

(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
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/146248 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007293
- (22) 国際出願日: 2017年2月27日(27.02.2017)
- (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 2016-035835 2016年2月26日(26.02.2016) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目1-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 光本 徹也(MITSUMOTO Tetsuya); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 松山 敏和(MATSUYAMA Toshikazu); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 鷲田 大輔(WASHIDA Daisuke); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 井上 大輔(INOUE Daisuke); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 松嶋 英明(MATSUSHIMA Hideaki); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 蔭井 慎也(KAGEI Shinya); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP).

目5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所 (TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目1番8号 赤坂2丁目アネックス6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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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: LITHIUM METAL COMPOSITE OXIDE HAVING LAYERED STRUCTURE

(54) 発明の名称: 層構造を有するリチウム金属複合酸化物

(57) Abstract: Proposed is a novel lithium metal composite oxide having a layered structure, which is capable of improving the cycle characteristics if used as a positive electrode active material for a battery. Proposed is a lithium metal composite oxide having a layered structure, which is represented by $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x-\alpha-\beta-\gamma}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ (wherein $0 \leq x \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.35$, $0.01 \leq \beta \leq 0.35$, $0 \leq \gamma \leq 0.05$ and M comprises at least one element selected from the group consisting of Al, Mg, Ti, Fe, Zr, W and Nb), and which is characterized in that the amount of residual Li_2CO_3 present in secondary particles is 0.03-0.3 wt%.

(57) 要約: 電池の正極活物質として使用した場合に、サイクル特性を高めることができる、新たな層構造を有するリチウム金属複合酸化物を提案する。 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x-\alpha-\beta-\gamma}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq \alpha \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq \beta \leq 0.35$ 、 $0 \leq \gamma \leq 0.05$ である。MはAl、Mg、Ti、Fe、Zr、WおよびNbからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含む)で表される、層構造を有するリチウム金属複合酸化物であって、二次粒子内の存在する残存 Li_2CO_3 量が0.03~0.3 wt%であることを特徴とするリチウム金属複合酸化物を提案する。

WO 2017/146248 A1

明 細 書

発明の名称：層構造を有するリチウム金属複合酸化物

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム電池の正極活物質として用いることができ、特に電気自動車（EV：Electric Vehicle）やハイブリッド電気自動車（HEV：Hybrid Electric Vehicle）に搭載する電池の正極活物質として優れた性能を発揮し得る、層構造を有するリチウム金属複合酸化物に関する。

背景技術

[0002] リチウム電池、中でもリチウム二次電池は、エネルギー密度が大きく、寿命が長いなどの特徴を有しているため、ビデオカメラ等の家電製品や、ノート型パソコン、携帯電話機等の携帯型電子機器などの電源として用いられている。最近では、該リチウム二次電池は、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）などに搭載される大型電池にも応用されている。

[0003] リチウム二次電池は、充電時には正極からリチウムがイオンとして溶け出して負極へ移動して吸蔵され、放電時には逆に負極から正極へリチウムイオンが戻る構造の二次電池であり、その高いエネルギー密度は正極材料の電位に起因することが知られている。

[0004] リチウム二次電池の正極活物質としては、スピネル構造をもつリチウムマンガン酸化物（ LiMn_2O_4 ）のほか、層構造をもつ LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 などのリチウム金属複合酸化物が知られている。例えば LiCoO_2 は、リチウム原子層とコバルト原子層が酸素原子層を介して交互に積み重なった層構造を有しており、充放電容量が大きく、リチウムイオン吸蔵脱蔵の拡散性に優れているため、現在、市販されているリチウム二次電池の多くが LiCoO_2 などの層構造を有するリチウム金属複合酸化物である。

[0005] LiCoO_2 や LiNiO_2 など、層構造を有するリチウム金属複合酸化物は、一般式 LiMeO_2 （Me：遷移金属）で示される。これら層構造を有するリチウム金属複合酸化物の結晶構造は、空間群 $R-3m$ （「-」は通常「3

」の上部に付され、回反を示す。以下、同様。)に帰属し、そのLiイオン、Meイオン及び酸化物イオンは、それぞれ3aサイト、3bサイト及び6cサイトを占有する。そして、Liイオンからなる層(Li層)とMeイオンからなる層(Me層)とが、酸化物イオンからなるO層を介して交互に積み重なった層構造を呈することが知られている。

[0006] 従来、層構造を有するリチウム金属複合酸化物(LiM_xO_2)の製造方法に関しては、例えば特許文献1において、マンガンとニッケルの混合水溶液中にアルカリ溶液を加えてマンガンとニッケルを共沈させ、水酸化リチウムを加え、ついで焼成することによって、式： $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ (式中、 $0.7 \leq x \leq 0.95$)を製造する方法が開示されている。

[0007] 特許文献2には、高嵩密度を有する層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を提供するべく、粉碎及び混合された少なくともリチウム源化合物とニッケル源化合物とマンガン源化合物とを、ニッケル原子[Ni]とマンガン原子[Mn]とのモル比[Ni/Mn]として0.7～9.0の範囲で含有するスラリーを、噴霧乾燥により乾燥させ、焼成することにより層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体となした後、該複合酸化物粉体を粉碎する層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法が開示されている。

[0008] 特許文献3においては、例えば湿式粉碎機等でD50：が $2\mu\text{m}$ 以下となるまで粉碎した後、熱噴霧乾燥機等を用いて造粒乾燥させ、焼成するようにして、レーザー回折散乱式粒度分布測定法で求められる平均粉体粒子径(D50)に対する結晶子径の比率が0.05～0.20であることを特徴とする層構造を有するリチウム金属複合酸化物が提案されている。

[0009] 特許文献4には、リチウム塩化合物、マンガン塩化合物、ニッケル塩化合物及びコバルト塩化合物を含む原料を混合し、粉碎した後、焼成して解砕することによって、層構造を有するリチウム金属複合酸化物を製造する方法において、上記焼成後に、回転数4000rpm以上の高速回転粉碎機で解砕することを特徴とする、層構造を有するリチウム金属複合酸化物の製造方法

が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平8－171910号公報

特許文献2：特開2003－34536号公報

特許文献3：特許第4213768号公報（WO2008／091028）

特許文献4：特開2013－232400号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 層構造を有するリチウム金属複合酸化物は、層構造であるがゆえに、たとえ焼成温度を高くしたとしても、リチウム金属複合酸化物中に未反応Liが残ってしまい、その結果、サイクル特性を効果的に高めることができないという課題を抱えていた。特に電気自動車に搭載する電池の正極活物質としては、他の用途では想定できないほどのサイクル特性が求められるため、サイクル特性を高めることは極めて重大な課題であった。

[0012] そこで本発明は、電池の正極活物質として使用した場合に、サイクル特性を高めることができる、新たな層構造を有するリチウム金属複合酸化物を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、一般式（1）： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x-\alpha-\beta-\gamma}\text{Mn}_{\alpha}\text{Co}_{\beta}\text{M}_{\gamma}\text{O}_2$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq \alpha \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq \beta \leq 0.35$ 、 $0 \leq \gamma \leq 0.05$ である。MはAl、Mg、Ti、Fe、Zr、W、YおよびNbからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含む）で表される、層構造を有するリチウム金属複合酸化物であって、二次粒子内に存在する残存アルカリ量（下記測定方法による。「二次粒子内残存アルカリ量」と称する。）が0.05～0.4wt%であることを特徴とするリチウム金属複合酸化物を提案する。

[0014] (二次粒子内残存アルカリ量の測定方法)

リチウム金属複合酸化物を、平均粒径 (D50) が5~50%となるように粉碎し、粉碎後のリチウム金属複合酸化物10.0gをイオン交換水50mlに分散させ、15min浸漬させた後、ろ過し、ろ液を塩酸で滴定する (Winkler法)。その際、指示薬としてフェノールフタレインとブロモフェノールブルーを用いて、ろ液の変色とその時の滴定量をもとにしてLiOH量とLi₂CO₃量の合計量を算出し、この合計量のリチウム金属複合酸化物に対する質量割合 (wt%) を二次粒子内残存アルカリ量とする。

発明の効果

[0015] 本発明が提案する層構造を有するリチウム金属複合酸化物は、残存アルカリ量が単に低いだけでなく、二次粒子内に存在する残存アルカリ量が低いという特徴を有しており、電池の正極活物質として使用した場合に、サイクル特性を格別に高めることができる。よって、本発明が提案する層構造を有するリチウム金属複合酸化物は、車載用の電池、特に電気自動車 (EV: Electric Vehicle) に搭載する電池の正極活物質として特に優れている。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例における電池特性評価で用いた電気化学評価用セルの概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について説明する。但し、本発明が下記実施形態に限定されるものではない。

[0018] <本リチウム金属複合酸化物>

本実施形態の一例に係るリチウム金属複合酸化物 (「本リチウム金属複合酸化物」と称する) は、一般式 (1) : $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x-\alpha-\beta-\gamma}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq \alpha \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq \beta \leq 0.35$ 、 $0 \leq \gamma \leq 0.05$ である。MはAl、Mg、Ti、Fe、Zr、W、YおよびNbからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含む) で表される、層構造を有するリチウム金属複合酸化物である。

[0019] ここで、前記「層構造を有するリチウム金属複合酸化物」とは、リチウム原子層と遷移金属原子層とが酸素原子層を介して交互に積み重なった層構造を有するリチウム金属複合酸化物の意である。

[0020] 上記一般式(1)中の「 x 」は、 $0 \leq x \leq 0.1$ であるのが好ましく、中でも 0.01 以上或いは 0.07 以下、その中でも 0.03 以上或いは 0.05 以下であるのがさらに好ましい。

上記一般式(1)中の「 α 」は、 $0.01 \leq \alpha \leq 0.35$ であるのが好ましく、中でも 0.05 以上或いは 0.33 以下、その中でも 0.1 以上或いは 0.3 以下であるのがさらに好ましい。

上記一般式(1)中の「 β 」は、 $0.01 \leq \beta \leq 0.35$ であるのが好ましく、中でも 0.05 以上或いは 0.33 以下、その中でも 0.1 以上或いは 0.2 以下であるのがさらに好ましい。

上記一般式(1)中の「 γ 」は、 $0 \leq \gamma \leq 0.05$ であるのが好ましく、中でも 0.01 以上或いは 0.08 以下、その中でも 0.05 以下であるのがさらに好ましい。

[0021] 上記一般式(1)中の「M」は、Al、Mg、Ti、Fe、Zr、W、YおよびNbからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含んでいればよい。これらのうちの2種以上を組合せて含んでいてもよい。

[0022] なお、上記一般式(1)において、酸素量の原子比は、便宜上「2」と記載しているが、多少の不定比性を有してもよい。

[0023] 本リチウム金属複合酸化物は、不純物として SO_4 を1.0重量%以下、その他の元素をそれぞれ0.5重量%以下であれば含んでいてもよい。この程度の量であれば、本リチウム金属複合酸化物の特性にほとんど影響しないと考えられるからである。

[0024] <表面層>

本リチウム金属複合酸化物は、粒子の表面に、Al、Ti及びZrからなる群のうちの何れか1種或いは2種以上の組合せ（これを「表面元素C」と称する）が存在する表面部を備えていてもよい。但し、このような表面部を必

ずしも備えていなくてもよい。

ここで述べる表面部は、粒子内部よりも表面元素Cの濃度の濃い部分が粒子表面に存在する部分を備えていることを特徴とする。

[0025] この表面部の厚さは、電解液との反応を抑えて寿命特性を向上させると共に、出力特性とレート特性を維持乃至向上させる観点から、 $0.1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であるのが好ましく、中でも 5 nm 以上或いは 80 nm 以下、さらにその中でも 60 nm 以下であるのが好ましい。

[0026] 本リチウム金属複合酸化物粒子の表面に上記表面部が存在していれば、リチウム二次電池の正極活物質として使用した場合に、電解液との反応を抑えて寿命特性が向上すると共に、従来提案されている表面処理が施された正極活物質に比べて、レート特性と出力特性を同等若しくはそれ以上にする事ができる。

[0027] 本リチウム金属複合酸化物粒子の表面に、表面元素Cが存在する表面部が存在するか否かは、表面元素Cの濃度が、粒子内部よりも粒子表面の方が高いか否かで判断することができる。具体的には、例えば走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) で当該粒子を観察した際、当該粒子の表面部に表面元素Cのピークが認められるか否かによって判断することができる。

[0028] 中でも、XPSにより測定される構成元素Mの強度（構成元素Mが2種類以上の場合は強度の合計）に対する、表面元素Cの強度（表面元素Cが2種類以上の場合は強度の合計）の比率（ C/M ）が0より大きく0.8より小さいことが好ましい。

当該比率（ C/M ）が0.8より小さくなる程度に表面元素Cが存在すれば、電解液との反応を抑えて寿命特性を向上させることができる。また、従来提案されている表面処理をした正極活物質と比べて、出力特性とレート特性を同等または若しくはそれ以上にする事ができる。

かかる観点から、当該比率（ C/M ）は、0より大きく0.8より小さいことが好ましく、中でも0.6以下、その中でも0.4以下、その中でもさ

らに0.3以下であるのが好ましい。

このように当該比率 (C/M) が0より大きく0.8より小さくなるように調整するためには、例えば、本リチウム金属複合酸化物粒子を表面処理する際、表面処理剤における表面元素Cの量を調整すると共に、その後の熱処理温度を調整するようにすればよい。但し、これらの方法に限定するものではない。

[0029] <二次粒子内残存アルカリ量>

本リチウム金属複合酸化物は、下記測定方法により測定される、二次粒子内に存在する残存アルカリ量（「二次粒子内残存アルカリ量」と称する。）が0.05～0.4wt%であるという特徴を有している。

中でも、電解液との反応をより低減する観点から、本リチウム金属複合酸化物における二次粒子内残存アルカリ量は、0.4wt%未満であるのがより一層好ましく、中でも0.3wt%以下、その中でも0.2wt%以下であるのが特に好ましい。

[0030] （二次粒子内残存アルカリ量の測定方法）

リチウム金属複合酸化物を、平均粒径 (D_{50}) が5～50%となるように粉碎し、粉碎後のリチウム金属複合酸化物10.0gをイオン交換水50mlに分散させ、15min浸漬させた後、ろ過し、ろ液を塩酸で滴定する（Winkler法）。その際、指示薬としてフェノールフタレインとブロモフェノールブルーを用いて、ろ液の変色とその時の滴定量をもとにしてLiOH量と Li_2CO_3 量の合計量を算出し、この合計量のリチウム金属複合酸化物に対する質量割合（wt%）を二次粒子内残存アルカリ量とする。

[0031] <二次粒子内残存 Li_2CO_3 量>

本リチウム金属複合酸化物は、下記測定方法により測定される、二次粒子内に存在する残存 Li_2CO_3 量（「二次粒子内残存 Li_2CO_3 量」と称する。）が0.03～0.3wt%であるのが好ましい。

中でも、電解液との反応をより低減する観点から、本リチウム金属複合酸化物における二次粒子内残存 Li_2CO_3 量は、0.3wt%未満であるのが

より一層好ましく、中でも0.2wt%以下、その中でも0.1wt%以下であるのが特に好ましい。

[0032] (二次粒子内残存 Li_2CO_3 量の測定方法)

リチウム金属複合酸化物を、平均粒径(D50)が5~50%となるように粉砕し、粉砕後のリチウム金属複合酸化物10.0gをイオン交換水50mlに分散させ、15min浸漬させた後、ろ過し、ろ液を塩酸で滴定する(Winkler法)。その際、指示薬としてフェノールフタレインとブロモフェノールブルーを用いて、ろ液の変色とその時の滴定量をもとにして Li_2CO_3 量を算出し、この Li_2CO_3 量のリチウム金属複合酸化物に対する質量割合(wt%)を二次粒子内残存 Li_2CO_3 量とする。

[0033] <比表面積当たりの残存アルカリ量>

本リチウム金属複合酸化物は、下記測定方法による粉砕前の残存アルカリ量(「比表面積当たりの残存アルカリ量」とする)が0.6(wt%/(m^2/g))未満であり、且つ、本リチウム金属複合酸化物を、平均粒径(D50)が5~50%となるように粉砕した際、粉砕前後の比表面積の変化割合(A)に対する、粉砕前後の残存アルカリ量(下記測定方法による。)の変化割合(B)の比率(B/A)が0.2以下であるのが好ましい。

本リチウム金属複合酸化物を、D50が5~50%となるように粉砕した際、粉砕前後の比表面積の変化割合(A)に対する、粉砕前後の残存アルカリ量の変化割合(B)の比率(B/A)が小さいということは、D50が変化したにもかかわらず、残存アルカリ量の増大が抑えられている、すなわち、二次粒子内の粒界に存在する残存アルカリ量が少ないことを意味している。二次粒子内の粒界に存在する残存アルカリは、充放電中に粒子の膨張収縮により粒界面が新生面となり、該粒界に存在する残存アルカリが電解液と反応してしまうから、そのような反応を抑制する必要がある。

なお、本発明者が行ってきた試験結果より、粉砕前後の比表面積の変化割合(A)及び残存アルカリ量の変化割合(B)は、D50が5%となるように粉砕した場合も、D50が50%となるように粉砕した場合も、ほぼ同様

の結果を得ることができることが分かっている。

[0034] よって、電解液との反応を最小限にする観点から、粉碎前の残存アルカリ量は $0.6 \text{ (wt \% / (m}^2 / \text{g))}$ 未満であるのが好ましく、特に $0.5 \text{ (wt \% / (m}^2 / \text{g))}$ 未満、中でも特に $0.3 \text{ (wt \% / (m}^2 / \text{g))}$ 未満であるのがさらに好ましい。

[0035] また、二次粒子内の粒界に存在する残存アルカリと電解液との反応を抑制する観点から、粉碎前後の残存アルカリ量の変化割合(B)の比率(B/A)は、 0.2 以下であるのが好ましく、中でも 0.01 以上 0.2 以下であるのがさらに好ましく、特に 0.05 以上或いは 0.18 以下であるのがより一層好ましい。

[0036] (粉碎前後の残存アルカリ量の測定方法)

上記粉碎前又は上記粉碎後のリチウム金属複合酸化物 10.0 g をイオン交換水 50 ml に分散させ、 15 min 浸漬させた後、ろ過し、ろ液を塩酸で滴定する(Winkler法)。その際、指示薬としてフェノールフタレインとブロモフェノールブルーを用いて、ろ液の変色とその時の滴定量をもとにして LiOH 量と Li_2CO_3 量の合計量を算出し、この合計量のリチウム金属複合酸化物に対する質量割合(wt%)を粉碎前又は粉碎後の残存アルカリ量とする方法を挙げることができる。

[0037] 本リチウム金属複合酸化物の二次粒子内残存アルカリ量、二次粒子内残存 Li_2CO_3 量及び比表面積当たりの残存アルカリ量を上記範囲に調整するには、焼成条件を調整したり、表面処理をしたり、洗浄をしたりするのが好ましい。但し、かかる方法に限定するものではない。

[0038] <平均粒径(D50)>

本リチウム金属複合酸化物のD50、すなわちレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる平均粒径(D50)は、 $0.5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 、中でも $1 \mu\text{m}$ 以上或いは $20 \mu\text{m}$ 以下、その中でも特に $2 \mu\text{m}$ 以上或いは $10 \mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい。

本リチウム金属複合酸化物のD50が $2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ であれば、電極作

製上の観点から好都合である。

[0039] 本リチウム金属複合酸化物のD50を上記範囲に調整するには、出発原料のD50の調整、焼成温度或いは焼成時間の調整、或いは、焼成後の解砕によるD50の調整をするのが好ましい。但し、これらの調整方法に限定されるものではない。

[0040] なお、複数の一次粒子がそれぞれの外周（粒界）の一部を共有するようにして凝集し、他の粒子と孤立した粒子を、本発明では「二次粒子」又は「凝集粒子」という。

ちなみに、レーザー回折散乱式粒度分布測定法は、凝集した粉粒を一個の粒子（凝集粒子）として捉えて粒径を算出する測定方法であり、平均粒径（D50）は、50%体積累積粒径、すなわち体積基準粒度分布のチャートにおいて体積換算した粒径測定値の累積百分率表記の細かい方から累積50%の径を意味する。

[0041] <一次粒子径>

本リチウム金属複合酸化物の一次粒子径、すなわちSEM画像より算出した一次粒子径は、 $0.3\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ であるのが好ましい。

本リチウム金属複合酸化物の一次粒子径が上記範囲であれば、粒子内のLi拡散抵抗を抑制することができ、出力特性の向上を図ることができる。

かかる観点から、本リチウム金属複合酸化物の一次粒子径は $0.3\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ であるのが好ましく、中でも $0.4\mu\text{m}$ 以上或いは $1.8\mu\text{m}$ 以下、その中でも特に $0.5\mu\text{m}$ 以上或いは $1.6\mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい。

[0042] 本リチウム金属複合酸化物の一次粒子径を上記のように調整するには、例えば焼成温度を調整したり、焼成時の反応性を高める物質を添加して焼成したりして製造する方法を挙げることができる。但し、この方法に限定するものではない。

[0043] <比表面積>

本リチウム金属複合酸化物の比表面積（SSA）すなわち粉砕前の比表面

積（SSA）は $0.2 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。

本リチウム金属複合酸化物の比表面積（SSA）が $0.2 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であれば、Liの挿入脱離する反応場を十分に確保することができるため、出力特性とレート特性を維持することができるので好ましい。

かかる観点から、本リチウム金属複合酸化物の比表面積（SSA）は、 $0.2 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、中でも $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、その中でも $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのがさらに好ましい。

本リチウム金属複合酸化物粉末の比表面積を上記範囲とするには、焼成条件や解砕条件を調整するのが好ましい。但し、これらの調整方法に限定されるものではない。

[0044] <製造方法>

本リチウム金属複合酸化物は次に説明する方法によって製造することができる。但し、この製造方法に限定するものではない。

[0045] 本リチウム金属複合酸化物の製造方法の一例として、先ず、製造目的とする本リチウム金属複合酸化物（「リチウム金属複合酸化物（D）」と称する。）に比べてLiが不足しているリチウム金属複合酸化物（E）を焼成（第1工程での該焼成を「仮焼成」とも称する）して作製する工程（「第1工程」と称する）と、得られたリチウム金属複合酸化物（E）とリチウム化合物とを混合して焼成（第2工程での該焼成を「本焼成」とも称する）してリチウム金属複合酸化物（D）を得る工程（「第2工程」と称する）と、を備えた製造方法を挙げることができる。

リチウム金属複合酸化物（E）を介さずに、製造目的とするリチウム金属複合酸化物（D）を製造すると、層構造であるがゆえに、リチウム金属複合酸化物（D）中に未反応Liが残ってしまうため、正極活物質としての性能、例えばサイクル特性が低下してしまう。これに対し、先ず、目的とするリチウム金属複合酸化物（D）の組成に比べてリチウムが不足しているリチウム金属複合酸化物（E）を仮焼成し、次に、該リチウム金属複合酸化物（E）にリチウム化合物を加えて本焼成してリチウム金属複合酸化物（D）を得

る方法によれば、層構造であってもリチウム金属複合酸化物（D）中の未反応Liを効果的に減らすことができる。

なお、上記リチウム金属複合酸化物（D）（E）は、特に言及しなくても、塊又は粉体を包含する意味である。

[0046] <第1工程>

第1工程では、一般式（2）： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x-\alpha-\beta-\gamma}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ （式中、 $-0.7 \leq x \leq -0.05$ 、 $0.01 \leq \alpha \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq \beta \leq 0.35$ 、 $0 \leq \gamma \leq 0.05$ である。MはAl、Mg、Ti、Fe、Zr、WおよびNbからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含む）で表わされるリチウム金属複合酸化物（E）を得ることができればよい。

[0047] より具体的には、一般式（2）で示される組成となるように、リチウム原料、ニッケル原料、マンガン原料、コバルト原料、さらには前記一般式（2）の元素Mを含むM原料を秤量し、混合し、必要に応じて粉砕し、造粒し、焼成し、必要に応じて熱処理し、必要に応じて解砕し、さらに必要に応じて分級して、リチウム金属複合酸化物（E）を得るようにすればよい。

[0048] リチウム金属複合酸化物（E）におけるLiのモル比は、リチウム金属複合酸化物（D）中の未反応Liを効果的に減らすことができる観点から、リチウム金属複合酸化物（D）におけるLi含有量（モル比）の45～95%であるのが好ましく、中でも50%以上或いは93%以下、その中でも60%以上或いは90%以下であるのが特に好ましい。

[0049] （原料）

リチウム原料としては、例えば水酸化リチウム（LiOH）、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）、硝酸リチウム（ LiNO_3 ）、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、酸化リチウム（ Li_2O ）、その他脂肪酸リチウムやリチウムハロゲン化物等のリチウム化合物を挙げることができる。中でもリチウムの水酸化物塩、炭酸塩、硝酸塩が好ましい。

マンガン原料は、特に限定するものではない。例えば炭酸マンガン、硝酸

マンガン、塩化マンガン、二酸化マンガンなどのマンガン化合物を用いることができ、中でも炭酸マンガン、二酸化マンガンが好ましい。その中でも、電解法によって得られる電解二酸化マンガンが特に好ましい。

[0050] ニッケル原料は、特に限定するものではない。例えば炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、オキシ水酸化ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケルなどのニッケル化合物を用いることができ、中でも炭酸ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケルが好ましい。

コバルト原料は、特に限定するものではない。例えば塩基性炭酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、オキシ水酸化コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルトなどのコバルト化合物を用いることができ、中でも、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルト、オキシ水酸化コバルトが好ましい。

[0051] 一般式(2)におけるM元素の原料、すなわち、Al、Mg、Ti、Fe、Zr、W、Y及びNbの原料としては、これら元素の酸化物、水酸化物、炭酸化物などのM元素化合物を用いることができる。

[0052] また、ホウ素化合物を原料として配合してもよい。ホウ素化合物を配合することにより焼成を促進させることができる。

ホウ素化合物としては、ホウ素(B元素)を含有する化合物であればよく、例えばホウ酸或いはホウ酸リチウムを使用するのが好ましい。ホウ酸リチウムとしては、例えばメタ硼酸リチウム(LiBO_2)、四硼酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、五硼酸リチウム(LiB_5O_8)及び過硼酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$)等の各種形態のものを用いることが可能である。

[0053] (混合)

原料の混合方法としては、水や分散剤などの液媒体を加えてスラリー化させて混合する湿式混合方法を採用するのが好ましい。なお、後述するスプレードライ法を採用する場合には、得られたスラリーを湿式粉碎機で粉碎するのが好ましい。但し、乾式粉碎してもよい。

この際、各原料の焼成時の反応性を向上させる観点から、原料を液媒体中

に投入し、平均粒径が0.5 μm 以下になるまで湿式粉碎混合するのが好ましい。

[0054] (造粒)

造粒方法は、混合された各種原料が分離せずに造粒粒子内で分散していれば湿式でも乾式でもよい。

造粒方法としては、押し出し造粒法、転動造粒法、流動造粒法、混合造粒法、噴霧乾燥造粒法、加圧成型造粒法、或いはロール等を用いたフレーク造粒法でもよい。但し、湿式造粒した場合には、仮焼成前に十分に乾燥させることが必要である。

乾燥方法としては、噴霧熱乾燥法、熱風乾燥法、真空乾燥法、フリーズドライ法などの公知の乾燥方法によって乾燥させればよく、中でも噴霧熱乾燥法が好ましい。噴霧熱乾燥法は、熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて行なうのが好ましい（本明細書では「スプレードライ法」と称する）。

共沈法により得られた造粒粉を用いることも可能である。共沈法としては、原料を溶液に溶解した後、pHなどの条件を調整して沈殿させることにより、異なる元素が共存する複合水酸化物の製法を例示できる。

[0055] 中でも、本製造方法においては、上述のように平均粒径が0.5 μm 以下になるまでスラリーを湿式粉碎混合した後、得られたスラリーを、熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて噴霧乾燥するのが、本発明の効果をより一層享受できる点で好ましい。

このように熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて噴霧乾燥した場合、粒子内にLiが入り込むため、未反応Liが残り易く、残アルカリ量が高くなってしまう傾向にある。そのため、例えば共沈法により造粒する場合に比べ、本製造方法による効果をより一層享受することができる。

[0056] (仮焼成)

第1工程における仮焼成は、焼成炉にて、大気雰囲気下、酸素ガス雰囲気下、酸素分圧を調整した雰囲気下、二酸化炭素ガス雰囲気下、又はその他の雰囲気下において焼成すればよい。中でも、酸素濃度20%以上の雰囲気下

焼成するのが好ましい。

[0057] 仮焼成の焼成温度（：焼成炉内の焼成物に熱電対を接触させた場合の温度を意味する。）は、400～800℃であるのが好ましく、中でも500℃以上或いは775℃以下、その中でも600℃以上或いは750℃以下であるのがさらに好ましい。

仮焼成の時間は、0.5時間～300時間、前記焼成温度を保持するように焼成するのが好ましい。

[0058] 焼成炉の種類は特に限定するものではない。例えばロータリーキルン、静置炉、その他の焼成炉を用いて焼成することができる。

[0059] （熱処理）

仮焼成後の熱処理は、結晶構造の調整が必要な場合に行うのが好ましい。

熱処理は、大気雰囲気下、酸素ガス雰囲気下、酸素分圧を調整して雰囲気下などの酸化雰囲気下の条件で熱処理を行うことができる。

また、このような熱処理は、焼成後に室温まで冷却させた後、加熱するようにしてもよいし、また、焼成に引き続き、常温までの降温速度を1.5℃/min以下にするようにして、熱処理を行ってもよい。

[0060] （解砕）

仮焼成後若しくは熱処理後の解砕は、必要に応じて行えばよい。

この際の解砕方法としては、一次粒子径を低減しない手段を選択するのが好ましい。具体的には、オリエントミル解砕や乳鉢を使用した解砕などを挙げることができる。

また、低速および中速回転粉碎機などを用いて解砕してもよい。例えば、1000rpmほどの回転数を有する回転粉碎機が挙げられる。低速および中速回転粉碎機によって解砕すれば、粒子どうしが凝集していたり、焼結が弱かったりする部分を解砕することができ、しかも粒子に歪みが入るのを抑えることができる。

但し、上記解砕方法に限定する訳ではない。

仮焼成後の分級は、凝集粉の粒度分布調整とともに異物除去という技術的

意義があるため、好ましい大きさの目開きの篩を選択して分級するのが好ましい。

[0061] (リチウム金属複合酸化物 (E))

リチウム金属複合酸化物 (E) は、層構造であっても、層構造でなくてもよい。但し、層構造以外の構造を介して、層構造であるリチウム金属複合酸化物 (D) を製造するのは、エネルギー的に効率が良いはずがないから、中間体としてのリチウム金属複合酸化物 (E) は層構造であるのが好ましい。

この際、リチウム金属複合酸化物 (E) における Li 量を適宜多くすることにより、層構造とすることができる。

[0062] 上記一般式 (2) 中の「 x 」は、 $-0.7 \leq x \leq -0.05$ であるのが好ましく、中でも -0.5 以上或いは -0.05 以下、その中でも -0.4 以上或いは -0.1 以下であるのがさらに好ましい。

上記一般式 (1) 中の「 α 」は、 $0.01 \leq \alpha \leq 0.35$ であるのが好ましく、中でも 0.05 以上或いは 0.33 以下、その中でも 0.1 以上或いは 0.3 以下であるのがさらに好ましい。

上記一般式 (1) 中の「 β 」は、 $0.01 \leq \beta \leq 0.35$ であるのが好ましく、中でも 0.05 以上或いは 0.33 以下、その中でも 0.1 以上或いは 0.2 以下であるのがさらに好ましい。

上記一般式 (1) 中の「 γ 」は、 $0 \leq \gamma \leq 0.05$ であるのが好ましく、中でも 0.01 以上或いは 0.04 以下、その中でも 0.01 以上或いは 0.03 以下であるのがさらに好ましい。

[0063] 上記一般式 (2) 中の「M」は、Al、Mg、Ti、Fe、Zr、W、Y および Nb からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類以上の元素を含んでいればよい。これらのうちの 2 種以上を組合せて含んでいてもよい。

[0064] なお、上記一般式 (2) において、酸素量の原子比は、便宜上「2」と記載しているが、多少の不定比性を有してもよい。

[0065] 前記第 1 工程で得られるリチウム金属複合酸化物 (E) は、未反応 Li 、言い換えれば残存アルカリ量が低いという特徴を有している。

[0066] <第2工程>

第2工程では、前記第1工程で得られたリチウム金属複合酸化物（E）と、リチウム化合物とを混合し、本焼成し、必要に応じて熱処理し、必要に応じて解砕し、さらに必要に応じて分級し、必要に応じて表面処理し、必要に応じてさらに熱処理し、必要に応じて解砕し、さらに必要に応じて分級してリチウム金属複合酸化物（D）を得るようにすればよい。

[0067] （リチウム化合物）

リチウム化合物としては、リチウムを含む化合物であれば特に限定するものではない。中でも水酸化リチウム又は炭酸リチウムを用いるのが好ましい。

[0068] リチウム化合物は、リチウム金属複合酸化物（E）と該リチウム化合物とをより均一に混合できる点から、リチウム化合物のレーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布によるD50が、 $1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ であるのが好ましく、中でも $2\mu\text{m}$ 以上或いは $15\mu\text{m}$ 以下、その中でも $5\mu\text{m}$ 以上或いは $10\mu\text{m}$ 以下であるのがより一層好ましい。

[0069] さらにリチウム化合物は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布によるその粒度分布において、 $((D90 - D10) / D50)$ 、すなわち前記D10、D50及びD90の関係が、 $((D90 - D10) / D50) = 0.1 \sim 3$ であるのが好ましい。

$((D90 - D10) / D50)$ は、粒度分布のシャープさを示す指標であるから、 $0.1 \sim 3$ の範囲にあれば、粒度分布が十分にシャープであり、混合の際、混合不良を起こさないなどの利益を享受できる。

かかる観点から、リチウム化合物の $((D90 - D10) / D50)$ は、 $0.1 \sim 3$ であるのが好ましく、中でも 0.3 以上或いは 3.5 以下、その中でも 0.4 以上或いは 2 以下であるのがより一層好ましい。

[0070] リチウム化合物を加える量は、リチウム金属複合酸化物（E）にリチウム化合物を加えた際に、製造目的であるリチウム金属複合酸化物（D）の組成となるように調整するのが好ましい。

[0071] (混合)

リチウム金属複合酸化物(E)とリチウム化合物との混合方法は、リチウム金属複合酸化物(E)の一次粒子径を低減しないような方法を採用するのが好ましい。

具体的には、例えばボールミル、SCミル、ミキサーなどの混合方法を挙げることができる。但し、これらの混合方法に限定されるものではない。

[0072] (焼成)

第2工程における本焼成は、焼成炉にて、大気雰囲気下、酸素ガス雰囲気下、酸素分圧を調整した雰囲気下、或いは二酸化炭素ガス雰囲気下、或いはその他の雰囲気下において焼成すればよい。中でも、酸素濃度20%以上の雰囲気気で焼成するのが好ましい。

[0073] 第2工程の本焼成温度(最高到達温度)は、前記第1工程の仮焼成温度(最高到達温度)よりも高温であるのが好ましい。中でも、第1工程の仮焼成温度よりも10℃~200℃だけ高温であるのが好ましく、その中でも20℃以上或いは180℃以下だけ高温であるのが好ましく、その中でも30℃以上或いは170℃以下だけ高温であるのが好ましく、その中でも40℃以上或いは150℃以下だけ高温であるのがさらに好ましく、その中でも100℃以下だけ高温であるのがさらに好ましい。

具体的な本焼成温度(：焼成炉内の焼成物に熱電対を接触させた場合の温度を意味する。)は、700~1000℃であるのが好ましく、中でも800℃以上或いは980℃以下、その中でも850℃以上或いは950℃以下であるのが特に好ましい。

本焼成の焼成時間は、0.5時間~300時間、本焼成温度を保持するように焼成するのが好ましい。

この際、遷移金属が原子レベルで固溶し単一相を示す焼成条件を選択するのが好ましい。

[0074] 本焼成で用いる焼成炉の種類は特に限定するものではない。例えばロータリーキルン、静置炉、その他の焼成炉を用いて焼成することができる。

[0075] (熱処理)

本焼成後の熱処理は、結晶構造の調整が必要な場合に行うのが好ましい。

熱処理は、大気雰囲気下、酸素ガス雰囲気下、酸素分圧を調整して雰囲気下などの酸化雰囲気の条件で熱処理を行うことができる。

また、このような熱処理は、本焼成後に室温まで冷却させた後、加熱するようにしてもよいし、また、本焼成に引き続き、常温までの降温速度を $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下にするようにして、熱処理を行ってもよい。

[0076] (解砕)

本焼成後若しくは熱処理後の解砕は、必要に応じて行えばよい。

この際の解砕方法としては、本焼成品の一次粒子径を低減しない手段を選択するのが好ましい。具体的には、オリエントミル解砕や乳鉢を使用した解砕などを挙げることができる。

また、低速および中速回転粉砕機などを用いて解砕してもよい。例えば、 1000rpm ほどの回転数を有する回転粉砕機が挙げられる。低速および中速回転粉砕機によって解砕すれば、粒子どうしが凝集していたり、焼結が弱かったりする部分を解砕することができ、しかも粒子に歪みが入るのを抑えることができる。

また、高速回転粉砕機などを用いて解砕してもよい。高速回転粉砕機によって解砕すれば、焼結の強い部分を解砕することができる。

[0077] 高速回転粉砕機の一例として、相対方向に高速回転する粉砕板に取り付けられたピンにより粉砕する解砕装置（例えばピンミル）を使用することができる。この時、過剰に解砕されないように、 $4000\sim 10000\text{rpm}$ 、中でも 8000rpm 以下、その中でも 7000rpm 以下で解砕することが好ましい。

但し、上記解砕方法に限定する訳ではない。

本焼成後の分級は、凝集粉の粒度分布調整とともに異物除去という技術的意義があるため、好ましい大きさの目開きの篩を選択して分級するのが好ましい。

[0078] (表面処理)

本焼成若しくは上記熱処理して得られたリチウム金属複合酸化物 (D) は、必要に応じて次の表面処理を行うのが好ましい。

[0079] 表面処理方法としては、上記本焼成若しくは上記熱処理して得られたリチウム金属複合酸化物 (D) に対して、アルミニウム、チタン及びジルコニウムのうちの少なくとも一種を含有する表面処理剤を用いて表面処理を行うのが好ましい。

当該表面処理剤としては、例えばアルミニウム、チタン及びジルコニウムのうちの少なくとも一種を含有する無機または有機金属化合物を含む表面処理剤を挙げることができる。この場合、アルミニウム、チタン及びジルコニウムのうちの少なくとも一種を含有する無機または有機金属化合物を含有する表面処理剤と、上記のようにして得られたリチウム金属複合酸化物 (D) とを接触させればよい。

有機金属化合物を含有する表面処理剤としては、例えばチタンカップリング剤又はアルミニウムカップリング剤又はジルコニウムカップリング剤又はチタン・アルミニウムカップリング剤又はチタン・ジルコニウムカップリング剤又はアルミニウム・ジルコニウムカップリング剤又はチタン・アルミニウム・ジルコニウムカップリング剤などの表面処理剤を挙げることができる。そして、このような表面処理剤を有機溶媒に分散させてディスパージョンを作り、該ディスパージョンと、上記のようにして得られたリチウム金属複合酸化物 (D) と接触させて表面処理を行うようにすればよい。

また、前記の有機の表面処理剤としては、有機官能基と加水分解性基を分子中に有する化合物を例示することができる。中でも、側鎖にリン (P) を有するものが好ましい。側鎖にリン (P) を有するカップリング剤は、バインダーとのなじみがより良いため、バインダーとの結着性に特に優れている。

[0080] 但し、アルミニウム、チタン及びジルコニウムのうちの少なくとも一種を含有する表面処理剤は、上記のような有機金属化合物を含有する表面処理剤

に限定されるものではなく、アルミニウム、チタン及びジルコニウムのうちの少なくとも一種を含有する他の表面処理剤を用いることも可能である。

[0081] この表面処理では、リチウム金属複合酸化物（D）100wt%に対し、0.1～20wt%相当の上記表面処理剤を接触させるのが好ましく、中でも0.5wt%以上或いは10wt%以下、その中でも1wt%以上或いは5wt%以下、その中でもさらに1wt%以上或いは3wt%以下の表面処理剤を、リチウム金属複合酸化物（D）に接触させるのがさらに好ましい。

[0082] なお、上記カップリング剤を有機溶媒又は水に分散させたディスパージョンの量については、リチウム金属複合酸化物（D）100wt%に対し、0.2～20wt%、中でも1wt%以上或いは15wt%以下、その中でも2wt%以上或いは10wt%以下の量、さらにその中でも2wt%以上或いは7wt%以下の量に調整し、このように調整したディスパージョンをリチウム金属複合酸化物（D）に接触させるのが好ましい。

層状結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物の場合、接触させる有機溶媒又は水の量が多いと、層状結晶構造中のリチウムが溶出してしまうため、表面処理剤の量あるいは表面処理剤を有機溶媒又は水に分散させたディスパージョンの量を、上記のように制限するのが好ましい。

このように少量の表面処理剤を、又は、表面処理剤を有機溶媒又は水に分散させたディスパージョンを、リチウム金属複合酸化物（D）に接触させることにより、大気又は酸素と混ざりながら表面処理剤をリチウム金属複合酸化物粉末に接触させることができる。これにより、粒子表面に酸素を残存させることができるため、後の熱処理時の有機物の酸化反応で消費される酸素の供給に寄与するものと推察することができる。

この際、上記の量の表面処理剤あるいは表面処理剤を、有機溶媒に分散させたディスパージョンは一度にリチウム金属複合酸化物粉末に接触させて混合するのではなく、何回かに分けて接触させて混合する処理を繰り返すのが好ましい。

[0083] 上記のような表面処理を行った場合、有機溶媒又は水を揮発させるために

、例えば40～120℃に加熱して乾燥させるのが好ましい。

[0084] (表面処理後の熱処理)

上記の如く表面処理した後、次の熱処理を行うのが好ましい。

すなわち、表面処理したリチウム金属複合酸化物(D)を、酸素濃度20～100%の雰囲気下において、700～950℃温度(：炉内の焼成物に熱電対を接触させた場合の温度、すなわち品温を意味する。)を所定時間保持するように熱処理するのが好ましい。

このような表面処理後の熱処理により、有機溶媒又は水を揮発させたり、表面処理剤の側鎖を分解させたりすることができると共に、表面処理剤中のアルミニウム又はチタン又はジルコニウムを、表面からより深層方向に拡散させることができ、電解液との反応を抑えて寿命特性を向上させることができると共に、表面処理が施された従来の正極活物質に比べて、低温出力特性を同等若しくはそれ以上にすることができる。

さらに、表面処理後の熱処理温度は本焼成温度以下とすることで、前記熱処理後の解砕負荷を低減できるため、好ましい。

[0085] このような表面処理後の熱処理による効果をさらに高める観点から、前記熱処理における処理雰囲気は、酸素含有雰囲気とするのが好ましい。中でも、酸素濃度20～100%の酸素含有雰囲気であるのが好ましく、中でも30%以上或いは100%以下、その中でも50%以上或いは100%以下、さらにその中でも60%以上或いは100%以下、さらにその中でも80%以上或いは100%以下である酸素含有雰囲気であるのがさらに好ましい。

[0086] また、表面処理後の熱処理温度は、700～950℃(：焼成炉内の焼成物に熱電対を接触させた場合の温度を意味する。)であるのが好ましく、中でも750℃以上或いは900℃以下、その中でも850℃以下、その中でもさらに800℃以下であるのが好ましい。

さらにまた、前記熱処理時間は、処理温度にもよるが、0.5～20時間であるのが好ましく、中でも1時間以上或いは10時間以下、その中でも3時間以上或いは10時間以下であるのがさらに好ましい。

炉の種類は特に限定するものではない。例えばロータリーキルン、静置炉、その他の焼成炉を用いて焼成することができる。

[0087] (解砕)

上記表面処理後の熱処理後、リチウム金属複合酸化物粉末を解砕してもよい。

この際、解砕前後の比表面積（SSA）の変化率が100～250%となる解砕強度で、リチウム金属複合酸化物粉末を解砕するのが好ましい。

表面処理後の熱処理品の解砕は、表面処理の効果を保持するように、表面処理層の下の新生面が露出し過ぎないように行うのが良いから、解砕前後の比表面積（SSA）の変化率が100～200%であるのが好ましく、中でも175%以下、その中でも150%以下、その中でもさらに125%以下となるように解砕するのが好ましい。

[0088] このような解砕方法の好ましい一例として、相対方向に高速回転する粉砕板に取り付けられたピンにより粉砕する解砕装置（例えばピンミル）を使用することができる。表面処理後の工程で解砕を行う場合は、表面部を削りとらないように、4000～7000rpm、中でも6500rpm以下、その中でも6000rpm以下で解砕することが好ましい。

[0089] 上記のようにした解砕後は必要に応じて分級してもよい。この際に分級は、凝集粉の粒度分布調整とともに異物除去という技術的意義があるため、好ましい大きさの目開きの篩を選択して分級するのが好ましい。

[0090] <特性・用途>

本リチウム金属複合酸化物は、必要に応じて解砕・分級した後、必要に応じて他の正極材料を混合して、リチウム電池の正極活物質として有効に利用することができる。

例えば、本リチウム金属複合酸化物と、カーボンブラック等からなる導電材と、テフロン（登録商標）バインダー等からなる結着剤とを混合して正極合剤を製造することができる。そしてそのような正極合剤を正極に用い、負極には例えばリチウムまたはカーボン等のリチウムを吸蔵・脱蔵できる材料

を用い、非水系電解質には六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) 等のリチウム塩をエチレンカーボネートジメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したものをを用いてリチウム二次電池を構成することができる。但し、このような構成の電池に限定する意味ではない。

[0091] 本リチウム金属複合酸化物を正極活物質として備えたリチウム電池は、特に電気自動車 (EV: Electric Vehicle) やハイブリッド電気自動車 (HEV: Hybrid Electric Vehicle) に搭載するモータ駆動用電源として用いるリチウム電池の正極活物質の用途に特に優れている。

なお、「ハイブリッド自動車」とは、電気モータと内燃エンジンという2つの動力源を併用した自動車であり、プラグインハイブリッド自動車も包含する。

また、「リチウム電池」とは、リチウム一次電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー電池など、電池内にリチウム又はリチウムイオンを含有する電池を全て包含する意である。

[0092] <語句の説明>

本明細書において「X～Y」(X, Yは任意の数字)と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」(Xは任意の数字)或いは「Y以下」(Yは任意の数字)と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

実施例

[0093] 次に、実施例及び比較例に基づいて、本発明について更に説明する。但し、本発明が以下に示す実施例に限定されるものではない。

[0094] <比較例1>

炭酸リチウム ($\text{D50}: 7 \mu\text{m}$) と、水酸化ニッケル ($\text{D50}: 22 \mu\text{m}$) と、オキシ水酸化コバルト ($\text{D50}: 14 \mu\text{m}$) と、電解二酸化マンガン ($\text{D50}: 23 \mu\text{m}$ 、比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$) と、水酸化アルミニウム (D

50 : 2.2 μm) とを、モル比で $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} : \text{Al} = 1.04 : 0.48 : 0.20 : 0.27 : 0.01$ となるように秤量し、これらを前記の順番通りに、予め分散剤を溶解させたイオン交換水中へ投入して混合攪拌して固形分濃度 50 wt % のスラリーを調製し、湿式粉碎機で 1300 rpm、40 分間粉碎して D50 : 0.55 μm として粉碎スラリーを得た。得られた粉碎スラリーを熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー、大川原化工機（株）製 OC-16）を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧には二流体ノズルを用い、噴霧圧を 0.3 MPa、スラリー供給量 3 kg/h r、乾燥塔の出口温度 100°C となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。造粒粉の平均粒径（D50）は 15 μm であった。

[0095] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中で 700°C を 5 時間保持するように仮焼成した後、常温まで冷却し、得られた粉を解砕し、再度、静置式電気炉を用いて、大気中で 900°C を 20 時間保持するように本焼成した。

本焼成して得た粉を解砕し、目開き 53 μm の篩にて分級を行い、篩下粉を回収して、リチウムマンガニッケル含有複合酸化物粉末を得た。

[0096] <実施例 1>

水酸化リチウム（D50 : 22 μm ）と、水酸化ニッケル（D50 : 22 μm ）と、オキシ水酸化コバルト（D50 : 14 μm ）と、電解二酸化マンガ（D50 : 23 μm 、比表面積 : 40 m^2/g ）と、水酸化アルミニウム（D50 : 2.2 μm ）とを、モル比で $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} : \text{Al} = 0.67 : 0.63 : 0.30 : 0.39 : 0.01$ となるように秤量し、先ず水酸化ニッケルと水酸化アルミニウムと分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩（サンノプコ（株）製 SN ディスパーサント 5468）とを、スラリー固形分が 30 wt % となるようにイオン交換水に添加し、湿式粉碎機で 1300 rpm、60 分間粉碎し、次いで、オキシ水酸化コバルトと分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩（サンノプコ（株）製 SN ディスパーサント 5468）とイオン交換水とを、スラリー固形分が 50 w

t %となるように追加添加し、1300 rpm、40分間粉碎し、次いで、電解二酸化マンガンを混合し、1300 rpm、40分間粉碎し、次いで、スラリー固形分が20 wt %となるように、水酸化リチウムとイオン交換水を追加添加し、500 rpm、2分間粉碎してD50 : 0.55 μ m、固形分濃度20 wt %のスラリーを調製して粉碎スラリーを得た。

得られた粉碎スラリーを熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー、大川原化工機（株）製OC-16）を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧には二流体ノズルを用い、噴霧圧0.3 MPa、スラリー供給量3 kg/h r、乾燥塔の出口温度100℃となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。造粒粉の平均粒径（D50）は15 μ mであった。

[0097] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中で、860℃を10時間保持するように仮焼成した後、常温まで冷却し、得られた粉を解砕して、リチウム金属複合酸化物（E）粉末を得た。

[0098] 次に、上記のようにして得たリチウム金属複合酸化物（E）粉末に、目的組成 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.29}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ となるように、炭酸リチウム（D50 : 7 μ m、 $(\text{D}90 - \text{D}10) / \text{D}50 = 1.6$)を添加して、ボールミルを用いて混合を1時間行なった。得られた混合粉を、静置式電気炉を用いて、大気中で、910℃を22時間保持するように本焼成を行なった。

本焼成して得た粉を解砕し、目開き53 μ mの篩にて分級を行い、篩下粉を回収して、リチウム金属複合酸化物粉末（D）を得た。

[0099] 上記のようにして得たリチウム金属複合酸化物（D）を高速回転粉碎機（ピンミル、楨野産業（株）製）で解砕した（解砕条件：回転数7000 rpm）。その後、目開き53 μ mの篩で分級し、篩下のリチウム遷移金属酸化物粉体（D）を得た。

[0100] 上記のようにして得たリチウム金属複合酸化物（D）を酸素濃度92%の雰囲気下で品温を850℃で5時間維持するように熱処理してリチウム金属複合酸化物粉末（D）を得た。

熱処理して得られたリチウム金属複合酸化物粉末（D）を目開き53 μ m

の篩で分級して、篩下のリチウム金属複合酸化物粉末（D）（サンプル）を得た。

[0101] 次に、得られたリチウム金属複合酸化物粉末（D）100wt%に対して表面処理剤としてのアルミニウムカップリング剤（味の素ファインテクノ株式会社 プレンアクト（登録商標）AL-M）3.0wt%と、溶媒としてのイソプロピルアルコール10wt%とを混合して、溶媒中にアルミニウムカップリング剤が分散してなるディスパージョンを調製した。

そして後、本焼成して得られたリチウム金属複合酸化物粉末（D）100wt%に対して、前記ディスパージョン13wt%を添加して、カッターミル（岩谷産業株式会社製ミルサー720G）を用いて混合した。

次に、80℃で1時間真空乾燥し、その後、大気下、100℃で1時間、乾燥器内に置いて乾燥を行った。さらにその後、酸素濃度92%の雰囲気下で品温を770℃で5時間維持するように熱処理して、表面処理済みリチウム金属複合酸化物粉末を得た。

熱処理して得られた表面処理済みリチウム金属複合酸化物粉末を、高速回転粉碎機（ピンミル、楨野産業（株）製）で解砕し（解砕条件：回転数4000rpm）、目開き53μmの篩で分級して、篩下の表面処理済みリチウム金属複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

[0102] <実施例2>

モル比で $Li : Ni : Co : Mn : Al = 0.67 : 0.67 : 0.28 : 0.37 : 0.01$ となるように、炭酸リチウム、水酸化ニッケル、オキシ水酸化コバルト、電解二酸化マンガン及び水酸化アルミニウムを秤量し、実施例1と同様に造粒した。

[0103] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中で、760℃を10時間保持するように仮焼成した後、常温まで冷却し、得られた粉を解砕して、リチウム金属複合酸化物（E）粉末を得た。

[0104] 次に、上記のようにして得たリチウム金属複合酸化物（E）粉末に、目的組成 $Li_{1.02}Ni_{0.49}Co_{0.21}Mn_{0.27}Al_{0.01}O_2$ となるように、炭酸リチウム（D

50 : 7 μm 、 $(D90 - D10) / D50 = 1.6$) を添加して、ボールミルを用いて混合を1時間行った。得られた混合粉を、静置式電気炉を用いて、大気中で、910℃を22時間保持するように本焼成を行った。

本焼成して得た粉を解砕し、目開き53 μm の篩にて分級を行い、篩下粉を回収して、リチウム金属複合酸化物粉末(D)を得た。

[0105] 上記のようにして得たりチウム金属複合酸化物(D)を高速回転粉碎機(ピンミル、楨野産業(株)製)で解砕した(解砕条件:回転数7000rpm)。その後、目開き53 μm の篩で分級し、篩下のリチウム遷移金属酸化物粉体(D)を得た。

[0106] 上記のようにして得たりチウム金属複合酸化物(D)を酸素濃度92%の雰囲気下で品温を770℃で5時間維持するように熱処理してリチウム金属複合酸化物粉末(D)を得た。

熱処理して得られたリチウム金属複合酸化物粉末(D)を目開き53 μm の篩で分級して、篩下のリチウム金属複合酸化物粉末(D)(サンプル)を得た。

次に、得られたリチウム金属複合酸化物粉末(D)100wt%に対して表面処理剤としてのアルミニウムカップリング剤(味の素ファインテクノ株式会社 プレンアクト(登録商標)AL-M)1.0wt%と、溶媒としてのイソプロピルアルコール10wt%とを混合して、溶媒中にアルミニウムカップリング剤が分散してなるディスパージョンを調製した。

[0107] そして後、本焼成して得られたリチウム金属複合酸化物粉末(D)100wt%に対して、前記ディスパージョン11wt%を添加して、カッターミル(岩谷産業株式会社製ミルサー720G)を用いて混合した。

次に、80℃で1時間真空乾燥し、その後、大気下、100℃で1時間、乾燥器内に置いて乾燥を行った。さらにその後、酸素濃度92%の雰囲気下で品温を770℃で5時間維持するように熱処理して表面処理済みリチウム金属複合酸化物粉末を得た。

熱処理して得られた表面処理済みリチウム金属複合酸化物粉末を、目開き

53 μm の篩で分級して、篩下の表面処理済みリチウム金属複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

[0108] <実施例3>

モル比で $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} : \text{Al} = 0.82 : 0.58 : 0.32 : 0.26 : 0.01$ となるように、炭酸リチウム、水酸化ニッケル、オキシ水酸化コバルト、電解二酸化マンガン及び水酸化アルミニウムを秤量し、回転ディスクを用い、回転数24000 rpm、スラリー供給量110 ml/minと調整した以外は、実施例1と同様に造粒した。

[0109] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中で、730℃を10時間保持するように仮焼成した後、常温まで冷却し、得られた粉を解砕して、リチウム金属複合酸化物（E）粉末を得た。

[0110] 次に、上記のようにして得たリチウム金属複合酸化物（E）粉末に、目的組成 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.26}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ となるように、炭酸リチウム（D50 : 7 μm 、 $(\text{D}90 - \text{D}10) / \text{D}50 = 1.6$)を添加して、ボールミルを用いて混合を1時間行った。得られた混合粉を、静置式電気炉を用いて、大気中で、920℃を22時間保持するように本焼成を行った。

本焼成して得た粉を解砕し、目開き53 μm の篩にて分級を行い、篩下粉を回収して、リチウム金属複合酸化物粉末（D）を得た。

次に表面処理の条件を、リチウム金属遷移酸化物粉末（D）100 wt%に対して、表面処理剤として水酸化アルミニウム（昭和電工株式会社（登録商標）ハイジライト（登録商標）H-43M）0.55 wt%をカッターミル（岩谷産業株式会社製「ミルサー720G」）を用いて混合した。

その後、得られた粉体を酸素含有雰囲気中（酸素濃度94 vol%）、770℃で5時間熱処理することで、表面処理済みリチウム金属複合酸化物粉体を得た。その後、目開き53 μm の篩で分級し、篩下のリチウム金属遷移酸化物粉末（サンプル）を得た。

[0111] <化学分析測定>

実施例及び比較例で得たリチウム金属複合酸化物（サンプル）をICP発

光分光分析法で測定し、組成を算出した。

[0112] <表面部の分析>

実施例及び比較例で得られたリチウム金属複合酸化物粉末（サンプル）を収束イオンビーム（FIB）を用いて切断加工を行い、切断した粒子表面付近の断面を、透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製「JEM-ARM200F」）で観察すると共に、エネルギー分散型X線分析（EDS: Energy dispersive X-ray spectrometry）で分析した。

この結果、上記実施例1-3で得られた各実施例で得られたリチウム金属複合酸化物（サンプル）については、各粒子の表面にAl元素を多く含む層が存在していることを確認することができた。

表面部の厚みは、粒子表面部でライン分析を行い、Al元素のピークの両端の長さを表面部の厚みとして計測した。

[0113] <測定用粉砕>

実施例及び比較例で得たリチウム金属複合酸化物粉末（サンプル）を、ホソカワミクロン社製、100AFG/50ATPを用い、2kg/Hrの供給速度で粉砕室内に供給し、粉砕圧0.5MPa、分級ローターの回転数は14900rpmとして粉砕し、粉砕後はサイクロン採取し、測定用粉砕サンプルを得た。

このように粉砕して得た測定用粉砕サンプルのD50、比表面積、LiOH量、Li₂CO₃量、残存アルカリ量及び一次粒子径を、後述する方法で測定した。

[0114] <D50の測定>

実施例及び比較例で得られたリチウム金属複合酸化物粉末（サンプル）の測定用粉砕前後のそれぞれについて粒度分布を次のようにして測定した。

レーザー回折粒度分布測定機用試料循環器（日機装株式会社製「Microtrac ASVR」）を用い、サンプル（粉体）を水溶液に投入し、40mL/secの流速中、40wattsの超音波を360秒間照射した後、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「HRA(X100)」

を用いて粒度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートからD 50 (μm) を求めた。

[0115] なお、測定の際の水溶液には60 μm のフィルターを通した水を用い、溶媒屈折率を1.33、粒子透過性条件を反射、測定レンジを0.122~704.0 μm 、測定時間を30秒とし、2回測定した平均値を測定値として用いた。

水酸化リチウムについて、レーザー回折粒子径分布測定装置用自動試料供給機（日機装株式会社製「Microtrac SDC」）を用い、サンプル（粉体）を0.414 MPaの圧力で分散させることで、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「MT3000II」を用いて粒度分布（乾式法）を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートからD 50を求めた。

なお、測定の粒子透過性条件を反射、形状を非球形とし、測定レンジを0.133~704.0 μm 、測定時間を30秒とし、2回測定した平均値をD 50とした。

[0116] <比表面積の測定>

実施例及び比較例で得られたリチウム金属複合酸化物粉末（サンプル）の測定用粉碎前後のそれぞれについて比表面積を次のようにして測定した。

まず、サンプル（粉体）2.0 gを全自動比表面積測定装置Mac sorb（株式会社マウンテック製）用のガラスセル（標準セル）に秤量し、オートサンプラーにセットした。窒素ガスでガラスセル内を置換した後、前記窒素ガス雰囲気中で250℃15分間、熱処理した。その後、窒素・ヘリウム混合ガスを流しながら4分間冷却を行った。冷却後、サンプル（粉体）をBET一点法にて測定し、表1に「SSA」として示した。

なお、冷却時及び測定時の吸着ガスは、窒素30%：ヘリウム70%の混合ガスを用いた。

[0117] さらに、上記「測定用粉碎調整後のSSA」から「測定用粉碎調整前のSSA」を差し引くことで比表面積の変化割合（A）を算出し、表1に「 ΔSSA 」を

S A (A) 」として示した。

[0118] <画像解析から一次粒子径の測定>

実施例及び比較例で得られたリチウム金属複合酸化物粉末（サンプル）の測定用粉砕前後のそれぞれについて、収束イオンビーム（FIB）を用いて切断加工を行い、切断した粒子断面を、SEM（走査電子顕微鏡）を用いて、サンプルを5000倍で観察し、D50に相当する大きさの粒子を選択した。次に、D50に応じて、2000～10000倍に倍率を変更して撮影した。撮影倍率を例示すると、D50が7 μ m程度の場合は10000倍、15 μ m程度の場合は5000倍、22 μ m程度の場合は2000倍にすると後述する画像解析ソフトでの平均一次粒子サイズを求めるのに適した画像が撮影できる。

撮影した画像を画像解析ソフト（株式会社マウンテック社製MAC-VIEW ver. 4）を用いて、選択した粒子の平均一次粒子サイズを求めた。なお、平均一次粒子サイズとは、体積分布での累積50%粒径（Heywood径：円相当径）のことである。

また、平均一次粒子サイズを算出するためには、一次粒子を50個以上測定するのが好ましいため、測定個数が足りない場合は、D50に相当する大きさの粒子を追加選択して撮影し、合計して一次粒子が50個以上になるように測定を行った。

このように測定した一次粒子を、表1に「一次粒子径」として示した。

[0119] <残存アルカリ量の測定>

残存アルカリ量の測定は、Winkler法を参考にして次の手順で算出した。

実施例及び比較例で得られたリチウム金属複合酸化物粉末（サンプル）の測定用粉砕前後のそれぞれについて、各リチウム金属複合酸化物粉末（サンプル）10.0gをイオン交換水50mlに分散させ、15min浸漬させた後、ろ過し、ろ液を塩酸で滴定した（Winkler法）。その際、指示薬としてフェノールフタレインとブロモフェノールブルーを用いて、ろ液の

変色とその時の滴定量をもとにして、 LiOH 量、 Li_2CO_3 量及びこれらの合計量を算出し、各量のリチウム金属複合酸化物に対する質量割合（wt %）を算出した。

なお、残存アルカリ量は、 LiOH 量及び Li_2CO_3 量の合計量のことを言う。

[0120] さらに、上記測定粉碎後の残存アルカリ量から測定粉碎前の残存アルカリ量を差し引くことで、粉碎前後の残存アルカリ量の変化割合（B）を算出し、表1に「 Δ 残存アルカリ量（B）」として示した。

[0121] <電池特性評価>

実施例及び比較例で得たリチウム金属複合酸化物粉末（サンプル）8.0 gと、アセチレンブラック（電気化学工業製）1.0 gとを正確に計り取り、10分間乳鉢で混合した。その後、NMP（N-メチルピロリドン）中にPVDF（キシダ化学製）12 wt %溶解した液8.3 gを正確に計り取り、そこにリチウム金属複合酸化物粉末とアセチレンブラックの混合物を加えてさらに混合した。その後、NMPを5 ml加えて十分に混合し、ペーストを作製した。このペーストを集電体であるアルミ箔上にのせ、 $100\ \mu\text{m} \sim 280\ \mu\text{m}$ のギャップに調整したアプリケーターで塗膜化し、 140°C 一昼夜真空乾燥した後、線圧が $0.3\ \text{t}/\text{cm}^2$ になるようにロールプレスし、 $\phi 16\ \text{mm}$ で打ち抜き、正極とした。

電池作製直前に 200°C で300 min以上真空乾燥し、付着水分を除去し電池に組み込んだ。また、予め $\phi 16\ \text{mm}$ のアルミ箔の重さの平均値を求めておき、正極の重さからアルミ箔の重さを差し引き正極合材の重さを求めた。また、リチウム金属複合酸化物粉末（正極活物質）とアセチレンブラック、PVDFの混合割合から正極活物質の含有量を求めた。

負極活物質として $\phi 19\ \text{mm} \times$ 厚み $0.5\ \text{mm}$ の金属Liを用い、電解液として、ECとDMCを3:7体積混合した溶媒に、溶質として LiPF_6 を $1\ \text{mol}/\text{L}$ 溶解させたものを用い、図1に示す電気化学評価用セルTOMCEL（登録商標）を作製した。

[0122] なお、図1の電気化学評価用セルTOMCEL（登録商標）は、耐有機電解液性のステンレス鋼製の下ボディ1の内側中央に、前記正極合材からなる正極3を配置した。

この正極3の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ4を配置し、スペーサー5によりセパレータを固定した。更に、セパレータ上面には、前記金属Liを下面側に固定してなる負極6を配置し、負極端子を兼ねたスペーサー7を配置し、その上に上ボディ2を被せて螺子で締め付け、電池を密封した。

[0123]（初期活性）

上記のようにして準備した電気化学評価用セルを用いて次に記述する方法で初期活性を行った。25℃にて0.2Cで4.3Vまで定電流定電位充電した後、0.2Cで3.0Vまで定電流放電した。これを2サイクル繰り返した。なお、実際に設定した電流値は正極中の正極活物質の含有量から算出した。

[0124]（高温サイクル寿命評価：55℃高温サイクル特性）

上記のようにして初期活性を行った後の電気化学評価用セルを用いて下記に記述する方法で充放電試験し、高温サイクル寿命特性を評価した。

電池を充放電する環境温度を55℃となるようにセットした環境試験機内にセルを入れ、充放電できるように準備し、セル温度が環境温度になるように5時間静置後、充放電範囲を4.3V～3.0Vとし、充電は0.2C定電流定電位、放電は0.2C定電流で1サイクル充放電を行った後、1Cにて充放電サイクルを50回行った。

50サイクル目の放電容量を2サイクル目の放電容量で割り算して求めた数値の百分率（％）を「50cycle後の放電容量維持率（％）」として求め、比較例1の「50cycle後の放電容量維持率（％）」を100とした場合の各実施例の相対値（％）を示した。

[0125]

[表1]

		実施例1		実施例2		実施例3		比較例1	
		粉碎前	粉碎後	粉碎前	粉碎後	粉碎前	粉碎後	粉碎前	粉碎後
D50	μm	6	2	7	3	15	2	8	3
SSA	m^2/g	0.7	2.1	0.7	1.7	0.3	1.4	0.7	1.7
LiOH	wt%	0.02	0.07	0.06	0.11	0.06	0.07	0.08	0.13
Li ₂ CO ₃	wt%	0.11	0.27	0.10	0.27	0.10	0.10	0.13	0.35
残存アルカリ量	wt%	0.13	0.34	0.16	0.37	0.16	0.17	0.21	0.49
一次粒子サイズ	μm	0.7		0.7		1.9		0.6	
残存アルカリ量/SSA	wt% / m^2/g	0.21		0.24		0.53		0.33	
ΔSSA	(A) m^2/g	1.4		1.0		1.1		1.1	
Δ 残存アルカリ量	(B) %	0.21		0.21		0.01		0.28	
比	B/A	0.15		0.20		0.01		0.26	
表面厚み	nm	15		17		30		21	
50cycle後の 放電容量維持率の相対値	%	109		104		101		100	

[0126] (考察)

上記実施例とこれまでの本発明者が行ってきた試験の結果から、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x-\alpha-\beta-\gamma}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq \alpha \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq \beta \leq 0.35$ 、 $0 \leq \gamma \leq 0.05$ である。MはAl、Mg、Ti、Fe、Zr、W、YおよびNbからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含む)で表される、層構造を有するリチウム金属複合酸化物に関しては、二次粒子内に存在する残存アルカリ量を0.05~0.4wt%とすることにより、サイクル特性を格別に高めることができることが分かった。その際、二次粒子内残存Li₂CO₃量を0.03~0.3wt%とすれば、サイクル特性をさらに高めることができることも分かった。

またさらに、比表面積当たりの残存アルカリ量が0.6 (wt%/(m²/g))未満であり、且つ、リチウム金属複合酸化物を、D50が5~50%となるように粉碎した際、粉碎前後の比表面積の変化割合(A)に対する、粉碎前後の残存アルカリ量の変化割合(B)の比率(B/A)を0.2以下に抑えることにより、サイクル特性をさらに高めることができることも分かった。

[0127] なお、上記実施例は、一般式(1): $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x-\alpha-\beta-\gamma}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ において、MとしてAlを用いたものであるが、イオン半径や化学的安定性の点で、Alと、Mg、Ti、Fe、Zr、W、Y及びNbとは共通する性質を有しているから、MとしてAlの代わりに或いはAlと共に、これらMg、Ti、Fe、Zr、W、Y及びNbからなる群から選ばれる少なく

とも1種以上の元素を用いた場合も、上記実施例と同様の効果を得ることができるものと考えられる。

符号の説明

- [0128] 1 下ボディ
2 上ボディ
3 正極
4 セパレータ
5 スペーサー
6 負極
7 スペーサー

請求の範囲

[請求項1]

一般式 (1) : $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x-\alpha-\beta-\gamma}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{M}_\gamma\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq \alpha \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq \beta \leq 0.35$ 、 $0 \leq \gamma \leq 0.05$ である。MはAl、Mg、Ti、Fe、Zr、W、YおよびNbからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含む) で表される、層構造を有するリチウム金属複合酸化物であって、

二次粒子内に存在する残存アルカリ量 (下記測定方法による。「二次粒子内残存アルカリ量」と称する。) が0.05~0.4wt%であることを特徴とするリチウム金属複合酸化物。

(二次粒子内残存アルカリ量の測定方法)

リチウム金属複合酸化物を、平均粒径 (D50) が5~50%となるように粉砕し、粉砕後のリチウム金属複合酸化物10.0gをイオン交換水50mlに分散させ、15min浸漬させた後、ろ過し、ろ液を塩酸で滴定する (Winkler法)。その際、指示薬としてフェノールフタレインとブロモフェノールブルーを用いて、ろ液の変色とその時の滴定量をもとにしてLiOH量と Li_2CO_3 量の合計量を算出し、この合計量のリチウム金属複合酸化物に対する質量割合 (wt%) を二次粒子内残存アルカリ量とする。

[請求項2]

二次粒子内に存在する残存 Li_2CO_3 量 (下記測定方法による。「二次粒子内残存 Li_2CO_3 量」と称する。) が0.03~0.3wt%であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム金属複合酸化物。

(二次粒子内残存 Li_2CO_3 量の測定方法)

リチウム金属複合酸化物を、平均粒径 (D50) が5~50%となるように粉砕し、粉砕後のリチウム金属複合酸化物10.0gをイオン交換水50mlに分散させ、15min浸漬させた後、ろ過し、ろ液を塩酸で滴定する (Winkler法)。その際、指示薬としてフ

フェノールフタレインとブロモフェノールブルーを用いて、ろ液の変色とその時の滴定量をもとにして Li_2CO_3 量を算出し、この Li_2CO_3 量のリチウム金属複合酸化物に対する質量割合（wt %）を二次粒子内残存 Li_2CO_3 量とする。

- [請求項3] 比表面積当たりの残存アルカリ量（下記測定方法による粉砕前の残存アルカリ量）が0.6（wt % / (m² / g)）未満であり、且つ、
- リチウム金属複合酸化物を、平均粒径（D₅₀）が5～50 %となるように粉砕した際、粉砕前後の比表面積の変化割合（A）に対する、粉砕前後の残存アルカリ量（下記測定方法による。）の変化割合（B）の比率（B / A）が0.2以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム金属複合酸化物。

（粉砕前後の残存アルカリ量の測定）

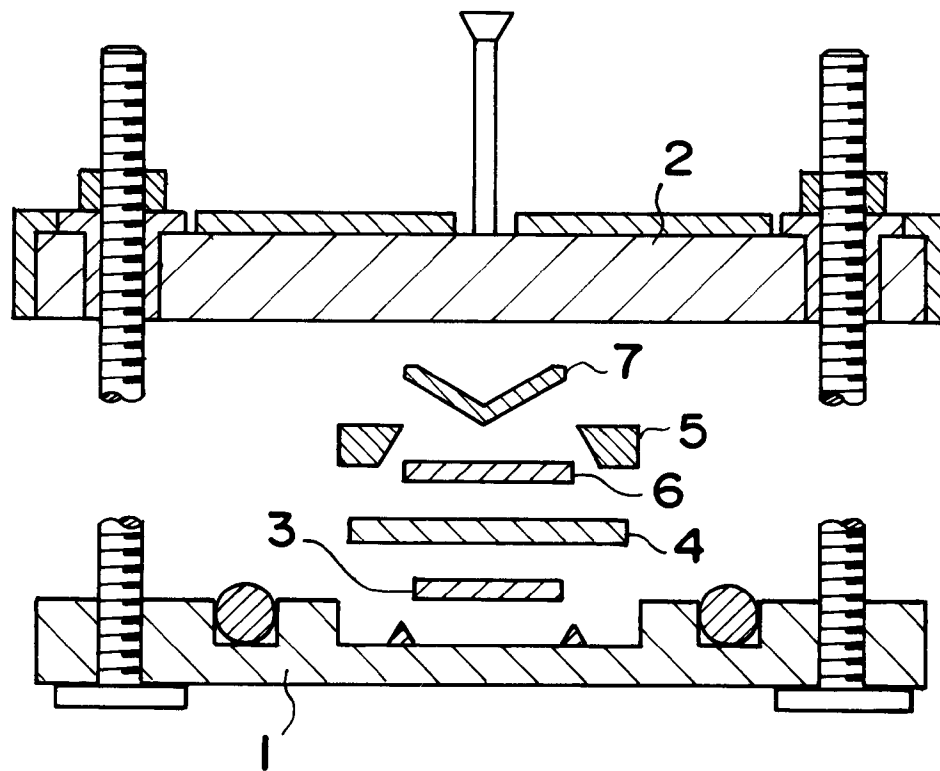
上記粉砕前又は上記粉砕後のリチウム金属複合酸化物10.0 gをイオン交換水50 mlに分散させ、15 min浸漬させた後、ろ過し、ろ液を塩酸で滴定する（Winkler法）。その際、指示薬としてフェノールフタレインとブロモフェノールブルーを用いて、ろ液の変色とその時の滴定量をもとにして LiOH 量と Li_2CO_3 量の合計量を算出し、この合計量のリチウム金属複合酸化物に対する質量割合（wt %）を粉砕前又は粉砕後の残存アルカリ量とする。

- [請求項4] 上記リチウム金属複合酸化物からなる粒子の表面に、Al、Ti及びZrからなる群のうちの何れか1種或いは2種以上の組合せを含有する表面部を備えることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のリチウム金属複合酸化物。

- [請求項5] 請求項1～4の何れかに記載のリチウム金属複合酸化物を正極活物質として備えたリチウム二次電池。

- [請求項6] 請求項1～4の何れかに記載のリチウム金属複合酸化物を正極活物質として備えたハイブリット電気自動車用または電気自動車用のリチウム二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G53/00, H01M4/36, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2011-124086 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims; paragraphs [0002] to [0108]; fig. 1 & WO 2011/071068 A1	1-3, 5-6 1-6
X Y	WO 2011/065423 A1 (Toda Kogyo Corp.), 03 June 2011 (03.06.2011), paragraphs [0009] to [0121]; claims & JP 2011-113885 A	1-3, 5-6 1-6

☒ 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
14 March 2017 (14.03.17)

Date of mailing of the international search report
28 March 2017 (28.03.17)

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/JP2017/007293

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	WO 2014/136760 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 12 September 2014 (12.09.2014), paragraphs [0014] to [0145]; claims & JP 5847352 B2 & JP 2016-41653 A & US 2016/0013472 A1 paragraphs [0020] to [0337]; claims & KR 10-2015-0103103 A	1-6 1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01G53/00, H01M4/36, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2011-124086 A（日本化学工業株式会社）2011.06.23, 【特許請求の範囲】, 段落【0002】-【0108】, 【図1】 & W0 2011/071068 A1	1-3, 5-6 1-6
X Y	W0 2011/065423 A1（戸田工業株式会社）2011.06.03, 段落[0009]-[0121], 請求の範囲 & JP 2011-113885 A	1-3, 5-6 1-6

☒ 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

「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

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

国際調査を完了した日

14.03.2017

国際調査報告の発送日

28.03.2017

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）

宮崎 園子

4G

9277

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	WO 2014/136760 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2014. 09. 12, 段落 [0014]-[0145], 請求の範囲 & JP 5847352 B2 & JP 2016-41653 A & US 2016/0013472 A1, 段落[0020]-[0337], 請求の範囲 & KR 10-2015-0103103 A	1-6 1-6