(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
2016 年 11 月 3 日(03.11.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/175312 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063454

(22) 国際出願日: 2016 年 4 月 28 日(28.04.2016)

(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 2015-093289 2015 年 4 月 30 日(30.04.2015) 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１１－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 光本 徹也(MITSUMOTO, Tetsuya); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目５－１ 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 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内 Hiroshima (JP). 松山 敏和(MATSUYAMA, Toshikazu); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目５－１ 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 松嶋 英明(MATSUSHIMA, Hideaki); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目５－１ 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 蔭井 慎也(KAGEI, Shinya); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目５－１ 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP).

(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.

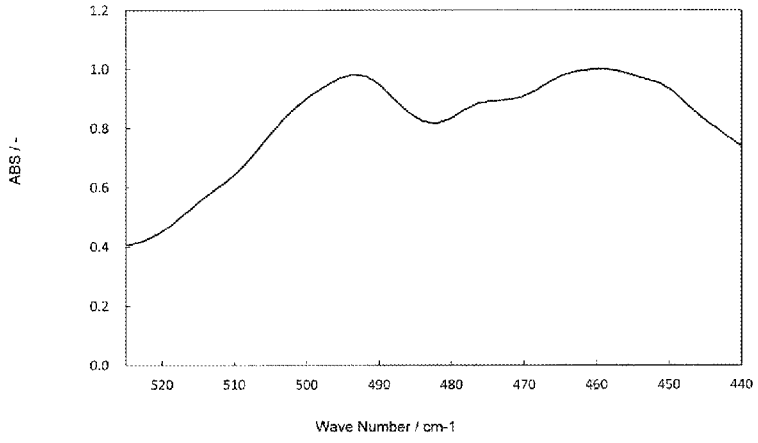
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: 5V-CLASS SPINEL-TYPE LITHIUM-MANGANESE COMPOSITE OXIDE

(54) 発明の名称 : ５Ｖ級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物

[図1]



(57) **Abstract**: Provided is a novel 5V-class spinel-type lithium-manganese composite oxide that makes it possible to expand a high potential capacity region and minimize the generation of gas. The spinel-type lithium-manganese composite oxide comprises Li, Mn, O, and two or more other elements and has an operating potential of 4.5 V or more using metallic Li as a reference potential. The spinel-type lithium-manganese composite oxide is characterized in that three peaks for absorbance ABS are present in the 432-525 cm^{-1} segment in a spectrum determined by FT-IR.

(57) 要約: 高電位容量域の拡大とガス発生の抑制を両立させることができる、新たな５Ｖ級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を提供する。 Ｌｉ、Ｍｎ及びＯとこれら以外の２種以上の元素とを含む、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であって、ＦＴ－ＩＲで求められるスペクトルにおいて、４３５～５２５ｃｍ$^{-1}$の区間に吸光度ＡＢＳのピークが３本存在することを特徴とする、スピネル型リチウムマンガン含有酸化物を提案する。

WO 2016/175312 A1

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)）

明　細　書

発明の名称 ： ５Ｖ級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物

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用いることができるスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物、中でも、金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有する５Ｖ級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物に関する。

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] 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、Ｌｉ$Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$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] この種の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] 中でも、ＬｉMn_2O_4におけるＭｎサイトの一部を他の遷移金属（Ｃｒ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｃｕ）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、金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有する５Ｖ級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物の開発が行われている。

[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$LiMn_{2-y-z}Ni_yM_zO_4$（但し、Ｍ：Ｆｅ，Ｃｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｍｇ，Ｚｎ，Ｇａ，Ｎｂ，Ｍｏ，Ｃｕよりなる群から選ばれた少なくとも一種、０．２５≦ｙ≦０．６、０≦ｚ≦０．１）が開示されている。

[0009] 特許文献３には、４．５Ｖ以上もの起電力を発生し、且つ放電容量を維持することができる正極活物質として、一般式：$Lia(M_xMn_{2-x-y}A_y)O_4$（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を含むことを特徴とする二次電池用正極活物質が開示されている。

[0010] 特許文献４には、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において、Ｌｉ$Mn_2O_{4-\delta}$におけるＭｎサイトの一部を、Ｌｉと、Ｎｉを含む金属元素M1（M1はＮｉ、Ｃｏ及びＦｅのうちの少なくとも一種を含む金属元素である）と、他の金属元素M2

（M2はＴｉであるか、又は、ＴｉとＭｇ、Ａｌ、Ｂａ、Ｃｒ及びＮｂのうちの少なくとも一種とを含む金属元素である）とで置換してなる結晶相を含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、Ｎｉ、Ｍｎ及びＢを含む複合酸化物相を含有することを特徴とするスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物が開示されている。

[0011] 特許文献５には、$Li[Ni_yMn_{2-(a+b)-y-z}Li_aTi_bM_z]O4$（式中、０≦z≦0.3、0.3≦y＜0.6であって、Ｍ＝Ａｌ、Ｍｇ、Ｆｅ及びＣｏからなる群のうちから少なくとも１つ以上選ばれる金属元素）で示されるマンガン系スピネル型リチウム遷移金属酸化物であって、前記式において、ａ＞０であり、ｂ＞０であり、２－（ａ＋ｂ）－ｙ－ｚ＜１．７であり、かつ３≦ｂ／ａ≦８であることを特徴とするマンガン系スピネル型リチウム遷移金属酸化物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 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２０１４－１３０８５１号公報

特許文献5：特開２０１４－１６６９５１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] ４．５Ｖ以上の作動電位を有する５Ｖ級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物は、４Ｖ級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物では殆ど生じない課題、すなわち、電解液との反応により発生するガスの発生量が多いという特徴的な課題を抱えていた。

[0014] ５Ｖ級スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を使用すると、４．５Ｖ付近のプラトー領域を拡大し、高電位容量域を拡張することができ、エネルギ

一密度を高くすることができる一方、ガスの発生量が増加することが分かってきた。そのため、５Ｖ級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物に関しては、高電位容量域を拡張してエネルギー密度を高くすることと、ガスの発生量を抑えることを両立させることが困難であった。

[0015] そこで、本願発明は、高電位容量域の拡大とガス発生の抑制を両立させることができる、新たな５Ｖ級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、Ｌｉ、Ｍｎ及びＯとこれら以外の２種以上の元素とを含む、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であって、ＦＴ－ＩＲで求められるスペクトルにおいて、４３５～５２５ｃｍ$^{-1}$の区間に吸光度ＡＢＳのピークが３本存在することを特徴とする、スピネル型リチウムマンガン含有酸化物を提案する。

発明の効果

[0017] 本発明が提案するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物は、金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有し、それでいて、ガス発生を抑えることができると共に、４．５Ｖ付近のプラトー領域を拡大させることができ、高電位容量域を拡大させることができるため、エネルギー密度の向上を図ることもできる。よって、本発明が提案するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物によれば、高電位容量域の拡大とガス発生の抑制を両立させることができる。さらに、Ｌｉ、Ｍｎ及びＯとこれら以外の２種以上の元素を含むことにより、結晶構造を安定化させることができ、サイクル特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例１で得られた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）のＦＴ－ＩＲで求められたスペクトルである。

[図2]比較例３で得られた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）のＦＴ－ＩＲで求められたスペクトルである。

[図3]図１のＦＴ－ＩＲで求められたスペクトルを元にして、データの波数間隔ΔＸ（１．９２８５ｃｍ$^{-1}$）と赤外吸収率ＡＢＳの変化量ΔＹを計算し、Ｘ軸をＷａｖｅ　Ｎｕｍｂｅｒ、Ｙ軸をΔＹ／ΔＸとして、曲線を描き、さらに描かれた曲線から作成した近似曲線である。

[図4]図２のＦＴ－ＩＲで求められたスペクトルを元にして、データの波数間隔ΔＸ（１．９２８５ｃｍ$^{-1}$）と赤外吸収率ＡＢＳの変化量ΔＹを計算し、Ｘ軸をＷａｖｅ　Ｎｕｍｂｅｒ、Ｙ軸をΔＹ／ΔＸとして、曲線を描き、さらに描かれた曲線から作成した近似曲線である。

発明を実施するための形態

[0019] 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。

[0020] ＜本５Ｖ級スピネル＞

本発明の実施形態の一例に係る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）は、空間群Ｆｄ－３ｍ（Ｏｒｉｇｉｎ　Ｃｈｏｉｃｅ２）の立方晶の結晶構造モデルとフィッティングし、観測強度と計算強度の一致の程度を表わすＲｗｐ、ＳがＲｗｐ＜１０、またはＳ＜２．５である５Ｖ級スピネルであって、金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有する５Ｖ級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物である。

[0021] この際、「金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有する」とは、プラトー領域として４．５Ｖ以上の作動電位のみを有している必要はなく、４．５Ｖ以上の作動電位を一部有している場合も包含する意である。

この観点から、プラトー領域として４．５Ｖ以上の作動電位を有する「５Ｖ級リチウムマンガン含有複合酸化物」のみからなるリチウムマンガン含有複合酸化物に限定するものではない。例えば、プラトー領域として４．５Ｖ未満の作動電位を有する「４Ｖ級リチウムマンガン含有複合酸化物」を含んでいてもよい。具体的には、当該５Ｖ級リチウムマンガン含有複合酸化物が３０質量％以上を占めていればよく、好ましくは５０質量％以上、その中で

も特に好ましくは８０質量％以上（１００質量％含む）を占めるリチウムマンガン含有複合酸化物を許容するものである。

[0022] 本５Ｖ級スピネルは、Ｌｉ、Ｍｎ及びＯとこれら以外の２種以上の元素とを含むスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物である。

この際、上記の「これら以外の２種以上の元素」のうちの少なくとも１元素は、Ｎｉ、Ｃｏ及びＦｅからなる群から選択される元素M1であればよく、他の１元素はＭｇ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｂａ、Ｃｒ、W、Ｍｏ、Ｙ、Ｚｒ及びＮｂからなる群から選択される元素M2であればよい。

[0023] 本５Ｖ級スピネルの好ましい組成例として、$LiMn_2O_{4-\delta}$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を含むものを挙げることができる。

[0024] 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。

[0025] 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、W、Ｍｏ、Ｙ、Ｚｒ及びＮｂなどを挙げることができる。これらＭｇ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｂａ、Ｃｒ、W、Ｍｏ、Ｙ、Ｚｒ及びＮｂのうちの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。

[0026] 本５Ｖ級スピネルの一例として、式（１）：$Li[Li_aMn_{2-a-b-c}M1_bM2_c]O_{4-\delta}$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含むものを挙げることができる。式（１）におけるM1及びM2は上述のとおりである。

[0027] 上記式（１）において、「ａ」は、０．００～０．２０であればよく、中でも０．０１以上或いは０．１０以下、その中でも０．０２以上或いは０．０８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、０．２０～１．２０であればよく、中でも０．３０以上或いは１．１０以下、その中でも０．３５以上或いは１．０５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０．４００以下、その中でも０．００５以上或いは０．３０以下、さらにその中でも０．１０以上であるのがより一層好ましい。特に０．１０以上とすることで、より効果的にガス発生量を抑えることができる。

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。

[0028] 但し、本５Ｖ級スピネルは、Ｌｉ、Ｍｎ、M1、M2及びＯ以外の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５Ｖ級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。

[0029] また、本５Ｖ級スピネルの一例として、式（２）：$Li[Li_aMn_{2-a-b-c}Ni_bM2_c]O_{4-\delta}$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含むものを挙げることができる。

式（２）において、「ａ」、「ｂ」、「ｃ」及び「４－δ」は、上記式（１）のそれぞれと同様である。

また、式（２）におけるM2としては、Ｍｇ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｂａ、Ｃｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｙ、Ｚｒ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｂなどを好ましい例として挙げることができ、これらＭｇ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｂａ、Ｃｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｙ、Ｚｒ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｂのうちの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。

中でも、M2としてＴｉ又はＡｌ又はこれら二種の元素を含むのがより好ましい。

[0030] 式（２）において、「ａ」は、０．００～０．２０であればよく、中でも０．０１以上或いは０．１０以下、その中でも０．０２以上或いは０．０８

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、０．２０～０．７０であればよく、中でも０．３０以上或いは０．６０以下、その中でも０．３５以上或いは０．５５以下、さらにその中でも０．４９以下であるのがより一層好ましい。特に、０．４９以下とすることで、より効果的に高電位範囲のサイクル特性を向上させることができる。

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０．４００以下、その中でも０．００５以上或いは０．３００以下、さらにその中でも０．１０以上であるのがより一層好ましい。特に、０．１０以上とすることで、より効果的にガス発生量を抑えることができる。

[0031] また、本５Ｖ級スピネルは、Ｂを含有していてもよい。この際、Ｂの存在状態としては、スピネルの結晶相のほかに、Ｎｉ、Ｍｎ及びＢを含む複合酸化物相を含有していてもよい。

Ｎｉ、Ｍｎ及びＢを含む前記複合酸化物相としては、例えば$Ni_5MnO_4(BO_3)_2$の結晶相を挙げることができる。

$Ni_5MnO_4(BO_3)_2$の結晶相を含有することは、Ｘ線回折（ＸＲＤ）により得られた回折パターンを、ＰＤＦ（Ｐｏｗｄｅｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　Ｆｉｌｅ）番号「０１－０７９－１０２９」と照合することにより確認することができる。

Ｎｉ、Ｍｎ及びＢを含む前記複合酸化物は、本５Ｖ級スピネル粒子の表面や粒界に存在しているものと推察される。

[0032] Ｎｉ、Ｍｎ及びＢを含む前記複合酸化物相の含有量に関しては、本５Ｖ級スピネル中のＢ元素の含有量が０．０２～０．８０質量％となるように前記複合酸化物相を含有するのが好ましく、中でも０．０５質量％以上或いは０．６０質量％以下、その中でも０．３０質量％以下、特に０．２５質量％以下となるように前記複合酸化物相を含有するのがさらに好ましい。

Ｂ元素の含有量が０．０２質量％以上であれば、高温（例えば４５℃）で

の放電容量を維持することができ、Ｂ元素の含有量が０．８０質量％以下であればレート特性を維持することができるから、好ましい。

[0033] ＜本５Ｖ級スピネルの特徴＞

本５Ｖ級スピネルは、上述したように、ＣｕＫα１線を用いた粉末Ｘ線回折装置（ＸＲＤ）により測定されるＸ線回折パターンにおいて、空間群Ｆｄ－３ｍ（Ｏｒｉｇｉｎ　Ｃｈｏｉｃｅ２）の立方晶の結晶構造モデルとフィッティングし、観測強度と計算強度の一致の程度を表わすＲｗｐ、ＳがＲｗｐ＜１０、またはＳ＜２．５である５Ｖ級スピネルである。

この際、Ｒｗｐ＜１０、またはＳ＜２．５であれば、観測強度と計算強度が十分に一致しているといえる。このような観点から、Ｒｗｐは８未満がより好ましく、中でもさらに６未満が好ましく、Ｓは１．０よりは大きく、或いは２．３未満がより好ましく、中でもさらに２．１未満がより好ましい。

[0034] 本５Ｖ級スピネルはまた、ＦＴ－ＩＲで求められるスペクトルにおいて、４３５～５２５ｃｍ$^{-1}$の区間に吸光度ＡＢＳのピークが３本存在するという特徴を有している。

本発明者が多くの試験を行った結果、Ｌｉ、Ｍｎ及びＯとこれら以外の２種以上の元素とを含む５Ｖ級スピネルに関しては、４３５～５２５ｃｍ$^{-1}$の区間に吸光度ＡＢＳのピークが３本存在すると、ピークが３本存在しない場合と比較して、４Ｖ付近のショルダーが無くなり４．５付近のプラトー領域が拡大し、高電位容量域が拡張してエネルギー密度が高くなることが分かった。また、ガス発生も抑えられることが分かった。

[0035] なお、吸光度ＡＢＳのピークが存在するか否かは、ＦＴ－ＩＲで求められるスペクトルが極大値を有しているか否かで判定することができる。なお、微分の考え方を導入することより、より明確にピークの有無を判定することができる。

[0036] このように、４３５～５２５ｃｍ$^{-1}$の区間に吸光度ＡＢＳのピークが３本存在する本５Ｖ級スピネルを製造するには、後述するように、５Ｖスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を被処理物として酸素含有雰囲気加圧熱

処理を行うことが好ましい。

[0037] （タップ密度）

本５Ｖ級スピネルのタップ密度は１．２ｇ／ｃｍ^{3}以上であるのが好ましく、中でも１．３ｇ／ｃｍ^{3}以上或いは３．０ｇ／ｃｍ^{3}以下、その中でも１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上或いは２．８ｇ／ｃｍ^{3}以下であるのが特に好ましい。

このように本５Ｖ級スピネルのタップ密度が１．２ｇ／ｃｍ^{3}以上であれば、電極密度を高めることができため、体積エネルギー密度を高めることができる。

[0038] 本５Ｖ級スピネルのタップ密度を１．２ｇ／ｃｍ^{3}以上とするには、８００℃以上の高い温度で焼成したり、ホウ素化合物やフッ素化合物のように、焼成時の反応性を高める物質を添加して焼成したり、緻密な原料を使用したりして、本５Ｖ級スピネルを製造するのが好ましい。但し、この方法に限定するものではない。

[0039] （平均一次粒子サイズ）

本５Ｖ級スピネルの平均一次粒子サイズは０．５μｍより大きいのが好ましく、中でも１．０μｍ以上或いは２０μｍ以下であるのがさらに好ましく、その中でも２．０μｍ以上或いは１５μｍ以下であるのがさらに好ましく、さらにその中でも６．０μｍを超えるのがさらに好ましく、特にその中でも８．５μｍ以上であるのが特に好ましい。

このように本５Ｖ級スピネルの平均一次粒子サイズが０．５μｍより大きければ、電解液との接触面積を低減することができ、ガス発生量を低減することができる。

[0040] 本５Ｖ級スピネルの平均一次粒子サイズを０．５μｍより大きくするには、８００℃以上の高い温度で焼成したり、ホウ素化合物やフッ素化合物のように、焼成時の反応性を高める物質を添加して焼成したりして、本５Ｖ級スピネルを製造するのが好ましい。但し、この方法に限定するものではない。

[0041] なお、本発明において「１次粒子」とは、ＳＥＭ（走査電子顕微鏡、例えば５００～５０００倍）で観察した際、粒界によって囲まれた最も小さな単

位の粒子を意味する。「本スピネル粒子」は、特に言及しなければ、１次粒子の意味である。

そして、１次粒子の平均径は、ＳＥＭ（走査電子顕微鏡、例えば５００～５０００倍）で観察して、任意に５０個の１次粒子を選択し、画像解析ソフトを用いて、選ばれた一次粒子の平均粒子径を算出し、５０個の１次粒子径を平均して「１次粒子の平均径」を求めることができる。

他方、本発明において「２次粒子」とは、複数の１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意味するものである。

そして、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は、これら１次粒子及び２次粒子を含めた粒子の平均径の代替値としての意味を有する。

[0042] （比表面積）

本５Ｖ級スピネルの比表面積（ＳＳＡ）は１．５m^2／ｇ以下であるのが好ましく、中でも０．１m^2／ｇ以上或いは１．０m^2／ｇ以下、その中でも０．１m^2／ｇ以上或いは０．８m^2／ｇ以下であるのが特に好ましい。

このように比表面積が比較的小さければ、電解液との反応性が高くなり、５Ｖ級スピネルが特徴的に抱えている課題であるガス発生量を抑えることができる。

[0043] 本５Ｖ級スピネルの比表面積（ＳＳＡ）を１．５m^2／ｇ以下とする方法の一例として、５Ｖスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を被処理物として酸素含有雰囲気加圧熱処理を行う方法を挙げることができる。

[0044] （結晶子サイズ）

本５Ｖ級スピネルは、結晶子サイズが１００ｎｍ以上であるのが好ましい。

結晶子サイズが１００ｎｍ以上であれば、イオン導電性を高めることができ、出力を高めることができる。また、出力向上により、サイクル時の分極を抑えることができ、高温時における充放電の繰り返しに伴って徐々に放電

容量が低下するのを抑制することができる。

かかる観点から、本５Ｖ級スピネルの結晶子サイズは、１００ｎｍ以上であるのが好ましく、中でも１１０ｎｍ以上或いは３００ｎｍ以下、その中でも１２０ｎｍ以上或いは２５０ｎｍ以下、さらにその中でも１３０ｎｍ以上或いは２００ｎｍ以下であるのがより一層好ましい。

[0045] 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測定しリートベルト解析を行なうことにより求めることができる。

[0046] 本５Ｖ級スピネルの結晶子サイズを上記範囲に調整するには、焼成温度、焼成時間、反応性を高める助剤、焼成雰囲気、原料種などを調節するのが好ましい。

[0047] ＜本５Ｖ級スピネルの製造方法＞

本５Ｖ級スピネルの製造方法の一例として、酸素含有雰囲気加圧熱処理工程を備えた製造方法を挙げることができる。

[0048] 本５Ｖ級スピネルの製造方法としては、スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物、好ましくは５Ｖスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を被処理物とする酸素含有雰囲気加圧熱処理工程を備えていればよい。この際、被処理物としてのスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物は、後述するように原料から製造してもよいし、本５Ｖ級スピネルの製造方法とは別に製造された物を入手して該被処理物として使用してもよい。

[0049] 本５Ｖ級スピネルの製造方法の一例として、原料混合工程、焼成工程及び酸素含有雰囲気加圧熱処理工程をこの順に備えると共に、さらに洗浄工程を備えた製造方法を挙げることができる。

この際、洗浄工程は適宜順序で挿入することが可能である。例えば、原料混合工程の前に、原料混合工程の後に、焼成工程の前に、焼成工程の後に、酸素含有雰囲気加圧熱処理工程の前に、又は、焼成工程の後に挿入することも可能であるし、複数回洗浄工程を実施することも可能である。

また、上記工程の他に、他の工程を追加することも可能である。例えば、湿式粉砕工程、造粒工程、熱処理工程、その他の工程などをさらに追加する

ことが可能である。また、各工程後に解砕して分級する解砕・分級工程を挿入することなどは必要に応じて実施するのが好ましい。

[0050] （原料）

ここでは、式（１）：$Li[Li_aMn_{2-a-b-c}M1_bM2_c]O_{4-\delta}$又は式（２）：$Li[Li_aMn_{2-a-b-c}Ni_bM2_c]O_{4-\delta}$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含有するものを製造するための原料について説明する。

但し、本発明の製造対象である本５Ｖ級スピネルは、上記式（１）（２）で示されるものに限定されるものではないから、原料は適宜変更可能である。

[0051] 式（１）：$Li[Li_aMn_{2-a-b-c}M1_bM2_c]O_{4-\delta}$又は式（２）：$Li[Li_aMn_{2-a-b-c}Ni_bM2_c]O_{4-\delta}$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製造するための原料としては、リチウム原料、マンガン原料、M1金属原料、M2金属原料、その他例えばホウ素原料などを挙げることができる。

[0052] 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（$LiNO_3$）、$LiOH\cdot H_2O$、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。

マンガン原料としては、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、四酸化三マンガン等を挙げることができ、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金属原料及びM2金属原料としては、M1又はM2金属の炭酸塩、硝酸塩、塩化物、オキシ水酸化塩、水酸化物などを挙げることができる。

[0053] また、原料中にホウ素化合物を配合することもできる。

ホウ素化合物としては、ホウ素（Ｂ元素）を含有する化合物であればよく、例えばホウ酸或いはホウ酸リチウムを使用するのが好ましい。ホウ酸リチウムとしては、例えばメタ硼酸リチウム（$LiBO_2$）、四硼酸リチウム（$Li_2B_4O_7$）、五硼酸リチウム（LiB_5O_8）及び過硼酸リチウム（$Li_2B_2O_5$

）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５Ｖ級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$Ni_5MnO_4(BO_3)_2$の結晶相が生じることがある。

[0054] （洗浄工程）

洗浄工程に供する被処理物は、例えば、原料混合前の各原料、原料混合後の原料混合粉、酸素含有雰囲気加圧熱処理後の処理粉末、焼成工程で得られた処理物、さらには、後述する解砕・分級工程で得られた処理粉末であってもよい。これらのうちの一種類又は二種類以上を洗浄してもよい。

[0055] 洗浄工程では、被処理物（粉末）を、極性溶媒と接触させて、粉末中に含まれる不純物を離脱させるように洗浄するのが好ましい。

例えば、極性溶媒と混合し攪拌してスラリーとし、得られたスラリーをろ過などによって固液分離して不純物を除去するようにすればよい。この際、固液分離は後工程で行ってもよい。

なお、スラリーとは、極性溶媒中に処理粉末が分散した状態を意味する。

[0056] 洗浄に用いる極性溶媒としては、水を用いるのが好ましい。

水としては、市水でもよいが、フィルターまたは湿式磁選機を通過させたイオン交換水や純水を用いるのが好ましい。

水のｐＨは４～１０であるのが好ましく、中でも５以上或いは９以下であるのがさらに好ましい。

洗浄時の液温に関しては、洗浄時の液温が低ければ電池特性がより良好になることが確認されているため、かかる観点から、５～７０℃であるのが好ましく、中でも６０℃以下であるのがより一層好ましく、その中でも特に４５℃以下であるのがより一層好ましい。さらには特に３０℃以下であるのがより一層好ましい。

洗浄時の液温が低ければ電池特性がより良好になる理由は、液温が高過ぎると、リチウムマンガン含有複合酸化物中のリチウムがイオン交換水のプロトンとイオン交換してリチウムが抜けて高温特性に影響するためであると推

定できる。

[0057] 被処理物（粉末）と接触させる極性溶媒の量については、極性溶媒に対するリチウムマンガン含有複合酸化物の質量比（「スラリー濃度」とも称する）が１０～７０ｗｔ％となるように調整するのが好ましく、中でも２０ｗｔ％以上或いは６０ｗｔ％以下、その中でも３０ｗｔ％以上或いは５０ｗｔ％以下となるように調整するのがより一層好ましい。極性溶媒の量が１０ｗｔ％以上であれば、SO_4などの不純物を溶出させることが容易であり、逆に６０ｗｔ％以下であれば、極性溶媒の量に見合った洗浄効果を得ることができる。

[0058] なお、原料混合前の各原料、及び、原料混合後の原料混合粉を洗浄する場合には、各原料又は原料混合粉を洗浄液に投入して撹拌後、静置して上澄み液を除去するなどの方法を採用すればよい。

[0059] また、焼成工程で得られた処理物、すなわちスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を洗浄する際は、洗浄液に投入して撹拌後、静置して上澄み液を除去すればよい。例えば、スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を洗浄液に投入して２０分撹拌後、１０分静置して上澄み液中に含まれるスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を除去するのが好ましい。このように洗浄することで、スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物の不純物量、例えば硫黄含有量を低下させることができる。

[0060] また、酸素含有雰囲気加圧熱処理後の処理物を洗浄する際は、酸素含有雰囲気加圧熱処理して得られたスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を洗浄液に投入して撹拌後、静置して上澄み液を除去すればよい。例えば、スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を洗浄液に投入して２０分撹拌後、１０分静置して上澄み液中に含まれるスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を除去するのが好ましい。

[0061] （原料の混合工程）

原料の混合は、原料を均一に混合できれば、その方法を特に限定するものではない。例えばミキサー等の公知の混合機を用いて各原料を同時又は適当

な順序で加えて湿式又は乾式で攪拌混合して原料混合粉とすればよい。置換しにくい元素、例えばアルミニウムなどを添加する場合には湿式混合を採用するのが好ましい。

[0062] 乾式混合としては、例えば高速で該原料混合粉を回転させる精密混合機を使用した混合方法を例示することができる。

他方、湿式混合としては、水や分散剤などの液媒体に上記原料混合粉を加えて湿式混合してスラリー化させる方法を挙げることができる。

[0063] （湿式粉砕工程）

湿式粉砕工程では、原料を水などの液媒体に投入して粉砕すればよい。原料を混合する前に湿式粉砕することもできるし、原料混合後に湿式粉砕することもできる。

原料混合後に湿式粉砕する場合は、上記のように、水や分散剤などの液媒体に上記原料混合粉を加えて湿式混合してスラリー化させた後、得られたスラリーを湿式粉砕機で粉砕すればよい。この際、特にサブミクロンオーダーまで粉砕するのが好ましい。サブミクロンオーダーまで粉砕した後、造粒及び焼成することにより、焼成反応前の各粒子の均一性を高めることができ、反応性を高めることができる。

他方、原料を混合する前に湿式粉砕する場合には、上記各原料をそれぞれ湿式粉砕し、混合した後、必要に応じてさらに湿式粉砕すればよい。

各原料をそれぞれ粉砕する場合には、原料混合時の均質性を高めるため、原料を混合する前に予め、Ｄｍａｘが大きい原料を先に粉砕しておくことが好ましい。例えばニッケル化合物を、必要に応じてニッケル化合物とマンガン化合物を、粉砕及び分級して、ニッケル化合物やマンガン化合物の最大粒径（Ｄｍａｘ）が１０μｍ以下、中でも５μｍ以下、その中でも４μｍ以下になるように調整するのが好ましい。

[0064] （造粒工程）

上記の如く混合した原料は、必要に応じて所定の大きさに造粒した後、焼成するのが好ましい。但し、必ずしも造粒しなくてもよい。

造粒方法は、前工程で粉砕された各種原料が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、焼成前に充分に乾燥させることが必要である。

[0065] 乾燥方法としては、噴霧熱乾燥法、熱風乾燥法、真空乾燥法、フリーズドライ法などの公知の乾燥方法によって乾燥させればよく、中でも噴霧熱乾燥法が好ましい。噴霧熱乾燥法は、熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて行なうのが好ましい。熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて造粒することにより、粒度分布をよりシャープにすることができるばかりか、丸く凝集してなる凝集粒子（２次粒子）を含むように２次粒子の形態を調製することができる。

[0066] （焼成工程）

前記焼成工程では、酸素分圧が０．０１５ＭＰａ～０．１５ＭＰａの雰囲気下、例えば大気雰囲気下で焼成を行うのが好ましい。

酸素分圧が０．１５ＭＰａより高いと、結晶成長を促進させることができず、結晶子サイズを大きくすることができない。また、後述するように、焼成によって結晶成長を促すためには、雰囲気の酸素分圧が低い方が好ましいが、焼成する際の酸素分圧が低過ぎると、酸素欠損が増大して熱処理によっても歪みを回復させることができなくなるため、酸素分圧０．０１５ＭＰａ以上で焼成するのが好ましい。

かかる観点から、焼成時の酸素分圧は０．０１５ＭＰａ～０．１３ＭＰａであるのがさらに好ましく、特に０．０１５ＭＰａ～０．１２ＭＰａ、中でも０．０１５ＭＰａ以上、或いは０．０８ＭＰａ未満、その中でも特に０．０１５ＭＰａ以上、或いは０．０６１ＭＰａ未満であるのがさらに好ましい。

[0067] 焼成温度は、高温焼成することにより、比表面積を低下させることができるため、７７０℃より高温、中でも８００℃以上、特に８５０℃以上で焼成

することが好ましい。

但し、焼成温度が高すぎると、酸素欠損が増大して熱処理によっても歪みを回復させることができなくなる可能性があるため、１０００℃以下、中でも９８０℃以下で焼成するのが好ましい。

なお、この焼成温度とは、焼成炉内の焼成物に熱電対を接触させて測定される焼成物の品温を意味する。

焼成時間、すなわち上記焼成温度を保持する時間は、焼成温度にもよるが、０．５時間～１００時間とすればよい。

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。

[0068] なお、ホウ素化合物やフッ素化合物のように、焼成時の反応性を高める物質が共存する場合、低温でも比表面積を低下させることができる。そのような場合、焼成温度は７７０℃より高い温度で焼成することが好ましく、中でも８００℃以上、その中でも特に８５０℃以上で焼成することがより好ましい。但し、焼成温度が高すぎると、酸素欠損が増大して熱処理によっても歪みを回復させることができなくなる可能性があるため、９８０℃以下で焼成するのが好ましく、中でも９６０℃以下で焼成するのがより好ましい。

他方、上記のような焼成時に反応性を高める物質が共存しない場合は、８００℃より高温で焼成することが好ましく、中でも８４０℃以上、その中でも特に８８０℃以上で焼成することがより好ましい。但し、焼成温度が高すぎると、酸素欠損が増大して熱処理によっても歪みを回復させることができなくなる可能性があるため、１０００℃以下で焼成するのが好ましく、中でも９８０℃以下で焼成するのがより好ましい。

[0069] （酸素含有雰囲気加圧熱処理工程）

酸素含有雰囲気加圧熱処理工程に供する被処理物は、カールフィッシャー水分測定装置（「ＫＦ水分測定装置」とも称する）で測定される「室温～３００℃範囲のＫＦ水分量（「ＫＦ水分」と称する）」が２％以下であり、かつ、ＩＣＰにより分析される硫黄含有量が０．３４ｗｔ％未満であるスピネ

ル型リチウムマンガン含有複合酸化物であるのが好ましい。

前記ＫＦ水分が２％より大きいと、酸素含有雰囲気加圧炉内雰囲気が多量の水蒸気を含むこととなり、所望とする熱処理雰囲気を作れない可能性がある。また、水分を多量に含んだ状態で、熱処理することにより、表面水分と５Ｖスピネルの Ｌｉがプロトン交換を起こすなどの副反応が起こる可能性がある。

かかる観点から、前記ＫＦ水分は１％以下であるのが好ましく、特に５０００ｐｐｍ未満、中でも２０００ｐｐｍ、その中でもさらに１０００ｐｐｍ以下が好ましい。

他方、硫黄含有量が０．３４ｗｔ％以上ということは、表面に多量のNa_2SO_4やLi_2SO_4などの硫酸塩が存在することになり、熱処理効果が妨げられる可能性がある。かかる観点から、硫黄含有量は０．３４ｗｔ％未満であるのが好ましく、特に０．２８ｗｔ％未満が好ましい。

[0070] このようなＫＦ水分及び硫黄含有量を有するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物は、例えば焼成工程や洗浄工程の条件を調整することで得ることができる。例えば、混合前原料を６００℃以上の高温で焼成したり、混合前原料を洗浄したり、焼成工程で得られた処理物、すなわちスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を洗浄したりることで、硫黄含有量を０．３４ｗｔ％未満にすることができる。他方、例えば、焼成工程で８００℃以上の高温で焼成したりすることで、ＫＦ水分量を２％以下にすることができる。

[0071] なお、ＫＦ水分測定装置で測定される「室温～３００℃範囲のＫＦ水分」とは、ＫＦ水分測定装置の測定室内を窒素雰囲気として１７０℃に加熱した後、該測定室内にサンプルを入れて、該サンプルを１７０℃で４５分間静置した際に放出される水分量を測定して「室温～１７０℃のＫＦ水分（ｐｐｍ）」を得た後、続いて３００℃まで昇温し、該サンプルを３００℃で４５分間静置した際に放出される水分量を測定して「１７０℃～３００℃のＫＦ水分（ｐｐｍ）」を得て、前記の「室温～１７０℃のＫＦ水分量（ｐｐｍ）」

と前記の「１７０℃～３００℃のＫＦ水分量（ｐｐｍ）」を合計して求めることができる。

[0072] 酸素含有雰囲気加圧熱処理工程では、処理雰囲気の全体圧力が大気圧よりも高い圧力であって、かつ、該雰囲気における酸素分圧が大気中の酸素分圧よりも高い処理雰囲気おいて、５００℃より高く８５０℃より低い温度で熱処理するのが好ましい。

このように酸素含有雰囲気加圧熱処理することにより、５Ｖ本スピネルの構造中に酸素が取り込まれることで、酸素欠損が低減し構造が安定化するため、たとえ上述のように高温焼成した場合であっても、４．５Ｖ付近のプラトー領域が拡大して高電位容量域を拡大させることができるため、エネルギー密度の向上を図ることができるものと考えることができる。

なお、大気圧よりも高い圧力雰囲気とは、密閉容器内を加熱して、一定容積内の気体を温度上昇させることで、圧力が上昇し、大気圧よりも高い圧力になる場合を含む。

[0073] 酸素含有雰囲気加圧熱処理工程における処理雰囲気は、処理雰囲気の全体圧力が、大気圧（０．１ＭＰａ）よりも大きい圧力、例えば０．１９ＭＰａよりも大きく、中でも０．２０ＭＰａ以上の雰囲気の圧力であるのが特に好ましい。但し、処理雰囲気の全体圧力が高すぎると、加圧炉の強度上の問題から製造が不安定となる可能性があるため、かかる観点からすると１．５ＭＰａ以下、中でも１．０ＭＰａ以下の雰囲気圧力で熱処理するのが好ましい。このように、酸素含有雰囲気加圧状態で熱処理することで、より一層酸素を取り込み易くなり、酸素欠損をより一層抑えることができる。かかる観点から、酸素含有雰囲気加圧熱処理時の雰囲気の全体圧力は０．１９ＭＰａより大きく、１．５ＭＰａ以下に制御するのが好ましく、中でも０．２０ＭＰａ以上或いは１．３ＭＰａ以下、その中でも１．０ＭＰａ以下に制御するのが好ましい。

[0074] さらに、上記加圧雰囲気における処理雰囲気は、例えば０．１９ＭＰａより高い酸素分圧であるのが好ましく、中でも０．２０ＭＰａ以上の酸素分圧

であるのが特に好ましい。但し、該酸素分圧が高すぎると、加圧炉の強度上の問題から製造が不安定となる可能性があるため、かかる観点からすると１．５ＭＰａ以下、中でも１．０ＭＰａ以下の酸素分圧下で熱処理するのが好ましい。

かかる観点から、酸素含有雰囲気加圧熱処理時の酸素分圧は０．１９ＭＰａより大きく、１．５ＭＰａに制御するのが好ましく、中でも０．２０ＭＰａ以上或いは１．３ＭＰａ以下、その中でも１．０ＭＰａ以下に制御するのが好ましい。

[0075] 酸素含有雰囲気加圧熱処理工程での熱処理温度、すなわち保持温度は５００℃より高く８５０℃より低い温度に制御するのが好ましい。

本工程での熱処理温度が５００℃より高ければ、酸素を強制的に供給しながら熱処理することにより、結晶構造中に酸素を取り込んで歪みを効果的に低減することができる。かかる観点から、熱処理温度は５００℃より高温であることが好ましく、中でも６００℃以上、その中でも７００℃以上、その中でも７００℃より高温であるのが特に好ましい。

他方、熱処理温度が高すぎると、酸素欠損が増大して熱処理によっても歪みを回復させることができなくなる可能性があるため、熱処理温度は８５０℃より低温であることが好ましく、中でも８２０℃以下、その中でも８００℃以下であるのが特に好ましい。

なお、この熱処理温度とは、炉内の処理物に熱電対を接触させて測定される処理物の品温を意味する。

[0076] 好ましい酸素含有雰囲気加圧熱処理条件の一例として、処理雰囲気の全体圧力が大気圧よりも高い圧力であって、且つ、０．１９ＭＰａより高い酸素分圧であり、５００℃より高く８５０℃より低い温度、中でも６００℃以上或いは８５０℃より低く、その中でも７００℃より高く或いは８００℃以下の温度で酸素含有雰囲気加圧熱処理する条件を挙げることができる。

[0077] 上記熱処理温度すなわち保持温度まで加熱する際の昇温速度は、０．１℃／ｍｉｎ～２０℃／ｍｉｎとするのが好ましく、中でも０．２５℃／ｍｉｎ

以上或いは１０℃／ｍｉｎ以下、その中でも特に０．５℃／ｍｉｎ以上或いは５℃／ｍｉｎ以下とするのがさらに好ましい。

[0078] 酸素含有雰囲気加圧熱処理工程で、上記熱処理温度を保持する時間は、少なくとも１分間以上である必要がある。結晶構造内に酸素を十分に取り込ませるためには、少なくとも１分間は必要であると考えられる。かかる観点から、上記熱処理温度を保持する時間は、好ましくは５分以上、特に好ましくは１０分以上である。また、熱処理により、結晶構造内に酸素を取りこませる効果は保持時間が２００時間以下であれば十分効果があると考えられる。

[0079] 熱処理後の降温速度は、少なくとも５００℃までは１０℃／ｍｉｎ以下の冷却速度でゆっくり冷却するのが好ましく、特に０．１℃／ｍｉｎ～８℃／ｍｉｎ、中でも特に０．２℃／ｍｉｎ～５℃／ｍｉｎに制御するのがさらに好ましい。

５００℃近辺で取り込んだ酸素が安定化すると考えられるため、少なくとも５００℃まではゆっくり１０℃／ｍｉｎ以下の降温速度で冷却するのが好ましいと考えることができる。

[0080] このような酸素含有雰囲気加圧熱処理は、加圧炉(加圧可能圧力１．０ＭＰａ)のような装置を用いて加熱することにより、処理雰囲気の全体圧力が大気圧よりも高い圧力であって、かつ、該雰囲気における酸素分圧が大気中の酸素分圧よりも高い処理雰囲気において、加熱することができる。

[0081] (その他)

上記酸素含有雰囲気加圧熱処理工程の前又は後又は両方に、後述する洗浄工程を挿入することも可能である。

[0082] ＜他の実施形態＞

本５Ｖ級スピネルの製造方法の他例として、原料混合工程、造粒工程、焼成工程、熱処理工程及び酸素含有雰囲気加圧熱処理工程をこの順に備えると共に、洗浄工程をさらに備えた製造方法を挙げることができる。

この際、洗浄工程は適宜順序で挿入することが可能である。例えば、上記工程のうちの１つの工程或いは２つ以上の工程の前に、或いは、後に挿入す

ることも可能である。

造粒工程、熱処理工程及び洗浄工程のいずれか或いは２工程以上を省略することも可能であるし、また、他の工程を追加することも可能である。例えば、湿式粉砕工程、その他の工程などをさらに追加することが可能である。また、各工程後に解砕して分級する解砕・分級工程を挿入することなどは必要に応じて実施するのが好ましい。

[0083] 原料混合工程、湿式粉砕工程、造粒工程、焼成工程、酸素含有雰囲気加圧熱処理工程及び洗浄工程については、それぞれ上記と同様に実施すればよい。

[0084] （熱処理工程）

熱処理工程は、大気雰囲気下において、５００℃～８５０℃、好ましくは６００℃以上或いは８００℃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。

[0085] （解砕・分級工程）

上記熱処理工程後、必要に応じて、解砕若しくは粉砕するのが好ましい。

この際、解砕の程度は一次粒子を崩壊させないようにするのが好ましい。

そして、解砕後は、分級するのが好ましい。

[0086] ＜本５Ｖ級スピネルの用途＞

本５Ｖ級スピネルは、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。

本５Ｖ級スピネル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５Ｖ級スピネルと、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用いてリチウム電池を構成することができる。

[0087] 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。

[0088] ＜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

[0089] 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。

[0090] ＜実施例１＞

平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０m^2／ｇの電解二酸化マンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルと、平均粒径（Ｄ５０）２μｍの酸化チタンと、平均粒径（Ｄ５０）６０μｍの四ホウ酸リチウムをそれぞれ秤量した。

イオン交換水中へ、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩水溶液（サンノプコ（株）製　ＳＮディスパーサント５４６８）を添加した。この際、分散剤の添加量は、前述のＬｉ原料、Ｎｉ原料、Ｍｎ原料、Ｔｉ原料及びＢ原料の合計に対して、６ｗｔ％になるようにし、イオン交換水中へ十分に溶解混合させた。秤量しておいた原料のうち、Ｎｉ原料とＭｎ原料だけを、

あらかじめ分散剤を溶解させた前記イオン交換水中へ加えて、混合撹拌し、スラリーを得た。得られたスラリーを湿式粉砕機で１３００ｒｐｍ、１２０分間粉砕した。続いて、Ｌｉ原料、Ｔｉ原料及びＢ原料を添加し、混合撹拌し、固形分濃度４０ｗｔ％のスラリーを調整した。続いてさらに、湿式粉砕機で１３００ｒｐｍ、１２０分間粉砕して平均粒径（Ｄ５０）０．６０μｍ以下の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「ＲＬ－１０」）を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧にはツインジェットノズルを用い、噴霧圧を０．１５ＭＰａ、スラリー供給量３７５ｍｌ／ｍｉｎ、乾燥塔の出口温度１００～１１０℃となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

[0091] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、酸素分圧０．０２１ＭＰａの雰囲気において、９５０℃を４０時間保持するように焼成した後、酸素分圧０．０２１ＭＰａの雰囲気において７５０℃を３７時間保持するように熱処理した。

熱処理して得られた焼成粉を乳鉢に入れて乳棒で解砕し、目開き５３μｍの篩で分級し、篩下を回収してスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末を得た。

[0092] 次に、篩下を回収して得られたスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末１ｋｇを、ｐＨ６～７、温度２５℃のイオン交換水２０００ｍＬを入れたプラスチックビーカー（容量５０００ｍＬ）の中に投入し、攪拌機（プロペラ面積３３ｃｍ^2）を用いて４００～５５０ｒｐｍの回転で２０分間撹拌した。撹拌後、撹拌を停止して攪拌機を水中から取り出し、１０分間静置した。そして、デカンテーションにより上澄み液を除去し、残りについて吸引ろ過器（ろ紙Ｎｏ．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１２時間乾燥させた。その後、品温が５００℃となるように加熱した状態で７時間乾燥させた。乾燥後、目開き５３μｍ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ン含有複合酸化物粉末（ＫＦ

水分量：９０ｐｐｍ、硫黄含有量：０．０３％）を得た。

[0093] さらに、このスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末を、加圧炉（株式会社広築製）を使用して酸素含有雰囲気加圧熱処理した。すなわち、スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末２００ｇを磁製るつぼに充填し、この磁製るつぼを加圧炉内に設置した。その後、酸素ガス（酸素濃度９９％）を加圧炉内に流入させて、酸素分圧を０．２０ＭＰａ、処理雰囲気の全体圧力を０．２１ＭＰａに調整して、１．７℃／ｍｉｎの昇温速度で７３０℃まで加熱して１５時間保持し、その後、酸素流入を継続しながら、室温まで０．３℃／ｍｉｎの降温速度で冷却して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。

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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．０ｗｔ％、Ｎｉ：１５．７ｗｔ％、Ｍｎ：３９．３ｗｔ％、Ｔｉ：４．９ｗｔ％、Ｂ：０．１ｗｔ％であった。

[0094] なお、酸素濃度は、酸素濃度計（ＸＰＯ－３１８（新コスモス電機株式会社））を用い測定した。後述する実施例・比較例でも同じである。

また、上記焼成時及び熱処理時の温度は、炉内の処理物に熱電対を接触させて測定した処理物の品温である。後述する実施例・比較例でも同じである。

[0095] ＜実施例２＞

実施例１において、原料の秤量値を変更し、焼成温度を９４０℃、焼成時間を３７時間に変更した以外は、実施例１と同様にして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。

実施例２で得られた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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．１ｗｔ％、Ｎｉ：１５．６ｗｔ％、Ｍｎ：３９．９ｗｔ％、Ｔｉ：５．０ｗｔ％、Ｂ：０．１ｗｔ％であった。

[0096] ＜実施例３＞

実施例２において、原料として、原料に平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸

リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０m^2／ｇの電解二酸化マンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルと、平均粒径（Ｄ５０）２μｍの酸化チタンと、平均粒径（Ｄ５０）２μｍの水酸化アルミニウムと、平均粒径（Ｄ５０）６０μｍの四ホウ酸リチウムを使用し、原料の秤量値を変更し、ＡＩ原料はＭｎ原料とＮｉ原料と同時にあらかじめ分散剤を溶解させたイオン交換水中へ加えて、混合撹拌した点以外は、実施例２と同様にして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。

実施例２で得られた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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．０ｗｔ％、Ｎｉ：１５．９ｗｔ％、Ｍｎ：４０．８ｗｔ％、Ｔｉ：４．９ｗｔ％、ＡＩ：０．１ｗｔ％、Ｂ：０．１ｗｔ％であった。

[0097] ＜実施例４＞

平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０m^2／ｇの電解二酸化マンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルと、平均粒径（Ｄ５０）１μｍの酸化チタンをそれぞれ秤量した。

イオン交換水中へ、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩水溶液（サンノプコ（株）製　ＳＮディスパーサント５４６８）を添加した。この際、分散剤の添加量は、前述のＬｉ原料、Ｎｉ原料、Ｍｎ原料、Ｔｉ原料の合計に対して、６ｗｔ％になるようにし、イオン交換水中へ十分に溶解混合させた。次に秤量しておいた前述の原料を添加し、混合撹拌し、固形分濃度４０ｗｔ％のスラリーを調整した。続いてさらに、湿式粉砕機で１３００ｒｐｍ、６０分間粉砕して平均粒径（Ｄ５０）０．６０μｍ以下の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「ＲＬ－１０」）を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧にはツインジェットノズルを用い、噴霧圧を０．４６ＭＰａ、スラリー供給量３１

６ｍｌ／ｍｉｎ、乾燥塔の出口温度１００～１１０℃となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

[0098] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、酸素分圧０．０２１ＭＰａの雰囲気において、８８０℃を２２時間保持するように焼成した後、酸素分圧０．０２１ＭＰａの雰囲気において７４０℃を３７時間保持するように熱処理した。

熱処理して得られた焼成粉を乳鉢に入れて乳棒で解砕し、目開き５３μｍの篩で分級し、篩下を回収してスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末を得た。

[0099] 次に、篩下を回収して得られたスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末１ｋｇを、ｐＨ６～７、温度２５℃のイオン交換水２０００ｍＬを入れたプラスチックビーカー（容量５０００ｍＬ）の中に投入し、攪拌機（プロペラ面積３３ｃｍ^2）を用いて４００～５５０ｒｐｍの回転で２０分間撹拌した。撹拌後、撹拌を停止して攪拌機を水中から取り出し、１０分間静置した。そして、デカンテーションにより上澄み液を除去し、残りについて吸引ろ過器（ろ紙Ｎｏ．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１２時間乾燥させた。その後、品温が５００℃となるように加熱した状態で７時間乾燥させた。乾燥後、目開き５３μｍ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ン含有複合酸化物粉末を得た。

[0100] さらに、このスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末を、加圧炉（株式会社広築製）を使用して酸素含有雰囲気加圧熱処理した。すなわち、スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末２００ｇを磁製るつぼに充填し、この磁製るつぼを加圧炉内に設置した。その後、酸素ガス（酸素濃度９９％）を加圧炉内に流入させて、酸素分圧を０．２０ＭＰａ、処理雰囲気の全体圧力を０．２１ＭＰａに調整して、１．７℃／ｍｉｎの昇温速度で７３０℃まで加熱して１５時間保持し、その後、酸素流入を継続しながら、室温まで０．３℃／ｍｉｎの降温速度で冷却して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。

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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．１ｗｔ％、Ｎｉ：１４．７ｗｔ％、Ｍｎ：４１．４ｗｔ％、Ｔｉ：４．０ｗｔ％であった。

[0101] ＜実施例５＞

実施例４において、原料として、平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０m^2／ｇの電解二酸化マンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルと、平均粒径（Ｄ５０）１μｍの酸化チタンと、平均粒径（Ｄ５０）１９μｍの酸化セリウムを使用し、原料の秤量値を変更し、造粒乾燥時の噴霧圧を０．４８ＭＰａに変更した点以外は、実施例４と同様にして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。

実施例５で得られた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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．１ｗｔ％、Ｎｉ：１４．２ｗｔ％、Ｍｎ：４０．０ｗｔ％、Ｔｉ：５．３ｗｔ％、Ｃｅ：０．８ｗｔ％であった。

[0102] ＜実施例６＞

実施例４において、原料として、平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０m^2／ｇの電解二酸化マンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルと、平均粒径（Ｄ５０）１μｍの酸化チタンと、平均粒径（Ｄ５０）７μｍの酸化イットリウムを使用し、原料の秤量値を変更し、造粒乾燥時の噴霧圧を０．５ＭＰａに変更した点以外は、実施例４と同様にして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。

実施例６で得られた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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．１ｗｔ％、Ｎｉ：１４．２ｗｔ％、Ｍｎ：４０．１ｗｔ％、Ｔｉ：５．３ｗｔ％、Ｙ：０．５ｗｔ％であった。

[0103] ＜実施例７＞

実施例４において、原料として、平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０m^2／ｇの電解二酸化マンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルと、平均粒径（Ｄ５０）１μｍの酸化チタンと、平均粒径（Ｄ５０）７０μｍの酸化ニオブを使用し、原料の秤量値を変更し、造粒乾燥時の噴霧圧を０．５ＭＰａに変更した点以外は、実施例４と同様にして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。

実施例７で得られた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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．１ｗｔ％、Ｎｉ：１４．１ｗｔ％、Ｍｎ：４０．２ｗｔ％、Ｔｉ：５．３ｗｔ％、Ｎｂ：０．５ｗｔ％であった。

[0104] ＜実施例８＞

実施例４において、原料として、平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０m^2／ｇの電解二酸化マンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルと、平均粒径（Ｄ５０）１μｍの酸化チタンと、平均粒径（Ｄ５０）６２μｍの酸化タングステンを使用し、原料の秤量値を変更し、造粒乾燥時の噴霧圧を０．５ＭＰａに変更し、スラリー供給量３１３ｍｌ／ｍｉｎとした点以外は、実施例４と同様にして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。

実施例８で得られた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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．０ｗｔ％、Ｎｉ：１４．０ｗｔ％、Ｍｎ：３９．９ｗｔ％、Ｔｉ：５．３ｗｔ％、Ｗ：１．０ｗｔ％であった。

[0105] ＜実施例９＞

実施例３において、原料として、平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０m^2／ｇの電解二酸化マ

ンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルと、平均粒径（Ｄ５０）１μｍの酸化チタンと、平均粒径（Ｄ５０）２μｍの水酸化アルミニウムを使用し、原料の秤量値を変更し、造粒乾燥時の噴霧圧を０．１４ＭＰａに変更し、スラリー供給量４６５ｍｌ／ｍｉｎとした点以外は、実施例３と同様にして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。

実施例９で得られた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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．０ｗｔ％、Ｎｉ：１５．７ｗｔ％、Ｍｎ：３９．３ｗｔ％、Ｔｉ：５．２ｗｔ％、Ａｌ：０．１５ｗｔ％であった。

[0106] ＜比較例１＞

平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０m^2／ｇの電解二酸化マンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルとそれぞれ秤量した。

イオン交換水中へ、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩水溶液（サンノプコ（株）製　ＳＮディスパーサント５４６８）を添加した。この際、分散剤の添加量は、前述のＬｉ原料、Ｎｉ原料及びＭｎ原料の合計に対して、６ｗｔ％になるようにし、イオン交換水中へ十分に溶解混合させた。秤量しておいた原料を、あらかじめ分散剤を溶解させた前記イオン交換水中へ加えて、混合撹拌して、固形分濃度４０ｗｔ％のスラリーを調整した。

湿式粉砕機で１３００ｒｐｍ、１２０分間粉砕して平均粒径（Ｄ５０）を０．６０μｍ以下とした。

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「ＲＬ－１０」）を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧にはツインジェットノズルを用い、噴霧圧を０．１９ＭＰａ、スラリー供給量３５０ｍｌ／ｍｉｎ、乾燥塔の出口温度１００～１１０℃となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

[0107] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、酸素分圧０．０２１ＭＰａの

雰囲気において、９５０℃を３７時間保持するように焼成した後、酸素分圧０．０２１ＭＰａの雰囲気において７５０℃を３７時間保持するように熱処理した。

熱処理して得られた焼成粉を目開き５３μｍ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ン含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

このようにして得られた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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：３．９ｗｔ％、Ｎｉ：１６．０ｗｔ％、Ｍｎ：４３．０ｗｔ％であった。

[0108] ＜比較例２＞

平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０m^2／ｇの電解二酸化マンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルと、平均粒径（Ｄ５０）２μｍの酸化チタンと、平均粒径（Ｄ５０）６０μｍの四ホウ酸リチウムをそれぞれ秤量した。

イオン交換水中へ、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩水溶液（サンノプコ（株）製　ＳＮディスパーサント５４６８）を添加した。この際、分散剤の添加量は、前述のＬｉ原料、Ｎｉ原料、Ｍｎ原料、Ｔｉ原料及びＢ原料の合計に対して、６ｗｔ％になるようにし、イオン交換水中へ十分に溶解混合させた。秤量しておいた原料を、あらかじめ分散剤を溶解させた前記イオン交換水中へ加えて、混合撹拌して、固形分濃度４０ｗｔ％のスラリーを調整した。続いてさらに、湿式粉砕機で１３００ｒｐｍ、６０分間粉砕して平均粒径（Ｄ５０）を０．６０μｍ以下の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「ＲＬ－１０」）を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧にはツインジェットノズルを用い、噴霧圧を０．３３ＭＰａ 、スラリー供給量３５０ｍｌ／ｍｉｎ、乾燥塔の出口温度１００～１１０℃となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

[0109] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、酸素分圧０．０２１ＭＰａの雰囲気において、８８０℃を３７時間保持するように焼成した後、酸素分圧

０．０２１ＭＰａの雰囲気において７５０℃を３７時間保持するように熱処理した。

熱処理して得られた焼成粉を乳棒で解砕し、目開き５３μｍの篩で分級し、スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末を得た。

[0110] 次に、このように篩下粉を回収して得られたスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末１ｋｇを、ｐＨ６～７、温度２５℃のイオン交換水２０００ｍＬを入れたプラスチックビーカー（容量５０００ｍＬ）の中に投入し、攪拌機（プロペラ面積３３ｃｍ^2）を用いて４００～５５０ｒｐｍの回転で２０分間撹拌した。撹拌後、吸引ろ過器（ろ紙Ｎｏ．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１２時間乾燥させた。その後、品温が５００℃となるように加熱した状態で７時間乾燥させた。乾燥後、目開き５３μｍ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ン含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

得られた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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：３．９ｗｔ％、Ｎｉ：１４．１ｗｔ％、Ｍｎ：４４．１ｗｔ％、Ｔｉ：３．６ｗｔ％、Ｂ：０．１ｗｔ％であった。

[0111] ＜比較例３＞

平均粒径（Ｄ５０）７μｍの炭酸リチウムと、平均粒径（Ｄ５０）２３μｍで比表面積が４０ｍ^2／ｇの電解二酸化マンガンと、平均粒径（Ｄ５０）２２μｍの水酸化ニッケルと、平均粒径（Ｄ５０）２μｍの酸化チタンとをそれぞれ秤量した。

イオン交換水中へ、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩水溶液（サンノプコ（株）製　ＳＮディスパーサント５４６８）を添加した。この際、分散剤の添加量は、前述のＬｉ原料、Ｎｉ原料、Ｍｎ原料及びＴｉ原料の合計に対して、６ｗｔ％になるようにし、イオン交換水中へ十分に溶解混合させた。秤量しておいた原料を、あらかじめ分散剤を溶解させた前記イオン交換水中へ加えて、混合撹拌して、固形分濃度４０ｗｔ％のスラリーを調整した。湿式粉砕機で１３００ｒｐｍ、６０分間粉砕して平均粒径（Ｄ５０）

を０．６０μｍ以下の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「ＲＬ－１０」）を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧にはツインジェットノズルを用い、噴霧圧を０．４６ＭＰａ、スラリー供給量２５０ｍｌ／ｍｉｎ、乾燥塔の出口温度１００～１１０℃となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

[0112] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、酸素分圧０．０２１ＭＰａの雰囲気において、７５０℃を３７時間保持するように焼成した。

得られた焼成粉を乳棒で解砕し、目開き５３μｍの篩で分級し、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。

得られた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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．０ｗｔ％、Ｎｉ：１５．２ｗｔ％、Ｍｎ：３９．７ｗｔ％、Ｔｉ：５．０ｗｔ％であった。

[0113] ＜比較例４＞

比較例３において、焼成温度を８００℃に変更した以外、比較例３と同様にして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。

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）の化学分析を実施したところ、Ｌｉ：４．０ｗｔ％、Ｎｉ：１５．２ｗｔ％、Ｍｎ：３９．７ｗｔ％、Ｔｉ：５．０ｗｔ％であった。

[0114] ＜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ン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。

[0115] （化学分析）

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ン含有複合酸化物粉末（サンプル）について、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析により、各元素の含有量を測定した。硫黄量についても同様に測定した。

[0116] （カールフィッシャー法による水分量の測定方法）

実施例・比較例で得たスピネル型リチウム遷移金属酸化物（粉末）を、カールフィッシャー水分計(三菱化学株式会社製ＣＡ－１００型)を用いて、窒素雰囲気中で１７０℃にした装置内で４５分間加熱した際に放出される水分量を測定し、続いて３００℃に昇温した後、３００℃で４５分間加熱した際に放出される水分量を測定した。

そして、窒素雰囲気中で１７０℃にした装置内で４５分間加熱した際に放出される水分量の測定値を「室温～１７０℃のＫＦ水分（ｐｐｍ）」とし、３００℃で４５分間加熱した際に放出される水分量を「１７０℃～３００℃のＫＦ水分（ｐｐｍ）」とし、前記「室温～１７０℃のＫＦ水分量（ｐｐｍ）」と前記「１７０℃～３００℃のＫＦ水分量（ｐｐｍ）」の合計量を「ＫＦ水分量（ｐｐｍ）」とした。

[0117] （Ｄ５０）

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ン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「Ｍｉｃｒｏｔｏｒａｃ　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を測定した。

なお、測定の際の水溶性溶媒は６０μｍ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０．１３３～７０４．０μｍ、測定時間を３０秒とし、２回測定した平均値をＤ５０とした。

[0118] （平均一次粒子サイズ）

実施例及び比較例で得られた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ンニッケル含有複合酸化物粉末（サンプル）の平均一次粒子サイズ（１次粒子平均径）を、次のように測定した。

ＳＥＭ（走査電子顕微鏡）を用いて、サンプル（粉体）を１０００倍で観

察し、Ｄ５０に相当する大きさの粒子を選択した。次に、Ｄ５０に応じて、２０００～１００００倍に倍率を変更して撮影した。撮影倍率を例示すると、Ｄ５０が７μｍ程度の場合は１００００倍、１５μｍ程度の場合は５０００倍、２２μｍ程度の場合は２０００倍にすると後述する画像解析ソフトでの平均一次粒子サイズを求めるのに適した画像が撮影できる。

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

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

[0119] （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ン含有複合酸化物粉末（サンプル）の比表面積（ＳＳＡ）を次のようにして測定した。

先ず、サンプル（粉体）０．５ｇ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「製品名ＭＳ－１８」）用ガラスセルに秤量し、前記ＭＯＮＯＳＯＲＢ　ＬＯＯＰ用前処理装置にて、３０ｍＬ／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ＭＯＮＯＳＯＲＢ　ＬＯＯＰ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。

[0120] （タップ密度）

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ン含有複合酸化物粉末（サンプル）３０ｇ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３５０回タップした時の粉体充填密度を求めた。

[0121]（結晶構造の同定および格子定数）

ＸＲＤ測定は、装置名「ＵｌｔｉｍａIV、（株）リガク製」を用い、下記測定条件１で測定を行って、ＸＲＤパターンを得た。統合粉末Ｘ線解析ソフトウェアＰＤＸＬ（（株）リガク製）を用いて、得られたＸＲＤパターンについて結晶相情報を決定し、ＷＰＰＦ（Ｗｈｏｌｅ　ｐｏｗｄｅｒ　ｐａｔｔｅｒｎ　ｆｉｔｔｉｎｇ）法で精密化を行い、格子定数を求めた。ここで結晶相情報としては、空間群Ｆｄ－３ｍ（Ｏｒｉｇｉｎ　Ｃｈｏｉｃｅ２）の立方晶に帰属され、８ａサイトにＬｉ、１６ｄサイトにＭｎ、Ｍ１元素、Ｍ２元素、そして過剰なＬｉ分ａ、３２ｅサイトにＯが占有されていると仮定し、各サイトの席占有率及び原子変位パラメータＢを１とし、観測強度と計算強度の一致の程度を表わすＲｗｐ、Ｓが収束するまで繰り返し計算を行った。観測強度と計算強度が十分に一致しているということは、得られたサンプルが空間群に限定されず、スピネル型の結晶構造である信頼性が高いことを意味している。

[0122]＝ＸＲＤ測定条件１＝

線源：ＣｕＫα（線焦点）、波長：１．５４１８３６Å

操作軸：２θ／θ、測定方法：連続、計数単位：ｃｐｓ

開始角度：１５．０°、終了角度：１２０．０°、積算回数：１回

サンプリング幅：０．０１°、スキャンスピード：１．０°/ｍｉｎ

電圧：４０ｋＶ、電流：４０ｍＡ

発散スリット：０．２ｍｍ、発散縦制限スリット：２ｍｍ

散乱スリット：２°、受光スリット：０．１５ｍｍ

オフセット角度：０°

ゴニオメーター半径：２８５ｍｍ、光学系：集中法

アタッチメント：ＡＳＣ－４８

スリット：Ｄ／ｔｅＸ　Ｕｌｔｒａ用スリット

検出器：Ｄ／ｔｅＸ　Ｕｌｔｒａ

インシデントモノクロ：ＣＢＯ

Ｎｉ－Ｋβフィルター：無

回転速度：５０ｒｐｍ

[0123]（結晶子サイズ）

結晶子サイズを求めるためのＸ線回折パターンの測定は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折装置（ブルカー・エイエックスエス株式会社製Ｄ８　ＡＤＶＡＮＣＥ）を使用し、下記測定条件２で測定を行った。

回折角２θ＝１０～１２０°の範囲より得られたＸ線回折パターンのピークについて解析用ソフトウエア（製品名「Ｔｏｐａｓ　Ｖｅｒｓｉｏｎ３」）を用いて解析することにより、結晶子サイズを求めた。

なお、結晶構造は空間群Ｆｄ－３ｍ（Ｏｒｉｇｉｎ　Ｃｈｏｉｃｅ２）の立方晶に帰属され、その８ａサイトにＬｉが存在し、１６ｄサイトにＭｎ、Ｍ１元素、Ｍ２元素、過剰なＬｉ分ａが存在し、３２eサイトをＯが占有していると仮定し、パラメータＢｅｑ.を1と固定し、３２ｅサイトのＯの分率座標と席占有率を変数として、観測強度と計算強度の一致の程度を表す指標Ｒｗｐ＜１０．０、ＧＯＦ＜２．２を目安に収束するまで繰り返し計算を行った。なお、結晶子サイズ及び歪みはガウス関数を用いて解析を行い、結晶子サイズを求めた。

[0124]＝ＸＲＤ測定条件２＝

線源：ＣｕＫα、操作軸：２θ／θ、測定方法：連続、計数単位：ｃｐｓ

開始角度：１０°、終了角度：１２０°

Ｄｅｔｅｃｔｏｒ：ＰＳＤ

Ｄｅｔｅｃｔｏｒ　Ｔｙｐｅ：ＶＡＮＴＥＣ－１

Ｈｉｇｈ　Ｖｏｌｔａｇｅ：５５８５Ｖ

Ｄｉｓｃｒ．　Ｌｏｗｅｒ　Ｌｅｖｅｌ：０．２５Ｖ

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
Ｒｅｃｉｅｖｉｎｇ Ｓｌｉｔ Ｌｅｎｇｔｈ：１２ｍｍ
Ｐｒｉｍａｒｙ Ｓｏｌｌｅｒｓ：２．６２３°
Ｓｅｃｏｎｄａｒｙ Ｓｏｌｌｅｒｓ：２．６２３°
Ｌｏｒｅｎｔｚｉａｎ，１／Ｃｏｓ：０．００４９３３５４８Ｔｈ

[0125] （赤外吸収スペクトル（ＦＴ－ＩＲ）の測定）

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ン含有複合酸化物粉末（サンプル）と、ＫＢｒ錠剤とを質量比１：９９の比率となるように秤量し、メノウ乳鉢内で混合してペレット成型を行い、装置にセットした。この時のペレットサイズは１３φであった。

次に、フーリエ変換赤外分光光度計（ＦＴ－ＩＲ、株式会社Thermo Nicolet製「NEXUS 670 FTIR」）を使用して、赤外吸収スペクトルの測定を行った。Ｗａｖｅ Ｎｕｍｂｅｒ ４００～７００ｃｍ$^{-1}$間を、波数分解能を４ｃｍ$^{-1}$として吸光度ＡＢＳを測定した。このとき、データの波数間隔は１．９２８５ｃｍ$^{-1}$であり、測定は積算回数を２５６回として行った。

[0126] なお、上記で得られた吸光度ＡＢＳを確認し、Ｗａｖｅ Ｎｕｍｂｅｒが４００－７００ｃｍ$^{-1}$の区間にあらわれる吸光度ＡＢＳの最大値が０．５～１．０の範囲内になるように、上記サンプルとＫＢｒ錠剤の比率や、ペレット厚みなどを適宜調整し直して、再測定を実施した。

また、サンプル間の比較を行う際には、得られたスペクトルの吸光度の最大値が１になるように規格化（ノーマライズ）をしてから比較を行った。

[0127] 得られた吸収スペクトルを元にして、図３及び図４に示すように、データの波数間隔ΔＸ（１．９２８５ｃｍ$^{-1}$）と赤外吸収率ＡＢＳの変化量ΔＹを計算し、Ｘ軸をＷａｖｅ Ｎｕｍｂｅｒ、Ｙ軸をΔＹ／ΔＸとして、曲線を描いた。描かれた曲線から近似曲線を作成した。近似曲線は５区間の移動平均とした。

得られた近似曲線からピークの本数を確認した。ここで、ピークとは極大値をいい、上記近似曲線の中で上に凸になる部分をさしている。図３及び図４において、下向き矢印で示した部分がピークである。

[0128] ＜電池評価＞

実施例及び比較例で作製した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）を正極活物質として用いて、２０３２型コイン電池およびラミネート型電池を作製し、これを用いて以下に示す電池性能評価試験、サイクル特性評価試験およびガス発生評価試験を行った。

[0129] （コイン電池の作製）

正極活物質として実施例及び比較例で作製した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８９質量部と、アセチレンブラック５質量部と、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）６質量部とを秤量して混合し、これに１－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１００質量部を加えて正極合剤スラリー（固形分濃度５０質量％）を調製した。このとき、予めＰＶＤＦをＮＭＰに溶解させておき、正極活物質及びアセチレンブラックを加えて固練りして、正極合剤スラリー（固形分濃度５０質量％）を調製した。

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミ箔上に、塗工機を用いて搬送速度２０ｃｍ／ｍｉｎにて塗工した後、該塗工機を使用して７０℃を２分間保持するように加熱した後、１２０℃を２分間保持するように乾燥させて、正極合剤層を形成して正極合剤層付きアルミ箔を得た。次に、この正極合剤層付きアルミ箔を、５０ｍｍ×１００ｍｍのサイズに電極を打ち抜いてからロールプレス機を使用してプレス線圧３ｔ／ｃｍでプレス厚密した後、１３ｍｍφに打ち抜いた。次に、真空状態において、室温から２００℃まで加熱

し、２００℃で６時間保持するように加熱乾燥し、正極とした。

負極はφ１４ｍｍ×厚み０．６ｍｍの金属Ｌｉとし、カーボネート系の混合溶媒に、ＬｉＰＦ$_6$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製）を置き、２０３２型コイン電池を作製した。

[0130]（電池性能評価試験）

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初期活性を行った。２５℃にて０．１Ｃで４．９９９Ｖまで定電流定電位充電した後、０．１Ｃで３．０Ｖまで定電流放電した。これを３サイクル繰り返した。なお、実際に設定した電流値は正極中の正極活物質の含有量から算出した。

上記評価にて、４．９９９－４．５Ｖまでの放電容量をＡ、４．９９９－３．０Ｖまでの放電容量をＢとし、Ａ／Ｂを求めた。Ａ／Ｂが大きくなるほど、高電位容量域が拡大していると考えることができる。

[0131]（４５℃サイクル特性評価）

上記と同様にコイン電池用の正極を準備した。負極は天然球状グラファイトを塗布した負極電極シート（パイオトレック株式会社　電極容量１．６ｍＡｈ／ｃｍ^2）を使用し、φ１４ｍｍのサイズに打ち抜いた。カーボネート系の混合溶媒に、ＬｉＰＦ$_6$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製）を置き、２０３２型コイン電池を作製した。

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初期活性を行った。２５℃にて０．１Ｃで４．９Ｖまで定電流定電位充電した後、０．１Ｃで２．９Ｖまで定電流放電した。これを３サイクル繰り返した。なお、実際に設定した電流値は正極中の正極活物質の含有量から算出した。

[0132] 上記のようにして初期活性を行った後のコイン電池を用いて下記に記述する方法で充放電試験し、高温サイクル寿命特性を評価した。電池を充放電す

る環境温度を４５℃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４．９Ｖ～２．９Ｖ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に、１Ｃにて充放電サイクルを２００回行った。Ｃレートは初期活性時の２５℃、３サイクル目の放電容量を元に計算した。

２００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２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。

[0133] （ラミネート型電池の作製）

正極活物質として実施例及び比較例で作製した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８９質量部と、アセチレンブラック５質量部と、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）６質量部とを秤量して混合し、これに１－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１００質量部を加えて正極合剤スラリー（固形分濃度５０質量％）を調製した。このとき、予めＰＶＤＦをＮＭＰに溶解させておき、正極活物質及びアセチレンブラックを加えて固練りして、正極合剤スラリー（固形分濃度５０質量％）を調製した。

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミ箔上に、塗工機を用いて搬送速度２０ｃｍ／ｍｉｎにて塗工した後、該塗工機を使用して７０℃を２分間保持するように加熱した後、１２０℃を２分間保持するように乾燥させて、正極合剤層を形成して正極合剤層付きアルミ箔を得た。次に、この正極合剤層付きアルミ箔を、５０ｍｍ×１００ｍｍのサイズに電極を打ち抜いてからロールプレス機を使用してプレス線圧３ｔ／ｃｍでプレス厚密した後、４０ｍｍ×２９ｍｍ角に打ち抜いた。次に、真空状態において、室温から２００℃まで加熱し、２００℃で６時間保持するように加熱乾燥し、正極とした。

[0134] 上記で得られた正極シートと天然球状グラファイトを塗布した負極電極シート（パイオトレック株式会社　電極容量１．６ｍＡｈ／ｃｍ^2）ををを３．１ｃ

ｍ×４．２ｃｍ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媒に、ＬｉＰＦ$_6$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、ラミネート型電池を作製した。

[0135] （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、２５℃にて０．０５Ｃで４．９Ｖまで定電流定電位充電した後、２．９Ｖまで定電流放電した。その後、測定環境温度を４５℃にして４時間放置し、０．０５Ｃにて４．９Ｖになるまで充電を行い、その電圧を７日間維持した後、２．９Ｖまで放電を行った。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。得られたガス発生量と正極シート中の正極活物質量から、正極活物質量当たりのガス発生量（ｍＬ／ｇ）を算出した。なお、表には比較例２の数値を１００として指数で記載を行なった。

[0136] 下記表１中のＭ元素種とは、Ｌｉ、Ｍｎ及びＯ以外のスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物の構成元素の意味である。

[0137]

[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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
Li		wt%	4.0	4.1	4.0	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0	4.0	3.9	3.9	4.0	4.0
Ni		wt%	15.7	15.6	15.9	14.7	14.2	14.2	14.1	14.0	15.7	16.0	13.8	15.2	15.2
Mn		wt%	39.3	39.9	40.8	41.4	40.0	40.1	40.2	39.9	39.3	43.0	43.9	39.7	39.7
M元素種		–	Ni、Ti	Ni、Ti	Ni、Ti、Al	Ni、Ti	Ni、Ti、Ce	Ni、Ti、Y	Ni、Ti、Nb	Ni、Ti、W	Ni、Ti、Al	Ni	Ni、Ti	Ni、Ti	Ni、Ti
D50		μm	25	24	23	11	11	9	11	11	17	17	16	8	8
一次粒子サイズ		μm	9.3	9.0	8.4	2.1	2.2	1.4	2.6	2.4	4.1	4.5	6.0	0.3	0.5
SSA		m2/g	0.11	0.12	0.13	0.75	0.73	1.02	0.58	0.52	0.20	0.18	0.25	5.60	2.90
タップ密度		g/cm3	2.1	2.0	2.0	1.0	1.0	0.9	1.0	1.3	1.6	1.7	2.3	1.0	1.1
格子定数		Å	8.191	8.193	8.193	8.187	8.188	8.186	8.189	8.189	8.188	8.170	8.194	8.197	8.188
Rwp		–	4.6	4.1	4.3	5.2	5.6	5.4	5.3	5.5	5.4	4.3	4.4	4.3	4.6
S		–	1.9	1.7	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	1.8	2.0	1.9	1.9	2.1
結晶子サイズ		nm	155	153	146	137	153	129	145	179	150	215	163	72	86
FT-IRのピーク数	435-460	cm-1	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1	2	0	0
	460-485	cm-1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	1	1
	485-525	cm-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4.999-4.5V 放電容量A		mAh/g	119	119	120	125	109	113	115	116	128	130	117	114	112
4.999-3.0V 放電容量B		mAh/g	126	127	127	130	119	125	126	123	135	135	134	128	127
A/B		%	94	94	94	96	91	90	92	94	95	96	87	89	88
正極活物質当たりのガス発生量		%	29	31	39	87	96	64	75	74	67	294	100	315	209
サイクル特性		%	106	104	101	109	105	102	102	101	101	90	100	60	82

[0138] （考察）

実施例１～９のいずれにおいても、得られたリチウムマンガン含有複合酸化物は、ＸＲＤ測定より、空間群Ｆｄ－３ｍ（Ｏｒｉｇｉｎ　Ｃｈｏｉｃｅ２）の立方晶の結晶構造モデルとフィッティングし、観測強度と計算強度の一致の程度を表わすＲｗｐ、ＳがＲｗｐ＜１０、またはＳ＜２．５である５Ｖ級スピネルであることが確認された。

また、ＦＴ－ＩＲで求められるスペクトルにおいて、４３５～５２５ｃｍ$^{-1}$の区間に吸光度ＡＢＳのピークが３本存在するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物であることが確認された。また、電池性能評価試験の結果から、金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有するものであることが確認された。

[0139] 過去の技術文献から、Ｌｉ，Ｎｉ，Ｍｎ及びＯからなるスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物であれば、ＦＴ－ＩＲで求められるスペクトルにおいて、４３５～５２５ｃｍ$^{-1}$の区間に吸光度ＡＢＳのピークが３本存在することが確認されていた。しかし、Ｌｉ，Ｎｉ，Ｍｎ及びＯからなるスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物以外では、例えばＬｉ、Ｍｎ及びＯとこれら以外の２種以上の元素とを含むスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物などでは、当該範囲にピークが見られた例は確認されていなかった。

[0140] なお、特開２０１４－１１０１７６の段落［００４０］に記載されている手法に準じて、実施例１～９で得られたリチウムマンガン含有複合酸化物についてラマン分光分析（測定条件はレーザー波長：５３２ｎｍ、対物レンズ：５０倍、露光時間：１０秒、積算回数：２０回、測定範囲：１００－１０００ｎｍ）を行ったところ、実施例１～９で得られたリチウムマンガン含有複合酸化物のいずれについても、１５５～６５０ｃｍ$^{-1}$の範囲に現れるピークは１１本でないことがわかった。

[0141] 以上の実施例の結果並びに、これまで本発明者が行ってきた試験結果から、Ｌｉ、Ｍｎ及びＯとこれら以外の２種以上の元素とを含む、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

酸化物であって、ＦＴ－ＩＲで求められるスペクトルにおいて、４３５～５２５ｃｍ$^{-1}$の区間に吸光度ＡＢＳのピークが３本存在するものは、ガス発生を抑えることができると共に、４．５Ｖ付近のプラトー領域を拡大させることができ、高電位容量域を拡大させることができ、エネルギー密度の向上を図ることもできることが分かった。また、Ｌｉ、Ｍｎ及びＯとこれら以外の２種以上の元素を含むことにより、結晶構造を安定化させることができ、サイクル特性を向上させることができることも分かった。

請求の範囲

[請求項1] Ｌｉ、Ｍｎ及びＯとこれら以外の２種以上の元素とを含む、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であって、

ＦＴ－ＩＲで求められるスペクトルにおいて、４３５～５２５ｃｍ$^{-1}$の区間に吸光度ＡＢＳのピークが３本存在することを特徴とする、スピネル型リチウムマンガン含有酸化物。

[請求項2] 請求項１記載の「これら以外の２種以上の元素」のうちの少なくとも１元素は、Ｎｉ、Ｃｏ及びＦｅからなる群から選択される元素であり、他の１元素はＭｇ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｂａ、Ｃｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｙ、Ｚｒ及びＮｂからなる群から選択される元素であることを特徴とする、請求項１に記載のスピネル型リチウムマンガン含有酸化物。

[請求項3] 上記スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物が、式（１）：$Li[Li_aMn_{2-a-b-c}M1_bM2_c]O_{4-\delta}$（M1は、Ｎｉ、Ｃｏ及びＦｅからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、M2は、Ｍｇ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｂａ、Ｃｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｙ、Ｚｒ及びＮｂからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、ａは０．００～０．２０、bは０．２０～１．２０、ｃは０．００１～０．４００である。）で表わされるものであることを特徴とする、請求項１又は２に記載のスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物。

[請求項4] 上記スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物が、式（２）：$Li[Li_aMn_{2-a-b-c}Ni_bM2_c]O_{4-\delta}$（M2は、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｂａ、Ｃｒ、Ｗ、Ｍｏ、Ｙ、Ｚｒ及びＮｂからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、ａは０．００～０．２０、bは０．２０～０．７０、ｃは０．００１～０．４００である。）で表わされるものであることを特徴とする、請求項１又は２に記載のスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物。

[請求項5] 上記スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物が、式（２）：Ｌ

ｉ[Ｌｉ$_a$Ｍｎ$_{2-a-b-c}$Ｎｉ$_b$Ｍ2$_c$]Ｏ$_{4-\delta}$（Ｍ2は、Ｔｉ又はＡｌ又はこれら二種の元素であり、ａは０．００～０．２０、ｂは０．２０～０．７０、ｃは０．００１～０．４００である。）で表わされるものであることを特徴とする、請求項１又は２に記載のスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物。

[請求項6] タップ密度が１．２ｇ／ｃｍ^{3}以上であることを特徴とする、請求項１～５の何れかに記載のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物。

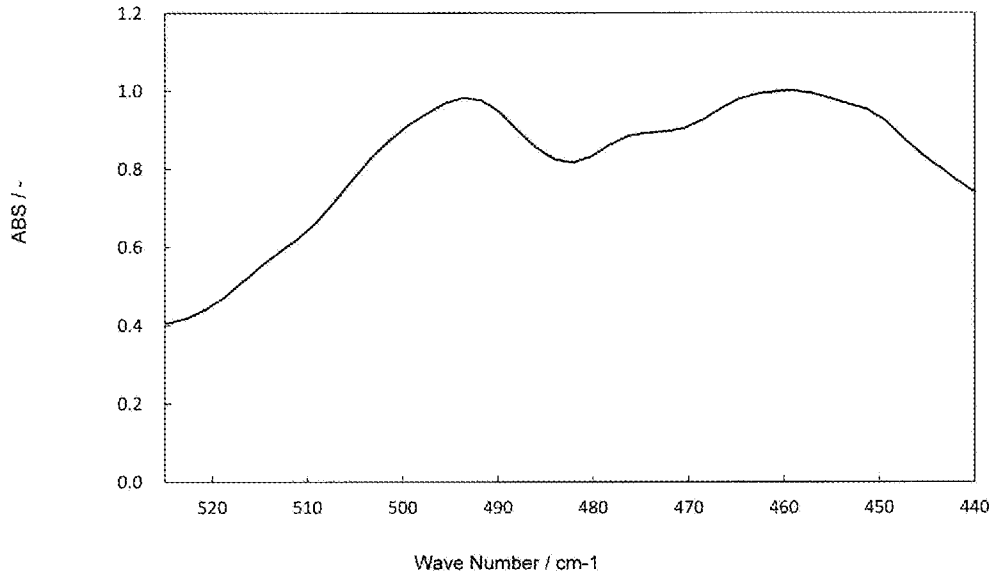
[請求項7] 平均一次粒子サイズが０．５μｍより大きいことを特徴とする、請求項１～６の何れかに記載のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物。

[請求項8] 比表面積（ＳＳＡ）が１．５ｍ^2／ｇ以下であることを特徴とする、請求項１～７の何れかに記載のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物。

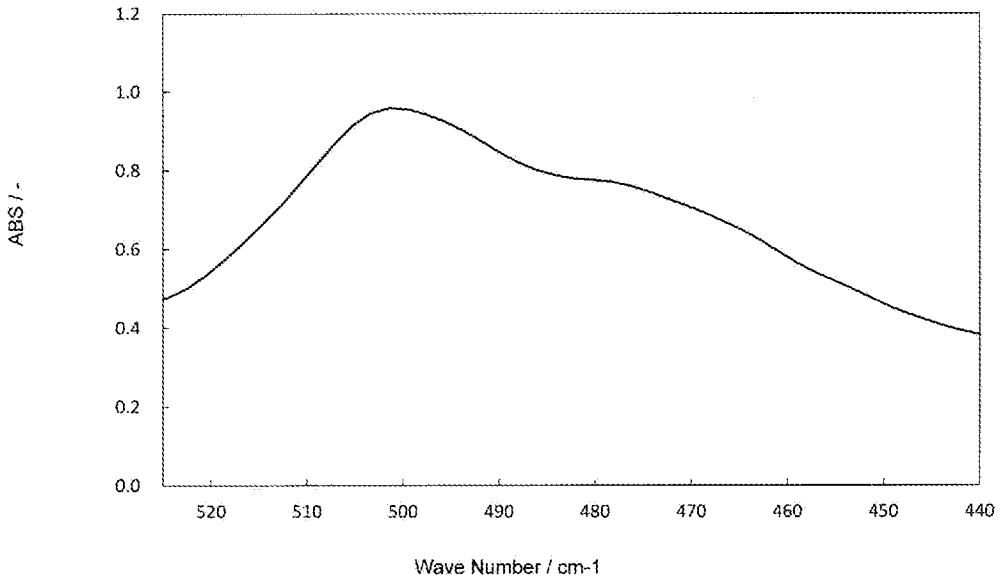
[請求項9] 結晶子サイズが１００ｎｍ以上であるであることを特徴とする、請求項１～８の何れかに記載のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物。

[請求項10] 請求項１～９の何れかに記載されたスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を正極活物質として備えたリチウム二次電池。

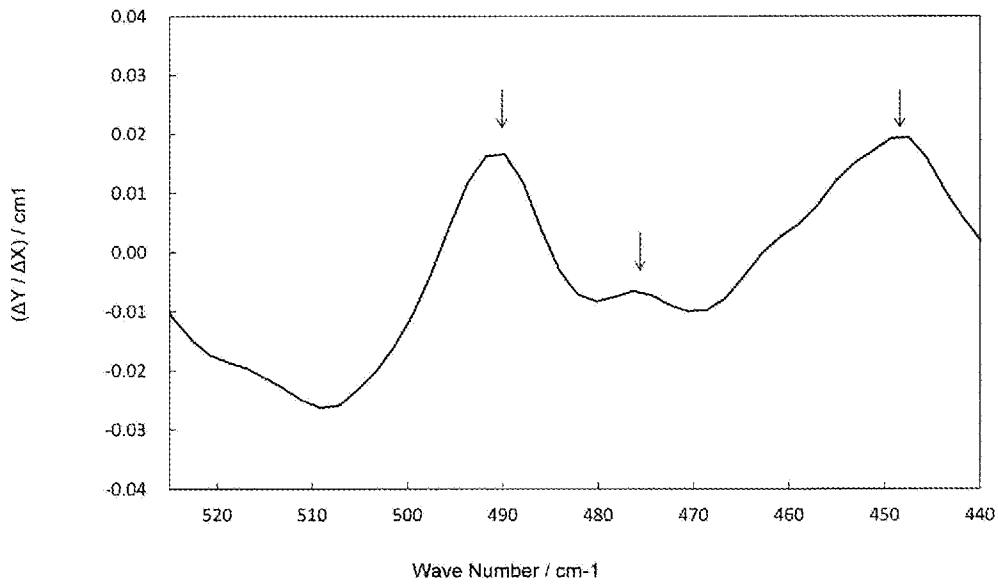
[図1]


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
ABS / -
520
510
500
490
480
470
460
450
440
Wave Number / cm-1

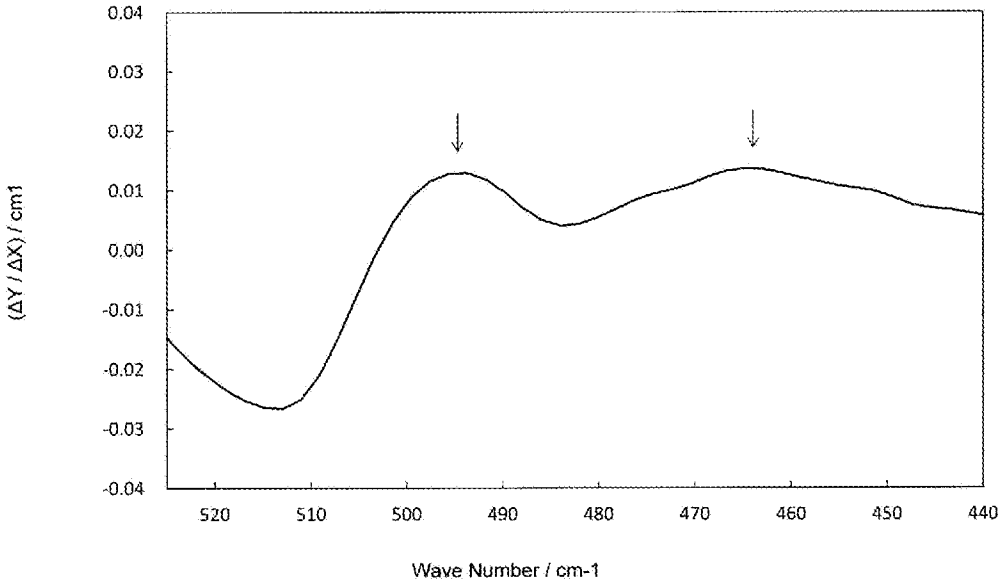
[図2]


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
ABS / -
520
510
500
490
480
470
460
450
440
Wave Number / cm-1

[図3]


0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
-0.01
-0.02
-0.03
-0.04
(ΔY / ΔX) / cm1
520
510
500
490
480
470
460
450
440
Wave Number / cm-1

[図4]


0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
-0.01
-0.02
-0.03
-0.04
(ΔY / ΔX) / cm1
520
510
500
490
480
470
460
450
440
Wave Number / cm-1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/063454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G53/00(2006.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G53/00, H01M4/505, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/075376 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 September 2003 (12.09.2003), claims 1 to 17; page 20, line 11 to page 24, line 13; fig. 12 & US 2005/0170250 A1 claims 1 to 25; paragraphs [0151] to [0169]; fig. 12 & EP 1487039 A1	1-10
A	JP 2011-089969 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims 1 to 5; paragraphs [0033], [0040]; fig. 5 (Family: none)	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29 June 2016 (29.06.16)	12 July 2016 (12.07.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/063454

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-238976 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 18 December 2014 (18.12.2014), claims 1 to 7; fig. 2 (Family: none)	1-10
A	JP 2004-119333 A (NGK Insulators, Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), claims 1 to 13; paragraphs [0019] to [0025], [0033] to [0040] (Family: none)	1-10
A	WO 2014/030764 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 27 February 2014 (27.02.2014), claims 1 to 11; paragraphs [0012], [0013], [0045] to [0047] & US 2014/0252268 A1 claims 1 to 20; paragraphs [0015], [0016], [0078] to [0082] & EP 2725642 A1	1-10
A	WO 2014/185343 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 20 November 2014 (20.11.2014), claims 1 to 17; paragraphs [0271] to [0283], [0310] & US 2016/0118649 A1 claims 1 to 17; paragraphs [0350] to [0363], [0395] & EP 2999036 A1	1-10
A	WO 2012/132155 A1 (Toda Kogyo Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims 1 to 23; paragraphs [0189] to [0200], [0207] to [0211] & US 2014/0034872 A1 claims 1 to 23; paragraphs [0222] to [0233], [0240], [0241] & EP 2693534 A1	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６３４５４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2003/075376 A1 (松下電器産業株式会社) 2003.09.12, 請求項 1-17, 第 20 頁第 11 行-第 24 頁第 13 行, 図 12 & US 2005/0170250 A1, 請求項 1-25, 段落[0151]-[0169], 図 12 & EP 1487039 A1	1-10
A	JP 2011-089969 A (株式会社豊田中央研究所) 2011.05.06, 請求項 1-5, 段落[0033], [0040], 図 5 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2014-238976 A (住友金属鉱山株式会社) 2014.12.18, 請求項 1-7, 図 2 (ファミリーなし)	1-10

☑　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	国際調査報告の発送日
２９．０６．２０１６	１２．０７．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　４７６０
森坂　英昭
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2004-119333 A (日本碍子株式会社) 2004.04.15, 請求項 1-13, 段落[0019]-[0025],[0033]-[0040] (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2014/030764 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2014.02.27, 請求の範囲 1-11,段落[0012],[0013],[0045]-[0047] & US 2014/0252268 A1, 請求項 1-20,段落[0015],[0016],[0078]-[0082] & EP 2725642 A1	1-10
A	WO 2014/185343 A1 (日産自動車株式会社) 2014.11.20, 請求の範囲 1-17,段落[0271]-[0283],[0310] & US 2016/0118649 A1,請求項 1-17, 段落[0350]-[0363],[0395] & EP 2999036 A1	1-10
A	WO 2012/132155 A1 (戸田工業株式会社) 2012.10.04, 請求の範囲 1-23,段落[0189]-[0200],[0207]-[0211] & US 2014/0034872 A1,請求項 1-23,段落[0222]-[0233],[0240],[0241] & EP 2693534 A1	1-10