

(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
2010年6月10日(10.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/064504 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 49/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068339
- (22) 国際出願日: 2009年10月26日(26.10.2009)
- (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 2008-310555 2008年12月5日(05.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日
鋳金属株式会社(Nippon Mining & Metals Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10
番1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 日鋳金属株式
会社 技術開発本部 技術開発センター 磯
原分室 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇(OGOSHI Isamu); 〒1050001 東
京都港区虎ノ門3丁目1番10号 第2虎ノ門電
気ビル5階 小越国際特許事務所 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, 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, 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
(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, 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 SECONDARY BATTERY USING THE POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池用正極活物質、同正極活物質を用いた二次電池用正極及び二次電池正極を用いたリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material for a lithium ion battery which can be expressed by $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1.0 < a/(w+x+y+z) < 1.3$, $0.8 < w+x+y+z < 1.1$) of the spinel structure or the layered structure, exhibits an oil absorbing amount in the range from 30 mL to 50 mL per 100 g of powder with respect to NMP (N-methylpyrrolidone) measured according to a method based on JIS K5101-13-1, and contains at least three of the components Fe, Ni, Mn, and Co. The positive electrode active material is for a large-size lithium ion battery to be mounted on a vehicle such as a hybrid vehicle or a stand-alone type lithium battery for load leveling. The positive electrode active material exhibits a necessary performance and can be appropriately applied. Provided also are a secondary battery positive electrode using the positive electrode active material and a lithium ion secondary battery using the secondary battery positive electrode.

(57) 要約: 【課題】 JIS K5101-13-1 に準拠した方法で測定された NMP (N-メチルピロリドン) に対する吸油量が、粉末 100 g 当たり 30mL 以上 50mL 以下であり、スピネル構造又は層状構造を有する $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1.0 < a/(w+x+y+z) < 1.3$, $0.8 < w+x+y+z < 1.1$) で表され、かつ Fe, Ni, Mn, Co の成分の内、少なくとも 3 成分以上を含有することを特徴とするリチウムイオン電池用正極活物質。ハイブリッド車等の車載用途あるいはロードレベリング等の据え置き型などの大型用途向けリチウムイオン電池用の正極活物質に関するもので、必要な性能を発現しつつ、塗布性に優れた正極活物質、同正極活物質を用いた二次電池用正極及び二次電池正極を用いたリチウムイオン二次電池を提供することを課題とするものである。

WO 2010/064504 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン電池用正極活物質、同正極活物質を用いた二次電池用正極及び二次電池正極を用いたリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池用の正極活物質に関するもので、特に電池としての良好な機能を保有させると共に、優れた塗布性を有するリチウムイオン電池用正極活物質、同正極活物質を用いた二次電池用正極及び同二次電池用正極を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、高エネルギー密度電池として、非水系のリチウム二次電池の需要が急速に高まっている。このリチウム二次電池は、正極及び負極並びに、これらの電極間に介在する電解質を保持したセパレータの、3つの基本要素から構成されている。

正極及び負極として、活物質、導電材、結合材及び、必要に応じて可塑剤を分散媒に混合分散させたスラリーを金属箔や金属メッシュ等の集電体に担持させて使用されている。

[0003] リチウムイオン電池の正極活物質として、一般的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、サイクル特性改善、保存特性改善、内部抵抗低減、充放電特性改善）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。（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4参照）。

[0004] 最近、車載用やロードレベリング用といった大型用途では、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、車載用では高容量、低抵抗が、ロードレベリングでは高容量、長寿命が要求されている。

これらの特性を発現させるためには、粉体特性はもとより重要であるが、

電極の製造上の課題として、塗布性は重要な因子である。少量レベルの試験で所定の特性が得られても、量産時の塗布性に問題があれば、材料として採用されないこととなる。

しかしながら、従来のリチウムイオン電池の正極活物質としては、特性改善（高容量化、サイクル特性改善、保存特性改善、内部抵抗低減、充放電特性改善）や安全性を高めることが目的で、塗布性に関心を持つ例がなかった。

[0005] 上記の通り、正極活物質の塗布性は、非常に重要なことであり、たとえリチウムイオン電池の正極活物質自体が、高容量化、サイクル特性、保存特性、内部抵抗低減、充放電特性が良好であったとしても、塗布性が悪いと、集電体と正極活物質との密着が不十分で空隙が生じたり、また充放電サイクルの過程で、剥れたり空隙を生じやすくなり、抵抗値が上がり、結果として電池容量を十分に得ることができず、電池のサイクル寿命を十分に確保できないという問題が発生する。

[0006] 塗工に関する技術が記載された文献として、次の特許文献がある（特許文献5参照）が、その内容は若干の記載があるに過ぎない。すなわち、この特許文献5は、リチウムイオン電池用正極活物質について吸油量を規定した先行技術として、リチウムチタン酸化物を正極活物質とし、吸油量が100g当り30g以上、60g以下とし、かつ、平均粒径1~50 μm 、比表面積0.5~10 m^2/g 、粒子投影像の円形度が0.950以上とする技術が主として紹介されている。

そして、形状が不均一となり流動性が悪くなることにより、電極作製時の導電剤や結着剤との混合時のハンドリングが悪く、均一混合が困難になること、電解液の吸収・保持が不十分であり、集電体への塗工が難しいため、サイクル特性に優れた電池が作製できないという課題を挙げ、このために二次粒子の形状を粒径の整った球状とすることで、ハンドリングが良好で集電体への塗工を良好にすること、さらに規定の範囲の吸油量とすることで、電解液を吸収、保持しやすくなり、サイクル特性に優れた電池を作製できるとされている。

そして、塗布性のうち塗工に関する部分は、正極活物質の形状を球状とすることが有効であることが若干紹介されているに過ぎない（同文献5段落〔0027〕参照）。

また、この場合は、吸油量は専らサイクル特性に寄与することに注目されているだけで、吸油量と塗布性との関連はない。

特許文献1：特開平1-294364号公報

特許文献2：特開平11-307094号公報

特許文献3：特開2005-285572号公報

特許文献4：特開2003-59490号公報

特許文献5：特開2001-192208号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] ハイブリッド車等の車載用途あるいはロードレベリング等の据え置き型などの大型用途向けリチウムイオン電池用の正極活物質に関するもので、必要な性能を発現しつつ、塗布性に優れた正極活物質、同正極活物質を用いた二次電池用正極及び同二次電池用正極を用いたリチウムイオン二次電池を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題に鑑み、本発明は以下の発明を提供するものである。

1) JIS K5101-13-1に準拠した方法で測定されたNMP（N-メチルピロリドン）に対する吸油量が、粉末100g当たり30mL以上50mL以下であり、スピネル構造又は層状構造を有する $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1.0 < a / (w + x + y + z) < 1.3$, $0.8 < w + x + y + z < 1.1$) で表され、かつFe, Ni, Mn, Coの成分の内、少なくとも3成分以上を含有することを特徴とするリチウムイオン電池用正極活物質

2) 平均粒径が $4\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下、比表面積が $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下、タツプ密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする上記1)記載のリチウムイオン電池用正極活物質

3) 上記1) 又は2) 記載の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池用正極

4) 上記3) 記載のリチウムイオン二次電池用正極を用いたリチウムイオン二次電池

5) リチウムイオン電池が、車載又はロードレベリングなどの大型電池に用いることを特徴とする上記4) 記載のリチウムイオン二次電池

発明の効果

[0009] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、JIS K5101-13-1に準拠した方法で測定されたNMP (N-メチルピロリドン) に対する吸油量を、粉末100 g 当たり30mL以上50mL以下とすることにより、塗布性に優れかつ高い電池特性を有する正極活物質を提供できるという優れた効果を有する。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明は、大型用途リチウムイオン電池用正極活物質は、特性の発現もさることながら、その塗布性が重要な因子として認識し、塗布性に関与する吸油量、特に塗布時に多く使用されるNMPに対する吸油量と塗布性、粉体特性および特性発現の関係を規定することにより、塗布性に優れかつ高い電池特性を有する正極活物質を提供するものである。

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、JIS K5101-13-1に準拠した方法で測定されたNMP (N-メチルピロリドン) に対する吸油量が、粉末100 g あたり30mL以上50mL以下であり、スピネル構造又は層状構造を有する $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1.0 < a / (w + x + y + z) < 1.3$ 、 $0.8 < w + x + y + z < 1.1$) で表され、かつFe, Ni, Mn, Coの成分の内、少なくとも3成分以上を含有する。

[0011] ここでいう塗布性とは、単にペーストを集電体などに塗布するときの性状を云うのではない。均一にかつ滑らかに塗布できるペーストを使用するのは当然である。

本発明で特に問題とするのは、集電体に均一にかつ表面を滑らかに塗布した後、乾燥してペースト内の溶剤を取り除いたものをプレスして正極とするのであるが、そのプレス後の表面が剥がれたり、凹凸となったりすることを

問題とする。すなわち、本発明の塗布性は、塗布した後の接着性、密着性が良好であることを意味するものである。

[0012] この場合、集電体と正極活物質との密着性が不十分で空隙が生じたり、あるいは充放電サイクルの過程で剥がれたり空隙が生じやすいため、抵抗値が上がり、電池容量を十分に得ることが出来ず、かつ、電池のサイクル寿命が十分に確保できない。

発明者らは、このような量産時に問題となる塗布性に着目し、電池の特性を満足しつつ、かつ塗布性に優れた粉体特性を詳細に検討した。その結果、JIS K5101-13-1に準拠した方法で測定されたNMP（N-メチルピロリドン）に対する吸油量が特定の範囲内にある所定の組成のリチウム含有遷移金属酸化物を使用することで、高容量かつ低抵抗でサイクル寿命にも優れることを見出した。

[0013] 吸油量が粉末100 g 当たり30mL未満であると、下記の実施例に示すように、塗布性が十分でない。また、吸油量が粉末100 g 当たり50mLを超える場合も同様に塗布性が悪くなる。すなわち適度な吸油量が存在する。

この吸油量が粉末100 g 当たり30mL以上50mL以下である。従来の粒度分布、比表面積やタップ密度といったバルクの粉体特性では現れてこなかった材料表面の特性を簡便に把握する手段として、吸油量は有効な手段である。

[0014] 提供する正極材は、リチウム含有遷移金属酸化物である。周期表内の遷移金属の1種または1種以上を有するリチウムとの複合酸化物で、特に遷移金属としてはMn、Fe、Co、Niが好ましい。結晶構造は特に制限する必要はないが、リチウムの挿入・脱離が可能な構造であれば問題ない。通常、スピネル構造若しくは層状構造が好ましい。

また、全金属に対するLiの比率は1.0を超え1.3未満であることが望ましい。1.0以下では安定した結晶構造を保持しにくく、1.3以上では高容量が確保できなくなるからである。すなわち、 $(1.0 < a / (w + x + y + z) < 1.3, 0.8 < w + x + y + z < 1.1)$ とする範囲にすることが必要である。

[0015] JIS K5101-13-1による吸油量の測定は以下の方法で行う。一定量のサンプル

ル（5 g）をガラス板等の測定板におき、吸収される油（この場合はNMP）をビュレットで一回4、5滴ずつ徐々に加える。その都度、パレットナイフで油をサンプルに練りこむ。

これを繰り返し、油とサンプルの塊ができるまで滴下を続ける。以後、1滴ずつ滴下し、完全に混練するように繰り返す。そして、ペーストが滑らかな硬さになったところを終点とする。このペーストは割れたり、ぼろぼろになったりせずに広げることができ、かつ測定板に軽く付着する程度のもとする。終点までに要する時間は20～25分間になるようにする。終点までの滴下量をサンプル100 gあたりに換算し吸油量とする。

[0016] さらに、粉体特性において、平均粒径が4 μm 以上、8 μm 以下であり、比表面積が1.0 m^2/g 以上1.6 m^2/g 以下であり、タップ密度が1.5 g/cm^3 以上2.1 g/cm^3 以下であることが好ましい。望ましくは、平均粒径が5 μm 以上7 μm 以下であり、比表面積が1.1 m^2/g 以上1.5 m^2/g 以下であり、タップ密度が1.6 g/cm^3 以上2.1 g/cm^3 以下である。これらの範囲を逸脱すると、高容量を確保しにくくなり、かつ塗布性に影響が現われる場合がある。

すなわち、平均粒径が4 μm 以上8 μm 以下、比表面積が1.0 m^2/g 以上1.6 m^2/g 以下、タップ密度が1.5 g/cm^3 以上2.1 g/cm^3 以下とすること、すなわち平均粒径、比表面積、タップ密度を特定の範囲とすることで、さらに高容量、低抵抗、サイクル寿命に優れた材料を得ることが可能となる。

これらの正極活物質を用いて、リチウムイオン電池用の正極を作製し、さらに、この正極を用いてリチウムイオン電池を製造することができる。

実施例

[0017] 以下、実施例及び比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例のみに制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様または変形を包含するものである。

[0018] （実施例1及び比較例1）

Ni、Mn、Coの塩化物溶液と炭酸リチウム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。これを乾燥後、酸化処理して、正極材料を作製し

た。正極材中のLi、Ni、Mn、Co含有量はICPで測定し、Ni : Mn : Co=1 : 1 : 1であり、Liと全金属との比 (Li/金属比) は1.05であることを確認した。これは、代表的な正極材料である。

酸化処理の条件を種々変更して、表1に示す吸油量の正極材料を作製した。吸油量の測定はJIS K5101-13-1に準拠して行った。

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。これらの結果を表1に記載した。

[0019] [表1]

(Ni : Mn : Co=1 : 1 : 1)

試料番号	NMP 吸油量 mL/100g	塗布性	平均粒径 μm	比表面積 m ² /g	タップ密度 g/cc	初期放電容量 mAh/g
1B	20	×	5.5	1.47	1.6	150
2B	20	×	3.0	1.80	1.3	140
3B	20	×	4.5	1.67	1.4	145
4B	20	×	5.5	1.47	1.4	145
5A	30	○	5.3	1.36	2.0	155
6A	40	○	5.8	1.30	1.8	156
7A	40	○	3.5	1.70	1.4	153
8A	40	○	4.6	1.63	1.4	154
9A	40	○	5.5	1.45	1.4	155
10A	50	○	6.0	1.25	1.7	153
11B	60	×	6.2	1.12	1.6	148

[0020] この正極材料と導電材としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用い、それぞれ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、Al箔上に塗布して乾燥後にプレスして正極とする。

プレス後の塗布の状態を目視で確認し、塗布面の平滑性、塗布の容易さやプレスした膜のはがれの有無等から○×で評価した。プレス後の膜にはがれがなく、膜表面が平滑であるものを○とし、塗布面に筋 (すじ) が発生したもの、又は剥がれにより表面に凹凸ができたものは×と判断した。

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-LiPF₆を

EG-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。初期放電容量の確認は0.1Cでの充放電での放電容量で確認した。この結果を同様に表1にまとめた。

[0021] 表1に示す試料番号5A～10Aが実施例1であり、及び試料番号1B～4B及び試料番号11Bが比較例1である。

試料番号1B～4BのNMP吸油量はいずれも20mL/100gであり、塗布性はいずれも×となった。なお、試料番号11BのNMP吸油量は60mL/100gであるが、塗布性は×となった。すなわち、過剰な吸油量は、塗布性は悪いという結果となった。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度について、本願請求項2で規定する範囲を外れるものについては、初期放電容量が一層低くなる傾向があり、傾向としては、充放電特性の低下が、塗布性の不良に加算されて悪くなる傾向が見られた。

[0022] これに対して、本願発明の範囲にある試料番号5A～10A（実施例1）のNMP吸油量は、いずれも30mL/100g～50mL/100gであり、塗布性は何れも良好であり、○となった。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度については、本願請求項2で規定する範囲をやや外れるものについては、初期放電容量が若干低くなる傾向があるが、本質的なものでないことが分かる。

すなわち、吸油量が本願発明の範囲に入るものについては、平均粒径、比表面積、タップ密度の若干の変更は、初期放電容量に対して大きく影響しないことが分かる。しかし、平均粒径、比表面積、タップ密度もまた、本願発明の好適な範囲にあることが良いことは云うまでもない。

[0023] （実施例2及び比較例2）

Fe、Ni、Mn、Coの塩化物溶液と炭酸リチウム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。これを乾燥後、酸化処理の条件を種々変更して、表2の組成の正極材料 $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ を作製した。正極材中のLi、Fe、Ni、Mn、Co含有量はICPで測定した。

吸油量の測定はJIS K5101-13-1に準拠して行った。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。これらの結果を、表2に記載した。

[0024] [表2]

試料 番号	組成		NMP 吸油量 mL/100g	塗 布 性	平均 粒径 μm	比表 面積 m^2/g	タップ 密度 g/cc	初期放電 容量 mAh/g
	w+x+y+z	a/(w+x+y+z)						
21B	0.8	0.98	20	×	4.5	1.32	1.7	125
22A	0.8	1.05	30	○	5.5	1.28	1.7	135
23B	0.8	1.32	20	×	6.3	1.22	1.8	128
24A	1.0	0.98	30	○	5.2	1.48	1.7	150
25A	1.0	1.05	30	○	5.8	1.34	1.6	156
26A	1.0	1.32	30	○	6.5	1.29	1.5	154
27B	1.1	0.98	20	×	4.2	1.58	1.1	142
28A	1.1	1.05	30	○	4.9	1.55	1.2	148
29B	1.1	1.32	20	×	5.8	1.48	1.2	146

[0025] この正極材料と導電材としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用い、それぞれ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、Al箔上に塗布して乾燥後にプレスして正極としたものである。

プレス後の塗布の状態を目視で確認し、塗布面の平滑性、塗布の容易さやプレスした膜のはがれの有無等から○×で評価した。プレス後の膜にはがれがなく、膜表面が平滑であるものを○とし、塗布面に筋（すじ）が発生したもの、又は剥がれにより表面に凹凸ができたものは×と判断した。

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-LiPF₆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。初期放電容量の確認は0.1Cでの充放電での放電容量で確認した。この結果を同様に、表2にまとめた。

[0026] 表2に示す試料番号21B、23B、27B、29Bが比較例2で、試料番号22A、24A'、25A、26A'、28A'が本願発明に含まれる実施例2である。

試料番号21Bは、 $a / (w + x + y + z)$ がやや小さく、吸油量が小さい。この結果、塗布性が劣っている。金属元素とLiの組成（ $w + x + y + z$ 、 $a / (w + x + y + z)$ ）のいずれかが本願請求項1で規定する範囲を外

れるものである。組成が本願発明の範囲から外れる場合は、初期放電容量が低くなる傾向がある。

23B、27B、29Bも同様に吸油量が小さい。この結果、塗布性が劣っている。

[0027] これに対して、試料番号22A、24A'、25A、26A'、28A'はいずれも吸油量が大きく、この結果、塗布性が向上している。

すなわち、金属元素とLiの組成 ($w + x + y + z$ 、 $a / (w + x + y + z)$) について、本願請求項1で規定した範囲から外れた場合は、初期放電容量は低くなる傾向がある。金属元素とLiの組成 ($w + x + y + z$ 、 $a / (w + x + y + z)$) 組成が本願請求項1で規定する範囲であるものは、充放電容量も高い結果を得ている。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度については、試料番号28A'を除き本願請求項2で規定する範囲内であるが、この場合は、初期放電容量が若干低くなる。しかし、それは本質的な問題でないことが分かる。平均粒径、比表面積、タップ密度については、本願請求項2で規定する範囲内にあることが好ましいことは言うまでもない。

[0028] 組成については請求項範囲内である場合で、金属元素の違いによる影響を、以下の実施例で説明する。

[0029] (実施例3及び比較例3)

Ni、Mn、Feの塩化物溶液と炭酸リチウム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。これを乾燥後、酸化処理して、正極材料を作製した。正極材中のLi、Ni、Mn、Fe含有量はICPで測定し、Ni : Mn : Fe = 6 : 3 : 1であり、Liと全金属との比 (Li / 金属比) は1.02であることを確認した。

酸化処理の条件を種々変更して、表3に示す吸油量の正極材料を作製した。

吸油量、平均粒径、比表面積およびタップ密度の測定は上記実施例と同様の方法で行い、これらの結果を表3に記載した。

また、正極の製造方法とプレス後の塗布状況の評価及びコインセルでの初期放電容量評価についても上記実施例と同様の方法で行い、この結果を表3

にまとめた。

[0030] [表3]

(Ni : Mn : Fe=6 : 3 : 1)

試料 番号	NMP 吸油量	塗布性	平均粒径	比表面積	タップ密度	初期放電 容量
	mL/100g		μm	m ² /g	g/cc	mAh/g
30B	20	×	5.8	1.50	1.6	160
31B	20	×	3.8	1.70	1.3	155
32B	20	×	5.6	1.68	1.4	153
33B	20	×	5.5	1.48	1.4	158
34A	30	○	5.5	1.32	2.0	174
35A	40	○	5.8	1.38	1.8	175
36A'	40	○	3.6	1.72	1.4	172
37A'	40	○	4.8	1.64	1.4	173
38A'	40	○	5.5	1.48	1.4	173
39A	50	○	6.0	1.25	1.7	173
39B	60	×	6.5	1.18	1.8	162

[0031] 表3に示す試料番号34A、35A、36A'、37A'、38A'、39Aが本願発明に含まれる実施例3である。これに対し、試料番号30B、31B、32B、33B、39Bが比較例3である。

試料番号30B、31B、32B、33Bの比較例3のNMP吸油量はいずれも20mL/100gであり、塗布性はいずれも×となった。なお、39BのNMP吸油量は60mL/100gであるが、塗布性は×となった。すなわち、過剰な吸油量は、塗布性は悪いという結果となった。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度について、本願請求項2で規定する範囲を外れるものについては、初期放電容量が一層低くなる傾向があり、傾向としては、充放電特性の低下が、塗布性の不良に加算されて悪くなる傾向が見られた。

[0032] これに対して、本願発明の範囲にある試料番号34A、35A、36A'、37A'、38A'、39AのNMP吸油量はいずれも30mL/100g~50mL/100gであり、塗布性は何れも良好であり、○となった。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度については、本願請求項2で規定する範囲をやや外れるものについては、初期放電容量が若干低くなる傾向があるが、本質的なものでないことが分かる。

すなわち、吸油量が本願発明の範囲に入るものについては、平均粒径、比表面積、タップ密度の若干の変更は、初期放電容量に対して大きく影響しないことが分かる。しかし、平均粒径、比表面積、タップ密度もまた、本願発明の好適な範囲にあることが良いことは云うまでもない。

[0033] (実施例 4 及び比較例 4)

Ni、Co、Feの塩化物溶液と炭酸リチウム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。これを乾燥後、酸化処理して、正極材料を作製した。正極材中のLi、Ni、Co、Fe含有量はICPで測定し、Ni : Co : Fe=7 : 2 : 1であり、Liと全金属との比 (Li/金属比) は1.04であることを確認した。

酸化処理の条件を種々変更して、表 4 に示す吸油量の正極材料を作製した。吸油量、平均粒径、比表面積およびタップ密度の測定は上記実施例と同様の方法で行い、これらの結果を表 4 に記載した。

また、正極の製造方法とプレス後の塗布状況の評価及びコインセルでの初期放電容量評価についても上記実施例と同様の方法で行い、この結果を表 4 にまとめた。

[0034] [表4]

(Ni : Co : Fe=7 : 2 : 1)

試料番号	NMP 吸油量	塗布性	平均粒径	比表面積	タップ密度	初期放電容量
	mL/100g		μm	m ² /g	g/cc	mAh/g
40B	20	×	6.5	1.37	1.6	170
41B	20	×	3.6	1.72	1.3	165
42B	20	×	5.2	1.68	1.4	158
43B	20	×	6.6	1.42	1.4	161
44A	30	○	6.2	1.28	2.0	188
45A	40	○	5.8	1.30	1.9	187
46A	40	○	3.5	1.68	1.4	185
47A	40	○	5.5	1.64	1.4	184
48A	40	○	6.3	1.33	1.4	186
49A	50	○	6.2	1.22	1.7	184
49B	60	×	6.2	1.12	1.6	172

[0035] 表 4 に示す試料番号 44A、45A、46A'、47A'、48A'、49A が本願発明に含まれる実施例である。これに対して、試料番号 40B-

43B、49Bは、本願発明から逸脱する比較例である。

試料番号40B-43Bの比較例4のNMP吸油量はいずれも20mL/100gであり、塗布性はいずれも×となった。なお、49B比較例のNMP吸油量は60mL/100gであるが、塗布性は×となった。すなわち、過剰な吸油量は、塗布性は悪いという結果となった。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度について、本願請求項2で規定する範囲を外れるものについては、初期放電容量が一層低くなる傾向があり、傾向としては、充放電特性の低下が、塗布性の不良に加算されて悪くなる傾向が見られた。

[0036] これに対して、本願発明の範囲にある試料番号44A、45A、46A、47A、48A、49A実施例4のNMP吸油量はいずれも30mL/100g~50mL/100gであり、塗布性はどれも良好であり、○となった。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度については、本願請求項2で規定する範囲をやや外れるものについては、初期放電容量が若干低くなる傾向があるが、本質的なものでないことが分かる。

すなわち、吸油量が本願発明の範囲に入るものについては、平均粒径、比表面積、タップ密度の若干の変更は、初期放電容量に対して大きく影響しないことが分かる。しかし、平均粒径、比表面積、タップ密度もまた、本願発明の好適な範囲にあることが良いことは云うまでもない。

[0037] (実施例5及び比較例5)

Mn、Co、Feの塩化物溶液と炭酸リチウム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。これを乾燥後、酸化処理して、正極材料を作製した。正極材中のLi、Mn、Co、Fe含有量はICPで測定し、Mn:Co:Fe=1:8:1であり、Liと全金属との比(Li/金属比)は1.02であることを確認した。

酸化処理の条件を種々変更して、表5に示す吸油量の正極材料を作製した。

吸油量、平均粒径、比表面積およびタップ密度の測定は上記実施例と同様の方法で行い、これらの結果を表5に記載した。

また、正極の製造方法とプレス後の塗布状況の評価及びコインセルでの初

期放電容量評価についても上記実施例と同様の方法で行い、この結果を表5にまとめた。

[0038] [表5]

(Mn : Co : Fe=1 : 8 : 1)

試料番号	NMP 吸油量	塗布性	平均粒径	比表面積	タップ密度	初期放電容量
	mL/100g		μm	m ² /g	g/cc	mAh/g
50B	20	×	5.5	1.27	1.7	145
51B	20	×	3.2	1.72	1.3	135
52B	20	×	5.2	1.62	1.4	140
53B	20	×	5.6	1.37	1.4	138
54A	30	○	5.8	1.28	2.0	152
55A	40	○	5.2	1.40	1.8	150
56A	40	○	3.8	1.66	1.3	149
57A	40	○	4.6	1.62	1.4	151
58A	40	○	5.5	1.45	1.4	150
59A	50	○	6.0	1.22	1.7	149
59B	60	×	6.2	1.17	1.6	142

[0039] 表5に示す試料番号54A、55A、56A'、57A'、58A'、59A'が本願発明に含まれる実施例5である。これに対して、試料番号50B、51B、52B、53B、59Bは比較例5である。

試料番号50B、51B、52B、53B（比較例5）のNMP吸油量はいずれも20mL/100gであり、塗布性はいずれも×となった。なお、この比較例における試料番号59BのNMP吸油量は60mL/100gであるが、塗布性は×となった。すなわち、過剰な吸油量は、塗布性は悪いという結果となった。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度について、本願請求項2で規定する範囲を外れるものについては、初期放電容量が一層低くなる傾向があり、傾向としては、充放電特性の低下が、塗布性の不良に加算されて悪くなる傾向が見られた。

[0040] これに対して、本願発明の範囲にある試料番号54A、55A、56A'、57A'、58A'、59A'のNMP吸油量はいずれも30mL/100g~50mL/100gであり、塗布性はどれも良好であり、○となった。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度については、本願請求項2で規定する範囲をやや外れるも

のについては、初期放電容量が若干低くなる傾向があるが、本質的なものではないことが分かる。

すなわち、吸油量が本願発明の範囲に入るものについては、平均粒径、比表面積、タップ密度の若干の変更は、初期放電容量に対して大きく影響しないことが分かる。しかし、平均粒径、比表面積、タップ密度もまた、本願発明の好適な範囲にあることが良いことは云うまでもない。

[0041] (実施例 6 及び比較例 6)

Fe、Ni、Mn、Coの塩化物溶液と炭酸リチウム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。これを乾燥後、酸化処理して、正極材料を作製した。正極材中のLi、Mn、Co、Fe含有量はICPで測定し、Fe : Ni : Mn : Co = 1 : 6 : 1 : 2であり、Liと全金属との比 (Li / 金属比) は1.05であることを確認した。

酸化処理の条件を種々変更して、表 6 に示す吸油量の正極材料を作製した。

吸油量、平均粒径、比表面積およびタップ密度の測定は上記実施例と同様の方法で行い、これらの結果を表 6 に記載した。

また、正極の製造方法とプレス後の塗布状況の評価及びコインセルでの初期放電容量評価についても上記実施例と同様の方法で行い、この結果を表 6 にまとめた。

[0042]

[表6]

(Fe : Ni : Mn : Co=1 : 6 : 1 : 2)

試料番号	NMP 吸油量	塗布性	平均粒径	比表面積	タップ密度	初期放電容量
	mL/100g		μm	m ² /g	g/cc	mAh/g
60B	20	×	5.2	1.32	1.7	165
61B	20	×	3.3	1.80	1.3	162
62B	20	×	4.2	1.67	1.4	160
63B	20	×	5.1	1.52	1.4	160
64A	30	○	5.3	1.32	2.0	175
65A	40	○	5.8	1.40	1.8	176
66A'	40	○	3.5	1.62	1.4	174
67A'	40	○	4.8	1.64	1.4	174
68A'	40	○	5.8	1.52	1.4	175
69A	50	○	6.2	1.18	1.7	173
69B	60	×	6.4	1.24	1.6	163

[0043] 表6に示す試料番号64A、65A、66A'、67A'、68A'、69Aが本願発明に含まれる実施例6である。これに対し、試料番号60B、61B、62B、63B、69Bが比較例6である。

試料番号60B、61B、62B、63B（比較例6）のNMP吸油量はいずれも20mL/100gであり、塗布性はいずれも×となった。なお、比較例6に含まれる69BのNMP吸油量は60mL/100gであるが、塗布性は×となった。すなわち、過剰な吸油量は、塗布性は悪いという結果となった。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度について、本願請求項2で規定する範囲を外れるものについては、初期放電容量が一層低くなる傾向があり、傾向としては、充放電特性の低下が、塗布性の不良に加算されて悪くなる傾向が見られた。

[0044] これに対して、本願発明の範囲にある試料番号64A、65A、66A'、67A'、68A'、69A（実施例6）のNMP吸油量はいずれも30mL/100g~50mL/100gであり、塗布性は何れも良好であり、○となった。なお、平均粒径、比表面積、タップ密度については、本願請求項2で規定する範囲をやや外れるものについては、初期放電容量が若干低くなる傾向があるが、本質的なものでないことが分かる。

すなわち、吸油量が本願発明の範囲に入るものについては、平均粒径、比

表面積、タップ密度の若干の変更は、初期放電容量に対して大きく影響しないことが分かる。しかし、平均粒径、比表面積、タップ密度もまた、本願発明の好適な範囲にあることが良いことは云うまでもない。

[0045] 以上の実施例と比較例の対比から、本願発明の実施例に示すものは、いずれもリチウムイオン電池正極材用正極活物質として優れた物質であることが分かる。

なお、正極材の組成 (w, x, y, z)、導電材の種類 (アセチレンブラック、黒鉛など)、バインダーの種類 (ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリルアミド樹脂など) によらず、吸油量と塗布性は、ほぼ同じ傾向が見られた。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、JIS K5101-13-1に準拠した方法で測定されたNMP (N-メチルピロリドン) に対する吸油量を、粉末100 g 当たり30mL以上50mL以下とすることにより、塗布性に優れかつ高い電池特性を有する正極活物質を提供できるという優れた効果を有するので、今後需要が見込まれる大型用途向けのリチウムイオン電池の正極材にとって有益である。

請求の範囲

- [請求項1] JIS K5101-13-1に準拠した方法で測定されたNMP（N-メチルピロリドン）に対する吸油量が、粉末100 g 当たり30mL以上50mL以下であり、スピネル構造又は層状構造を有する $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1.0 < a / (w + x + y + z) < 1.3$ 、 $0.8 < w + x + y + z < 1.1$) で表され、かつFe, Ni, Mn, Coの成分の内、少なくとも3成分以上を含有することを特徴とするリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項2] 平均粒径が $4\ \mu\text{m}$ 以上 $8\ \mu\text{m}$ 以下、比表面積が $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下、タップ密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン電池用正極活物質。
- [請求項3] 上記請求項1又は2記載の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池用正極。
- [請求項4] 上記請求項3記載のリチウムイオン二次電池用正極を用いたリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] リチウムイオン電池が、車載又はロードレベリングなどの大型電池に用いることを特徴とする請求項4記載のリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, C01G49/00(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, C01G49/00, H01M4/505

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2005-123180 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims; paragraphs [0007] to [0030] & US 2006/0134521 A1 & EP 1667260 A1 & WO 2005/031899 A1	1-5
A	JP 10-321227 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 04 December 1998 (04.12.1998), paragraphs [0009] to [0010] (Family: none)	1-5
A	JP 2001-192208 A (Titan Kogyo, Ltd.), 17 July 2001 (17.07.2001), claim 2; paragraph [0015] & EP 1057783 A2	1-5

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
13 January, 2010 (13.01.10)

Date of mailing of the international search report
26 January, 2010 (26.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, C01G49/00(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 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/525, C01G49/00, 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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 2005-123180 A (三菱化学株式会社) 2005.05.12, 特許請求の範囲、【0007】 - 【0030】等 & US 2006/0134521 A1 & EP 1667260 A1 & WO 2005/031899 A1	1-5
A	JP 10-321227 A (旭化成工業株式会社) 1998.12.04, 【0009】 - 【0010】等 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-192208 A (チタン工業株式会社) 2001.07.17, 請求項2、【0015】等 & EP 1057783 A2	1-5

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>	<p>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 「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</p>
--	---

国際調査を完了した日 13.01.2010	国際調査報告の発送日 26.01.2010
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) 守安 太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
	4X 4493