

(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6月11日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/083788 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 51/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082104
- (22) 国際出願日: 2014年12月4日(04.12.2014)
- (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 2013-251403 2013年12月4日(04.12.2013) 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 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 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). 高橋 司(TAKAHASHI, Tsukasa); 〒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). 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 竹原製錬所内 Hiroshima (JP). 蔭井 慎也(KAGEL, 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). 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: SPINEL-TYPE LITHIUM COBALT MANGANESE-CONTAINING COMPLEX OXIDE

(54) 発明の名称: スピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物

(57) Abstract: Provided is a Co-based 5V spinel-type lithium manganese-containing complex oxide which not only has an operating potential of 4.5V or higher, but also can enlarge the capacitance range in the 5.5-5.0V region and can also increase energy density. This spinel-type lithium cobalt manganese-containing complex oxide has a crystal structure belonging to the space group Fd-3m, and is shown in general formula $[Li_x(Co_yMn_{3-x-y})O_{4.5}]$ (in the formula, $0.90 \leq x \leq 1.15$, $0.75 \leq y \leq 1.25$), wherein the crystal particle size measured by the Rietveld method using the fundamental method is 100nm-200nm, the Li-O interatomic distance is 1.80Å-2.00Å, and the distortion is 0.20-0.50.

(57) 要約: 4.5V以上の作動電位を有するだけでなく、さらに5.5~5.0V領域の容量域を拡大することができ、エネルギー密度も高めることができるCo系5V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。空間群Fd-3mに属する結晶構造を有し、一般式 $[Li_x(Co_yMn_{3-x-y})O_{4.5}]$ (式中、 $0.90 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.75 \leq y \leq 1.25$)で示されるスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物であって、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定される結晶子サイズが100nm~200nmであり、Li-Oの原子間距離が1.80Å~2.00Åであり、歪みが0.20~0.50であるスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物を提案する。

WO 2015/083788 A1

明 細 書

発明の名称：

スピネル型リチウムコバルト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好適に用いることができるスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物に関する。特に金属 Li 基準電位で 4.5 V 以上の作動電位を有することができるスピネル型リチウムコバルト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用いられている。

[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 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 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、 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、 $\text{M}:\text{Fe}$ 、 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、 $0.25 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ ）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、一般式： $\text{Li}_z\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{M}_y\text{O}_2$ で表され、前記一般式に含まれる元素 M は、 Al 、 Ti 、 Sr 、 Mn 、 Ni および Ca よりなる群から選択される少なくとも 1 種であり、前記一般式に含まれる x 、 y および z は、（イ） $0 \leq z \leq 1.03$ 、（ロ） $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、および

(ハ) $0.001 \leq y \leq 0.03$ を満たし、前記複合酸化物は、金属 Li に対して $4.25 V$ を超える電位を有する過充電領域において、六方晶系に帰属される結晶構造を有し、前記過充電領域における前記複合酸化物のガスクロマトグラフ質量分析測定における酸素発生ピークの極大値が、 $330 \sim 370^{\circ}C$ の範囲にある非水電解質二次電池用正極活物質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 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 2004-220952 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] $LiMn_2O_4$ における Mn サイトの一部を、 Co を主とする金属元素で置換することで、 $4.5 V$ 以上の作動電位を有することができるようにしたスピネル型リチウムコバルトマンガン複合酸化物（「 Co 系 $5 V$ 級スピネル」と称する）は、高電位であるという特徴を有している。しかし、同時に容量を高めることが困難であり、エネルギー密度を高めることが容易ではないという課題を抱えていた。

[0013] そこで本発明は、 $LiMn_2O_4$ における Mn サイトの一部を、 Co を主とする金属元素で置換してなるスピネル型リチウムコバルトマンガン複合酸化物に関し、金属 Li 基準電位で $4.5 V$ 以上の作動電位を有するだけでなく、さらに $5.0 V$ 以上の容量域を拡大することができ、エネルギー密度も高めることができる新たな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

[0014] 本発明は、空間群 $Fd-3m$ に属する結晶構造を有し、一般式 $[Li_x (Co$

$y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_{4-\delta}]$ (式中、 $0.90 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.75 \leq y \leq 1.25$)、又は、一般式 $[\text{Li}_x(\text{Co}_y\text{M}_z\text{Mn}_{3-x-y-z})\text{O}_{4-\delta}]$ (式中、 $0.90 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.25$ 、 $0 < z \leq 0.3$ 、式中MはNi、又は、NiとMg、Ti、Al、Ba、Cr、Fe、Mo、W、Zr、Y及びNbからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素との組み合わせ)で示されるスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物であって、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定される結晶子サイズが $100\text{nm} \sim 200\text{nm}$ であり、Li-Oの原子間距離が $1.80\text{\AA} \sim 2.00\text{\AA}$ であり、歪みが $0.20 \sim 0.50$ であるスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物を提案する。

発明の効果

[0015] 本発明が提案するスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物は、結晶子サイズと、Li-Oの原子間距離と、歪みとを規定したことにより、 4.5V 以上の作動電位を有し、且つ、 5.0V 以上の容量域を拡大することもでき、エネルギー密度を高めることができた。よって、本発明が提案するスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物は、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

[0016] 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。

[0017] <本正極活物質>

本実施形態の一例に係るスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物(以下「本スピネル」と称する)は、空間群Fd-3mに属する結晶構造を有するリチウムコバルトマンガン含有複合酸化物であり、結晶子サイズが $100\text{nm} \sim 200\text{nm}$ であり、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定されるLi-Oの原子間距離が $1.80\text{\AA} \sim 2.00\text{\AA}$ であり、歪みが $0.20 \sim 0.50$ であるスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物である。

[0018] 本発明者は、従来知られていたC o系5 V級スピネルにおいては、粒子又は結晶が小さ過ぎたため、充電時に電解液と反応しやすく、構造が崩れる結果、放電中に急激に電圧が低下することがあったのではないかと推測した。そこで、本スピネルでは、結晶子サイズ、L i-Oの原子間距離及び歪みを所定範囲に規定したところ、放電中の急激な電圧低下を防止することができることが確かめられた。かかる知見に基づいて、本発明者は本発明を想到した。

[0019] (本スピネル)

本スピネルは、一般式(1)・・・ $[Li_x(Co_yMn_{3-x-y})O_{4-\delta}]$ で示されるリチウムコバルトマンガン含有複合酸化物であればよい。

[0020] 上記式(1)において、「x」は、0.90～1.15であればよく、中でも0.95以上或いは1.14以下、その中でも1.00以上或いは1.13以下であるのがより一層好ましい。

上記式(1)において、「y」は、0.75～1.25であればよく、中でも0.76以上或いは1.15以下、その中でも0.77以上或いは1.05以下であるのがより一層好ましい。

[0021] 本スピネルはまた、一般式(2)・・・一般式 $[Li_x(Co_yM_zMn_{3-x-y-z})O_{4-\delta}]$ で示されるリチウムコバルトマンガン含有複合酸化物であってもよい。

C oは比較的高価な金属であるため、上記の一般式(1)で示されるリチウムコバルトマンガン含有複合酸化物に関し、効果を維持しつつC o量を低減することができないか検討した。その結果、上記の一般式(2)で示されるリチウムコバルトマンガン含有複合酸化物であれば、上記の一般式(1)で示されるリチウムコバルトマンガン含有複合酸化物と同様の効果を維持しつつC o量を低減できることが分かった。

[0022] 上記式(2)において、「x」は、0.90～1.15であればよく、中でも0.95以上或いは1.14以下、その中でも1.00以上或いは1.13以下であるのがより一層好ましい。

上記式(2)において、「y」は、0.90～1.25であればよく、中でも0.91以上或いは1.24以下、その中でも0.92以上或いは1.23以下であるのがより一層好ましい。

上記式(2)において、「z」は、0よりも大きく0.3以下であればよく、中でも0よりも大きく或いは0.29以下、その中でも0よりも大きく以上或いは0.28、さらにその中でも0よりも大きく或いは0.27以下であるのがより一層好ましい。

[0023] また、上記式(2)における「M」は、Niであるか、又は、NiとMg、Ti、Al、Ba、Cr、Fe、Mo、W、Zr、Y及びNbからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素との組み合わせであればよい。

[0024] なお、スピネル構造のものは一般的に酸素欠損を含むため、一般式(1)(2)における「4-δ」とは、酸素の一部がフッ素などの他の元素で置換されていてもよいことを示している。

[0025] 但し、本スピネルは、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。

[0026] (Li-Oの原子間距離)

本スピネルにおいては、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定されるLi-Oの原子間距離は、1.80 Å～2.00 Åであることが重要であり、中でも1.800 Å～2.000 Åであるのが好ましく、特に1.830 Å以上或いは1.950 Å以下であるのが好ましく、中でも特に1.850 Å以上或いは1.900 Å以下であるのが好ましい。

[0027] なお、本スピネルの当該Li-Oの原子間距離を上記範囲に調整するには、例えば原料混合比、焼成条件などを調整すればよい。但し、その方法に限定するものではない。

[0028] (歪み)

本スピネルにおいては、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定される歪みが0.50未満であることが重要である。中でも0.500未

満であるのが好ましく、特に0.100以上或いは0.495以下であるのが好ましく、中でも特に0.200以上或いは0.490以下、さらに0.400以下であるのがより好ましい。

[0029] なお、本スピネルの当該歪みを上記範囲に調整するには、例えば焼成条件、熱処理（アニール）条件、解砕条件などの調整を行えばよい。但し、その方法に限定するものではない。

[0030] （結晶子サイズ）

本スピネルにおいて、当該結晶子サイズは100nm～200nmであるのが好ましく、特に105nm以上或いは190nm以下であるのが好ましく、中でも特に110nm以上或いは180nm以下、その中でもさらに120nm以上であるのが好ましい。

[0031] なお、本スピネルの当該結晶子サイズ上記範囲に調整するには、例えば焼成条件、熱処理（アニール）条件、解砕条件などを調整すればよい。但し、その方法に限定するものではない。

[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。

[0033] 本スピネルにおいて、当該Li-Oの原子間距離が1.80Å～2.00Åであれば、結晶構造が安定になるため、放電中、すなわち電極中でLiが脱離して8aサイトが空になっても結晶構造が安定する。

また、本スピネルにおいて、上記歪みが0.50未満であれば、歪みが十分に小さくて結晶構造が安定になる。そのため、充放電に伴うLiの挿入・脱離による結晶構造の膨張収縮に耐え得るのに十分な結晶構造を有することになる。

さらに、本スピネルにおいて、結晶子サイズが100nm～200nmであれば、結晶の大きさが適度に大きくて結晶構造が安定である。そのため、充放電時のLi挿入・脱離に伴う結晶構造の膨張収縮に対して結晶構造が安定することになる。

したがって、本スピネルにおいて、Li-O距離、歪み及び結晶子サイズ

を、いずれも上記範囲に調整することで、結晶構造が安定になり、4.5 V以上の作動電位を有し、且つ、5.0 V以上の容量域を拡大することもでき、エネルギー密度を高めることもできる。

[0034] なお、電池の正極活物質として使用した後、すなわち充放電後のスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物のLi-O間距離及び結晶子サイズを測定することで、初期状態のスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物のLi-O間距離及び結晶子サイズを求めることが可能である。

充放電後のスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物のLi-O間距離及び結晶子サイズを測定するには、電池を解体してスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物を取り出した後、対極リチウム相当で3.0 Vまで放電した状態のスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物を作製し、アルゴン雰囲気でポリエチレン袋に封入して、XRDの回折角 2θ 測定範囲 $30\sim120^\circ$ でLi-O間距離及び結晶子サイズを測定すればよい。この際、 30° 以上で測定する理由は、30%未満であると、導電材、結着剤の回折ピークがある領域に存在し、スピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物の回折強度に影響があるため、この影響を避けるためである。

[0035] (D50)

本スピネルは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布によるD50が、 $5\mu\text{m}\sim20\mu\text{m}$ であるのが好ましく、中でも $7\mu\text{m}$ 以上或いは $17\mu\text{m}$ 以下、その中でも $10\mu\text{m}$ 以上或いは $15\mu\text{m}$ 以下、その中でも特に $14\mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい。

このように本スピネルのD50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）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。

[0036] (比表面積)

本スピネルの比表面積は、電解液との反応性の観点から、 $1.0\text{m}^2/\text{g}\sim$

5. $0 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、中でも3. $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、中でも3. $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 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ガス発生量も大きくなるのが技術常識である。ところが、本スピネルは、従来のマンガン系スピネル型リチウム遷移金属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、ガス発生量を顕著に抑えることができる点に特徴がある。

本スピネルの比表面積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）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。

[0037] <本スピネルの製造方法>

次に、本スピネルの製造方法の一例について説明する。

[0038] 本スピネルは、例えばリチウム原料、マンガン原料及びコバルト原料、さらに必要に応じて上記一般式（2）のM元素の原料を混合し、必要に応じて造粒乾燥させ、焼成し、必要に応じて分級し、さらに必要に応じて熱処理（アニール）し、さらに必要に応じて分級して得ることができる。

[0039] ここで、リチウム原料は、特に限定するものではない。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 ）、水酸化リチウム一水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、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。

[0040] マンガン原料としては、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。

コバルト原料としては、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、含水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、含水酸化コバルトが好ましい。

M元素の原料としては、M元素の炭酸塩、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。

[0041] 前記原料にホウ素化合物を添加して混合し、湿式粉碎した後、造粒乾燥させ、焼成するようにしてもよい。

ホウ素化合物を添加して焼成することで、スピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物の結晶粒子が集合した微粒子の焼結を促進でき、緻密な凝集微粒子（二次粒子）を形成できるため、充填密度（タッパ密度）を高めることができる。同時に、スピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物の結晶の生成および成長を促進できるため、スピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物の結晶子サイズを大きくすることができ、一次粒子内の界面の数を減らして高負荷放電での放電容量を高めることができる。

[0042] ホウ素化合物としては、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が、中でも四硼酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）が好ましい。このB元素は、スピネル中には固溶せず、焼成過程においてスピネルの焼結を促進する働きを備えている。

ホウ素化合物の添加量は、ホウ素（B）元素としてスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物の0質量%より多く且つ0.3質量%以下、特に0.0001～0.2質量%、中でも0.01～0.18質量%、その中でも0.05～0.16質量%の範囲で調整するのが好ましい。

[0043] 原料の混合は、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すればよい。湿式混合の場合、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、得られたスラリーを湿式粉碎機で粉碎するのが好ましい。特にサブミクロンオーダーまで粉碎する

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。

[0044] 上記の如く混合した原料はそのまま焼成してもよいが、所定の大きさに造粒して焼成するようにしてもよい。

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（二次粒子）を含むように調製することができる。

[0045] 焼成は、焼成炉にて、大気雰囲気下、酸素ガス雰囲気下、酸素分圧を調整した雰囲気下、或いは二酸化炭素ガス雰囲気下、或いはその他の雰囲気下において、 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で昇温し、焼成温度 $700 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 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。但し、ホウ素化合物と共に焼成する場合は、前述の焼成温度よりも低い温度域で焼成することができる。ホウ素化合物の添加により、焼結を促進させることができるためである。

この際、結晶子サイズを $100\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ に調整するためには、焼成温度を 800°C より高い範囲で調整するのがより好ましい。しかし、焼成温度を 950°C より高くし過ぎると急激に結晶子サイズが大きくなり、結果として好ましい電池性能が得られなくなるため、焼成温度は $800 \sim 950$

℃、特に800℃より高温でかつ950℃より低温の領域に調整するのが好ましい。その理由は、結晶子サイズが大きくなりすぎると、結晶内のLi拡散距離が長くなるためではないかと考えられる。

[0046] 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。

焼成容器の形状、焼成容器の開口面積（開放面積）に対する焼成原料の充填量の割合などを調節することで、Li-Oの原子間距離を変化させることができるため、所定範囲に入るようにこれらを調整するのが好ましい。

[0047] また、焼成温度の上昇速度もLi-Oの原子間距離に影響する場合がある。急激な温度上昇は、炭酸リチウムの熱分解による炭酸ガスが特定場所から抜けて反応が不均一となり、所望のLi-Oの原子間距離を得られなくなるため、最適な焼成昇温速度を見出すことが好ましい。

[0048] 焼成後、必要に応じて熱処理（アニール）するのが好ましい。

熱処理（アニール）の条件としては、例えば大気雰囲気において500℃～800℃、好ましくは650℃以上或いは800℃以下の環境下に0.5～300時間置いて、酸素を取り込み易くするようにするのが好ましい。

[0049] 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り、平均粒径（D50）1μm～75μmの範囲に分級するのが好ましい。

[0050] <本スピネルの用途>

本スピネルは、従来のスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物とは異なり、金属Li基準電位で4.5V以上の作動電位を有し、且つ、5.0V以上の容量域を拡大することができ、エネルギー密度を高めることができる。

よって、本スピネルは、必要に応じて解砕・分級した後、必要に応じて他の正極活物質材料、例えば層構造を呈するリチウムマンガン酸化物や、本スピネルとは別のスピネル型マンガン酸リチウムなどを混合して、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。

具体的には、本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（ LiPF_6 ）等のリチウム塩をエチレンカーボネートジメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したものをを用いてリチウム電池を構成することができる。

[0051] 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。

[0052] <語句の説明>

本明細書において「 $X \sim Y$ 」（ 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

[0053] 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。

[0054] （実施例1）

炭酸リチウム、電解二酸化マンガン（ MgO 、0.3質量%含有、 200°C -

400℃加熱時のTG減量：3.0％）及びオキシ水酸化コバルト（ $\text{CoO}(\text{OH})$ ）を、表1の仕込み組成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50wt％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5wt％添加し、湿式粉砕機で1300rpm、20分間粉砕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て造粒粉を得た。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数30000rpm、スラリー供給量24kg/h、乾燥塔の出口温度100℃となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

[0055] 得られた造粒粉を20cm×20cm×11.5cmサイズの匣鉢に充填し、静置式電気炉を用いて、大気雰囲気下、昇温速度1.33℃/minで850℃（品温）に昇温し、24時間保持した後、降温速度1.33℃/minにて室温まで冷却した。その後、焼成と同じ静置式電気炉内にて、大気雰囲気下、昇温速度1.33℃/minで700℃（品温）に昇温して12時間保持し、降温速度1.33℃/minにて室温まで冷却した。次いで、オリエントミルで解砕し、目開き53μmの篩で分級し、篩下品を回収してスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物（サンプル）を得た。

[0056] 得られたサンプルのLi-O及びMe-Oの原子間距離（「Li-O」「Me-O」）、結晶子サイズ、歪み、観測強度と計算強度の一致の程度を表す指標（Rwp）、フィッティングの妥当性を表す指標（GOF）、D10、D50、Dmin及び比表面積（SSA）、を表2及び表3に示した。また、充電容量、放電容量、充放電効率、充電後開回路電圧、放電5.5-5.0V領域の割合、放電5.5-4.7V領域の割合の結果を表4に示した（残りの実施例及び比較例も同様）。

なお、Me-Oの「Me」は、16dサイトに存在する金属元素であり、本

スピネルではC o、M n、M元素及び、過剰なL iから構成される。

[0057] (実施例2)

仕込み組成、焼成温度、焼成時間及び熱処理（アニール）時間を、表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物（サンプル）を得た。

[0058] (実施例3)

仕込み組成を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物（サンプル）を得た。

[0059] (実施例4)

実施例1に用いた原料に加えて水酸化ニッケルを原料として混合し、仕込み組成、焼成条件及び熱処理（アニール）条件を、表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物（サンプル）を得た。

[0060] (比較例1)

焼成温度および時間、仕込み組成を表1に示すように変更すると共に、熱処理（アニール）を行わなかった以外は、実施例1と同様にスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物（サンプル）を得た。

[0061] (比較例2)

焼成温度及び焼成時間、仕込み組成を、表1に示すように変更すると共に、熱処理（アニール）を行わなかった以外は、実施例1と同様にスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物（サンプル）を得た。

[0062] (比較例3)

炭酸リチウム、電解二酸化マンガン（M g O . 0 3 質量%含有、2 0 0℃－4 0 0℃加熱時のT G減量：3 . 0 %）及び水酸化ニッケルを、表1の仕込み組成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1 0 w t %のスラリーを調製した。

得られたスラリー（原料粉5 0 0 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 S Nディスパーサント5 4 6 8）を前

記スラリー固形分の5wt%添加し、湿式粉碎機で1300rpm、20分間粉碎して粉碎スラリーを得た。

得られた粉碎スラリーを、熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー、大川原化工機（株）製OC-16）を用いて造粒乾燥させて造粒粉を得た。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24kg/hr、乾燥塔の出口温度100℃となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

[0063] 得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気雰囲気下、950℃（品温）を35時間保持するように焼成した後、焼成と同じ静置式電気炉内にて、大気雰囲気下、700℃（品温）を35時間保持するように熱処理（アニーリング）を行った。次いで、オリアントミルで解砕し、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コバルトマンガン含有複合酸化物（サンプル）を得た。

[0064] （比較例4）

仕込み組成を表1に示した組成に変更した以外は、実施例4と同様にスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物（サンプル）を得た。

[0065] ＜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コバルト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。

[0066] ＜化学分析測定＞

実施例・比較例で得たスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物粉末（サンプル）の各元素量を、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析により測定し、分析値を表2に記載した。

[0067] ＜構造解析：Li-O及びMe-Oの原子間距離、結晶子サイズ、歪み等の測定＞

実施例及び比較例で得られたスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物粉末（サンプル）について、Li-O及びMe-Oの原子間距離及び結晶子サイズを、次に説明するファンダメンタル法を用いたリートベルト法

により測定した。

[0068] ファンダメンタル法を用いたリートベルト法は、粉末X線回折等により得られた回折強度から、結晶の構造パラメータを精密化する方法である。結晶構造モデルを仮定し、その構造から計算により導かれるX線回折パターンと、実測されたX線回折パターンとができるだけ一致するように、その結晶構造の各種パラメータを精密化する手法である。

[0069] X線回折パターンの測定には、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式会社製D8 ADVANCE）を使用した。回折角 $2\theta = 10 \sim 120^\circ$ の範囲より得られたX線回折パターンについて解析用ソフトウェア（製品名「Topas Version 3」）を用いて解析することにより、Li-O及びMe-Oの原子間距離、結晶子サイズ及び歪みを求めた。

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及びCoと、実施例によってはM元素と、過剰なLi分xとが存在し、32eサイトはOが占有していると仮定し、酸素の席占有率及び原子変位パラメータBeq.を1と固定し、酸素の分率座標を変数として、表に示す通り観測強度と計算強度の一致の程度を表す指標 $R_{wp} < 8.0$ 、 $GOF < 2.0$ を目安に収束するまで繰り返し計算を行った。

結晶子サイズおよび歪はガウス関数を用い解析を行った。

[0070] 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。

Detector: PSD

Detector Type: VANTEC-1

High Voltage: 5585V

Discr. Lower Level: 0.35V

Discr. Window Width: 0.15V

Grid Lower Level: 0.075V

Grid Window Width : 0.524 V
Flood Field Correction : Disabled
Primary radius : 250 mm
Secondary radius : 250 mm
Receiving Slit width : 0.1436626 mm
Divergence angle : 0.3°
Filament Length : 12 mm
Sample Length : 25 mm
Receiving Slit Length : 12 mm
Primary Solliers : 2.623°
Secondary Solliers : 2.623°
Lorentzian, 1/Cos : 0.004933548 Th

[0071] 比較例4のX線回折パターンは(111)面と(311)面の強度比が他の試料と逆転し、主相がFd-3mでない可能性が高いと考えられた。このため、リートベルト法解析を実施しなかった。

[0072] (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ニコバルト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。

まず、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(アニール)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。

[0073] (D10、D50、Dmin)

実施例及び比較例で得られたスピネル型リチウムコバルト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「Microtrac SDC」）を用い、サンプル（粉体）を水溶性溶媒に投入し、40%の流速中、40Wの超音波を360秒間照射した後、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「MT3000II」を用いて粒度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートからD10、D50、Dminを測定した。

なお、測定の際の水溶性溶媒は60 μ 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0.133~704.0 μ m、測定時間を30秒とし、2回測定した平均値をD10、D50、Dminとした。

[0074] <電池評価>

（電池の作製）

Li電池評価は以下の方法で行った。

[0075] 実施例・比較例で作製した「スピネル型リチウムコバルトマンガン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、120℃で乾燥させた。その後、厚さ80 μ mにプレスして正極シートを作製した。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する一方、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媒に、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型コイン電池を作製した。

[0076] （充電容量の測定）

上記で作製したコイン電池を始めに、温度20℃にて、5.4V~3.0

Vまでの充電と放電のサイクルを2サイクル行った（活性化）後、0.2 mAで5.4 Vまで充電を行い3サイクル目の充電容量を測定した。なお、充電容量は正極中の正極活物質質量当たりの容量（mA h / g）で表した。

[0077]（放電容量の測定）

（充電容量の測定）で実施した3サイクル目の充電の後、放電電流を0.2 mAで3.0 Vまでの放電を行い、放電容量を測定した。

なお、放電容量は正極中の正極活物質質量当たりの容量（mA h / g）で表した。

[0078]（充放電効率の算出）

充電容量と放電容量から下記の式で充放電効率（%）を算出した。

$$(\text{放電容量} / \text{充電容量}) \times 100$$

[0079]（充電後開回路電圧の測定）

上記で作製したコイン電池を始めに、温度20℃にて、2サイクル活性化を行った後、3サイクル目の充電容量を0.2 mAで5.4 Vまで充電を行い、5.4 Vまで到達後、開回路とし、10分間待機させた。その10分後の電圧値が、表4に記した充電後開回路電圧の値である。

[0080]（5.5 – 5.0 V領域放電容量（mA h / g）および5.5 – 4.7 V領域放電容量（mA h / g）の算出方法）

開回路電圧から3.0 Vまでの放電容量を測定した。放電容量は正極中の正極活物質質量当たりの容量（mA h / g）で表した。なお、開回路電圧は5.5 ~ 5.0 Vの間に存在する。

そして、表4に示すように、開回路電圧から4.7 Vまでの領域（「5.5 – 4.7 V」と称する）の放電容量又は開回路電圧から5.0 Vまでの領域（「5.5 – 5.0 V」と称する）の放電容量を求め、各領域の放電容量を上記のように測定した開回路電圧から3.0 Vまでの領域の放電容量（「5.5 – 3.0 V」と称する）で除して（ $\times 100$ ）、それぞれ5.5 – 5.0 V領域の割合（%）又は5.5 – 4.7 V領域の割合（%）を算出した。

なお、5.5 – 5.0 V領域の割合（%）及び5.5 – 4.7 V領域の割合（

%) は、開回路電圧から 3 V までの全放電容量のうち、前記 2 つの高電圧領域の放電容量割合の意味であり、高電圧のエネルギー供給能力を示す指標とすることができる。

[0081] [表1]

	仕込み組成	焼成条件			
		本焼成		アニール	
		温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (h)
実施例1	$\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.90}\text{Mn}_{1.10}\text{O}_4$	850	24	700	12
実施例2	$\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{1.00}\text{Mn}_{1.00}\text{O}_4$	800	50	700	20
実施例3	$\text{Li}_{1.09}\text{Co}_{0.88}\text{Mn}_{1.04}\text{O}_4$	850	24	700	12
実施例4	$\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.90}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.07}\text{O}_4$	850	24	700	12
比較例1	$\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	700	50	-	-
比較例2	$\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	700	50	-	-
比較例3	$\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	950	35	700	35
比較例4	$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_4$	850	24	700	12

[0082] [表2]

	分析値				構造解析					
	Li (wt%)	Co (wt%)	Mn (wt%)	Ni (wt%)	Li-O (Å)	結晶子 サイズ (nm)	Me-O (Å)	歪み	Rwp	GOF
実施例1	3.9	26.5	32.6	<0.005	1.890	180	1.940	0.333	4.64	1.41
実施例2	3.9	31.8	29.1	<0.005	1.868	120	1.948	0.294	4.94	1.60
実施例3	4.6	28.5	32.0	0.02	1.860	150	1.953	0.244	6.24	1.59
実施例4	3.8	28.7	31.9	1.0	1.872	161	1.952	0.395	4.37	1.58
比較例1	4.6	27.0	32.4	<0.005	1.839	60	1.962	0.673	5.06	1.41
比較例2	4.4	26.3	34.0	<0.005	1.876	40	1.942	0.573	2.84	4.59
比較例3	3.9	<0.005	44.1	15.3	1.926	130	1.926	1.955	6.55	1.54
比較例4	3.8	16.0	29.7	15.9						

[0083] [表3]

	粉体物性値			
	D10 (μm)	D50 (μm)	Dmin (μm)	SSA (m ² /g)
実施例1	5.6	11.8	2.1	1.5
実施例2	3.9	14.4	0.9	3.1
実施例3	4.1	13.5	1.1	1.2
実施例4	5.1	12.9	1.9	1.5
比較例1	3.1	11.6	0.8	6.8
比較例2	3.8	13.4	0.8	0.5
比較例3	8.1	17.2	3.0	0.3
比較例4	7.9	13.8	4.2	0.5

[0084]

[表4]

	電池特性							
	5.5~3.0V				5.5~4.7V		5.5~5.0V	
	充電容量 (mAh/g) a	放電容量 (mAh/g) b	充放電効率 (%) b/a×100	充電後 開回路電圧 (V)	放電容量 (mAh/g) d	割合 (%) d/b×100	放電容量 (mAh/g) e	割合 (%) e/b×100
実施例1	142.2	120.4	84.7	5.30	90.8	75.4	48.8	40.5
実施例2	143.8	108.5	75.5	5.28	86.4	79.6	39.3	36.2
実施例3	130.0	99.9	76.9	5.26	71.5	71.5	32.5	32.5
実施例4	132.7	110.6	83.4	5.28	72.7	65.7	35.4	32.0
比較例1	155.5	101.9	65.5	5.25	63.8	62.6	25.6	25.1
比較例2	159.8	106.3	66.5	5.28	78.4	73.7	31.7	29.8
比較例3	135.4	132.9	98.2	4.91	88.0	66.2	0	0
比較例4	73.4	66.8	91.1	4.86	0.2	0.3	0	0

[0085] (考察)

このように、本スピネルの結晶子サイズが100nm~200nmであり、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定されるLi-Oの原子間距離が1.80Å~2.00Åであり、歪みが0.20~0.50であれば、4.5V以上の作動電位を有し、さらには5.0V以上の容量域を拡大することもでき、エネルギー密度を高めることができることが分かった。

また、5.0V以上の領域で安定した電圧を示す容量域を拡大できることも分かった。

[0086] なお、Coの一部をNiで置換しても、同様の効果を維持しつつCo量を低減できることが分かった。高価なCoをNiに置換することで、同等の特性を有しながら低コスト化を実施することが可能となった。さらに、Niは、置換することで、結晶構造の安定化をもたらすため、高電位側でより安定したLiの挿入・脱離が可能となり、寿命特性が向上することが分かった。

また、Ni、Co、Mnと価数が近いMg、Ti、Al、Ba、Cr、Fe、Mo、W、Zr、Y及びNbなどの元素でも、16dサイトへの元素置換が可能であると推測され、構造安定性、つまり寿命特性に効果があると推定できる。よって、Co及びNiとともに、これらの元素でMnの一部を置換しても、Mnの一部をCoで置換した場合と同様に、Co量を低減しつつ所定の効果を得られることは確実であると考えることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 空間群 $Fd-3m$ に属する結晶構造を有し、一般式 $[Li_x (Co_y Mn_{3-x-y}) O_{4-\delta}]$ (式中、 $0.90 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.75 \leq y \leq 1.25$) で示されるスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物であって、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定される結晶子サイズが $100\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であり、 $Li-O$ の原子間距離が $1.80\text{ \AA} \sim 2.00\text{ \AA}$ であり、歪みが $0.20 \sim 0.50$ であるスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物。
- [請求項2] 空間群 $Fd-3m$ に属する結晶構造を有し、一般式 $[Li_x (Co_y M_z Mn_{3-x-y-z}) O_{4-\delta}]$ (式中、 $0.90 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.90 \leq y \leq 1.25$ 、 $0 < z \leq 0.3$ 、式中 M は Ni 、又は、 Ni と Mg 、 Ti 、 Al 、 Ba 、 Cr 、 Fe 、 Mo 、 W 、 Zr 、 Y 及び Nb からなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素との組み合わせ) で示されるスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物であって、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定される結晶子サイズが $100\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であり、 $Li-O$ の原子間距離が $1.80\text{ \AA} \sim 2.00\text{ \AA}$ であり、歪みが $0.20 \sim 0.50$ であるスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物。
- [請求項3] 前記スピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物は、金属 Li 基準電位で 4.5 V 以上の作動電位を有す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コバルトマンガン含有複合酸化物。
- [請求項4] 請求項1～3の何れかに記載されたスピネル型リチウムコバルトマンガン含有複合酸化物を正極活物質として備えたりチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01G51/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i</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) <i>C01G1/00-99/00, H01M4/00-4/98</i> 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 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 2012/118117 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 07 September 2012 (07.09.2012), entire text & JP 5308581 B2 & US 2013/0337330 A1 & GB 2503138 A	1-4
A	WO 2012/008480 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), entire text & JP 4939670 B2 & US 2013/0122372 A1 & EP 2594529 A1	1-4
☒ 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 12 February 2015 (12.02.15)		Date of mailing of the international search report 24 February 2015 (24.02.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082104

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/054436 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), entire text & JP 2010-097947 A & JP 4489841 B2 & US 2010/0243952 A1 & EP 2214232 A1 & EP 2442388 A1 & KR 10-2010-0075418 A	1-4
A	JP 2012-036085 A (Tosoh Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2000-154022 A (Tosoh Corp.), 06 June 2000 (06.06.2000), entire text (Family: none)	1-4
A	WO 2013/115390 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), entire text & JP 2013-179044 A	1-4
A	JP 2013-051104 A (Toda Kogyo Corp.), 14 March 2013 (14.03.2013), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2006-134852 A (Kyo-Sun HAN), 25 May 2006 (25.05.2006), entire text & KR 10-0578447 B1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01G51/00(2006.01)i, 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（I P C）） Int.Cl. C01G1/00-99/00, H01M4/00-4/98			
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 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2012/118117 A1（三井金属鉱業株式会社）2012.09.07, 全文 & JP 5308581 B2 & US 2013/0337330 A1 & GB 2503138 A	1-4	
A	WO 2012/008480 A1（三井金属鉱業株式会社）2012.01.19, 全文 & JP 4939670 B2 & US 2013/0122372 A1 & EP 2594529 A1	1-4	
A	WO 2009/054436 A1（三井金属鉱業株式会社）2009.04.30, 全文 & JP 2010-097947 A & JP 4489841 B2 & US 2010/0243952 A1 & EP 2214232 A1 & EP 2442388 A1 & KR 10-2010-0075418 A	1-4	
☒ 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 1 2 . 0 2 . 2 0 1 5	国際調査報告の発送日 2 4 . 0 2 . 2 0 1 5		
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） 田澤 俊樹 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G	3 8 3 6

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 2012-036085 A (東ソー株式会社) 2012.02.23, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-154022 A (東ソー株式会社) 2000.06.06, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2013/115390 A1 (日産自動車株式会社) 2013.08.08, 全文 & JP 2013-179044 A	1-4
A	JP 2013-051104 A (戸田工業株式会社) 2013.03.14, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2006-134852 A (ハン キョーースン) 2006.05.25, 全文 & KR 10-0578447 B1	1-4