

(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
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/010730 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069185
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 12 日(12.07.2013)
- (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 2012-156597 2012 年 7 月 12 日(12.07.2012) 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 - 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 光本 徹也(MITSUMOTO, Tetsuya); 〒7250025 広島県竹原市塩町 1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 井手 仁彦(IDE, Hitohiko); 〒7250025 広島県竹原市塩町 1 - 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 1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 畑 祥巳(HATA, Yoshimi); 〒7250025 広島県竹原市塩町 1 - 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 9 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, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, 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 COMPLEX OXIDE

(54) 発明の名称: リチウム金属複合酸化物

(57) Abstract: Provided is a novel lithium metal complex oxide powder, which is capable of maintaining stability of the slurry viscosity when stored in the form of a slurry even if D50 thereof is less than 10 μm , and which is also capable of suppressing decrease in the discharge capacity during high-temperature cycles. Proposed is a lithium metal complex oxide which is characterized by having a D50 of less than 10 μm and a carbon amount per unit BET specific surface area of from 1,100 ppm/(m^2/g) to 7,500 ppm/(m^2/g).

(57) 要約: D50 が 10 μm 未満であっても、スラリー保存時のスラリー粘度の安定性を保持することができ、且つ、高温サイクル時の放電容量の低下を抑えることができる、新たなリチウム金属複合酸化物粉末を提供する。D50 が 10 μm より小さく、且つ、BET 比表面積当たりの炭素量が 1100 ppm/(m^2/g) ~ 7500 ppm/(m^2/g) 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 2014/010730 A1

明 細 書

発明の名称： 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)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得られる、式： $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ (式中、 $0.7 \leq x \leq 0.95$)で示される活物質が開示されている。

[0007] 特許文献2には、3種の遷移金属を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記結晶粒子の結晶構造が層構造であり、前記酸化物を構成する酸素原子の配列が立方最密充填である、 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{A}_p\text{B}_q\text{C}_r)_{1-x}]\text{O}_2$ (式中、A、BおよびCはそれぞれ異なる3種の遷移金属元素、 $-0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.2 \leq p \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq q \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq r \leq 0.4$)で表される正極活物質が開示されている。

[0008] 特許文献3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。

[0009] 特許文献4には、バナジウム(V)及び／又はボロン(B)を混合することにより、結晶子径を大きくしてなるリチウム遷移金属複合酸化物、すなわち、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_{z-\delta}$ (式中、Mは遷移金属元素であるCo又はNiを示し、 $(X/Y) = 0.98 \sim 1.02$ 、 $(\delta/Z) \leq 0.03$ の関係を満た

す)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含むとともに、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素(M)に対して、 $((V+B)/M) = 0.001 \sim 0.05$ (モル比)のバナジウム(V)及び/又はボロン(B)を含有し、その一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上、結晶子径が $450 \text{ \AA}$ 以上、かつ格子歪が 0.05% 以下である物質が開示されている。

[0010] 特許文献5には、高い嵩密度や電池特性を維持し、割れが起きる心配のない一次粒子からなる非水系二次電池用正極活物質を提供することを目的として、Co、Ni、Mnの群から選ばれる1種の元素とリチウムとを主成分とする単分散の一次粒子の粉体状のリチウム複合酸化物であって、 $D50$: が $3 \sim 12 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.2 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が $2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、かつ、クーパープロット法による体積減少率の変曲点が $3 \text{ t o n}/\text{cm}^2$ まで現れないことを特徴とする非水系二次電池用正極活物質が開示されている。

[0011] 特許文献6には、 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-w}\text{M}_w\text{O}_2$ (但し、MはCo、Al、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、Zn、Gaからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の金属元素であり、 $0 < w \leq 0.25$ 、 $1.0 \leq z \leq 1.1$ を満たす。)で表されるリチウム金属複合酸化物の粉末に関し、該リチウム金属複合酸化物の粉末の一次粒子と該一次粒子が複数集合して形成された二次粒子とから構成され、該二次粒子の形状が球状または楕円球状であり、該二次粒子の 95% 以上が $20 \mu\text{m}$ 以下の粒子径を有し、該二次粒子の平均粒子径が $7 \sim 13 \mu\text{m}$ であり、該粉末のタップ密度が $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、窒素吸着法による細孔分布測定において平均 40 nm 以下の径を持つ細孔の平均容積が $0.001 \sim 0.008 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、該二次粒子の平均圧壊強度が $15 \sim 100 \text{ MPa}$ 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開示されている。

[0012] 特許文献7には、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開示されている。

- [0013] また、特許文献8に係る発明は、極材のリチウム含有複合酸化物が水分の影響を受けて電池性能が低下するのを防止するために、リチウム含有複合酸化物微粒子の表面及び該正極の表面のうちの少なくとも一方に、シランカップリング剤などの撥水性物質からなる被膜を形成することを提案している。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開平8－171910号公報
特許文献2：特開2003－17052号公報
特許文献3：特開2003－34536号公報
特許文献4：特開2004－253169号公報
特許文献5：特開2004－355824号公報
特許文献6：特開2007－257985号公報
特許文献7：特許第4213768号公報（WO2008／091028）
特許文献8：特開平11－224664号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] ところで、リチウム金属複合酸化物を用いてリチウム電池の正極を作製する場合、該リチウム金属複合酸化物と、導電材と、バインダー等からなる結着剤とを混合してスラリー状の正極合剤を作製し、これを導電体に塗布して形成するのが通常である。この際、リチウム金属複合酸化物の粒度が大きすぎると、スラリー保存時に粒子が沈降して不均一になるため、この観点からは、リチウム金属複合酸化物の粒度は小さいこと、具体的にはD50が10 μm 未満であるのが好ましいと言える。

しかし、リチウム金属複合酸化物の粒度（D50）が10 μm 未満になると、スラリー中でリチウム金属複合酸化物の粒子同士が凝集してスラリー保

存中にスラリーの粘度安定性が低下し、集電箔への塗工性が悪化したり、リチウム金属複合酸化物（活物質）が凝集して、導電材との接触が弱くなり、活物質の充放電が困難になる結果、高温サイクル時の放電容量が低下したりするなどの問題が生じることになる。

[0016] そこで本発明は、リチウム電池の正極に用いるリチウム金属複合酸化物に関し、粒度（D50）が $10\mu\text{m}$ 未満であっても、スラリー保存中のスラリー粘度の安定性を保持することができ、且つ、高温サイクル時の放電容量の低下を抑えることができる、新たなリチウム金属複合酸化物粉末を提案せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、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D50（「D50」と称する）が $10\mu\text{m}$ より小さく、且つ、BET比表面積当たりの炭素量が $1100\text{ppm}/(\text{m}^2/\text{g}) \sim 7500\text{ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 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。

発明の効果

[0018] リチウム金属複合酸化物の粒子表面に有機物を付着させて、BET比表面積当たりの炭素量を $1100\text{ppm}/(\text{m}^2/\text{g}) \sim 7500\text{ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ の範囲内に調整することにより、粒度（D50）が $10\mu\text{m}$ 未満であっても、スラリーの剪断力応答評価におけるヒステリシスを抑制してスラリー保存中の粒子分散状態の安定性、すなわちスラリー粘度の安定性を保持することができ、且つ、高温サイクル時の放電容量の低下を抑えることができることが明らかになった。

よって、本発明が提案するリチウム金属複合酸化物は、溶媒との親和性が高く、スラリー中における分散性が優れているため、活物質が均一に分散した電極を作製することができ、その結果、従来品と比較して、高温サイクル時の容量維持率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例の電池特性評価で作製した電気化学評価用セルの構成を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明が下記実施形態に限定されるものではない。

[0021] <本リチウム金属複合酸化物>

本実施形態のリチウム金属複合酸化物（以下「本リチウム金属複合酸化物」という）は、D50が $10\mu\text{m}$ より小さく、且つ、粒子表面の一部又は全部に、炭素を含有する層を備えたリチウム金属複合酸化物粒子（以下「本リチウム金属複合酸化物粒子」という）を主成分とする粉体である。

[0022] ここで「主成分とする」とは、特に記載しない限り、当該主成分の機能を妨げない限りにおいて他の成分を含有することを許容する意を包含するものである。当該主成分の含有割合は、本リチウム金属複合酸化物の少なくとも50質量%以上、特に70質量%以上、中でも90質量%以上、中でも95質量%以上（100%含む）を占める場合を包含する。

[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質量%以下、その他の元素をそれぞれ0.5質量%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] （本リチウム金属複合酸化物粒子）

本リチウム金属複合酸化物粒子は、層構造を有するリチウム金属複合酸化物であっても、スピネル型（Fd3-m）リチウム金属複合酸化物であってもよい。本発明の効果は、粒子表面層による影響が主であるから、これらいずれのリチウム金属複合酸化物であっても享受できると考えられるからである。

[0025] 但し、本項目では、本リチウム金属複合酸化物粒子の一例として、一般式 $(1) : \text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ で表わされる層構造を有するリチウム金属複合酸化物粒子を中心に説明する。

層構造を有するリチウム金属複合酸化物粒子とは、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粒子の意である。

[0026] 上記式(1)中の「 $1+x$ 」は、 $1.00 \sim 1.07$ 、中でも 1.01 以上或いは 1.07 以下、その中でも 1.02 以上 1.06 以下であるのが好ましい。

[0027] 上記式(1)中の「M」は、Mn、Co、Ni、及び、周期律表の第3族元素から第11族元素の間に存在する遷移元素および周期律表の第3周期までの典型元素の何れか1種以上であればよい。

ここで、周期律表の第3族元素から第11族元素の間に存在する遷移元素および周期律表の第3周期までの典型元素としては、例えばAl、V、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、In、Cu、Zn、Nb、Zr、Mo、W、Ta、Reなどを挙げることができる。

「M」は、例えばMn、Co、Ni、Al、V、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、In、Cu、Zn、Nb、Zr、Mo、W、Ta及びReのうちの何れか1種以上であればよく、Mn、Co及びNiの3元素のみから構成されていてもよいし、当該3元素に前記その他の元素の一種以上を含んでいてもよいし、その他の構成でもよい。

[0028] 上記式(1)中の「M」が、Mn、Co及びNiの3元素を含有する場合、Mn、Co及びNiの含有モル比率は、 $Mn : Co : Ni = 0.10 \sim 0.45 : 0.05 \sim 0.40 : 0.30 \sim 0.75$ であるのが好ましく、中でも $Mn : Co : Ni = 0.10 \sim 0.40 : 0.05 \sim 0.40 : 0.30 \sim 0.75$ であるのがさらに好ましい。

例えば一般式(2)： $Li_{1+x}(Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma})_{1-x}O_2$ で表される場合、次の比率であるのが好ましい。

式(2)において、 α の値は $0.10 \sim 0.45$ 、中でも 0.15 以上或いは 0.40 以下、その中でも 0.20 以上或いは 0.35 以下であるのが好ましい。

β の値は0.05～0.40、中でも0.05以上或いは0.30以下、その中でも0.05以上或いは0.25以下であるのがさらに好ましい。

γ の値は0.30～0.75、中でも0.40以上或いは0.70以下、その中でも0.45以上或いは0.65以下であるのが好ましい。

[0029] なお、上記一般式(1)(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。

[0030] (D50)

本リチウム金属複合酸化物粉体に関しては、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D50が10 μ mより小さいことが特徴の一つである。本リチウム金属複合酸化物粉体のD50が10 μ mより小さければ、スラリー保存時に粒子が沈降して不均一になることを防ぐことができる。

かかる観点から、本リチウム金属複合酸化物粉体のD50は、中でも8 μ m以下、その中でも7 μ m以下、その中でもさらに4 μ m以下であるのがより一層好ましい。

但し、スラリー粘度差の変化率を小さくする観点からは、本リチウム金属複合酸化物粉体のD50は、0.5 μ m以上であるのが好ましく、中でも1 μ m以上であるのが特に好ましい。

[0031] 本リチウム金属複合酸化物粉体の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。

[0032] (表面層)

本リチウム金属複合酸化物は、粒子表面の全面又は一部に、炭素を含有する表面層を備えていることが好ましい。

かかる表面層は、カップリング処理剤による表面処理によって形成することができる。例えばシランカップリング剤による表面処理によって表面層を形成すれば、該表面層は酸素とシリコンと炭素を含有することになり、チタ

ンカップリング剤による表面処理によって表面層を形成すれば、該表面層は酸素とチタンと炭素を含有することになり、アルミカップリング剤による表面処理によって表面層を形成すれば、該表面層は酸素とアルミニウムと炭素を含有することになる。

[0033] 当該表面層は、本リチウム金属複合酸化物粒子の表面全面を被覆するように存在してもよいし、表面に部分的に存在し、表面層が存在しない部分があってもよい。むしろ、当該表面層が本リチウム金属複合酸化物粒子の表面に部分的に存在し、粒子表面が露出して電解液と直接接触し得る方が、粒子表面での電気抵抗の上昇を抑制する観点からは好ましい。

[0034] (BET比表面積当たりの炭素量)

本リチウム金属複合酸化物は、BET比表面積当たりの炭素量が $1100 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g}) \sim 7500 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ であるのが好ましく、中でも $1100 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ 以上或いは $5000 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ 以下、その中でも $1100 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ 以上或いは $3000 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ 以下であるのが特に好ましい。

リチウム金属複合酸化物に関しては、粒度(D50)が $10 \mu\text{m}$ 未満であっても、粒子表面に有機物を付着させ、BET比表面積当たりの炭素量を $1100 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ 以上とすることにより、スラリー粘度の上昇を抑えることができ、スラリー評価においてヒステリシスを抑制することができ、且つ、高温サイクル時の放電容量の低下を抑えることができる。

但し、有機物の付着量が多過ぎると、充放電の際に粒子表面での電気抵抗となるようになるため、かかる観点から $7500 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ 以下、特に $5000 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ 以下、中でも特に $3000 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0035] BET比表面積当たりの炭素量を前記範囲に調整するには、焼成後に解砕または粉碎して得られたリチウム金属複合酸化物に対して適宜量のカップリング剤を使用して表面処理すればよい。

[0036] (粉体圧壊強度)

本リチウム金属複合酸化物粉体は、微小圧縮試験機を用いて粉体を圧壊することで求められる粉体圧壊強度の最小値が70MPaより大きいことが好ましい。

本リチウム金属複合酸化物粉体の粉体圧壊強度の最小値が70MPaより大きければ、リチウム二次電池の正極材料として使用した際、リチウム二次電池を充放電させた時に正極活物質の膨張・収縮が起こっても、粒子の崩壊を抑えることができる。この結果、特に高温サイクル時の容量維持率をさらに高めることができる。

かかる観点から、本リチウム金属複合酸化物粉体の粉体圧壊強度の最小値は70MPaより大きいことが好ましく、中でも75MPa以上、その中でも80MPa以上、さらには85MPa以上であることがより一層好ましい。

[0037] 本リチウム金属複合酸化物粉体の粉体圧壊強度の最小値を上記範囲に調整するには、例えば後述するスプレードライ法による製法に関しては、従来技術に比べて、焼成或いは熱処理後の解砕を強化して、D50を小さくすることにより粉体圧壊強度の最小値を70MPaより大きくすることができる。

他方、後述する共沈法による製法に関しては、従来技術に比べて、例えば焼成温度を下げたり、共沈粉の一次粒子の平均粒径を小さくしたり、二酸化炭素雰囲気焼成するなど、一次粒子の平均粒径を小さくすることにより、粉体圧壊強度の最小値を70MPaより大きくすることができる。

但し、これらの調整方法に限定されるものではない。

[0038] (製造方法)

次に、本リチウム金属複合酸化物粉体の製造方法について説明する。

[0039] 本リチウム金属複合酸化物粉体は、例えばリチウム塩化合物、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などの原料を秤量して混合し、湿式粉碎機等で粉碎した後、造粒し、焼成し、必要に応じて熱処理し、好ましい条件で解砕し、さらに必要に応じて分級した後、カップリング剤などを用いて表面処理すれば得ることができる。

[0040] 原料であるリチウム塩化合物としては、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。

[0041] マンガン塩化合物の種類は、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。

ニッケル塩化合物の種類は、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。

コバルト塩化合物の種類は、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。

[0042] 原料の混合は、水や分散剤などの液媒体を加えて湿式混合してスラリー化させるのが好ましい。そして、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砕機で粉砕するのが好ましい。但し、乾式粉砕してもよい。

[0043] 造粒方法は、前工程で粉砕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く、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、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できればよく、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)。

ただし、例えば所謂共沈法によって焼成に供する共沈粉を作製することも可能である(本明細書では「共沈法」と称する)。共沈法では、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、共沈粉を得ることができる。

[0044] なお、スプレードライ法では、粉体強度が相対的に低く、粒子間に空隙(ボイド)が生じる傾向がある。そこで、スプレードライ法を採用する場合には、従来の粉砕方法、例えば回転数1000rpm程度の粗粉砕機による解砕方法に比べて解砕強度を高めるのが好ましい。例えば高速回転粉砕機などによる解砕によって解砕強度を高めることにより、D50を小さくすることで、本発明が規定する範囲に調整するのが好ましい。

他方、共沈法においては、一次粒子が大きくなる傾向がある。そこで、共沈法を採用する場合には、従来の一般的な共沈法の場合に比べて、焼成温度を下げたり、焼成時間を短くしたり、共沈粉の一次粒子サイズを小さくしたり、或いは、二酸化炭素雰囲気中で焼成したりして、一次粒子の平均粒径を小さくして本発明が規定する範囲に調整するのが好ましい。

[0045] 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、800℃より高く、1000℃未満の温度(：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。)、好ましくは810～1000℃、より好ましくは810～950℃で0.5時間～30時間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。

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。

[0046] 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く、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 conditions で熱処理を行ってもよい。

[0047] 焼成後若しくは熱処理後の解砕は、前述のように高速回転粉碎機などを用いて解砕するのが好ましい。高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、高速回転粉碎機に限定する訳ではない。

高速回転粉碎機の一例としてピンミルを挙げることができる。ピンミルは、円盤回転型粉碎機として知られており、ピンの付いた回転盤が回転することで、内部を負圧にして原料供給口より粉を吸い込む方式の解砕機である。そのため、微細粒子は、重量が軽いため気流に乗りやすく、ピンミル内のクリアランスを通過する一方、粗大粒子は確実に解砕される。そのため、ピンミルによれば、粒子間の凝集や、弱い焼結部分を確実に解すことができると共に、粒子内に歪みが入るのを防止することができる。

高速回転粉碎機の回転数は4000rpm以上、特に5000～12000rpm、さらに好ましくは7000～10000rpmにするのが好ましい。

[0048] 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。

[0049] 焼成後の表面処理は、カップリング剤等を用いてリチウム金属複合酸化物の表面処理を行うのが好ましい。

カップリング剤の一例であるシランカップリング剤としては、有機官能基と加水分解性基を分子中に有する有機ケイ素化合物であればよく、中でも側鎖にアミノ基を有する有機ケイ素化合物を含むものが好ましい。具体的には、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

また、シランカップリング剤以外にも、アルミネート系カップリング剤や

チタネート系カップリング剤を用いることも可能である。

このようなカップリング剤を用いてリチウム金属複合酸化物の表面処理を行った場合、溶媒を揮発させるために加熱乾燥するのが好ましい。この際、温度は例えば40～200℃とするのが好ましい。

さらに、カップリング剤質量に対する添加溶媒量（質量）の比率は0.1～10、中でも0.1～5、その中でも0.1～3とするのが好ましい。カップリング剤質量に対する添加溶媒量（質量）の比率が0.1～10であれば、表面の被覆割合の調整をし易いばかりか、溶媒を揮発させ易くなるため、好ましい。

[0050] （特性・用途）

本リチウム金属複合酸化物粉体は、必要に応じて解砕・分級した後、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粉体と、カーボンブラック等からなる導電材と、テフロン（テフロンは、米国DUPONT社の登録商標です。）バインダー等からなる結着剤と、を混合してスラリー状の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、例えば負極には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（LiPF₆）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2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。

[0051] 本リチウム金属複合酸化物粉体を正極活物質として備えたりチウム電池は、充放電を繰り返して使用した場合に優れた寿命特性（サイクル特性）を発揮することから、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。

[0052] 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。

[0053] <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

[0054] 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が、本発明が以下に示す実施例に限定されるものではない。

[0055] <実施例 1>

分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩（サンノプロコ（株）製S N ディスパーサント5468）を、スラリー中固形分の6wt%となるようにイオン交換水に添加し、イオン交換水中へ分散剤を十分に溶解混合させた。

[0056] D50：7 μ mの炭酸リチウムと、D50：23 μ mで比表面積が40m²/gの電解二酸化マンガんと、D50：14 μ mのオキシ水酸化コバルトと、D50：22 μ mの水酸化ニッケルとを、モル比でLi：Mn：Ni：Co=1.04：0.26：0.51：0.19となるように秤量し、予め分散剤を溶解させた前述のイオン交換水中へ、上記順番通りに加えて混合攪拌し、固形分濃度50wt%のスラリーを調製した。湿式粉碎機で1300rpm、40分間粉碎してD50を0.5 μ mとした。

[0057] 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i-8）を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数24000rpm、スラリー供給量3kg/hr、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。

得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中450℃で仮焼を行った。続いて、仮焼粉を、静置式電気炉を用いて、910℃で20時間焼成した。

焼成して得られた焼成塊を乳鉢に入れて乳棒で解砕し、篩目開き5mmで篩分けした篩下品を高速回転粉碎機（ピンミル、楨野産業（株）製）で解砕した後（解砕条件：回転数10000rpm）、目開き53μmの篩で分級し、篩下のリチウム金属複合酸化物粉体を回収した。

回収したリチウム金属複合酸化物粉体の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.52}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ であった。

[0058] そして、リチウム金属複合酸化物粉体99質量部と、表面処理剤としてのn-オクチルトリエトキシシラン0.5質量部と、溶媒としてのメタノール0.5質量部とをカッターミル（岩谷産業株式会社製「ミルサー720G」）を用いて混合し、大気中140℃、1時間の熱処理を行うことで、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を得た。

[0059] <実施例2>

実施例1と同様にリチウム金属複合酸化物粉体を作製し、該リチウム金属複合酸化物粉体99質量部と、表面処理剤としてのn-オクチルトリエトキシシラン1質量部と、溶媒としてのメタノール1質量部とを用いて混合した以外は、実施例1と同様に、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を作製した。

[0060] <実施例3>

実施例1と同様にリチウム金属複合酸化物粉体を作製し、該リチウム金属複合酸化物粉体97質量部と、表面処理剤としてのn-オクチルトリエトキシシラン2質量部と、溶媒としてのメタノール1質量部とを用いて混合した以外は、実施例1と同様に、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を作製した。

[0061] <実施例4>

分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩（サンノプロコ（株）製SN

ディスパーサント5468)を、スラリー中固形分の6wt%となるようにイオン交換水に添加し、イオン交換水中へ分散剤を十分に溶解混合させた。

[0062] D50: $7\mu\text{m}$ の炭酸リチウムと、D50: $23\mu\text{m}$ で比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ の電解二酸化マンガんと、D50: $14\mu\text{m}$ のオキシ水酸化コバルトと、D50: $22\mu\text{m}$ の水酸化ニッケルとを、モル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1.04:0.26:0.51:0.19$ となるように秤量し、あらかじめ分散剤を溶解させたイオン交換水中へ上記順番通りに加えて混合攪拌し、固形分濃度50wt%のスラリーを調製した。湿式粉砕機で 1300rpm 、40分間粉砕してD50を $0.5\mu\text{m}$ とした。

[0063] 得られた粉砕スラリーを、熱噴霧乾燥機(スプレードライヤー、大川原化工機(株)製i-8)を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数 24000rpm 、スラリー供給量 $3\text{kg}/\text{hr}$ 、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。

得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中 450°C で仮焼を行った。続いて、仮焼粉を、静置式電気炉を用いて、 910°C で20時間焼成した。

焼成して得られた焼成塊を乳鉢に入れて乳棒で解砕し、目開き $53\mu\text{m}$ の篩で分級し、篩下の複合酸化物粉末を回収した。

回収した複合酸化物粉末を、分級機構付衝突式粉砕機(ホソカワミクロン製カウンタージェットミル「100AFG/50ATP」)を用いて、分級ローター回転数: 14900rpm 、粉砕空気圧力: 0.6MPa 、粉砕ノズル ϕ : 2.5×3 本使用、粉体供給量: $4.5\text{kg}/\text{h}$ の条件で粉砕を行い、リチウム金属複合酸化物粉体を得た。

得られたリチウム金属複合酸化物粉体(サンプル)の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.52}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ であった。

[0064] そして、リチウム金属複合酸化物粉体99質量部と、表面処理剤としてのn-オクチルトリエトキシシラン0.5質量部と、溶媒としてのメタノール0.5質量部とをカッターミル(岩谷産業株式会社製「ミルサー720G」

）を用いて混合し、大気中 140℃、1 時間の熱処理を行うことで、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を得た。

[0065] ＜実施例 5＞

実施例 4 と同様にリチウム金属複合酸化物粉体を作製し、該リチウム金属複合酸化物粉体 98 質量部と、表面処理剤としての *n*-オクチルトリエトキシシラン 1 質量部と、溶媒としてのメタノール 1 質量部とを用いて混合した以外は、実施例 4 と同様に、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を作製した。

[0066] ＜実施例 6＞

実施例 4 と同様にリチウム金属複合酸化物粉体を作製し、該リチウム金属複合酸化物粉体 97 質量部と、表面処理剤としての *n*-オクチルトリエトキシシラン 2 質量部と、溶媒としてのメタノール 1 質量部とを用いて混合した以外は、実施例 4 と同様に、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を作製した。

[0067] ＜実施例 7＞

実施例 4 と同様にリチウム金属複合酸化物粉体を作製し、該リチウム金属複合酸化物粉体 98 質量部と、表面処理剤としての 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1 質量部と、溶媒としてのメタノール 1 質量部とを混合し、大気中 100℃、1 時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 4 と同様に、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を作製した。

[0068] ＜実施例 8＞

実施例 4 と同様にリチウム金属複合酸化物粉体を作製し、該リチウム金属複合酸化物粉体 94 質量部と、表面処理剤としての 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 3 質量部と、溶媒としてのメタノール 3 質量部とを混合し、大気中 100℃、1 時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 4 と同様に、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を作製した。

[0069] ＜実施例 9＞

実施例 4 と同様にリチウム金属複合酸化物粉体を作製し、該リチウム金属

複合酸化物粉体 90 質量部と、表面処理剤としての 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 5 質量部と、溶媒としてのメタノール 5 質量部とを混合し、大気中 100℃、1 時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 4 と同様に、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体(サンプル)を作製した。

[0070] <実施例 10>

実施例 1 と同様にリチウム金属複合酸化物粉体を作製し、該リチウム金属複合酸化物粉体 98 質量部と、表面処理剤としてのアルミネート含有カップリング剤（味の素ファインテクノ株式会社 プレンアクト AL-M）1 質量部と、溶媒としてのイソプロピルアルコール 1 質量部とを混合し、大気中 100℃、1 時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様に、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体(サンプル)を作製した。

[0071] <実施例 11>

実施例 1 と同様にリチウム金属複合酸化物粉体を作製し、該リチウム金属複合酸化物粉体 98 質量部と、表面処理剤としてのチタネート含有カップリング剤（味の素ファインテクノ株式会社 プレンアクト KR-46B）1 質量部と、溶媒としてのイソプロピルアルコール 1 質量部とを混合し、大気中 100℃、1 時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様に、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体(サンプル)を作製した。

[0072] <実施例 12>

実施例 1 と同様にリチウム金属複合酸化物粉体を作製し、該リチウム金属複合酸化物粉体 98 質量部と、表面処理剤としての 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1 質量部と、溶媒としてのメタノール 1 質量部とを混合し、大気中 100℃、1 時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様に、表面処理リチウム金属複合酸化物粉体(サンプル)を作製した。

[0073] <比較例 1>

分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩（サンノプロコ（株）製 SN ディスパーサント 5468）を、スラリー中固形分の 6 wt % となるようにイオン交換水へ添加し、イオン交換水中へ分散剤を十分に溶解混合させた。

[0074] D50 : 7 μ m の炭酸リチウムと、D50 : 23 μ m で比表面積が 40 m² / g の電解二酸化マンガんと、D50 : 14 μ m のオキシ水酸化コバルトと、D50 : 22 μ m の水酸化ニッケルとを、モル比で Li : Mn : Ni : Co = 1.04 : 0.26 : 0.51 : 0.19 となるように秤量し、前述のように予め分散剤を溶解させた前述のイオン交換水中へ、上記順番通りに加えて混合攪拌し、固形分濃度 50 wt % のスラリーを調製した。湿式粉砕機で 1300 rpm、40 分間粉砕して D50 : を 0.5 μ m とした。

[0075] 得られた粉砕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 i-8）を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数 24000 rpm、スラリー供給量 3 kg / hr、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。

得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中 450℃ で仮焼を行った。続いて、仮焼粉を、静置式電気炉を用いて、910℃ で 20 時間焼成した。

焼成して得られた焼成塊を乳鉢に入れて乳棒で解砕し、篩目開き 5 mm で篩分けした篩下品を高速回転粉砕機（ピンミル、楨野産業（株）製）で解砕した後（解砕条件：回転数 10000 rpm）、目開き 53 μ m の篩で分級し、篩下のリチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を回収した。

回収したリチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）の化学分析を行った結果、Li_{1.04}Ni_{0.52}Co_{0.19}Mn_{0.25}O₂ であった。

[0076] <比較例 2>

分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩（サンノプロコ（株）製 SN ディスパーサント 5468）を、スラリー中固形分の 6 wt % となるようにイオン交換水へ添加し、イオン交換水中へ分散剤を十分に溶解混合させた。

[0077] D50 : 7 μ m の炭酸リチウムと、D50 : 23 μ m で比表面積が 40 m² / g の電解二酸化マンガんと、D50 : 14 μ m のオキシ水酸化コバルトと、D50 : 22 μ m の水酸化ニッケルとを、モル比で Li : Mn : Ni : Co = 1.04 : 0.26 : 0.51 : 0.19 となるように秤量し、前述の

ようにあらかじめ分散剤を溶解させたイオン交換水中へ、上記順番通りに加えて混合攪拌し、固形分濃度 50 wt % のスラリーを調製した。湿式粉碎機で 1300 rpm、40 分間粉碎して D50 : を 0.5 μ m とした。

[0078] 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 i-8）を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数 24000 rpm、スラリー供給量 3 kg/h、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。

得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中 450℃ で仮焼を行った。続いて、仮焼粉を、静置式電気炉を用いて、910℃ で 20 時間焼成した。

焼成して得られた焼成塊を、乳鉢に入れて乳棒で解砕し、目開き 53 μ m の篩で分級し、篩下の複合酸化物粉末を回収した。

[0079] 回収した複合酸化物粉末を、分級機構付衝突式粉碎機（ホソカワミクロン製カウンタージェットミル「100AFG/50ATP」）を用いて、分級ローター回転数：14900 rpm、粉碎空気圧力：0.6 MPa、粉碎ノズル ϕ : 2.5 $\times$ 3 本使用、粉体供給量：4.5 kg/h の条件で粉碎を行い、リチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）を得た。

得られたリチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.52}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ であった。

[0080] <炭素量の測定>

実施例及び比較例で得たリチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）について、固体中炭素分析装置（堀場製作所製 EMI A-110）を用いて、キャリアーガスを酸素、ガス圧 0.75 $\pm$ 0.05 kgf/cm² とし、EMI A-110 取扱説明書に記載の標準的な設定条件を用いて、炭素（C）の含有量を測定した。なお、高濃度試料の場合は、スケールオーバーにならないように試料質量を適宜減少させた。

[0081] <比表面積：BET>

実施例及び比較例で得たリチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）につい

て、サンプル（粉体）0.5 gを流動方式ガス吸着法比表面積測定装置MONOSORBLOOP（ユアサイオニクス株式会社製「製品名MS-18」）用ガラスセルに秤量し、前記MONOSORBLOOP用前処理装置にて、30 mL/minのガス量にて5分間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℃10分間、熱処理を行った。その後、前記MONOSORBLOOPを用い、サンプル（粉体）をBET一点法にて測定した。

なお、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。

[0082] <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体（サンプル）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）を水溶性溶媒に投入し、40%の流速中、40W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「MT3000II」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D50を求めた。

なお、測定の際の水溶性溶媒はエタノールを使用し、溶媒屈折率を1.36、粒子透過性条件を透過、粒子屈折率2.46、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D50とした。

[0083] <粉体圧壊強度の測定>

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体（サンプル）を、微小圧縮試験機（島津製作所製）を用いて、体積基準粒度分布によるD50 $\pm 2 \mu\text{m}$ の二次粒子1つ1つの圧壊強度（MPa）を10個測定し、測定値10個中の最小値を粒子圧壊強度の最小値（MPa）とした。

[0084] <シェアストレス及びスラリー粘度の評価方法>

実施例及び比較例で得たリチウム金属複合酸化物粉体（サンプル）8.0

gと、アセチレンブラック（電気化学工業製）0.6gと、NMP（N-メチルピロリドン）中にPVDF（キシダ化学製）12wt%溶解した液5gとを正確に計り取り、そこにNMPを6mL加え十分に混合し、スラリーを作製した。

[0085] 上記のようにして作製したスラリーを、スラリー評価装置RheoStress600（Thermo HAAKE社製）を用いて評価した。すなわち、上下2枚のプレート間にスラリーを挟み、上部を回転させ、1000[1/s]まで回転数を連続的に上げていき、せん断速度が100[1/s]になったときのスラリー粘度1[Pa s]と、引き続いて0[1/s]まで回転数を下げていき、せん断速度が100[1/s]になったときのスラリー粘度2[Pa s]の差を各サンプル毎測定し、この値をAとした。

[0086] 25℃、30%で3日間保存したスラリーを前記と同様にスラリー粘度の差を測定し、この値をBとした。

前記のAとBから、下記式により、スラリー粘度差の変化率（%）を計算した。

$$\text{スラリー粘度差の変化率} = (B - A / A) \times 100$$

そして、表1には、各実施例及び比較例のスラリー粘度差の変化率（%）を、比較例1のスラリー粘度差の変化率（%）を100（%）とした場合の相対値（%）として示した。

[0087] <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体（サンプル）8.0gと、アセチレンブラック（電気化学工業製）1.0gと、NMP（N-メチルピロリドン）中にPVDF（キシダ化学製）12wt%溶解した液8.3gとを正確に計り取り、そこにNMPを5mL加え十分に混合し、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、100μm～280μmのギャップに調整したアプリケーターで塗膜化し、140℃一昼夜真空乾燥した後、φ16mmで打ち抜き、4t/cm²でプレス厚密し、正極とした。

電池作製直前に 120°C で 120min 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体（正極活物質）とアセチレンブラック、P V D F の混合割合から正極活物質の含有量を求めた。

負極は $\phi 19\text{mm}\times$ 厚み 0.5mm の金属Liとし、電解液は、ECとDMCを3:7体積混合したものを溶媒とし、これに溶質として LiPF_6 を 1mol/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。

[0088]（高温サイクル寿命評価： 60°C 高温サイクル特性）

上記のようにして初期充放電効率を評価した後の電気化学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。

電池充放電する環境温度を 60°C 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4時間静置後、充放電範囲を $3.0\text{V}\sim 4.3\text{V}$ とし、充電は 0.1C 定電流定電位、放電は 0.1C 定電流で1サイクル充放電行った後、 1C にて充放電サイクルを50回行った。

51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（%）を高温サイクル寿命特性値として求めた。

表1には、各実施例及び比較例の高温サイクル寿命特性値を、比較例1の高温サイクル寿命特性値を 100（％） とした場合の相対値（%）として示した。

[0089]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2
D50	7	7	7	2	2	2	2	2	2	7	7	7	7	2
炭素量	1100	2500	2600	2400	3400	3500	4160	8125	13530	5935	2920	4645	900	800
BET	0.8	1.0	0.9	2.1	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.9
炭素量/BET	1375	2500	2889	1143	1789	1842	2080	4063	6765	5935	2920	4645	1000	421
粉体圧壊強度	76	76	77	85	89	91	92	90	86	78	77	78	75	84
スラリー粘度差の 変化率	13	17	29	56	87	70	41	35	30	10	30	24	100	156
60℃サイクル評価 (負極Li) 50サイクル後の 容量維持率	104	108	107	115	115	116	118	117	115	105	103	105	100	114

[0090] (考察)

粒度（D50）が10 μ m未満のリチウム金属複合酸化物であっても、粒

子表面に有機物を付着させ、BET比表面積当たりの炭素量を $1100 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ 以上とすることにより、溶媒との親和性を向上させることができ、スラリー中における分散性を向上させることができたため、スラリー粘度の上昇を抑えることができ、スラリー評価においてヒステリシスを抑制することができ、しかも、高温サイクル時の放電容量の低下を抑えることができた。但し、粒子表面の有機物量が大きくなり過ぎると、充放電の際に粒子表面での電気抵抗の上昇を招くようになるため、BET比表面積当たりの炭素量は $7500 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ 以下であるのが好ましいと考えられる。

このような効果は、主に表面層の影響が大きいと考えられ、リチウム金属複合酸化物の組成に大きく影響されることはないと考えられるため、少なくともリチウム金属複合酸化物に関しては、同様のことが言えるものと考えることができる。

[0091] さらにまた、表1の結果などから、本リチウム金属複合酸化物においては、粉体圧壊強度の最小値が 70 MPa より大きければ、中でも 75 MPa 以上であれば、その中でも 80 MPa 以上、さらには 85 MPa 以上であれば、高温サイクル時の容量維持率を効果的に高めることができることが分かった。これは、粉体圧壊強度の最小値が 70 MPa より大きいと、リチウム二次電池の正極材料として使用した際、リチウム二次電池を充放電させた時に正極活物質の膨張・収縮が起こっても、粒子の崩壊を抑えることができるためであると考えることができる。

[0092] なお、上記実施例は、特定の組成のリチウム金属複合酸化物粉体に関するものであるが、粒径と、比表面積当たりの炭素量とを規定して、スラリー保存中の粘度安定性を高めるという効果は、粉体粒子の組成にそれほど影響されるものではないと考えられるから、粒径と、比表面積当たりの炭素量とを規定して、スラリー保存中の粘度安定性を高めるという効果に関しては、組成にかかわらずリチウム金属複合酸化物全般について実施例と同様の効果が得られると考えられる。

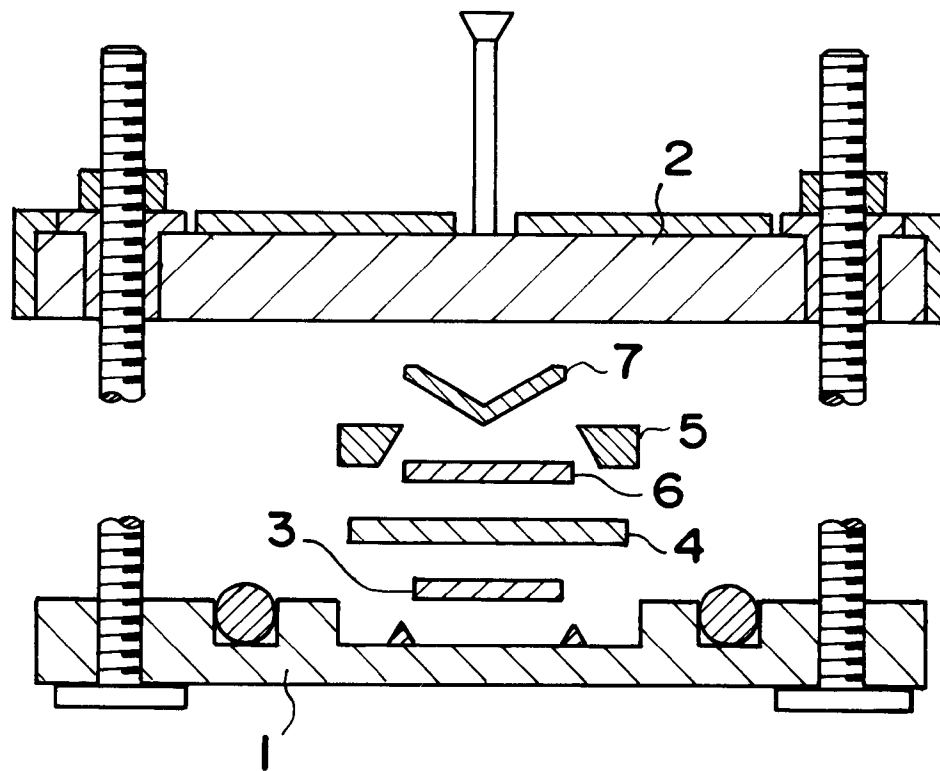
その中でも特に、リチウム金属複合酸化物を構成する金属元素の一部がリ

チウムで置換された、いわゆるリチウムリッチのリチウム金属複合酸化物は、粉体表面のpHが比較的高いために、スラリー粘度が上昇し易いという共通の課題を抱えているため、このような効果を特に期待することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 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（「D50」と称する）が $10\mu\text{m}$ より小さく、且つ、BET比表面積当たりの炭素量が $1100\text{ppm}/(\text{m}^2/\text{g}) \sim 7500\text{ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ であることを特徴とするリチウム金属複合酸化物。
- [請求項2] 一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ （M：Mn、Co、Ni、及び、周期律表の第3族元素から第11族元素の間に存在する遷移元素および周期律表の第3周期までの典型元素のうちの何れか1種以上）で表わされる請求項1に記載のリチウム金属複合酸化物。
- [請求項3] カップリング剤を用いて表面処理して得られた請求項1又は2に記載のリチウム金属複合酸化物。
- [請求項4] 微小圧縮試験機を用いて粉体を圧壊することで求められる粉体圧壊強度の最小値が 70MPa より大きい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イオン電池。
- [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ド電気自動車用または電気自動車用のリチウムイオン電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/525, C01G53/00, H01M4/36, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	WO 2011/105126 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), paragraphs [0022], [0055] to [0059], [0064] to [0070], [0090] to [0153] & US 2012/0321948 A1 & CN 102770991 A & KR 10-2012-0129926 A	1-6
Y	JP 2004-355824 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), entire text; all drawings (Family: none)	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
24 September, 2013 (24.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069185

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/082046 A1 (Seimi Chemical Co., Ltd.), 23 September 2004 (23.09.2004), page 5, line 22 to page 7, line 14; examples 2, 5 & US 2005/0220700 A1 & KR 10-2005-0044771 A & CN 1701451 A & TWB 00I323524	1-6
A	JP 2002-083596 A (Nikki Chemical Co., Ltd.), 22 March 2002 (22.03.2002), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2012/081348 A1 (NEC Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/525, C01G53/00, H01M4/36, H01M4/505

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y	WO 2011/105126 A1（日立マクセル株式会社）2011.09.01, [0022], [0055]-[0059], [0064]-[0070], [0090]-[0153] & US 2012/0321948 A1 & CN 102770991 A & KR 10-2012-0129926 A	1-6
Y	JP 2004-355824 A（住友金属鉱山株式会社）2004.12.16, 全文, 全図 (ファミリーなし)	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

2 4 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉田 安子

4 X

4 4 9 4

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

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
Y	WO 2004/082046 A1 (セイミケミカル株式会社) 2004. 09. 23, 第 5 頁 第 22 行～第 7 頁第 14 行, 実施例 2, 5 & US 2005/0220700 A1 & KR 10-2005-0044771 A & CN 1701451 A & TWB 00I323524	1-6
A	JP 2002-083596 A (日揮化学株式会社) 2002. 03. 22, 全文 (ファミ リーなし)	1-6
A	WO 2012/081348 A1 (日本電気株式会社) 2012. 06. 21, 全文 (ファミ リーなし)	1-6