

(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
2015年3月19日(19.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/037737 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/074405
- (22) 国際出願日: 2014年9月16日(16.09.2014)
- (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 2013-191014 2013年9月13日(13.09.2013) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目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 竹原製煉所内 Hiroshima (JP). 山口 恭平(YAMAGUCHI, Kyohei); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目5-1 三井金属鉱業株式会社 竹原製煉所内 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 竹原製煉所内 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19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, 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: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池用正極材料

(57) Abstract: Provided is a positive electrode material for a lithium-ion cell comprising an excess-lithium layered lithium metal composite oxide that makes it possible to increase the volume energy density as an electrode and produce excellent rate characteristics. A positive electrode material for a lithium-ion cell comprising a lithium metal composite oxide having a layered structure represented by the following general formula: $\text{Li}_{1+x}\text{Ma}_{1-x-y}\text{Mb}_y\text{O}_2$ (where $x = 0.1$ to 0.33 , $y = 0$ to 0.3 , Ma necessarily contains Mn and at least one element selected from Ni and Co, the Mn content of the Ma is 30-80 mass%, and Mb is at least one element selected from a group comprising Al, Mg, Ti, Fe, and Nb), wherein the positive electrode material for a lithium-ion cell is characterized in that the primary particle average grain size is at least $1.0 \mu\text{m}$ and the tap density is at least 1.9 g/cm^3 .

(57) 要約: リチウム過剰型層状リチウム金属複合酸化物からなるリチウムイオン電池用正極材料に関し、電極としての体積エネルギー密度を上げることが可能であり、且つ、良好なレート特性を発揮することができるものを提供する。一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ma}_{1-x-y}\text{Mb}_y\text{O}_2$ ($x = 0.1 \sim 0.33$, $y = 0 \sim 0.3$, MaはMnを必ず含み、且つ、Ni及びCoから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含み、Ma中のMn含有量が30～80質量%、MbはAl、Mg、Ti、Fe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) で表わされる、層構造を有するリチウム金属複合酸化物からなるリチウムイオン電池用正極材料において、一次粒子平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ 以上であり、且つ、タップ密度が 1.9 g/cm^3 以上であることを特徴とするリチウムイオン電池用正極材料を提案する。

WO 2015/037737 A1

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン電池用正極材料

技術分野

[0001] 本発明は、層構造を有するリチウム金属複合酸化物、中でもリチウム過剰型層状リチウム金属複合酸化物（“リチウム過剰型層状正極材料” “OLO” などとも称される）からなるリチウムイオン電池用正極材料に関する。

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抜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 $R\bar{3}m$ （「 $\bar{3}$ 」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

、M e イオン及び酸化物イオンは、それぞれ3 a サイト、3 b サイト及び6 c サイトを占有する。そして、L i イオンからなる層（L i 層）とM e イオンからなる層（M e 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] このような層構造を有するリチウム金属複合酸化物としては、現在のところL i C o O₂が主流であるが、C oが高価であるため、最近、L i を過剰に添加して、C oの含有量を低減したリチウム過剰型層状リチウム金属複合酸化物（“リチウム過剰型層状正極材料” “O L O” などとも称される）が注目されている。

[0007] リチウム過剰型層状リチウム金属複合酸化物として知られている「 $x \text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x) \text{LiMO}_2$ 系固溶体（M=C o、N i など）」は、L i M O₂構造とL i₂M n O₃構造との固溶体である。L i₂M n O₃は高容量であるが、電気化学的に不活性である一方、L i M O₂は電気化学的に活性であるが、その理論容量は小さいことから、両者を固溶体化して、L i₂M n O₃の高容量を引き出しつつ、L i M O₂の電気化学的に高活性な性質を利用するというねらいで作製され、実際に高容量を得ることができると報告されている。具体的には、4.5 V以上で充電すると、L i C o O₂の実用量160 m A h / g に対し、200～300 m A h / g 程度まで実効容量が向上することが知られている。

[0008] 従来開示されている技術を見ると、層構造を有するリチウム金属複合酸化物（L i M_xO₂）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：L i N i_xM n_{1-x}O₂（式中、0.7 ≤ x ≤ 0.95）で示される活物質が開示されている。

[0009] 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、L i [L i_x(A_PB_QC_R)_{1-x}] O₂（式中、A、Bおよび

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。

[0010] 特許文献3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 g/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を提案している。

[0011] 特許文献4においては、例えば湿式粉砕機等でD50:が $2 \mu\text{m}$ 以下となるまで粉砕した後、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 $0.05 \sim 0.20$ 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。

[0012] 他方、上述したリチウム過剰型層状リチウム金属複合酸化物に関しては、例えば特許文献5において、式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ (式中、 x は約 $0.05 \sim$ 約 0.25 の範囲であり、 α は約 $0.1 \sim$ 約 0.4 の範囲であり、 β は約 $0.4 \sim$ 約 0.65 の範囲であり、 γ は約 $0.05 \sim$ 約 0.3 の範囲である)で表されるリチウム金属複合酸化物などが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 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2007-257985号公報

特許文献4：特許第4213768号公報（WO2008/091028）

特許文献5：特表2012-511809号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 前述したように、リチウム過剰型層状リチウム金属複合酸化物（OLO）の代表例として知られている $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LiMO}_2$ 系固溶体（M = Co、Ni など）は、質量当たりの充放電容量を増大させることができる反面、結晶を成長させることが難しいことから、電極としての体積エネルギー密度を高めることができず、電池の正極材料として課題を抱えていた。また、 Li_2MnO_3 は電気化学的に不活性であるため、レート特性が極めて悪いという課題も抱えていた。

[0015] そこで本発明は、リチウム過剰型層状リチウム金属複合酸化物からなるリチウムイオン電池用正極材料に関し、電極としての体積エネルギー密度を高めることができ、しかも良好なレート特性を実現することができる、新たなリチウムイオン電池用正極材料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

[0016] 本発明は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ma}_{1-x-y}\text{Mb}_y\text{O}_2$ （ $x = 0.10 \sim 0.33$ 、 $y = 0 \sim 0.3$ 、MaはMnを必ず含み、且つ、Ni及びCoから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含み、Ma中のMn含有量が30～80質量%、MbはAl、Mg、Ti、Fe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）で表わされる、層構造を有するリチウム金属複合酸化物を含むリチウムイオン電池用正極材料であって、一次粒子平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以上であり、且つ、タップ密度が $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とするリチウムイオン電池用正極材料を提案する。

発明の効果

[0017] 本発明が提案するリチウムイオン電池用正極材料は、リチウム二次電池の正極材料として用いることにより、電極としての体積エネルギー密度を有効に高めることができるばかりか、良好なレート特性、中でも充電時の良好なレート特性（「充電レート特性」とも称する）を実現することもできる。よって、本発明が提案するリチウムイオン電池用正極材料は、特に車載用の電池、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特に優れている。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例1で得たリチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）のXRDパターンである。

[図2]比較例1で得たリチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）のXRDパターンである。

[図3]比較例2で得たリチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）のXRDパターンである。

[図4]比較例1で得たリチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）のSEM画像である。

[図5]実施例1で得たリチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）のSEM画像である。

[図6]実施例1、比較例1で得たリチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）を使用した電池の充放電曲線を示したグラフである。

[図7]実施例1、比較例1で得たリチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）を使用した電池の充電レート特性指標を示したグラフである。

。

発明を実施するための形態

[0019] 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。

[0020] <本正極材料>

本実施形態のリチウムイオン電池用正極材料（以下「本正極材料」という）は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ma}_{1-x-y}\text{Mb}_y\text{O}_2$ （ $x=0.10\sim0.33$ 、 $y=0\sim0.3$ 、 Ma は Mn を必ず含み、且つ、 Ni 及び Co から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含み、 Ma 中の Mn 含有量が30～80質量%、 Mb は Al 、 Mg 、 Ti 、 Fe 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）で表わされる、層構造を有するリチウム金属複合酸化物を主成分として含有する粉体である。すなわち、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を主成分とする粉体である。

[0021] なお、「主成分として含有する」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、本正極材料の少なくとも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。

[0022] 本正極材料は、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、本正極材料の特性にほとんど影響しないと考えられるからである。

[0023] 上記一般式中の「 x 」は、0.10～0.33、中でも0.11以上或いは0.32以下、その中でも0.12以上0.31以下であるのがさらに好ましい。

また、上記一般式中の「 y 」は、0～0.30、中でも0.005以上或いは0.295以下、その中でも0.01以上0.29以下であるのがさらに好ましい。

[0024] 上記一般式中の「 Ma 」は、 Mn を必ず含み、且つ、 Ni 及び Co から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含み、 Ma 中の Mn 含有量が30～80質量%、中でも31質量%以上或いは79質量%以下、その中でも32質量%以上或いは78質量%以下を占めることが好ましい。

他方、「 Mb 」は、 Al 、 Mg 、 Ti 、 Fe 及び Nb からなる群から選ば

れる少なくとも1種以上の元素であればよい。

[0025] なお、上記一般式において、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。

[0026] <一次粒子の平均粒径>

本正極材料の一次粒子の平均粒径は $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、中でも $1.1\ \mu\text{m}$ 以上或いは $5.0\ \mu\text{m}$ 以下、その中でも $1.2\ \mu\text{m}$ 以上或いは $4.9\ \mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい

本正極材料は一次粒子の平均粒径を $1.0\ \mu\text{m}$ 以上にすることにより、レート特性、特に充電レート特性を有効に高めることができる。

[0027] 一次粒子の平均粒径は、走査電子顕微鏡を使用し、得られた顕微鏡写真からランダムに粒子を複数個、例えば10個選び、その一次粒子の短径を測定し、その測定した長さを縮尺より換算し、平均値を一次粒子平均粒径として求めることができる。

[0028] 一次粒子の平均粒径を上記範囲に調整するには、最初のステップとして、例えば LiMO_2 などからなる層構造を呈するリチウム金属複合酸化物を生成させ、その後、 Li 原料を添加して再焼成するようにして、結晶成長を促すと共に、遷移金属の組成比率（例えば $\text{Mn}:\text{Co}:\text{Ni}$ 比、 $\text{Li}:\text{Mn}$ 比等の組成比率）や原料粒度や焼成条件などによって調整するようにすればよい。例えば焼成温度を高めることにより一次粒子の平均粒径を大きくすることができる。

[0029] <タップ密度>

本正極材料のタップ密度（「T. D.」とも称する）は、 $1.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上、中でも $2.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上或いは $4.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下、その中でも $2.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上或いは $4.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であるのが好ましい。タップ密度が $1.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であれば、電極としての体積エネルギー密度を有効に高めることができる。

タップ密度は、例えば、振とう比重測定器を用いて、試料をガラス製メスシリンダーに入れて、所定のストロークで所定回数タップした場合の粉体充

填密度を測定して求めることができる。

[0030] このようなタップ密度を得るためには、例えば、固溶体正極を直接生成させるのではなく、最初のステップとして、例えば LiMO_2 などからなる層構造を呈するリチウム金属複合酸化物を生成させ、その後、 Li 原料を添加して再焼成するようにすればよい。このようにすれば、結晶成長を促すことができ、粉体密度を高めることができるばかりか、最初のステップで生成した層構造を呈するリチウム金属複合酸化物の粉体特性に起因してタップ密度を高めることができる。ただし、このような方法に限定されるものではない。

[0031] <結晶子サイズ>

本正極材料の結晶子サイズ、すなわちリートベルト法による測定方法（詳しくは、実施例の欄に記載）により求められる結晶子サイズは、 50 nm 以上であるのが好ましく、中でも 50 nm 以上或いは 300 nm 以下、その中でも 51 nm 以上或いは 290 nm 以下であるのが好ましい。

[0032] ここで、「結晶子」とは、単結晶とみなせる最大の集まりを意味し、XRD測定を行ってリートベルト解析を行うことにより求めることができる。

複数の結晶子によって構成され、SEM（例えば 3000 倍）で観察した際、粒界によって囲まれた最も小さな単位の粒子を、本発明では「一次粒子」という。したがって一次粒子には単結晶及び多結晶が含まれる。

かかる観点から、本正極材料の結晶子サイズは 50 nm 以上であれば、一次粒子をより大きくすることができ、電極としての体積エネルギー密度をより一層高めることができる。

[0033] 結晶子サイズを上記範囲に調整するには、最初のステップとして、例えば LiMO_2 などからなる層構造を呈するリチウム金属複合酸化物を生成させ、その後、 Li 原料を添加して再焼成するようにして、結晶成長を促すと共に、遷移金属の組成比率（例えば $\text{Mn}:\text{Co}:\text{Ni}$ 比、 $\text{Li}:\text{Mn}$ 比等の組成比率）や原料粒度や焼成条件などによって調整するようにすればよい。例えば焼成温度を高めることにより結晶子サイズを大きくすることができる。

[0034] なお、本発明において「結晶子」とは、単結晶とみなせる最大の集まりを

意味し、XRD測定を行いリートベルト解析を行うことにより求めることができる。

複数の結晶子によって構成され、SEM（例えば1000～5000倍）で観察した際、粒界によって囲まれた最も小さな単位の粒子を、本発明では「一次粒子」という。したがって、一次粒子には単結晶及び多結晶が含まれる。

[0035] <XRD>

本正極材料は、結晶構造XRD（X線回折）の回折パターンにおいて、 $2\theta = 20 \sim 22^\circ$ の範囲におけるメインピークの強度が、 $2\theta = 16 \sim 20^\circ$ の範囲におけるメインピークの強度に対して4.0%未満であるのが好ましく、中でも3.3%未満、その中でも3.0%未満、その中でも2.6%未満であるのがさらに好ましい。

[0036] ここで、 $2\theta = 20 \sim 22^\circ$ の範囲におけるメインピークとは、 $2\theta = 20 \sim 22^\circ$ の範囲に存在するピークのうちの最大強度のピークの意味であり、 $2\theta = 16 \sim 20^\circ$ の範囲におけるメインピークとは、 $2\theta = 16 \sim 20^\circ$ の範囲に存在するピークのうちの最大強度のピークの意味である。

[0037] 本正極材料において、 $2\theta = 20 \sim 22^\circ$ の範囲におけるメインピークは、 Li_2MnO_3 構造に起因するピークであると推察されるため、かかるピークの強度が、 $2\theta = 16 \sim 20^\circ$ の範囲におけるメインピーク、すなわち層状構造に起因するピークの強度に対して4.0%未満であるということは、 Li_2MnO_3 構造が殆どない単相構造若しくはそれに近い構造であると推察される。

[0038] このような特徴を有する本正極材料を製造するには、例えば、固溶体正極を直接生成させるのではなく、最初のステップとして、例えば LiMO_2 などからなる層構造を呈するリチウム金属複合酸化物を生成させ、その後、Li原料を添加して再焼成する方法を挙げることができる。ただし、このような方法に限定されるものではない。

[0039] <D50>

本正極材料の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、 $1\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、中でも $2\ \mu\text{m}$ 以上或いは $59\ \mu\text{m}$ 以下、その中でも特に $3\ \mu\text{m}$ 以上或いは $58\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。

本正極材料はD50が $1\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ であれば、電極作製上の観点から好都合である。

[0040] 本正極材料の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。

[0041] また、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。

[0042] <比表面積（SSA）>

本正極材料の比表面積（SSA）は、 $0.1 \sim 3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、中でも $0.2\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上或いは $2.9\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、その中でも特に $0.3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上或いは $2.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましい。

本正極材料の比表面積（SSA）が $0.1 \sim 3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ であれば、電極作製のし易さ、並びに、電池特性が良好になる観点から好ましい。

本正極材料の比表面積（SSA）を上記範囲に調整するには、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、この方法に限定されるものではない。

[0043] <製造方法>

次に、本正極材料の製造方法について説明する。

[0044] 本正極材料は、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て、 LiMO_2 （例えばMはCo、Niなど）などからなる層構造を呈するリチウム金属複合酸化物を作製した後、このリチウム金属複合酸化物にリチウム塩化合物を加えて、再び前記同様に混合し、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することで、得ることができる。

[0045] このように、固溶体正極を直接生成させるのではなく、最初のステップとして、例えば LiMO_2 などからなる層構造を呈するリチウム金属複合酸化物を生成させ、その後のステップで、Li原料を添加して再焼成することにより、結晶成長を促すことができるばかりか、最初のステップで生成した層構造を呈するリチウム金属複合酸化物の粉体特性に起因して粉体密度を高めることができるため、電極密度の高い正極を作製することができる。

[0046] 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。

なお、上記一般式における「M b」の原料は、特に限定するものではない。例えば各元素（A l、M g、T i、F e及びN bなど）の酸化物、水酸化物、炭酸化物などが好ましい。

[0047] 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。

[0048] 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（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。

[0049] 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、1500℃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℃以上或いは1300℃以下、より好ましくは820℃以上或いは1100℃以下の温度を、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。

ちなみに、遷移金属が原子レベルで固溶し単一相を示す焼成条件としては、一度、層構造化合物を焼成によって生成させたのち、Li原料を添加して、再び焼成する方法が挙げられる。

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。

[0050] 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の条件で熱処理を行ってもよい。

[0051] 焼成後若しくは熱処理後の解砕は、必要に応じて、前述のように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、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、高速回転粉砕機に限定する訳ではない。

高速回転粉砕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、円盤回転型粉砕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。

高速回転粉砕機の回転数は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。

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。

[0052] そして、このようにして得られた構造を呈するリチウム金属複合酸化物にリチウム塩化合物を加えて、再び上記同様に前混合し、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することで、本正極材料を得ることができる。

この際、混合、焼成、熱処理、解砕、分級などは、上述したように実施すればよいが、 LiMO_2 粉体の条件と一致させる必要はない。

[0053] <特性・用途>

本正極材料は、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、本正極材料と、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、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（ 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。

[0054] 本正極材料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。

[0055] <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

[0056] 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。

[0057] <比較例1>

組成が $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.575}\text{Mn}_{0.275}\text{O}_2$ となる様に、炭酸リチウムと、電解二酸化マンガンと、水酸化ニッケルとを秤量し、水を加えて混合攪拌して固形分濃度10wt%のスラリーを調製した。

得られたスラリー（原料粉500g）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6wt%添加し、湿式粉砕機で1200rpm、20分間粉砕して平均粒径（D50）を0.5μm以下として粉砕スラリーを得た。

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12kg/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った。造粒粉の平均粒径（D50）は15μmであった。

[0058] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、昇温速度1.3℃/minにて950℃まで昇温し、950℃で20時間維持した。その後、降温速度1.3℃/minにて700℃まで降温し、700℃で10時間維持した後、降温速度1.3℃/minにて常温まで冷却した。得られた粉を解砕し、再

度、静置式電気炉を用いて、大気中で昇温速度 $1.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 950°C まで昇温し、 950°C で 20 時間維持した後、降温速度 $1.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 700°C まで降温し、 700°C で 10 時間維持した後、降温速度 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて常温まで冷却した。その後、得られた粉を解砕し、目開き $53\mu\text{m}$ の篩にて分級を行い、篩下粉を回収して、リチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

得られたリチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.56}\text{Mn}_{0.27}\text{O}_2$ であることが確認された。

[0059] <比較例 2>

組成が $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ となる様に、炭酸リチウムと、電解二酸化マンガンを、水酸化ニッケルとを秤量し、水を加えて混合攪拌して固形分濃度 $10\text{wt}\%$ のスラリーを調製した。

得られたスラリー（原料粉 500g ）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 $6\text{wt}\%$ 添加し、湿式粉砕機で 1200rpm 、20 分間粉砕して平均粒径（ D_{50} ）を $0.5\mu\text{m}$ 以下として粉砕スラリーを得た。

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 $12\text{kg}/\text{hr}$ 、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った。造粒粉の平均粒径（ D_{50} ）は $15\mu\text{m}$ であった。

[0060] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、昇温速度 $1.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 950°C まで昇温し、 950°C で 20 時間維持した。その後、降温速度 $1.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 700°C まで降温し、 700°C で 10 時間維持した後、降温速度 $1.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて常温まで冷却した。その後、得られた粉を解砕し、目開き $53\mu\text{m}$ の篩にて分級を行い、篩下粉を回収して、リチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

得られたリチウムマンガニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.21}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.39}\text{O}_2$ であることが確認された。

[0061] <実施例 1>

組成が $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.47}\text{Mn}_{0.47}\text{O}_2$ となる様に、炭酸リチウムと、電解二酸化マンガンを、水酸化ニッケルとを秤量し、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 1200 rpm、20 分間粉砕して平均粒径（D50）を 0.5 μm 以下として粉砕スラリーを得た。

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℃ となるように温度を調節して造粒乾燥を行った。造粒粉の平均粒径（D50）は 15 μm であった。

[0062] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中で昇温速度 1.5℃/min にて 700℃ まで昇温し、700℃ で 20 時間維持した。その後、降温速度 1.5℃/min にて常温まで冷却した。次に、再び静置式電気炉を用いて、大気中で昇温速度 1.5℃/min にて 1000℃ まで昇温し、1000℃ で 30 時間維持した（この加熱維持処理を「本焼成 1」と称する。）後、降温速度 1.5℃/min にて常温まで冷却した。こうして得られた焼成粉を解砕し、目開き 53 μm の篩にて分級を行い、篩下粉を回収した。

回収した粉体の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.47}\text{Mn}_{0.47}\text{O}_2$ であることが確認された。

[0063] 次に、回収した篩下粉に、目的組成 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.45}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$ となるように、炭酸リチウムを添加し、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、大気中で昇温速度 1.3℃/min にて 1

050℃まで昇温し、1050℃で20時間維持した（この加熱維持処理を「本焼成2」と称する。）後、降温速度1.3℃/minにて常温まで冷却した。こうして得られた焼成粉を解砕し、目開き53μm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（サンプル）を得た。

得られたリチウムマンガニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ であることが確認された。

[0064] <実施例2>

組成が $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.38}\text{O}_2$ となる様に、炭酸リチウムと、電解二酸化マンガニと、水酸化ニッケルとを秤量して混合すると共に、本焼成1の加熱維持温度を800℃に変更して、実施例1同様に、篩下粉を回収した。回収した粉体の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.38}\text{O}_2$ であることが確認された。

次に、回収した篩下粉に、目的組成 $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{0.50}\text{Ni}_{0.34}\text{O}_2$ となるように、炭酸リチウムを添加すると共に、本焼成2の加熱維持温度を1000℃に変更した以外、実施例1と同様にリチウムマンガニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

得られたリチウムマンガニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{0.50}\text{Ni}_{0.34}\text{O}_2$ であることが確認された。

[0065] <実施例3>

組成が $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{0.37}\text{Ni}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ となる様に、炭酸リチウムと、電解二酸化マンガニと、水酸化ニッケルと、水酸化アルミニウムを秤量して混合すると共に、本焼成1の加熱維持温度を1000℃に変更して、実施例1同様に、篩下粉を回収した。回収した粉体の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{0.37}\text{Ni}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ であることが確認された。

次に、回収した篩下粉に、目的組成 $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{0.34}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ となるように、炭酸リチウムを添加すると共に、本焼成2の加熱維持温度を1000℃に変更した以外、実施例1と同様にリチウムマンガニッケル含

有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

得られたリチウムマンガンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）の化学分析を行った結果、 $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{0.34}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ であることが確認された。

[0066] ＜タップ密度（T. D.）の測定＞

実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）50gを150mlのガラス製メスシリンダーに入れ、振とう比重測定器（（株）蔵持科学器械製作所製KRS-409）を用いてストローク60mmで540回タップした時の粉体充填密度（T. D.）を求めた。

[0067] ＜リートベルト法による結晶子サイズの測定＞

Cu-K α 線を用いたX線回折装置（ブルカー・エイエックスエス（株）製D8ADVANCE）を使用して、実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）の粉末X線回折測定を行った。この際、Fundamental Parameterを採用して解析を行った。回折角 $2\theta = 15 \sim 120^\circ$ の範囲より得られたX線回折パターンを用いて、解析用ソフトウェアTopas Version 3を用いて行った。

[0068] 結晶構造は、空間群R $\bar{3}$ -mの三方晶（Trigonal）に帰属され、その3aサイトは、Li、3bサイトにMn、Co、Ni、及び過剰なLi分xにより占有され、そして6cサイトはOに占有されていると仮定し、酸素の席占有率（Occ.）及び等方性温度因子（ $\text{Beq. ; isotropic temperature factor}$ ）を変数とし、 $\text{Rwp} < 5.0$ 、 $\text{GOF} < 1.3$ まで精密化を行った。

[0069] なお、上記のRwpおよびGOFは以下の式により求められる値である（参照：「粉末X線解析の実際」（社）日本分析化学X線分析研究懇談会編、朝倉書店発行、2002年2月10日、p107の表6.2）。

$$\text{Rwp} = [\sum_i w_i \{y_i - f_i(x)\}^2 / \sum_i w_i y_i^2]^{1/2}$$

$$\text{Re} = [(N - P) / \sum_i w_i y_i^2]^{1/2}$$

$$\text{GOF} = \text{Rwp} / \text{Re}$$

但し、 w_i は統計的重み、 y_i は観測強度、 $f_i(x)$ は理論回折強度、 N は全データ点数、 P は精密化するパラメータの数を示している。

[0070] 精密化の手順としては、酸素の z 座標および席占有率を変数とした状態で、以下の(1)～(3)の操作を順番に行った。

[0071] (1) 3bサイトの等方性温度因子のみを変数として精密化。

(2) 6cサイトの等方性温度因子のみを変数として精密化。

(3) 3aサイトの等方性温度因子のみを変数として精密化。

[0072] 上記(1)～(3)の手順は、各変数に変動しなくなるまで繰り返し行った。その後、酸素の z 座標および席占有率を固定値に戻し、結晶子サイズ(Gauss)と結晶歪み(Gauss)を変数とした状態で、数値の変動がなくなるまで繰り返し精密化を行い、結晶子サイズ(Gauss)を求めた。

[0073] その他、測定・リートベルト法解析に使用した機器仕様・条件等は以下の通りである。

Sample disp (mm) : Refine

Detector : PSD

Detector Type : VANTEC-1

High Voltage : 5616V

Discr. Lower Level : 0.45V

Discr. Window Width : 0.15V

Grid Lower Level : 0.075V

Grid Window Width : 0.524V

Flood Field Correction : Disabled

Primary radius : 250mm

Secondary radius : 250mm

Receiving slit width : 0.1436626mm

Divergence angle : 0.3°

Filament Length : 12mm

Sample Length: 25mm
Receiving Slit Length: 12mm
Primary Sollers: 2.623°
Secondary Sollers: 2.623°
Lorentzian, 1/Cos: 0.01630098Th
[0074] Det. 1 voltage: 760.00V
Det. 1 gain: 80.000000
Det. 1 discr. 1 LL: 0.690000
Det. 1 discr. 1 WW: 1.078000
Scan Mode: Continuous Scan
Scan Type: Looked Coupled
Spinner Speed: 15rpm
Divergence Slit: 0.300°
Start: 15.000000
Time per step: 1s
Increment: 0.01460
#steps: 7152
Generator voltage: 35kV
Generator current: 40mA

[0075] <XRD強度比の計算>

上記のようにして得られたX線回折パターンを用いて、解析用ソフトウェアEVA Version 11.0.0.3を用いて、 $K\alpha 2$ およびバックグラウンド除去を行った。除去を行ったX線回折パターンを用いて、 $2\theta = 20 \sim 22^\circ$ の範囲におけるメインピークのピーク強度と、 $2\theta = 16 \sim 20^\circ$ の範囲におけるメインピークのピーク強度を計測し、下記計算式より、表2に示した「XRD強度比」を算出した。

XRDのピーク強度比 = { ($2\theta = 20 \sim 22^\circ$ におけるメインピーク強度) / ($16 \sim 20^\circ$ の範囲におけるメインピーク強度) } $\times 100$

[0076] <一次粒子平均粒径の測定>

一次粒子の平均粒径は、走査電子顕微鏡（H I T A C H I S - 3 5 0 0 N）を使用し、加速電圧20 k V、倍率5000倍にて観察し、印刷した写真からランダムに粒子を10個選び、定規でその一次粒子の短径を測定した。その測定した長さを縮尺より換算し、平均値を一次粒子平均粒径とし、表2には「一次粒子径」として示した。

[0077] <50%積算径（D50）の測定>

実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）の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「M i c r o t o r a c A S V R」）を用い、サンプル（粉体）を水溶性溶媒に投入し、40 mL / s e cの流速中、40 w a t t s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「H R A（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D50を求めた。

なお、測定の際の水溶性溶媒には60 μ m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 μ m、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。

[0078] <比表面積（SSA）の測定（BET法）>

実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）の比表面積（SSA）を次のようにして測定した。

まず、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MONOSORB LOOP（ユアサアイオニクス株式会社製「MS - 18」）用ガラスセルに秤量し、前記MONOSORB LOOP用前処理装置にて、30 mL / 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MONOSORB LOOPを用い、サンプル（粉体）をBETー

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。

[0079] <電極の作製方法>

実施例・比較例で得られたリチウムマンガニック含有複合酸化物粉末（サンプル）89wt%と、導電助材としてのアセチレンブラック5wt%と、結着材としてのPVDF6wt%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 μ mのAl箔集電体に塗布し、70℃、120℃で乾燥させた。その後、20MPaの圧力でプレスを3度施して正極シートを作製した。

[0080] <電極密度の評価方法>

上記で得られた正極シートの面積と、マイクロメータ（MITUTOYO MDC-30）を用いて測定した正極シートの厚みをかけて正極シート体積を求めた。次に、正極シートの重量からAl箔の重量を差し引いて正極自体の重量を求めた。正極自体の重量を正極シート体積で除算して電極密度を求めた。

なお、表2には、比較例1の電極密度を100とした場合の相対値（指標）を示した。

[0081] <評価用セルの作製方法>

上記で得られた正極シートを ϕ 13mmの大きさに切り出して正極とし、200℃、6時間乾燥させた。一方、リチウム金属を ϕ 15mmの大きさに切り出して負極とし、正極と負極の間に、カーボネート系の混合溶液に、LiPF₆を1mol/Lになるように溶解させ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（電気化学評価用セル）を作製した。

[0082] （1サイクルの充放電効率）

上記のようにして準備した、2032型コイン電池を用いて次に記述する方法で1サイクルの充放電容量と充放電効率を求めた。すなわち、正極中の正

極活物質の含有量から、 25°C にて 0.2C 電流値で、 4.9V まで充電したときの容量から活物質の充電容量 (mAh/g) を求めた。休止時間を 10min とし、次に 0.2C 電流値で 2.0V まで放電した時の容量から活物質の初期放電容量 (mAh/g) を求めた。充電容量に対する放電容量の比率を1サイクルの充放電効率 (%) とした。

[0083] (1サイクルの充放電容量)

上記のようにして準備した、 2032 型コイン電池を用いて次に記述する方法で1サイクルの充放電容量と充放電効率を求めた。すなわち、正極中の正極活物質の含有量から、 25°C にて 0.2C 電流値で、 4.9V まで一定電流値で充電し (CC 充電)、 4.9V に達した後、一定電圧値で充電した (CV 充電) ときの容量から活物質の総充電容量 (mAh/g) を求めた。休止時間を 10min とし、次に 0.2C 電流値で 2.0V まで一定電流値で放電した時の容量から活物質の初期放電容量 (mAh/g) を求めた。

[0084] (レート特性の評価)

上記のようにして初期充放電効率を評価した後の 2032 型コイン電池 (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、レート特性を評価した。

電池充放電する環境温度を 25°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、充放電範囲を $2.0\text{V}\sim 4.6\text{V}$ とし、充電は 0.2C 電流値で充電を行い、次に 2C 電流値で放電を行った。放電後、さらに 1.0C 、 0.5C 、 0.2C 、 0.1C の放電を順に行った。各放電の間には 10 分間の休止を行った。前記充電と各レートの放電の組み合わせを3サイクル繰り返した。下記式のように、3サイクル目の各レートの放電容量の合計に対する 2.0C の放電容量の比率をレート特性として求め、表2には「 $2.0\text{C}/0.1\text{C}$ 容量比」として示した。

レート特性 = (3サイクル目 2.0C の放電容量) / (3サイクル目各放電レートの放電容量の合計) $\times 100$

[0085] (体積エネルギー密度指標)

上記のようにして求めた初期放電容量と電極密度とを乗ずることにより、体積エネルギー密度を算出し、表3において、比較例1の体積エネルギー密度を100とした場合の相対値（指標）を示した。体積エネルギー密度は大きい値ほど好ましい。

$$(\text{体積エネルギー密度指標}) = (\text{初期放電容量}) \times (\text{電極密度})$$

[0086] (充電レート特性の評価)

上記のようにして測定された充電容量より、充電レート特性指標、すなわち充電受入性の指標を算出し、表3に示した。このようにして算出された充電レート特性指標が小さければ、充電時のレート特性、すなわち充電受入れ性が良好であると評価することができる。この指標により、正極活物質のレート特性が良好であることが推測される。

$$\text{充電レート特性指標} = (\text{C V 充電時の容量}) / (\text{総充電容量}) \times 100$$

[0087] [表1]

	分析値からの組成	Ma中Mn含有量
		wt%
比較例1	$\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.27}\text{O}_2$	66
比較例2	$\text{Li}_{1.21}\text{Mn}_{0.40}\text{Ni}_{0.39}\text{O}_2$	49
実施例1	$\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.45}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$	50
実施例2	$\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{0.50}\text{Ni}_{0.34}\text{O}_2$	58
実施例3	$\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{0.34}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$	40

[0088] [表2]

	一次粒子径	D50	結晶子サイズ	XRD強度比	T.D.	SSA	電極密度	初期放電容量	充放電効率	2.0C/0.1C 容量比
	(μm)	(μm)	(nm)	%	(g/cm^3)	(m^2/g)	指標(比較例1を 100とした場合)	(mAh/g)	(%)	(%)
比較例1	0.6	17	82.1	4.7	1.4	1.0	100	207	69	76
比較例2	0.8	7	73.4	1.6	1.8	1.9	95	189	57	76
実施例1	1.2	10	67.2	1.1	2.2	1.4	110	239	77	80

[0089]

[表3]

	一次粒子径 (μm)	D50 (μm)	結晶子サイズ (nm)	XRD強度比 (%)	T.D. (g/cc)	SSA (m^2/g)	電極密度 指標(比較例1を 100とした場合)	初期放電容量 (mAh/g)	体積エネルギー 密度指標 指標(比較例1を 100とした場合)	充電レート特性 指標 (%)
比較例1	0.6	17	82.1	4.7	1.4	1.0	100	207	100	16
比較例2	0.8	7	73.4	1.6	1.8	1.9	95	180	83	10
実施例1	1.2	10	67.2	1.1	2.2	1.4	110	239	127	3
実施例2	1.0	10	83.0	2.5	1.9	1.4	102	205	101	10
実施例3	1.5	6	148.2	0.5	2.1	0.7	137	154	102	10

[0090] (考察)

上記実施例1～3で得られたサンプルは、比較例1，2のサンプルに比べて、電極としての体積エネルギー密度を上げることができ、しかも、電極密

度が向上したにもかかわらず、充電の受入れ性は同等以上であるため、良好なレート特性、特に良好な充電レート特性を有することが分かった。

また、図5に見られるように、上記実施例1～3は、比較例に比べて、C/V充電領域の長さの差からも、充電受け入れ性に優れ、レート特性が良好であることが分かった。

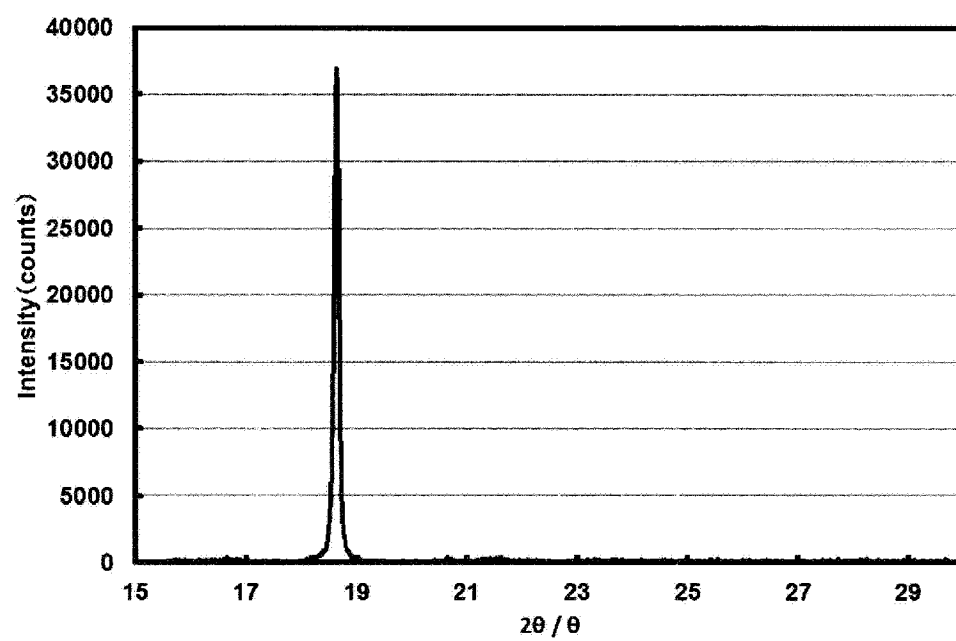
[0091] なお、上記実施例3は、一般式 $Li_{1+x}Ma_{1-x-y}Mb_yO_2$ において、MbとしてAlのみを含む組成からなるものであるが、イオン半径や化学的安定性の点で、Alと、Mg、Ti、Fe及びNbとは共通する性質を有しているから、MbとしてAl、Mg、Ti、Fe及びNbからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む場合も、上記実施例3で得たサンプルと同様の効果を得ることができるものと考えることができる。

[0092] 上記実施例及びこれまで発明者が行ってきた試験結果から、一次粒子平均粒径が $1.0\mu m$ 以上であり、且つ、タップ密度が $1.9g/cm^3$ 以上であれば、電極としての体積エネルギー密度を上げることができ、しかも、電極密度が向上したにもかかわらず、充電の受入れ性は同等以上であるため、良好なレート特性、特に良好な充電レート特性を有するものと考えることができる。

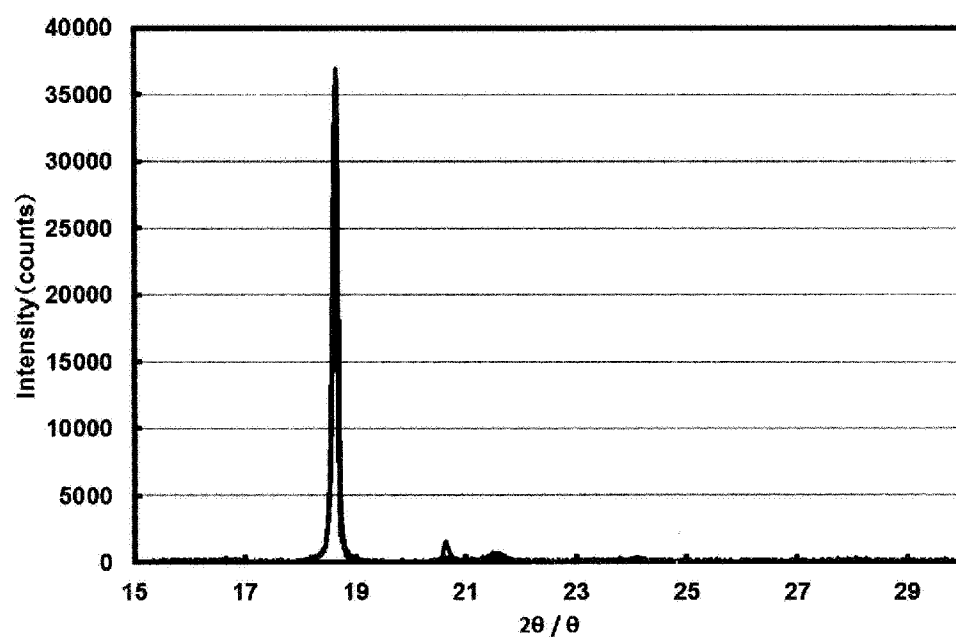
請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ma}_{1-x-y}\text{Mb}_y\text{O}_2$ ($x=0.10\sim0.33$ 、 $y=0\sim0.3$ 、 Ma は Mn を必ず含み、且つ、 Ni 及び Co から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含み、 Ma 中の Mn 含有量が $30\sim80$ 質量%、 Mb は Al 、 Mg 、 Ti 、 Fe 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) で表わされる、層構造を有するリチウム金属複合酸化物を含むリチウムイオン電池用正極材料であって、一次粒子平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以上であり、且つ、タップ密度が $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とするリチウムイオン電池用正極材料。
- [請求項2] 結晶子サイズが 50nm 以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン電池用正極材料。
- [請求項3] XRD (X線回折) の回折パターンにおいて、 $2\theta=20\sim22^\circ$ の範囲におけるメインピーク強度が、 $2\theta=16\sim20^\circ$ の範囲におけるメインピークの強度に対して 4.0% 未満であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のリチウムイオン電池用正極材料。
- [請求項4] 請求項1～3の何れかに記載のリチウムイオン電池用正極材料を正極活物質として備えたリチウムイオン電池。
- [請求項5] 請求項1～3の何れかに記載のリチウムイオン電池用正極材料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。

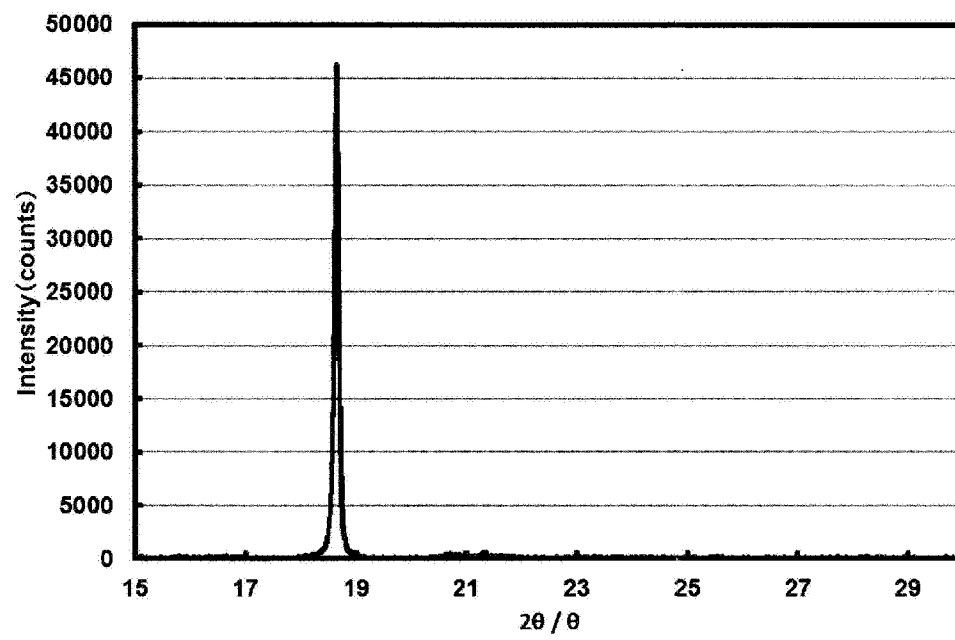
[図1]



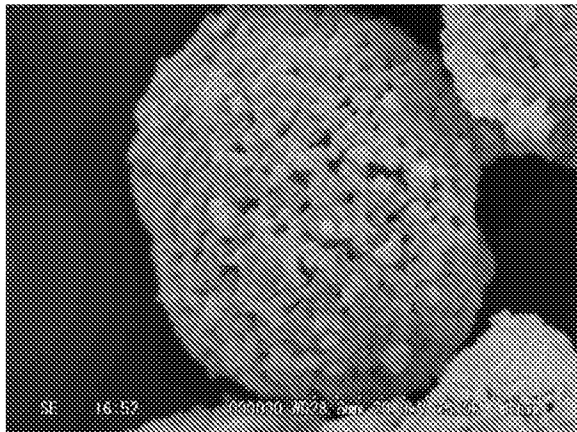
[図2]



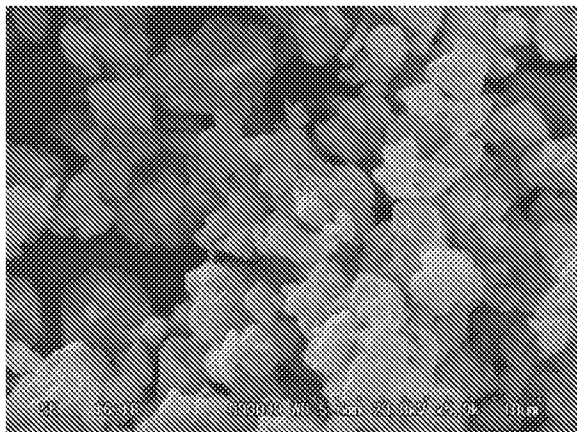
[図3]



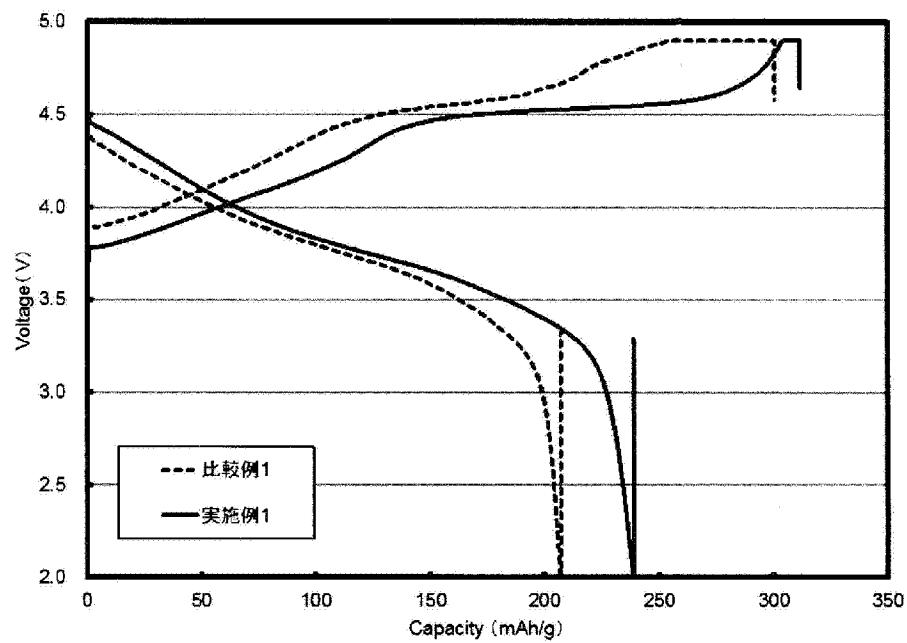
[図4]



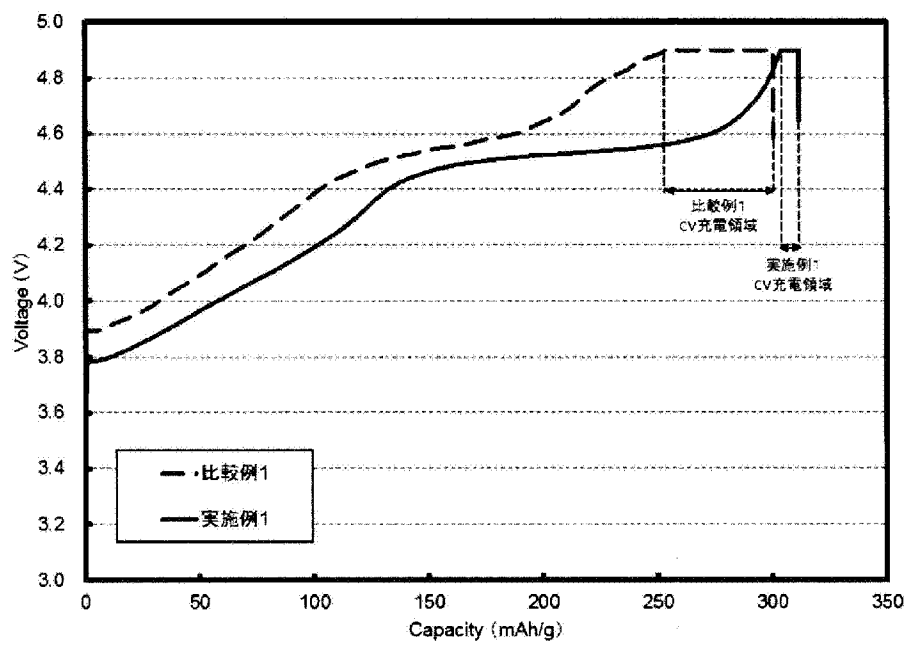
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/505, 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	1996-2014
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	JP 2013-114815 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), entire text & US 2013/0136993 A1 & KR 10-2013-0058590 A	1-5
X	WO 2013/069454 A1 (GS Yuasa International Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), entire text & EP 2779285 A1 & CN 103748711 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2014 (04.12.14)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2014 (16.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W.C. West, J. Soler, B.V. Ratnakumar, Preparation of high quality layered-layered composite $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ (M = Ni, Mn, Co) Li-ion cathodes by a ball milling-annealing process, Journal of Power Sources, 2012.04.15, Vol.204, pp.200-204, particularly, page 202, left column, lines 5 to 7	1-5

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, H01M4/525(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（I P C））

Int.Cl. 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	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	JP 2013-114815 A（三星エスディアイ株式会社）2013.06.10, 全文 & US 2013/0136993 A1 & KR 10-2013-0058590 A	1 - 5
X	WO 2013/069454 A1（株式会社G Sユアサ）2013.05.16, 全文 & EP 2779285 A1 & CN 103748711 A	1 - 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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 4 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 2 . 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）

4 X

3 2 3 9

▲辻▼ 弘輔

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
A	W.C. West, J. Soler, B.V. Ratnakumar, Preparation of high quality layered-layered composite $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ (M = Ni, Mn, Co) Li-ion cathodes by a ball milling-annealing process, Journal of Power Sources, 2012.04.15, Vol.204, pp.200-204 特に p.202 の左側欄第5行～7行	1 - 5