

(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 11 月 20 日(20.11.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/185547 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063189
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 19 日(19.05.2014)
- (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 2013-105514 2013 年 5 月 17 日(17.05.2013) 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: 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 竹原製錬所内 Hiroshima (JP). 柴村 なつみ(SHIBAMURA, Natsumi); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目 5 - 1 三井金属鉱業株式会社 竹原製錬所内 Hiroshima (JP). トドロフ ヤンコマリノフ(TODOROV, Yanko Marinov); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目 5 - 1 三井金属鉱業株式会社 竹原製錬所内 Hiroshima (JP). 畑 祥巳(HATA, Yoshimi); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目 5 - 1 三井金属鉱業株式会社 竹原製錬所内 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, IR, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質

(57) Abstract: Provided is a novel positive electrode active material with which the quantity of gas generated as a result of a reaction with an electrolyte solution can be effectively suppressed. This positive electrode active material for a lithium secondary battery includes positive electrode active material particles in which an A layer including at least one from among titanium (Ti), aluminium (Al), and zirconium (Zr) is provided to the whole or portions of surfaces of lithium/manganese-containing composite oxide particles (also referred to as "core particles") which operate at a charging voltage in a range exceeding 4.3 V using metallic Li as a reference potential.

(57) 要約: 電解液との反応により発生するガスの発生量を有効に抑えることができる、新たな正極活物質を提供する。金属 Li 基準電位において、4.3 V を超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガン含有複合酸化物粒子 (「コア粒子」とも称する) の表面の全面又は一部に、少なくともチタン (Ti) 又はアルミニウム (Al) 又はジルコニウム (Zr) 又はこれらのうちの 2 種類以上を含有する A 層を備えた正極活物質粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質を提案する。



WO 2014/185547 A1

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用正極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池の正極活物質として好適に用いることができるリチウム二次電池用正極活物質に関する。

背景技術

[0002] 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。そのため、リチウム二次電池は、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、パワーツールなどの電動工具などの電源として広く用いられており、最近では、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へも応用されている。

[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を備えた二次電池であり、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] この種のリチウム二次電池の正極活物質としては、層構造をもつ LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 などのリチウム遷移金属酸化物のほか、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などのマンガン系のスピネル構造（Fd-3m）を有するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物が知られている。

[0005] スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物は、原料価格が安く、毒性がなく安全であり、しかも過充電に強い性質を有することから、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）などの大型電池用の次世代正極活物質として着目されている。また、3次元的にLiイオンの挿入・脱離が可能なスピネル型リチウム遷移金属酸化物（LMO）は、層構造をもつ LiCoO_2 などのリチウム遷移金属酸化物に比べて出力特性に優れているため、EV用電池、HEV用電池などのように優れた出力特性が要求される用途に

利用が期待されている。

[0006] 近年、 LiMn_2O_4 におけるMnサイトの一部を他の金属（Cr、Co、Ni、Fe、Cuなど）で置換することで、5V付近に作動電位を持つことが知られるようになり、現在、4.5V以上の作動電位を有する（5V級）マンガン系スピネル型リチウム遷移金属酸化物の開発が盛んに行われている。

[0007] 例えば特許文献1には、5V級の起電力を示すリチウム二次電池の正極活物質として、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物にクロムを必須添加成分とし、さらにニッケルまたはコバルトを添加してなる高容量スピネル型リチウムマンガン複合酸化物正極活物質が開示されている。

[0008] 特許文献2には、Li金属に対して4.5V以上の電位で充放電を行うスピネル構造の結晶 $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_4$ （但し、 $\text{M}:\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cu}$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種、 $0.25 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ ）が開示されている。

[0009] 特許文献3には、Liに対して4.5V以上の高電圧を有する高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池用正極材料として、 $\text{Li}_a(\text{M}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{A}_y)\text{O}_4$ （式中、 $0.4 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 2$ 、 $0 < a < 1.2$ である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれ、少なくともNiを含む一種以上の金属元素を含む。Aは、Si、Tiから選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む。但し、AがTiだけを含む場合には、Aの比率yの値は、 $0.1 < y$ である。）で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物が開示されている。

[0010] 特許文献4には、正極活物質のタップ密度とその正極活物質を用いてなる二次電池の初期放電容量との両方が共に高いことで容量密度が高い正極活物質として、式(1)： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5-1/4x-1/4y}\text{Mn}_{1.5-3/4x-3/4y}\text{B}_y\text{O}_4$ （ただし、式(1)中x、yは $0 \leq x \leq 0.025$ 、 $0 < y \leq 0.01$ ）で表されるスピネル構造を有するリチウムニッケルマンガン複合酸化物であって、メジアン径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、粒子径変動係数が $2.0 \sim 3.5\%$ であり、BET比表面積が $0.30 \sim 1.30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするリチウムニッ

ケルマンガンの複合酸化物が開示されている。

[0011] ところで、スピネル構造を有するリチウムニッケルマンガンの複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いた場合、電解液が分解してガスを発生することがあるという課題が指摘されていた。中でも、4.5 V以上の作動電位を有する（5 V級）マンガンのスピネル型リチウム遷移金属酸化物においては、特に解決すべき重大な課題であった。

[0012] このようなガス発生の原因として、従来は、正極活物質に含まれる不純物が電解液と反応することによってガスが発生すると考えられていたため、水洗によって水溶性の不純物を除去する方法が提案されている。

[0013] 例えば特許文献5には、リチウム化合物と、マンガンの化合物と、Ni、Al、Co、Fe、Mg及びCaからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属又は金属化合物とを混合し、焼成してリチウムマンガンの酸化物を得た後、そのリチウムマンガンの酸化物を水洗した後、ろ過乾燥することにより二次電池用正極活物質を得る二次電池用正極活物質の製法が提案されている。

[0014] そのほか、特許文献6、7及び8などにも、焼成して得られたスピネル型リチウム遷移金属酸化物を水洗して、粒子表面の不純物を除去する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開平11-73962号公報
特許文献2：特開2000-235857号公報
特許文献3：特開2003-197194号公報
特許文献4：特開2012-116720号公報
特許文献5：特開2000-306577号公報
特許文献6：特開平10-340726号公報
特許文献7：特開平10-188979号公報
特許文献8：特開平10-302795号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] ところが、前述のような水洗によって水溶性の不純物を除去しただけでは、ガス発生を効果的に抑えることができない場合があった。特に高い作動電位でリチウム二次電池を使用する場合、例えば金属Li基準電位において、4.3Vを超える領域の充電電圧で作動する場合は、水洗するだけでは、電解液との反応により発生するガスの発生量を有効に抑えることはできなかった。また、高い作動電位で使用する場合、電池の寿命特性を高めることが難しいという課題も抱えていた。

[0017] そこで本発明は、4.3Vを超える領域の充電電圧で作動する正極活物質に関して、水洗によって水溶性の不純物を除去する考え方とは異なる着想に立って、寿命特性を向上させることができると共に、電解液との反応により発生するガスの発生量を有効に抑えることができる、新たなリチウム二次電池用正極活物質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

[0018] 本発明は、金属Li基準電位において、4.3Vを超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガ含有複合酸化物粒子（「コア粒子」とも称する）の表面の全面又は一部に、少なくともチタン（Ti）又はアルミニウム（Al）又はジルコニウム（Zr）又はこれらのうちの2種類以上を含有する層（「A層」と称する）を備えた正極活物質粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質を提案する。

発明の効果

[0019] 本発明が提案するリチウム二次電池用正極活物質は、リチウムマンガ含有複合酸化物粒子（コア粒子）の表面の全面又は一部に、少なくともチタン（Ti）又はアルミニウム（Al）又はジルコニウム（Zr）又はこれらのうちの2種類以上を含有するA層を設けたことにより、リチウムマンガ含有複合酸化物粒子と電解液との反応を抑制することができ、寿命特性を向上させることができると共に、充放電を繰り返しても電池容量を維持することができるため、電解液との反応により発生するガスの発生量を有効に抑える

ことができる。よって、本発明が提案する二次電池用正極活物質は、各種リチウム電池の正極活物質として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 次に、本発明を実施するための形態例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0021] <本正極活物質>

本実施形態の一例に係る二次電池用正極活物質（以下「本正極活物質」と称する）は、リチウムマンガ含有複合酸化物粒子（「コア粒子」とも称する）の表面の全面又は一部に、少なくともチタン（Ti）又はアルミニウム（Al）又はジルコニウム（Zr）又はこれらのうちの2種類以上を含有するA層（以下「A層」と称する）を備えた正極活物質粒子（以下「本正極活物質粒子」と称する）を含むリチウム二次電池用正極活物質である。

[0022] 本正極活物質は、本正極活物質粒子を含んでいけばよいから、他の成分を含有してもよい。但し、好ましくは、本正極活物質中の70質量%以上、中でも90質量%以上、その中でも95質量%以上（100%含む）を本正極活物質粒子が占めるのが好ましい。

[0023] （コア粒子）

本正極活物質粒子のコア部を構成するコア粒子は、金属Li基準電位において、4.3Vを超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガ含有複合酸化物であればよい。

4.3Vを超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガ含有複合酸化物であればよいから、例えば充電電圧4.5Vを超える領域で作動し、当該領域のみで使用するリチウムマンガ含有複合酸化物であってもよいし、又、充電電圧3～4.5Vで作動し、当該領域で使用するリチウムマンガ含有複合酸化物であってもよい。

[0024] よって、本正極活物質粒子のコア部を構成するコア粒子は、3.5V以上4.5V未満の作動電位を有する4V級のリチウムマンガ含有複合酸化物であってもよいし、又、4.5V以上の作動電位を有する5V級のリチウム

マンガン含有複合酸化物であってもよい。

[0025] 本正極活物質粒子のコア部を構成するコア粒子は、例えば空間群 $Fd\bar{3}m$ に属する結晶構造を有するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物であっても、層状構造を備えたりチウムマンガン含有複合酸化物であってもよいし、オリビン構造を備えたりチウムマンガン含有複合酸化物であってもよいし、又、これら2種類以上の混合物であってもよい。A層を設けることによる効果は、コア粒子の組成にかかわらず得ることができると考えられるからである。

[0026] 中でも、寿命特性を向上させることができ、且つ、ガス発生を抑えることができる効果からすると、3.5V以上4.5V未満の作動電位を有する4V級のスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物（「本4V級スピネル」とも称する）、及び、4.5V以上の作動電位を有する5V級のスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物（「本5V級スピネル」と称する）が特に好ましい。その中でも、ガス発生を抑えることができる効果からすると、本5V級スピネルが特に好ましい。

[0027] 本4V級スピネルとしては、例えば $LiMn_2O_{4-\delta}$ におけるMnサイトの一部を金属元素で置換してなる結晶相を含むスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粒子（「本4V級スピネル粒子」と称する）を主成分として含有する粉末（「本4V級スピネル粉末」と称する）を挙げることができる。

[0028] 本5V級スピネルとしては、例えば、 $LiMn_2O_{4-\delta}$ におけるMnサイトの一部を、Liと、金属元素M1と、他の金属元素M2とで置換してなる結晶相を含むスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粒子（「本5V級スピネル粒子」と称する）を主成分として含有する粉末（「本5V級スピネル粉末」と称する）を挙げることができる。

[0029] 上記金属元素M1は、主に金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を発現させるのに寄与する置換元素であり、Ni、Co及びFeなどを挙げることができ、これらのうち少なくとも一種を含んでいればよく、M1として他の金属元素を含んでいてもよい。

金属元素M2は、主に結晶構造を安定化させて特性を高めるのに寄与する置換元素であり、例えば容量維持率向上に寄与する置換元素として、例えばMg、Ti、Al、Ba、Cr、Fe、Co及びNbなどを挙げることができる。これらMg、Ti、Al、Ba、Cr、Fe、Co及びNbのうち少なくとも一種を含んでいればよく、M2として他の金属元素を含んでいてもよい。

[0030] 本5V級スピネルの一例として、式(1)： $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Mn}_{2-a-c}\text{M1}_b\text{M2}_c]\text{O}_{4-\delta}$ で示されるスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を挙げることができる。

上記式(1)において、「a」は、0.00~1.0であればよく、中でも0.01以上或いは0.5以下、その中でも0.02以上或いは0.33以下であるのがより一層好ましい。

M1の含有量を示す「b」は、0.30~0.70であればよく、中でも0.35以上或いは0.60以下、その中でも0.40以上或いは0.60以下であるのがより一層好ましい。

M2の含有量を示す「c」は、0.001~0.400であればよく、中でも0.002以上或いは0.100以下、その中でも0.005以上或いは0.050以下であるのがより一層好ましい。

なお、上記各式における「4-δ」は、酸素欠損を含んでいてもよいことを示しており、酸素の一部がフッ素で置換されていてもよい。

[0031] 但し、本5V級スピネルは、Li、Mn、M1、M2及びOの機能を完全に妨げない限りにおいて、他の成分を含有してもよい。特に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、本スピネルの性能にほとんど影響しないと考えられるからである。

[0032] (A層)

A層は、少なくともチタン(Ti)又はアルミニウム(Al)又はジルコニウム(Zr)又はこれらのうちの2種類以上を含有していればよい。

A層は、さらにリン(P)を含有してもよい。リン(P)を含有したA層

としては、例えばTi及びPを含有したA層、Al及びPを含有したA層、Zr及びPを含有したA層、Ti、Al及びPを含有したA層、Ti、Zr及びPを含有したA層、Al、Zr及びPを含有したA層、Ti、Al、Zr及びPを含有したA層などを挙げることができる。

なお、A層は、Ti、Al、Zr、P及びC以外に他の元素を含有していてもよい。

[0033] また、A層の炭素含有量は少ないという特徴を有しており、それゆえ、本正極活物質の炭素含有量は、0.1質量%未満であるのが好ましい。

本正極活物質の炭素含有量は0.1質量%未満であるのが好ましく、中でも0.09質量%以下、その中でも0.08質量%以下であるのが好ましい。

[0034] A層は、コア粒子表面の全面を被覆するように存在してもよいし、又、コア粒子表面に部分的に存在し、当該A層が存在しない部分があってもよい。

コア粒子の表面の全面又は一部に、このようなA層を設けることにより、コア粒子と電解液との反応を抑制することができ、ガス発生を抑制できる。また、このようなA層は、リチウムイオンの移動に実質的に影響を及ぼさないという特性も備えている。

[0035] なお、コア粒子表面とA層との間に、他の層が介在していてもよい。例えば、チタンの酸化物を含有する層が介在していてもよい。

また、A層の表面側に他の層が存在していてもよい。

[0036] A層の厚さは、ガス発生抑制効果を高める観点から、0.1nm～200nmであるのが好ましく、中でも0.2nm以上或いは190nm以下、その中でも0.3nm以上或いは180nm以下であるのが好ましい。

[0037] このようなA層は、例えばコア粒子を表面処理することによって形成することができる。例えばチタン(Ti)又はアルミニウム(Al)又はジルコニウム(Zr)又はこれらのうちの2種類以上を含有するカップリング剤を用いて表面処理した後、300℃以上、好ましくは300～800℃、その中でも好ましくは300～600℃で加熱処理することにより形成すること

ができる。

[0038] (D 5 0)

本正極活物質は、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D 5 0が $3\ \mu\text{m}$ ～ $40\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、中でも $4\ \mu\text{m}$ 以上、その中でも $5\ \mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、さらにその中でも $10\ \mu\text{m}$ 以上或いは $40\ \mu\text{m}$ 以下、その中でも $13\ \mu\text{m}$ 以上或いは $30\ \mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい。

本正極活物質のD 5 0が $3\ \mu\text{m}$ ～ $40\ \mu\text{m}$ 、特に $5\ \mu\text{m}$ ～ $40\ \mu\text{m}$ であれば、電極作製上の観点から好都合である。

[0039] このように本正極活物質のD 5 0を上記範囲に調整するには、コア粒子の製造における焼成条件（温度、時間、雰囲気など）や焼成後の解砕強度（解砕機回転数など）を調整すればよい。但し、これらの方法に限定するものではない。

[0040] (D 1 0)

本正極活物質は、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D 1 0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、その中でも $3\ \mu\text{m}$ 以上或いは $18\ \mu\text{m}$ 以下、その中でも $4\ \mu\text{m}$ 以上或いは $16\ \mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい。

本正極活物質のD 1 0が $1\ \mu\text{m}$ 以上、特に $2\ \mu\text{m}$ 以上であれば、電極塗工時のスラリー分散性がより良好になり、 $16\ \mu\text{m}$ 以下であれば、電極塗工時のスラリーの著しい粘度低下を抑制することができる点で、好ましい。

このように本正極活物質のD 1 0を上記範囲に調整するには、コア粒子の製造における焼成条件（温度、時間、雰囲気など）や焼成後の解砕強度（解砕機回転数など）を調整すればよい。但し、これらの方法に限定するものではない。

[0041] (D m i n)

本正極活物質は、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D m i nが $10\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、

中でも $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、その中でも $0.3\ \mu\text{m}$ 以上、その中でも特に $0.5\ \mu\text{m}$ 以上或いは $8\ \mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい。

本正極活物質の D_{min} が $10\ \mu\text{m}$ 以下であるということは、少なくとも $10\ \mu\text{m}$ の粒径の本スピネル粒子を含有していることを意味しており、分級によって微粒粉を全て除去してなるものとは区別されるものである。

このように本正極活物質の D_{min} を上記範囲に調整するには、後述するように、沈降速度差を利用して、本正極活物質粒子表面に付着している微粒子粉を削除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。

[0042] (比表面積)

本正極活物質の比表面積(BET)は、 $0.01\sim 3.00\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましく、中でも $0.10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上或いは $2.00\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましく、その中でも $1.50\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましく、その中でも $1.00\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であるのが特に好ましく、さらにその中でも $0.80\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であるのがさらに好ましい。

一般的に、比表面積が大きくなれば電解液との反応性が高くなり、ガス発生し易くなるのが技術常識である。ところが、本スピネル粉末は、従来のスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物と同程度の比表面積を有しているにもかかわらず、ガス発生を抑えることができている点に特徴がある。

このように本正極活物質の比表面積を上記範囲に調整するには、例えば本焼成の温度を調整したり、分級したり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。

[0043] <本正極活物質の製造方法>

本正極活物質の製造方法の好ましい一例としては、例えば、リチウムマンガ含有複合酸化物粒子(コア粒子)を製造した後、チタンカップリング剤又はアルミ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・アルミカップリング剤又はアルミ・ジルコニウムカップリング剤などの表面処理剤を、有機溶媒に混合して表面処理を行い、次いで熱処理する工程を有す

る製造方法にて製造することができる。

[0044] (本スピネル粉末の製造方法)

リチウムマンガン含有複合酸化物粒子（コア粒子）の製造方法は、公知の方法を適宜採用すればよい。

ここでは、空間群Fd-3mに属する結晶構造を有するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物の粉末（「本スピネル粉末」と称する）の作製方法について説明する。

[0045] 本スピネル粉末は、原料、例えばリチウム化合物、マンガン化合物、M1金属塩合物、M2金属化合物などの原料を混合し、湿式粉砕機等で粉砕した後、熱噴霧乾燥機等を用いて造粒乾燥させ、焼成し、必要に応じて熱処理し、さらに必要に応じて分級して得ることができる。ただし、本スピネル粉末の製造方法がかかる製造方法に限定されるものではない。特にスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を水中に入れて攪拌する前の製造方法は任意である。例えば所謂共沈法によって焼成に供する造粒粉を作製してもよいし、焼成後の分離手段を他の方法に変更してもよい。

[0046] リチウム化合物としては、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が挙げられる。中でもリチウムの水酸化物塩、炭酸塩、硝酸塩が好ましい。

マンガン化合物としては、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、三酸化二マンガン、四酸化三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。

M1金属化合物及びM2金属化合物としては、M1又はM2金属の炭酸塩、硝酸塩、塩化物、オキシ水酸化塩、水酸化物などを用いることができる。

[0047] なお、原料中にホウ素化合物を配合してもよい。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。

このようなホウ素化合物を配合すると、本スピネルの結晶相のほかに、Ni、Mn及びBを含む前記複合酸化物相、例えば $\text{Ni}_5\text{MnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の結晶相が生じることになる。

[0048] 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く、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。

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）を用いて行うのが好ましい。

[0049] 焼成は、焼成炉にて、大気雰囲気下、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、 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 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。）で0.5時間～300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。

[0050] 熱処理は、大気雰囲気下において、 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは 700°C 以上或いは 800°C 以下の環境下に0.5～300時間置き、酸素を取

り込みし易くするようにするのが好ましい。

[0051] このように焼成後若しくは熱処理後、必要に応じて解砕及び分級を行うことにより、本スピネル粉末を得ることができる。

なお、このようにして得られた本スピネル粉末を水中に投入し、攪拌機などの攪拌手段で攪拌し、その後適宜静置し、上澄み液を除去し、沈降物を回収するという一連の分離処理を、少なくとも1回、好ましくは2回以上繰り返すことによって、さらにガス発生を抑制することができる本スピネル粉末を得ることができる。次にこの分離処理について説明する。

[0052] (分離処理)

上記分離処理において、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物(粉体)を投入する水は、pH 5～9、温度15～25℃で、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物(粉体)に対して1.2～2倍容量であるのが好ましい。

水のほかにエタノールなどの液を使用することも可能である。

[0053] 水を入れる水槽は、200mL～5000mLの大きさであるのが好ましい。

攪拌手段としては、攪拌機、マグネチックスターラーなどの任意の攪拌子を用いることができ、攪拌速度は、粉が沈殿せずに流動する程度、目安としては例えば回転速度200～250rpmで攪拌するのが好ましい。

攪拌後の静置時間は、粉体の大半が沈降し、且つ微粉が浮遊している状態の適宜時間を設定するのが好ましく、目安としては例えば1分～5分が好ましく、中でも2分以上或いは3分以下であるのが特に好ましい。

回収したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物(粉体)は、300℃以上に加熱するなど、表面近傍の水素(H)を十分に除去するのが好ましい。

[0054] (A層の形成方法)

次に、上記のようにして得た本スピネル粉末に対して、チタンカップリング剤又はアルミ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

・アルミカップリング剤又はアルミ・ジルコニウムカップリング剤などの表面処理剤を、有機溶媒に混合して表面処理を行い、乾燥させて有機溶媒を揮発させ、その後300℃以上の加熱処理をすることでA層を形成して本正極活物質を得ることができる。

[0055] 前記の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化合物であればよく、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。

[0056] このようなカップリング剤を用いて表面処理を行う場合、有機溶媒を揮発させるために例えば40～120℃に加熱して乾燥させる必要がある。その後、300℃以上、特に300～800℃、中でも300～600℃で加熱するのが好ましい。

このように300℃以上で加熱することで、A層の炭素量を低減できると共にA層を酸化させることができ、カップリング剤の種類によっては、寿命特性をさらに高めることができる場合がある。

[0057] 乾燥後の加熱処理は、酸素存在雰囲気中で行うのが好ましい。それは、乾燥後の加熱処理によって有機溶媒やカップリング剤の側鎖が除去されると同時に、活物質中の酸素も抜けてしまう可能性があるため、酸素存在雰囲気中を行うことによって当該酸素を補充するのが好ましいからである。かかる観点から、酸素存在雰囲気の中でも、大気雰囲気、酸素雰囲気中で行うのが好ましい。

なお、酸素雰囲気とは、大気雰囲気よりも酸素存在量が多い雰囲気を示す。

[0058] <本正極活物質の用途>

本正極活物質は、必要に応じて解砕・分級した後、各種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。

[0059] 本正極活物質を各種リチウム電池の正極活物質として利用する場合、例えば、本正極活物質と、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電池を構成することができる。

[0060] このように構成したリチウム電池は、例えばノート型パソコン、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、液晶テレビ、電気シェーバー、携帯ラジオ、ヘッドホンステレオ、バックアップ電源、メモリーカード等の電子機器、ペースメーカー、補聴器等の医療機器、電気自動車搭載用の駆動電源に使用することができる。中でも、優れたサイクル特性が要求される携帯電話機、PDA(携帯情報端末)やノート型パソコンなどの各種携帯型コンピュータ、電気自動車(ハイブリッド自動車を含む)、電力貯蔵用電源などの駆動用電源として特に有効である。

[0061] <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。

[0062] また、本発明で規定する各数値範囲は、特に断らない限り、四捨五入すると上限値及び下限値の範囲内に入る範囲を包含するものである。但し、好ましくは有効数字より下の桁を切り捨てた数値の範囲内である。

実施例

[0063] 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。表1に表面処理条件を示した。

[0064] <比較例 1>

炭酸リチウムと、電解二酸化マンガんと、水酸化ニッケルと、酸化チタンと、四硼酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) とを、 Li : 3.9 質量%、 Mn : 40.1 質量%、 Ni : 15.5 質量%、 Ti : 5.3 質量%、 B : 0.14 質量%となるように秤量し、水を加えて混合攪拌して固形分濃度 10 wt % のスラリーを調製した。

得られたスラリー (原料粉 500 g) に、分散剤として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) を前記スラリー固形分の 6 wt % 添加し、湿式粉砕機で 1300 rpm、20 分間粉砕して平均粒径 (D_{50}) を 0.5 μm 以下とした。

[0065] 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 12 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。

得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中 950°C で 70 時間焼成した後、大気中 700°C で 70 時間熱処理した。熱処理して得られた焼成粉を目開き 75 μm の篩で分級し、篩下粉を回収してスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末を得た。

得られたスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末は、X 線回折装置 (XRD) を用いて同定したところ、式 (1) : $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Mn}_{2-a-c}\text{M1}_b\text{M2}_c]\text{O}_{4-\delta}$ で示される 5 V 級スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物であった。

[0066] 上記で得たスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末 1 kg を、pH 6~7、温度 20°C、容量 2000 mL の水を入れた取っ手付きプラビーカー (容量 : 2000 mL) の中に投入し、攪拌機 (プロペラ面積 24 cm^2) を用いて 200~250 rpm の回転で 10 分間攪拌し、攪拌を停止して攪拌機を水中から取り出し、2 分間静置させた。そして、デカンテーションに

より、5 / 12 高さまでの上澄み液を除去し、残りを吸引ろ過機（ろ紙 131）を使用して沈降物を回収し、回収した沈降物を 120℃環境下で 24 時間静置して乾燥させた後、さらに品温が 500℃となるように加熱した状態で 24 時間静置して乾燥させた。

[0067] <実施例 1>

比較例 1 と同様にして得たスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末 100 質量部と、表面処理剤としてチタンカップリング剤（味の素ファインテクノ株式会社 プレンアクト（登録商標）KR-46B）1.0 質量部と、溶媒としてのイソプロピルアルコール 1.4 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）を用いて混合した。次いで、混合したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末を大気下で 100℃、1 時間の条件で乾燥器内に置いて乾燥を行い、次いで品温が 500℃となる状態を 5 時間維持するように加熱して、表面処理層付きスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

[0068] このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）について、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」）で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的に A 層が存在していた。また、該 A 層を EDS で分析したところ、チタン（Ti）とリン（P）を含有することが分かった。また、該 A 層の厚さは、場所によって異なっており、薄い部分は 0.1 nm、厚い部分は 50 nm であった。

[0069] <実施例 2>

実施例 1 で使用した表面処理剤を、アルミカップリング剤（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）に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で表面処理層付きスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）について、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」)で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的にA層が存在していた。また、該A層をEDSで分析したところ、アルミニウム(Al)を含有することが分かった。また、該A層の厚さは、場所によって異なり、薄い部分は0.1nm、厚い部分は40nmであった。

[0070] <実施例3>

比較例1の焼成温度950℃を、880℃に変更した以外は、比較例1と同様にしてスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末を得た。そして、このスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末に対して実施例1と同様に表面処理、乾燥、熱処理を行い、表面処理層付きスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末(サンプル)を得た。

このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末(サンプル)について、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」)で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的にA層が存在していた。また、該A層をEDSで分析したところ、チタン(Ti)とリン(P)を含有することが分かった。また、該A層の厚さは、場所によって異なり、薄い部分は0.1nm、厚い部分は20nmであった。

[0071] <比較例2>

炭酸リチウムと、電解二酸化マンガと、水酸化ニッケルと、酸化チタンと、四硼酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)とを、Li:3.9質量%、Mn:42.3質量%、Ni:14.3質量%、Ti:3.8質量%、B:0.14質量%となるように秤量して混合した以外は、比較例1と同様にしてスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末(サンプル)を得た。

[0072] <実施例4>

比較例2と同様にしてスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末を得た。そして、このスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末に対して表1に示した表面処理を実施し、表面処理層付きスピネル型リチウムマン

ガン含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）について、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」）で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的にA層が存在していた。また、該A層をEDSで分析したところ、アルミニウム（Al）を含有することが分かった。また、該A層の厚さは、場所によって異なっており、薄い部分は0.1 nm、厚い部分は30 nmであった。

[0073] <実施例5>

比較例2と同様にしてスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末を得た。そして、このスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末に対して、表1に示した表面処理を実施し、表面処理層付きスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）について、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」）で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的にA層が存在していた。また、該A層をEDSで分析したところ、チタン（Ti）とP（リン）を含有することが分かった。また、該A層の厚さは、場所によって異なっており、薄い部分は0.1 nm、厚い部分は20 nmであった。

[0074] <実施例6>

比較例2と同様にしてスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末を得た。そして、表1に示した表面処理を実施し、表面処理層付きスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。表面処理剤はジルコニウムカップリング剤（ケンリッチ・ペトロケミカルズ社製のKen-React（登録商標）のNZ12）を用いた。

このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）について、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「J E M - A R M 2 0 0 F」) で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的にA層が存在していた。また、該A層をE D Sで分析したところ、Z r (ジルコニウム) とP (リン) を含有することが分かった。また、該A層の厚さは、場所によって異なっており、薄い部分は0. 1 n m、厚い部分は9 0 n mであった。

[0075] <各種物性値の測定方法>

実施例及び比較例で得られたスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末 (サンプル) の各種物性値を次のように測定した。

[0076] (比表面積)

実施例及び比較例で得られたスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末 (サンプル) の比表面積 (B E T) を次のようにして測定した。

先ず、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 M O N O S O R B L O O P (ユアサイオニクス株式会社製「製品名 M S - 1 8」) 用ガラスセルに秤量し、前記 M O N O S O R B L O O P 用前処理装置にて、3 0 m L / m i n 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 M O N O S O R B L O O P を用い、サンプル (粉体) を B E T 式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。

[0077] (D 1 0、D 5 0、D m i n)

実施例及び比較例で得られたスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末 (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「M i c r o t o r a c S D C」) 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「M T 3 0 0 0 I I」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 1 0、D 5 0、D m i nを測定した。

なお、測定の際の水溶性溶媒は $60\mu\text{m}$ のフィルターを通し、溶媒屈折率を 1.33 、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 $0.133\sim 704.0\mu\text{m}$ 、測定時間を 30 秒とし、 2 回測定した平均値を $D10$ 、 $D50$ 、 D_{min} とした。

[0078] (炭素含有率測定)

実施例及び比較例で得られたスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）について、炭素含有率（表3中の「C量」）の測定を行った。分析装置及び測定条件次に示すとおりである。

- ・分析装置：固体中炭素分析装置（堀場製作所製、E M I A - 1 1 0）
- ・キャリアーガス：酸素（純度 99.95% 以上）、ガス圧 $0.75\pm 0.05\text{kgf}/\text{cm}^2$
- ・測定条件：E M I A - 1 1 0取扱説明書に記載の標準的な設定条件（燃焼設定時間は 60 秒に変更）

[0079] (成分測定)

実施例1、4、6及び比較例1、2で得たスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）のリチウム量、マンガ量、ニッケル量、チタン量、アルミニウム量及びジルコニウム量を、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析により測定し、表2に示した。

[0080] <電池評価>

実施例・比較例で作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）を、正極活物質として用いてラミネート型電池を作製しガス発生評価試験を実施し、 2032 型コイン型電池を作製し、高温サイクル評価試験を行った。

[0081] (ラミネート型電池の作製)

実施例・比較例で作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル） $89\text{wt}\%$ と、導電助材としてのアセチレンブラック $5\text{wt}\%$ と、結着材としてのP V D F $6\text{wt}\%$ とを混合し、NMP（N-メチルピロリドン）を加えてペースト状に調整した。このペーストを厚さ $15\mu\text{m}$ の

A l 箔集電体に塗布し、120℃で乾燥させた。その後、厚さ80 μm にプレスして正極シートを作製した。

[0082] 負極集電体として厚さ18 μm の銅箔を使用した。活物質としてグラファイト92 wt %と結着材としてPVDF 8 wt %を混合して、NMPを加えてペースト状に調製した。このペーストを負極集電体に均一に塗布し、100℃で乾燥させた。その後、厚さ80 μm にプレスして負極シートを作製した。

[0083] 上記で得られた正極シートを2.9 cm×4.0 cmの大きさに切り出して正極とする一方、上記で得られた負極シートを3.1 cm×4.2 cmの大きさに切り出して負極とし、正極と負極の間に、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶媒（容量比＝20：20：60）に、LiPF₆を1 mol/Lになるように溶解させ、更に添加剤としてビニレンカーボネートを2容積%添加した電解液を含浸させたセパレータ（多孔性ポリエチレンフィルム）を置き、ラミネート型電池を作製した。

[0084] （ガス発生評価試験）

上記した方法で作製したラミネート型電池を、12時間放置した後、電流密度0.2 mA/cm²で、測定環境25℃で両電極間の電位差が4.9 Vになるまで充電を行い、その後3.0 Vになるまで0.2 mA/cm²で放電を行った。その後測定環境温度を45℃にして4時間放置し上記と同電流値で、両電極間の電位差が4.9 Vになるまでの充電を行い、その電圧を7日間維持した後3.0 Vまでの放電を行った。

ここまでに発生するガス発生量（mL）は、浸漬容積法（アルキメデスの原理に基づく溶媒置換法）により計測した。

なお、表3の結果は、ラミネート型電池2個について、それぞれ測定した数値の平均値から算出したものであり、各実施例のガス発生量は、比較例1のガス発生量を100%とした際の相対値（%）で示した。

[0085] （2032型コイン型電池の作製）

上記で得られた正極シートをφ13の大きさに切り出して正極とする一方、上記で得られた負極シートをφ14の大きさに切り出して負極とし、正極と負極の間に、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶媒（容量比＝20：20：60）に、 LiPF_6 を1mol/Lになるように溶解させ、更に添加剤としてビニレンカーボネートを2容積％添加した電解液を含浸させたセパレータ（多孔性ポリエチレンフィルム）を置き、2032型コイン電池を作製した。

[0086]（高温サイクル評価試験）

これら2032型コイン電池を常温で4.9Vまで充電、3.0Vまで放電をし、これを3サイクル繰り返して初期活性を行った。

その後、2032型コイン電池を45℃の環境下にして0.5Cの充放電サイクル試験を実施した。

サイクル試験の指標としては、45℃の環境下でサイクル試験の3サイクル目の容量を基準に100％として、放電容量が70％に到達したサイクル数を用い、表3には、そのサイクル数を示した。

[0087] [表1]

	表面処理条件																
	カップリング剤		溶媒		乾燥		熱処理										
	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	雰囲気	温度 (℃)	雰囲気	温度 (℃)									
実施例1	Ti	1.0	イソ プロピル アルコール	1.4	大気 雰囲気下	100	大気 雰囲気下	500									
実施例2	Al			4.2			※酸素 雰囲気下										
実施例3	Ti																
実施例4	Al	3.0															
実施例5	Ti																
実施例6	Zr																

※ 酸素雰囲気下とするにあたり酸素流量0.5mL/minとして実施した

[0088] [表2]

	分析値(wt.%)					
	Li	Mn	Ni	Ti	Al	Zr
実施例1	3.97	39.3	15.5	5.10	<0.01	<0.01
実施例4	3.94	40.2	13.8	3.63	0.16	<0.01
実施例6	3.91	40.6	14.3	3.63	<0.01	0.027
比較例1	4.10	39.6	15.9	4.98	<0.01	<0.01
比較例2	3.94	40.7	14.2	3.67	<0.01	<0.01

[0089]

[表3]

	粒度分布測定結果			C量	BET	ガス量/ (比較例 1を10 0%とす る)	高温サイクル3サイ クル目の容量に対し て容量維持率70% となるサイクル数/ (3サイクル目の容 量を100%とする。)
	D50	D10	Dmin				
	μm	μm	μm	質量%	m^2/g		
実施例1	24.5	15.3	6.0	0.004	0.22	80	277
実施例2	26.0	14.4	6.0	0.01	0.20	90	250
実施例3	17.0	10.4	4.2	0.004	0.35	55	293
実施例4	16.4	7.2	1.5	0.004	0.78	20	253
実施例5	16.9	7.3	2.5	0.002	0.35	20	340
実施例6	16.8	7.4	2.5	0.025	0.35	20	300
比較例1	25.7	13.3	5.0	0.004	0.15	100	235
比較例2	16.2	6.2	1.5	0.004	0.25	60	235

[0090] (考察)

以上の結果、上記のようにコア粒子表面の全面又は一部に、少なくともチタン (Ti) 又はアルミニウム (Al) 又はジルコニウム (Zr) 又はこれらのうちの2種類以上を含有するA層を備えたりチウムマンガン含有複合酸化物粉末であれば、寿命特性を向上させることができ、しかも、電解液との反応により発生するガスの発生量を有効に抑えることができることが分かった。これは、コア粒子表面の活性点に選択的にA層が形成されるためと思われる。なお、A層の存在についてはX線光電子分光分析装置 (XPS) でも確認されている。

さらに、表2において、実施例1と比較例1、実施例4、6と比較例2を対比すると、カップリング剤成分由来の組成変化が確認できた。EDSによる分析結果と併せて、コア粒子表面の全面又は一部にA層が形成されたことを示している。

また、酸素存在雰囲気中で熱処理を行った実施例4、5及び6を見ると、ガス発生量がさらに低減されていることが分かった。これは、熱処理時に正極活物質から酸素が抜けることが、雰囲気中の酸素の供給によって抑制されたためと推察することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属Li基準電位において、4.3Vを超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガ含有複合酸化物粒子（「コア粒子」とも称する）の表面の全面又は一部に、少なくともチタン（Ti）又はアルミニウム（Al）又はジルコニウム（Zr）又はこれらのうちの2種類以上を含有する層（「A層」と称する）を備えた正極活物質粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 金属Li基準電位において、4.3Vを超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガ含有複合酸化物粒子（「コア粒子」とも称する）の表面の全面又は一部に、少なくともチタン（Ti）又はアルミニウム（Al）又はこれら両方を含有する層（「A層」と称する）を備えた正極活物質粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 炭素（C）含有量が0.1質量%未満であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項4] A層は、さらにリン（P）を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項5] A層の厚さは0.1nm～200nmであることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 比表面積が0.01～3.00m²/gであることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項7] 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3μm～40μmであることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項8] 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D10が1μm～20μmであることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項9] 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Dminが10μm以下であることを特徴とする請

求項 1 ～ 8 の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項10] 前記リチウムマンガン含有複合酸化物粒子は、金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を有するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粒子であることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項11] 前記リチウムマンガン含有複合酸化物粒子は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ におけるMnサイトの一部を、Liと、金属元素M1と、他の金属元素M2とで置換してなる結晶相を含むスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粒子であることを特徴とする、請求項1～10の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項12] 請求項1～11の何れかに記載されたりチウム二次電池用正極活物質を備えたりチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/505(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/505, H01M4/36

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2012/081348 A1 (NEC Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012), paragraphs [0011], [0019] to [0021], [0025], [0026], [0030], [0036], [0037], [0069] & US 2013/0224608 A1 & CN 103250282 A	1-3, 5-10, 12 4, 11
X Y	JP 2006-36545 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims; paragraphs [0012], [0044], [0045], [0084], [0088] & KR 10-2006-0046546 A & CN 1725534 A	1-3, 5-10, 12 4, 11

☒ 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
02 June, 2014 (02.06.14)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063189

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-89473 A (Tsinghua University), 10 May 2012 (10.05.2012), claims; paragraphs [0011], [0014], [0037], [0053] & US 2012/0027929 A1 & US 2012/0028114 A1 & US 2012/0028115 A1 & US 2012/0028118 A1 & US 2012/0028119 A1 & US 2012/0028120 A1 & US 2012/0028113 A1 & CN 102447106 A	1-10, 12 11
Y	WO 2006/123572 A1 (Sony Corp.), 23 November 2006 (23.11.2006), claims; paragraphs [0022], [0054], [0055] & US 2010/0173197 A1 & US 2013/0244113 A1 & KR 10-2008-0007469 A & CN 101223660 A	4
Y	WO 2012/165020 A1 (NEC Corp.), 06 December 2012 (06.12.2012), paragraphs [0022], [0023], [0062] & US 2014/0010550 A1 & KR 10-2014-0012734 A & EP 2659600 A1 & CN 103503338 A	11
A	JP 4-329267 A (Sony Corp.), 18 November 1992 (18.11.1992), claims; paragraphs [0005], [0008], [0016] & EP 511632 A1 & DE 69223174 T	1-12
A	JP 2000-264636 A (Toda Kogyo Corp.), 26 September 2000 (26.09.2000), claims; paragraphs [0019] to [0023] (Family: none)	1-12
A	WO 2013/024621 A1 (NEC Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), paragraphs [0012], [0017], [0018], [0025], [0036], [0037] (Family: none)	1-12
P, A	WO 2014/010730 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 16 January 2014 (16.01.2014), claims; paragraphs [0018], [0024], [0070], [0071] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	WO 2012/081348 A1（日本電気株式会社）2012.06.21, [0011], [0019] - [0021], [0025], [0026], [0030], [0036], [0037], [0069] & US 2013/0224608 A1 & CN 103250282 A	1-3, 5-10, 12 4, 11
X Y	JP 2006-36545 A（日本化学工業株式会社）2006.02.09, 特許請求の 範囲, 【0012】, 【0044】, 【0045】, 【0084】, 【0088】 & KR 10-2006-0046546 A & CN 1725534 A	1-3, 5-10, 12 4, 11

☒ 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

0 2 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

松嶋 秀忠

4 X

9 8 3 6

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
X Y	JP 2012-89473 A (ツインファ ユニバーシティ) 2012.05.10, 特許 請求の範囲, 【0011】, 【0014】, 【0037】, 【0053】 & US 2012/0027929 A1 & US 2012/0028114 A1 & US 2012/0028115 A1 & US 2012/0028118 A1 & US 2012/0028119 A1 & US 2012/0028120 A1 & US 2012/0028113 A1 & CN 102447106 A	1-10, 12 11
Y	WO 2006/123572 A1 (ソニー株式会社) 2006.11.23, 請求の範囲, [0022], [0054], [0055] & US 2010/0173197 A1 & US 2013/0244113 A1 & KR 10-2008-0007469 A & CN 101223660 A	4
Y	WO 2012/165020 A1 (日本電気株式会社) 2012.12.06, [0022], [0023], [0062] & US 2014/0010550 A1 & KR 10-2014-0012734 A & EP 2659600 A1 & CN 103503338 A	11
A	JP 4-329267 A (ソニー株式会社) 1992.11.18, 特許請求の範囲, 【0005】, 【0008】, 【0016】 & EP 511632 A1 & DE 69223174 T	1-12
A	JP 2000-264636 A (戸田工業株式会社) 2000.09.26, 特許請求の範 囲, 【0019】 - 【0023】 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2013/024621 A1 (日本電気株式会社) 2013.02.21, [0012], [0017], [0018], [0025], [0036], [0037] (ファミリーなし)	1-12
P, A	WO 2014/010730 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2014.01.16, 請求の範 囲, [0018], [0024], [0070], [0071] (ファミリーなし)	1-12