

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4694655号  
(P4694655)

(45) 発行日 平成23年6月8日(2011.6.8)

(24) 登録日 平成23年3月4日(2011.3.4)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 M 4/505 (2010.01) HO 1 M 4/50 1 O 2  
 CO 1 G 45/00 (2006.01) CO 1 G 45/00  
 HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 Z H V A

請求項の数 4 (全 29 頁)

|               |                              |           |   |
|---------------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2010-529583 (P2010-529583) | (73) 特許権者 | 000006183<br>三井金属鉱業株式会社<br>東京都品川区大崎1丁目11番1号 |
| (86) (22) 出願日 | 平成22年3月31日(2010.3.31)        | (74) 代理人  | 110000707<br>特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所             |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2010/055829            | (72) 発明者  | 蔭井 慎也<br>広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内          |
| (87) 国際公開番号   | W02010/114015                | (72) 発明者  | 宮之原 啓祐<br>広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内         |
| (87) 国際公開日    | 平成22年10月7日(2010.10.7)        | (72) 発明者  | 畑 祥巳<br>広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内           |
| 審査請求日         | 平成22年8月3日(2010.8.3)          |           |   |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2009-87257 (P2009-87257)   |           |   |
| (32) 優先日      | 平成21年3月31日(2009.3.31)        |           |   |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           |   |
| 早期審査対象出願      |                              |           |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用正極活物質材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $Li_{1+x}M_{2-x}O_4$  (但し、式中のMは、Mn、Al及びMgの3元素からなる。 $x$ は0.01~0.08である。0である。) で表わされるスピネル型(Fd3-m)リチウム遷移金属酸化物と、ホウ素化合物とを含有するリチウム電池用正極活物質材料であって、

スピネル型(Fd3-m)リチウム遷移金属酸化物は、ファンダメンタル法を用いたりートベルト法で測定されるLi-Oの原子間距離が1.978~2.006であり、リチウム電池用正極活物質材料について、下記測定方法で測定される磁着物量が600ppb以下であることを特徴とする、リチウム電池用正極活物質材料。

(磁着物量の測定方法)

500cc蓋付き樹脂性容器を用いて、正極活物質材料(粉体)100gに、イオン交換水500ccと、テトラフルオロエチレンで被覆された円筒型攪拌子型磁石(KANETEC社製TESLAMETER型式TM-601を用いて磁力を測定した場合に、磁力範囲が100mT~150mTに入る磁石)1個を加えて、ボールミル回転架台にのせ、回転させてスラリー化する。次に、磁石を取り出し、イオン交換水に浸して超音波洗浄機にて、磁石に付着した余分な粉を除去する。次に、磁石を取り出し、王水に浸して王水中で80で30分間加温して磁着物を溶解させ、磁着物が溶解している王水をICP発光分析装置にて鉄、ニッケル、クロム及び亜鉛の量を分析し、これらの合計量を磁着物量として正極活物質材料重量当りの磁着物量を算出する。

## 【請求項 2】

スピネル型リチウム遷移金属酸化物は、一般式  $Li(Li_xMg_yAl_zMn_{2-x-y-z})O_4$  (但し、 $0.01 < x < 0.08$ 、 $0.02 < y < 0.07$ 、 $0.06 < z < 0.14$ 、 $0 < z < 0.14$  である。) で表わされることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム電池用正極活物質材料。

## 【請求項 3】

スピネル型リチウム遷移金属酸化物の結晶子サイズが  $500\text{ nm} \sim 2000\text{ nm}$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム電池用正極活物質材料。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のリチウム電池用正極活物質材料を正極活物質として備えた電気自動車用又はハイブリッド電気自動車用のリチウム電池。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウム電池の正極活物質として用いることができ、特にパワーツールと呼ばれる電動工具や、電気自動車 (EV: Electric Vehicle) やハイブリッド電気自動車 (HEV: Hybrid Electric Vehicle) 等に搭載される電池の正極活物質として好適に用いることができるリチウム電池用正極活物質材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

20

リチウム電池、特にリチウム二次電池は、エネルギー密度が大きく、寿命が長いなどの特徴を有しているため、ビデオカメラ等の家電製品や、ノート型パソコン、携帯電話機等の携帯型電子機器、パワーツールなどの電動工具などの電源として広く用いられており、最近では、電気自動車 (EV) やハイブリッド電気自動車 (HEV) などに搭載される大型電池へも応用されている。

## 【0003】

リチウム二次電池は、充電時には正極からリチウムがイオンとして溶け出して負極へ移動して吸蔵され、放電時には逆に負極から正極へリチウムイオンが戻る構造の二次電池であり、その高いエネルギー密度は正極材料の電位に起因することが知られている。

## 【0004】

30

この種のリチウム二次電池の正極活物質としては、層構造をもつ  $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$  などのリチウム遷移金属酸化物のほか、 $LiMnO_4$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_4$  などのマンガン系のスピネル構造 (Fd3-m) を有するリチウム遷移金属酸化物 (本発明では「スピネル型リチウム遷移金属酸化物」或いは「LMO」とも称する) が知られている。

## 【0005】

マンガン系のスピネル型リチウム遷移金属酸化物 (LMO) は、原料価格が安く、毒性がなく安全であり、しかも過充電に強い性質を有することから、電気自動車 (EV) やハイブリッド電気自動車 (HEV) などの大型電池用の次世代正極活物質として着目されている。また、3次元的に  $Li$  イオンの挿入・脱離が可能なスピネル型リチウム遷移金属酸化物 (LMO) は、層構造をもつ  $LiCoO_2$  などのリチウム遷移金属酸化物に比べて出力特性に優れているため、パワーツールと呼ばれる工具や、EV、HEV 用電池などのように優れた出力特性が要求される用途に利用が期待されており、さらなる出力特性の向上が図られている。

40

## 【0006】

出力特性を改善したスピネル型リチウム遷移金属酸化物 (LMO) として、従来、特許文献 1 には、組成式  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{u-y}F_y$  (但し、 $0.02 < x < 0.1$ 、 $y < u < 3$ 、 $(2u - y - 1 - x) / (2 - x) < 4$ 、 $3.9 < u < 4.1$  である。) で示され、平均粒径が  $1 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$  の範囲であるリチウムマンガン複合酸化物が開示されている。

## 【0007】

50

また、特許文献2には、組成式  $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Mg_yO_4$  ( $x=0.03\sim 0.15$ ,  $y=0.005\sim 0.05$ ) で示され、比表面積が  $0.5\sim 0.8\text{ m}^2/\text{g}$  であり、且つナトリウム含有量が  $1000\text{ ppm}$  以下である  $Li-Mn$  系スピネル化合物が開示されている。

【0008】

スピネル型リチウム遷移金属酸化物 (LMO) は、層構造をもつ  $LiCoO_2$  などのリチウム遷移金属酸化物に比べて、充填密度が小さいため、体積当たりの放電容量が低いという課題を抱えていた。

そのため、例えば特許文献3等には、融点が  $800$  以下の酸化物の元素、例えばホウ素 (B) を添加して焼成することで、スピネル型リチウム遷移金属酸化物 (LMO) の結晶の生成および成長を促進させる、すなわち結晶粒子が集合した微粒子の焼結を促進させて緻密な微粒子として充填密度 (タップ密度) を高める技術が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平11-045710号公報

【特許文献2】特開2002-033101号公報

【特許文献3】特開平11-171551号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

20

電気自動車 (EV) やハイブリッド自動車 (HEV) に搭載される電池は、ビデオカメラやノート型パソコン、携帯電話機などの民生品用電池に比べて、電池の出力をさらに高めることができる正極活物質を開発することが求められる。ところが、前述のように、スピネル型リチウム遷移金属酸化物 (LMO) を焼成する際にホウ素 (B) 等を添加して結晶の生成および成長を促進させると、結晶粒子が集合した微粒子 (「一次粒子」ともいう) が大きくなるため、充填密度 (タップ密度) を高めることができる反面、出力が得られ難くなるという課題を抱えていた。

他方、EVやHEVに搭載される電池には、長期保存時の信頼性、特に高温充電保存時の電圧低下が少ないことが求められる。

【0011】

30

そこで本発明は、充填密度 (タップ密度) を高めることができ、同時に出力特性を高めることができ、さらには高温充電保存時の電圧低下が少ない、新たなリチウム電池用正極活物質材料を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、一般式  $Li_{1+x}M_{2-x}O_4$  (但し、式中のMは、Mn、Al及びMgを含む遷移金属であり、xは  $0.01\sim 0.08$  である。0である。) で表わされるスピネル型 (Fd3-m) リチウム遷移金属酸化物と、ホウ素化合物とを含有するリチウム電池用正極活物質材料であって、

スピネル型 (Fd3-m) リチウム遷移金属酸化物は、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定される  $Li-O$  の原子間距離が  $1.971\sim 2.006$  であり、

40

リチウム電池用正極活物質材料について、下記測定方法で測定される磁着物量が  $600\text{ ppb}$  以下であることを特徴とするリチウム電池用正極活物質材料を提案するものである。

【0013】

上記の磁着物量は、 $500\text{ cc}$  蓋付き樹脂性容器を用いて、正極活物質材料 (粉体)  $100\text{ g}$  に、イオン交換水  $500\text{ cc}$  と、テトラフルオロエチレンで被覆された円筒型攪拌子型磁石 (KANETEC社製TESLA METER 型式TM-601を用いて磁力を測定した場合に、磁力範囲が  $100\text{ mT}\sim 150\text{ mT}$  に入る磁石) 1個を加えて、ボールミル回転架台にのせ、回転させてスラリー化する。次に、磁石を取り出し、イオン交換

50

水に浸して超音波洗浄機にて、磁石に付着した余分な粉を除去する。次に、磁石を取り出し、王水に浸して王水中で80分で30分間加温して磁着物を溶解させ、磁着物が溶解している王水をICP発光分析装置にて鉄、ニッケル、クロム及び亜鉛の量を分析し、これらの合計量を磁着物量として正極活物質材料重量当りの磁着物量を算出することにより求めることができる。

#### 【0014】

本発明のリチウム電池用正極活物質材料は、ホウ素化合物を含有しないスピネル型リチウム遷移金属酸化物に比べ、微粒子の焼結が促進される結果、緻密な微粒子となり、充填密度(タップ密度)を高めることができると共に、高負荷放電(3C)での放電容量を高めることができる。また、ホウ素化合物を添加してスピネル型リチウム遷移金属酸化物を焼成すると、焼結が促進されて比表面積が小さくなるため通常は出力特性を得られ難くなるが、本発明の場合には、Li-Oの原子間距離を所定範囲に規定することで、Liイオンの出入りを容易にして出力特性を高めることができる。

さらに、所定の測定方法で検出される磁着物量を規定することにより、微小短絡(電圧降下)を生じ難くすることができる。特に充電状態のまま長時間高温に維持された状態での短絡(電圧降下)を防止することができる。

#### 【0015】

よって、本発明のリチウム電池用正極活物質材料をリチウム電池の正極活物質材料として利用すれば、高負荷放電(3C)での放電容量が高く、しかも高出力を得ることができ、さらに高温充電保存時の電圧低下が少ないため、例えばノート型パソコン、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、液晶テレビ、電気シェーバー、携帯ラジオ、ヘッドホンステレオ、バックアップ電源、ペースメーカー、補聴器などに使われる電池の正極活物質として利用可能である。中でもEV、HEV等に搭載される電池の正極活物質として特に好適に利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0016】

【図1】実施例、参考実施例及び参考比較例で得られたサンプルの電池特性を評価するために作製した電気化学用セルの構成を示した図である。

【図2】参考実施例及び参考比較例で得られたサンプルについて、Li-Oの原子間距離(「Li-O」と出力特性評価結果(「出力」との関係を示したグラフである。

【図3】参考実施例及び参考比較例で得られたサンプルについて、結晶子サイズと高温サイクル寿命特性評価結果(「高温サイクル」との関係を示したグラフである。

【図4】参考実施例6で得られたサンプルのSEM写真である。

【図5】参考実施例8で得られたサンプルのSEM写真である。

【図6】参考実施例10で得られたサンプルのSEM写真である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0017】

以下、本発明の実施形態について説明する。但し、本発明の範囲が下記実施形態に限定されるものではない。

#### 【0018】

#### [本正極活物質材料]

本実施形態のリチウム電池用正極活物質材料(以下「本正極活物質材料」という)は、スピネル型(Fd3-m)リチウム遷移金属酸化物(以下「本LMO」という)と、ホウ素化合物とを含有し、所定の方法で測定される磁着物量が所定範囲にあることを特徴とする粉体である。

#### 【0019】

本発明において「含有する」とは、特に記載しない限り、当該主成分の機能を妨げない限りにおいて他の成分を含有することを許容する意を包含するものである。当該主成分の含有割合を特定するものではないが、少なくとも50質量%以上、特に70質量%以上、中でも90質量%以上、その中でも95質量%以上(100%含む)を占めるのが好まし

10

20

30

40

50

い。

例えば、本正極活物質材料は、不純物として $SO_4$ を1.5重量%以下、その他の元素をそれぞれ0.5重量%以下であれば含んでいてもよい。この程度の量であれば、本正極活物質材料の性能にほとんど影響しないと考えられるからである。

【0020】

<本LMO>

本LMOは、一般式(1)  $\cdot \cdot Li_{1+x} M_{2-x} O_4$  (但し、式中のMは、Mn、Al及びMgを含む遷移金属であり、xは0.01~0.08である。0である。) で表わされるスピネル型(Fd3-m)リチウム遷移金属酸化物であって、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定されるLi-Oの原子間距離が1.971 ~ 2.006 である。 10

【0021】

本LMOは、一般式(2)  $\cdot \cdot Li(Li_x Mg_y Al_z Mn_{2-x-y-z}) O_4$  (但し、0.01 x 0.08、0.02 y 0.07、0.06 z 0.14、0である。) で表わされるリチウム遷移金属酸化物であるのが好ましい。

【0022】

一般式(2)において「x」は、0.01~0.08であるのが好ましく、中でも0.01~0.05、特に0.01~0.03であるのがより好ましい。

また、「y」は、0.02~0.07であるのが好ましく、中でも0.02~0.06、特に0.02~0.04であるのがより好ましい。 20

また、「z」は、0.06~0.14であるのが好ましく、中でも0.07~0.13、特に0.11~0.13であるのがより好ましい。

なお、スピネル構造のものは一般的に酸素欠損を含むため、上記一般式(2)において酸素の原子比は多少の不定比性(4 - (0))を有してもよいし、酸素の一部がフッ素で置換されていてもよい。

【0023】

(Li-Oの原子間距離)

本LMOで規定するLi-Oの原子間距離は、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定される値の最近接サイト間距離である。

【0024】

本LMOにおいては、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定されるLi-Oの原子間距離が1.971 ~ 2.006 であることが重要である。Li-Oの原子間距離を1.971 ~ 2.006 に制御することで、リチウム二次電池の正極活物質として用いた場合の出力特性を有意に高めることができる。かかる観点から、Li-Oの原子間距離は1.971 ~ 2.004 であるのがさらに好ましく、特に1.978 ~ 2.004 がより好ましく、中でも特に1.978 ~ 1.990 であるのがさらに好ましい。 30

【0025】

(Mn-Oの原子間距離)

本LMOで規定するMn-Oの原子間距離は、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定される値の最近接サイト間距離である。 40

【0026】

本LMOにおいては、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定されるMn-Oの原子間距離は1.932 ~ 1.948 であることが好ましく、特に1.933 ~ 1.945、中でも特に1.940 ~ 1.945 であるのが好ましい。Mn-Oの原子間距離を1.932 ~ 1.948 に制御することで、リチウム二次電池の正極活物質として用いた場合の出力特性をより有意に高めることができる。

【0027】

(結晶子サイズ)

本LMOの結晶子サイズは500nm~2000nmであるのが好ましく、特に750 50

nm ~ 1750 nmであるのがより好ましく、中でも1000 nm ~ 1750 nmであるのがより一層好ましい。

本LMOの結晶子サイズを500 nm ~ 2000 nmに規定することで、一次粒子内の界面の数を減らして高負荷放電(3C)での放電容量を高めることができる。

このように結晶子サイズを調整するには、焼成温度の制御のほか、ホウ素化合物を添加して焼成することによっても調整することができる。

#### 【0028】

ここで、「結晶子」とは、単結晶とみなせる最大の集まりを意味し、XRD測定しリートベルト解析を行なうことにより求めることができる。

複数の結晶子によって構成され、SEM(例えば3000倍)で観察した際、粒界によって囲まれた最も小さな単位の粒子を、本発明では「1次粒子」という。したがって、1次粒子には単結晶及び多結晶が含まれる。

また、複数の1次粒子がそれぞれの外周(粒界)の一部を共有するようにして凝集し、他の粒子と孤立した粒子を、本発明では「2次粒子」又は「凝集粒子」という。ちなみに、レーザー回折散乱式粒度分布測定法は、凝集した粉粒を一個の粒子(凝集粒子)として捉えて粒径を算出する測定方法であり、平均粒径(D50)は、50%体積累積粒径、すなわち体積基準粒度分布のチャートにおいて体積換算した粒径測定値の累積百分率表記の細かい方から累積50%の径を意味する。

#### 【0029】

なお、電池の正極活物質として使用した後、すなわち充放電後のスピネル型リチウム遷移金属酸化物のLi-O間距離を測定することで、初期状態のスピネル型リチウム遷移金属酸化物のLi-O間距離を求めることが可能である。

充放電後のスピネル型リチウム遷移金属酸化物のLi-O間距離を測定するには、電池を解体してスピネル型リチウム遷移金属酸化物を取り出した後、対極リチウム相当で3.0Vまで放電した状態のスピネル型リチウム遷移金属酸化物を作製し、アルゴン雰囲気中ポリエチレン袋に封入して、XRDの回折角2θ測定範囲30~120°でLi-O間距離を測定すればよい。この際、30°以上で測定する理由は、導電材、結着剤の回折ピークがある領域でありスピネル型リチウム遷移金属酸化物の回折強度に影響があるためである。

このようにして測定される充放電後のスピネル型リチウム遷移金属酸化物のLi-O間距離は、初期状態に比べて約0.1オングストローム低下することが分かっている。よって、この低下分を考慮することにより、初期状態のスピネル型リチウム遷移金属酸化物のLi-O間距離を求めることができる。

#### 【0030】

<ホウ素化合物>

本正極活物質材料は、本LMOと共にホウ素化合物を含有するものである。このように、本LMOと共にホウ素化合物を含有する粉体は、ホウ素化合物を含有しないLMOに比べ、充填密度(タップ密度)を高めることができると共に、高負荷放電(3C)での放電容量を高めることができる。すなわち、スピネル型リチウム遷移金属酸化物を焼成する際にホウ素化合物を添加して焼成することで、スピネル型リチウム遷移金属酸化物(LMO)の結晶粒子が集合した微粒子の焼結を促進でき、緻密な凝集微粒子(2次粒子)を形成できるため、充填密度(タップ密度)を高めることができる。同時に、スピネル型リチウム遷移金属酸化物(LMO)の結晶の生成および成長を促進できるため、スピネル型リチウム遷移金属酸化物の結晶子サイズを大きくすることができ、一次粒子内の界面の数を減らして高負荷放電(3C)での放電容量を高めることができる。

また、ホウ素化合物を添加してスピネル型リチウム遷移金属酸化物を焼成すると、焼結が促進されて比表面積が小さくなるため通常は出力を得られ難くなるが、本発明の場合には、Li-Oの原子間距離を所定範囲に規定することで、Liイオンの出入りを容易にして出力特性を高めることができる。

#### 【0031】

この際、ホウ素化合物は、ホウ素（B元素）を含有する化合物であればよい。

焼成前に添加したホウ素化合物は焼成によって形態が変化するものと考えられるが、その形態を正確に特定することは困難である。但し、後述する実施例で確かめているように、当該ホウ素（B元素）は水で溶出される状態で存在していることから、当該B元素はスピネル構成元素ではなく、何らかの形態のホウ素化合物としてスピネルの外に存在していることが確認されている。よって、スピネル中にホウ素（B元素）は存在せず、結晶粒子の表面と内部においてホウ素（B元素）の明確な濃度勾配が存在することもない。

#### 【0032】

ホウ素化合物は、上記の如くスピネル型リチウム遷移金属酸化物を焼成する際にホウ素化合物を添加して焼成することで、スピネル型リチウム遷移金属酸化物（LMO）の焼結を促進する役割を果たすため、同様の効果を有する他の物質、すなわち融点が焼成温度以下の物質、例えばバナジウム化合物（ $V_2O_5$ ）、アンチモン化合物（ $Sb_2O_3$ ）、リン化合物（ $P_2O_5$ ）などの化合物も同様の効果を得ることができるものと考えられる。

10

#### 【0033】

<磁着物量>

本正極活物質材料においては、所定の方法で測定される磁着物量が600ppb以下であることが重要である。つまり、高温充電時保存時の電圧低下が生じ難い電池を製造するという観点から、当該磁着物量を600ppb以下にすることが重要である。磁着物量の下限值はゼロであるのが好ましいが、現実的には0ppbとすることは極めて難しいため、実現性を考慮すると0<磁着物量 600、具体的には5ppb~600ppbであるのが好ましい。但し、除去するためのコストを考慮すると、さらに10ppb~600ppb

20

ppb 或いは20ppb~500ppbの範囲に調整するのが好ましい。

#### 【0034】

上記の磁着物量は、次のような方法で測定される値である。

すなわち、上記の磁着物量は、500cc蓋付き樹脂性容器を用いて、正極活物質材料（粉体）100gに、イオン交換水500ccと、テトラフルオロエチレンで被覆された円筒型攪拌子型磁石（KANETEC社製TESLAMETER型式TM-601を用いて磁力を測定した場合に、磁力範囲が100mT~150mTに入る磁石）1個を加えて、ポールミル回転架台にのせ、回転させてスラリー化する。次に、磁石を取り出し、イオン交換水に浸して超音波洗浄機にて、磁石に付着した余分な粉を除去する。次に、磁石を取り出し、王水に浸して王水中で80℃で30分間加温して磁着物を溶解させ、磁着物が溶解している王水をICP発光分析装置にて鉄、ニッケル、クロム及び亜鉛の量を分析し、これらの合計量を磁着物量として正極活物質材料重量当りの磁着物量を算出することにより求めることができる。

30

#### 【0035】

上記の測定方法は、JIS G 1258:1999を参酌して、磁石に付着した磁着物量を酸溶解して磁着物量を定量する方法である。

磁石に付着した磁着物は微量であるため、磁石ごと酸性溶液に浸漬させて磁着物を酸溶解させる必要がある。そこで、磁石には、テトラフルオロエチレンで被覆された磁石を用い、測定前に各磁石の強度を測定している。

40

なお、磁石の磁力は、例えば130mTの磁力を有する磁石として市販されている同じ種類の磁石であっても、KANETEC社製TESLAMETER型式TM-601を用いて磁力を測定してみると、100mT~150mT程度の範囲で測定値がズレることが分かっている。その一方、このように測定した磁力が100mT~150mT程度の範囲内にある磁石であれば、本発明が規定する磁着物量は同様になることを確認しているため、本発明では、磁着物量の測定方法における磁石の磁力を100mT~150mTという範囲をもって規定するものである。

#### 【0036】

<1次粒子の平均粒径>

50

本正極活物質材料の1次粒子の平均粒径は、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、特に $0.7\ \mu\text{m} \sim 4.0\ \mu\text{m}$ 、中でも特に $1.0\ \mu\text{m} \sim 3.0\ \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

1次粒子の平均粒径は、走査電子顕微鏡(HITACHI S 3500N)を使用し、加速電圧20kV、倍率3000倍にて観察し、電子顕微鏡写真の1次粒子像を画像解析ソフト(OLYMPUS製 analysis FIVE)を用いて算出して求めることができる。

#### 【0037】

<2次粒子の形態>

本正極活物質材料の2次粒子の形態としては、丸く凝集してなる凝集粒子(2次粒子)を含んでいるものが好ましい。このように丸く凝集してなる凝集粒子(2次粒子)を含むことによって、粉としての流動性が良くなり活物質としての塗工性を高めることができる。

10

例えば熱噴霧乾燥機(スプレードライヤー)を用いて造粒処理を行ってから焼成することによって、丸く凝集してなる凝集粒子(2次粒子)を含むように調製することができる。但し、このような方法に限るものではない。

#### 【0038】

<粒度分布>

本正極活物質材料のレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる平均粒径( $D_{50}$ )は、 $10.0\ \mu\text{m} \sim 23.0\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、特に $13.0\ \mu\text{m} \sim 22.0\ \mu\text{m}$ 、中でも特に $13.0\ \mu\text{m} \sim 21.0\ \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

20

#### 【0039】

本正極活物質材料のレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる10%積算径( $D_{10}$ )は、 $6.0\ \mu\text{m} \sim 12.0\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、特に $6.0\ \mu\text{m} \sim 10.0\ \mu\text{m}$ 、中でも特に $7.0\ \mu\text{m} \sim 9.0\ \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

10%積算径( $D_{10}$ )を $6.0\ \mu\text{m} \sim 12.0\ \mu\text{m}$ に調整する、すなわち、微粉の粒径を $6.0\ \mu\text{m} \sim 12.0\ \mu\text{m}$ の範囲に大きくすることにより、電池の寿命特性を向上させることができる。

このように $D_{10}$ を調整するには、例えば焼成前に熱噴霧乾燥機(スプレードライヤー)を用いて造粒処理を行うことによって調整することができる。但し、このような方法に限るものではない。

30

#### 【0040】

本正極活物質材料のレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる90%積算径( $D_{90}$ )は、 $10.0\ \mu\text{m} \sim 40.0\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、特に $20.0\ \mu\text{m} \sim 35.0\ \mu\text{m}$ 、中でも特に $25.0\ \mu\text{m} \sim 35.0\ \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

90%積算径( $D_{90}$ )を $10.0\ \mu\text{m} \sim 40.0\ \mu\text{m}$ に調整する、すなわち、粗粉の粒径を $10.0\ \mu\text{m} \sim 40.0\ \mu\text{m}$ の範囲に細かく調整することにより、正極活物質の結晶の外側に存在する粗大異物粒子、特に鉄やニッケル、クロム、亜鉛等の金属性粗大異物粒子を除去することができ、微小短絡の発生を抑制することができる。よって、本Li遷移金属酸化物を正極活物質として電池を構成した時に、前記粗大異物粒子が正極から溶出し、負極上に偏析析出してセパレータを突き破って内部短絡することを防ぐことができる。

40

なお、正極活物質の結晶の内側に不純物が存在しても微小短絡の発生に影響しないことが確認されており、 $D_{90}$ を $10.0\ \mu\text{m} \sim 40.0\ \mu\text{m}$ に調整することにより、正極活物質の結晶の外側に存在する粗大異物粒子を除去して微小短絡の発生を防止するという考え方は、所謂トータル鉄量を低減するという考え方とは全く異なるものである。

#### 【0041】

本正極活物質材料のレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる最大粒径( $D_{\text{max}}$ )は、 $50.0\ \mu\text{m} \sim 100.0\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、特に $60.0\ \mu\text{m} \sim 90.0\ \mu\text{m}$ 、中でも特に $70.0\ \mu\text{m} \sim 80.0\ \mu\text{m}$ であるのが好ましい。かかる範囲に調

50



整することにより、粗大粒子がセパレータを突き破って内部短絡するのを防ぐことができる。

【0042】

本正極活物質材料のレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる比表面積（CS）は、 $0.30\text{ m}^2/\text{cc} \sim 0.70\text{ m}^2/\text{cc}$ であるのが好ましく、特に $0.40\text{ m}^2/\text{cc} \sim 0.60\text{ m}^2/\text{cc}$ 、中でも特に $0.45\text{ m}^2/\text{cc} \sim 0.55\text{ m}^2/\text{cc}$ であるのが好ましい。かかる範囲に調整することにより、高温サイクル特性を良好にすることができる。

【0043】

<タップ密度>

本正極活物質材料は、タップ密度を $1.0 \sim 1.9\text{ g}/\text{cm}^3$ にすることができる。特に $1.4 \sim 1.9\text{ g}/\text{cm}^3$ 、中でも特に $1.6 \sim 1.8\text{ g}/\text{cm}^3$ であるのがより好ましい。

一般的にはスピネル型リチウム遷移金属酸化物（LMO）は、層構造をもつ $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム遷移金属酸化物に比べて、タップ密度（充填密度）が小さいが、ホウ素（B）を添加して焼成することで、充填密度（タップ密度）を高めることができ、上述の範囲のタップ密度に調整することができる。

【0044】

<比表面積>

本正極活物質材料の比表面積は、 $0.1\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.8\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、特に $0.1\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.6\text{ m}^2/\text{g}$ 、中でも特に $0.1\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、その中でも特に $0.15\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.4\text{ m}^2/\text{g}$ であるのがより好ましい。

本正極活物質材料の比表面積を $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下に制御することで、Mnの溶出量を低減させることができ、且つ、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上に制御することで、容量を維持することができる。

比表面積は、窒素吸着法を利用した公知のBET比表面積の測定法により測定することができる。

【0045】

<製造方法>

次に、本正極活物質材料の製造方法について説明する。

【0046】

本LMOのLi-Oの原子間距離を $1.971 \sim 2.006$ に調整するための手段の一つとして、所定のマンガン原料を使用し、かつ焼成時において、雰囲気接触面積とマンガン酸リチウム原料充填体積との割合を適宜調整する方法を挙げることができる。但し、この方法に限定するものではない。

【0047】

上記所定のマンガン原料としては、 $200$  から  $400$  に加熱した際の重量減少割合（「TG減量」と称する。 $\text{TG減量} = (\text{200 加熱時の重量} - \text{400 加熱時の重量}) \times 100 / \text{加熱前の重量}$ ）が $2.7$ 質量%以上である電解二酸化マンガン（電解によって得られる二酸化マンガン）を使用するのが好ましい。TG減量が大きいと、構造水が抜けたポア部分の容積が大きくなり、リチウム化合物が浸透する量が大きくなるため、反応性が高くなると考えられる。

【0048】

また、焼成時において、雰囲気接触面積とマンガン酸リチウム原料充填体積との割合を適宜調整するための具体的手段としては、例えば、混合原料の見掛け密度を調節したり、焼成容器開放面積に対する焼成原料充填高さを変えるなど焼成原料の充填量を調節したり、焼成容器の形状を変更したりすることで、雰囲気接触面積とマンガン酸リチウム原料充填体積との割合を調整する方法を挙げることができる。

また、焼成温度の上昇速度もLi-Oの原子間距離に影響する。急激な温度上昇は、炭酸リチウムの熱分解による炭酸ガスが特定場所から抜けて反応が不均一となり、所望のL

10

20

30

40

50

i - O の原子間距離を得られなくなるため、最適な焼成昇温速度を見出すことが好ましい。

なお、上記以外の調整手段を排除するものではない。

【0049】

他方、本正極活物質材料の磁着物量を所定範囲に調整するためには、焼成後粉碎された正極活物質材料粉体を所定の方法で磁力選別（「磁選」ともいう）することが重要であり、好ましくは原料であるマンガン原料についても所定の方法で磁力選別を行うのがよい。

【0050】

この際、正極活物質材料粉体やマンガン原料を磁力選別する方法としては、例えば4000 Gauss ~ 8000 Gaussの磁力を有する棒状の磁石を10 mm ~ 40 mmの間隔を置いて並設し、且つそれを上下に複数段重ねた構成を備えた磁力選別機を使用し、投入速度0.5 kg/min ~ 3 kg/minでマンガン原料や正極活物質材料粉体を投入して磁力選別するのが好ましい。

10

この際、上下方向の磁力選別距離に対する磁石の表面積の比が500 mm<sup>2</sup>/mm ~ 1500 mm<sup>2</sup>/mmになるように、正極活物質材料粉体やマンガン原料を投入して磁力選別するのがさらに好ましい。

なお、上下方向の磁力選別距離とは、磁力選別装置において磁石が配置されている空間の上下の距離である。

【0051】

本正極活物質材料の製造工程としては、例えばリチウム原料、上記マンガン原料、マグネシウム原料、アルミニウム原料およびホウ素化合物を混合し、湿式粉碎した後、造粒乾燥させ、焼成し、必要に応じて分級し、さらに必要に応じて熱処理し、さらに必要に応じて分級し、そして上記の如く磁力選別するのが好ましい。

20

【0052】

ここで、リチウム原料は、特に限定するものではなく、例えば水酸化リチウム(LiOH)、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)、LiOH・H<sub>2</sub>O、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、その他脂肪酸リチウムやリチウムハロゲン化物等が挙げられる。中でもリチウムの水酸化物塩、炭酸塩、硝酸塩が好ましい。

【0053】

マグネシウム原料としては、特に限定するものではなく、例えば酸化マグネシウム(MgO)、水酸化マグネシウム(Mg(OH)<sub>2</sub>)、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)、硝酸マグネシウム(Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)などを用いることができ、中でも酸化マグネシウムが好ましい。

30

【0054】

アルミニウム原料としては、特に限定するものではない。例えば水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>)、フッ化アルミニウム(AlF<sub>3</sub>)などを用いることができ、中でも水酸化アルミニウムが好ましい。

【0055】

ホウ素化合物としては、ホウ酸或いはホウ酸リチウムを使用するのが好ましい。ホウ酸リチウムとしては、例えばメタ硼酸リチウム(LiBO<sub>2</sub>)、四硼酸リチウム(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)、五硼酸リチウム(LiB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)及び過硼酸リチウム(Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)等の各種形態のものを用いることが可能であるが、中でも四硼酸リチウム(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)が好ましい。このB元素は、スピネル中には固溶せず、焼成過程においてスピネルの焼結を促進する働きを備えている。

40

ホウ素化合物の添加量は、ホウ素(B)元素としてスピネル型リチウム遷移金属の0質量%より多く且つ0.3質量%以下、特に0.0001 ~ 0.2質量%、中でも0.01 ~ 0.18質量%の範囲で調整するのが好ましい。

【0056】

原料の混合は、均一に混合できれば、その方法を特に限定するものではない。例えばミキサー等の公知の混合機を用いて各原料を同時又は適当な順序で加えて湿式又は乾式で攪

50

拌混合すればよい。湿式混合の場合、水や分散剤などの液媒体を加えて湿式混合してスラリー化させ、得られたスラリーを湿式粉碎機で粉碎するのが好ましく、特にサブミクロンオーダーまで粉碎するのが好ましい。サブミクロンオーダーまで粉碎した後、造粒及び焼成することにより、焼成反応前の各粒子の均一性を高めることができ、反応性を高めることができる。

#### 【0057】

上記の如く混合した原料は、所定の大きさに造粒した後、焼成するのが好ましい。

造粒方法は、前工程で粉碎された各種原料が分離せずに造粒粒子内で分散していれば湿式でも乾式でもよく、押し出し造粒法、転動造粒法、流動造粒法、混合造粒法、噴霧乾燥造粒法、加圧成型造粒法、或いはロール等を用いたフレーク造粒法でもよい。但し、湿式造粒した場合には、焼成前に十分に乾燥させることが必要である。乾燥方法としては、噴霧熱乾燥法、熱風乾燥法、真空乾燥法、フリーズドライ法などの公知の乾燥方法によって乾燥させればよく、中でも噴霧熱乾燥法が好ましい。噴霧熱乾燥法は、熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて行なうのが好ましい。熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて造粒することにより、粒度分布をよりシャープにすることができるばかりか、丸く凝集してなる凝集粒子（2次粒子）を含むように2次粒子の形態を調製することができる。

#### 【0058】

焼成は、焼成炉にて、大気雰囲気下、酸素ガス雰囲気下、酸素分圧を調整した雰囲気下、或いは二酸化炭素ガス雰囲気下、或いはその他の雰囲気下において行えばよい。

焼成条件としては、50～200 / hrの昇温速度で昇温し、760～870 の温度（：焼成炉内の焼成物に熱電対を接触させた場合の温度を意味する。）で0.5～3.0時間保持するように焼成するのが好ましい。

焼成炉の種類は特に限定するものではない。例えばロータリーキルン、静置炉、その他の焼成炉を用いて焼成することができる。

前述したように、焼成容器の形状、焼成容器の開口面積（開放面積）に対する焼成原料の充填量の割合などを調節することで、Li-Oの原子間距離を変化させることができるため、所定範囲に入るようにこれらを調整するのが好ましい。

#### 【0059】

焼成後の分級は、凝集粉の粒度分布調整とともに異物除去という技術的意義があり、平均粒径（D50）1 μm～75 μmの範囲に分級するのが好ましい。

そして、このようにして得られた粉体を、上記の如く磁力選別すればよい。

#### 【0060】

<特性・用途>

本正極活物質材料は、必要に応じて解砕・分級した後、リチウム電池の正極活物質として有効に利用することができる。

例えば、本正極活物質材料と、カーボンブラック等からなる導電材と、テフロン（登録商標）バインダー等からなる結着剤とを混合して正極合剤を製造することができる。そしてそのような正極合剤を正極に使い、例えば負極にはリチウムまたはカーボン等のリチウムを吸蔵・脱蔵できる材料を使い、非水系電解質には六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）等のリチウム塩をエチレンカーボネート・ジメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したものをを用いてリチウム2次電池を構成することができる。但し、このような構成の電池に限定する意味ではない。

#### 【0061】

本正極活物質材料は、通常のLMO等に比べて、充填密度（タップ密度）が高く、しかも出力および高負荷放電（3C）での放電容量が高く、さらには高温充電保存時の電圧低下が少ないから、例えばノート型パソコン、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、液晶テレビ、電気シェーバー、携帯ラジオ、ヘッドホンステレオ、バックアップ電源、ペースメーカー、補聴器などに使われる電池の正極活物質として利用可能であるほか、特に出力特性が求められるパワーツールやEV、HEV等に搭載される電池の正極活

10

20

30

40

50

物質として好適に用いることができる。

中でも、本正極活物質材料を正極活物質として備えたリチウム電池は、充放電深度の中心領域（例えばSOC50 - 80%）で充放電を繰り返して使用した場合に優れた寿命特性（サイクル寿命特性）及び出力特性をと共に発揮するから、特に電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）に搭載するモータ駆動用電源として用いる大型のリチウム電池の正極活物質の用途に特に優れている。

【0062】

なお、HEVは、電気モータと内燃エンジンという2つの動力源を併用した自動車である。

また、「リチウム電池」とは、リチウム一次電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー電池など、電池内にリチウム又はリチウムイオンを含有する電池を全て包含する意である。

【0063】

[語句の説明]

本明細書において「X~Y」（X, Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）或いは「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であるのが好ましい」旨の意図も包含する。

【実施例】

【0064】

次に、実施例に基づいて、本発明について更に説明するが、本発明が以下に示す実施例に限定されるものではない。

【0065】

<Li-O及びMn-Oの原子間距離・結晶子サイズの測定>

サンプル（粉体）について、Li-O及びMn-Oの原子間距離及び結晶子サイズを、次に説明するファンダメンタル法を用いたリートベルト法により測定した。

ファンダメンタル法を用いたリートベルト法は、粉末X線回折等により得られた回折強度から、結晶の構造パラメータを精密化する方法である。結晶構造モデルを仮定し、その構造から計算により導かれるX線回折パターンと、実測されたX線回折パターンとができるだけ一致するように、その結晶構造の各種パラメータを精密化する手法である。

【0066】

X線回折パターンの測定には、Cu K 線を用いたX線回折装置（ブルカー・エイエックスエス（株）製D8 ADVANCE）を使用した。回折角 $2\theta = 10 \sim 120^\circ$ の範囲より得られたX線回折パターンのうちの強度の強い8本のピークについて解析用ソフトウェア（製品名「Topas Version 3」）を用いて解析することにより、Li-O及びMn-Oの原子間距離・結晶子サイズを求めた。

なお、結晶構造は、空間群FD3-m(Origin Choice2)の立方晶に帰属され、その8aサイトにLi、16dサイトにMn、Mg、Al、そして過剰なLi分x、そして32eにOが占有されていると仮定し、酸素の席占有率及び原子変位パラメータBeq.を1と固定し、酸素の分率座標を変数として、表に示す通り観測強度と計算強度の一致の程度を表す指標Rwp<8.0、GOF<2.0を目安に収束するまで繰り返し計算を行った。なお、結晶子サイズはローレンツ関数を用い、歪を計算に入れずに解析を行った。

【0067】

その他測定・リートベルト法解析に使用した機器仕様・条件等は以下の通りである。

Detector: PSD

Detector Type: VANTEC-1

High Voltage: 5616V

Discr. Lower Level: 0.35V

Discr. Window Width: 0.15 V  
 Grid Lower Level: 0.075 V  
 Grid Window Width: 0.524 V  
 Flood Field Correction: Disabled  
 Primary radius: 250 mm  
 Secondary radius: 250 mm  
 Receiving slit width: 0.1436626 mm  
 Divergence angle: 0.3°  
 Filament Length: 12 mm  
 Sample Length: 25 mm  
 Receiving Slit Length: 12 mm  
 Primary Solliers: 2.623°  
 Secondary Solliers: 2.623°  
 Lorentzian, 1/Cos: 0.01630098 Th

10

## 【0068】

<平均粒径(D50)、10%・90%積算径(D10・D90)、Dmax、CSの測定>

サンプル(粉体)の粒度分布を次のようにして測定した。

レーザー回折粒度分布測定機用試料循環器(日機装株式会社製「Microtrac ASVR」)を用い、サンプル(粉体)を水に投入し、40 mL/secの流速中、40 wattsの超音波を360秒間照射した後、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「HRA(X100)」を用いて粒度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートからD50、D10、D90、D<sub>max</sub>及びCS(比表面積)を求めた。

20

なお、測定の際の水溶性溶媒には60 µmのフィルターを通した水を用い、溶媒屈折率を1.33、粒子透過性条件を反射、測定レンジを0.122~704.0 µm、測定時間を30秒とし、2回測定した平均値を測定値として用いた。

## 【0069】

<比表面積の測定(BET法)>

サンプル(粉体)の比表面積を次のようにして測定した。

## 【0070】

まず、サンプル(粉体)0.5 gを流動方式ガス吸着法比表面積測定装置MONOSORB LOOP(ユアサアイオニクス株式会社製「製品名MS 18」)用ガラスセルに秤量し、前記MONOSORB LOOP用前処理装置にて、30 mL/minのガス量にて5分間窒素ガスでガラスセル内を置換した後、前記窒素ガス雰囲気中で250 10分間、熱処理を行った。その後、前記MONOSORB LOOPを用い、サンプル(粉体)をBET一点法にて測定した。

30

なお、測定時の吸着ガスは、窒素30%：ヘリウム70%の混合ガスを用いた。

## 【0071】

<タップ密度の測定>

サンプル(粉体)50 gを150 mLのガラス製メスシリンダーに入れ、振とう比重測定器((株)葺持科学器械製作所製 KRS 409)を用いてストローク60 mmで540回タップした時の粉体充填密度を求めた。

40

## 【0072】

<磁着物量の測定>

実施例及び比較例で得られたサンプル(粉体)をスラリー化すると共に、テトラフルオロエチレンで被覆された磁石をスラリーに投入して磁着物を磁石に付着させた後、JIS G 1258:1999を参酌して、磁石に付着した磁着物を酸溶解して磁着物を定量する方法を採用して行った。次に詳細に説明する。

なお、磁石に付着した磁着物は微量であるため、磁石ごと酸性溶液に浸漬させて磁着物を酸溶解させる必要がある。そこで、磁石には、テトラフルオロエチレンで被覆された磁

50

石を用い、測定前に各磁石の強度を測定した。磁石の強度は、KANETEC社製TESLA METER 型式TM-601を用いて測定した。

【0073】

500cc蓋付き樹脂性容器に、リチウム遷移金属酸化物粉体(サンプル)を100g入れ、そこにイオン交換水500ccと、テトラフルオロエチレンで被覆された円筒型攪拌子型磁石(KANETEC社製TESLA METER 型式TM-601を用いて測定した磁力:132mT)の磁石1個とを入れて、ボールミル回転架台にのせ、予め調整した回転数60rpmで30分間回転させてスラリー化した。次に、磁石を取り出し、100mLビーカーに入れてイオン交換水に浸して超音波洗浄機(型式US-205 株式会社エヌディ製)で出力切替2周波の設定にて3分間磁石を洗浄し、磁石に付着した余分な粉を除去した。磁石を浸しているイオン交換水の交換と超音波での洗浄を8回繰り返した。その後、磁石を取り出し、50mLのメスシリンダーに入れ、磁石が完全に水没する量の王水(濃塩酸と濃硝酸とを3:1の体積比で混合した液体)に浸し、王水中で80℃で30分間加熱して磁着物を溶解させた。王水から磁石を取り出し、磁着物が溶解している王水をイオン交換水で希釈した。希釈した王水をICP発光分析装置にて鉄、ニッケル、クロム及び亜鉛の量を分析し、これらの合計量を磁着物量として正極活物質材料重量当りの磁着物量を算出した。

10

【0074】

<電池評価>

(電池の作製)

Li電池評価は以下の方法で行った。

20

【0075】

正極活物質8.80gとアセチレンブラック(電気化学工業製)0.60g及びNMP(N-メチルピロリドン)中にPVDF(キシダ化学製)12wt%溶解した液5.0gを正確に計り取り、そこにNMPを5mL加え十分に混合し、ペーストを作製した。このペーストを集電体であるアルミ箔上にのせ、250μmのギャップに調整したアプリケーションで塗膜化し、120℃一昼夜真空乾燥した後、16mmで打ち抜き、4t/cm<sup>2</sup>でプレス厚密し、正極とした。電池作製直前に120℃で120min以上真空乾燥し、付着水分を除去し電池に組み込んだ。また、予め16mmのアルミ箔の重さの平均値を求めておき、正極の重さからアルミ箔の重さを差し引き正極合材の重さを求め、また正極活物質とアセチレンブラック、PVDFの混合割合から正極活物質の含有量を求めた。

30

負極は20mm×厚み1.0mmの金属Liとし、これらの材料を使用して図1に示す電気化学評価用セルTOMCELL(登録商標)を作製した。

【0076】

図1の電気化学用セルは、耐有機電解液性のステンレス鋼製の下ボディ1の内側中央に、前記正極合材からなる正極3を配置した。この正極3の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ4を配置し、テフロンスペーサー5によりセパレータを固定した。更に、セパレータ上面には、下方に金属Liからなる負極6を配置し、負極端子を兼ねたスペーサー7を配置し、その上に上ボディ2を被せて螺子で締め付け、電池を密封した。

40

電解液は、ECとDMCを3:7体積混合したものを溶媒とし、これに溶質としてLiPF<sub>6</sub>を1mol/L溶解させたものを用いた。

【0077】

(出力特性評価)

上記のようにして準備した電気化学用セルを用いて下記に記述する方法で出力特性を求めた。

20℃にてSOC50%まで0.1Cで充電した状態で、正極中の正極活物質の含有量から、0.1C、1.0C、3.0C、5.0C、7.0Cの放電レートになるように電流値を算出し、それぞれのレートで定電流放電した時の10秒目電圧をプロットした電流-電圧図を作成し、最小二乗法によって外挿し、3.0Vに対応する電流I<sub>3.0</sub>を求め以

50

下の式から出力を算出し、比較例 1 の値を 100 とした時の相対値として示した。

$$W = V \times I_{3.0}$$

ここで W: 出力 (W)

V: 放電下限電圧 3.0 (V)

$I_{3.0}$ : 3.0 V に対応する電流 (A)

#### 【0078】

(高温サイクル寿命特性評価)

上記のようにして準備した電気化学用セルを用いて下記に記述する方法で充放電試験し、高温サイクル寿命特性を求めた。

電池充放電する環境温度を 45 となるようにセットした環境試験機内にセルを入れ、充放電できるように準備し、セル温度が環境温度になるように 4 時間静置後、充放電範囲を 3.0 V ~ 4.3 V とし、0.1 C で 2 サイクル充放電を行った後、SOC 50 - 80 % の充放電深度で、1 C にて充放電サイクルを 47 回行い、50 サイクル目は容量確認の為、充放電範囲 3.0 V ~ 4.3 V で 0.1 C にて充放電を行った。

50 サイクル目の放電容量を 2 サイクル目の放電容量で割り算して求めた数値の百分率 (%) を高温サイクル寿命特性値とし、参考比較例 3 の値を 100 とした時の相対値として示した。

#### 【0079】

(3 C レート放電容量)

上記のようにして準備した電気化学用セルを用いて下記に記述する方法で 3 C レート放電容量を求めた。

まず始めに、温度 20 度にて、充放電範囲を 3.0 V ~ 4.3 V で 0.1 C で 2 サイクル充放電を行なった。次に、0.1 C で 4.3 V まで定電流充電を行い、3.0 C で 3.0 V まで定電流放電を行なった。この測定された放電容量 (mAh/g) を 3 C レート放電容量とした。なお、充放電レートおよび放電容量は正極中の正極活物質質量から算出した。

#### 【0080】

(電圧降下確認試験)

上記の如く作製した電気化学評価用セル「TOMCELL (登録商標)」を使用して、電圧降下確認試験を実施した。

#### 【0081】

25 において、電極電位が 3.0 ~ 4.3 V の範囲で充放電を 2 回繰り返した。次に、2 サイクル目の放電容量に対して 80 % まで充電を行い (SOC = 80 %)、装置から取り外した後、電位を測定した。そして、このような充電状態の電池を 65 の恒温槽に入れて 30 日間保存した。その後、30 日後の電位を測定し、電位降下が 200 mV 以上のものを「不良」、電位降下が 200 mV 未満のものを「良」と判断し、100 個中の不良率を求めた。

#### 【0082】

(実施例 1 - 4)

電解二酸化マンガンを (MgO 0.03 質量% 含有、200 - 400 加熱時の TG 減量 : 3.0 %) を、下記に説明する磁力選別機を使用して、上下方向の磁力選別距離に対する磁石の表面積の比が 800 mm<sup>2</sup> / mm ~ 900 mm<sup>2</sup> / mm の範囲に入るように調整した上で、投入速度 1.0 kg / min でマンガンを投入することで、表 1 に示すように磁力選別 (表 1 の「原料磁選」) を行った。

#### 【0083】

表 1 に示す組成となるように、炭酸リチウム、電解二酸化マンガンを、酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムと、更にこれらの合計重量に対して 0.4 wt % のホウ酸リチウム (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) と、水とを混合攪拌して固形分濃度 25 wt % のスラリーを調製した。

得られたスラリー (原料粉 10 kg) に、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩

10

20

30

40

50

(サンノブコ(株)製 SNディスペーサント5468)を前記スラリー固形分の3.5 wt%添加し、湿式粉碎機で1000rpm、20分間粉碎して平均粒径(D50)を0.7 $\mu$ mとした。

次に、得られた粉碎スラリーを熱噴霧乾燥機(スプレードライヤー、大川原化工機(株)製OC-16)を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数2400rpm、スラリー供給量7.6kg/hr、乾燥塔の出口温度155となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

得られた造粒粉を、焼成容器(アルミナ製のルツボ大きさ=たて\*よこ\*たかさ=10\*10\*5(cm))内に、開放面積と充填高さの比(開放面積 $\text{cm}^2$ /充填高さcm)が100となるように充填した。

#### 【0084】

そして、静置式電気炉を用いて、表1に示すように、常温から焼成設定温度まで昇温速度=150/hrで昇温し、表1に示す焼成温度(保持温度)を14時間保持し、その後、保持温度から600まで降温速度=20/hrで降温させ、その後は常温まで自然冷却させた。なお、保持時間内の温度ばらつきは $\pm 5$ の範囲内で制御した。

#### 【0085】

焼成して得られた焼成粉を乳鉢で解砕し、目開き63 $\mu$ mの篩で分級し、篩下の粉体を、下記に説明する磁力選別機を使用して、上下方向の磁選距離に対する磁石の表面積の比が800 $\text{mm}^2/\text{mm}$ ~900 $\text{mm}^2/\text{mm}$ の範囲に入るように調整した上で、投入速度1.0kg/minで投入することで、表1に示す磁力選別(表1の「焼成後磁選」)を行い、サンプルを得た。

#### 【0086】

電解二酸化マンガン及び焼成粉の磁力選別に使用した磁力選別機には、5000ガウスの磁力を有する断面丸型棒状の磁石を30mmの間隔を置いて並設し、且つそれを上下に4段重ねた構成を備えた磁力選別機を使用した。

この磁力選別機の上下方向の磁力選別距離は180mmであった。

#### 【0087】

得られたサンプルを、 $\text{SO}_4$ 等の不純物を除いてICP分析したところ、表1に示される組成であることを確認した。ホウ素含有量は、サンプルの0.1wt%であった。また、得られたサンプルのLi-Oの原子間距離(「Li-O」)、結晶子サイズ、磁着物物量を表1に示すとともに、電圧降下確認試験及び出力特性評価の結果を表1に示した。

解析結果の確からしさの指標として、観測強度と計算強度の一致の程度を示すRwp及びGOFの値を表2に示した。

#### 【0088】

##### (実施例5)

電解二酸化マンガン(Mg0.03質量%含有、200-400加熱時のTG減量:3.0%)の磁力選別は行わなかった。

#### 【0089】

表1に示す組成となるように、炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムと、更にこれらの合計重量に対して0.4wt%のホウ酸リチウム( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )と、水とを混合攪拌して固形分濃度25wt%のスラリーを調製した。

その後は、実施例3と同様に行い、サンプルを得た。

#### 【0090】

得られたサンプルを、 $\text{SO}_4$ 等の不純物を除いてICP分析したところ、表1に示される組成であることを確認した。ホウ素含有量は、サンプルの0.1wt%であった。また、得られたサンプルのLi-Oの原子間距離(「Li-O」)、結晶子サイズ、磁着物量を表1に示すとともに、電圧降下確認試験及び出力特性評価の結果を表1に示した。

解析結果の確からしさの指標として、観測強度と計算強度の一致の程度を示すRwp及びGOFの値を表2に示した。

10

20

30

40

50



## 【0091】

(比較例1)

電解二酸化マンガン及び焼成後の磁選を行わなかった点、及び、焼成温度を760 にした点以外は、実施例1と同様にサンプルを得た。

## 【0092】

得られたサンプルを、 $SO_4$ 等の不純物を除いてICP分析したところ、表1に示される組成であることを確認した。ホウ素含有量は、サンプルの0.1wt%であった。また、得られたサンプルのLi-Oの原子間距離(「Li-O」)、結晶子サイズ、磁着物量を表1に示すとともに、電圧降下確認試験及び出力特性評価の結果を表1に示した。

解析結果の確からしさの指標として、観測強度と計算強度の一致の程度を示すRwp及びGOFの値を表2に示した。

10

## 【0093】

(比較例2)

電解二酸化マンガン(Mg0.03質量%含有、200-400 加熱時のTG減量:3.0%)の磁力選別は行わなかった。

## 【0094】

表1に示す組成となるように、炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムと、更にこれらの合計重量に対して0.4wt%のホウ酸リチウム( $Li_2B_4O_7$ )と、水とを混合攪拌して固形分濃度25wt%のスラリーを調製した。

20

得られたスラリー(原料粉10kg)に、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩(サンノブコ(株)製SNディスパーサント5468)を前記スラリー固形分の3.5wt%添加し、湿式粉砕機で1000rpm、20分間粉砕して平均粒径(D50)を0.7 $\mu$ mとした。

次に、得られた粉砕スラリーを熱噴霧乾燥機(スプレードライヤー、大川原化工機(株)製OC-16)を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数2400rpm、スラリー供給量7.6kg/hr、乾燥塔の出口温度155 となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

得られた造粒粉を、焼成容器(アルミナ製のルツボ大きさ=たて\*よこ\*たかさ=10\*10\*5(cm))内に、開放面積と充填高さの比(開放面積 $cm^2$ /充填高さcm)が100となるように充填した。

30

## 【0095】

そして、静置式電気炉を用いて、表1に示すように、常温から焼成設定温度まで昇温速度=150 /hrで昇温し、表1に示す焼成温度(保持温度)を14時間保持し、その後、保持温度から600 まで降温速度=20 /hrで降温させ、その後は常温まで自然冷却させた。なお、保持時間内の温度ばらつきは $\pm 5$  の範囲内で制御した。

## 【0096】

焼成して得られた焼成粉を乳鉢で解砕し、目開き63 $\mu$ mの篩で分級し、篩下の粉体を、実施例1と同じ磁力選別機を使用して、上下方向の磁選距離に対する磁石の表面積の比が800 $mm^2/mm$ ~900 $mm^2/mm$ の範囲に入るように調整した上で、投入速度1.0kg/minで投入することで、表1に示す磁力選別(表1の「焼成後磁選」)を行い、サンプルを得た。

40

## 【0097】

得られたサンプルを、 $SO_4$ 等の不純物を除いてICP分析したところ、表1に示される組成であることを確認した。ホウ素含有量は、サンプルの0.1wt%であった。また、得られたサンプルのLi-Oの原子間距離(「Li-O」)、結晶子サイズ、磁着物量を表1に示すとともに、電圧降下確認試験及び出力特性評価の結果を表1に示した。

解析結果の確からしさの指標として、観測強度と計算強度の一致の程度を示すRwp及びGOFの値を表2に示した。

## 【0098】

50

(比較例3)

電解二酸化マンガン (Mg 0.03質量%含有、200 - 400 加熱時のTG減量 : 3.0%) の磁力選別は行わなかった。

また、表1に示す組成となるように、炭酸リチウム、電解二酸化マンガン及び酸化マグネシウムと、更にこれらの合計重量に対して0.2wt%のホウ酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) と、水とを混合攪拌して固形分濃度25wt%のスラリーを調製した。

これ以降は、焼成温度を715 に変更した以外は比較例1と同様にサンプルを得た。

【0099】

得られたサンプルを、 $\text{SO}_4$ 等の不純物を除いてICP分析したところ、表1に示される組成であることを確認した。ホウ素含有量は、サンプルの0.05wt%であった。また、得られたサンプルのLi-Oの原子間距離(「Li-O」)、結晶子サイズ、磁着物物量を表1に示すとともに、電圧降下確認試験及び出力特性評価の結果を表1に示した。

解析結果の確からしさの指標として、観測強度と計算強度の一致の程度を示すRwp及びGOFの値を表2に示した。

【0100】

【 表 1 】

|      | 組成   | ホウ素含有量 (wt%) | 焼成温度 (°C) | 原料磁選     |               |          | 焼成後磁選         |          |               | 評価      |            |          |               |
|------|--|--------------|-----------|----------|---------------|----------|---------------|----------|---------------|---------|------------|----------|---------------|
|      |  |              |           | 磁選回数 (回) | 処理速度 (kg/min) | 磁選回数 (回) | 処理速度 (kg/min) | 物性       |               | 電池性能    |            |          |               |
|      |  |              |           |          |               |          |               | 磁選回数 (回) | 処理速度 (kg/min) | 磁着力 (G) | 結晶サイズ (nm) | Li-O (Å) | 電圧低下 (不良発生率%) |
| 実施例1 | $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.82}\text{Mg}_{0.03}\text{Al}_{0.12}\text{O}_4$ | 0.1          | 870       | 3        | 1             | 5000     | 3             | 1        | 5000          | 1378    | 1.986      | 0        | 107           |
| 実施例2 | $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.82}\text{Mg}_{0.03}\text{Al}_{0.12}\text{O}_4$ | 0.1          | 840       | 2        | 1             | 5000     | 2             | 1        | 5000          | 1145    | 1.994      | 0        | 105           |
| 実施例3 | $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.82}\text{Mg}_{0.03}\text{Al}_{0.12}\text{O}_4$ | 0.1          | 790       | 2        | 1             | 5000     | 2             | 1        | 5000          | 834     | 2.004      | 0        | 103           |
| 実施例4 | $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.84}\text{Mg}_{0.03}\text{Al}_{0.12}\text{O}_4$ | 0.1          | 790       | 2        | 1             | 5000     | 1             | 1        | 5000          | 1435    | 1.992      | 0        | 102           |
| 実施例5 | $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.82}\text{Mg}_{0.06}\text{Al}_{0.08}\text{O}_4$ | 0.1          | 790       | —        | —             | —        | 2             | 1        | 5000          | 1083    | 1.995      | 0        | 105           |
| 比較例1 | $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.82}\text{Mg}_{0.03}\text{Al}_{0.12}\text{O}_4$ | 0.1          | 760       | —        | —             | —        | —             | —        | —             | 775     | 2.007      | 4        | 100           |
| 比較例2 | $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.82}\text{Mg}_{0.03}\text{Al}_{0.12}\text{O}_4$ | 0.1          | 800       | —        | —             | —        | 1             | 1        | 3000          | 830     | 2.002      | 2        | 102           |
| 比較例3 | $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.93}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_4$                 | 0.05         | 715       | —        | —             | —        | —             | —        | —             | 151     | 2.023      | 10       | 93            |

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

【表 2】

|      | Rwp | GOF |
|------|-----|-----|
| 実施例1 | 3.2 | 1.1 |
| 実施例2 | 3.2 | 1.1 |
| 実施例3 | 3.5 | 1.2 |
| 実施例4 | 5.7 | 1.5 |
| 実施例5 | 3.5 | 1.2 |
| 比較例1 | 3.8 | 1.3 |
| 比較例2 | 4.0 | 1.4 |
| 比較例3 | 3.9 | 1.3 |

10

## 【0102】

(結果・考察)

実施例1 - 5で得られたサンプルについて、次の試験によりホウ素(B)の存在状態を確認したところ、ホウ素(B)はスピネルを構成していないことが分かった。すなわち、実施例1 - 5得られたサンプルを水に浸漬して攪拌したところ、水中にホウ素(B)が溶出されたことが確認された。また、水に浸漬した前後のサンプルについてXRD測定装置により格子定数を測定して比較したところ、浸漬前後の格子定数に有意差が認められなかったことから、スピネル構造は変化していないことが確認された。よって、実施例1 - 5

20

で得られたサンプル中のホウ素(B)はスピネルを構成しておらず、スピネル構造内には存在しないことが確認された。

## 【0103】

表1の結果より、上記の測定方法で検出された磁着物量を減らすことにより、高温充電保存時の電圧低下を抑えることができることが分かった。より具体的には、当該磁着物量を600ppb以下にすることにより、高温充電保存時の不良発生率を2%未満に抑えることができることが分かった。

## 【0104】

&lt;参考実施例&gt;

下記参考実施例は、焼成後に分級して得られた篩下の粉体を磁力選別していないために、磁着物量が本発明の範囲から外れるものであるが、Li-Oの原子間距離と出力特性との関係、結晶子サイズと高温サイクル寿命特性との関係、並びにホウ素化合物を含有する点と充填密度(タップ密度)及び高負荷放電(3C)での放電容量との関係等は、製造方法、組成並びに物性などからみて、本発明のリチウム電池用正極活物質材料についても同様であると考えられる。よって、本発明はこれらの知見を取り込むものである。

30

## 【0105】

(参考実施例1)

炭酸リチウム、電解二酸化マンガン(Mg0.03質量%含有、200 - 400 加熱時のTG減量: 3.0%)、酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムを、表1に示すように秤量し、これらを混合して混合原料を得た。

40

得られた混合原料を、焼成容器(アルミナ製のルツボ大きさ=たて\*よこ\*たかさ=10\*10\*5(cm))内に、開放面積と充填高さの比(開放面積 $\text{cm}^2$ /充填高さ $\text{cm}$ )が100となるように充填した。この際の原料見掛密度は $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

## 【0106】

そして、静置式電気炉を用いて、表3に示すように、常温から焼成設定温度まで昇温速度=150 / hrで昇温し、焼成温度(保持温度)825 で20時間保持し、その後、保持温度から600 まで降温速度=20 / hrで降温させ、その後は常温まで自然冷却させた。なお、保持時間内の温度ばらつきは815 ~ 835 の範囲内で制御した。

。

焼成して得られた焼成粉を乳鉢で解砕し、目開き75 $\mu\text{m}$ の篩で分級し、篩下の粉体を

50

サンプルとして得た。

【0107】

得られたサンプルを、 $SO_4$ 等の不純物を除いてICP分析したところ、表4に示す組成であることを確認した。また、得られたサンプルのLi-O及びMn-Oの原子間距離(「Li-O」「Mn-O」)、結晶子サイズ、比表面積(SSA)を表2に示すとともに、出力特性評価(「出力」)および高温サイクル寿命特性評価(「高温サイクル」)の結果を表4に示した。

なお、解析結果の確からしさの指標として、観測強度と計算強度の一致の程度を示すRwp及びGOFの値を表6に示した。

【0108】

(参考実施例2~9・参考比較例1~4)

各原料の配合量、開放面積と充填高さの比(開放面積 $cm^2$ /充填高さ $cm$ )および焼成温度、(保持温度)を、表1に示すように変更した以外、参考実施例1と同様にしてサンプルを得た。

得られたサンプルのICP分析による組成、Li-O及びMn-Oの原子間距離(「Li-O」「Mn-O」)、結晶子サイズ、比表面積(SSA)、出力特性評価結果(「出力」)および高温サイクル寿命特性評価結果(「高温サイクル」)を表4に示した。

【0109】

(参考実施例10)

表3に示すように、炭酸リチウム、電解二酸化マンガン(Mg0.03質量%含有、200-400加熱時のTG減量:3.0%)、酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムと、更にこれらの合計重量に対して0.4wt%のホウ酸リチウム( $Li_2B_4O_7$ )と、水とを混合攪拌して固形分濃度25wt%のスラリーを調製した。

得られたスラリー(原料粉10kg)に、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩(サンプロコ(株)製SNディスパーサント5468)を前記スラリー固形分の3.5wt%添加し、湿式粉砕機で1000rpm、20分間粉砕して平均粒径(D50)を0.7 $\mu m$ とした。

次に、得られた粉砕スラリーを熱噴霧乾燥機(スプレードライヤー、大川原化工機(株)製OC-16)を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数24000rpm、スラリー供給量7.6kg/hr、乾燥塔の出口温度155となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

得られた造粒粉を、焼成容器(アルミ製のルツボ大きさ=たて\*よこ\*たかさ=10\*10\*5(cm))内に、開放面積と充填高さの比(開放面積 $cm^2$ /充填高さ $cm$ )が100となるように充填した。

【0110】

そして、静置式電気炉を用いて、表3に示すように、常温から焼成設定温度まで昇温速度=150/hrで昇温し、焼成温度(保持温度)790で14時間保持し、その後、保持温度から600まで降温速度=20/hrで降温させ、その後は常温まで自然冷却させた。なお、保持時間内の温度ばらつきは780~800の範囲内で制御した。

焼成して得られた焼成粉を乳鉢で解砕し、目開き63 $\mu m$ の篩で分級し、篩下の粉体をサンプルとして得た。

【0111】

得られたサンプルを、 $SO_4$ 等の不純物を除いてICP分析したところ、表3に示される組成であることを確認した。B量は、表3中の組成のマンガン酸リチウムに対して0.1wt%であった。また、得られたサンプルのLi-O及びMn-Oの原子間距離(「Li-O」「Mn-O」)、結晶子サイズ、比表面積(SSA)を表3に示すとともに、出力特性評価(「出力」)、高温サイクル寿命特性評価(「高温サイクル」)および3Cレート放電容量の結果を表5に示した。

10

20

30

40

50

解析結果の確からしさの指標として、観測強度と計算強度の一致の程度を示す R w p 及び G O F の値を表 6 に示した。

【 0 1 1 2 】

また、参考実施例 1 0 で得られたサンプルを、S E M 写真で観察すると、図 6 に示すように、全ての凝集粒子（2 次粒子）ではないが、丸く凝集してなる凝集粒子（2 次粒子）を含んでいることが確認された。

【 0 1 1 3 】

さらにまた、参考実施例 1 0 で得られたサンプルについて、次の試験によりホウ素（B）の存在状態を確認したところ、ホウ素（B）はスピネルを構成していないことが分かった。すなわち、参考実施例 1 0 で得られたサンプルを水に浸漬して攪拌したところ、水中にホウ素（B）が溶出されたことが確認された。また、水に浸漬した前後のサンプルについて X R D 測定装置により格子定数を測定して比較したところ、浸漬前後の格子定数に有意差が認められなかったことから、スピネル構造は変化していないことが確認された。よって、参考実施例 1 0 で得られたサンプル中のホウ素（B）はスピネルを構成しておらず、スピネル構造内には存在しないことが確認された。

【 0 1 1 4 】

（参考比較例 6）

二酸化マンガン（表面積：8 0 m<sup>2</sup> / g）と、炭酸リチウム、水酸化アルミニウムを、Li : Mn : Al = 1 . 0 5 : 1 . 9 0 : 0 . 1 0 のモル比になるように秤量して混合後、この混合物に対して 0 . 2 重量 % のホウ酸リチウム（Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>）を添加してボールミルで混合し、電気炉中 7 5 0 で焼成し、解砕してリチウム - マンガン系複合酸化物を生成させてサンプルとして得た。

【 0 1 1 5 】

【表 3】

|         | 秤量                              |                  |      |                     | 開放面積(cm <sup>2</sup> )<br>/ 充填高さ(cm) | 昇温速度<br>°C/hr | 焼成温度<br>°C |
|---------|---------------------------------|------------------|------|---------------------|--------------------------------------|---------------|------------|
|         | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | MnO <sub>2</sub> | MgO  | Al(OH) <sub>3</sub> |                                      |               |            |
| 参考実施例1  | 20.13                           | 84.46            | 0.66 | 4.76                | 100                                  | 150           | 825        |
| 参考実施例2  | 20.13                           | 84.46            | 0.66 | 4.76                | 100                                  | 150           | 850        |
| 参考実施例3  | 20.13                           | 84.46            | 0.66 | 4.76                | 100                                  | 150           | 875        |
| 参考実施例4  | 20.13                           | 84.46            | 0.66 | 4.76                | 100                                  | 150           | 900        |
| 参考実施例5  | 20.23                           | 85.37            | 1.29 | 3.11                | 100                                  | 150           | 825        |
| 参考実施例6  | 20.23                           | 85.37            | 1.29 | 3.11                | 100                                  | 150           | 850        |
| 参考実施例7  | 20.23                           | 85.37            | 1.29 | 3.11                | 100                                  | 150           | 875        |
| 参考実施例8  | 20.23                           | 85.37            | 1.29 | 3.11                | 100                                  | 150           | 900        |
| 参考実施例9  | 20.13                           | 84.46            | 0.66 | 4.76                | 100                                  | 150           | 815        |
| 参考比較例1  | 20.02                           | 83.99            | 0.00 | 5.99                | 60                                   | 150           | 875        |
| 参考比較例2  | 20.02                           | 83.99            | 0.00 | 5.99                | 60                                   | 150           | 900        |
| 参考比較例3  | 20.13                           | 84.46            | 0.66 | 4.76                | 60                                   | 150           | 825        |
| 参考比較例4  | 20.13                           | 84.46            | 0.66 | 4.76                | 60                                   | 150           | 900        |
| 参考実施例10 | 1797.8                          | 7714.0           | 57.5 | 430.7               | 100                                  | 150           | 790        |
| 参考比較例6  | 20.08                           | 85.98            | 0.0  | 3.94                | 100                                  | 150           | 750        |

【 0 1 1 6 】

10

20

30

【表4】

|        | 組成   |      |      |      | Li-O  | Mn-O  | 結晶子サイズ | SSA               | 出力  | 高温サイクル |
|--------|------|------|------|------|-------|-------|--------|-------------------|-----|--------|
|        | Li   | Mn   | Mg   | Al   | Å     | Å     | nm     | m <sup>2</sup> /g | %   | %      |
| 参考実施例1 | 1.02 | 1.83 | 0.03 | 0.12 | 2.004 | 1.933 | 129    | 0.90              | 102 | 103    |
| 参考実施例2 | 1.02 | 1.83 | 0.03 | 0.12 | 2.003 | 1.933 | 161    | 0.72              | 105 | 103    |
| 参考実施例3 | 1.02 | 1.83 | 0.03 | 0.12 | 1.998 | 1.935 | 220    | 0.58              | 105 | 113    |
| 参考実施例4 | 1.02 | 1.83 | 0.03 | 0.12 | 1.990 | 1.937 | 356    | 0.42              | 106 | 112    |
| 参考実施例5 | 1.02 | 1.84 | 0.06 | 0.08 | 1.999 | 1.936 | 151    | 1.08              | 103 | 101    |
| 参考実施例6 | 1.02 | 1.84 | 0.06 | 0.08 | 1.990 | 1.940 | 206    | 0.79              | 108 | 106    |
| 参考実施例7 | 1.02 | 1.84 | 0.06 | 0.08 | 1.990 | 1.940 | 311    | 0.50              | 112 | 110    |
| 参考実施例8 | 1.02 | 1.84 | 0.06 | 0.08 | 1.978 | 1.945 | 490    | 0.38              | 113 | 102    |
| 参考実施例9 | 1.02 | 1.83 | 0.03 | 0.12 | 2.006 | 1.933 | 126    | 0.90              | 102 | 100    |
| 参考比較例1 | 1.02 | 1.83 | 0.00 | 0.15 | 2.010 | 1.931 | 169    | 0.60              | 95  | 100    |
| 参考比較例2 | 1.02 | 1.83 | 0.00 | 0.15 | 2.008 | 1.930 | 248    | 0.44              | 95  | 95     |
| 参考比較例3 | 1.02 | 1.83 | 0.03 | 0.12 | 2.008 | 1.931 | 82     | 1.05              | 100 | 100    |
| 参考比較例4 | 1.02 | 1.83 | 0.03 | 0.12 | 1.970 | 1.949 | 370    | 0.38              | 95  | 100    |

【0117】

【表 5】

|         | 組成   |       |       |        |                    | Li-O<br>Å | Mn-O<br>Å | 結晶子サイズ<br>nm | SSA<br>m <sup>2</sup> /g | タップ密度<br>g/cc |
|---------|------|-------|-------|--------|--------------------|-----------|-----------|--------------|--------------------------|---------------|
|         | Li   | Mn    | Mg    | Al     |                    |           |           |              |                          |               |
| 参考実施例10 | 1.01 | 1.840 | 0.03  | 0.12   |                    | 1.992     | 1.938     | 1435         | 0.31                     | 1.67          |
| 参考比較例6  | 1.03 | 1.870 | 0.00  | 0.10   |                    | 2.031     | 1.921     | 148          | 0.32                     | 1.92          |
|         | D10  | D50   | D90   | Dmax   | CS                 | 高温サイクル    |           |              |                          |               |
|         | μm   | μm    | μm    | μm     | m <sup>2</sup> /cc | 出力        |           |              |                          |               |
| 参考実施例10 | 9.8  | 19.1  | 31.7  | 74.0   | 0.36               | %         |           |              |                          |               |
| 参考比較例6  | 6.97 | 23.40 | 44.16 | 104.70 | 0.42               | %         |           |              |                          |               |
|         |      |       |       |        |                    | 3レート放電容量  |           |              |                          |               |
|         |      |       |       |        |                    | mAh/g     |           |              |                          |               |
|         |      |       |       |        |                    | 108.0     |           |              |                          |               |
|         |      |       |       |        |                    | 92.5      |           |              |                          |               |

【 0 1 1 8 】

10

20

30



【表 6】

|         | Rwp | GOF  |
|---------|-----|------|
|         | -   | -    |
| 参考実施例1  | 7.3 | 1.93 |
| 参考実施例2  | 7.0 | 1.87 |
| 参考実施例3  | 6.6 | 1.75 |
| 参考実施例4  | 5.7 | 1.52 |
| 参考実施例5  | 6.5 | 1.69 |
| 参考実施例6  | 6.1 | 1.62 |
| 参考実施例7  | 5.9 | 1.55 |
| 参考実施例8  | 5.1 | 1.35 |
| 参考実施例9  | 7.3 | 1.94 |
| 参考比較例1  | 7.3 | 1.92 |
| 参考比較例2  | 6.2 | 1.63 |
| 参考比較例3  | 6.6 | 1.92 |
| 参考比較例4  | 5.7 | 1.55 |
| 参考実施例10 | 5.7 | 1.53 |
| 参考比較例6  | 4.5 | 1.40 |

10

## 【0119】

(考察)

図2より、Li-Oの原子間距離を所定範囲に規定することで、出力特性を高めることができることが分かった。その際のLi-Oの原子間距離は1.971 ~ 2.006 20  
であることが重要であり、好ましくは1.978 ~ 2.004、特に好ましくは1.978 ~ 1.990 であることが分かった。

Li-Oの原子間距離が1.971 より短い場合には、Liが固定されてLi充放電でLiイオンが動き難くなることが予想される。逆に、2.006 より長い場合には、Li層に異種元素が混入してLiイオンの移動を妨げるものと考えられる。

## 【0120】

図3より、上記の条件に加えて結晶子サイズを所定範囲に規定することにより、高温サイクル寿命特性を改善できることが分かった。その際の結晶子サイズは、170nm ~ 490nm 30  
であるのが好ましく、特に200nm ~ 360nmであるのが好ましく、中でも220nm ~ 360nmであるのがより好ましいことも分かった。結晶子サイズが最適化され、電解液の浸透性と高い電流値で放電された場合の反応面積が確保されることで、実質の電流密度が低くなることにより、リチウムイオンの界面移動抵抗が緩和されたためと考えられる。

## 【0121】

また、ホウ素化合物を含有する参考実施例10は、ホウ素化合物を含有しないスピネル型リチウム遷移金属酸化物(例えば参考実施例1)などに比べ、充填密度(タップ密度) 40  
が高く、結晶子サイズが大きく、高負荷放電(3C)での放電容量が高いことが判明した。しかも、ホウ素化合物を添加してスピネル型リチウム遷移金属酸化物を焼成すると、焼結が促進されて比表面積が小さくなるため通常は出力を得られ難くなるが、Li-Oの原子間距離を所定範囲に規定することで、出力を高めることも判明した。

## 【0122】

上記考察におけるLi-Oの原子間距離の範囲と出力特性との関係についての知見は、参考実施例及び参考比較例に基づく知見、すなわちホウ素化合物を含有しない正極活物質材料についての知見ではあるが、参考実施例10のサンプルにおいて、ホウ素化合物はスピネルの外に存在するものであり、しかも参考実施例10の値は上記範囲内に入っている点などを考慮すると、同様の関係にあると考えられる。

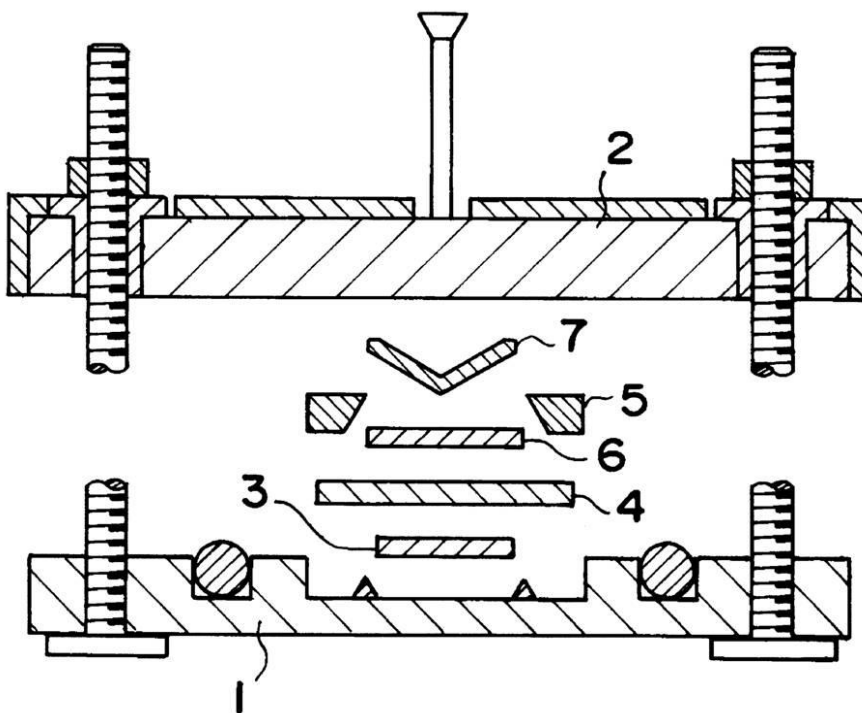
## 【0123】

なお、前記のリートベルト法解析において、その条件であるHigh Voltage : 5616Vを5585Vに変更し、且つ、Lorentzian, 1/Cos : 0.0 50

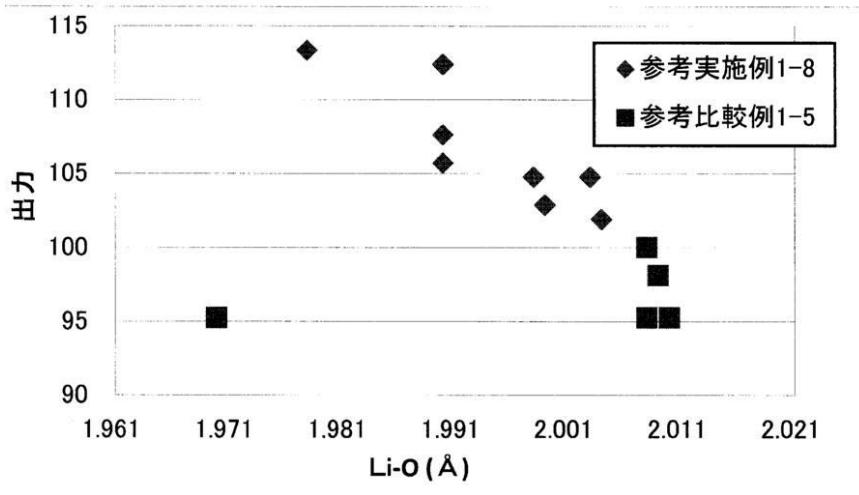
1630098Thを0.004933548Thに変更すると、Li-O間距離が変化することが確認された。

そこで、全ての実施例について条件をこのように変更して解析した結果、High Voltage: 5616VおよびLorentzian,  $1/\text{Cos}$ : 0.01630098Thの条件で解析して求められるLi-Oの原子間距離: 1.971 ~ 2.006 は1.949 ~ 1.984 となり、1.978 ~ 2.004 は1.956 ~ 1.982 となり、1.978 ~ 1.990 は1.956 ~ 1.968 となることが分かった。

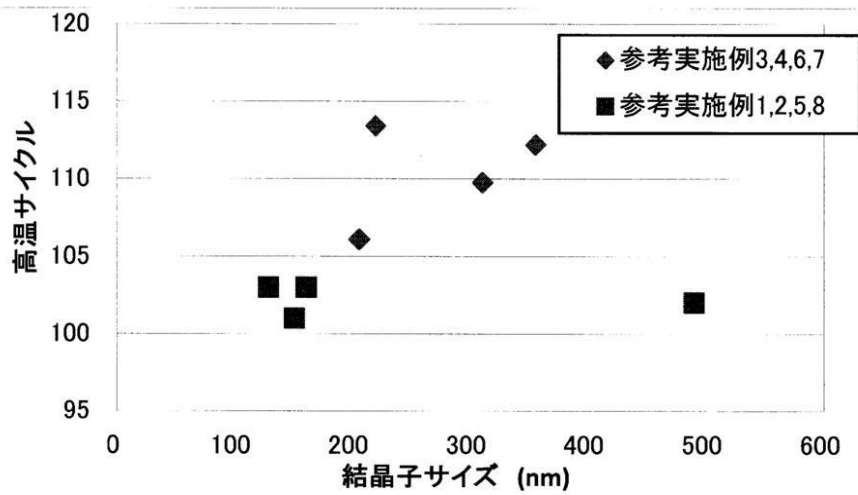
【図1】



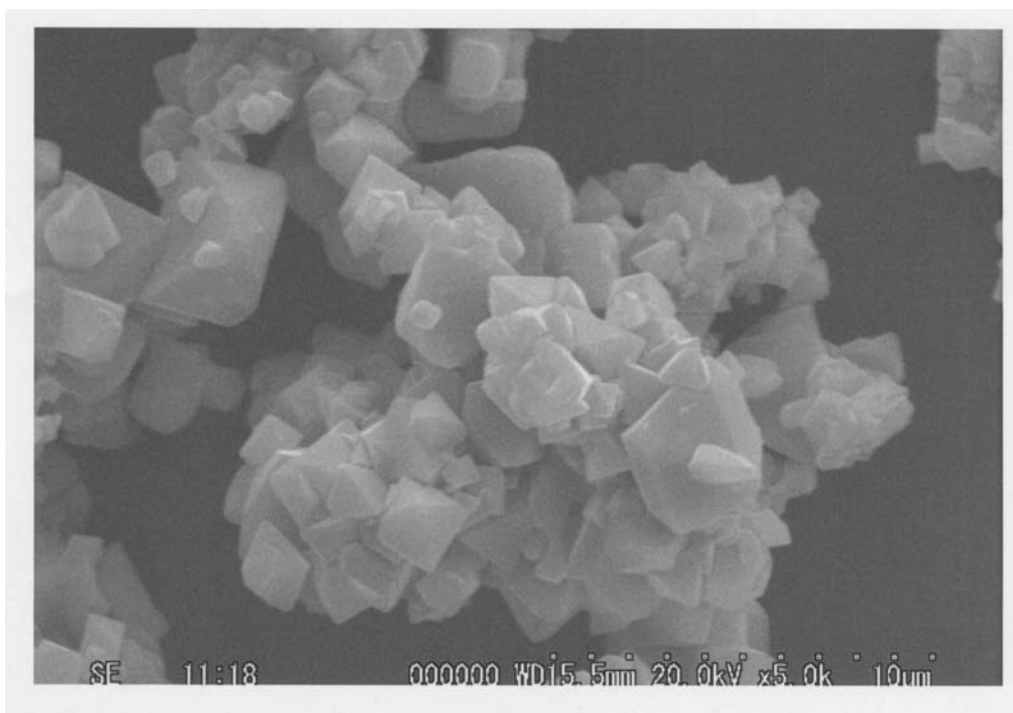
【図2】



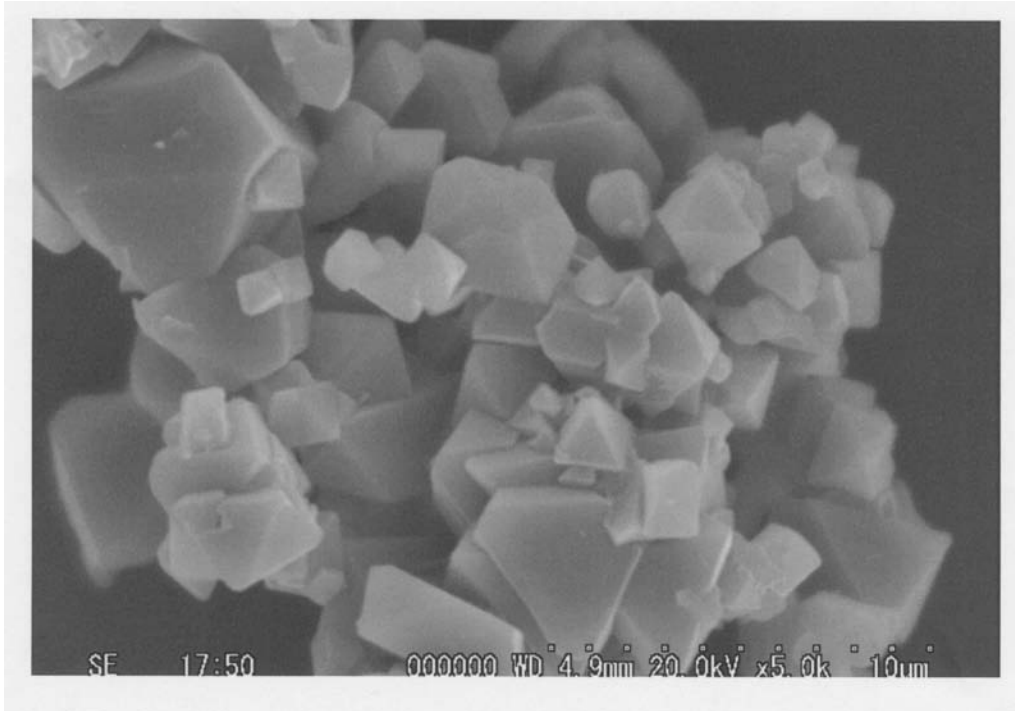
【図3】



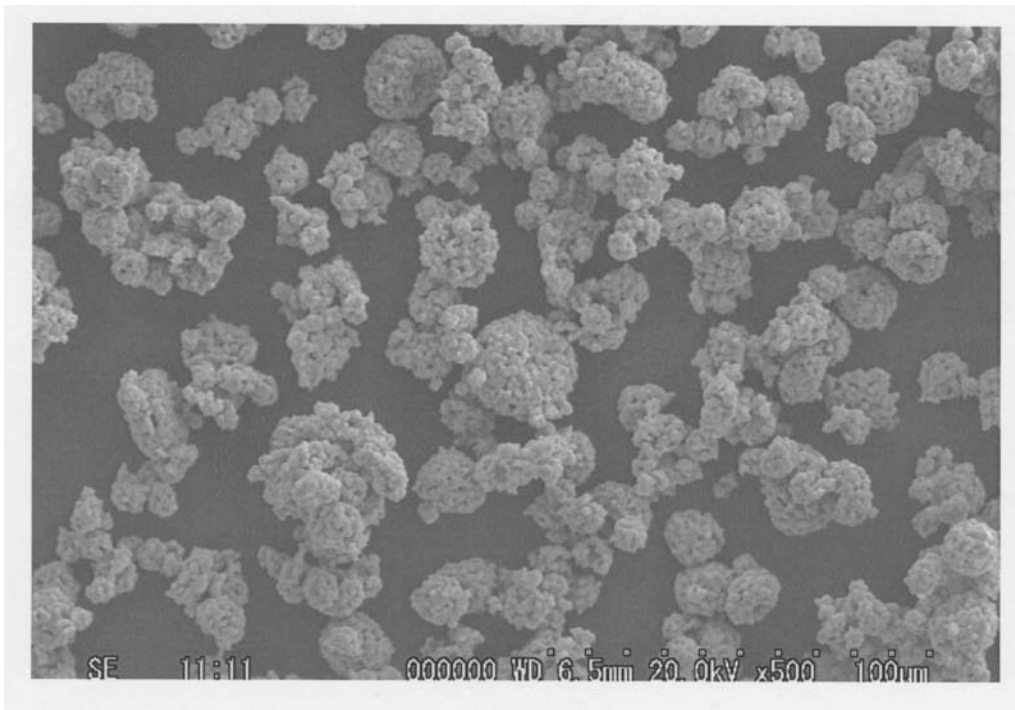
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 越智 康弘  
広島県竹原市塩町1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内
- (72)発明者 佐々木 健志  
広島県竹原市塩町1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開2002 - 042812 (JP, A)  
特開2002 - 316823 (JP, A)  
特開2003 - 238162 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/00- 4/62