

(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10月6日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/157407 A1

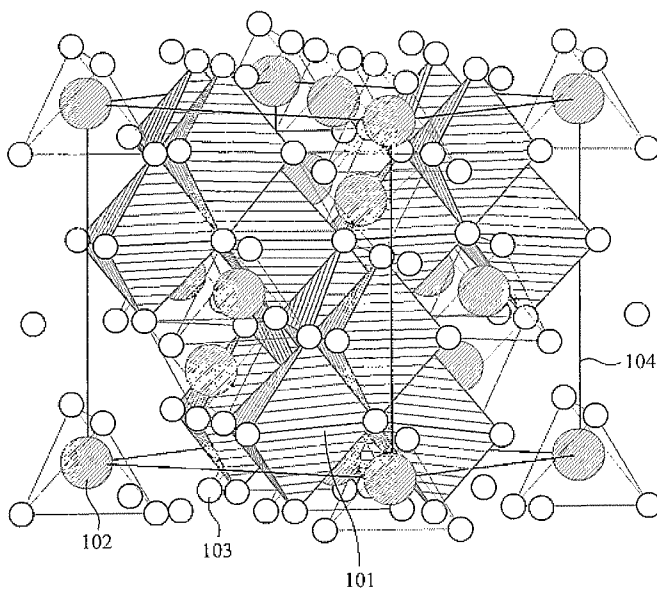
- (51) 国際特許分類:  

<i>C01G 37/00</i> (2006.01)	<i>H01M 10/052</i> (2010.01)
<i>C01G 25/00</i> (2006.01)	<i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
<i>C01G 51/00</i> (2006.01)	<i>H01M 10/0562</i> (2010.01)
<i>H01M 4/485</i> (2010.01)	<i>H01M 10/0566</i> (2010.01)
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)	
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060108
  - (22) 国際出願日: 2015年3月31日(31.03.2015)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (71) 出願人: 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.)  
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 浅利 裕介(ASARI Yusuke); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).
  - (74) 代理人: 平木 祐輔, 外(HIRAKI Yusuke et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕2丁目5番1号 愛宕グリーンヒルズMORIタワー3 2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: LITHIUM-CONTAINING TRANSITION METAL OXIDE AND LITHIUM ION SECONDARY CELL USING SAME

(54) 発明の名称: リチウム含遷移金属酸化物およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

図 1



(57) Abstract: The present invention provides, as a lithium-containing transition metal oxide, a substance which is given by the chemical compositional formula  $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{or Zr}$ ) and has a spinel-type crystal structure. Provided is a lithium ion secondary cell having a positive electrode configured from a lithium-containing transition metal oxide which has a spinel-type crystal structure and has the chemical compositional formula  $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Cr or Co}$ ). The present invention further provides a lithium ion secondary cell having a negative electrode configured from a lithium-containing transition metal oxide which has a spinel-type crystal structure and has the chemical compositional formula  $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Zr}$ ).

(57) 要約: リチウム含遷移金属酸化物として、スピネル型結晶構造を有し、かつ、化学組成式が  $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Zr}$  のいずれか) で与えられる物質を提案する。また、スピネル型の結晶構造を有し、かつ、化学組成式が  $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$ ) であるリチウム含遷移金属酸化物で構成された正極を有するリチウムイオン二次電池を提案する。さらに、スピネル型の結晶構造を有し、かつ、化学組成式が  $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Zr}$ ) であるリチウム含遷移金属酸化物で構成された負極を有するリチウムイオン二次電池を提案する。

WO 2016/157407 A1

## 明 細 書

発明の名称：

リチウム含遷移金属酸化物およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム含遷移金属酸化物およびそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、リチウムイオン二次電池の電極活物質として、充放電に伴う体積変化がほとんどない物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ や、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ が知られている（例えば非特許文献1および非特許文献2を参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 142, 1431 (1995).

非特許文献2：M.M. Thackeray, A. de Kock, M.H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn and D. Hoge, J. Electrochem. Soc. 139, 363 (1992).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] リチウムイオン二次電池は充放電を繰り返すと徐々に充放電できる電気容量が減少していくことが知られている。この原因の一つは、電極活物質の体積膨張収縮に起因すると考えられる。

[0005] 一般に電極活物質は、リチウム化した状態では体積が大きく、脱リチウム化した状態では体積が小さい。充放電を繰り返すことにより、このような体積の膨張収縮のため、様々な劣化が起こる課題がある。例えば、電極活物質と導電助材との接合が剥がれ、電子伝導経路の遮断が起こり、そのため活物質の一部が不活化してしまう。また、電極活物質におけるリチウム濃度が一様でない場合に発生する歪みによって、電極活物質にクラックなど巨大な欠

陥が生成し、イオン伝導経路の遮断が起こり、そのため電極活物質が不活化してしまう。

[0006]  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ はそれぞれ充放電に伴う体積歪みが小さい物質として知られており、これらの電極活物質を用いることで、導電助材との剥離や、電極活物質のクラック生成を防止でき、原理的にリチウムイオン二次電池の長寿命化が可能になると考えられる。

[0007] しかしながら、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電位は1.5Vであり負極材料として用いるには電位が高いという課題がある。負極の電圧が高い場合、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度が減少するため、電池の持つ競争力が低下する。現在のところ、1.5Vより低い電位で、かつ積の膨張収縮が小さい活物質は見つかっていない。

[0008] また、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の電位は3Vであるため、正極材料として用いるには電位が低いという課題がある。正極の電圧が低い場合、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度が減少し、電池の持つ競争力が低下する。現在のところ、3Vより高い電位で、かつ体積の膨張収縮が小さい活物質は見つかっていない。

[0009] そこで、本発明者は、(1) 1.5Vより低い電位を持ち、かつ、体積膨張の小さい電極活物質と、(2) 3.0Vより高い電位を持ち、かつ、体積膨張の小さい電極活物質と、(3) 前述した電極活物質のうち的一方又は両方を用いるリチウムイオン二次電池を検討した。

### 課題を解決するための手段

[0010] 前記課題を解決する発明の一つとして、発明者は、スピネル型の結晶構造を有し、かつ、化学組成式が $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Zr}$ のいずれか)であるリチウム含遷移金属酸化物を提案する。また、発明者は、前記課題を解決する発明の一つとして、スピネル型の結晶構造を有し、かつ、化学組成式が $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}$ )であるリチウム含遷移金属酸化物で構成された正極を有するリチウムイオン二次電池を提案する。さらに、発明者は、前記課題を解決する発明の一つとして、スピネル型の結晶構造を有し、かつ、化学組成式が $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Zr}$ )であるリチウム含遷移金属酸化物で構成された負極を有するリチウ

ムイオン二次電池を提案する。

### 発明の効果

[0011] 前記リチウム含遷移金属酸化物は、充放電に伴う体積変化が抑制されるため、従来に比して寿命が長く、しかもエネルギー密度が高いリチウムイオン二次電池を実現することができる。前述した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施の形態の説明により明らかにされる。

### 図面の簡単な説明

- [0012] [図1]  $\text{Li}_7\text{M}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造を示す図。  
[図2]  $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造を示す図。  
[図3]体積不変の機構を説明する図。  
[図4]バルク型全固体電池の模式図。

### 発明を実施するための形態

[0013] 本発明者は、スピネル型の結晶構造を持つ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に着目し、その充放電機構を理論的に調べることによって、充放電に伴う体積変化が抑制される原理を見出した。この知見をもとに、スピネル型の結晶構造を持つ $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$ において、充放電に伴う体積変化を抑制しつつ、エネルギー密度を上げる着想に至った。本発見に至った検討について以下に述べる。

[0014] 図1に、X線回折実験により一般的に知られているスピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造を示す。なお、図1では、より一般的に $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造として示している。チタンは6つの酸素103が配位しており、 $\text{TiO}_6$ 八面体構造101をとる。八面体構造101は単位胞の中に16個あるが、そのうち1/6はリチウムが占有し、 $\text{LiO}_6$ となっている。リチウム102は周囲に4つの酸素103が配位しており、 $\text{LiO}_4$ 四面体構造をとる。

[0015] 非特許文献1によると、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はリチウムを吸蔵することにより $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ となる。 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造も一般的に知られており、それを図2に示す。図2も、より一般的な $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造として示している。 $\text{TiO}_6$ 八面体構造201の配置は、図1と同様であることが分かる。それに対して、リチウム202は周囲に酸素が6つ配位しており、八面体構造をとっている。この配位構造は、 $\text{Li}_4$

Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>におけるリチウムの配位構造とは異なっている。従って、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>をリチウム化することにより、リチウムの配位構造が変化し、四面体構造から八面体構造へ変化することがわかる。この配位構造の変化は、リチウムの位置が変化したこと起因している。この位置の変化は、結晶学的に書くと8aサイトから16cサイトへの遷移である（非特許文献1）。

[0016] リチウム化によるチタンの価数変化も同様に知られている。一部のチタンの価数は4価から3価へ変化する。これはリチウムが1価のイオンになり易く、リチウムから放出された電子がチタンを還元するためである。チタンの還元に伴い、チタンのイオン半径は0.61 Åから0.67 Åへと増加する。イオン半径が増加するため、チタンと酸素の結合距離が増加し、さらにTiO<sub>6</sub>八面体の体積が増加する。発明者が結晶構造を調べたところ、八面体構造101の体積は10.6 Å<sup>3</sup>であるのに対し、八面体構造201の一部では体積が12.1 Å<sup>3</sup>であり、体積は14%も大きくなっていることが分かった。これによりチタンが還元されていることを確かめた。

[0017] 発明者は、リチウム化に伴いTiO<sub>6</sub>八面体の体積が大きくなるため、単位胞の体積も増大するはずであると考えた。ところが、本材料では、リチウム化に伴う体積変化が0.2%と極めて小さいことが知られている。そこで、発明者は、リチウム化に伴う結晶構造の変化を図3のように調べた。図中“A”はLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>を示している。ここでは、四面体位置のリチウム301が存在しており、その四面体の高さは2.75 Åである。また、チタン303は4価であり半径が小さい状態である。もしリチウム化に伴いチタンが3価になると、図中“B”のようにチタンの半径が増大し、TiO<sub>6</sub>八面体の体積が増大する。すると、LiO<sub>4</sub>四面体は周囲から押されることにより収縮し、大きな歪みを感じるようになる。そこで、発明者は、図中“C”のように、リチウム305は八面体位置へ遷移することにより、この歪みの増大を回避していると考えた。この考えを確かめるため、結晶構造におけるLiO<sub>6</sub>八面体の高さを測定した結果、2.63 Åであった。この高さは、四面体の高さより0.12 Åも低いため、“B”のようなTiO<sub>6</sub>八面体の膨張による大きな歪みを感じることはない。以上の考察から、発明者は、リ

チウムが八面体位置へ移動することによって、 $TiO_6$ 八面体の体積膨張による単位胞体積の膨張を抑えていると考えた。

[0018] 発明者は、さらに考えを進め、この機構を持つ電極活物質であって、 $M=Ti$ もしくは $Mn$ 以外の $Li_4M_5O_{12}$ 活物質が構成可能であると考えた。すなわち、リチウムの脱挿入に伴うリチウム位置の変化を有し、かつ、 $MO_6$ 八面体の体積変化が単位胞体積に大きく影響しない物質があるはずと考えた。

[0019] しかし、一般に遷移金属 $M$ の酸化還元によるイオン半径の増減は、厳密には非等方的であって、どんな $M$ であっても単位胞の体積変化が抑えられるわけではない。従って、従来知られていた活物質によって、新しい活物質 $Li_4M_5O_{12}$ が容易に類推できるわけではない。

[0020] また、一般に、遷移金属 $M$ を含む活物質の電位は、その結晶構造によって異なる。従って、これまで合成されたことがない新しい活物質 $Li_4M_5O_{12}$ の電位は容易に類推することはできない。

[0021] そこで、発明者は、高い精度で物質の構造および電位を理論計算することができる第一原理計算法に基づき、スピネル構造を持つ組成式 $Li_4M_5O_{12}$ の活物質について、様々な $M$ を用いてシミュレートすることにより、その体積変化と、電位を第一原理計算した。具体的には、遷移金属の一部である $Cr$ 、 $Co$ 、 $Zr$ を用いて計算を実施した。その結果を表1に示す。

[0022] [表1]

遷移金属と  $Li_4M_5O_{12}$  の体積変化、電位の関係

遷移金属	Cr	Co	Zr
充電時体積 ( $\text{\AA}^3$ )	432.4	418.5	561.3
放電時体積 ( $\text{\AA}^3$ )	433.6	422.7	558.5
差 (%)	0.3	1.0	0.5
電位	3.4	3.7	0.2

[0023]  $M=Cr$ の場合、 $Li_4Cr_5O_{12}$ の状態の体積が $432.4 \text{\AA}^3$ であり、一方、 $Li_7Cr_5O_{12}$ の状態の体積は $433.6 \text{\AA}^3$ であった。この体積変化は0.3%にあたり、 $Li_4Ti_5O_{12}$ と同様にほとんど体積変化が起こらない。従って、 $Li_4Cr_5O_{12}$ は体積変化の点から目的の活物質としてふさわしい性質を持っている。また、 $Li_4Cr_5O_{12}$ の電位は3.4Vと計算された。この値は3.0Vより高いため、 $Li_4Mn_5O_{12}$ よりも高いエネルギー

一密度を実現する活物質となりうる。

[0024] M=Coの場合、 $\text{Li}_4\text{Co}_5\text{O}_{12}$ の状態の体積は $418.5 \text{ \AA}^3$ であり、一方、 $\text{Li}_7\text{Co}_5\text{O}_{12}$ の状態の体積は $422.7 \text{ \AA}^3$ であった。この体積変化は1.0%にあたり、十分小さい体積変化である。従って $\text{Li}_4\text{Co}_5\text{O}_{12}$ は体積変化の点から目的の活物質として十分な性質を持っている。また、 $\text{Li}_4\text{Co}_5\text{O}_{12}$ の電位は3.7Vと計算された。この値は $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の電位3.0Vより高いため、高いエネルギー密度を実現する活物質となりうる。

[0025] M=Zrの場合、 $\text{Li}_4\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ の状態の体積は $561.3 \text{ \AA}^3$ であり、一方、 $\text{Li}_7\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ の体積は $558.5 \text{ \AA}^3$ であった。この体積変化は0.5%にあたり、十分小さい変化量であるため、目的の活物質としてふさわしい。また、 $\text{Li}_4\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ の電位は0.2 Vであるため、これを負極として用いた場合、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりも高いエネルギー密度が実現できる。

[0026] 以上から、M=Cr、Co、Zrが充放電に伴う体積変化が極めて小さく、かつ高エネルギー密度が実現できる電極活物質として見出された。

[0027] 以下、実際にこれらの活物質の製造方法について述べる。前述した $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  (M=Cr、Co、Zrのいずれか)の製造方法は、一般的な粉体の焼成等により行われ、例えば、リチウム源と、遷移金属源とを含む原料をメカノケミカルに粉砕しながら混合する工程と、粉砕した混合物を焼成する工程により製造できる。

[0028] リチウム源としては、加熱により酸化リチウムを生じる化合物を用いることができ、具体的には、水酸化リチウム、酸化リチウム、酢酸リチウム、塩基性炭酸リチウム、硝酸リチウム、蔞酸リチウム、硫酸リチウム、炭酸リチウム、塩化リチウムなどが挙げられる。これらの中でも、特に水酸化リチウム及び炭酸リチウムが好ましく用いられる。

[0029] コバルト源としては、加熱により酸化コバルトを生じる化合物を用いることができる。具体的には、酸化コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルトなどが挙げられる。これらの中でも、特に酸化コバルトが好ましい。クロム源としては、塩化クロム、酸化クロム、水酸化クロム、硫化クロム、硫酸クロ

ムなどが挙げられる。ジルコニウム源としては、例えば、酸化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、水酸化ジルコニウムなどが挙げられる。

[0030] メカノケミカルな粉碎としては、物理的な衝撃を与えながら粉碎する湿式ミル法および乾式ミル法が挙げられる。具体的には、ボールミル、振動ミル、アトリッションミル、遊星ミル等を用いることができ、設備費用の観点からボールミルを用いることが好ましい。ボールミルにより粉碎処理を行うことで、リチウム源、遷移金属源の粒子が粉碎混合され、本発明者が提案するスピネル型固体電解質を製造することができる。メカノケミカルな粉碎による混合処理の時間は特に限定されるものではないが、一般には1時間～6時間の範囲内であることが好ましい。なお、本実施例では、固定電解質について説明するが液体電解質でも良い。

[0031] 焼成時間は、特に限定されるものではないが、1時間～48時間の範囲内で行うことが好ましい。混合原料を焼成する温度は、例えば、900～1600℃の温度範囲とすることができ、1000～1300℃の温度範囲にあることが好ましい。焼成温度が800℃未満であると、焼成時間が長時間となる。また、焼成温度が1500℃を超えると、固体電解質が強固に焼結されるため、好ましくない。

[0032] 焼成雰囲気は、酸素を主体とするが、さらに空気、アルゴン、窒素等から選ばれる一種以上を含んでいてもよい。経済性を勘案すると、焼成雰囲気は、空気であることが最も好ましい。また、混合原料の焼成は、焼成炉中に雰囲気ガスが充填された状態で行ってもよいし、雰囲気ガスの気流中で行ってもよい。好ましくは流量を10ml/分以上の雰囲気ガスの気流中で混合原料を焼成する。以上の工程により、本実施形態の正極活物質が得られる。

[0033] 全固体リチウムイオン電池の製法については、公知の方法に従い行うとよい。全固体リチウムイオン電池には、例えば図4に示すように、正極401と、負極403と、正極401と負極403との間に介在してリチウムイオンを伝導する無機リチウム固体電解質402とを有し、集電板404およびそれに繋がる導線405により電子を伝導し、外部回路（抵抗）406に繋がるものである。

[0034] 実施例におけるリチウムイオン電池の正極活物質は、正極活物質と導電助

材と結着材とを溶剤を用いて混合し、ペースト状にした材料を、集電体の表面に塗布および乾燥して形成するとよい。導電助材は、電子伝導性を持ち、かつ正極活物質との反応が起こりにくい物質であればよい。具体的には、アセチレンブラック、カーボン、グラファイト、天然黒鉛、人造黒鉛、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラフェンナノシート等を用いることができる。結着材としては、正極活物質および導電助材を結着できる高分子系の材料がよい。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。溶剤としては、活物質と結着材を高分散に混合できるものであればよい。上記混合粉末を有機溶剤（N-メチルピロリドン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等）と混合して得られたスラリーをアルミニウム、ニッケル、ステンレス、銅等の金属基板上、あるいは導電性高分子に塗布する等の方法によっても本発明者の提案する電極を作製することができる。

[0035] 本発明者の提案するリチウムイオン電池の負極は、上記正極活物質と同様に、負極活物質と導電助材と結着材とを溶剤を用いて混合し、ペースト状にした材料を、集電体の表面に塗布および乾燥して形成するとよい。負極活物質には、例えばリチウムが含まれる。

[0036] 二次電池の形状はコイン型に限らず、電極の捲回による円筒形、例えば18650型による実施でもよい。また電極を積層させ角形として実施してもよい。

[0037] [実施例]

以下、代表的な実施例について説明する。勿論、本明細書で提案する発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、後述する実施例におい

て、電池の作製および測定は、アルゴン雰囲気下のドライボックス内で行った。電池は、一回目は放電から開始し、次いで充放電を行った。

[0038] [実施例1]

酸化クロム粉末( $\text{CrO}_2$ )、水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) を $\text{Li}:\text{Cr}=4:5$ の割合で湿式粉砕器に充填し、純水を加えてスラリー固形分濃度が30重量%となるよう仕込み、1.00mmφのビーズを用い、回転数2500rpmの条件で一時間処理し、これに純水を加えて固形分濃度20重量%の噴霧乾燥用混合物分散液を調製する。これを、雰囲気炉（アルゴンガス気流）を用いて800℃の焼成雰囲気で熱処理を4時間行い、その結果、 $\text{Li}:\text{Cr}=4.77:5.13$ の組成を有するスピネル構造を持つリチウムクロム複合酸化物粒子を得る。

[0039] ついで、ミキサーに仕込み、30秒間粉砕し、ついで、電磁式篩振とう機を用いて篩目開き45 $\mu\text{m}$ 、振幅3.0mmの条件で1分間分級を行い、篩下を回収し正極用リチウムマンガンカルシウム複合酸化物粒子を調製する。

[0040] 本焼成した粒子のX線回折パターンを調べると、その空間群は $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (No. 227) に属している。このことから、スピネル構造を持つ $\text{Li}_4\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ になっていることが分かる。

[0041] 本正極活物質を用い、図4に示すようなコイン型リチウムイオン二次電池を組み立てる。カットオフ電位を3.5Vまた2.0Vとして充放電試験を実施すると、放電電位3.3Vで10mAh/gの放電容量が確認できる。放電電位が3.0Vを上回っていることから、必要とされる電位が得られていることが確認される。

[0042] [実施例2]

炭酸リチウム200gを600mLの純水に懸濁させた液を作成し、炭酸ガスを吹き込んでpHを7.5に調整する。一方、塩化コバルト110gを300mLの純水に溶解した溶液を作成する。この溶液を滴下して、リチウムとコバルトを含む炭酸塩（炭酸リチウム、塩化コバルトの混合物）を作製した。なお、炭酸塩は、炭酸リチウムが溶出しないように、炭酸リチウムの飽和溶液で洗浄および濾過し、100℃で熱風乾燥する。

[0043] この炭酸塩を原料として、乾燥空气中、室温から490℃まで2時間で昇温し

、490℃で3時間保持した後、800℃まで4時間かけて昇温した。同温度で24時間保持した後、自然冷却させ、一般式 $\text{Li}_{4-x}\text{Co}_5\text{O}_{12}$ （ただし、式中 $0 < x < 0.2$ ）で表されるリチウムマンガン複合酸化物を得る。

[0044] [実施例3]

ジルコニウムの硫酸塩を原料として、反応晶析法により炭酸塩前駆体を作製する。炭酸塩前駆体の一粒子中には、各元素が均一に分散する。これに炭酸リチウムを混合し、その後900℃で4時間焼成すると $\text{Li}_4\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ で表される正極活物質を得る。本活物質の放電試験を実施すると、0.2Vで放電プラトーが出現する。

### 符号の説明

- [0045] 101：遷移金属またはリチウムを中心とする八面体構造、  
102：リチウム、  
103：酸素、  
104：単位胞境界、  
201：遷移金属またはリチウムを中心とする八面体構造、  
202：リチウム、  
203：酸素、  
204：単位胞境界、  
301：四面体位置のリチウム、  
302：八面体位置のリチウム空孔、  
303：4価のチタン、  
304：3価のチタン、  
305：八面体位置のリチウム、  
401：正極、  
402：固体電解質、  
403：負極、  
404：集電板、  
405：導線、

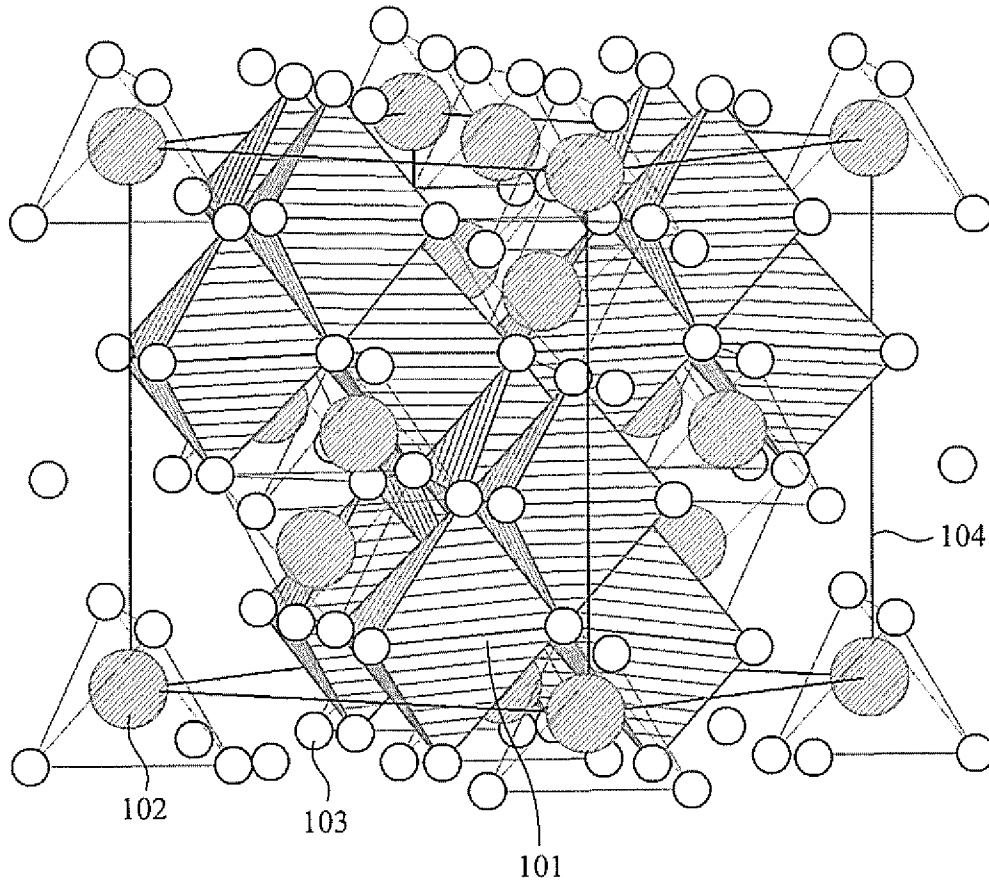
406 : 外部抵抗 (抵抗) 。

## 請求の範囲

- [請求項1] スピネル型の結晶構造を有し、かつ、化学組成式が $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zr}$ のいずれか) で与えられることを特徴とするリチウム含遷移金属酸化物。
- [請求項2] スピネル型の結晶構造を有し、かつ、化学組成式が $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Cr}$  又は  $\text{Co}$ ) で与えられるリチウム含遷移金属酸化物で構成された正極と、  
負極と、  
リチウムイオン導電性を持った液体又は固体電解質とを有するリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 正極と、  
スピネル型の結晶構造を有し、かつ、化学組成式が $\text{Li}_4\text{Zr}_5\text{O}_{12}$  で与えられるリチウム含遷移金属酸化物で構成された負極と、  
リチウムイオン導電性を持った液体又は固体電解質とを有するリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 請求項3に記載のリチウムイオン二次電池において、  
前記正極は、スピネル型の結晶構造を有し、かつ、化学組成式が $\text{Li}_4\text{Cr}_5\text{O}_{12}$  で与えられるリチウム含遷移金属酸化物で構成されることを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 請求項3に記載のリチウムイオン二次電池において、  
前記正極は、スピネル型の結晶構造を有し、かつ、化学組成式が $\text{Li}_4\text{Co}_5\text{O}_{12}$  で与えられるリチウム含遷移金属酸化物で構成されることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

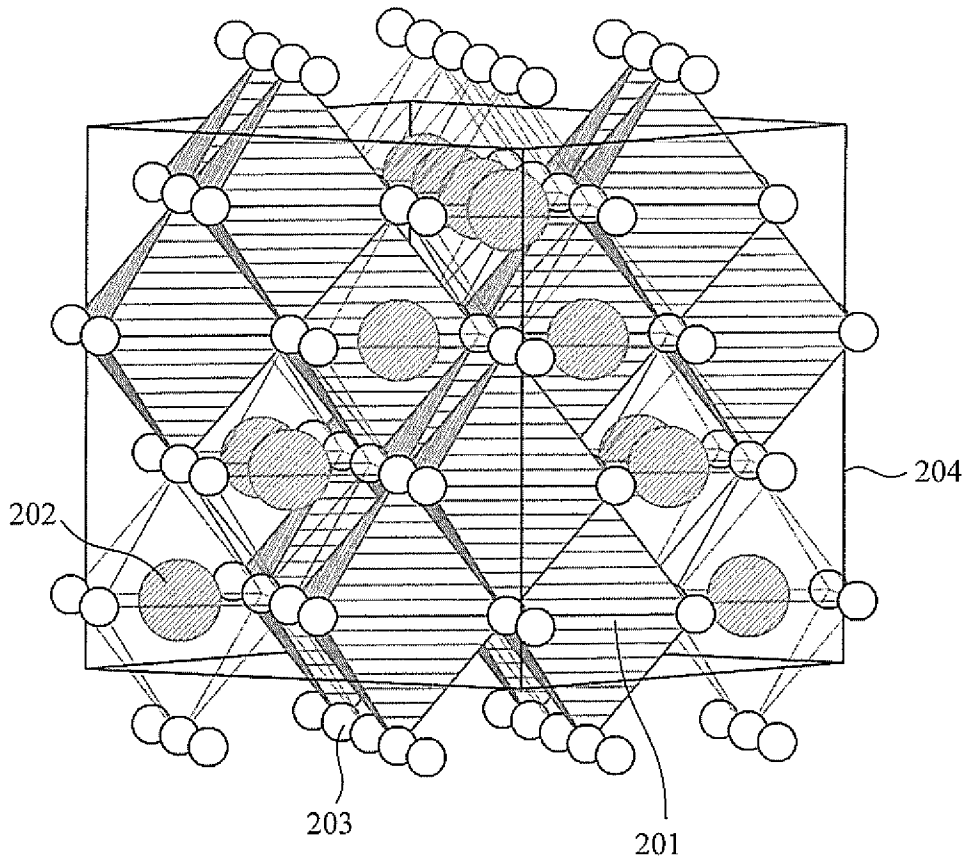
[図1]

図 1



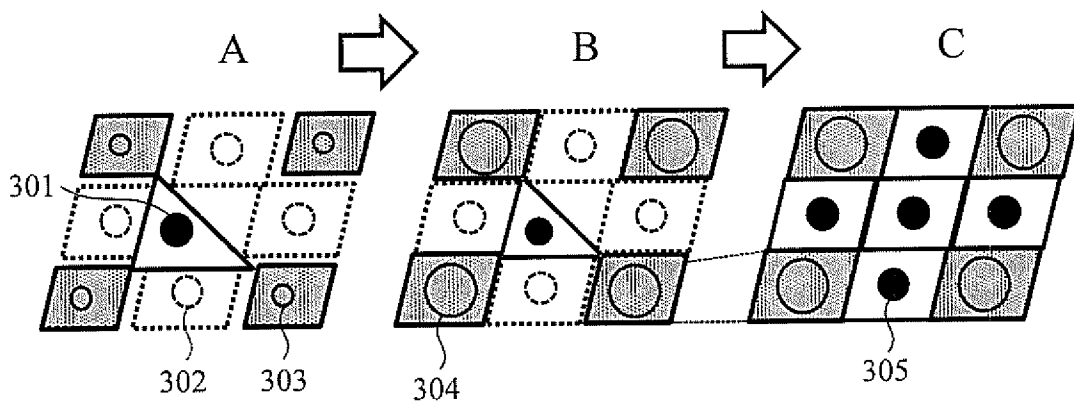
[図2]

図 2



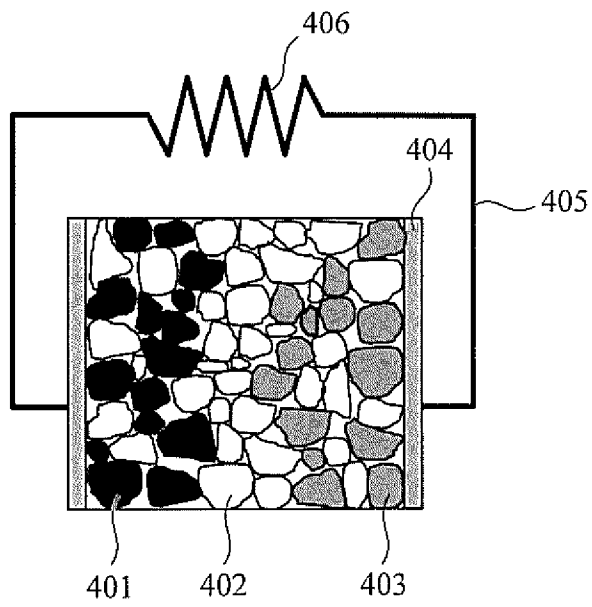
[図3]

図 3



[図4]

図 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060108

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G37/00(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, H01M4/485  
(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0525  
(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0566(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)

C01G37/00, C01G25/00, C01G51/00, H01M4/485, H01M4/525, H01M10/052,  
H01M10/0525, H01M10/0562, H01M10/0566

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2014/205215 A2 (CABOT CORP.), 24 December 2014 (24.12.2014), claims & US 2014/0377659 A & WO 2014/205215 A	1-2 1-2 3-5
X Y A	Bhattacharya J, Relative stability of normal vs. inverse spinel for 3d transition metal oxides as lithium intercalation cathodes., Physical Chemistry Chemical Physics, 2013.05.07, 15(17), p.6486-6498, doi: 10.1039/c3cp50910a.	1-2 1-2 3-5
Y A	JP 2011-140430 A (Sharp Corp.), 21 July 2011 (21.07.2011), paragraphs [0081] to [0082] & US 2011/0168938 A1 & CN 102142555 A	1-2 3-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 April 2015 (24.04.15)

Date of mailing of the international search report  
19 May 2015 (19.05.15)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G37/00(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0566(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. C01G37/00, C01G25/00, C01G51/00, H01M4/485, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0525, H01M10/0562, H01M10/0566

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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)

CAplus/REGISTRY(STN)

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 A	WO 2014/205215 A2 (CABOT CORPORATION) 2014. 12. 24, 特許請求の 範囲 & US 2014/0377659 A & WO 2014/205215 A	1-2 1-2 3-5
X Y A	Bhattacharya J, Relative stability of normal vs. inverse spinel for 3d transition metal oxides as lithium intercalation cathodes., Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. 05. 07, 15(17), p. 6486-6498, doi: 10.1039/c3cp50910a.	1-2 1-2 3-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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

24. 04. 2015

国際調査報告の発送日

19. 05. 2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 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)

宮崎 園子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9277

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
Y A	JP 2011-140430 A (シャープ株式会社) 2011.07.21, 段落【0081】 - 【0082】 & US 2011/0168938 A1 & CN 102142555 A	1-2 3-5