

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/077441

発行日 平成27年4月27日 (2015. 4. 27)

(43) 国際公開日 平成25年5月30日 (2013. 5. 30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1G 53/00 (2006.01)</b>	CO1G 53/00	A 4G048
<b>HO1M 4/505 (2010.01)</b>	HO1M 4/505	5H050
<b>HO1M 4/525 (2010.01)</b>	HO1M 4/525	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

出願番号	特願2013-518026 (P2013-518026)	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/080445		東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22) 国際出願日	平成24年11月26日 (2012.11.26)	(74) 代理人	110000707 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
(11) 特許番号	特許第5308600号 (P5308600)	(72) 発明者	光本 徹也 広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内
(45) 特許公報発行日	平成25年10月9日 (2013.10.9)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2011-257193 (P2011-257193)	(72) 発明者	坂田 智浩 広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内
(32) 優先日	平成23年11月25日 (2011.11.25)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層構造を有するリチウム金属複合酸化物

## (57) 【要約】

層構造を有するリチウム金属複合酸化物において、特に電気自動車やハイブリッド自動車に搭載する電池の正極活物質として特に優れたものを提供する。

一般式  $Li_{1+x}(MnCoNi)_{1-x}O_2$  ( $0.00 < x < 0.07$ 、 $0.10 < 0.40$ 、 $0.10 < 0.40$ 、 $0.30 < 0.75$ ) で表され、比表面積が  $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きく且つ  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、1次粒子の平均粒径/結晶子径が  $5.7 \sim 18.5$  である、層構造を有するリチウム金属複合酸化物を提案する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式  $Li_{1+x}(MnCoNi)_{1-x}O_2$  ( $0.00 < x < 0.07$ 、 $0.10 < 0.40$ 、 $0.10 < 0.40$ 、 $0.30 < 0.75$ ) で表され、  
比表面積が  $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きく且つ  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、

下記測定方法によって求められる結晶子径に対する、下記測定方法によって求められる 1 次粒子の平均粒径の比率（「1 次粒子の平均粒径 / 結晶子径」と称する）が、 $5.7 \sim 18.5$  であることを特徴とする、層構造を有するリチウム金属複合酸化物。

（結晶子径の測定方法）

Cu K 線を用いた X 線回折装置を使用して、測定サンプル（粉体）の結晶子径を測定する。この際、Fundamental Parameter を採用して解析を行う。回折角  $2\theta = 15 \sim 120^\circ$  の範囲より得られた X 線回折パターンに基づいて解析用ソフトウェアを用いて結晶子径を算出する。

10

（1 次粒子の平均粒径の測定方法）

1 次粒子の平均粒径は、走査電子顕微鏡を使用し、加速電圧  $20 \text{ kV}$ 、倍率  $5000$  倍にて観察し、電子顕微鏡写真の 1 次粒子像を、画像解析ソフトを用いて 1 次粒子の平均粒径を算出する。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のリチウム金属複合酸化物を正極活物質として備えたリチウム電池。

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載のリチウム金属複合酸化物を正極活物質として備えたハイブリッド電気自動車用のリチウム電池。

20

## 【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、特に電気自動車（EV : Electric Vehicle）やハイブリッド電気自動車（HEV : Hybrid Electric Vehicle）に搭載する電池の正極活物質として優れた性能を発揮し得る、層構造を有するリチウム金属複合酸化物に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

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などの電源として用いられている。最近では、該リチウム二次電池は、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にも応用されている。

## 【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。

40

## 【0004】

リチウム二次電池の正極活物質としては、スピネル構造をもつリチウムマンガン酸化物（ $LiMn_2O_4$ ）のほか、層構造をもつ  $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$  などのリチウム金属複合酸化物が知られている。例えば  $LiCoO_2$  は、リチウム原子層とコバルト原子層が酸素原子層を介して交互に積み重なった層構造を有しており、充放電容量が大きく、リチウムイオン吸蔵脱蔵の拡散性に優れているため、現在、市販されているリチウム二次電池の多くが  $LiCoO_2$  などの層構造を有するリチウム金属複合酸化物が用いられている。

## 【0005】

50

LiCoO<sub>2</sub>やLiNiO<sub>2</sub>など、層構造を有するリチウム金属複合酸化物は、一般式LiMeO<sub>2</sub> (Me: 遷移金属) で示され、これらの結晶構造は、空間群R-3m (「-」は通常「3」の上部に付され、回反を示す。以下、同様。) に帰属され、Liイオン、Meイオン及び酸化物イオンは、それぞれ3aサイト、3bサイト及び6cサイトを占有する。そして、Liイオンからなる層(Li層)とMeイオンからなる層(Me層)とが、酸化物イオンからなるO層を介して交互に積み重なった層構造を呈することが知られている。

#### 【0006】

従来、層構造を有するリチウム金属複合酸化物(LiM<sub>x</sub>O<sub>2</sub>)に関しては、例えば特許文献1において、マンガンとニッケルの混合水溶液中にアルカリ溶液を加えてマンガンとニッケルを共沈させ、水酸化リチウムを加え、ついで焼成することによって得られる、式: LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (式中、0.7 < x < 0.95) で示される活物質が開示されている。

10

#### 【0007】

特許文献2には、3種の遷移金属を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記結晶粒子の結晶構造が層構造であり、前記酸化物を構成する酸素原子の配列が立方最密充填である、Li[Lix(ApBqCr)1-x]O<sub>2</sub> (式中、A、BおよびCはそれぞれ異なる3種の遷移金属元素、-0.1 < x < 0.3、0.2 < p < 0.4、0.2 < q < 0.4、0.2 < r < 0.4) で表される正極活物質が開示されている。

20

#### 【0008】

特許文献3には、高嵩密度を有する層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を提供するべく、粉碎及び混合された少なくともリチウム源化合物とニッケル源化合物とマンガン源化合物とを、ニッケル原子[Ni]とマンガン原子[Mn]とのモル比[Ni/Mn]として0.7~9.0の範囲で含有するスラリーを、噴霧乾燥により乾燥させ、焼成することにより層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体となした後、該複合酸化物粉体を粉碎する層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法が開示されている。

#### 【0009】

特許文献4には、バナジウム(V)及び/又はボロン(B)を混合することにより、結晶子径を大きくしてなるリチウム遷移金属複合酸化物、すなわち、一般式Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (式中、Mは遷移金属元素であるCo又はNiを示し、(X/Y) = 0.98~1.02、( / Z) < 0.03の関係を満たす) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含むとともに、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素(M)に対して、((V+B)/M) = 0.001~0.05 (モル比) のバナジウム(V)及び/又はボロン(B)を含有し、その一次粒子径が1μm以上、結晶子径が450以上、かつ格子歪が0.05%以下である物質が開示されている。

30

#### 【0010】

特許文献5においては、高い嵩密度や電池特性を維持し、割れが起きる心配のない1次粒子からなる非水系二次電池用正極活物質を提供することを目的として、Co、Ni、Mnの群から選ばれる1種の元素とリチウムとを主成分とする単分散の1次粒子の粉体状のリチウム複合酸化物であって、平均粒径(D50)が3~12μm、比表面積が0.2~1.0m<sup>2</sup>/g、嵩密度が2.1g/cm<sup>3</sup>以上であり、かつ、クーパプロット法による体積減少率の変曲点が3ton/cm<sup>2</sup>まで現れないことを特徴とする非水系二次電池用正極活物質が提案されている。

40

#### 【0011】

特許文献6においては、レーザー回折散乱式粒度分布測定法で求められる平均粉体粒子径(D50)に対する結晶子径の比率が0.05~0.20であることを特徴とする層構造を有するリチウム金属複合酸化物が提案されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

50

## 【 0 0 1 2 】

【特許文献1】特開平8 - 171910号公報

【特許文献2】特開2003 - 17052号公報

【特許文献3】特開2003 - 34536号公報

【特許文献4】特開2004 - 253169号公報

【特許文献5】特開2004 - 355824号公報

【特許文献6】特許第4213768号公報 ( W O 2 0 0 8 / 0 9 1 0 2 8 )

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 3 】

10

車載用の電池は、冬場の低温環境から夏場の高温環境まで、いろいろな温度環境下で充放電されるため、車載用の電池に用いられる正極材料には優れた耐候性が求められる。

層構造を有するリチウム金属複合酸化物は、層構造ゆえに高温になると層間の結合距離が緩んでLiイオンが出入りしやすくなるため、正極における容量（放電容量）が増加する傾向がある。これに対し、負極の容量は一定のため、正極と負極との容量バランスが崩れることになり、このような状態で充放電が繰り返されると、層構造を有するリチウム金属複合酸化物を正極として用いた電池は、劣化が進行するという課題が指摘されていた。特に車載電池の場合には、多数の素電池（単位セル）が直列されて搭載されるため、高温環境下での正極の放電容量の増加は電池の寿命に大きく影響することになる。

## 【 0 0 1 4 】

20

そこで本発明の課題は、層構造を有するリチウム金属複合酸化物を電池の正極に用いた場合に、優れた耐候性、中でも高温での放電容量の増加を抑えることができる、新たな層構造を有するリチウム金属複合酸化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 5 】

本発明は、一般式  $Li_{1+x}(MnCoNi)_{1-x}O_2$  (  $0.00 < x < 0.07$ 、 $0.10 < 0.40$ 、 $0.10 < 0.40$ 、 $0.30 < 0.75$  ) で表され、

比表面積が  $2.0 m^2/g$  より大きく且つ  $5.0 m^2/g$  以下であり、

下記測定方法によって求められる結晶子径に対する、下記測定方法によって求められる1次粒子の平均粒径の比率（「1次粒子の平均粒径 / 結晶子径」と称する）が、 $5.7 \sim 18.5$  であることを特徴とする、層構造を有するリチウム金属複合酸化物を提案する。

30

## 【 0 0 1 6 】

(結晶子径の測定方法)

Cu K 線を用いたX線回折装置を使用して、測定サンプル（粉体）の結晶子径を測定する。この際、Fundamental Parameterを採用して解析を行う。回折角  $2\theta = 15 \sim 120^\circ$  の範囲より得られたX線回折パターンに基づいて解析用ソフトウェアを用いて結晶子径を算出する。

## 【 0 0 1 7 】

(1次粒子の平均粒径の測定方法)

40

1次粒子の平均粒径は、走査電子顕微鏡を使用し、加速電圧20kV、倍率5000倍にて観察し、電子顕微鏡写真の1次粒子像を、画像解析ソフトを用いて1次粒子の平均粒径を算出する。

【発明の効果】

## 【 0 0 1 8 】

一般式  $Li_{1+x}(MnCoNi)_{1-x}O_2$  (  $0.00 < x < 0.07$ 、 $0.10 < 0.40$ 、 $0.10 < 0.40$ 、 $0.30 < 0.75$  ) で表される層構造を有するリチウム金属複合酸化物に関しては、結晶子径に対する1次粒子の平均粒径の比率が  $5.7 \sim 18.5$  であれば、前記リチウム金属複合酸化物を正極活物質として電池に使用した場合、当該電池において高温での放電容量の増加を抑制することができ、例えば6

50

0 での放電容量維持率が向上することが分かった。さらに、前記リチウム金属複合酸化物の比表面積を  $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きく且つ  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下とすることにより、前記電池の出力特性の低下を抑えることができることも分かった。

よって、本発明の層構造を有するリチウム金属複合酸化物は、電池の正極に用いた場合に、いろいろな温度環境下で好適に使用することができるから、特に優れた耐候性が求められる車載用の電池、特に電気自動車 (EV: Electric Vehicle) やハイブリッド電気自動車 (HEV: Hybrid Electric Vehicle) に搭載する電池の正極活物質として特に優れている。

【発明を実施するための形態】

【0019】

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

【0020】

<本リチウム金属複合酸化物>

本実施形態のリチウム金属複合酸化物 (以下「本リチウム金属複合酸化物」という) は、一般式 (1) :  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn Co Ni})_{1-x}\text{O}_2$  で表される層構造を有するリチウム金属複合酸化物粒子を、主成分とする粉体である。すなわち、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構造を有するリチウム金属複合酸化物粒子を、主成分とする粉体である。

【0021】

なお、「主成分とする」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、前記粉体の少なくとも 50 質量% 以上、特に 70 質量% 以上、中でも 90 質量% 以上、中でも 95 質量% 以上 (100% 含む) を占める場合を包含する。

例えば、本リチウム金属複合酸化物は、不純物として  $\text{SO}_4$  を 1.0 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、本リチウム金属複合酸化物の特性にほとんど影響しないと考えられるからである。

【0022】

上記式 (1) 中の「 $1+x$ 」は、 $1.00 \sim 1.07$ 、中でも  $1.01$  以上、その中でも  $1.02$  以上であるのがさらに好ましい。

【0023】

式 (1) において、 $x$  の値は  $0.10 \sim 0.40$ 、中でも  $0.18$  以上或いは  $0.35$  以下、その中でも  $0.31$  以下であるのが好ましい。

$x$  の値は  $0.10 \sim 0.40$ 、中でも  $0.18$  以上或いは  $0.35$  以下、その中でも  $0.31$  以下であるのが好ましい。

$x$  の値は  $0.30 \sim 0.75$ 、中でも  $0.31$  以上或いは  $0.59$  以下、その中でも  $0.36$  以上であるのが好ましい。

【0024】

なお、式 (1) において、酸素量の原子比は便宜上「2」と記載しているが、多少の不定比性を有してもよい。

【0025】

(1次粒子の平均粒径/結晶子径)

本リチウム金属複合酸化物においては、上述した測定方法によって求められる結晶子径に対する、上述した測定方法によって求められる1次粒子の平均粒径の比率(「1次粒子の平均粒径/結晶子径」と称する)が、 $5.7 \sim 18.5$  であるのが好ましく、中でも  $6.0$  以上或いは  $15.0$  以下、その中でも  $6.0$  以上或いは  $13.0$  以下であるのがより一層好ましい。

【0026】

上記組成の層構造を有するリチウム金属複合酸化物において、1次粒子の平均粒径/結

10

20

30

40

50

晶子径が5.7~18.5であれば、リチウム金属複合酸化物を正極活物質として使用した場合、高温での放電容量の増加を抑えることができ、例えば60での放電容量維持率劣化抑制することができる。

結晶子径に対する1次粒子の平均粒径の比率は、1次粒子中に存在する結晶子の数にほぼ比例した数値である。よって、結晶子径に対する1次粒子径の比率が大きければ、1次粒子中に存在する結晶子の数が多いということだから、1次粒子中に存在する隔壁の数が多いことを示している。よって、結晶子径に対する1次粒子径の比率が大きければ、温度変化による粒子の膨張収縮が抑えられるため、高温での放電容量の増加を抑えることができると考えることができる。

#### 【0027】

なお、本発明において「結晶子」とは、単結晶とみなせる最大の集まりを意味し、XRD測定を行い、リートベルト解析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5000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。

#### 【0028】

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る。その測定方法によるD50とは、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】

(1次粒子の平均粒径)

本リチウム金属複合酸化物粉体の1次粒子の平均粒径は、1次粒子の平均粒径/結晶子径が上記範囲であれば特に限定するものではない。目安としては、0.05 $\mu$ m~5.0 $\mu$ mであるのが好ましく、中でも0.1 $\mu$ m以上或いは4.0 $\mu$ m以下、その中でも特に0.3 $\mu$ m~3.0 $\mu$ mであるのがより一層好ましい。

#### 【0030】

本リチウム金属複合酸化物粉体の一次粒子の平均粒径は、原料結晶状態からの選択、焼成条件などによって調整可能である。

#### 【0031】

(結晶子径)

本リチウム金属複合酸化物粉体の結晶子径は、1次粒子の平均粒径/結晶子径が上記範囲であれば特に限定するものではない。本リチウム金属複合酸化物粉体の結晶子径の目安としては、1nm~100nmであるのが好ましく、中でも5nm以上或いは100nm以下、その中でも特に5nm以上或いは90nm以下であるのがさらに好ましい。

#### 【0032】

本リチウム金属複合酸化物の結晶子径は、例えば遷移金属の組成比率(例えばMn:Co:Ni比、Li:Mn比等の組成比率)や、原料粒度や焼成条件などによって調整可能である。

#### 【0033】

(プレス後D50/結晶子径)

本リチウム金属複合酸化物においては、上述した測定方法によって求められる結晶子径に対する、次に説明する測定方法によって求められるプレス後D50の比率(「プレス後D50/結晶子径」と称する)が10~500であるのが好ましく、中でも10以上或いは300以下、その中でも25以上、その中でも50以上であるのがより一層好ましい。

上記組成の層構造を有するリチウム金属複合酸化物において、プレス後D50/結晶子径が10~500であれば、リチウム金属複合酸化物を正極活物質として使用した場合、高温での放電容量の増加を抑えることができ、例えば60での放電容量維持率劣化を抑

10

20

30

40

50

制することができるから、より好ましい。その中でも、プレス後D50 / 結晶子径が50 ~ 500であれば、60での出力維持率劣化の抑制をできることから、さらに好ましい。

結晶子径に対する、プレス後D50の比率は、2次粒子中に存在する結晶子の数にほぼ比例した数値である。よって、結晶子径に対する、プレス後D50の比率が大きければ、2次粒子中に存在する結晶子の数が多いということだから、2次粒子中に存在する隔壁の数が多いことを示している。よって、結晶子径に対する、プレス後D50の比率が大きければ、温度変化による粒子の膨張収縮が抑えられるため、高温での放電容量の増加を抑えることができると思うことができる。

#### 【0034】

なお、プレス後D50は、本リチウム金属複合酸化物にNMPを加えてペースト化し、乾燥させる。その乾燥させたサンプルを、プレス機を用いて32MPaの圧力で圧密した後、サンプル(粉体)のD50を、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置(例えば日機装株式会社製 型式HRA 9320-X100)で測定することができる。

#### 【0035】

(プレス後D50)

本リチウム金属複合酸化物粉体のプレス後D50は、プレス後D50 / 結晶子径が上記範囲に入るように調整することが先ずは好ましく、中でも1.0 $\mu\text{m}$  ~ 20.0 $\mu\text{m}$ であるのがより好ましく、中でも1.5 $\mu\text{m}$ 以上或いは15.0 $\mu\text{m}$ 以下、その中でも特に2.0 $\mu\text{m}$ 以上或いは10.0 $\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

本リチウム金属複合酸化物粉体のプレス後D50が3.0 $\mu\text{m}$  ~ 20.0 $\mu\text{m}$ であれば、電極作製時の流動性の観点から扱い易い範囲であるから好ましい。

#### 【0036】

本リチウム金属複合酸化物粉体のプレス後D50は、原料の粒度、焼成条件などによって調整可能である。

#### 【0037】

なお、本リチウム金属複合酸化物粉体において、プレス後のD50を規定するのは、電気自動車やハイブリッド電気自動車などで実際にリチウム電池の正極活物質として使用される場合には、圧力が掛かった状態で使用されるためである。

また、プレス後D50の測定方法において、圧縮密度2.4 ~ 3.0 g/cm<sup>3</sup>の範囲で圧密することを規定している。この理由は、圧縮密度を正確に規定することが困難である反面、圧縮密度が2.4 ~ 3.0 g/cm<sup>3</sup>の範囲の差異であれば、プレス後のD50の値に影響しないからである。

#### 【0038】

(比表面積)

本リチウム金属複合酸化物粉体の比表面積は、2.0 m<sup>2</sup>/gより大きく且つ5.0 m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましく、中でも2.0 m<sup>2</sup>/g以上或いは4.0 m<sup>2</sup>/g以下であるのがより一層好ましい。

比表面積が2.0 m<sup>2</sup>/gより大きく且つ5.0 m<sup>2</sup>/g以下の範囲内であれば、比表面積が低過ぎるために出力特性が低下するようなこともなく、また、高過ぎるために電解液が枯渇してサイクル特性が低下するようなこともないから、好ましい。

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。

#### 【0039】

本リチウム金属複合酸化物粉体の比表面積は、焼成条件、粉碎条件などによって調整可能である。

#### 【0040】

(製造方法)

次に、本リチウム金属複合酸化物粉体の製造方法について説明する。

#### 【0041】

10

20

30

40

50

本リチウム金属複合酸化物粉体は、原料、例えばリチウム塩化合物、マンガン塩化合物、ニッケル塩化合物及びコバルト塩化合物を混合し、湿式粉碎機等で粉碎した後、熱噴霧乾燥機等を用いて造粒乾燥させ、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て得ることができる。

この際、本リチウム金属複合酸化物粉体を製造するためには、原料組成においてMn、Co及びNiの合計量とLiとの比率(「Li/メタル比」とも称する)を所望範囲に調整すると共に、焼成温度及び焼成雰囲気等を所望の範囲に調整し、その上で各種製造条件を調整するのが好ましい。

#### 【0042】

本リチウム金属複合酸化物粉体を製造するためには、先ず、Mn、Co及びNiの合計量とLiとの比率(「Li/メタル比」とも称する)が1.01~1.15となるように、リチウム塩化合物、マンガン塩化合物、ニッケル塩化合物及びコバルト塩化合物を秤量し混合するのが好ましい。

10

#### 【0043】

リチウム塩化合物としては、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。

#### 【0044】

マンガン塩化合物の種類は、特に限定するものではない。例えば炭酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン、二酸化マンガンなどを用いることができ、中でも炭酸マンガン、二酸化マンガンが好ましい。その中でも、電解法によって得られる電解二酸化マンガンが特に好ましい。

20

ニッケル塩化合物の種類も特に制限はなく、例えば炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、オキシ水酸化ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケルなどを用いることができ、中でも炭酸ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケルが好ましい。

コバルト塩化合物の種類も特に制限はなく、例えば塩基性炭酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、オキシ水酸化コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルトなどを用いることができ、中でも、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルト、オキシ水酸化コバルトが好ましい。

30

#### 【0045】

原料の混合は、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るのが好ましく、得られたスラリーを湿式粉碎機で粉碎するのが好ましい。但し、乾式粉碎してもよい。

#### 【0046】

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。

40

ただし、例えば所謂共沈法によって焼成に供する造粒粉を作製することも可能である。

#### 【0047】

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、780~850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。)、好ましくは780~820で0.5~30時間保持するように焼成するのが好ましい。この際、遷移金属が原子レベルで固溶し単一相を示す焼成条件を選択するのが好ましい。

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

50

の焼成炉を用いて焼成することができる。

【0048】

焼成後、結晶構造の調整が必要な場合には、熱処理を行うのが好ましい。その際、大気雰囲気下、酸素ガス雰囲気下、酸素分圧を調整して雰囲気下などの酸化雰囲気の条件で熱処理を行うことができる。なお、熱処理は必要に応じて行えばよい。

【0049】

焼成後若しくは熱処理後に解砕を行ってもよい。この際の解砕は、通常の解砕方法を採用してもよいが、高速回転粉碎機などを用いて解砕するのが好ましい。高速回転粉碎機によって解砕すれば、粒子どうしが凝集していたり、焼結が弱かったりする部分を解砕することができ、しかも粒子に歪みが入るのを抑えることができる。但し、高速回転粉碎機に限定する訳ではない。

10

高速回転粉碎機の一例としてピンミルを挙げることができる。ピンミルは、円盤回転型粉碎機として知られており、ピンの付いた回転盤が回転することで、内部を負圧にして原料供給口より粉を吸い込む方式の解砕機である。そのため、微細粒子は、重量が軽いため気流に乗りやすく、ピンミル内のクリアランスを通過する一方、粗大粒子は確実に解砕される。そのため、ピンミルによれば、粒子間の凝集や、弱い焼結部分を確実に解すことができると共に、粒子内に歪みが入るのを防止することができる。

高速回転粉碎機の回転数は4000rpm以上、特に5000~12000rpm、さらに好ましくは7000~10000rpmにするのが好ましい。

【0050】

20

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、体積基準90%積算径(D90)が10 $\mu$ m~50 $\mu$ mとなるように分級するのが好ましい。

また、分級後に必要に応じて粉碎を行ってもよい。この際の粉碎は、分級機構付衝突式粉碎機、例えば分級ロータ付カウンタージェットミルなどを用いて、平均粒径(D50)と結晶子径との比率が所定範囲内に入るように微粉碎してもよい。分級機構付衝突式粉碎機で粉碎して得られる粉体粒子は、非真球形となるのが通常である。

【0051】

(特性・用途)

本リチウム金属複合酸化物粉体は、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。

30

例えば、本リチウム金属複合酸化物粉体と、カーボンブラック等からなる導電材と、テフロン(テフロンは、米国DUPONT社の登録商標です。)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用い、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・脱蔵できる材料を用い、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。

【0052】

本リチウム金属複合酸化物粉体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:Electric Vehicle)やハイブリッド電気自動車(HEV:Hybrid Electric Vehicle)に搭載するモータ駆動用電源として用いるリチウム電池の正極活物質の用途に特に優れている。

40

【0053】

なお、「ハイブリッド自動車」とは、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

50

電池を全て包含する意である。

【0054】

< 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未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

【実施例】

【0055】

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

【0056】

< 実施例 1 >

分散剤としての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、スラリー中固形分の5wt%となるようにイオン交換水へ添加して十分に溶解混合させた。

【0057】

平均粒径（D50）8 $\mu$ mの炭酸リチウムと、平均粒径（D50）22 $\mu$ mで比表面積が40m<sup>2</sup>/gの電解二酸化マンガんと、平均粒径（D50）25 $\mu$ mの水酸化ニッケルと、平均粒径（D50）14 $\mu$ mのオキシ水酸化コバルトとを、モル比でLi：Mn：Ni：Co=1.03：0.26：0.52：0.19となるように秤量し、予め分散剤を溶解させた前述のイオン交換水中へ、前記の順番通りに混合攪拌して固形分濃度10wt%のスラリーを調製した。次に、このスラリーをインペラーで1時間以上攪拌した後、スラリー中の混合原料の平均粒径（D50）が0.5 $\mu$ mとなるように、湿式粉碎機で300rpm、30分間粉碎して粉碎スラリーを得た。

【0058】

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i-8）を用いて造粒乾燥させて造粒粉を得た。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数3000rpm、スラリー供給量3kg/hr、乾燥塔の出口温度100 $^{\circ}$ C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、静置式電気炉を用いて、大気中800 $^{\circ}$ Cで20時間焼成した。

焼成して得られた焼成粉を目開き75 $\mu$ mの篩で分級し、リチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を得た。そのサンプルの化学分析を行った結果、リチウム遷移金属酸化物粉体（サンプル）Li<sub>1.01</sub>Ni<sub>0.523</sub>Mn<sub>0.268</sub>Co<sub>0.200</sub>O<sub>2</sub>であった。

【0059】

< 実施例 2 >

分散剤としての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、スラリー中固形分の6wt%となるようにイオン交換水へ添加して十分に溶解混合させた。

【0060】

D50：7 $\mu$ mの炭酸リチウムと、D50：23 $\mu$ mで比表面積が40m<sup>2</sup>/gの電解二酸化マンガんと、D50：14 $\mu$ mのオキシ水酸化コバルトと、D50：22 $\mu$ mの水酸化ニッケルとを、モル比でLi：Mn：Ni：Co=1.04：0.26：0.51：0.19となるように秤量し、予め分散剤を溶解させた前述のイオン交換水中へ、前記の順番通りに混合攪拌して固形分濃度50wt%のスラリーを調製した。次に、このスラリーを、スラリー中の混合原料の平均粒径（D50）が0.5 $\mu$ mとなるように、メディア攪拌型微粉碎機で1300rpm、40分間粉碎して粉碎スラリーを得た。

【0061】

10

20

30

40

50

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て造粒粉を得た。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3kg/hr、乾燥塔の出口温度100℃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、静置式電気炉を用いて、大気中700℃で仮焼を行った。続いて、仮焼粉を、静置式電気炉を用いて800℃で20時間焼成した。

焼成して得られた焼成塊を、乳鉢に入れて乳棒で解砕し、目開き53μmの篩で分級し、篩下の複合酸化物粉末（サンプル）を回収した。

回収したリチウム遷移金属酸化物粉体（サンプル）の化学分析を行った結果、 $Li_{1.04}Ni_{0.52}Co_{0.19}Mn_{0.25}O_2$ であった。

【0062】

<実施例3>

分散剤としての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、スラリー中固形分の6wt%となるようにイオン交換水へ添加して十分に溶解混合させた。

【0063】

D50：7μmの炭酸リチウムと、D50：23μmで比表面積が40m<sup>2</sup>/gの電解二酸化マンガんと、D50：14μmのオキシ水酸化コバルトと、D50：22μmの水酸化ニッケルとを、モル比でLi：Mn：Ni：Co=1.04：0.26：0.51：0.19となるように秤量し、予め分散剤を溶解させた前述のイオン交換水中へ、前記の順番通りに混合攪拌して固形分濃度50wt%のスラリーを調製した。次に、このスラリーを、スラリー中の混合原料の平均粒径（D50）が0.5μmとなるように、メディア攪拌型微粉碎機で1300rpm、40分間粉碎して粉碎スラリーを得た。

【0064】

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て造粒粉を得た。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3kg/hr、乾燥塔の出口温度100℃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、静置式電気炉を用いて、大気中700℃で仮焼を行った。続いて、仮焼粉を、静置式電気炉を用いて、800℃で20時間焼成した。

焼成して得られた焼成塊を乳鉢に入れて乳棒で解砕し、篩目開き5mmで篩分けした篩下品を高速回転粉碎機（ピンミル、楨野産業（株）製）で解砕した後（解砕条件：回転数10000rpm）、目開き53μmの篩で分級し、篩下のリチウム遷移金属酸化物粉体（サンプル）を回収した。

回収したリチウム遷移金属酸化物粉体（サンプル）の化学分析を行った結果、 $Li_{1.04}Ni_{0.52}Co_{0.19}Mn_{0.25}O_2$ であった。

【0065】

<実施例4>

分散剤としての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、スラリー中固形分の6wt%となるようにイオン交換水へ添加して十分に溶解混合させた。

【0066】

D50：7μmの炭酸リチウムと、D50：23μmで比表面積が40m<sup>2</sup>/gの電解二酸化マンガんと、D50：14μmのオキシ水酸化コバルトと、D50：22μmの水酸化ニッケルとを、モル比でLi：Mn：Ni：Co=1.04：0.26：0.51：0.19となるように秤量し、あらかじめ分散剤を溶解させたイオン交換水中へ、前記の順番通りに混合攪拌して固形分濃度50wt%のスラリーを調製した。次に、このスラリーを、スラリー中の混合原料の平均粒径（D50）が0.5μmとなるように、メディア攪拌型微粉碎機で1300rpm、40分間粉碎して粉碎スラリーを得た。

【0067】

10

20

30

40

50

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て造粒粉を得た。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3kg/hr、乾燥塔の出口温度100℃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、静置式電気炉を用いて、大気中700℃で仮焼を行った。続いて、仮焼粉を、静置式電気炉を用いて、800℃で20時間焼成した。

焼成して得られた焼成塊を乳鉢に入れて乳棒で解砕し、目開き53μmの篩で分級し、篩下の複合酸化物粉末（サンプル）を回収した。

#### 【0068】

回収したサンプルを、分級機構付衝突式粉碎機（ホソカワミクロン製カウンタージェットミル「100AFG/50ATP」）を用いて、分級ローター回転数：14900rpm、粉碎空気圧力：0.6MPa、粉碎ノズル：2.5×3本使用、粉体供給量：4.5kg/hの条件で粉碎を行い、リチウム遷移金属酸化物粉体（サンプル）を得た。

得られたリチウム遷移金属酸化物粉体（サンプル）の化学分析を行った結果、 $Li_{1.04}Ni_{0.52}Co_{0.19}Mn_{0.25}O_2$ であった。

#### 【0069】

<比較例1>

平均粒径（D50）8μmの炭酸リチウムと、平均粒径（D50）22μmの電解二酸化マンガンと、平均粒径（D50）25μmの水酸化ニッケルと、平均粒径（D50）14μmのオキシ水酸化コバルトとを、モル比で $Li:Mn:Ni:Co=1.06:0.31:0.31:0.32$ となるように秤量し、水を加えて混合攪拌して固形分濃度50wt%のスラリーを調製した。

得られたスラリー（原料粉20kg）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6wt%添加し、スラリー中の混合原料の平均粒径（D50）が0.7μmとなるように、湿式粉碎機で1300rpm、29分間粉碎して粉碎スラリーを得た。

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て造粒粉を得た。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数21000rpm、スラリー供給量24kg/hr、乾燥塔の出口温度100℃となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

#### 【0070】

得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中975℃で20時間焼成した。焼成して得られた焼成粉を目開き75μmの篩で分級し、篩下の粉体を分級機構付衝突式粉碎機（ホソカワミクロン製カウンタージェットミル「100AFG/50ATP」）を用いて、分級ローター回転数：14900rpm、粉碎空気圧力：0.6MPa、粉碎ノズル：2.5×3本使用、粉体供給量：4.5kg/hの条件で粉碎を行い、サンプルを得た。そのサンプルを化学分析を行った結果、リチウム遷移金属酸化物粉体（サンプル） $Li_{1.01}Ni_{0.330}Mn_{0.329}Co_{0.329}O_2$ であった。

#### 【0071】

<結晶子径の測定>

実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）の結晶子径を、次のようにリートベルト法（Rietveld法）にて測定した。

リートベルト法（Rietveld法）とは、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。

#### 【0072】

Cu K線を用いたX線回折装置（ブルカー・エイックスエス（株）製D8 ADVANCE）を使用して、実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）の結晶子径を測定した。この際、Fundamental Parameterを採用して解析を行った。

10

20

30

40

50

回折角  $2\theta = 15 \sim 120^\circ$  の範囲より得られた X 線回折パターンを用いて、解析用ソフトウェア Topas Version 3 を用いて行った。

【0073】

結晶構造は、空間群  $R\bar{3}m$  の三方晶 (Trigonal) に帰属され、その 3a サイトは、Li、Ni、3b サイトに Mn、Co、Ni、及び過剰な Li 分 x により占有され、そして 6c サイトは O に占有されていると仮定し、酸素の席占有率 (Occ.) は変数、全ての等方性温度因子 (Beq.; isotropic temperature factor) は 1 と固定し、 $Rwp < 5.0$ 、 $GOF < 1.3$  まで精密化を行った。

【0074】

なお、上記の  $Rwp$  および  $GOF$  は以下の式により求められる値である (参照: 「粉末 X 線解析の実際」(社)日本分析化学 X 線分析研究懇談会編・朝倉書店発行・2002 年 2 月 10 日・p107 の表 6.2)。

$$Rwp = \left[ \sum_i w_i \{y_i - f_i(x)\}^2 / \sum_i w_i y_i^2 \right]^{1/2}$$

$$Re = [(N-P) / \sum_i w_i y_i^2]^{1/2}$$

$$GOF = Rwp / Re$$

但し、 $w_i$  は統計的重み、 $y_i$  は観測強度、 $f_i(x)$  は理論回折強度、 $N$  は全データ点数、 $P$  は精密化するパラメータの数を示している。

【0075】

精密化の手順としては、酸素の z 座標および席占有率を変数とした状態で、以下の (1) ~ (3) の操作を順番に行った。

【0076】

- (1) 全ての等方性温度因子を 1 と固定。
- (2) 3a サイトの Li 席占有率を  $1 - aa$ 、Ni 席占有率を  $aa$ 、3b サイトの Ni 席占有率を  $1 - aa$ 、Li 席占有率を  $x + aa$  の変数とした。
- (3) 3b サイトの Co 席占有率を  $1 - aa$ 、Mn の席占有率を  $aa$  と固定。

【0077】

上記 (1) ~ (3) の手順は、各変数が変動しなくなるまで繰り返し行なった。

結晶子径 (Gauss) と結晶歪み (Gauss) を変数とした状態で、数値の変動がなくなるまで繰り返し精密化を行ない、結晶子径 (Gauss) を求めた。

【0078】

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

Sample disp (mm) : Refine  
 Detector : PSD  
 Detector Type : VANTEC - 1  
 High Voltage : 5585 V  
 Discr. Lower Level : 0.25 V  
 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 Soller's : 2.623°  
 Secondary Soller's : 2.623°

10

20

30

40

50

L o r e n t z i a n , 1 / C o s : 0 . 0 1 6 3 0 0 9 8 T h

【 0 0 7 9 】

D e t . 1 v o l t a g e : 7 6 0 . 0 0 V

D e t . 1 g a i n : 8 0 . 0 0 0 0 0 0

D e t . 1 d i s c r . 1 L L : 0 . 6 9 0 0 0 0

D e t . 1 d i s c r . 1 W W : 1 . 0 7 8 0 0 0

S c a n M o d e : C o n t i n u o u s S c a n

S c a n T y p e : L o c k e d C o u p l e d

S p i n n e r S p e e d : 1 5 r p m

D i v e r g e n c e S l i t : 0 . 5 0 0 °

S t a r t : 1 5 . 0 0 0 0 0 0

T i m e p e r s t e p : 1 s

I n c r e m e n t : 0 . 0 1 4 5 2

s t e p s : 7 1 5 2

G e n e r a t o r v o l t a g e : 4 0 k V

G e n e r a t o r c u r r e n t : 3 5 m A

【 0 0 8 0 】

< プレス後 D 5 0 の測定 >

実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）について、粉体抵抗測定装置（三菱化学アナリテック製 型式 MCP - PD 5 1）を用いて、測定サンプル（粉体）3 . 0 0 g を、3 2 M P a の圧力で圧密した後、取り出した測定サンプル（粉体）の D 5 0 を次のようにして測定した。

【 0 0 8 1 】

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）を水溶性溶媒に投入し、4 0 m L / s e c の流速中、4 0 w t a a t s の超音波を 3 6 0 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 ( X 1 0 0 )」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 D 5 0 を求めた。

なお、測定の際の水溶性溶媒には 6 0 μ m のフィルターを通した水を用い、溶媒屈折率を 1 . 3 3、粒子透過性条件を反射、測定レンジを 0 . 1 2 2 ~ 7 0 4 . 0 μ m、測定時間を 3 0 秒とし、2 回測定した平均値を D 5 0 とした。

【 0 0 8 2 】

< 一次粒子径の測定 >

実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）の一次粒子径を次のようにして測定した。

S E M（走査電子顕微鏡）を用いて、実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）を 5 0 0 0 倍で観察し、1 視野あたり 1 0 個の粒子をランダムに選択し、粒界間隔の長さを測定し、該 1 0 個の平均値を一次粒子径（μ m）として求めた。

【 0 0 8 3 】

< 比表面積の測定（BET法） >

実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）の比表面積を次のようにして測定した。

【 0 0 8 4 】

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（ユアサイオニクス株式会社製「MS 1 8」）用ガラスセルに秤量し、前記 MONOSORB LOOP 用前処理装置にて、3 0 m L / m i n 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 2 5 0 1 0 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。

なお、測定時の吸着ガスは、窒素 3 0 % : ヘリウム 7 0 % の混合ガスを用いた。

10

20

30

40

50

## 【0085】

<電池特性評価>

(初期放電容量)

上記のようにして準備した電気化学用セルを用いて次に記述する方法で初期放電容量を求めた。すなわち、20にて0.1C 15時間4.3Vまで定電流定電位充電した状態で、正極中の正極活物質の含有量から、0.1C放電レートになるように電流値を算出した。定電流放電した時の3.0Vまでの放電容量(mAh/g)を測定した。また、高温特性評価は以下の方法で行った。

## 【0086】

実施例及び比較例で得たマンガン酸リチウム粉体(正極活物質)8.0gとアセチレンブラック(電気化学工業製)1.0g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8.3g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、100 $\mu$ m~280 $\mu$ mのギャップに調整したアプリケーションで塗膜化し、140一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。

負極は17.5mmの天然球状グラファイト(パイオニクス株式会社 電極容量1.6mAh/cm<sup>2</sup>)とし、負極容量/正極容量比を1.15~1.20に調整し、電解液は、ECとDMCを3:7体積混合+VC0.5%添加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、図1に示す電気化学評価用セルTOMCEL(登録商標)を作製した。

## 【0087】

(初期活性処理)

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、初期活性処理を行った。初期活性処理はリチウムイオン電池においては重要である。

電池充放電する環境温度を25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1時間静置後、充放電範囲を3.0V~4.2Vとし、1サイクル目は0.05C 定電流定電圧充電を行い、50~100時間程度エージングを行った後、0.05Cで定電流放電を行った後、その後は、0.1Cで定電流定電圧充電 0.1Cで定電流放電を2サイクル行った。

## 【0088】

(高温サイクル寿命評価:60 高温サイクル特性)

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評価した。

電池充放電する環境温度を60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3.0V~4.2Vとし、充電は1.0C定電流定電位、放電は0.1C定電流で1サイクル充放電を行った後、SOC0-100%の充放電深度で、1Cにて充放電サイクルを99回を行い、101サイクル目は容量確認の為、放電レート0.1Cにて放電を行った。

101サイクル目の放電容量を1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(0.1C)として求めた。表1には、比較例1の高温サイクル寿命特性値(0.1C)を100(%)とした場合の指数(%)として示した。

また、99サイクル目の放電容量(1.0C)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(1.0C)として求めた。表1には、比較例1の高温サイクル寿命特性値(1.0C)を100(%)とした場合の指数(%)として示した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 9 】

( サイクル前後出力維持率 )

上記初期活性処理を行った電気化学用セルを用い、下記に記述する方法で充放電試験を行い、出力維持率を求めた。

初期活性処理した電池を 2.5 となるようにセットした環境試験機内にセルを入れ、初期活性処理で得られて放電容量から、SOC 50% となるように充電を行った後、電気化学測定機で 3.0C 10 秒放電を行い、初期出力を求めた。高温 ( 60 ) でサイクルを行ったセルを 2.5 となるように環境試験にセットし、SOC 50% となるように充電を行った後、電気化学測定機で 3.0C 10 秒放電を行い、サイクル後の出力を求めた。高温サイクル後の出力を初期の出力で割り算して求めた数値を「出力維持率 (%)」として求めた。そして、表 1 には、比較例 1 の出力維持率 (%) を 100 (%) とした場合の指数 (%) として示した。

10

## 【 0 0 9 0 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
比表面積	2.4m <sup>2</sup> /g	3.2m <sup>2</sup> /g	3.5m <sup>2</sup> /g	3.7m <sup>2</sup> /g	1.8m <sup>2</sup> /g
結晶子径	46nm	53nm	63nm	70nm	356nm
一次粒子の平均径	0.5μm	0.4μm	0.4μm	0.4μm	2.0μm
プレス後D50	4.8μm	14.9μm	6.4μm	2.0μm	2.3μm
プレス後D50/結晶子径	104	281	102	28.6	6.5
1次粒子の平均粒径/結晶子径	10.8	7.5	6.3	5.7	5.6
＜60℃高温サイクル特性＞					
0.1C放電容量維持率相対指数(%)	101	101	104	101	100
1.0C放電容量維持率相対指数(%)	104	102	104	101	100
＜サイクル前後出力維持率＞					
出力特性相対指数(%)	115	128	123	110	100

20

## 【 0 0 9 1 】

( 考察 )

実施例 1 - 4 の場合には、温度変化による格子体積変化が小さく、かつ粉体の比表面積が大きいために、比表面積の最適化された影響で放電時の表面近傍の Li 移動抵抗が少なく、格子体積の変化率が最適化された影響でサイクル後の放電容量の維持率が高いと推測される。

30

上記実施例 1 - 4 の結果を含めて、これまで我々が行ってきた試験結果によれば、比表面積が 2.0 m<sup>2</sup>/g より大きく且つ 5.0 m<sup>2</sup>/g 以下であり、1次粒子の平均粒径/結晶子径が 5.7 ~ 18.5 であれば、本実施例同様に、前記リチウム金属複合酸化物を正極活物質として電池に使用した場合、高温での劣化を抑制することができ、例えば 60 での放電容量維持率を向上させることができると考えられる。

また、リチウム金属複合酸化物のプレス後 D 50 / 結晶子径を 50 ~ 500 とすることにより、前記電池の出力特性の低下をさらに抑えることができることが分かった。

さらにまた、このような効果は、一般式  $Li_{1+x}(MnCoNi)_{1-x}O_2$  ( 0.00 < x < 0.07、0.10、0.40、0.10、0.40、0.30

0.75 ) で表される層構造を有するリチウム金属複合酸化物に関しては、同様の効果を示すものと考えられる。

40

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2012/080445
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G1/00-99/00, H01M4/00-4/98  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 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/091028 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), entire text & JP 4213768 B2 & US 2010/0117025 A1 & EP 2128096 A1	1-3
A	JP 2010-064944 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2011-113885 A (Toda Kogyo Corp.), 09 June 2011 (09.06.2011), entire text & WO 2011/065423 A1	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 December, 2012 (27.12.12)		Date of mailing of the international search report 15 January, 2013 (15.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080445

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-095571 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 10-001316 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 06 January 1998 (06.01.1998), entire text (Family: none)	1-3

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 8 0 4 4 5									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G1/00-99/00, H01M4/00-4/98											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2012年										
日本国実用新案登録公報	1996-2012年										
日本国登録実用新案公報	1994-2012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	WO 2008/091028 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2008.07.31, 全文 & JP 4213768 B2 & US 2010/0117025 A1 & EP 2128096 A1	1-3									
A	JP 2010-064944 A (住友金属鉱山株式会社) 2010.03.25, 全文 (ファミリーなし)	1-3									
A	JP 2011-113885 A (戸田工業株式会社) 2011.06.09, 全文 & WO 2011/065423 A1	1-3									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 27.12.2012		国際調査報告の発送日 15.01.2013									
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) 田澤 俊樹	4G 3836								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/080445
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	JP 2007-095571 A (セイミケミカル株式会社) 2007.04.12, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 10-001316 A (堺化学工業株式会社) 1998.01.06, 全文 (ファミリーなし)	1-3

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, KM, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 井手 仁彦  
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 畑 祥巳  
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 蔭井 慎也  
広島県竹原市塩町 1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AD06 AE05  
5H050 AA05 AA07 BA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB07 CB12 HA02  
HA05 HA07 HA13

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。