

(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  
2011年6月30日(30.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/077932 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071723
- (22) 国際出願日: 2010年12月3日(03.12.2010)
- (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 2009-290772 2009年12月22日(22.12.2009) 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(JX Nippon Mining &  
Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代  
田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長瀬 隆一  
(NAGASE, Ryuichi) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨  
城市華川町臼場187番地4 J X日鉱日石金  
属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 川橋 保大  
(KAWAHASHI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒3191535 茨城  
県北茨城市華川町臼場187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: アクシ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13番11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,  
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, PE, PG, PH,  
PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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 A LITHIUM-ION BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR A LITHIUM-ION BATTERY, LITHIUM-ION BATTERY USING SAME, AND PRECURSOR TO A POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR A 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それを用いたリチウムイオン電池、並びに、リチウムイオン電池用正極活物質前駆体

(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material for a lithium-ion battery. Said positive electrode active material makes possible a lithium-ion battery that has low resistance and long life while also having good fundamental battery characteristics (capacity, efficiency, load characteristics). Variations in the composition of transition metals inside or between particles of the provided positive electrode active material are such that the absolute values of the differences between the proportions of said transition metals in small regions, inside or between particles, and the proportions of said transition metals in bulk are at most 5% of the proportions of the transition metals in bulk.

(57) 要約: 電池の基本特性(容量、効率、負荷特性)を満足しつつ、且つ、低抵抗で寿命特性に優れたリチウムイオン電池を実現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、正極活物質の粒子内又は粒子間の遷移金属の組成ばらつきについて、該遷移金属のバルク状態における組成比に対する、該遷移金属の該粒子内又は粒子間の微小領域における組成比と該バルク状態における組成比との差の絶対値の割合が、5%以下である。



WO 2011/077932 A1

## 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それを用いたリチウムイオン電池、並びに、リチウムイオン電池用正極活物質前駆体

### 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それを用いたリチウムイオン電池、並びに、リチウムイオン電池用正極活物質前駆体に関する。

### 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 ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 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、充放電特性）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。特に、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。具体的には、車載用では高容量及び低抵抗が、ロードレベリングでは高容量及び長寿命が要求されている。

[0003] これらの特性を発現させるためには、粉体特性は重要であるが、リチウムイオン電池の正極活物質における主成分である遷移金属とリチウムの分布の均質性が特に重要である。特に、車載用での低抵抗化やロードレベリング用途での長寿命化には組成の均質性が不可欠である。

[0004] そこで、発明者が所属する株式会社日鉱マテリアルズ（現：JX日鉱日石金属株式会社）の出願に係る特開2005-285572号公報（特許文献1）において、正極活物質前駆体の製造方法として、炭酸リチウム懸濁液にNi、Mn又はCoの塩化物の水溶液を投入し、且つ、得られた炭酸塩を飽

和炭酸リチウム溶液又はエタノールで洗浄することにより、全金属に対するLi量のモル比を調整でき、そのばらつきを低減することを見出し、報告した。

- [0005] また、特開2001-110420号公報（特許文献2）には、小結晶の一次粒子の凝集した大きい二次粒子、ならびに原料である炭酸リチウムの粒子の大きさなどについて検討した結果、炭酸リチウムの粒径を制御することにより凝集力が強まり、コバルト酸リチウムの二次粒子表面だけでなく内部まで均一に反応した放電容量やサイクル特性に優れた正極活物質を得ることができることを見出したことが記載されている。そして、そのような正極活物質として、小結晶の一次粒子が凝集した球状あるいは楕円球状の二次粒子からなるコバルト酸リチウムの内部まで組成にばらつきがないよう合成することによって、二次粒子を形成する表面の一次粒子のみならず内部の一次粒子まで電池として利用可能であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質が記載されている。具体的には、コバルト酸リチウムの二次粒子の内部横断面の電子線マイクロアナライザー（EPMA）による分析で、粒子内部の酸素とコバルトのスペクトル強度比O/Coとが $3.0 \pm 0.5$ 以内であることが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2005-285572号公報  
特許文献2：特開2001-110420号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、電池の基本特性（容量、効率、負荷特性）を満足しつつ、且つ、低抵抗で寿命特性に優れたリチウムイオン電池を実現する正極活物質としてはなお改善の余地がある。
- [0008] そこで、本発明は、電池の基本特性（容量、効率、負荷特性）を満足しつ

つ、且つ、低抵抗で寿命特性に優れたリチウムイオン電池を実現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。また、本発明は、前記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及びそれを用いたリチウムイオン電池、並びに、リチウムイオン電池用正極活物質前駆体を提供することをそれぞれ別の課題とする。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、正極活物質中のLi量以外の均質性にも着目し、鋭意検討した結果、主成分である遷移金属の組成ばらつきを特定の範囲内に制御した正極活物質を用いることで、電池の基本特性（容量、効率、負荷特性）を満足しつつ、且つ、低抵抗で寿命特性に優れたリチウムイオン電池を提供することができることを見出した。
- [0010] 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、少なくともリチウム及び遷移金属で構成されたリチウムイオン電池用正極活物質であって、前記正極活物質の粒子内又は粒子間における主成分の遷移金属の組成ばらつきについて、該遷移金属のバルク状態における組成比に対する、該遷移金属の該粒子内又は粒子間の微小領域における組成比と該バルク状態における組成比との差の絶対値の割合が、5%以下であるリチウムイオン電池用正極活物質である。
- [0011] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は一実施形態において、前記正極活物質が、リチウム含有遷移金属酸化物である。
- [0012] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は別の実施形態において、前記リチウム含有遷移金属酸化物における遷移金属が、Ni、Mn、Co及びFeよりなる群から選択される1種又は2種以上である。
- [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、前記正極活物質の粒子の平均粒径が2～8 $\mu\text{m}$ であり、比表面積が0.3～1.8 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度が1.5～2.1 $\text{g}/\text{ml}$ である。
- [0014] 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。

- [0015] 本発明は更に別の一側面において、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。
- [0016] 本発明は更に別の一側面において、少なくともリチウム及び遷移金属で構成され、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなるリチウムイオン電池用正極活物質前駆体であって、前記正極活物質前駆体の二次粒子内又は二次粒子間における主成分の遷移金属の組成ばらつきについて、該遷移金属のバルク状態における組成比に対する、該遷移金属の該粒子内又は粒子間の微小領域における組成比と該バルク状態における組成比との差の絶対値の割合が、5%以下であるリチウムイオン電池用正極活物質前駆体である。
- [0017] 本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質前駆体は一実施形態において、リチウム及び遷移金属を主成分とする。

### 発明の効果

- [0018] 本発明によれば、電池の基本特性（容量、効率、負荷特性）を満足しつつ、且つ、低抵抗で寿命特性に優れたリチウムイオン電池を実現するリチウムイオン電池用正極活物質を提供する。

### 発明を実施するための形態

- [0019] （リチウムイオン電池用正極活物質の構成）

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（ $\text{LiCoO}_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $\text{LiNiO}_2$ ）、マンガン酸リチウム（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）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。また、リチウム含有遷移金属酸化物における遷移金属は、Ni、Mn、Co及びFeよりなる群から選択される1種又は2種以上であるのが好ましい。また、リチウム含有遷移金属酸化物における全金属に対するリチウムの比率は、1.0超～1.3未満であるのが好ましい。1.0以下では、安定した結晶構造を保持しにくく、1.3以上では電池の高容量が確保できなくなるためである。正極活物質の結晶構造は、リチウムの挿入・脱離が可能な構造であれば特に限定され

ないが、層状構造又はスピネル構造が好ましい。

[0020] リチウムイオン電池用正極活物質の二次粒子内又は二次粒子間における主成分の遷移金属の組成ばらつきについては、電界放出型電子プローブマイクロアナライザ（FE-EPMA）等の微小領域の定量分析が可能な装置を用いて、二次粒子間あるいは二次粒子内での各元素の含有率を測定し、全金属含有率に対する各元素の含有率比を各元素の組成比とみなし、この組成比のばらつきを指標とする。例えば、Ni、Mn、Co及びFeの各元素の含有率をそれぞれN%、M%、C%及びF%とし、これをそれぞれの原子量で割ってモル換算した数値を、n、m、c、fとすると、Ni組成比（モル比）は、 $n / (n + m + c + f) \times 100$ （%）と示される。

リチウムイオン電池用正極活物質の二次粒子内又は二次粒子間における主成分の遷移金属の組成ばらつきは、ICP等で求められる遷移金属のバルク状態における組成比に対する、遷移金属の粒子内又は粒子間の微小領域における組成比とバルク状態における組成比との差の絶対値の割合で示す。本発明に係る当該組成ばらつきは、5%以下である。組成ばらつきが5%を超えた場合は、寿命特性が劣り、また電池で用いたときの抵抗も大きくなるからである。

[0021] また、リチウムイオン電池用正極活物質は、その二次粒子の平均粒径が2～8 $\mu\text{m}$ であり、比表面積が0.3～1.8 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度が1.5～2.1 $\text{g}/\text{ml}$ であるのが好ましい。これらの範囲をそれぞれ逸脱すると、高容量を確保し難くなるためである。また、より好ましくは、平均粒径が5～7 $\mu\text{m}$ であり、比表面積が0.5～1.5 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度が1.6～2.1 $\text{g}/\text{ml}$ である。

[0022] （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。

[0023] (リチウムイオン電池用正極活物質前駆体の構成)

本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極活物質前駆体は、少なくともリチウム及び遷移金属で構成され、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなる。リチウムイオン電池用正極活物質前駆体は、リチウムイオン電池用正極活物質の原料であり、リチウムイオン電池用正極活物質と同様に、その二次粒子内又は二次粒子間における主成分の遷移金属の組成ばらつきについて、遷移金属のバルク状態における組成比に対する、遷移金属の粒子内又は粒子間の微小領域における組成比とバルク状態における組成比との差の絶対値の割合が、5%以下となっている。

[0024] (リチウムイオン電池用正極活物質及びそれを用いたリチウムイオン電池の製造方法)

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及びそれを用いたリチウムイオン電池の製造方法について説明する。

まず、リチウム化合物が添加された主成分となる遷移金属塩の水溶液に、アルカリ水酸化物又はアルカリ炭酸塩を加えることによりリチウムイオン電池用正極活物質前駆体を調整する。または、アルカリ水酸化物又はアルカリ炭酸塩の溶液もしくは懸濁液に主成分となる遷移金属塩の水溶液を加えることにより、リチウムイオン電池用正極活物質前駆体を調整する。前者の場合、局所的にpHの高い領域ができやすく、組成ばらつきの原因となりやすいので、後者の方が好ましい。

[0025] 添加するリチウム化合物としては、限定的ではないが、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、炭酸水素リチウム、酢酸リチウム、フッ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過酸化リチウムが挙げられる。中でも、取り扱いが容易であること、安価であることの原因から、炭酸リチウムが好ましい。

[0026] 遷移金属 (Ni、Mn、Co及びFeのいずれか1種又は2種以上) の塩

の水溶液としては、硝酸塩溶液、硫酸塩溶液、塩化物溶液、又は、酢酸塩溶液等を使用することができる。特に、陰イオンの混入の影響を避ける目的で、硝酸塩溶液を用いるのが好ましい。

[0027] アルカリ水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等を用いるのが好ましい。アルカリ炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸リチウム等を用いるのが好ましい。

[0028] 上述の主成分となる遷移金属塩の水溶液の添加速度が、リチウムイオン電池用正極活物質前駆体の粒子内又は粒子間における主成分の遷移金属の組成ばらつきに影響を与える。すなわち、添加速度が速いと局所的な析出が起こり、組成ばらつきを生じやすい。このため、局所的な析出が起こり難いような緩やかな速度で行うのが好ましい。また、マイクロリアクター等を用いて反応を少量ずつ行うことも有効であるし、反応の際に反応槽に超音波振動を与えて原料の分散を促すことも有効である。

[0029] より具体的には、遷移金属の塩の水溶液の濃度は飽和濃度もしくはそれに近い濃度に調整する。飽和濃度の場合、液温の変化によって析出することもあるため、飽和濃度に近い濃度が好ましい。

アルカリ水酸化物又はアルカリ炭酸塩の溶液もしくは懸濁液は、遷移金属との反応を考慮して濃度を決定する。

添加速度は反応槽の容積により異なるが、例えば容積 1 m<sup>3</sup>槽の反応槽を使用し、アルカリ炭酸塩懸濁液 300～400 L に、遷移金属塩の水溶液 500～700 L を添加する場合、遷移金属塩の水溶液の添加速度は 2～5 L/分で、より好ましくは 3～4 L/分である。添加時間は 2～5 時間で、より好ましくは 3～4 時間である。

[0030] 次に、得られた正極活物質前駆体を乾燥し、適正条件下で酸化処理（酸化雰囲気中での焼成等）及び粉碎を行うことにより正極活物質の粉体を得られる。また、前述の乾燥工程において、公知の乾燥方法で問題ないが、例えば流動層乾燥のような乾燥粉の凝集を抑えるような手法を用いると、前駆体の

粒子がより均一に分散するため好ましい。さらに、前述の焼成工程において、充填時に粉末の接触を促進する手法を用いると、反応が均質に進むため好ましい。また、粉碎においても、公知の粉碎方法で問題はないが、作業にあたっては、水分の影響を避けるために乾燥空気を使用することが望ましい。

[0031] このようにして得られたリチウムイオン電池用正極活物質を利用し、公知の手段に従い、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を作製することができる。

このようにして形成されたリチウムイオン電池は、正極活物質において遷移金属の組成ばらつきが抑制されているため、高容量、低抵抗及び長寿命が実現されている。従って、車載用やロードレベリング用といった、これらの特性が要求される大型用途において、特に有用である。

## 実施例

[0032] 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。

[0033] (実施例 A)

Ni、Mn及びCoの硝酸塩水溶液と炭酸リチウムとを使用した湿式法によって前駆体である炭酸塩を作製した。前駆体製造時のNi、Mn及びCoの仕込みモル比率はNi:Mn:Co=1:1:1とした。これを乾燥後、酸化処理して、正極材料を作製した。

より具体的には、プロペラ翼付きの攪拌槽内で炭酸リチウムを純水に懸濁し、pH7に調整し、硝酸塩水溶液を導入し、pH4で導入を終了した後、2時間攪拌した。反応時のばらつきを抑えるために、攪拌時は超音波分散を行った。

作製した前駆体は洗浄せずにそのまま乾燥した。乾燥は粒子の固着を防ぐために流動層乾燥機を使用した。乾燥粉の平均粒径は10 $\mu$ mであった。

これをこう鉢に充填して焼成した。充填にあたってはこう鉢に振動を与えて、粉体同士が接触するようにした。焼成は、800 $^{\circ}$ Cで10時間、空気中で行った。

焼成後は、粒子同士が衝突して粉砕をする方式の粉砕機によって粉砕した。なお、水分の影響を排除するために、粉砕工程は乾燥空気的环境下で行った。

[0034] (比較例A)

酸化ニッケル、酸化マンガン及び酸化コバルトの粉末と水酸化リチウムとを用いて湿式混合した後、噴霧乾燥で乾燥粉を作製し、これを酸化処理して、正極材料を作製した。混合時のNi、Mn及びCoの仕込みモル比率はNi : Mn : Co = 1 : 1 : 1とした。

より具体的には、仕込み比率に合わせて秤量した各原料を水による湿式ボールミルで混合した。混合時間は6時間とした。その後、ボールを除去した原料スラリーを噴霧乾燥し、水分を除去して乾燥粉とした。乾燥粉の平均粒径は30 μmであった。

乾燥粉をタッピングによりこう鉢に充填し、800°C、10時間、空气中で焼成した。焼成後は、ボールミルで粉砕を行った。

[0035] いずれの正極材中のLi、Ni、Mn及びCo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、遷移金属の比率は仕込みと同じであることを確認した。(バルク状態の組成比は、Ni、Mn及びCoともモル比で33.3%であった。)

それぞれの正極材料について、二次粒子内及び二次粒子間の各元素の含有量をFE-EPMAにて測定した結果を表1及び2に示す。測定は、二次粒子内の3箇所、及び、二次粒子間の3箇所で行った。含有率はそれぞれモル換算し、組成比として再計算した。組成比は特定元素のモル量と全金属のモル総量との比とした。組成ばらつきは、この組成比とICP-OESで測定したバルクの組成比との差の絶対値をバルクの組成比で割った数値とした。

[0036]

[表1]

		含有率(%)			組成比(モル%)			組成ばらつき(%)		
		Ni	Mn	Co	Ni	Mn	Co	Ni	Mn	Co
実施例 A	1	20.3	19.0	20.3	33.4	33.4	33.2	0.1	0.1	0.3
	2	20.5	18.9	20.0	33.8	33.3	32.9	1.5	0.1	1.4
	3	20.2	19.5	20.5	32.9	33.9	33.2	1.4	1.7	0.3
比較例 A	4	21.0	17.3	18.5	36.3	31.9	31.8	8.8	4.3	4.5
	5	18.5	18.7	18.5	32.5	35.1	32.4	2.5	5.3	2.9
	6	19.8	20.2	20.0	32.3	35.2	32.5	3.1	5.6	2.5

[0037] [表2]

		含有率(%)			組成比(モル%)			組成ばらつき(%)		
		Ni	Mn	Co	Ni	Mn	Co	Ni	Mn	Co
実施例 A	7	20.5	19.0	20.6	33.4	33.1	33.5	0.3	0.7	0.4
	8	20.9	18.9	20.3	34.1	32.9	33.0	2.3	1.2	1.1
	9	20.2	19.7	20.5	32.8	34.1	33.1	1.7	2.4	0.7
比較例 A	10	21.2	17.2	18.7	36.4	31.6	32.0	9.3	5.3	4.0
	11	18.3	19.0	18.5	32.1	35.6	32.3	3.7	6.8	3.1
	12	19.8	20.2	19.7	32.4	35.4	32.2	2.6	6.1	3.5

[0038] また、平均粒径はレーザー回折法による粒度分布における50%径とし、比表面積はBET値を、タップ密度は200回タップ後の密度とした。この正極材料と導電材、バインダーを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、材料と導電材を混合してスラリー化し、アルミニウム箔上に塗布して乾燥後にプレスして正極とした。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-LiPF<sub>6</sub>をEC-DMC(1:1)に溶解したものをを用いて、充電条件を4.3V、放電条件を3.0Vで充放電を行った。初期容量と初期効率(放電量/充電量)との確認は、0.1Cでの充放電で確認した。また、抵抗については、充電末期から放電初期の電圧低下から推定した。寿命については、室温で30サイクル後の容量保持率を確認した。これらの結果を表3に示す。

[0039]

[表3]

	平均 粒径 μm	比表 面積 m <sup>2</sup> /g	タップ 密度 g/ml	容量 mAh/g	効率 %	抵抗 mΩ	寿命 %
実施例A	5.5	1.24	2.0	155	90.3	0.5	98
比較例A	8.3	1.08	2.0	150	87.6	1.1	92

## [0040] (実施例B)

Ni、Mn及びFeの硝酸塩水溶液と炭酸リチウムとを使用した湿式法によって前駆体である炭酸塩を作製した。前駆体製造時のNi、Mn及びFeの仕込みモル比率はNi : Mn : Fe = 6 : 2 : 2とした。これを乾燥後、酸化処理して、正極材料を作製した。

より具体的には、プロペラ翼付きの攪拌槽内で炭酸リチウムを純水に懸濁し、pH7に調整し、硝酸塩水溶液を導入し、pH4で導入を終了した後、2時間攪拌した。反応時のばらつきを抑えるために、攪拌時は超音波分散を行った。

作製した前駆体は洗浄せずにそのまま乾燥した。乾燥は粒子の固着を防ぐために流動層乾燥機を使用した。乾燥粉の平均粒径は10 μmであった。

これをこう鉢に充填して焼成した。充填にあたってはこう鉢に振動を与えて、粉体同士が接触するようにした。焼成は、800℃で10時間、空気中で行った。

焼成後は、粒子同士が衝突して粉砕をする方式の粉砕機によって粉砕した。なお、水分の影響を排除するために、粉砕工程は乾燥空気的环境下で行った。

## (比較例B)

酸化ニッケル、酸化マンガン及び酸化鉄の粉末と水酸化リチウムとを用いて湿式混合した後、噴霧乾燥で乾燥粉を作製し、これを酸化処理して、正極材料を作製した。混合時のNi、Mn及びFeの仕込みモル比率はNi : Mn : Fe = 6 : 2 : 2とした。

より具体的には、仕込み比率に合わせて秤量した各原料を水による湿式ボールミルで混合した。混合時間は6時間とした。その後、ボールを除去した原料スラリーを噴霧乾燥し、水分を除去して乾燥粉とした。乾燥粉の平均粒径は30  $\mu\text{m}$ であった。

乾燥粉をタッピングによりこう鉢に充填し、800°C、10時間、空気中で焼成した。焼成後は、ボールミルで粉砕を行った。

いずれの正極材中のLi、Ni、Mn及びFe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、遷移金属の比率は仕込みと同じであることを確認した。（バルク状態の組成比は、Ni、Mn及びFeのモル比でNi:Mn:Fe=6:2:2であった。）

それぞれの正極材料について、二次粒子内及び二次粒子間の各元素の含有量をFE-EPMAにて測定した結果を表4及び5に示す。測定は、二次粒子内の3箇所、及び、二次粒子間の3箇所で行った。含有率はそれぞれモル換算し、組成比として再計算した。組成比は特定元素のモル量と全金属のモル総量との比とした。組成ばらつきは、この組成比とICP-OESで測定したバルクの組成比との差の絶対値をバルクの組成比で割った数値とした。

[表4]

		含有率(%)			組成比(モル%)			組成ばらつき(%)		
		Ni	Mn	Fe	Ni	Mn	Fe	Ni	Mn	Fe
実施例 B	1	35.7	11.0	11.2	60.3	19.8	19.9	0.4	0.8	0.6
	2	36.2	11.1	11.1	60.6	19.9	19.5	1.0	0.7	2.3
	3	36.0	10.8	11.2	60.7	19.5	19.8	1.2	2.7	0.8
比較例 B	4	39.0	11.0	10.8	62.8	18.9	18.3	4.7	5.4	8.6
	5	34.4	11.5	10.8	59.2	21.2	19.6	1.2	5.8	2.2
	6	35.6	12.0	11.2	59.1	21.3	19.6	1.4	6.5	2.2

[表5]

		含有率(%)			組成比(モル%)			組成ばらつき(%)		
		Ni	Mn	Fe	Ni	Mn	Fe	Ni	Mn	Fe
実施例 B	7	36.2	11.2	11.5	60.1	19.9	20.0	0.1	0.7	0.3
	8	35.8	10.9	11.0	60.7	19.7	19.6	1.1	1.3	2.0
	9	36.5	11.3	11.4	60.3	19.9	19.8	0.5	0.3	1.1
比較例 B	10	38.2	10.8	11.0	62.3	18.8	18.9	3.9	5.9	5.7
	11	34.8	11.3	12.1	58.4	20.3	21.3	2.7	1.3	6.7
	12	36.2	12.3	11.9	48.5	21.3	20.2	2.4	6.2	1.1

また、平均粒径はレーザー回折法による粒度分布における50%径とし、比表面積はBET値を、タップ密度は200回タップ後の密度とした。この正極材料と導電材、バインダーを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、材料と導電材を混合してスラリー化し、アルミニウム箔上に塗布して乾燥後にプレスして正極とした。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-LiPF<sub>6</sub>をEC-DMC（1:1）に溶解したものをを用いて、充電条件を4.3V、放電条件を3.0Vで充放電を行った。初期容量と初期効率（放電量/充電量）との確認は、0.1Cでの充放電で確認した。また、抵抗については、充電末期から放電初期の電圧低下から推定した。寿命については、室温で30サイクル後の容量保持率を確認した。これらの結果を表6に示す。

[表6]

	平均 粒径 μm	比表 面積 m <sup>2</sup> /g	タップ 密度 g/ml	容量 mAh/g	効率 %	抵抗 mΩ	寿命 %
実施例B	6.2	1.02	2.0	167	90.2	0.8	96
比較例B	9.5	1.16	2.0	155	88.8	1.6	89

## 請求の範囲

- [請求項1]           少なくともリチウム及び遷移金属で構成されたりチウムイオン電池用正極活物質であって、
- 前記正極活物質の粒子内又は粒子間における主成分の遷移金属の組成ばらつきについて、該遷移金属のバルク状態における組成比に対する、該遷移金属の該粒子内又は粒子間の微小領域における組成比と該バルク状態における組成比との差の絶対値の割合が、5%以下であるリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項2]           前記正極活物質が、リチウム含有遷移金属酸化物である請求項1に記載のリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項3]           前記リチウム含有遷移金属酸化物における遷移金属が、Ni、Mn、Co及びFeよりなる群から選択される1種又は2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]           前記正極活物質の粒子の平均粒径が2～8 $\mu$ mであり、比表面積が0.3～1.8 $m^2/g$ であり、タップ密度が1.5～2.1 $g/ml$ 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]           請求項1～4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6]           請求項5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。
- [請求項7]           少なくともリチウム及び遷移金属で構成され、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなるリチウムイオン電池用正極活物質前駆体であって、
- 前記正極活物質前駆体の二次粒子内又は二次粒子間における主成分の遷移金属の組成ばらつきについて、該遷移金属のバルク状態における組成比に対する、該遷移金属の該粒子内又は粒子間の微小領域における組成比と該バルク状態における組成比との差の絶対値の割合が、

5%以下であるリチウムイオン電池用正極活物質前駆体。

[請求項8]

リチウム及び遷移金属を主成分とする請求項7に記載のリチウムイオン電池用正極活物質前駆体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/485(2010.01) 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. FIELDS SEARCHED														
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
<table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2011</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2011</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2011</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011											
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 Y	JP 2004-193115 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), claims 1, 2, 4; paragraphs [0015] to [0023], [0026], [0060] (Family: none)	1-3, 5-8 4												
Y	JP 2003-151546 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 23 May 2003 (23.05.2003), paragraph [0024] (Family: none)	4												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 22 February, 2011 (22.02.11)	Date of mailing of the international search report 08 March, 2011 (08.03.11)													
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer													
Facsimile No.	Telephone No.													

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071723

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-280723 A (Hitachi Metals, Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), claim 1; paragraphs [0017], [0024], [0028] to [0044] (Family: none)	1-3, 5-8 4
X Y	JP 2001-148249 A (Chuo Denki Kogyo Co., Ltd.), 29 May 2001 (29.05.2001), claims 1, 2; paragraphs [0066] to [0071] (Family: none)	1-3, 5-8 4
X Y	JP 2001-110420 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 20 April 2001 (20.04.2001), claim 3 (Family: none)	1-3, 5-8 4
X Y	JP 10-188986 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 21 July 1998 (21.07.1998), claim 1; paragraphs [0014] to [0020] (Family: none)	1-3, 5-8 4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/485(2010.01)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. H01M4/485, 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 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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
X Y	JP 2004-193115 A（日亜化学工業株式会社）2004.07.08, 請求項1, 2, 4、【0015】－【0023】、【0026】、【0060】等（ファミリーなし）	1-3, 5-8 4
Y	JP 2003-151546 A（日亜化学工業株式会社）2003.05.23, 【0024】（ファミリーなし）	4
<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 「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 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22.02.2011	国際調査報告の発送日 08.03.2011	
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） 佐武 紀子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 4493

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
X Y	JP 2007-280723 A (日立金属株式会社) 2007. 10. 25, 請求項 1、【0017】、【0024】、【0028】－【0044】 (ファミリーなし)	1-3, 5-8 4
X Y	JP 2001-148249 A (中央電気工業株式会社) 2001. 05. 29, 請求項 1, 2、【0066】－【0071】 (ファミリーなし)	1-3, 5-8 4
X Y	JP 2001-110420 A (住友金属鉱山株式会社) 2001. 04. 20, 請求項 3 等 (ファミリーなし)	1-3, 5-8 4
X Y	JP 10-188986 A (株式会社豊田中央研究所) 1998. 07. 21, 請求項 1、【0014】－【0020】等 (ファミリーなし)	1-3, 5-8 4