

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/140352 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056852
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 4 日(04.03.2016)
- (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 2015-042894 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日揮触媒化成株式会社(JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町 5 8 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 鈴鹿 泰宏(SUZUKA Yasuhiro); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 橋本 真理子(HASHIMOTO Mariko); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 八島 崇博(YASHIMA Takahiro); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人樹之下知的財産事務所(KINOSHITA & ASSOCIATES); 〒1670051 東京都

杉並区荻窪五丁目 2 6 番 1 3 号 荻窪 T M ビル 3 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活物質、正極及び非水電解質二次電池

(57) Abstract: The positive electrode active substance for non-aqueous electrolyte secondary battery satisfies the following conditions (1) to (5): (1) The positive electrode active substance contains Li, Mn and Ni, and has a spinel structure. (2) The molar ratio (Ni/Mn) of Ni to Mn is in the range of 0.10 to 0.43. (3) The molar ratio (Li/Mn) of Li to Mn is in the range of 0.70 to 1.80. (4) In an X-ray diffraction pattern, the positive electrode active substance has a peak in the range of $2\theta = 19.7$ to 22.5° . (5) In an initial dQ/dV curve (discharge) measured by a predetermined method when the positive electrode active substance serves as a half-cell, the positive electrode active substance has at least one peak at the following voltage V_1 , and at least two peaks in the V_2 range. $V_1 = 2.72$ to 2.90 [V] $V_2 = 4.50$ to 4.80 [V]

(57) 要約: 下記 (1) ~ (5) の条件を満たす非水電解質二次電池用の正極活物質。(1) Li, Mn, Ni を含み、スピネル構造を有する。(2) Ni と Mn のモル比 (Ni/Mn) が、0.10 ~ 0.43 の範囲にある。(3) Li と Mn のモル比 (Li/Mn) が、0.70 ~ 1.80 の範囲にある。(4) X 線回折パターンにおいて、 $2\theta = 19.7 \sim 22.5^\circ$ の範囲にピークを有する。(5) 正極活物質を、所定の方法で、ハーフセルとした際に測定される初回の dQ/dV 曲線 (放電) において、下記の電圧 V_1 にピークを少なくとも 1 本有し、 V_2 の範囲にピークを少なくとも 2 本有する。 $V_1 = 2.72 \sim 2.90$ [V] $V_2 = 4.50 \sim 4.80$ [V]

WO 2016/140352 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極活物質、正極及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質、正極及び非水電解質二次電池に関する発明である。

背景技術

[0002] 二次電池は、充電と放電を繰り返し行うことが可能な電池である。二次電池は、主に、正極、負極、電解液等で構成される。これらの二次電池は、電解液によって大別できる。その中で、電解液の溶媒が有機溶媒である二次電池は、非水電解質二次電池と呼ばれる。代表的な非水電解質二次電池は、リチウムイオン二次電池である。

[0003] 非水電解質二次電池の正極は、一般的に、活物質、導電材、結着剤、集電体等で構成される。活物質とは、電気化学的に活性な物質を指す。非水電解質二次電池の正極活物質は、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等がある。

[0004] 非水電解質二次電池の正極活物質は、活物質の構造で分類される。例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等は、層状構造に分類される。 LiMn_2O_4 は、スピネル構造に分類される。

[0005] スピネル構造の LiMn_2O_4 は、層状構造の LiCoO_2 、 LiNiO_2 等と比較して、低コストで安全性が高い。しかし、スピネル構造の LiMn_2O_4 は、層状構造の LiCoO_2 、 LiNiO_2 等と比較して単位質量当たりのエネルギー密度が小さい。単位質量当たりのエネルギー密度を高めるためには、電池の作動電圧を上げるか、放電容量を増加させる必要がある。

[0006] 特許文献1では、 LiMn_2O_4 のMnの一部をNiで置換して、電池の作動電圧を高めている。実施例には、 LiMn_2O_4 のMnの一部をNiで置換して、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ とすることで、電池の作動電位が4.5V以

上となることが記載されている。

[0007] 特許文献2では、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ のLiを過剰にすることで、電池の放電容量を増加させている。実施例には、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ とLiIを80℃で13時間反応させ、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を合成すると、放電容量が160～180mAh/gとなることが記載されている。

[0008] 特許文献3では、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ とLiIを反応させたのち、窒素雰囲気下でアニール処理することで、電池の放電容量を増加させている。実施例には、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ とLiIを反応させて $\text{Li}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を合成した後、窒素雰囲気下において300℃で5時間アニールすることにより、放電容量が240mAh/g程度となることが記載されている。

[0009] これらの先行技術は、エネルギー密度が高いものの、充電と放電を繰り返した際の放電容量の劣化（サイクル特性）が不十分であった。

[0010] また、特許文献4では、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ に電気化学的にLiを挿入してLiを過剰にすることで、サイクル特性を改善したことが記載されている。しかし、この方法では、サイクル特性が改善されていても放電容量が不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平9-147867号公報

特許文献2：特開平8-298115号公報

特許文献3：国際特許第2014/124336号

特許文献4：特開2009-176583号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、サイクル特性が良好な非水電解質二次電池用の正極活物質、正極、及び非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 前記課題を解決すべく、本発明は、以下のような非水電解質二次電池用の正極活物質、正極、及び非水電解質二次電池を提供するものである。

本発明の非水電解質二次電池用の正極活物質は、下記（１）～（５）の条件を満たすものである。

（１） Li 、 Mn 、 Ni を含み、スピネル構造を有する。

（２） Ni と Mn のモル比（ Ni/Mn ）が、 $0.10 \sim 0.43$ の範囲にある。

（３） Li と Mn のモル比（ Li/Mn ）が、 $0.70 \sim 1.80$ の範囲にある。

（４） X 線回折パターンで、 $2\theta = 19.7 \sim 22.5^\circ$ の範囲にピークを有する。

（５）前記正極活物質を下記の方法でハーフセルとした際に測定される初回の dQ/dV 曲線（放電）において、下記の電圧 V_1 にピークを少なくとも１本有し、 V_2 の範囲にピークを少なくとも２本有する。

$$V_1 = 2.72 \sim 2.90 \text{ [V]}$$

$$V_2 = 4.50 \sim 4.80 \text{ [V]}$$

（方法：正極活物質と、導電材としてアセチレンブラック及び KS6 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを、 $80:5:5:10$ の質量比で秤量する。上記の正極活物質、導電材及びバインダーを、 N -メチル- 2 -ピロリドン（ NMP ）中で混合し、正極用塗布液を調製する。この正極用塗布液を、集電体であるアルミニウム箔に塗布し、乾燥後、膜厚が $35 \sim 45 \mu\text{m}$ の範囲になるよう圧延する。その後、 $14 \text{ mm } \phi$ に型抜きし、真空乾燥して正極を得る。この正極と負極（金属リチウム箔：厚さ 0.2 mm ）を、セパレーター（ガラスフィルター）を介してコイン型電池ケースに積層し、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（体積比 $1:2$ ）に 1 mol/L の濃度で LiPF_6 を溶解した電解液を注入してハーフセルを作成する。このハーフセルを、 0.05 C に相当する電流で 4.8 V まで充

電し、0.2 Cに相当する電流で2.0 Vまで放電する。この時得られる初回の放電曲線のデータから、0.1 V間隔で放電容量Qをピックアップし、電圧Vの変化量dVと放電容量Qの変化量dQをプロットしてdQ/dV曲線（放電）を作成する。）

本発明の正極は、前記本発明の非水電解質二次電池用の正極活物質を含むものである。

本発明の非水電解質二次電池は、前記本発明の正極を含むものである。

[0014] 本発明によれば、サイクル特性が良好な非水電解質二次電池用の正極活物質、正極、及び非水電解質二次電池が提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1及び比較例1で得られた正極活物質におけるX線回折パターンを示すグラフである。

[図2]実施例1及び比較例1で得られた正極活物質における、サイクル特性の初回のdQ/dV曲線（横軸を電圧（リチウム基準）、縦軸を電圧Vの変化量dVに対する放電容量Qの変化量dQの割合とした曲線）を示すグラフである。

[図3]特許文献4と類似の方法で作製した比較例3で得られた正極活物質におけるX線回折パターンを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に本発明の非水電解質二次電池用の正極活物質（以下、本正極活物質とする。）の実施形態について説明する

[0017] [本正極活物質の組成]

本正極活物質は、構成元素としてLi、Mn、Niを含む。本正極活物質におけるLi、Mn、Niの含有量は、NiとMnのモル比（Ni/Mn）と、LiとMnのモル比（Li/Mn）が、下記の範囲にある。

$$\text{Ni/Mn} = 0.10 \sim 0.43 \text{ [—]}$$

$$\text{Li/Mn} = 0.70 \sim 1.80 \text{ [—]}$$

更に、下記の範囲にあることがより好ましい。

$$\text{Ni} / \text{Mn} = 0.17 \sim 0.35 \text{ [—]}$$

$$\text{Li} / \text{Mn} = 0.80 \sim 1.50 \text{ [—]}$$

更に、下記の範囲にあることが特に好ましい。

$$\text{Ni} / \text{Mn} = 0.20 \sim 0.35 \text{ [—]}$$

$$\text{Li} / \text{Mn} = 1.20 \sim 1.50 \text{ [—]}$$

Ni / Mn 及び Li / Mn が上記の範囲にあると、初期放電容量がより高くなるため好ましい。

[0018] 本正極活物質は、 Li 、 Mn 、 Ni 以外の元素 M を含んでいてもよい。元素 M は、下記の元素であることが好ましい。

$\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{Sb}, \text{B}, \text{S}$

また、元素 M の含有量は、元素 M と Mn のモル比 (M / Mn) が、下記の範囲にあることが好ましい。

$$\text{M} / \text{Mn} = 0.05 \sim 0.15 \text{ [—]}$$

更に、下記の範囲にあることがより好ましい。

$$\text{M} / \text{Mn} = 0.05 \sim 0.07 \text{ [—]}$$

M / Mn が上記の範囲にない場合、初期放電容量やサイクル特性の低下を招くことがある。

[0019] [本正極活物質の構造]

本正極活物質は、スピネル構造を有する。スピネル構造の有無は、粉末 X 線回折測定により得られる X 線回折パターンから確認することができる。本発明では、後述する粉末 X 線回折測定の条件で本発明の正極活物質を測定して得られた X 線回折パターンにおいて、下記の 2θ の範囲にピークを有すれば、スピネル構造を有しているとする。

$$2\theta = 17.0 \sim 20.0 \text{ [}^\circ \text{]}$$

$$2\theta = 35.0 \sim 37.5 \text{ [}^\circ \text{]}$$

$$2\theta = 37.5 \sim 39.0 \text{ [}^\circ \text{]}$$

$$2\theta = 41.5 \sim 46.0 \text{ [}^\circ \text{]}$$

$$2\theta = 47.7 \sim 50.0 [^\circ]$$

[0020] 本正極活物質のX線回折パターンは、上記のスピンネル構造由来のピークの他に、下記の 2θ の範囲にピークを有する。

$$2\theta = 19.7 \sim 22.5 [^\circ]$$

このピークがどのような構造に帰属されるピークかは不明であるが、本正極活物質の構造はスピンネル構造と層状構造の混晶構造と推察される。本正極活物質は、このような混晶構造を有することで異なる結晶構造間のリチウムと電子の供受が良好になるので、単にスピンネル構造を有する化合物と層状構造を有する化合物を混合した場合と比較してサイクル特性に優れるものと推察される。なお、前述の特許文献1～4のように、電気化学的にリチウムを挿入する場合やヨウ化リチウムを用いてリチウムを挿入する場合、得られるスピンネル型マンガン酸リチウムのX線回折パターンは、上記の 2θ の範囲にピークを有さない。

このピークの高さの $2\theta = 17.0 \sim 20.0^\circ$ のピークの高さに対する比率 R_p [($2\theta = 19.7 \sim 22.5^\circ$ のピークの高さ) / ($2\theta = 17.0 \sim 20.0^\circ$ のピークの高さ) $\times 100$] が、下記の範囲にあることが好ましい。

$$0\% < R_p \leq 7\%$$

特に、下記の範囲にあることが好ましい。

$$2\% \leq R_p \leq 5\%$$

R_p がこの範囲にある本正極活物質は、特に初期放電容量とサイクル特性が優れる。

[0021] [本正極活物質の dQ/dV 曲線のピーク]

本正極活物質は、後述する電池試験の条件で充電と放電を繰り返すと、初回と2回目以降で充放電曲線の形状が大きく異なる。初回と2回目以降で充放電曲線の形状が異なる理由は、初回の充放電の際に正極活物質の構造が変化したためと考えられる。本発明の正極活物質は、初回の充放電曲線が特定の形状を有する。初回の充放電曲線の形状は、 dQ/dV 曲線を用いて特定

することができる。

[0022] 充放電曲線は、後述する電池試験の条件で電池を充電及び放電した際に得られるデータについて、横軸を容量 Q 、縦軸を電圧 V としてプロットしたものである。そして、 dQ/dV 曲線は、前述のデータについて、横軸を電圧 V 、縦軸を dQ/dV （電圧 V の変化量 dV に対する容量 Q の変化量 dQ の割合）としてプロットしたものである。

[0023] 本正極活物質は、初回の dQ/dV 曲線（放電）において、下記の電圧 V_1 にピークを1本有し、 V_2 の範囲にピークを2本有する。

$$V_1 = 2.72 \sim 2.90 \text{ [V]}$$

$$V_2 = 4.50 \sim 4.80 \text{ [V]}$$

特に、下記の電圧 V_1 及び V_2 の範囲にピークを有することが好ましい。

$$V_1 = 2.72 \sim 2.80 \text{ [V]}$$

$$V_2 = 4.60 \sim 4.74 \text{ [V]}$$

上述の範囲にピークがある場合、サイクル特性に優れる。

[0024] 本正極活物質は、初回の dQ/dV 曲線（放電）の V_2 の範囲にあるピークにおいて、電圧が最も高いピークの強度（ I_1 ）と電圧が最も低いピークの強度（ I_2 ）との比率（ I_1/I_2 ）が、下記の範囲にあることが好ましい。

$$0 < (I_1/I_2) \leq 1.30$$

特に、比率（ I_1/I_2 ）が下記の範囲にあることが好ましい。

$$0.3 \leq (I_1/I_2) \leq 1.00$$

比率（ I_1/I_2 ）が上述の範囲にある場合、サイクル特性に優れる。

[0025] [本正極活物質の物性]

本正極活物質は、後述するBET比表面積の測定条件で測定した比表面積（SSA）が、下記の範囲にあることが好ましい。

$$SSA = 1 \sim 40 \text{ [m}^2/\text{g]}$$

更に、下記の範囲にあることがより好ましい。

$$SSA = 1 \sim 30 \text{ [m}^2/\text{g]}$$

更に、下記の範囲にあることが特に好ましい。

$$SSA = 4 \sim 30 \text{ [m}^2/\text{g]}$$

比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合、サイクル特性が低下する可能性があるため好ましくない。また、比表面積が、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、初期放電容量が低下する可能性があるため好ましくない。

[0026] 次に、本正極活物質の製造方法（以下、本製造方法とする。）の実施形態について説明する。

[0027] [本製造方法]

本製造方法は、下記 A、B の工程を備えている。

A. 原料混合工程（原料を混合し、混合物を調製する工程）

B. 焼成工程（混合物を焼成し、本発明の正極活物質を調製する工程）

[0028] [原料混合工程]

本製造方法は、原料混合工程において、Li、Mn、Niを含む公知の化合物を原料として使用することができる。また、元素Mを含む場合も、公知の化合物を原料として使用することができる。

[0029] Liを含む化合物は、下記のものを使用することができる。なお、これらの化合物は結晶水を含んでいてもよい。また、これらの化合物は、それぞれを一定の割合で組み合わせて使用することもできる。

<Liを含む化合物>

Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiNO_3 、 CH_3COOLi 、 Li_2SO_4 、 Li_3PO_4 等

更に、下記の化合物を使用することが好ましい。

<より好ましいLiを含む化合物>

Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiNO_3 、 CH_3COOLi

上記の化合物を使用すると、焼成した際にLi、O以外の元素が除去されるため好ましい。

[0030] Mnを含む化合物は、下記のものを使用することができる。なお、これらの化合物は結晶水を含んでいてもよい。また、これらの化合物は、それぞれを一定割合で組み合わせて使用することもできる。

<Mnを含む化合物>

MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 等

更に、下記の化合物を使用することが好ましい。

<より好ましいMnを含む化合物>

MnO_2 、 Mn_3O_4 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$

上記の化合物を使用すると、焼成した際にMn、O以外の元素が除去されるため好ましい。

[0031] Niを含む化合物は、下記のものを使用することができる。なお、これらの化合物は結晶水を含んでいてもよい。また、これらの化合物は、それぞれを一定割合で組み合わせて使用することもできる。

<Niを含む化合物>

NiO 、 Ni_2O_3 、 NiCO_3 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiSO_4 等

更に、下記の化合物を使用することが好ましい。

<より好ましいNiを含む化合物>

NiO 、 Ni_2O_3 、 NiCO_3 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

上記の化合物を使用すると、焼成した際にNi、O以外の元素が除去されるため好ましい。

[0032] 元素Mを含む化合物は、Mを含む化合物であれば、従来公知のものを使用することができる。本製造方法においては、焼成後にMとO以外の化合物が除去されるものが好ましい。

[0033] 本製造方法は、原料混合工程において上記の原料を混合し、混合物を調製する。混合方法は、乾式混合でもよく、湿式混合でもよい。原料の混合には、下記の従来公知の混合器を使用することができる。

<混合器>

攪拌混合器、ミキサー、ボールミル、ジェットミル、ビーズミル等

[0034] 原料混合工程において得られた混合物は、後述する粒度分布測定条件で測定した粒度分布のメジアン径（ d_{50} ）が、下記の範囲にあることが好ましい。なお、湿式混合した場合は、混合後のスラリー（以下、混合スラリーとする。）のメジアン径とする。

$$d_{50} = 0.1 \sim 0.5 [\mu m]$$

混合物のメジアン径が上述の範囲にない場合、混合物中においてLi、Mn、Ni、Mの元素に偏りが生じやすい。Li、Mn、Ni、Mの元素に偏りがある混合物を使用した場合、焼成工程を経て得られる正極活物質に未反応の原料が残留したり、予期しない副生成物が生成する可能性がある。このような正極活物質は、エネルギー密度の低下やサイクル特性に悪影響を与える可能性があるため好ましくない。

[0035] 上記の混合物のメジアン径を達成するため、予め原料を所定のメジアン径に予備粉砕し、その後に混合してもよい。また、原料を混合後に上記のメジアン径となるよう粉砕してもよい。これらの粉砕方法は、乾式粉砕でもよく、湿式粉砕でもよい。本発明の原料混合工程では、湿式粉砕を使用することが好ましい。湿式粉砕は、乾式粉砕と比較してより細かく粉砕することができるため、上記の混合物のメジアン径を達成する粉砕方法として適している。湿式粉砕には、下記の従来公知の粉砕機を用いることができる。

<粉砕機>

ビーズミル、ボールミル等

[0036] 原料混合工程にて湿式混合または湿式粉砕を用いた場合、混合スラリーを乾燥し、混合物を調製する。混合スラリーの乾燥には、下記の従来公知の乾燥方法を使用することができる。

<乾燥方法>

蒸発乾固法、真空乾燥法、減圧乾燥法、噴霧乾燥法、凍結乾燥法等

[0037] [焼成工程]

本製造方法は、原料混合工程において調整した混合物を、焼成工程で焼成

して正極活物質を調製する。混合物の焼成には、下記の従来公知の焼成炉を使用することができる。

＜焼成炉＞

マッフル炉、ローラーハースキルン、霧囲気炉等

[0038] 焼成工程では、混合物を下記の焼成温度の範囲で焼成することが好ましい。なお、焼成温度（ T ）とは、焼成炉の霧囲気温度または混合物の温度とする。

$$T = 500 \sim 900 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$$

更に、下記の焼成温度の範囲が好ましい。

$$T = 700 \sim 850 \text{ [}^{\circ}\text{C]}$$

焼成温度が 500°C より低い場合、スピネル構造を有する正極活物質が得られない可能性があるため好ましくない。また、焼成温度が 900°C より高い場合、結晶が成長しすぎたり、異相が生成する可能性があるため好ましくない。焼成温度が $700 \sim 850^{\circ}\text{C}$ にあることで、エネルギー密度が高く、サイクル特性の良好な正極活物質がえられる。

[0039] 焼成工程では、昇温速度が下記の範囲で昇温することが好ましい。なお、昇温速度（ R_{up} ）とは、昇温を開始した時点（温度： T_0 、時間： t_0 ）から、所定の焼成温度に到達した時点（温度： T_1 、時間： t_1 ）の平均値（ $(T_1 - T_0) / (t_1 - t_0)$ ）とする。

$$R_{up} = 10 \sim 500 \text{ [}^{\circ}\text{C/h r]}$$

更に、下記の昇温速度の範囲で保持することが好ましい。

$$R_{up} = 50 \sim 300 \text{ [}^{\circ}\text{C/h r]}$$

昇温速度が 50°C/h r より遅い場合、昇温時間が長くなり生産性が低下するため好ましくない。また、昇温速度が 300°C/h r より早い場合、混合物中で温度ムラができやすくなり、均一に焼成することができなくなるため好ましくない。

[0040] 焼成工程では、焼成温度を下記の焼成時間の範囲で保持することが好ましい。なお、焼成時間（ t ）とは、所定の焼成温度に達した時点から、所定の

焼成温度から50℃以上低下した時点までの時間とする。

$$t = 0.1 \sim 24 \text{ [hr]}$$

更に、下記の焼成時間の範囲で保持することが好ましい。

$$t = 0.1 \sim 10.0 \text{ [hr]}$$

焼成時間が0.1hrより短い場合、スピネル構造を有する正極活物質が得られない可能性があるため好ましくない。また、焼成時間が10.0hrより長い場合、生産性が低下するため好ましくない。

[0041] 焼成工程では、降温速度が下記の範囲で降温することが好ましい。なお、降温速度 (R_{down}) とは、降温を開始した時点（温度： T_0 、時間： t_0 ）から、300℃に到達した時点（温度：300℃、時間： t_1 ）の平均値（ $(T_0 - 300) / (t_0 - t_1)$ ）とする。

$$R_{\text{down}} = 10 \sim 500 \text{ [°C/hr]}$$

更に、下記の降温速度の範囲で保持することが好ましい。

$$R_{\text{down}} = 50 \sim 200 \text{ [°C/hr]}$$

降温速度が50℃/hrより遅い場合、生産性が低下するため好ましくない。また、降温速度が200℃/hrより早い場合、スピネル結晶構造に十分な酸素供給がされず酸素欠損構造を発生し易くなるため好ましくない。

[0042] 焼成工程の焼成雰囲気は、特に限定されない。大気雰囲気下で焼成すればよく、大気を流通させて焼成してもよい。

[0043] 次に、本発明の正極の実施形態について説明する。

[0044] [本発明の正極]

本発明の正極は、本発明の正極活物質を含む。本発明の正極は、必要に応じて本発明の正極活物質以外の活物質（以下、他の活物質という。）、導電材、結着剤、集電体等を含むことができる。

[0045] 本発明の正極に使用できる他の活物質は、例えば、下記の従来公知の化合物を使用することができる。なお、本発明の正極に使用できる他の活物質は、Liを吸蔵・放出できる化合物であれば、下記の化合物に限定されない。

<他の活物質>

LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等

[0046] 本発明の正極に使用できる導電材は、例えば、下記の従来公知の導電材を使用することができる。なお、本発明の正極に使用できる導電材は、電子を伝導できるものであれば、下記の導電材に限定されない。

<導電材>

活性炭、各種コークス、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等

[0047] 本発明の正極に使用できる結着剤は、例えば、下記の従来公知の結着剤を使用することができる。なお、本発明の正極に使用できる結着剤は、正極活物質、導電材、集電体等を結着できるものであれば、下記の結着剤に限定されない。

<結着剤>

PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、フッ化ゴム等

[0048] 本発明の正極に使用できる集電体は、例えば、下記の従来公知の集電体を使用することができる。なお、本発明の正極に使用できる集電体は、電子を伝導でき、充電や放電時に酸化還元されるものでなければ、下記の集電体に限定されない。

<集電体>

アルミニウム、チタン、ステンレス等の金属箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、発泡メタル、カーボクロス、カーボンペーパー等

[0049] 次に、本発明の非水電解質二次電池の実施形態について説明する。

[0050] [本発明の非水電解質二次電池]

本発明の非水電解質二次電池は、本発明の正極、負極、電解液、外装体を備える。また、必要によってセパレーターを備えてもよい。更に、電解液として固体電解質を備えてもよい。

[0051] 本発明の非水電解質二次電池の負極は、負極活物質を含む。本発明の負極は、必要に応じて結着剤、集電体等を含むことができる。

[0052] 本発明の非水電解質二次電池の負極に使用できる負極活物質は、例えば、下記の従来公知の物質を使用することができる。なお、本発明の負極に使用できる物質は、 Li を吸蔵・放出できる物質であれば、下記の物質に限定されない。

＜負極活物質＞

ソフトカーボン、ハードカーボン、黒鉛粉末、メソフェーズ炭素繊維、メソフェーズ小球体、炭素材料、 Li 金属、合金、酸化物及び窒化物等

[0053] 本発明の非水電解質二次電池の負極に使用できる結着剤は、例えば、下記の従来公知の物質を使用することができる。なお、本発明の負極に使用できる結着剤は、負極活物質、集電体等を結着できるものであれば、下記の結着剤に限定されない。

＜結着剤＞

カルボキシメチルセルロース、スチレンーブタジエンの架橋ゴムラテックス、アクリル系ラテックス、P V D F 等

[0054] 本発明の非水電解質二次電池の負極に使用できる集電体は、例えば、下記の従来公知の集電体を使用することができる。なお、本発明の負極に使用できる集電体は、電子を伝導でき、充電や放電時に酸化還元されなければ、下記の集電体に限定されない。

＜集電体＞

銅、ニッケル、ステンレス等の金属箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、発泡メタル、カーボンクロス、カーボンペーパー等

[0055] 本発明の非水電解質二次電池に使用できる電解液は、非水溶媒と電解質を含む。

[0056] 本発明の非水電解質二次電池の電解液に使用できる非水溶媒は、例えば、下記の従来公知の非水溶媒を使用することができる。なお、本発明の非水電解質二次電池の電解液に使用できる非水溶媒は、 Li イオン伝導性があり、充電や放電時に分解されないものであれば、下記の非水溶媒に限定されない。また、これらの非水溶媒をそれぞれ混合して使用してもよい。

<非水溶媒>

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネート、2, 3-ペンチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、スルホラン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネート、アセトニトリル、ジメチルエーテル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタン等

[0057] 本発明の非水電解質二次電池の電解液に使用できる電解質は、例えば、下記の従来公知の電解質を使用することができる。なお、本発明の非水電解質二次電池の電解液に使用できる電解質は、Liを含み、非水溶媒に溶解するものであれば、下記の電解質に限定されない。

<電解質>

LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ [kは1～8の整数]、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_2$ [kは1～8の整数]、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_{6-n}$ [nは1～5の整数、kは1～8の整数]、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiBF_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_b\text{H}_{12-b}$ [bは0～3の整数]、 $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{(2s+1)})_{4-q}$ [qは1～3の整数、sは1～8の整数]、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_2)$ 等

[0058] 本発明の非水電解質二次電池に使用できるセパレーターは、例えば、下記の従来公知のセパレーターを使用することができる。なお、本発明の非水電解質二次電池に使用できるセパレーターは、Liイオンの透過性があり、正

極と負極を電氣的に隔離できるものであれば、下記のセパレーターに限定されない。

＜セパレーター＞

セルロースや芳香族ポリアミドやフッ素樹脂やポリオレフィン等の樹脂とアルミナ、シリカ等の無機物との混合物を含む構造体（不織布、抄紙、多孔膜等）

[0059] 本発明の非水電解質二次電池に使用できる外装体は、例えば、下記の従来公知の外装体を使用することができる。なお、本発明の非水電解質二次電池に使用できる外装体は、正極、負極、電解液等を封入しても劣化しないものであれば、下記の外装体に限定されない。

＜外装体＞

ステンレスやアルミニウム等の金属、金属の表面を樹脂で被覆したラミネートフィルム等

実施例 1

[0060] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0061] [実施例 1]

＜原料混合工程＞

リチウム源として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、ニッケル源として NiO 、マンガン源として Mn

O_2 を用意した。これらの原料を、下記のモル比で秤量した。原料濃度が 33.3 質量% となるように、秤量した原料をイオン交換水の中で攪拌混合して混合スラリーを調製した。

$$\text{Li} : \text{Mn} : \text{Ni} = 2.0 : 1.5 : 0.5$$

$$\text{Ni} / \text{Mn} = 0.33$$

$$\text{Li} / \text{Mn} = 1.33$$

[0062] <湿式粉碎工程>

上記の原料混合工程において得られた混合スラリーを攪拌しながら、湿式

粉砕機（アシザワファインテック社製：スターミルラボスターLMZ-06）を用いて粉砕した。粉砕は、混合スラリー中の原料のメジアン径が $0.35\mu\text{m}$ となるまで行った。

ここで、混合スラリー中の原料のメジアン径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所：LA-950型粒度分布測定装置）を用いて測定した。具体的には、混合スラリーを少量採取し、ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加した後、超音波処理を行った。その後、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置に超音波処理後の混合スラリーを滴下して、透過率が40～60%となるように調節した後、粒度分布を測定した。

[0063] <噴霧乾燥工程>

上記の湿式粉砕工程において得られた混合スラリーを、ノズル型スプレードライヤー（大川原化工機社製：L-8型スプレードライヤー）を用いて噴霧乾燥した。ノズル型スプレードライヤーの乾燥ガスは、空気を用いた。サイクロン差圧が 0.7kPa となるように乾燥ガスの流量を調整した後、乾燥ガスの温度を 200°C に調整した。乾燥ガスの温度が 200°C に達した後、混合スラリーを 2.5kg/h の流量で添加した。このとき、ノズル噴霧圧力を 1.5MPa とした。

[0064] <焼成工程>

上記の噴霧乾燥工程において得られた混合物を、下記の焼成条件で焼成し、正極活物質を調製した。

焼成炉：マッフル炉

雰囲気：大気

仕込量：30g

焼成温度： 600°C

昇温速度： 150°C/h

焼成時間：6hr

降温速度： 100°C/h

[0065] <粉末X線回折測定>

上記の焼成工程において得られた正極活物質について、下記の条件で粉末X線回折測定を行った。

X線回折装置：S m a r t L a b（株式会社リガク製）

線源：C u - K α 線

加速電圧、電流：4 5 K V、2 0 0 m A

受光スリット：1 3 m m

スキャン速度：5 . 1 $^{\circ}$ / m i n

ステップ幅：0 . 0 2 $^{\circ}$

測定範囲（2 θ ）：5 ~ 9 0 $^{\circ}$

正極活物質を粉末X線回折測定して得られたX線回折パターンを図1に示す。図1のX線回折パターンは、2 θ = 1 7 . 0 ~ 2 0 . 0 $^{\circ}$ 、3 5 . 0 ~ 3 7 . 5 $^{\circ}$ 、3 7 . 5 ~ 3 9 . 0 $^{\circ}$ 、2 θ = 4 1 . 5 ~ 4 6 . 0 $^{\circ}$ 、2 θ = 4 7 . 7 ~ 5 0 . 0 $^{\circ}$ にピークを有しているので、この正極活物質はスピネル構造を有しているものと考えられる。また、2 θ = 1 9 . 7 ~ 2 2 . 5 $^{\circ}$ にスピネル以外のピークを有していた。なお、ピークの有無は、統合粉末X線解析ソフトウェアP D X L（株式会社リガク製）に測定データを読み込ませてデフォルトの条件でピーク検出やバックグラウンド除去等のデータ処理を自動で行い、検出されたピークデータから判断した。また、このピークデータから、2 θ = 1 7 . 0 ~ 2 0 . 0 $^{\circ}$ のピークの高さと2 θ = 1 9 . 7 ~ 2 2 . 5 $^{\circ}$ のピークの高さを求めて、その比率 R_p [(2 θ = 1 9 . 7 ~ 2 2 . 5 $^{\circ}$ のピークの高さ) / (2 θ = 1 7 . 0 ~ 2 0 . 0 $^{\circ}$ のピークの高さ) $\times$ 1 0 0] を算出した。

[0066] <B E T比表面積測定>

上記の焼成工程において得られた正極活物質について、下記の条件でB E T比表面積測定を行った。

B E T比表面積測定装置：M a c s o r b H M m o d e l - 1 2 2 0
(マウンテック社製)

サンプル量：1 g

前処理：300℃—1hr

測定結果を表1に示す。

[0067] 本正極活物質の電気化学特性（初期放電容量、サイクル特性、 dQ/dV 曲線）は、リチウムを対極とした非水電解質二次電池のハーフセルを作成して評価した。

＜ハーフセルの作成＞

上記の焼成工程において得られた正極活物質と、導電材としてアセチレンブラック及びKS6、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを、80：5：5：10の質量比で秤量した。上記の正極活物質、導電材及びバインダーを、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中で混合し、正極用塗布液を調製した。この正極用塗布液を、集電体であるアルミニウム箔に塗布し、乾燥後、膜厚が35～45 μm の範囲になるよう圧延した。実際には40 μm となった。その後、14mm ϕ に型抜きし、真空乾燥して正極を得た。

上記の正極と負極（金属リチウム箔：厚さ0.2mm）を、セパレーター（ガラスフィルター）を介してコイン型電池ケースに積層し、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（体積比1：2）に1mol/Lの濃度でLiPF₆を溶解した電解液を注入してハーフセルを作成した。

[0068] ＜電池評価＞

上記の方法で作成したハーフセルについて、以下の方法で初期放電容量、サイクル特性、及び dQ/dV 曲線を評価した。

＜初期放電容量＞

対極（リチウム極）に対し、0.05Cに相当する電流で4.8Vまで充電した後、0.2Cに相当する電流で2.0Vまで放電した。このときの放電容量を初期放電容量とした。結果を表2に示す。このとき、放電容量は正極活物質の質量あたりに換算した。なお、0.05Cに相当する電流とは、電池を20時間で完全に放電させる電流密度を指す。

＜サイクル特性＞

本明細書において、サイクル特性は、50サイクル後の放電容量で評価するものとする。放電容量の測定と同様に初回（1サイクル目）は0.05Cに相当する電流で4.8Vまで充電し、0.2Cに相当する電流で2.0Vまで放電した。その後2回目以降は0.2Cに相当する電流を2.0-4.8Vの範囲で流し充放電させそれを繰り返し、50サイクル後の放電容量を測定した。なお、0.2Cに相当する電流とは、電池を5時間で完全に放電させる電流密度を指す。

< dQ/dV 曲線 >

dQ/dV 曲線は、横軸を電圧（リチウム基準）、縦軸を電圧Vの変化量dVに対する放電容量Qの変化量dQの割合とした曲線である。初回の dQ/dV 曲線を図2に示す。なお、正極活物質の dQ/dV 曲線は、上記サイクル特性の初回の放電曲線のデータから、0.1V間隔で放電容量Qをピックアップし、電圧Vの変化量dVと放電容量Qの変化量dQをプロットして作成した。また、ピークの有無及びその強度を表1に示す。この時、 V_2 の範囲にあるピークにおいて、電圧が最も高いピークの強度（ I_1 ）と電圧が最も低いピークの強度（ I_2 ）との比率（ I_1/I_2 ）は、0.39であった。

[0069] [実施例2]

焼成温度を700℃にしたこと以外は、実施例1と同様の方法で正極活物質を得た。得られた正極活物質を用いて、実施例1と同様の方法で測定及び評価を行った。結果を表1及び2に示す。この時、 V_2 の範囲にあるピークにおいて、電圧が最も高いピークの強度（ I_1 ）と電圧が最も低いピークの強度（ I_2 ）との比率（ I_1/I_2 ）は、1.0であった。

[0070] [実施例3]

焼成温度を900℃にしたこと以外は、実施例1と同様の方法で正極活物質を得た。得られた正極活物質を用いて、実施例1と同様の方法で測定及び評価を行った。結果を表1及び2に示す。この時、 V_2 の範囲にあるピークにおいて、電圧が最も高いピークの強度（ I_1 ）と電圧が最も低いピークの強度（ I_2 ）との比率（ I_1/I_2 ）は、0.65であった。

[0071] [比較例 1]

原料の仕込みモル比を、下記モル比にて調製したこと以外は、実施例 3 と同様の方法で正極活物質を得た。得られた正極活物質を用いて、実施例 1 と同様の方法で測定及び評価を行った。結果を図 1、表 1 及び 2 に示す。この時、 V_2 の範囲にあるピークにおいて、電圧が最も高いピークの強度 (I_1) と電圧が最も低いピークの強度 (I_2) との比率 (I_1/I_2) は、1.37 であった。

$$Li : Mn : Ni = 1.0 : 1.5 : 0.5$$

$$Ni / Mn = 0.33$$

$$Li / Mn = 0.67$$

[0072] [比較例 2]

原料の仕込みモル比を下記モル比にて調製したこと、焼成温度を 700°C にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で正極活物質を得た。得られた正極活物質を用いて、実施例 1 と同様の方法で測定及び評価を行った。結果を表 1 及び 2 に示す。

$$Li : Mn : Ni = 2.8 : 1.5 : 0.5$$

$$Ni / Mn = 0.33 \quad Li / Mn = 1.87$$

[0073] [比較例 3]

比較例 1 と同様の方法で得られる正極活物質を用いて、前述の非水電解質二次電池の作成方法に準拠して非水電解質二次電池を作製し、電気化学的に Li を挿入した。具体的には、 0.05C に相当する電流で 2.5V まで放電した。その後、非水電解質二次電池を分解して正極を取り出し、洗浄後 480°C で焼成して正極活物質を得た。

[0074] 得られた正極活物質を用いて、実施例 1 と同様の方法で測定及び評価を行った。この時、 V_2 の範囲にあるピークにおいて、電圧が最も高いピークの強度 (I_1) と電圧が最も低いピークの強度 (I_2) との比率 (I_1/I_2) は、1.89 であった。

$$Li : Mn : Ni = 1.2 : 1.5 : 0.5$$

$$\text{Ni} / \text{Mn} = 0.33$$

$$\text{Li} / \text{Mn} = 0.8$$

なお、X線回折測定のみ、取り出した正極を洗浄後、そのままX線回折装置にセットして、 $2\theta = 15 \sim 70^\circ$ の範囲で測定を行った。結果を表1及び2に示す。また、そのX線回折パターンを図3に示す。なお、X線回折測定を行った正極には、電極のA箔が含まれている。そのため、図3に示すX線回折パターンには、図3中の黒丸印で示すように、電極のA箔由来の回折ピークも含まれている。

[0075] [比較例4]

原料の仕込みモル比を、下記モル比にて調製したこと以外は、実施例3と同様の方法で層状構造を有する正極活物質Aを得た。得られた正極活物質Aと比較例1で得られたスピネル構造を有する正極活物質BをA : B = 6 : 4の重量比で混合して、混合物Cを得た。得られた混合物Cを用いて、実施例1と同様の方法で測定及び評価を行った。結果を表1及び2に示す。この時、 V_2 の範囲にあるピークにおいて、電圧が最も高いピークの強度(I_1)と電圧が最も低いピークの強度(I_2)との比率(I_1 / I_2)は、1.38であった。

<層状構造を有する正極活物質A>

$$\text{Li} : \text{Mn} : \text{Ni} = 3 : 1.5 : 0.5$$

$$\text{Ni} / \text{Mn} = 0.33$$

$$\text{Li} / \text{Mn} = 0.8$$

<スピネル構造を有する正極活物質B>

$$\text{Li} : \text{Mn} : \text{Ni} = 1.0 : 1.5 : 0.5$$

$$\text{Ni} / \text{Mn} = 0.33$$

$$\text{Li} / \text{Mn} = 0.67$$

<混合物C>

$$\text{Li} : \text{Mn} : \text{Ni} = 2.2 : 1.5 : 0.5$$

$$\text{Ni} / \text{Mn} = 0.33$$

$$\text{Li} / \text{Mn} = 1.47$$

[0076] [表1]

	組成					焼成温度		X線回折		比表面積 [m ² /g]	dQ/dV曲線	
	Li	Mn	Ni	Ni/Mn	Li/Mn	[°C]	スピネル構造	2θ = 19.7~22.5° のピーク	R _p		V ₁ のピーク (電圧、強度)	V ₂ のピーク (電圧、強度)
実施例1	2.0	1.5	0.5	0.33	1.33	600	有	有	5%	25.1	ピーク1 (2.78、-1.3997)	ピーク1 (4.66、-0.5648) ピーク2 (4.73、-0.2201)
実施例2	2.0	1.5	0.5	0.33	1.33	700	有	有	5%	15.4	ピーク1 (2.75、-1.3965)	ピーク1 (4.70、-1.1021) ピーク2 (4.72、-1.1021)
実施例3	2.0	1.5	0.5	0.33	1.33	900	有	有	7%	1.3	ピーク1 (2.72、-0.3045)	ピーク1 (4.67、-1.2581) ピーク2 (4.71、-0.8123)
比較例1	1.0	1.5	0.5	0.33	0.67	900	有	無	-	0.8	ピーク1 (2.70、-0.5197)	ピーク1 (4.68、-2.2145) ピーク2 (4.72、-3.0264)
比較例2	2.8	1.5	0.5	0.33	1.87	700	無	有	8%	14.5	なし	なし
比較例3	1.2	1.5	0.5	0.33	0.80	900	有	無	-	0.8	ピーク1 (2.67、-1.5250)	ピーク1 (4.69、-2.1534) ピーク2 (4.73、-4.0722)
比較例4	2.2	1.5	0.5	0.33	1.47	900	有	有	8%	2.7	ピーク1 (2.70、-0.2604)	ピーク1 (4.67、-0.5361) ピーク2 (4.71、-0.7373)

[0077] [表2]

	初期放電容量	50サイクル後の放電容量
	[mAh/g]	[mAh/g]
実施例1	290	188
実施例2	278	200
実施例3	110	220
比較例1	191	111
比較例2	250	172
比較例3	188	105
比較例4	241	175

請求の範囲

【請求項1】 下記（１）～（５）の条件を満たす非水電解質二次電池用の正極活物質。

（１） Li 、 Mn 、 Ni を含み、スピネル構造を有する。

（２） Ni と Mn のモル比（ Ni/Mn ）が、 $0.10 \sim 0.43$ の範囲にある。

（３） Li と Mn のモル比（ Li/Mn ）が、 $0.70 \sim 1.80$ の範囲にある。

（４） X 線回折パターンで、 $2\theta = 19.7 \sim 22.5^\circ$ の範囲にピークを有する。

（５）前記正極活物質を下記の方法でハーフセルとした際に測定される初回の dQ/dV 曲線（放電）において、下記の電圧 V_1 にピークを少なくとも１本有し、 V_2 の範囲にピークを少なくとも２本有する。

$$V_1 = 2.72 \sim 2.90 \text{ [V]}$$

$$V_2 = 4.50 \sim 4.80 \text{ [V]}$$

（方法：正極活物質と、導電材としてアセチレンブラック及び KS6 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを、 $80:5:5:10$ の質量比で秤量する。上記の正極活物質、導電材及びバインダーを、 N -メチル- 2 -ピロリドン（ NMP ）中で混合し、正極用塗布液を調製する。この正極用塗布液を、集電体であるアルミニウム箔に塗布し、乾燥後、膜厚が $35 \sim 45 \mu\text{m}$ の範囲になるよう圧延する。その後、 $14 \text{ mm } \phi$ に型抜きし、真空乾燥して正極を得る。この正極と負極（金属リチウム箔：厚さ 0.2 mm ）を、セパレーター（ガラスフィルター）を介してコイン型電池ケースに積層し、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（体積比 $1:2$ ）に 1 mol/L の濃度で LiPF_6 を溶解した電解液を注入してハーフセルを作成する。このハーフセルを、 0.05 C に相当する電流で 4.8 V

まで充電し、 0.2 C に相当する電流で 2.0 V まで放電する。この時得られる初回の放電曲線のデータから、 0.1 V 間隔で放電容量 Q をピックアップし、電圧 V の変化量 dV と放電容量 Q の変化量 dQ をプロットして dQ/dV 曲線（放電）を作成する。）

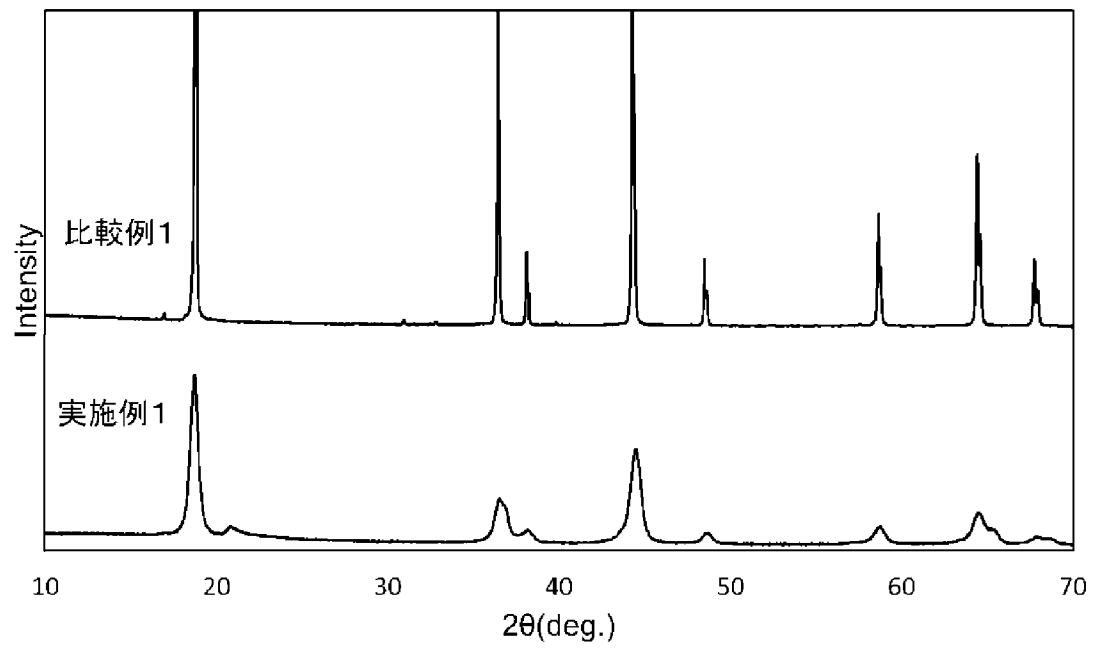
[請求項2] V_2 の範囲にあるピークにおいて、電圧が最も高いピークの強度（ I_1 ）と電圧が最も低いピークの強度（ I_2 ）との比率（ I_1/I_2 ）が、下記の範囲にある請求項1に記載の非水電解質二次電池用の正極活物質。

$$0 < (I_1/I_2) \leq 1.30$$

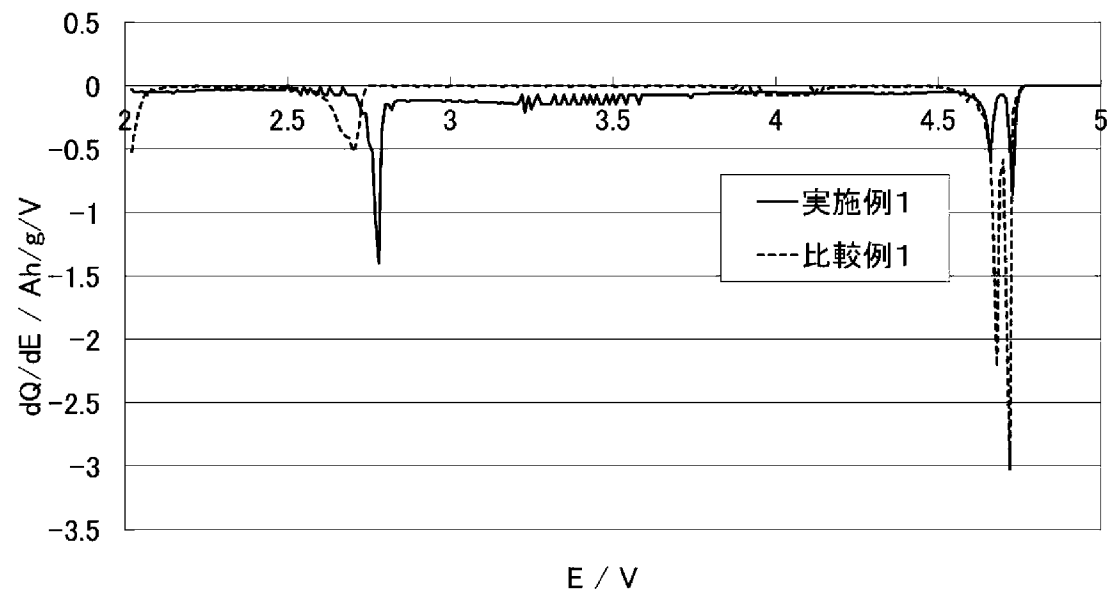
[請求項3] 請求項1または2のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用の正極活物質を含む正極。

[請求項4] 請求項3の正極を含む非水電解質二次電池。

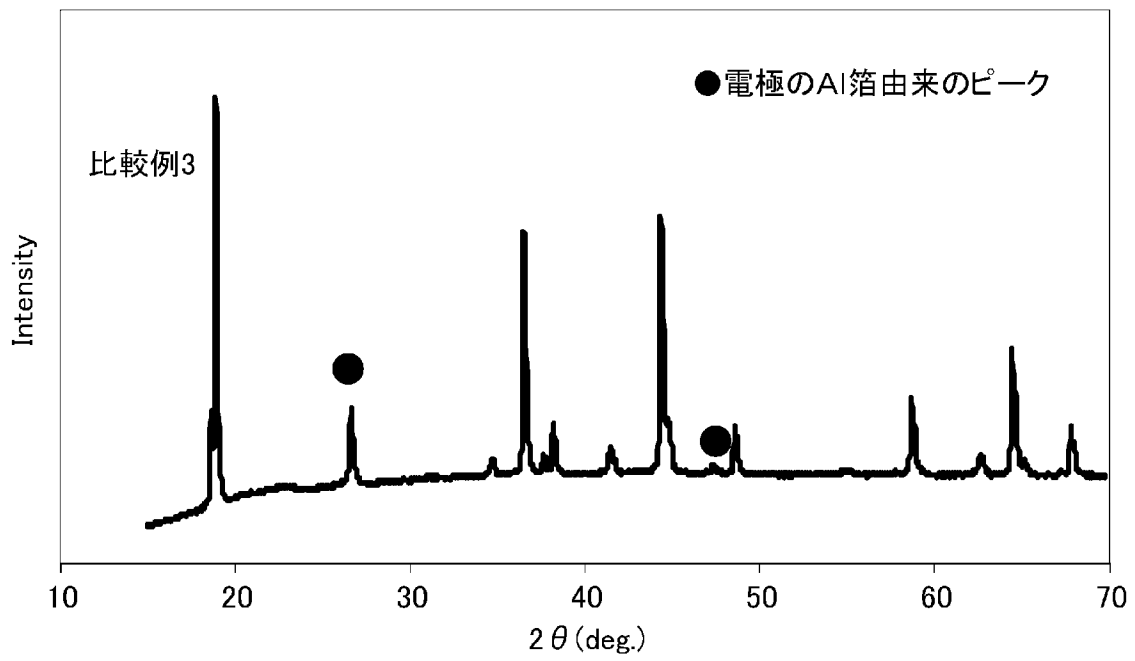
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/505(2010.01) i, H01M4/525(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)

H01M4/505, H01M4/525

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-522383 A (Commissariat a l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives), 28 July 2011 (28.07.2011), & US 2011/0089369 A1 & WO 2009/147315 A1 & EP 2318315 A1 & FR 2932175 A1 & CN 102056844 A & KR 10-2011-0031420 A & AT 533732 T & ES 2377602 T3 & BR PI0913629 A2	1-4

☒ 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

"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
12 May 2016 (12.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056852

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 2013-503450 A (Envia Systems, Inc.), 31 January 2013 (31.01.2013), & JP 2013-503449 A & JP 2015-213075 A & US 2011/0052981 A1 & US 2011/0052989 A1 & US 2011/0076556 A1 & US 2013/0216900 A1 & US 2014/0234716 A1 & WO 2011/031546 A2 & WO 2011/031544 A2 & EP 2471133 A1 & EP 2471134 A1 & TW 201114094 A & CN 102484249 A	1-4
A	US 2008/0157027 A1 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM), 03 July 2008 (03.07.2008), & US 2010/0183925 A1 & WO 2008/039808 A2 & EP 2067198 A1 & CN 101542787 A	1-4
A	US 2014/0377659 A1 (CABOT CORP.), 25 December 2014 (25.12.2014), & WO 2014/205215 A2 & KR 10-2016-0021278 A	1-4
P, A	JP 2015-220220 A (Toda Kogyo Corp.), 07 December 2015 (07.12.2015), (Family: none)	1-4
P, A	WO 2015/174225 A1 (Asahi Kasei Corp.), 19 November 2015 (19.11.2015), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 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. H01M4/505, H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-522383 A (コミサリア ア レネルギー アトミック エ オ ゼネルギー アルテルナティブ) 2011.07.28, & US 2011/0089369 A1 & WO 2009/147315 A1 & EP 2318315 A1 & FR 2932175 A1 & CN 102056844 A & KR 10-2011-0031420 A & AT 533732 T & ES 2377602 T3 & BR PI0913629 A2	1-4
A	JP 2013-503450 A (エンビア・システムズ・インコーポレイテッド) 2013.01.31, & JP 2013-503449 A & JP 2015-213075 A & US 2011/0052981 A1	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的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

12.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

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)

小森 重樹

4 X

4145

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
	& US 2011/0052989 A1 & US 2011/0076556 A1 & US 2013/0216900 A1 & US 2014/0234716 A1 & WO 2011/031546 A2 & WO 2011/031544 A2 & EP 2471133 A1 & EP 2471134 A1 & TW 201114094 A & CN 102484249 A	
A	US 2008/0157027 A1 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 2008. 07. 03, & US 2010/0183925 A1 & WO 2008/039808 A2 & EP 2067198 A1 & CN 101542787 A	1-4
A	US 2014/0377659 A1 (CABOT CORPORATION) 2014. 12. 25, & WO 2014/205215 A2 & KR 10-2016-0021278 A	1-4
P, A	JP 2015-220220 A (戸田工業株式会社) 2015. 12. 07, (ファミリーなし)	1-4
P, A	WO 2015/174225 A1 (旭化成株式会社) 2015. 11. 19, (ファミリーなし)	1-4