

7a

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日

2013 年 6 月 13 日 (13.06.2013)



W O P O I P C T



(10) 国際公開番号

W O 2013/084535 A 1

- (51) 国際特許分類 :
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/068486
- (22) 国際出願日 : 2012 年 7 月 20 日 (20.07.2012)
- (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 201 1-267864 201 1 年 12 月 7 日 (07.12.201 1) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J X
日鉱日石金属株式会社 (Nippon Mining & Metals
Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大
手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- () 発明者 ;および
() 発明者/出願人 (米国についてのみ): 保倉 章人
(HOKURA, Akito) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城
市華川町白場 1 8 7 番地 4 J X 日鉱日石金属株
式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 長瀬 隆一 (NA-
GASE, Ryuichi) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市
華川町白場 1 8 7 番地 4 J X 日鉱日石金属株
式会社磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人 : アクトス国際特許業務法人 (AXIS Patent
International); 〒1030027 東京都中央区日本橋 3 丁
目 1 3 番 1 1 号 油脂工業会館 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, 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,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ
(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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

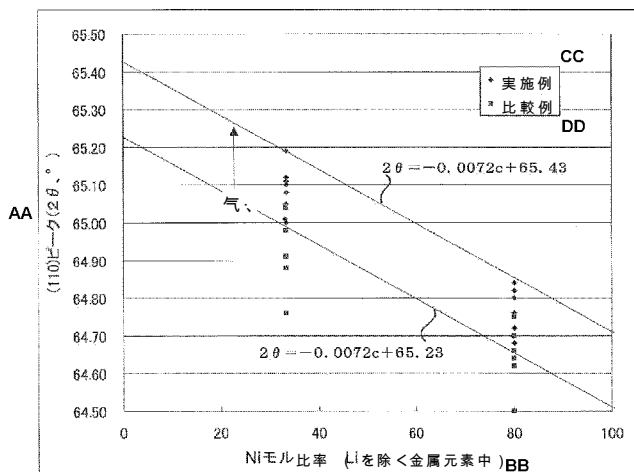
添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION BATTERY, AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 発明の名称 : リチウムイオン電池用正極活物質、リチウムイオン電池用正極、及び、リチウムイオン電池

[図1]



AA Peak

BB Ni mol ratio (in metal elements excluding Li)

CC Embodiment

DD Comparative example

(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material for a lithium-ion battery that exhibits favorable battery properties. The positive electrode active material for a lithium-ion battery is represented by the following compositional formula: $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{My})\text{O}_{2+a}$. (In the formula, $0 \leq x < 0.1$, $0 < y \leq 0.7$, M is a metal, and $a > 0$.) Powder x-ray diffraction (XRD) yields the following: the full width at half maximum of 2θ of the diffraction peak of a (003) surface is 0.14° or less.

(57) 要約 : 良好な電池特性を有するリチウムイオン電池用正極活物質を提供する。リチウムイオン電池用正極活物質は、組成式 : $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{My})\text{O}_{2+a}$ (前記式において、 $0 \leq x \leq 0.1$ であり、 $0 < y \leq 0.7$ であり、M は金属であり、 $a > 0$ である。) で表され、粉末 X 線回折 (XRD) において、(003) 面の回折ピークの 2θ での半値幅が 0.14° 以下である。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン電池用正極活物質、リチウムイオン電池用正極、及び、リチウムイオン電池

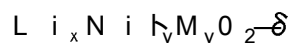
技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池用正極活物質、リチウムイオン電池用正極、及び、リチウムイオン電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池の正極活物質には、一般にリチウム含有遷移金属酸化物が用いられている。具体的には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等であり、特性改善 (高容量化、サイクル特性、保存特性、内部抵抗低減、レート特性) や安全性を高めるためにこれらを複合化することが進められている。車載用やロードレベリング用といった大型用途におけるリチウムイオン電池には、これまでの携帯電話用やパソコン用とは異なった特性が求められている。

[0003] 電池特性の改善には、従来、種々の方法が用いられており、例えば特許文献 1 には、



($0.8 \leq x \leq 1.3$ 、 $0 < y \leq 0.5$ であり、M は、Co、Mn、Fe、Cr、V、Ti、Cu、Al、Ga、Bi、Sn、Zn、Mg、Ge、Nb、Ta、Be、B、Ca、Sc 及び Zr からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、 δ は酸素欠損又は酸素過剰量に相当し、 $0.1 < \delta < 0.1$ を表す。) の組成で表されるリチウムニッケル複合酸化物を分級機に通し、粒子径の大きい物と小さい物とに平衡分離粒子径 $D_h = 1 \sim 10 \mu\text{m}$ で分離し、粒子径の大きい物と小さい物を、重量比で $0 : 100 \sim 100 : 0$ で配合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法が開

示されている。そして、これによれば、レート特性と容量のさまざまなバランスのリチウム二次電池用正極材料を容易に製造できる、と記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1 :特許第4 1 7 5 0 2 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載のリチウムニッケル複合酸化物は、その組成式中の酸素量が過剰のものであるが、それでもなお高品質のリチウムイオン電池用正極活物質としては改善の余地がある。

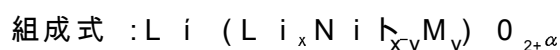
[0006] そこで、本発明は、良好な電池特性を有するリチウムイオン電池用正極活物質を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討した結果、正極活物質の酸素量と電池特性との間に密接な相関関係があることを見出した。すなわち、正極活物質の酸素量がある値以上であるとき、良好な電池特性が得られることを見出した。

また、正極活物質の粉末X線回折(XRD)において、(0 0 3)面の回折ピークの2θでの半値幅と、電池特性との間に密接な相関関係があることを見出した。すなわち、正極活物質の(0 0 3)面の回折ピークの2θでの半値幅がある値以下であるとき、特に良好な電池特性が得られることを見出した。

[0008] 上記知見を基礎にして完成した本発明は一側面において、



(前記式において、 $0 \leq x \leq 0.1$ であり、 $0 < y \leq 0.7$ であり、Mは金属であり、 $\alpha > 0$ である。)

で表され、

粉末X線回折 (XRD) において、(0 0 3) 面の回折ピークの 2θ での半値幅が 0.14° 以下であるリチウムイオン電池用正極活物質である。

[0009] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は一実施形態において、前記MがSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B及びZrから選択される1種以上である。

[0010] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は別の実施形態において、前記Mが、Mn及びCoから選択される1種以上である。

[0011] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は更に別の実施形態において、前記組成式において、 $\alpha > 0.05$ である。

[0012] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は更に別の実施形態において、前記組成式において、 $\alpha > 0.1$ である。

[0013] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は更に別の実施形態において、粉末X線回折 (XRD) において、(1 0 4) 面と (0 0 3) 面との回折ピーク強度比 $[(1 0 4) / (0 0 3)]$ が 0.80 以下である。

[0014] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は更に別の実施形態において、粉末X線回折 (XRD) において、(1 1 0) 面の回折ピークの 2θ が、以下の式 (1) 及び (2) で示される2直線で挟まれた領域内の数値である：

$$(1) \quad 2\theta = -0.0072c + 65.23$$

$$(2) \quad 2\theta = -0.0072c + 65.43$$

上記式 (1) 及び (2) において、 c はLiを除く金属中のNiのモル比率である。〕。

[0015] 本発明は、別の側面において、本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質を用いたリチウムイオン電池用正極である。

[0016] 本発明は、更に別の側面において、本発明に係るリチウムイオン電池用正極を用いたリチウムイオン電池である。

発明の効果

[001 7] 本発明によれば、良好な電池特性を有するリチウムイオン電池用正極活物質を提供することができる。

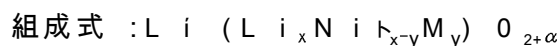
図面の簡単な説明

[001 8] [図1] 実施例及び比較例の、Liを除く金属中のNiのモル比率 :c と (1 1 0) 面の回折ピークの2θとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[001 9] (リチウムイオン電池用正極活物質の構成)

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質の材料としては、一般的なリチウムイオン電池用正極用の正極活物質として有用な化合物を広く用いることができるが、特に、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等のリチウム含有遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。このような材料を用いて作製される本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、



(前記式において、 $0 \leq x \leq 0.1$ であり、 $0 < y \leq 0.7$ であり、Mは金属であり、 $\alpha > 0$ である。)

で表される。

また、金属Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B及びZrから選択される1種以上であってもよく、好ましくはMn及びCoから選択される1種以上である。

[0020] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、酸素が組成式において上記のように $\text{O}_{2+\alpha}$ ($\alpha > 0$) と示され、過剰に含まれており、リチウムイオン電池に用いた場合、容量、レート特性及び容量保持率等の電池特性が良好となる。ここで、 α について、好ましくは $\alpha > 0.05$ であり、より好ましくは $\alpha > 0.1$ である。

[0021] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、粉末X線回折(XRD)において、(0 0 3)面の回折ピークの2θでの半値幅が 0.14° 以下であ

る。このように、XRDにおける(003)面の回折ピークの 2θ での半値幅を 0.14° 以下に制御することで、正極活物質の結晶性が良好となり、組成ばらつきが小さくなるため、それを用いた電池の種々の特性が良好となる。(003)面の回折ピークの 2θ での半値幅は、好ましくは 0.135° 以下であり、より好ましくは 0.130° 以下であり、典型的には、 $0.110^\circ \sim 0.140^\circ$ である。

[0022] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、粉末X線回折(XRD)において、(104)面と(003)面との回折ピーク強度比〔(104)/(003)〕が 0.80 以下であるのが好ましい。この回折ピーク強度比は、Niの2価イオンが結晶中のLiサイトを占有する(カチオンミキシング)を示す尺度であり、ピーク強度比が大きくなるとカチオンミキシングの比率が多くなり、結晶中のLiサイト内のLiの拡散が阻害されるため、種々の電池特性を低下させる。これに対し、この回折ピーク強度比が 0.80 以下に制御されていると、カチオンミキシングの比率が小さく、結晶中のLiサイト内のLiの拡散が阻害されず、電池特性が良好になる。(104)面と(003)面との回折ピーク強度比〔(104)/(003)〕は、好ましくは 0.75 以下であり、より好ましくは 0.70 以下であり、典型的には、 $0.60 \sim 0.80$ である。

[0023] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、粉末X線回折(XRD)において、(110)面の回折ピークの 2θ が、以下の式(1)及び(2)で示される2直線で挟まれた領域内の数値であるのが好ましい：

$$(1) \quad 2\theta = -0.0072c + 65.23$$

$$(2) \quad 2\theta = -0.0072c + 65.43$$

上記式(1)及び(2)において、 c はLiを除く金属中のNiのモル比率である。〕。

(110)面の回折ピークの 2θ が、式(1)及び(2)で示される2直線で挟まれた領域内の数値となるように制御することにより、正極活物質の酸素過剰量組成と良好な結晶性とを両立できる。そのため、電池の種々の特

性が良好となる。

[0024] リチウムイオン電池用正極活物質は、一次粒子、一次粒子が凝集して形成された二次粒子、又は、一次粒子及び二次粒子の混合物で構成されている。

リチウムイオン電池用正極活物質は、その一次粒子又は二次粒子の平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であると集電体への塗布が困難となる。平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 超であると充填時に空隙が生じやすくなり、充填性が低下する。また、平均粒径は、より好ましくは $3 \sim 9 \mu\text{m}$ である。

[0025] (リチウムイオン電池用正極及びそれを用いたリチウムイオン電池の構成)

本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極は、例えば、上述の構成のリチウムイオン電池用正極活物質と、導電助剤と、バインダーとを混合して調製した正極合剤をアルミニウム箔等からなる集電体の片面または両面に設けた構造を有している。また、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池は、このような構成のリチウムイオン電池用正極を備えている。

[0026] (リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法)

次に、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法について詳細に説明する。

まず、金属塩溶液を作製する。当該金属は、Ni、及び、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B及びZrから選択される1種以上である。また、金属塩は硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩等であり、特に硝酸塩が好ましい。これは、焼成原料中に不純物として混入してもそのまま焼成できるため洗浄工程が省けることと、硝酸塩が酸化剤として機能し、焼成原料中の金属の酸化を促進する働きがあるためである。金属塩に含まれる各金属を所望のモル比率となるように調整しておく。これにより、正極活物質中の各金属のモル比率が決定する。

[0027] 次に、炭酸リチウムを純水に懸濁させ、その後、上記金属の金属塩溶液を投入して金属炭酸塩スラリーを作製する。このとき、スラリー中に微小粒の

リチウム含有炭酸塩が析出する。なお、金属塩として硫酸塩や塩化物等熱処理時にそのリチウム化合物が反応しない場合は飽和炭酸リチウム溶液で洗浄した後、濾別する。硝酸塩や酢酸塩のように、そのリチウム化合物が熱処理中にリチウム原料として反応する場合は洗浄せず、そのまま濾別し、乾燥することにより焼成前駆体として用いることができる。

次に、濾別したリチウム含有炭酸塩を乾燥することにより、リチウム塩の複合体（リチウムイオン電池正極材用前駆体）の粉末を得る。

[0028] 次に、所定の大きさの容量を有する焼成容器を準備し、この焼成容器にリチウムイオン電池正極材用前駆体の粉末を充填する。次に、リチウムイオン電池正極材用前駆体の粉末が充填された焼成容器を、焼成炉へ移設し、焼成を行う。焼成は、酸素雰囲気下で所定時間加熱保持することにより行う。また、 $10^{-1} \sim 202 \text{ KPa}$ での加圧下で焼成を行うと、さらに組成中の酸素量が増加するため、好ましい。

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、Ni含有比率に応じた焼成パターン（焼成温度及びその後の降温のパターン）を制御することで、酸素含有量過剰組成を確保しつつ、粉末X線回折（XRD）において、（003）面の回折ピークの 2θ での半値幅が 0.14° 以下として優れた結晶性が得られる。具体的には、上記焼成工程において、Ni含有比率が高くなるほど高い温度で焼成する。例えば、Ni含有比率が33.3モル%のとき $750 \sim 800^\circ\text{C}$ 、同じく80モル%のとき、 $950 \sim 1050^\circ\text{C}$ で焼成する。このような焼成温度（保持温度）で一定時間保持した後、温度を下げることになるが、そのときの降温工程を適切に行う必要がある。具体的には、保持温度から 300°C に至る時間を3～10時間の範囲で行う。この降温時間が長すぎたり、保持温度が高すぎた場合は、酸素が保持しにくくなり、酸化物を構成する酸素が組成式の α で0.05未満となってしまう。一方、この降温時間が短かったり、保持温度が低すぎた場合は、酸素の過剰を示す組成式の α が0.05以上となるものの、（003）面の回折ピークの半値幅が 0.14° を超え、結晶性や相の均質性が十分でなくなる。また、上記降温時

間が長い場合は、さらにNiがLiサイトに入り込むカチオンミキシングが顕著になる。その結果、いずれの場合においても、レート特性や容量保持率等の結晶性や相の均質性が関わる電池特性が劣ることになる。

実施例

[0029] 以下、本発明及びその利点をより良く理解するための実施例を提供するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

[0030] (実施例 1 ～ 13)

まず、表 1 に記載の投入量の炭酸リチウムを純水 3.2 リットルに懸濁させた後、金属塩溶液を 4.8 リットル投入した。ここで、金属塩溶液は、各金属の硝酸塩の水和物を、各金属が表 1 に記載の組成比になるように調整し、また全金属モル数が 14 モルになるように調整した。

なお、炭酸リチウムの懸濁量は、製品（リチウムイオン二次電池正極材料、すなわち正極活物質）を $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{M}_y)\text{O}_{2+\alpha}$ で x が表 1 の値となる量であって、それぞれ次式で算出されたものである。

$$W(\text{g}) = 73.9 \times 14 \times (1 + 0.5 \{ (1 + X) / (1 - X) \}) \times A$$

上記式において、「A」は、析出反応として必要な量の他に、ろ過後の原料に残留する炭酸リチウム以外のリチウム化合物によるリチウムの量をあらかじめ懸濁量から引いておくために掛ける数値である。「A」は、硝酸塩や酢酸塩のように、リチウム塩が焼成原料として反応する場合は 0.9 であり、硫酸塩や塩化物のように、リチウム塩が焼成原料として反応しない場合は 1.0 である。

この処理により溶液中に微小粒のリチウム含有炭酸塩が析出したが、この析出物を、フィルタープレスを使用して濾別した。

続いて、析出物を乾燥してリチウム含有炭酸塩（リチウムイオン電池正極材用前駆体）を得た。

次に、焼成容器を準備し、この焼成容器内にリチウム含有炭酸塩を充填した。次に、焼成容器を、大気圧下、酸素雰囲気炉に入れて、表 1 に記載の焼

成温度で 10 時間加熱保持した後、300℃までは表 1 に記載の時間をかけて冷却した。続いて室温まで冷却した後、解砕してリチウムイオン二次電池正極材の粉末を得た。

[0031] (実施例 14)

実施例 14 として、原料の各金属を表 1 に示すような組成とし、金属塩を塩化物とし、リチウム含有炭酸塩を析出させた後、飽和炭酸リチウム溶液で洗浄し、濾過する以外は、実施例 1～13 と同様の処理を行った。

[0032] (実施例 15)

実施例 15 として、原料の各金属を表 1 に示すような組成とし、金属塩を硫酸塩とし、リチウム含有炭酸塩を析出させた後、飽和炭酸リチウム溶液で洗浄し、濾過する以外は、実施例 1～13 と同様の処理を行った。

[0033] (実施例 16)

実施例 16 として、原料の各金属を表 1 に示すような組成とし、焼成を大気圧下ではなく 120 KPa の加圧下で行った以外は、実施例 1～13 と同様の処理を行った。

[0034] (比較例 1～11)

比較例 1～11 として、原料の各金属を表 1 に示すような組成とし、焼成工程の保持温度及び降温時間を表 1 に示す値として、実施例 1～13 と同様の処理を行った。

[0035] (評価)

—正極材組成の評価—

各正極材中の金属含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) で測定し、各金属の組成比 (モル比) を算出した。各金属の組成比は、表 1 に記載の通りであることを確認した。また、酸素含有量は LECO 法で測定し α を算出した。

[0036] 粉末 X 線回折 (XRD) により、(003) 面の回折ピークの 2θ での半値幅、(110) 面の回折ピークの 2θ 、(104) 面と (003) 面との回折ピーク強度比 $\{ (104) / (003) \}$ をそれぞれ測定した。

[0037] —電池特性の評価—

各正極材と、導電材と、バインダーとを85:8:7の割合で秤量し、バインダーを有機溶媒（N-メチルピロリドン）に溶解したものに、正極材料と導電材とを混合してスラリー化し、Al箔上に塗布して乾燥後にプレスして正極とした。続いて、対極をLiとした評価用の2032型コインセルを作製し、電解液に1M-LiPF₆をEC-DMC（1:1）に溶解したものを用いて、電流密度0.2Cの際の放電容量を測定した。また電流密度0.2Cのときの電池容量に対する電流密度2Cのときの、放電容量の比を算出してレート特性を得た。さらに、容量保持率は、室温で1Cの放電電流で得られた初期放電容量と100サイクル後の放電容量を比較することによって測定した。

これらの結果を表1及び2に示す。

[0038] [表1]

	炭酸リチウム懸濁量(g)	Liを除く全金属中の各金属の組成比										保持温度(°C)	降温時間(保持温度→300°C,h)
		Ni	Co	Mn	Ti	Cr	Fe	Cu	Al	Sn	Mg		
実施例1	1393	33.3	33.3	33.3								1000	4
実施例2	1423	33.3	33.3	33.3								1000	8
実施例3	1442	33.3	33.3	33.3								1000	4
実施例4	1490	33.3	33.3	33.3								1000	6
実施例5	1442	33.3	33.3	33.3								970	4
実施例6	1442	33.3	33.3	33.3								950	4
実施例7	1393	33	33	33						1		1000	4
実施例8	1393	80	10	10								750	4
実施例9	1393	80	15		3						3	750	4
実施例10	1393	80	15			5						750	4
実施例11	1393	80	15				5					750	4
実施例12	1393	80	15					5				750	4
実施例13	1393	80	15						5			750	4
実施例14	1393	33.3	33.3	33.3								950	4
実施例15	1393	33.3	33.3	33.3								950	4
実施例16	1442	33.3	33.3	33.3								950	4
比較例1	1393	33.3	33.3	33.3								1000	1
比較例2	1442	33.3	33.3	33.3								1000	0.5
比較例3	1393	80	10	10								750	1
比較例4	1393	80	15						5			750	0.5
比較例5	1393	33.3	33.3	33.3								1100	4
比較例6	1442	33.3	33.3	33.3								1150	1
比較例7	1393	80	10	10								800	8
比較例8	1393	80	15						5			800	12
比較例9	1393	33.3	33.3	33.3								900	4
比較例10	1393	80	10	10								700	4
比較例11	1393	80	15						5			700	4

[0039] [表2]

	$\times$	α	(003) 2θ 半値幅 ($^{\circ}$)	(104) / (003)	(110) 2θ ($^{\circ}$)	放電容量 (mAh/g)	レート 特性 (%)	容量保 持率 (%)
実施例1	0.00	0.12	0.123	0.74	65.05	153	92	90
実施例2	0.03	0.07	0.115	0.73	65.10	154	91	91
実施例3	0.05	0.04	0.118	0.68	65.12	155	92	91
実施例4	0.09	0.02	0.122	0.67	65.19	153	92	92
実施例5	0.05	0.06	0.116	0.65	65.11	155	95	92
実施例6	0.05	0.08	0.115	0.64	65.11	155	95	92
実施例7	0.00	0.13	0.125	0.69	65.01	153	93	90
実施例8	0.00	0.15	0.123	0.67	64.80	195	90	85
実施例9	0.00	0.16	0.127	0.69	64.72	190	87	85
実施例10	0.00	0.18	0.124	0.72	64.68	187	87	84
実施例11	0.00	0.17	0.124	0.70	64.76	180	85	82
実施例12	0.00	0.17	0.126	0.71	64.84	182	86	81
実施例13	0.00	0.15	0.122	0.70	64.82	190	89	82
実施例14	0.05	0.02	0.133	0.74	65.08	153	91	88
実施例15	0.05	0.02	0.129	0.77	65.08	152	90	87
実施例16	0.05	0.10	0.115	0.61	65.11	155	95	94
比較例1	0.00	0.11	0.157	0.84	65.04	145	82	83
比較例2	0.04	0.04	0.171	0.87	64.91	152	88	88
比較例3	0.00	0.14	0.161	0.94	64.64	188	83	82
比較例4	0.00	0.14	0.162	0.83	64.66	180	82	84
比較例5	0.00	-0.02	0.113	0.88	64.98	148	89	83
比較例6	0.04	-0.07	0.113	0.86	64.76	150	90	83
比較例7	0.00	-0.01	0.134	0.92	64.75	170	77	77
比較例8	0.00	-0.01	0.117	0.91	64.70	165	75	73
比較例9	0.00	0.18	0.143	0.85	64.88	145	82	83
比較例10	0.00	0.14	0.167	0.88	64.50	189	83	85
比較例11	0.00	0.15	0.153	0.90	64.62	184	82	84

[0040] 実施例 1～13 はいずれも電池特性が良好であった。

実施例 14 及び 15 はいずれも電池特性が良好であったが、原料として実施例 1～13 のように各金属の硝酸塩の水和物ではなく、塩化物又は硫酸塩の水和物を用いたため、実施例 1～13 と比較すると電池特性が劣るものもあった。

実施例 16 は原料として実施例 1～13 のように各金属の硝酸塩の水和物を用い、さらに焼成を加圧下で行っており、電池特性が最も良好であった。

比較例 1～4 は焼成工程において 300℃ までの降温時間が短いため、電池特性が不良となった。

比較例 5～8 は組成において酸素過剰組成を確保できなかったため、電池

特性が不良となった。

比較例 9 ~ 11 は焼成温度が低く、電池特性が不良となった。

また、上記実施例及び比較例について、Liを除く金属中のNiのモル比率 : c と、(110)面の回折ピークの 2θ とをx軸及びy軸にとり、図1のグラフを描いた。図1によれば、実施例は全て以下の式(1)及び(2)で示される2直線で挟まれた領域内であり、比較例は一部以外は全てこの領域から外れていた。

$$(1) \quad 2\theta = -0.0072c + 65.23$$

$$(2) \quad 2\theta = -0.0072c + 65.43$$

請求の範囲

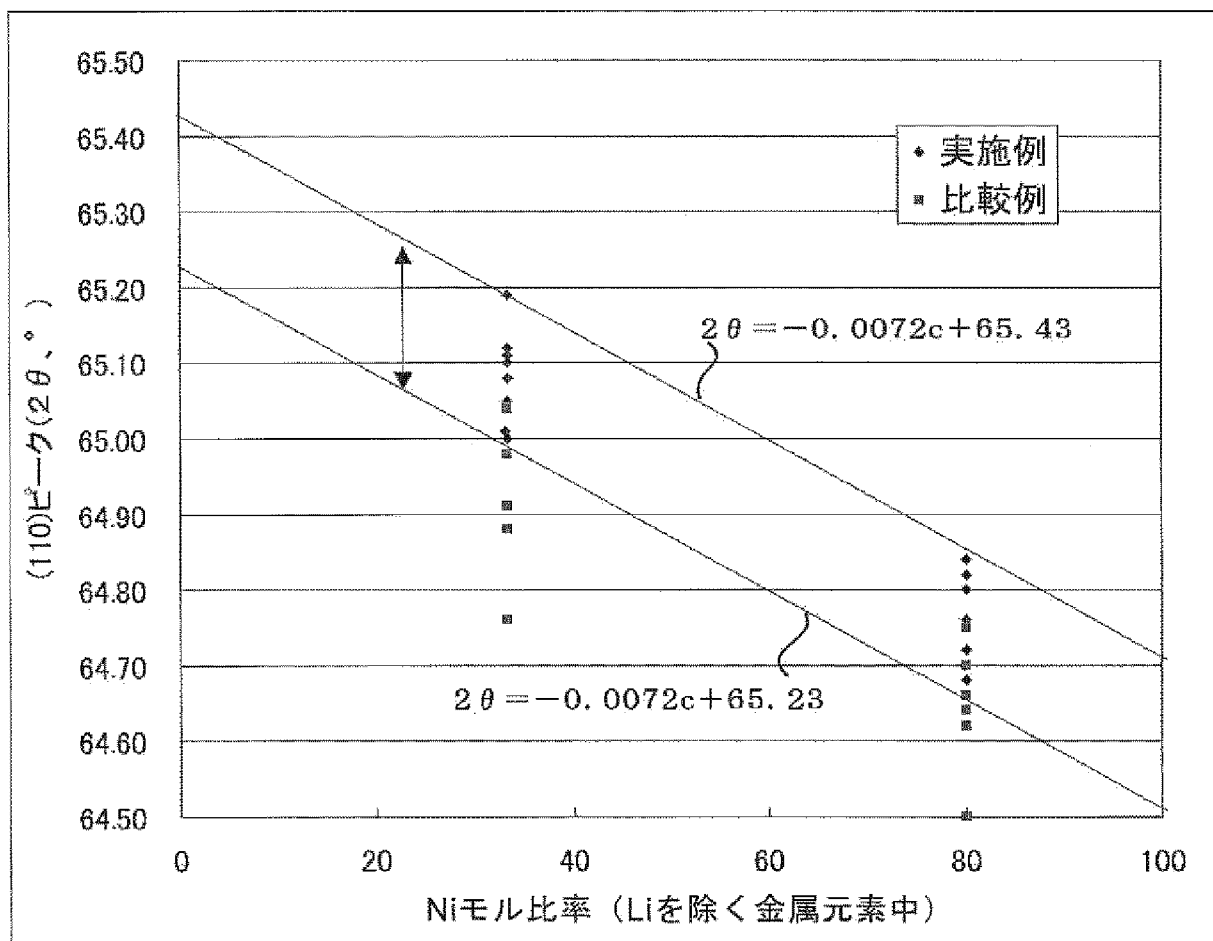
- [請求項1] 組成式 : $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{M}_y)\text{O}_{2+\alpha}$
 (前記式において、 $0 \leq x \leq 0.1$ であり、 $0 < y \leq 0.7$ であり、
 Mは金属であり、 $\alpha > 0$ である。)
 で表され、
 粉末X線回折(XRD)において、(003)面の回折ピークの2
 θ での半値幅が 0.14° 以下であるリチウムイオン電池用正極活物
 質。
- [請求項2] 前記MがSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、
 Ga、Ge、As、Bi、Sn、Mg、Ca、B及びZrから選択さ
 れる1種以上である請求項1に記載のリチウムイオン電池用正極活物
 質。
- [請求項3] 前記Mが、Mn及びCoから選択される1種以上である請求項2に
 記載のリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記組成式において、 $\alpha > 0.05$ である請求項1～3のいずれか
 に記載のリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項5] 前記組成式において、 $\alpha > 0.1$ である請求項4に記載のリチウム
 イオン電池用正極活物質。
- [請求項6] 粉末X線回折(XRD)において、(104)面と(003)面と
 の回折ピーク強度比〔(104)/(003)〕が 0.80 以下であ
 る請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン電池用正極活物質
 。
- [請求項7] 粉末X線回折(XRD)において、(110)面の回折ピークの2
 θ が、以下の式(1)及び(2)で示される2直線で挟まれた領域内
 の数値である請求項1～6のいずれかに記載のリチウムイオン電池用
 正極活物質：
 (1) $2\theta = -0.0072c + 65.23$
 (2) $2\theta = -0.0072c + 65.43$

止記式 (1) 及び (2) において、 c は Li を除く金属中の Ni のモル比率である。}。

[請求項 8] 請求項 1～7 のいずれかに記載のリチウムイオン電池用正極活物質を用いたリチウムイオン電池用正極。

[請求項 9] 請求項 8 に記載のリチウムイオン電池用正極を用いたリチウムイオン電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 068486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4 / 525 {2010.01}i, C01G53 / 00 (2006.01)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, C01G53 / 00, H01M4 / 505

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011 / 096522 AI (JX Nippon Mini ng & Metal s Corp .), 11 Augu st 2011 (11.08.2011), ent ire text ; part icul arly , table s 1, 2 ; example s 9, 12, 13 (Fa mily : none)	1-9
A	WO 2011 / 096525 AI (JX Nippon Mini ng & Metal s Corp .), 11 Augu st 2011 (11.08.2011), ent ire text (Fa mily : none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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

05 September, 2012 (05.09.12)

Date of mailing of the international search report

18 September, 2012 (18.09.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 068486

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 2011-210463 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family : none)	1-9
A	JP 2011-187419 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), entire text (Family : none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 068486

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the inventions of claims 1-9 is being related to a positive electrode active material for lithium ion batteries, which is represented by a specific composition formula: $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_y)\text{O}_2$, and has a half-value width (2θ) of the diffraction peak of the (003) plane in XRD of 0.14° or less.

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 068486

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 which is cited in this international search report, and there is no other same or corresponding special technical feature among the inventions-

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/525 (2010. 01) i, C01G53/00 (2006. 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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/525, C01G53/00, 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	1 9 2 2 - 1 9
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0

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)
年

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/096522 AI (J X 日鉱 日石金属株式会社) 2011. 08. 11, 全文、 特に表 1 および表 2、実施例 9, 実施例 12, 実施例 13 (ファミリーなし)	1 - 9
A	WO 2011/096525 AI (J X 日鉱 日石金属株式会社) 2011. 08. 11, 全文 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2011-210463 A (J X 日鉱 日石金属株式会社) 2011. 10. 20, 全文 (ファミリーなし)	1 - 9

☒ 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

IA」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
IE」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
I」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)
Iθ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
IP」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
IY」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
I&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

小森 利永子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 4 9 1

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 2011-187419 A (J X 日 鉱 日 石 金 属 株 式 会 社) 2011. 09. 22, 全文 (フアミリーなし)	1 - 9

第 II 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (P C T 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であって P C T 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 III 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項 1—9 に係る発明は、特定の組成式 $Li(Li_xNi_{1-x-y}My)O_{2+\alpha}$ で表され、X R D における (0 0 3) 面の回折ピークの 2θ 半値幅が 0.14° 以下であるリチウムイオン電池用正極活物質に関するものである点で、共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、国際調査報告で引用する文献 1 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえないし、これらの発明の間には、ほかに同一のまたは対応する特別な技術的特徴が存在しない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。