔材量	一次成形体粉末の粒径(μm)	一次成形(一次成形粉末): (原料粉末)の混合比(質量比)	一次粒子径(μm)	一次粒子径/平均気孔径	一次粒子のアスペクト比	ドメイン配向(μm)	(003)面配向率(%)	配向状態	配向二次粒子径(μm)	平均気孔径(μm)	空隙率(%)	開孔比率(%)	初期出力特性	100サイクル後の出力特性維持率(%)	
例1(比較)	Ni系	1	30	二次成形なし※	0.5	1.0	1.4	15	0	無配向	-	0.5	1	10	0.40	85	
例2(比較)	Ni系	3	40	二次成形なし※	1.2	0.8	1.4	15	90	一軸配向	-	1	5	50	0.32	83	
例3(比較)	Ni系	5	80	二次成形なし※	0.7	1.4	1.2	20	90	一軸配向	-	1	8	70	0.26	86	
例4	Ni系	-	3	70:30	0.3	1.7	1.4	15	10	ドメイン一軸配向	1	0.5	3	70	0.25	93	
例5	Ni系	-	7	50:50	1.0	0.5	1.3	20	10	ドメイン一軸配向	5	0.5	5	85	0.22	94	
例6	Ni系	-	7	80:20	0.7	2.9	1.3	15	5	ドメイン一軸配向	4	2	10	90	0.23	92	
例7	Ni系	-	10	90:10	0.6	5.0	1.2	25	5	ドメイン一軸配向	8	3	25	90	0.22	93	
例8(比較)	三元系	1	50	二次成形なし※	0.8	1.4	1.3	20	0	無配向	-	1.1	2	10	0.13	86	
例9(比較)	三元系	3	50	二次成形なし※	0.8	1.5	1.2	20	90	一軸配向	-	1.2	5	50	0.09	87	
例10	三元系	-	6	70:30	0.7	1.1	1.4	20	10	ドメイン一軸配向	4	0.8	10	80	0.09	93	
例11(比較)	固溶体系	2	30	二次成形なし※	0.5	1.0	1.2	15	0	無配向	-	0.5	5	50	0.95	60	
例12	固溶体系	-	10	80:20	0.3	1.3	1.2	15	5	ドメイン一軸配向	5	0.4	5	90	0.65	70	

※二次成形を行わなかったことに伴い、一次成形体粉末と原料粉末を混合する操作は行われなかった。

[0096] 変形例の例示列举

上述の実施形態や具体例は、出願人が取り敢えず本願の出願時点において最良であると考えた本発明の具現化の一例を単に示したものにすぎないのであって、本発明はこれらによって何ら限定されるべきものではない。よって、上述の実施形態や具体例に対して、本発明の本質的部分を変更しない範囲内において、種々の変形が適宜施されてよいのは言うまでもない。

[0097] 空隙内には、他の化合物が存在していてもよい。例えば、電解質や導電材、レート特性に優れた他のリチウムイオン正極活物質、粒径の異なる正極活物質等が空隙内に存在すると、レート特性やサイクル特性がさらに改善する。空隙内に他の化合物を存在させる方法としては、一次成形体を作製正極活物質粒子を成形する際に、化合物を原料粒子に混合しておく手法等がある。

[0098] さらに、単結晶一次粒子又は正極活物質粒子の表面を他の材料で被覆してもよい。被覆する材料により、材料の熱安定性や化学的な安定性が改善されたり、レート特性が改善されたりする。被覆する材料の例としては、化学的に安定なアルミナ、ジルコニア、フッ化アルミナ等；リチウムの拡散性に優れるコバルト酸リチウム等の材料；電子伝導性に優れるカーボン；正極活物質粒子の内部への電解液の含浸性を上げるポリマー（例えばPVDF（ポリフッ化ビニリデン））が挙げられる。

[0099] 本発明による正極活物質の適用対象であるリチウム二次電池の構成は、上記実施例に開示した具体的な電池構成に限定されない。例えば、巻芯に捲回された円筒型のリチウム二次電池に対しても、本発明による正極活物質は好適に適用され得る。また、本発明の正極活物質が適用可能な電池は、いわゆる液体型の電池構成に限定されるものではなく、例えば、ゲルポリマー電解質、ポリマー電解質等を電解質として用いた構成も採用可能である。

[0100] また、本発明の課題を解決するための手段を構成する各要素における、作用／機能的に表現されている要素は、上述の実施形態や変形例にて開示されている具体的構造の他、当該作用又は機能を実現可能ないかなる構造をも含む。さらに、本明細書にて引用した先行出願や各公報の内容（明細書及び図

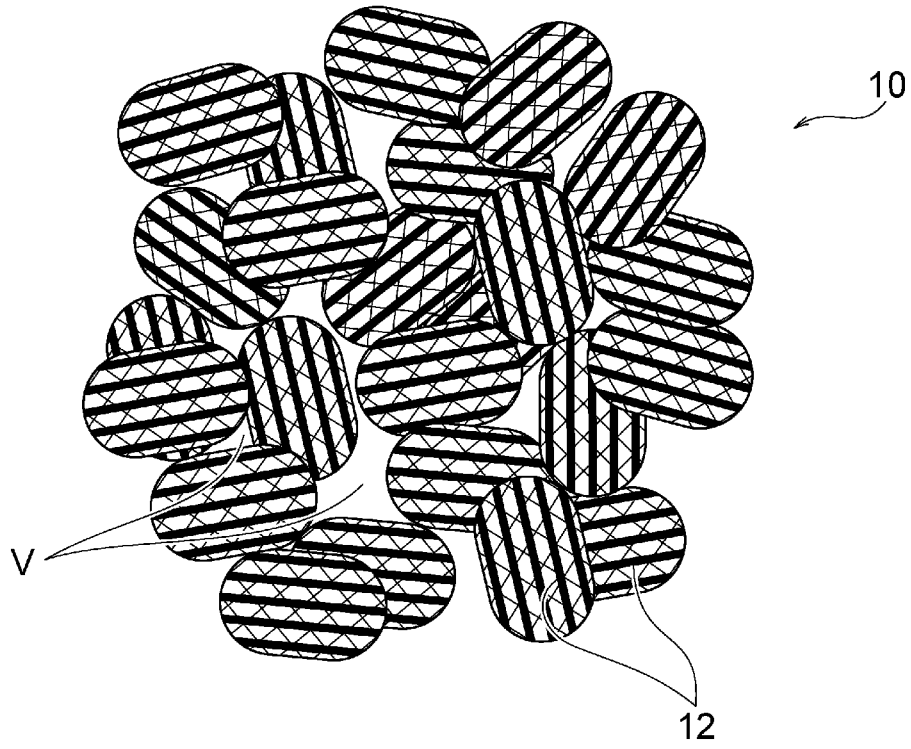
面を含む) は、本明細書の一部を構成するものとして適宜援用され得る。

## 請求の範囲

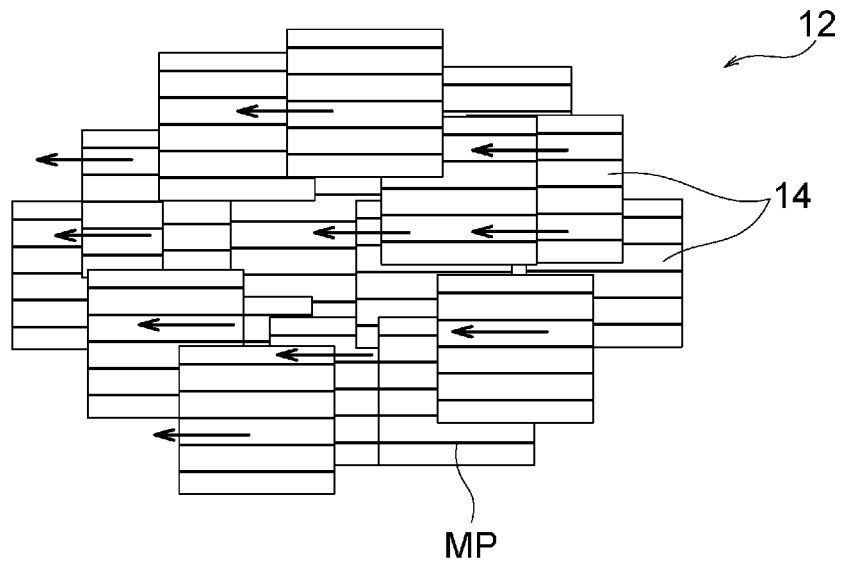
- [請求項1] 層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物からなり且つ(003)面が少なくとも一軸方向において互いに交差しないように配向されてなる複数の一次粒子で構成される配向二次粒子を、隣接する配向二次粒子間で互いに異なる配向方位で複数個含んでなるドメイン配向凝集粒子からなる、リチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 個々の前記配向二次粒子において、前記複数の一次粒子はそれらの(003)面が互いに略平行になるように配向されてなる、請求項1に記載の正極活物質。
- [請求項3] 前記ドメイン配向凝集粒子が開気孔構造を有する、請求項1又は2に記載の正極活物質。
- [請求項4] 前記ドメイン配向凝集粒子が50%以上の開気孔比率及び1~30%の空隙率を有する、請求項1~3のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項5] 前記ドメイン配向凝集粒子が、全体として、20%以下の(003)面配向率を有する、請求項1~4のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項6] 前記ドメイン配向凝集粒子が0.1~5 $\mu\text{m}$ の平均気孔径を有する、請求項1~5のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項7] 前記ドメイン配向凝集粒子が、1~100 $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する、請求項1~6のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項8] 前記配向二次粒子が、0.1~20 $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する、請求項1~7のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項9] 前記一次粒子が、0.1~5 $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する、請求項1~8のいずれか一項に記載の正極活物質。
- [請求項10] 前記平均気孔径で前記一次粒子の平均粒子径を除いた値が0.1~5である、請求項9に記載の正極活物質。
- [請求項11] 前記一次粒子が、1.0以上2.0未満の平均アスペクト比を有す

る、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の正極活物質。

[図1]

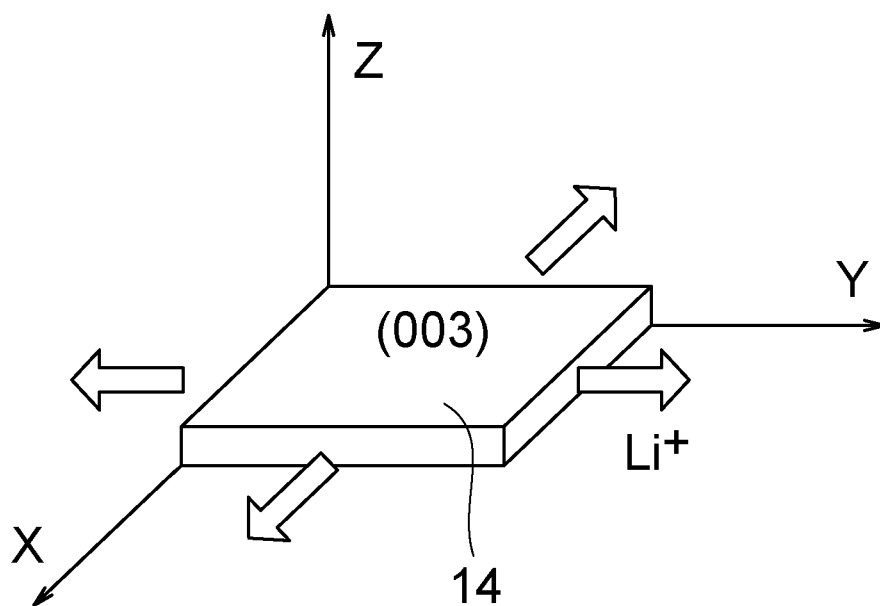


[図2]

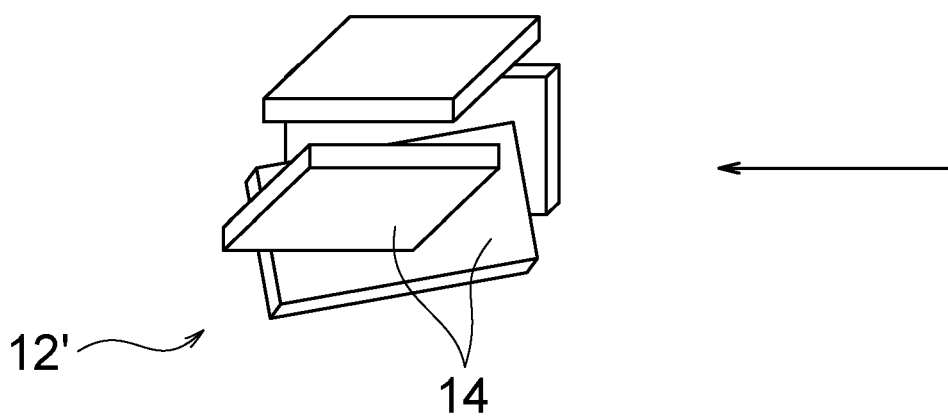




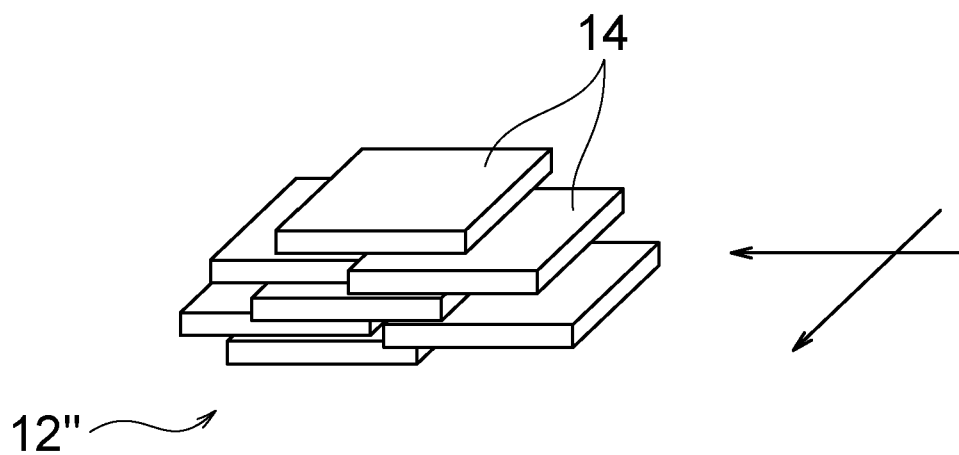
[圖3]



[圖4]



[圖5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/072530

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 1996-2013  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-117241 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 May 2009 (28.05.2009), claim 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2009-295514 A (Toyota Motor Corp.), 17 December 2009 (17.12.2009), claim 1 (Family: none)	1-11
A	WO 2010/074304 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claim 1 & JP 4703785 B & US 2010/0159325 A1 & EP 2369664 A1	1-11

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
11 September, 2013 (11.09.13)

Date of mailing of the international search report  
24 September, 2013 (24.09.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/072530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/137391 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), claim 1 & US 2012/0256337 A1	1-11

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-117241 A (三菱化学株式会社) 2009.05.28, 請求項1 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2009-295514 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.12.17, 請求項1 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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

11.09.2013

国際調査報告の発送日

24.09.2013

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)

赤樫 祐樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3438

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/074304 A1 (日本碍子株式会社) 2010. 07. 01, 請求の範囲 1 & JP 4703785 B & US 2010/0159325 A1 & EP 2369664 A1	1-11
A	WO 2012/137391 A1 (日本碍子株式会社) 2012. 10. 11, 請求項 1 & US 2012/0256337 A1	1-11