(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
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/118117 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 45/12 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055069

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012)

(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 2011-044936 2011 年 3 月 2 日(02.03.2011) JP
特願 2011-203385 2011 年 9 月 16 日(16.09.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷口 悟 (TANIGUCHI, Satoru) [JP/JP]; 〒7250025 広島県竹原市塩町１－５－１ 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 蔭井 慎也(KAGEI, Shinya) [JP/JP]; 〒7250025 広島県竹原市塩町１－５－１ 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 畑 祥巳 (HATA, Yoshimi) [JP/JP]; 〒7250025 広島県竹原市塩町１－５－１ 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所 (TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂２丁目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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/118117 A1

(54) **Title**: SPINEL-TYPE LITHIUM MANGANESE-BASED COMPOSITE OXIDE

(54) 発明の名称 : スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物

(57) **Abstract**: The present invention relates to a spinel-type lithium manganese-based composite oxide (LMO) used as a positive electrode active material for a lithium cell, and provides a novel LMO whereby the electrical discharge capacity can be maintained even when charging and discharging are repeated at high temperatures. A decrease in output associated with repeated charging and discharging during high temperatures can be prevented according to this LMO, in which crystallite size is 250-350 nm, distortion is at most 0.085, and the specific surface area growth rate when placed in water at 25°C and a pH of 7 and ultrasonically dispersed for 600 seconds at an ultrasonic intensity of 40W is at most 10.0%.

(57) 要約: リチウム電池用正極活物質材料として用いるスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物（ＬＭＯ）に関し、高温下で充放電を繰り返しても放電容量を維持できる新たなＬＭＯを提供する。 結晶子サイズが２５０ｎｍ～３５０ｎｍであり、歪みが０．０８５以下であり、２５℃、ｐＨ７の水に入れて超音波強度４０Ｗで６００秒間超音波分散させた場合の比表面積増加率が１０．０％以下であるＬＭＯであれば、高温時における充放電の繰り返しに伴う出力の低下を防ぐことができる。

明　細　書

発明の名称 ： スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム電池の正極活物質として用いることができ、特に電気自動車（ＥＶ：Electric Vehicle）やハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ：Hybrid Electric Vehicle）等に搭載される大型電池の正極活物質として好適に用いることができる、スピネル構造（空間群Ｆｄ－３ｍ）を有するリチウムマンガン系複合酸化物（本発明では「スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物」或いは「ＬＭＯ」とも称する）に関する。

背景技術

[0002] リチウム電池、特に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の応用が期待されている。

[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主に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、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、ＬｉＭｎO_4、Ｌｉ$Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_4$などのリチウムマンガン系複合酸化物（ＬＭＯ）が知られている。

中でも、リチウムマンガン系複合酸化物（ＬＭＯ）は、原料価格が安く、毒性がなく安全であるため、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正極活物質として着目されている。また、ＥＶやＨＥＶ用電池には優れた出力特性が特に求められるが、この点、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、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マンガン系複合酸化物（ＬＭＯ）は出力特性に優れている。

[0005] この種のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物（ＬＭＯ）に関しては、特許文献１において、低内部抵抗、高出力、高容量であるとともに、高温条件下においても優れた充放電サイクル特性を示す正極活物質として、一般式$Li_XM_YO_{Z-}\delta$（式中、Ｍは遷移金属元素であるＣｏ又はＮｉを示し、（Ｘ／Ｙ）＝０．９８～１．０２、（δ／Ｚ）≦０．０３の関係を満たす）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含むとともに、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素（Ｍ）に対して、（（Ｖ＋Ｂ）／Ｍ）＝０．００１～０．０５（モル比）のバナジウム（Ｖ）及び／又はボロン（Ｂ）を含有する、その一次粒子径が１μｍ以上、結晶子サイズが４５０Å以上、かつ格子歪が０．０５％以下である正極活物質が開示されている。

[0006] 特許文献２には、正極活物質をエタノール中へ分散させて超音波をかけた場合と、かけない場合のレーザー回折によって求めた正極活物質のメジアン径Ｄ５０の比（Ｄ５０（超音波なし）／Ｄ５０（超音波あり）の値）が１～２であるリチウム二次電池用正極活物質が開示されている。

[0007] 特許文献３には、充填密度（タップ密度）を高めることができ、同時に出力特性を高めることができる、新たなリチウム電池用正極活物質材料として、一般式$Li_{1+x}M_{2-x}O_{4-}\delta$（但し、式中のＭは、Ｍｎ、Ａｌ及びＭｇを含む遷移金属であり、ｘは０．０１～０．０８である。０≦δである。）で表わされるスピネル型（空間群Ｆｄ-３ｍ）リチウム遷移金属酸化物であって、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Ｌｉ-Ｏの原子間距離が１．９７１Å～２．００６Åであり、結晶子サイズが５００ｎｍ～２０００ｎｍであるスピネル型リチウム遷移金属酸化物と、ホウ素化合物とを含有するリチウム電池用正極活物質材料が開示されている。

[0008] 特許文献４には、出力特性に優れ、好ましくは出力特性と高温サイクル寿命特性とを両立し得る、新たなスピネル型リチウム遷移金属酸化物（ＬＭＯ

）として、一般式$Li_{1+x}M_{2-x}O_4$（但し、式中のMは、Ｍｎ、Ａｌ及びＭｇを含む遷移金属であり、ｘは０．０１～０．０８である。）で表わされるリチウム遷移金属酸化物において、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Ｌｉ-Ｏの原子間距離が１．９７１Å～２．００６Åであり、結晶子サイズが１７０ｎｍ～４９０ｎｍであるＬＭＯが開示されている。

[0009] また、特許文献５には、高温サイクル特性を向上しつつ、かつレート特性にも優れるリチウム二次電池が製造可能であり、塗布性が良好な正極活物質として、リチウムとマンガンを構成元素として含むスピネル構造のマンガン酸リチウムからなり、平均一次粒子径が１μｍ以上５μｍ未満であり、粉末Ｘ線回折パターンにおける結晶子径が５００～１５００ｎｍであり、格子歪（η）の値が０．０５×10^{-3}～０．９×10^{-3}である多数の結晶粒子を含有し、そのメディアン径Ｄ５０（μｍ）とＢＥＴ比表面積から一般式（１）を用いて算出したＤＢＥＴ（μｍ）との比Ｄ５０／ＤＢＥＴが１～４である正極活物質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開２００４－２５３１６９号公報

特許文献2：特開２００５－１５０１０２号公報

特許文献3：特開２０１０－７３３７０号公報

特許文献4：特開２０１０－９７９４７号公報

特許文献5：特開２０１０－２１９０６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] リチウム二次電池に関しては、高温時における充放電の繰り返しに伴って徐々に出力特性や放電容量が低下するといった課題が指摘されていた。

そこで本発明は、高温下で充放電を繰り返しても放電容量を維持することができる新たなスピネル型リチウムマンガン系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

[0012] 本発明は、結晶子サイズが２５０ｎｍ～３５０ｎｍであり、歪みが０．０８５以下であり、２５℃、ｐＨ７の水に入れて超音波強度４０Ｗで６００秒間超音波分散させた場合の比表面積増加率が１０．０％以下であることを特徴とするスピネル型（空間群Ｆｄ－３ｍ）リチウムマンガン系複合酸化物を提案する。

[0013] 本発明者は、高温時における充放電の繰り返しに伴って徐々に出力特性が低下する原因として、正極活物質粒子どうしが凝集していたり、焼結が弱かったりして、正極形成時には崩壊しなくても、高温時における充放電の繰り返しに伴ってこれらの凝集部分や弱い焼結部分が乖離して粒子が崩壊することにより、正極活物質粒子間の導電ネットワークが断裂するため、出力特性が低下するのではないかと予想した。そこで、２５℃、ｐＨ７の水に入れて超音波強度４０Ｗで６００秒間超音波分散させた場合の比表面積増加率を１０．０％以下に調整したところ、高温時における充放電の繰り返しに伴う出力の低下を防ぐことができることが分かった。

また、結晶子サイズを大きくすることにより、電解液に接する比表面積を小さくして電解液中に金属を溶出し難くするという方法が知られている。粒子サイズを大きくすることによって、イオン導電性が高くなり、出力を高めることもできる。しかし、結晶子サイズを大きくするために、単に高温条件下で焼成すると、結晶子サイズは大きくなるものの、スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物（ＬＭＯ）の粒子同士が強固に焼結する結果、電池用材料として所望の粒子の大きさにした場合に電池特性が低下するという問題があった。これに対し、本発明では、結晶子サイズと共に、さらに歪みと比表面積増加率を同時に規定することで、高温時における充放電の繰り返しによる放電容量の低下を抑えることができるようになった。

[0014] このように本発明のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物は、これをリチウムイオン電池の正極活物質として利用することにより、高温下で充放

電を繰り返しても放電容量を維持することができるから、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、ペースメーカー、補聴器等の所謂民生用の電池の正極活物質として利用可能であるほか、特にＥＶやＨＥＶ等に搭載する大型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

[0015] 以下、本発明の実施形態について説明する。但し、本発明の範囲が下記実施形態に限定されるものではない。

[0016] ＜本ＬＭＯ＞

本発明の実施形態に係るスピネル型（空間群Ｆｄ－３ｍ）リチウムマンガン系複合酸化物（以下「本ＬＭＯ」とも称する）は、結晶子サイズが２５０ｎｍ～３５０ｎｍであり、歪みが０．０８５以下であり、２５℃、ｐＨ７の水に入れて超音波強度４０Ｗで６００秒間超音波分散させた場合の比表面積増加率が１０．０％以下であることを特徴とするスピネル型（空間群Ｆｄ－３ｍ）リチウムマンガン系複合酸化物である。

[0017] （結晶子サイズ）

本ＬＭＯ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結晶子サイズが２５０ｎｍ～３５０ｎｍであることが重要である。

結晶子サイズが２５０ｎｍ～３５０ｎｍであれば、粒子サイズが十分に大きいから、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、電解液に接する比表面積が小さくなるから、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ＬＭＯの結晶子サイズは、中でも２８０ｎｍ以上であるのがさらに好ましく、その中でも３００ｎｍ以上であるのがより一層好ましい。

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。

[0018] 本ＬＭＯの結晶子サイズを上記範囲に調整するには、本ＬＭＯの組成範囲において、焼成温度を８００～９５０℃とすると共に、焼成時の焼成容器の形状、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のが好ましい。

[0019] （比表面積増加率）

本ＬＭＯは、２５℃、ｐＨ７の水に入れて超音波強度４０Ｗで６００秒間超音波分散させた場合の比表面積増加率が１０．０％以下であることが重要である。

かかる比表面積増加率が１０．０％以下であれば、正極活物質粒子どうしが凝集していたり、焼結が弱かったりして、高温時における充放電の繰り返しに伴ってこれらの凝集部分や弱い焼結部分が乖離して粒子が崩壊するのを無くすことができるから、充放電の繰り返しによる出力特性を抑えることができる。

かかる観点から、本ＬＭＯの比表面積増加率は６．５％以下であるのがさらに好ましく、中でも４．５％以下であるのがより一層好ましい。

[0020] 本ＬＭＯの比表面積増加率を上記範囲に調整するには、本ＬＭＯの組成範囲において、焼成後若しくは熱処理後に、気流を発生する高速回転粉砕機（「気流発生高速回転粉砕機」と称する）によって解砕すると共に、その回転数を調整するのが好ましい。このような粉砕機を用いて好ましい回転数で粉砕することにより、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、当該比表面積増加率を低下させることができる。

[0021] 上記と同様の理由で、本ＬＭＯは、超音波分散後比表面積／超音波分散前比表面積が１．００～１．１３であるのが好ましく、中でも１．００～１．１０、その中でも１．００～１．０７であるのがさらに好ましい。

[0022] なお、本ＬＭＯの比表面積（ＣＳ）増加率の測定に関しては、レーザー回折粒度分布測定機用試料循環器を用い、本ＬＭＯ、すなわちリチウムマンガン系複合酸化物粉末を水に投入し、超音波分散させた前後の粒度分布を、レーザー回折粒度分布測定機を用いて測定し、得られた体積基準粒度分布のチ

ャートから、超音波分散前後の比表面積を測定し、比表面積の増加率を算出することで得ることができる。

この際、リチウムマンガン系複合酸化物粉末の保管期間や保管状態などによって凝集度合が変化することがあり、そうすると比表面積（ＣＳ）の増加率がばらつき、測定誤差が大きくなってしまう。そこで、上記の超音波分散に先立って、次のような予備処理をすることにより比表面積（ＣＳ）増加率の測定誤差を少なくするようにするのが好ましい。

比表面積（ＣＳ）増加率の測定に先立って行う予備処理として、リチウムマンガン系複合酸化物粉末をレーザー回折粒度分布測定機用試料循環器中の循環水に投入した後、循環を２分間行い、その後に比表面積（ＣＳ）増加率の測定を開始する方法を挙げることができる。

[0023]（歪み）

本ＬＭＯは、歪みが０．０８５以下であることが重要である。

この程度に歪みが小さければ、スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物の骨格が充分に強固であり、リチウム二次電池の正極活物質として使用した場合に、出力特性（レート特性）、高温サイクル寿命特性および急速充電特性を高めることができる。

よって、このような観点から、本ＬＭＯの歪みは、０．０８０以下、その中でも０．０７５以下であるのがさらに好ましい。

[0024] 本ＬＭＯの歪みを上記範囲に調整するには、本ＬＭＯの組成範囲において、焼成後若しくは熱処理後に、気流を発生する高速回転粉砕機（「気流発生高速回転粉砕機」と称する）によって解砕すると共に、その回転数を調整するのが好ましい。このような粉砕機を用いて好ましい回転数で粉砕することにより、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。

[0025]＜粒度分布＞

本ＬＭＯ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１μｍ～２５μｍであるのが好ましく、特に５μｍ以上或いは

１５μｍ以下、中でも特に１０μｍ以上或いは１５μｍ以下であるのが好ましい。

本ＬＭＯ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１０％積算径（Ｄ１０）は、０．１μｍ～２０μｍであるのが好ましく、特に１μｍ以上或いは１０μｍ以下、中でも特に２μｍ以上或いは８μｍ以下であるのが好ましい。

本ＬＭＯ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９０％積算径（Ｄ９０）は、５μｍ～５０μｍであるのが好ましく、特に１０μｍ以上或いは４０μｍ以下、中でも特に１５μｍ以上或いは３５μｍ以下であるのが好ましい。

本ＬＭＯ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最大粒径（Ｄmax）は、３０μｍ～１２０μｍであるのが好ましく、特に３０μｍ以上或いは１１０μｍ以下、中でも特に３０μｍ以上或いは１００μｍ以下であるのが好ましい。

さらにまた、本ＬＭＯ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比表面積（ＣＳ）は、０．２m^2／ｃｃ～５m^2／ｃｃであるのが好ましく、特に０．２m^2／ｃｃ以上或いは３m^2／ｃｃ以下、中でも特に０．３m^2／ｃｃ以上或いは１．０m^2／ｃｃ以下であるのが好ましい。かかる範囲に調整することにより、高温サイクル特性を良好にすることができる。

[0026]（組成）

本ＬＭＯは、Ｌｉ及びＭｎのほかに、他の金属元素を含むことができる。

中でも、本ＬＭＯは、一般式（１）・・$Li_{1+x}M_{2-x}O_4$（但し、式中のＭは、Ｍｎを含み、かつＭｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｏ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｒｅ及びＦｅからなる群のうちの何れか１種類又は２種類以上を含む。ｘは０．０１～０．０８である。）で表わされるスピネル型（空間群Ｆｄ－３ｍ）リチウムマンガン系複合酸化物であるのが好ましい。

[0027] その中でも、一般式（２）・・$Li(Li_xMg_yAl_zMn_{2-x-y-z})O_4$（但し、０．０１≦x≦０．０８，０．０２≦y≦０．０７，０．０６≦z≦０．１４）で

表わされるリチウムマンガン系複合酸化物であるのが好ましい。

[0028] 一般式（２）において「ｘ」は、０．０１～０．０８であるのが好ましく、中でも０．０１～０．０５、特に０．０１～０．０３であるのがより好ましい。

また、「ｙ」は、０．０２～０．０７であるのが好ましく、中でも０．０２～０．０６、特に０．０２～０．０４であるのがより好ましい。

また、「ｚ」は、０．０６～０．１４であるのが好ましく、中でも０．０７～０．１３、特に０．１１～０．１３であるのがより好ましい。

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、上記一般式（２）において酸素の原子比「４」は多少の不定比性（例えば４－δ（０≦δ））を含むことを許容する意であり、酸素の一部がフッ素で置換されていてもよい。

[0029] （製造方法）

次に、本ＬＭＯの製造方法について説明する。

[0030] 本ＬＭＯの好ましい製造方法としては、上述したように、例えば焼成温度を８００～９５０℃とすると共に、焼成時に焼成容器の形状、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に加えて、焼成後乃至熱処理後に気流発生高速回転粉砕機を用いて好ましい回転数で解砕するのが好ましい。

但し、この製造方法に限定するものではない。

[0031] 本ＬＭＯの製造工程としては、例えばリチウム原料、マンガン原料、その他マグネシウム原料、アルミニウム原料などの原料を混合し、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した後、上記のように気流発生高速回転粉砕機によって解砕して分級すればよい。

[0032] この際、原料にホウ素化合物を添加して混合し、湿式粉砕した後、造粒乾燥させ、焼成するようにしてもよい。スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物を焼成する際にホウ素化合物を添加して焼成することで、スピネル型リ

チウムマンガン系複合酸化物（ＬＭＯ）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（２次粒子）を形成できるため、充填密度（タップ密度）を高めることができる。同時に、スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物（ＬＭＯ）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マンガン系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（３Ｃ）での放電容量を高めることができる。

[0033] ここで、リチウム原料は、特に限定するものではなく、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・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。

[0034] マグネシウム原料としては、特に限定するものではなく、例えば酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、水酸化マグネシウム（$Mg(OH)_2$）、フッ化マグネシウム（MgF_2）、硝酸マグネシウム（$Mg(NO_3)_2$）などを用いることができ、中でも酸化マグネシウムが好ましい。

[0035] マンガン原料としては、反応性の観点から、電解によって精製される金属マンガン及び二酸化マンガン、中でも電解によって得られる電解二酸化マンガンを使用するのが好ましい。電解二酸化マンガンは、電気化学反応性が良い為、本発明の効果をより一層享受できるという点で好ましいと考えられる。

[0036] アルミニウム原料としては、特に限定するものではない。例えば水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$）、フッ化アルミニウム（AlF_3）などを用いることができ、中でも水酸化アルミニウムが好ましい。

[0037] 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（$Li_2B_4O_7$）、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が、中でも

四硼酸リチウム（$Li_2B_4O_7$）が好ましい。ホウ素は、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マンガン系複合酸化物の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０．０１～０．１６質量％の範囲で調整するのが好ましい。

[0038] 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砕機で粉砕するのが好ましい。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。

[0039] 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、焼成前に充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）を含むように調製することができる。

[0040] 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、５０～２００℃／ｈｒの昇温速度で昇温し、８００～９５０℃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０．５～３０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。

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。

[0041] また、焼成時において、雰囲気接触面積とマンガン酸リチウム原料充填体積との割合を適宜調整するのが好ましい。例えば、混合原料の見掛け密度を調節したり、焼成容器開放面積に対する焼成原料充填高さを変えるなど焼成原料の充填量を調節したり、焼成容器の形状を変更したりすることで、雰囲気接触面積とマンガン酸リチウム原料充填体積との割合を調整することができる。

このように、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、結晶子サイズ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。

[0042] 焼成後、必要に応じて水などの極性溶媒と接触させて洗浄し、その後、大気中雰囲気下で３００～７００℃に加熱して乾燥するようにしてもよい。

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ことができる。例えば本ＬＭＯ粉末と極性溶媒とを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。スラリーとは、極性溶媒中に本ＬＭＯ粉末が分散した状態を意味する。

水洗時の液温に関しては、５～７０℃であるのが好ましく、中でも１０℃以上或いは６０℃以下であるのがより一層好ましく、その中でも特に２０℃以上或いは４５℃以下であるのがより一層好ましい。水洗時の液温は高いほど、より一層の洗浄効果を得ることができるが、液温が７０℃を超えると電

池特性が悪化することが確認されている。この理由は、液温が高過ぎると、リチウム遷移金属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が悪くなるためであると推定できる。

本ＬＭＯ粉末と接触させる極性溶媒の量については、極性溶媒に対する本ＬＭＯ粉末の質量比（「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。極性溶媒の量が少なすぎると、SO_4などの不純物を溶出させることが困難となり、逆に多過ぎてもそれに見合った洗浄効果を得ることができないため不経済である。

水洗後の乾燥は、酸素を含有する雰囲気下で３００～７００℃に加熱して乾燥させるのが好ましい。

[0043] また、必要に応じて、磁選すなわち磁石に磁着する不純物を本ＬＭＯ粉末から除去する処理を行ってもよい。磁選を行うことによって短絡の原因となる不純物を除去することができる。

このような磁選は、本製造方法のいずれのタイミングで行ってもよい。例えば水洗工程後や、最後の解砕乃至粉砕後に行うのが好ましい。最後の解砕乃至粉砕後に行うことで、解砕機や粉砕機が破損して混入する鉄なども最終的に除去することができる。

磁選方法としては、乾燥した状態の本ＬＭＯ粉末を磁石と接触させる乾式磁選法、本ＬＭＯ粉末のスラリーを磁石と接触させる湿式磁選法のいずれでもよい。

磁選効率の観点からは、より分散した状態、言い換えれば凝集してない状態の本ＬＭＯ粉末を磁石と接触させることができる点で、湿式磁選法の方が好ましい。

なお、水洗後に磁選を行う場合は、水洗工程と組み合わせることができる点で、湿式磁選法を選択するのが好ましい。逆に、最後の解砕乃至粉砕後に行う場合は、その後に乾燥させる必要がない点で、乾式磁選法を採用するの

が好ましい。

[0044] 水洗工程と組み合わせて湿式磁選法を行う場合、水洗工程において本ＬＭＯ粉末と極性溶媒とを混合攪拌してスラリーとし、磁選工程で得られたスラリーを湿式磁選器に投入して磁選し、その後にろ過することにより、水洗工程及び磁選工程で分離した不純物をまとめて本ＬＭＯ粉末から分離除去することができる。

湿式磁選器の構造は任意である。例えばパイプ内にフィルター或いはフィン状の磁石を配設してなる構成を備えたような磁選器を例示することができる。

水洗工程において本ＬＭＯ粉末と極性溶媒とを混合攪拌してスラリーとし、磁選工程で得られたスラリーを湿式磁選器に投入して磁選する場合、磁選に供するスラリーの供給速度は、磁選効率を高める観点から、０．２～３．０ｍ/secであるのが好ましく、中でも０．３ｍ/sec以上或いは２．０ｍ/sec以下、その中でも０．５ｍ/sec以上或いは１．５ｍ/sec以下とするのが好ましい。

[0045] 磁選に用いる磁石の磁力（：本ＬＭＯ粉末と接触する場所の磁力）は、８０００Ｇ～１７０００Ｇ（ガウス）であるのが好ましく、特に１００００Ｇ以上或いは１７０００Ｇ以下であるのがさらに好ましく、中でも特に１２０００Ｇ以上或いは１７０００Ｇ以下であるのがさらに好ましい。磁石の磁力が弱過ぎては、磁選効果を得ることが難しくなる。一方、磁石の磁力が強過ぎると、必要な物も除去されるようになり回収率が低下してしまう。

[0046] また、焼成後、必要に応じて熱処理を行うのが好ましい。しかし、必ずしも熱処理を行わなくてもよい。

熱処理は、大気雰囲気下若しくは大気よりも酸素分圧の高い雰囲気下において、例えば４００℃を超えない低温で実施すればよく、水分除去の観点からすると２００～３００℃程度の低温での熱処理をするのが好ましい。

熱処理の温度とは、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。

[0047] 焼成後若しくは熱処理後の解砕は、上述のように気流発生高速回転粉砕機などを用いて解砕するのが好ましい。気流発生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。

解砕手段を気流発生高速回転粉砕機に限定する訳ではないが、一例として、円盤回転型粉砕機として知られるピンミルは、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器であるため、微粉は比表面積が大きくて気流に乗りやすいためピンミルを通過する一方、粗大粒子はピンミルによってしっかり解砕されるため、粒子間の凝集や弱い焼結部分をしっかりと解し、かつ粒子内に歪みが入るのを防止することができる。

ピンミルの回転数は４０００ｒｐｍ以上、特に５０００～８０００ｒｐｍにするのが好ましい。

また、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。

[0048] （特性・用途）

本ＬＭＯは、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ＬＭＯ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ー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。

[0049] （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）と表現する場合、特にことわらない限り「好ましくはＸより大きい」の意を包含し、「Ｙ以下」（Ｙは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「好ましくＹより小さい」の意を包含する。

実施例

[0050] 次に、実施例及び比較例に基づいて、本発明について更に説明するが、本発明が以下に示す実施例に限定されるものではない。

[0051] ＜結晶子サイズ及び歪みの測定＞

Ｘ線回折パターンの測定には、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）を使用した。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。

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格子定数、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)の立方晶に帰属として、その８ａサイトにＬｉが存在し、１６ｄサイトにＭｎ、Ｍｎの置換元素（例えばＭｇ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｏ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｒｅ及びＦｅからなる群のうちの何れか１種類又は２種類以上）、さらには過剰なＬｉ分ｘ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、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Ｒｗｐ＜１０．０、Ｇ

ＯＦ＜２．０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、解析を行った。

[0052] 実施例及び比較例で得られたサンプル（粉体）について、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法により、Ｒｗｐ＜１０．０、ＧＯＦ＜２となることで結晶構造を同定した後、格子定数、結晶子サイズ及び歪みを測定した。

[0053] 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：０．５２４Ｖ
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：０．００４９３３５４８Ｔｈ

[0054] ＜粒度分布＞

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「Ｍｉｃｒｏｔｏｒａｃ　ＡＳＶＲ」）を用い、サンプル（粉体）を水に投入し、４０ｍＬ/ｓｅｃの流速中、４０ｗａｔｔｓの超音波を６分間照射した後、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「ＨＲＡ（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、Ｄ１０、Ｄ９０、Ｄmax及びＣＳ（比表面積）を求めた。

なお、測定の際の水溶性溶媒には６０μｍ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０．１２２～７０４．０μｍ、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。

[0055] ＜比表面積（ＣＳ）増加率＞

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「Ｍｉｃｒｏｔｏｒａｃ　ＡＳＶＲ」）を用い、サンプル（粉体）を水（２５℃、ｐＨ７）に投入し、４０ｍＬ/ｓｅｃの流速中、超音波強度４０Ｗの超音波を６００秒（１０分）間照射して超音波分散させた前後の粒度分布を、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「ＨＲＡ（Ｘ１００）」を用いて測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートから、超音波分散前後の比表面積を測定し、比表面積増加率を算出した。

なお、測定の際の水溶性溶媒には６０μｍ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０．１２２～７０４．０μｍ、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。

[0056] ＜電池評価＞

（電池の作製）

Ｌｉ電池評価は以下の方法で行った。

[0057] 正極活物質８．８０ｇとアセチレンブラック（電気化学工業製）０．６０ｇ及びＮＭＰ(N-メチルピロリドン)中にＰＶＤＦ（キシダ化学製）１２ｗｔ％溶解した液５．０ｇを正確に計り取り、そこにＮＭＰを５ｍｌ加え十分に

混合し、ペーストを作製した。このペーストを集電体であるアルミ箔上にのせ、２５０μｍのギャップに調整したアプリケーターで塗膜化し、１２０℃一昼夜真空乾燥した後、φ１６ｍｍで打ち抜き、４ｔ／ｃｍ^{2}でプレス厚密し、正極とした。電池作製直前に１２０℃で１２０ｍｉｎ以上真空乾燥し、付着水分を除去し電池に組み込んだ。また、予めφ１６ｍｍのアルミ箔の重さの平均値を求めておき、正極の重さからアルミ箔の重さを差し引き正極合材の重さを求め、また正極活物質とアセチレンブラック、ＰＶＤＦの混合割合から正極活物質の含有量を求めた。

負極はφ２０ｍｍ×厚み１．０ｍｍの金属Ｌｉとし、これらの材料を使用して電気化学評価用セルＴＯＭＣＥＬＬ（登録商標）を作製した。

[0058] 電気化学用セルの構成については、耐有機電解液性のステンレス鋼製の下ボディ１の内側中央に、前記正極合材からなる正極３を配置した。この正極３の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ４を配置し、テフロンスペーサー５によりセパレータを固定した。更に、セパレータ上面には、下方に金属Ｌｉからなる負極６を配置し、負極端子を兼ねたスペーサー７を配置し、その上に上ボディ２を被せて螺子で締め付け、電池を密封した。

電解液は、ＥＣとＤＭＣを３：７体積混合したものを溶媒とし、これに溶質としてＬｉＰＦ$_6$を１ｍｏＬ／Ｌ溶解させたものを用いた。

[0059] （高温サイクル寿命特性評価）

上記のようにして準備した電気化学用セルを用いて下記に記述する方法で充放電試験し、高温サイクル寿命特性を求めた。

電池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３．０Ｖ～４．３Ｖとし、０．１Ｃで２サイクル充放電行った後、充放電範囲３．０Ｖ～４．３Ｖで、１Ｃにて充放電サイクルを３９回行い、４０サイクル目は容量確認の為、充放電範囲３．０Ｖ～４．３Ｖで０．１Ｃにて充放電を行った。

４０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、高温容量維持率（０．１Ｃ）として算出した。また、０．１Ｃを１．０Ｃに変更して同様なサイクル条件を行い、高温容量維持率（１．０Ｃ）を求めた。いずれも、比較例１の値を１００とした時の相対値として表１に示した。

[0060]（実施例１）

炭酸リチウム２０．１６ｇ、電解二酸化マンガン（２００℃-４００℃加熱時のＴＧ減量：３．０％）８４．４６ｇ、酸化マグネシウム０．６６ｇおよび水酸化アルミニウム４．７６ｇを混合して混合原料を得た。

得られた混合原料を、焼成容器（アルミナ製のルツボ大きさ＝たて＊よこ＊たかさ＝１０＊１０＊５（ｃｍ））内に、開放面積と充填高さの比（開放面積ｃｍ^2／充填高さｃｍ）が１００となるように充填した。この際の原料見掛密度は１．１ｇ／ｃｍ^{3}であった。

そして、静置式電気炉を用いて、常温から焼成設定温度まで昇温速度＝１５０℃／ｈｒで昇温し、焼成温度（保持温度）９１３℃で２０時間保持し、その後、保持温度から６００℃まで降温速度＝２０℃／ｈｒで降温させ、その後は常温まで自然冷却させた。なお、保持時間内の温度ばらつきは９０３℃～９２３℃の範囲内で制御した。

このように焼成して得られた焼成塊を、乳鉢に入れて乳棒で解砕し、篩目開き５ｍｍで篩分けした篩下品を市販のピンミル（槙野産業（株）製）で解砕し（解砕条件：回転数５０００ｒｐｍ）、目開き５０μｍの篩で分級し、篩下の粉末をスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末（サンプル）として回収した。

[0061]（実施例２）

ピンミルの回転数を７０００ｒｐｍ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マンガン系複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

[0062]（実施例３）

実施例１と同様に焼成まで行い、焼成して得られた焼成塊を、乳鉢に入れ

て乳棒で解砕し、篩目開き５ｍｍで篩分けした篩下品を市販のピンミル（槙野産業（株）製）で解砕し（解砕条件７０００ｒｐｍ）、目開き５０μｍの篩で分級し、篩下の粉末をスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末として回収した。

次に、得られたスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末３５ｇとイオン交換水（ｐＨ５．８）１Ｌとを混合し、１０分間攪拌してスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末のスラリーとした（スラリー濃度３５質量％）。この時の液温は２５℃であった。このスラリーを湿式磁選器（スラリーが接触する箇所の磁石の磁力：１７０００Ｇ）内に１．０ｍ／ｓｅｃの速度で流通させた後、減圧ろ過した。

続いて、濾別したスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末を大気中で３５０℃（品温）に加熱して５時間、水蒸気排出速度１．０ｇ/secで乾燥させた後、分級機によって分級を行い、３２５メッシュアンダーのスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

[0063] （比較例１）

ピンミルの回転数を１１０００ｒｐｍ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マンガン系複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

[0064] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
XRD	a軸長	(Å)	8.2133	8.2134	8.2020	8.2131
	結晶子サイズ	(nm)	311	313	299	236
	歪み(G^Strain)		0.0758	0.0793	0.0825	0.1214
粒度分布 (超音波6分)	D50	(μm)	13.16	12.56	13.11	11.07
	D10	(μm)	5.79	5.65	6.41	3.70
	D90	(μm)	27.33	25.48	23.79	22.11
	Dmax	(μm)	88.00	74.00	62.23	52.33
	CS	(m2/cc)	0.576	0.598	0.554	0.827
CS(超音波分散10分後)/CS(超音波分散無)			1.06	1.04	1.05	1.14
CS増加率[%]			6.0%	4.2%	4.9%	13.8%
高温容量維持率比			102	102	102	100

[0065] （考察）

これらの結果、結晶子サイズが２５０ｎｍ～３５０ｎｍであり、歪みが０．０８５以下であって、しかも比表面積増加率が１０．０％以下であれば、高温時における充放電の繰り返しに伴う出力の低下を防ぐことができること

が分かった。

[0066] なお、上記の実施例１－３は、一般式$Li_{1+x}M_{2-x}O_4$（但し、式中のMは、Ｍｎ、Ｍｇ及びＡｌであり、ｘは０．０１～０．０８である。）で表わされるスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物であるが、Ｍｇ及びＡｌの量を変化させたサンプルについても同様の効果が得られることが確認されていることから、置換元素が変わっても上記実施例と同様の効果を得ることができると考えられる。よって、上記式中のMは、Ｍｎを含み、かつＭｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｏ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｒｅ及びＦｅからなる群のうちの何れか１種類又は２種類以上であっても同様の効果を得ることができると考えられる。

[0067] また、粒度分布及び比表面積（ＣＳ）増加率の測定に使用した機器の機種の代わりに以下の機種を使用した場合でも、同様の結果が得られることを確認した。

粒度分布の測定に関しては、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「Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ　ＳＤＣ」）を用い、サンプル（粉体）を水（２５℃、ｐＨ７）に投入し、９０％の流速中、超音波強度４０Ｗの超音波を６分間照射した後、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「ＭＴ３３００ＥＸII」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、Ｄ１０、Ｄ９０、Dmax及びＣＳ（比表面積）を求めた。この場合も、上記と同様の結果が得られることを確認した。

なお、測定の際の水溶性溶媒には６０μｍ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０．１２２～７０４．０μｍ、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。

[0068] 比表面積（ＣＳ）増加率に関して言えば、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「Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ　ＳＤＣ」）を用い、サンプル（粉体）を水（２５℃、ｐＨ７）に投入し、９０％の流速中、超音波強度４０Ｗの超音波を６００秒（１０分間）照射して超音波分散させた前

後の粒度分布を、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「ＭＴ３３００ＥＸII」を用いて測定し、ＨＲＡモード解析で得られた体積基準粒度分布のチャートから、超音波分散前後の比表面積を測定し、比表面積増加率を算出した。この場合でも、上記と同様の結果が得られることを確認した。

なお、測定の際の水溶性溶媒には６０μｍ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０．１２２～７０４．０μｍ、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。

請求の範囲

[請求項1] 結晶子サイズが２５０ｎｍ～３５０ｎｍであり、歪みが０．０８５以下であり、

２５℃、ｐＨ７の水に入れて超音波強度４０Ｗで６００秒間超音波分散させた場合の比表面積増加率が１０．０％以下であることを特徴とするスピネル型（空間群Ｆｄ－３ｍ）リチウムマンガン系複合酸化物。

[請求項2] 超音波分散後比表面積／超音波分散前比表面積が１．００～１．１３であることを特徴とする請求項１記載のスピネル型（空間群Ｆｄ－３ｍ）リチウムマンガン系複合酸化物。

[請求項3] 一般式$Li_{1+x}M_{2-x}O_4$（但し、式中のＭは、Ｍｎを含み、かつＭｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｏ、Ｗ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｒｅ及びＦｅからなる群のうちの何れか１種類又は２種類以上を含む。ｘは０．０１～０．０８である。）で表わされる請求項１又は２に記載のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物。

[請求項4] 電解マンガンをマンガン原料として用いて作製されたものであることを特徴とする請求項１～３の何れかに記載のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物。

[請求項5] 電解二酸化マンガンをマンガン原料として用いて作製されたものであることを特徴とする請求項１～３の何れかに記載のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物。

[請求項6] ８５０℃以上で焼成して得られたもの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系複合酸化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/055069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G45/12(2006.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G25/00-99/00, H01M4/00-4/62

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 1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/002074 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; paragraphs [0009], [0019], [0026], [0039], [0073]; examples; tables 1 to 4 & JP 4673451 B	1-4,6 5
Y	JP 07-022020 A (Tosoh Corp.), 24 January 1995 (24.01.1995), claims; examples (Family: none)	5
A	JP 2010-219065 A (NGK Insulators, Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; examples; tables 1 to 6 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)	05 June, 2012 (05.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/055069

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 2010-033786 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims; examples; table 1 (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/055069

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-4 and 6

Document 1: WO 2011/002074 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims, paragraphs [0009], [0019], [0026], [0039], [0073], examples, tables 1 to 4

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５５０６９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G45/12(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G25/00-99/00, H01M4/00-4/62

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2011/002074 A1（三井金属鉱業株式会社）2011.01.06, 特許請求の範囲、［０００９］、［００１９］、［００２６］、［００３９］、［００７３］、実施例、表１－４ & JP 4673451 B	1-4,6 5
Y	JP 07-022020 A（東ソー株式会社）1995.01.24, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	5
A	JP 2010-219065 A（日本碍子株式会社）2010.09.30, 特許請求の範囲、実施例、表１－６（ファミリーなし）	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２２．０５．２０１２	国際調査報告の発送日 ０５．０６．２０１２
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　９３４３ 大工原　大二 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 2010-033786 A（三井金属鉱業株式会社）2010.02.12，特許請求の範囲、実施例、表１（ファミリーなし）	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５５０６９

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１に係る発明は、下記の文献１に記載されているから、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項１－４、６

文献１：WO 2011/002074 A1（三井金属鉱業株式会社）2011.01.06

特許請求の範囲、［０００９］、［００１９］、［００２６］、［００３９］、［００７３］、実施例、表１－４

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。