

(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
2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/185548 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063191
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 19 日(19.05.2014)
- (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 2013-105515 2013 年 5 月 17 日(17.05.2013) 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 - 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 蔭井 慎也(KAGEI, Shinya); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目 5 - 1 三井金属鉱業株式会社 竹原製錬所内 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). トドロフ ヤンコマリノフ(TODOROV, Yanko Marinov); 〒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 1 9 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質

(57) Abstract: Provided is a novel positive electrode active material for a lithium secondary battery, with which output characteristics of a lithium secondary battery using the positive electrode active material operating at a charging voltage in a range exceeding 4.3 V can be further improved. This positive electrode active material for a lithium secondary battery includes positive electrode active material particles in which an A layer including C and at least one from among Ti, Al, and Zr is provided to the whole or portions of surfaces of lithium/manganese-containing composite oxide particles (also referred to as "core particles") which operate at a charging voltage in a range exceeding 4.3 V using metallic Li as a reference potential.

(57) 要約: 4.3 V を超える領域の充電電圧で作動する正極活物質を用いたリチウム二次電池に関し、出力特性をさらに高めることができる新たなリチウム二次電池用正極活物質を提案する。金属 Li 基準電位において、4.3 V を超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガン含有複合酸化物粒子 (「コア粒子」とも称する) の表面の全面又は一部に、少なくとも Ti 又は Al 又は Zr 又はこれらのうちの 2 種類以上と、C とを含有する A 層を備えた正極活物質粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質を提案する。

WO 2014/185548 A1

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用正極活物質

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リチウム二次電池用正極活物質に関する。

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を備えた二次電池であり、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金属（Cr、Co、Ni、Fe、Cuなど）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、 $\text{M}:\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cu}$ 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、正極活物質のタップ密度とその正極活物質を用いてなる二次電池の初期放電容量との両方が共に高いことで容量密度が高い正極活物質として、式(1)： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5-1/4x-1/4y}\text{Mn}_{1.5-3/4x-3/4y}\text{ByO}_4$ （ただし、式(1)中、x、yは $0 \leq x \leq 0.025$ 、 $0 < y \leq 0.01$ ）で表されるスピネル構造を有するリチウムニッケルマンガン複合酸化物であって、メジアン径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、粒子径変動係数が $2.0 \sim 3.5\%$ であり、BET比表面積が $0.30 \sim 1.30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするリチウムニ

ッケルマンガン複合酸化物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平 1 1－7 3 9 6 2 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 0－2 3 5 8 5 7 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 3－1 9 7 1 9 4 号公報

特許文献4：特開 2 0 1 2－1 1 6 7 2 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、4. 3 V を超える領域の充電電圧で作動する正極活物質を用いたリチウム二次電池に関し、従来のものよりも出力特性をさらに高めることができるリチウム二次電池を提供するべく、そのようなリチウム二次電池に使用する新たなリチウム二次電池用正極活物質を提案せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、金属 L i 基準電位において、4. 3 V を超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガン含有複合酸化物粒子（「コア粒子」とも称する）の表面の全面又は一部に、少なくともチタン（T i）又はアルミニウム（A l）又はジルコニウム（Z r）又はこれらのうちの2種類以上と、炭素（C）とを含有する層（「A層」と称する）を備えた正極活物質粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質を提案する。

発明の効果

[0014] 本発明が提案するリチウム二次電池用正極活物質は、リチウムマンガン含有複合酸化物粒子（コア粒子）の表面の全面又は一部に、少なくともチタン（T i）又はアルミニウム（A l）又はジルコニウム（Z r）又はこれらのうちの2種類以上と、炭素（C）とを含有するA層を設けたことにより、従来のリチウム二次電池の出力特性をさらに高めることができた。

発明を実施するための形態

[0015] 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。

[0016] <本正極活物質>

本実施形態の一例に係る二次電池用正極活物質（以下「本正極活物質」と称する）は、リチウムマンガ含有複合酸化物粒子（「コア粒子」とも称する）の表面の全面又は一部に、少なくともチタン（Ti）又はアルミニウム（Al）又はジルコニウム（Zr）又はこれらのうちの2種類以上と、炭素（C）とを含有する層（以下「A層」と称する）を備えた正極活物質粒子（以下「本正極活物質粒子」と称する）を含むリチウム二次電池用正極活物質である。

[0017] 本正極活物質は、本正極活物質粒子を含んでいればよいから、他の成分を含有してもよい。但し、好ましくは、本正極活物質中の70質量%以上、中でも90質量%以上、その中でも95質量%以上（100%含む）を本正極活物質粒子が占めるのが好ましい。

[0018] （コア粒子）

本正極活物質粒子のコア部を構成するコア粒子は、金属Li基準電位において、4.3Vを超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガ含有複合酸化物であればよい。

4.3Vを超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガ含有複合酸化物であればよいから、例えば充電電圧4.5Vを超える領域で作動し、当該領域のみで使用するリチウムマンガ含有複合酸化物であってもよいし、又、充電電圧3～4.5Vで作動し、当該領域で使用するリチウムマンガ含有複合酸化物であってもよい。

[0019] よって、本正極活物質粒子のコア部を構成するコア粒子は、3.5V以上4.5V未満の作動電位を有する4V級のリチウムマンガ含有複合酸化物であってもよいし、又、4.5V以上の作動電位を有する5V級のリチウムマンガ含有複合酸化物であってもよい。

[0020] 本正極活物質粒子のコア部を構成するコア粒子は、例えば空間群 $Fd-3m$ に属する結晶構造を有するスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物であっても、層状構造を備えたりチウムマンガ含有複合酸化物であってもよいし、オリビン構造を備えたりチウムマンガ含有複合酸化物であってもよいし、又、これら2種類以上であってもよい。A層を設けることによる効果は、コア粒子の組成にかかわらず得ることができると考えられるからである。

[0021] 中でも、3.5V以上4.5V未満の作動電位を有する4V級のスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物（「本4V級スピネル」とも称する）、及び、4.5V以上の作動電位を有する5V級のスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物（「本5V級スピネル」と称する）が特に好ましい。その中でも、本5V級スピネルが特に好ましい。

[0022] 本4V級スピネルとしては、例えば、 $LiMn_2O_{4-\delta}$ におけるMnサイトの一部を金属元素で置換してなる結晶相を含むスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粒子（「本4V級スピネル粒子」と称する）を主成分として含有する粉末（「本4V級スピネル粉末」と称する）を挙げることができる。

[0023] 本5V級スピネルとしては、例えば、 $LiMn_2O_{4-\delta}$ 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相を含むスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粒子（「本5V級スピネル粒子」と称する）を主成分として含有する粉末（「本5V級スピネル粉末」と称する）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。

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、Fe、Co及びNbなどを挙げることができる。これらMg、Ti、Al、Ba、Cr、Fe、Co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。

[0025] 本5V級スピネルの一例として、式(1)： $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Mn}_{2-a-c}\text{M1}_b\text{M2}_c]\text{O}_{4-\delta}$ 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挙げることができる。

上記式(1)において、「a」は、0.00~1.0であればよく、中でも0.01以上或いは0.5以下、その中でも0.02以上或いは0.33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、0.30~0.70であればよく、中でも0.35以上或いは0.60以下、その中でも0.40以上或いは0.60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0.100以下、その中でも0.005以上或いは0.050以下であるのがより一層好ましい。

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。

[0026] 但し、本5V級スピネルは、Li、Mn、M1、M2及びOの機能を完全に妨げない限りにおいて、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。

[0027] (A層)

A層は、少なくともチタン(Ti)又はアルミニウム(Al)又はジルコニウム(Zr)又はこれらのうちの2種類以上と、炭素(C)とを含有していればよい。

A層は、さらにリン(P)を含有してもよい。リン(P)を含有したA層としては、例えばTi、C及びPを含有したA層、Al、C及びPを含有したA層、Zr、C及びPを含有したA層、Ti、Al、C及びPを含有したA層、Ti、Zr、C及びPを含有したA層、Al、Zr、C及びPを含有

したA層、Ti、Al、Zr、C及びPを含有したA層などを挙げることができる。

なお、A層は、Ti、Al、Zr、P及びC以外に他の元素を含有していてもよい。

[0028] A層における炭素の含有量は、本正極活物質の炭素の含有量として0.1～0.5質量%であるのが好ましい。A層がこのような量的範囲で炭素を含有することで、例えば導電助剤のような役割を果たすなどの効果を期待することができる。

かかる観点から、A層における炭素の含有量は、本正極活物質の炭素の含有量として0.1～0.5質量%であるのが好ましく、中でも0.12質量%以上或いは0.48質量%以下、その中でも0.15質量%以上或いは0.45質量%以下であるのが好ましい。

[0029] A層は、コア粒子表面の全面を被覆するように存在してもよいし、又、コア粒子表面に部分的に存在し、当該層が存在しない部分があってもよい。

また、コア粒子表面とA層との間に、他の層が介在していてもよい。例えば、チタンの酸化物を含有する層が介在していてもよい。

また、A層の表面側に他の層が存在していてもよい。

なお、A層の厚さは、出力特性を高める観点から、0.1nm～200nmであるのが好ましく、中でも0.2nm以上或いは190nm以下、その中でも0.3nm以上或いは180nm以下であるのが好ましい。

[0030] このようなA層は、例えばコア粒子を表面処理、例えばチタン(Ti)又はアルミニウム(Al)又はジルコニウム(Zr)又はこれらのうちの2種類以上を含有するカップリング剤を有機溶媒に混合して表面処理することにより形成することができる。

具体的には、コア粒子に対して、有機溶媒と、例えばチタン(Ti)又はアルミニウム(Al)又はジルコニウム(Zr)又はこれらのうちの2種類以上を含有するカップリング剤とを添加し、攪拌すればよい。その後有機溶媒の除去のため乾燥し、さらにその後、必要に応じてA層を固着するため

、例えば有機溶媒の沸点より高温で且つ300℃までの温度で加熱することで、チタン（Ti）又はアルミニウム（Al）又はジルコニウム（Zr）又はこれらのうちの2種類以上と、炭素（C）とを含有するA層を形成することができる。

[0031] (D50)

本正極活物質は、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3 μ m～40 μ mであるのが好ましく、中でも4 μ m以上、その中でも5 μ m以上であるのが好ましく、さらにその中でも10 μ m以上或いは40 μ m以下、その中でも13 μ m以上或いは30 μ m以下であるのが特に好ましい。

本正極活物質のD50が3 μ m～40 μ m、特に5 μ m～40 μ mであれば、電極作製上の観点から好都合である。

このように本正極活物質のD50を上記範囲に調整するには、コア粒子の製造における焼成条件（温度、時間、雰囲気など）や焼成後の解砕強度（解砕機回転数など）を調整すればよい。但し、これらの方法に限定するものではない。

[0032] (D10)

本正極活物質は、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D10が1 μ m～20 μ mであるのが好ましく、中でも2 μ m以上、その中でも3 μ m以上或いは18 μ m以下、その中でも4 μ m以上或いは16 μ m以下であるのが特に好ましい。

本正極活物質のD10が1 μ m以上、特に2 μ m以上であれば、電極塗工時のスラリー分散性がより良好になり、16 μ m以下であれば、電極塗工時のスラリーの著しい粘度低下を抑制することができる点で、好ましい。

このように本正極活物質のD10を上記範囲に調整するには、コア粒子の製造における焼成条件（温度、時間、雰囲気など）や焼成後の解砕強度（解砕機回転数など）を調整すればよい。但し、これらの方法に限定するものではない。

[0033] (D m i n)

本正極活物質は、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D m i nが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、中でも $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、その中でも $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、その中でも特に $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上或いは $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい。

本正極活物質のD m i nが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるということは、少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ の粒径の本スピネル粒子を含有していることを意味しており、分級によって微粒粉を全て除去してなるものとは区別されるものである。

このように本正極活物質のD m i nを上記範囲に調整するには、後述するように、沈降速度差を利用して、本正極活物質粒子表面に付着している微粒子粉を削除するようにすればよい。但し、これらの方法に限定するものではない。

[0034] (比表面積)

本正極活物質の比表面積(B E T)は、 $0.01\sim 3.00\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましく、中でも $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上或いは $2.00\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましく、その中でも $1.50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましく、その中でも $1.00\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのが特に好ましく、さらにその中でも $0.80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのがさらに好ましい。

このように本正極活物質の比表面積を上記範囲に調整するには、例えば本焼成の温度を調整したり、分級したりするようにすればよい。但し、これらの方法に限定するものではない。

[0035] <本正極活物質の製造方法>

本正極活物質の製造方法の好ましい一例としては、例えば、リチウムマンガ含有複合酸化物粒子(コア粒子)を製造した後、例えばチタン(T i)又はアルミニウム(A l)又はジルコニウム(Z r)又はこれらのうちの2種類以上を含有するカップリング剤を用いて処理し、次いでリチウムマンガ含有複合酸化物粒子(コア粒子)とカップリング剤とを反応させる工程を有する製造方法にて製造することができる。

この際、リチウムマンガン含有複合酸化物粒子（コア粒子）の製造方法は、公知の方法を適宜採用すればよい。

ここでは、空間群Fd-3mに属す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の粉末（「本スピネル粉末」と称する）の作製方法について説明する。

[0036] （本スピネル粉末の製造方法）

本スピネル粉末は、原料、例えばリチウム化合物、マンガン化合物、M1金属塩化合物、M2金属化合物などの原料を混合し、湿式粉砕機等で粉砕した後、熱噴霧乾燥機等を用いて造粒乾燥させ、焼成し、必要に応じて熱処理し、さらに必要に応じて分級して得ることができる。ただし、本スピネル粉末の製造方法がかかる製造方法に限定されるものではない。特にスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を水中に入れて攪拌する前の製造方法は任意である。例えば所謂共沈法によって焼成に供する造粒粉を作製してもよいし、焼成後の分離手段を他の方法に変更してもよい。

[0037] リチウム化合物としては、例えば水酸化リチウム（ LiOH ）、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）、硝酸リチウム（ LiNO_3 ）、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、酸化リチウム（ Li_2O ）、その他脂肪酸リチウムやリチウムハロゲン化物等が挙げられる。中でもリチウムの水酸化物塩、炭酸塩、硝酸塩が好ましい。

マンガン化合物としては、特に限定するものではない。例えば炭酸マンガ、硝酸マンガ、塩化マンガ、二酸化マンガ、三酸化二マンガ、四酸化三マンガなどを用いることができ、中でも炭酸マンガ、二酸化マンガが好ましい。その中でも、電解法によって得られる電解二酸化マンガが特に好ましい。

M1金属化合物及びM2金属化合物としては、M1又はM2金属の炭酸塩、硝酸塩、塩化物、オキシ水酸化塩、水酸化物などを用いることができる。

[0038] なお、原料中にホウ素化合物を配合してもよい。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 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、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。

このようなホウ素化合物を配合すると、本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 $\text{Ni}_5\text{MnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の結晶相が生じることになる。

[0039] 原料の混合は、水や分散剤などの液媒体を加えて湿式混合してスラリー化させるのが好ましく、得られたスラリーを湿式粉砕機で粉砕するのが好ましい。但し、乾式粉砕してもよい。

[0040] 造粒方法は、前工程で粉砕された各種原料が分離せずに造粒粒子内で分散していれば湿式でも乾式でもよく、押し出し造粒法、転動造粒法、流動造粒法、混合造粒法、噴霧乾燥造粒法、加圧成型造粒法、或いはロール等を用いたフレーク造粒法でもよい。但し、湿式造粒した場合には、焼成前に十分に乾燥させることが必要である。乾燥方法としては、噴霧熱乾燥法、熱風乾燥法、真空乾燥法、フリーズドライ法などの公知の乾燥方法によって乾燥できればよく、中でも噴霧熱乾燥法が好ましい。噴霧熱乾燥法は、熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて行うのが好ましい。

[0041] 焼成は、焼成炉にて、大気雰囲気下、酸素分圧を調整した雰囲気下、或いは二酸化炭素ガス雰囲気下、或いはその他の雰囲気下において、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 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。この際、遷移金属が原子レベルで固溶し単一相を示す焼成条件を選択するのが好ましい。

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。

[0042] 熱処理は、大気雰囲気下において、 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは 700°C 以上或いは 800°C 以下の環境下に $0.5 \sim 300$ 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。

[0043] このように焼成後若しくは熱処理後、必要に応じて解砕及び分級を行うことにより、本スピネル粉末を得ることができる。

なお、このようにして得られた本スピネル粉末を水中に投入し、攪拌機などの攪拌手段で攪拌し、その後適宜静置し、上澄み液を除去し、沈降物を回収するという一連の分離処理を、少なくとも1回、好ましくは2回以上繰り返すことによって、本スピネル粉末を得ることができる。次にこの分離処理について説明する。

[0044] (分離処理)

上記分離処理において、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物（粉体）を投入する水は、pH 5～9、温度15～25℃で、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物（粉体）に対して1.2～2倍容量であるのが好ましい。

水のほかにエタノールなどの液を使用することも可能である。

[0045] 水を入れる水槽は、200mL～5000mLの大きさであるのが好ましい。

攪拌手段としては、攪拌機、マグネチックスターラーなどの任意の攪拌子を用いることができ、攪拌速度は、粉が沈殿せずに流動する程度、目安としては例えば回転速度200～250rpmで攪拌するのが好ましい。

攪拌後の静置時間は、粉体の大半が沈降し、且つ微粉が浮遊している状態の適宜時間を設定するのが好ましく、目安としては例えば1分～5分が好ましく、中でも2分以上或いは3分以下であるのが特に好ましい。

回収したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物（粉体）は、300℃以上に加熱するなど、表面近傍のH（水素）を十分に除去するのが好ましい。

[0046] (A層の形成方法)

次に、上記のようにして得た本スピネル粉末に対して、例えばチタンカップリング剤又はアルミカップリング剤又はジルコニウムカップリング剤又はチタン・アルミカップリング剤又はアルミ・ジルコニウムカップリング剤な

どの表面処理剤を有機溶剤と混合して表面処理を行い、乾燥させ、リチウムマンガン含有複合酸化物粒子（コア粒子）とカップリング剤とを反応させてA層を形成して本正極活物質を得ることができる。

[0047] 前記のチタンカップリング剤又はアルミカップリング剤又はジルコニウムカップリング剤又はチタン・アルミカップリング剤又はアルミ・ジルコニウムカップリング剤は、有機官能基と加水分解性基を分子中に有する化合物であればよく、中でも側鎖にリン（P）を有するものが好ましい。側鎖にリン（P）を有するカップリング剤は、バインダーとのなじみがより良いため、バインダーとの結着性に特に優れている。

[0048] このようなカップリング剤を有機溶剤と混合して表面処理を行う場合、溶媒を揮発させるために例えば40～120℃に加熱して乾燥させる必要がある。乾燥後に、A層の固着化のために有機溶媒の沸点より高温で且つ300℃以下の温度に加熱して、リチウムマンガン含有複合酸化物粒子（コア粒子）とカップリング剤とを反応（単に「反応」とも称する）させるのが好ましい。

この際の乾燥及び反応は、酸素存在雰囲気中で行うのが好ましい。乾燥及び反応時の熱によって大部分の有機溶媒やカップリング剤の側鎖が除去される。その際に、活物質中の酸素も抜けてしまう可能性がある。また、残存した一部分の有機溶媒やカップリング剤の側鎖中の水素は活物質中のLiと置換される可能性がある。乾燥及び反応を、酸素存在雰囲気中で行うことによって、上記の活物質への影響を防ぐことができると考えられる。かかる観点から、酸素存在雰囲気の中でも、大気雰囲気、酸素雰囲気中で行うのが好ましい。

なお、酸素雰囲気とは、大気雰囲気よりも酸素存在量が多い雰囲気を示す。

[0049] <本正極活物質の用途>

本正極活物質は、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。

[0050] 本正極活物質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、本正極活物質と、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。

[0053] また、本発明で規定する各数値範囲は、特に断らない限り、四捨五入すると上限値及び下限値の範囲内に入る範囲を包含するものである。但し、好ましくは有効数字より下の桁を切り捨てた数値の範囲内である。

実施例

[0054] 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。表 1 に表面処理条件を示した。

[0055] <比較例 1>

炭酸リチウムと、電解二酸化マンガンと、水酸化ニッケルと、酸化チタンと、四硼酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) とを、 Li : 3.9 質量%、 Mn : 40.1 質量%、 Ni : 15.5 質量%、 Ti : 5.3 質量%、 B : 0.14 質量%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 10 wt % のスラリーを調製した。

得られたスラリー (原料粉 500 g) に、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩 (サンノプコ (株) 製 SN ディスパーサント 5468) を前記スラリー固形分の 6 wt % 添加し、湿式粉砕機で 1300 rpm、20 分間粉砕して平均粒径 (D_{50}) を $0.5 \mu\text{m}$ 以下とした。

[0056] 得られた粉砕スラリーを熱噴霧乾燥機 (スプレードライヤー、大川原化工機 (株) 製「i-8」) を用いて造粒乾燥させた。この際、噴霧には回転ディスクを用い、回転数 24000 rpm、スラリー供給量 12 kg/h 、乾燥塔の出口温度 100°C となるように温度を調節して造粒乾燥を行なった。

得られた造粒粉を、静置式電気炉を用いて、大気中 950°C で 70 時間焼成した後、大気中 700°C で 70 時間熱処理した。熱処理して得られた焼成粉を目開き $75 \mu\text{m}$ 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。

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は、X 線回折装置 (XRD) を用いて同定したところ、式 (1) : $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Mn}_{2-a-c}\text{M1}_b\text{M2}_c]\text{O}_{4-\delta}$ で示される 5 V 級スピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物であった。

[0057] 上記で得たスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粉末 1 kg を、 pH 6~7、温度 20°C 、容量 2000 mL の水を入れた取っ手付きプラビーカー (容量 : 2000 mL) の中に投入し、攪拌機 (プロペラ面積 24 cm^2)

を用いて200～250rpmの回転で10分間攪拌し、攪拌を停止して攪拌機を水中から取り出し、2分間静置させた。そして、デカンテーションにより、5/12の高さまでの上澄み液を除去し、残りを、吸引ろ過機（ろ紙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24時間静置して乾燥させた後、さらに品温が500℃となるように加熱した状態で24時間静置して乾燥させた。

[0058] <実施例1>

比較例1と同様にして得たスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末100質量部と、表面処理剤としてチタンカップリング剤（味の素ファインテクノ株式会社 プレンアクト（登録商標）KR-46B）0.5質量部と、溶媒としてのイソプロピルアルコール（沸点82℃）0.7質量部とをカッターミル（岩谷産業株式会社製ミルサー720G）を用いて混合した。次いで、混合したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末を、大気中で100℃、1時間の条件で、乾燥器内に置いて乾燥及び反応を行うことで、表面処理層付きスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

[0059] このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物（サンプル）において、粒子表面付近の断面を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製「JEM-ARM200F」）で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的にA層が存在していた。また、該A層をEDSで分析したところ、チタン（Ti）とリン（P）及び炭素（C）を含有することが分かった。また、該A層の厚さは場所によって異なっており、薄い部分は0.1nm、厚い部分は50nmであった。

[0060] <実施例2>

実施例1の表面処理剤を、チタンカップリング剤（味の素ファインテクノ株式会社 プレンアクト（登録商標）KR-46B）1.0質量部と、溶媒としてのイソプロピルアルコール1.4質量部に変更した以外は、実施例1と同様に表面処理層付きスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サ

ンプル)を得た。

このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物(サンプル)において、粒子表面付近の断面を透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社製「JEM-ARM200F」)で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的にA層が存在していた。また、該A層をEDSで分析したところ、チタン(Ti)とリン(P)及び炭素(C)を含有することが分かった。また、該A層の厚さは場所によって異なっており、薄い部分は0.1nm、厚い部分は60nmであった。

[0061] <実施例3>

実施例1の表面処理剤としてチタンカップリング剤(味の素ファインテクノ株式会社 プレンアクト(登録商標)KR-46B)3.0質量部と、溶媒としてのイソプロピルアルコール4.2質量部に変更した以外は、実施例1と同様に表面処理層付きスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末(サンプル)を得た。

このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物(サンプル)において、粒子表面付近の断面を透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社製「JEM-ARM200F」)で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的にA層が存在していた。また、該A層をEDSで分析したところ、チタン(Ti)とリン(P)及び炭素(C)を含有することが分かった。また、該A層の厚さは場所によって異なっており、薄い部分は0.1nm、厚い部分は70nmであった。

[0062] <比較例2>

炭酸リチウムと、電解二酸化マンガと、水酸化ニッケルと、酸化チタンと、四硼酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)とを、Li:3.9質量%、Mn:42.3質量%、Ni:14.3質量%、Ti:3.8質量%、B:0.14質量%となるように秤量して混合した以外は、比較例1と同様にしてスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末(サンプル)を得た。

[0063] <実施例4>

比較例 2 と同様にしてスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末を 100 質量部得た。そして、表面処理剤をアルミカップリング剤（味の素ファインテクノ株式会社 プレンアクト（登録商標）AL-M）に変更すると共に、その量を、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末に対して 3.0 質量部としたこと、及び、反応を酸素雰囲気下（酸素流量 0.5 mL/min）とし、反応温度を 200℃とした以外は、実施例 3 と同様に表面処理、乾燥を行い、表面処理層付きスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）について、粒子表面付近の断面を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製「JEM-ARM200F」）で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的に A 層が存在していた。また、該 A 層を EDS で分析したところ、アルミニウム（Al）とリン（P）及び炭素（C）を含有することが分かった。また、該 A 層の厚さは、場所によって異なっており、薄い部分は 0.1 nm、厚い部分は 40 nm であった。

[0064] <実施例 5>

比較例 2 と同様にしてスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末 100 質量部を得た。そして表面処理剤をジルコニウムカップリング剤（ケンリッチ・ペトロケミカルズケンリアクト株式会社製の Ken-React（登録商標）の NZ12）3.0 質量部とした以外は、実施例 4 と同様に表面処理、乾燥反応を行い、表面処理層付きスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

このように作製したスピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物（サンプル）において、粒子表面付近の断面を透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製「JEM-ARM200F」）で観察したところ、スピネル型リチウムマンガ含有複合酸化物からなるコア部の表面に部分的に A 層が存在していた。また、該 A 層を EDS で分析したところ、ジルコニウム（Zr）とリン（

P) 及び炭素 (C) を含有することが分かった。また、該 A 層の厚さは場所によって異なっており、薄い部分は 0.1 nm、厚い部分は 70 nm であった。

[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] (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 (BET) を次のようにして測定した。

まず、サンプル (粉体) 0.5 g を流動方式ガス吸着法比表面積測定装置 MONOSORB LOOP (ユアサ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、30 mL/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°C 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 式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。

[0067] (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、40 W 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 µm 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 μm 、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。

[0068] (炭素含有率測定)

測定サンプル「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、炭素含有率(表中の「C量」)の測定を行った。分析装置及び測定条件下次に示すとおりである。

- ・分析装置：固体中炭素分析装置(堀場製作所製、EMIA-110)
- ・キャリアーガス：酸素(純度99.95%以上)、ガス圧0.75±0.05 kgf/cm²
- ・測定条件：EMIA-110取扱説明書に記載の標準的な設定条件(燃焼設定時間は60秒に変更)

[0069] (成分測定方法)

実施例2、4、5・比較例1、2で得たスピネル型リチウム遷移金属酸化物(粉末)のリチウム量、マンガン量、アルミニウム量、ニッケル量、チタン量、およびジルコニウム量を、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析により測定し、表4に示した。

[0070] <電池評価>

実施例・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を行った。

[0071] (2032型コイン型電池の作製)

実施例・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)」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 μm のAl箔集電体に塗布し、120℃で乾燥させた。その後、厚さ80 μm にプレスして正極シートを作製した。

[0072] 負極集電体として厚さ18 μm の銅箔を使用した。活物質としてグラファ

イト 92 wt % と結着材として PVDF 8 wt % を混合して、NMP を加えてペースト状に調製した。このペーストを負極集電体に均一に塗布し、100℃で乾燥させた。その後、厚さ 80 μm にプレスして負極シートを作製した。

[0073] (出力特性評価試験)

上記で得られた正極シートを φ13 の大きさに切り出して正極とする一方、リチウム金属を φ15 の大きさに切り出して負極とし、正極と負極の間に、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶媒（容量比＝20：20：60）に、LiPF₆ を 1 mol/L になるように溶解させ、更に添加剤としてビニレンカーボネートを 2 容積% 添加し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。

これらコイン電池を常温で 5.0 V まで充電、3.0 V まで放電をし、これを 3 サイクル繰り返して初期活性を行った。その後、1 C で 3 サイクル目の放電容量の 60 % の容量となるところまで充電した状態で出力特性試験を実施した。

[0074] 出力特性試験には HZ-3000（北斗電工株式会社製 AUTOMATIC POLARIZATION SYSTEM）を用いて 3 C となるように電流を 10 秒間流して、流す前の電池電圧と 10 秒時点の電圧との差（電圧変化 ΔV）を測定し、出力特性の指標とした。表 2 には、比較例 1 の電圧変化 ΔV を 100.0 % とした場合の相対値（%）、表 3 には、比較例 2 の電圧変化 ΔV を 100.0 % とした場合の相対値（%）で示した。

[0075] [表1]

	表面処理条件							
	カップリング剤		溶媒		乾燥		反応	
	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	雰囲気	温度 (℃)	雰囲気	温度 (℃)
実施例1	Ti	0.5	イソ プロピル アルコール	0.7	大気 雰囲気下	100	大気 雰囲気下	100
実施例2	Ti	1.0		1.4				
実施例3	Ti	3.0		4.2				
実施例4	Al	3.0						
実施例5	Zr	3.0						

※ 酸素雰囲気下とするにあたり酸素流量 0.5 mL/min として実施した

[0076] [表2]

	粒度分布測定結果			C量	BET	10秒時点の 電圧変化指数 ΔV (比較例1 =100.0%)
	D50	D10	Dmin			
	μm	μm	μm	質量%	m ² /g	%
実施例1	24.5	15.3	6.0	0.20	0.18	62.1
実施例2	26.1	14.3	6.0	0.32	0.20	72.4
実施例3	26.5	14.6	6.0	0.38	0.32	82.8
比較例1	25.7	13.3	5.0	0.004	0.15	100.0

[0077] [表3]

	粒度分布測定結果			C量	BET	10秒時点の 電圧変化指数 ΔV (比較例2 =100.0%)
	D50	D10	Dmin			
	μm	μm	μm	質量%	m ² /g	%
実施例4	16.4	7.5	2.5	0.26	0.86	75.7
実施例5	17.0	7.5	2.5	0.11	0.43	69.9
比較例2	16.2	6.2	1.5	0.004	0.25	100.0

[0078] [表4]

	分析値 (wt.%)					
	Li	Mn	Ni	Ti	Al	Zr
実施例2	3.97	39.3	15.5	5.10	<0.01	<0.01
実施例4	3.89	41.0	14.4	3.67	0.14	<0.01
実施例5	3.91	40.6	14.3	3.63	<0.01	0.027
比較例1	4.10	39.6	15.9	4.98	<0.01	<0.01
比較例2	3.94	40.7	14.2	3.67	<0.01	<0.01

[0079] (考察)

以上の結果、上記のようにコア粒子表面の全面又は一部に、チタン (Ti) と炭素 (C) とを含有するA層を備えたりチウムマンガン含有複合酸化物粉末であれば、出力特性を向上させることができることが分かった。

A層の存在についてはX線光電子分光分析装置（XPS）でも確認されている。さらに、表4において、実施例2と比較例1、実施例4、5と比較例2を対比すると、カップリング剤成分由来の組成変化が確認できた。EDSによる分析結果と併せて、コア粒子表面の全面又は一部にA層が形成されたことを示している。

[0080] また、このようにチタン（Ti）と炭素（C）とを含有するA層を形成することで上記のような効果を得られた。また、チタン（Ti）と性質の似ているアルミニウム（Al）やジルコニウム（Zr）と炭素（C）とを含有するA層を形成することでも、上記同様の効果が得られた。これは比較的密度が低いという共通の性質を持つために同様の効果を発揮すると考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属Li基準電位において、4.3Vを超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガ含有複合酸化物粒子（「コア粒子」とも称する）の表面の全面又は一部に、少なくともチタン（Ti）又はアルミニウム（Al）又はジルコニウム（Zr）又はこれらのうちの2種類以上と、炭素（C）とを含有する層（「A層」と称する）を備えた正極活物質粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 金属Li基準電位において、4.3Vを超える領域の充電電圧で作動するリチウムマンガ含有複合酸化物粒子（「コア粒子」とも称する）の表面の全面又は一部に、少なくともチタン（Ti）又はアルミニウム（Al）又はこれら両方と、炭素（C）とを含有する層（「A層」と称する）を備えた正極活物質粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 炭素の含有量が0.1～0.5質量％であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項4] A層は、リン（P）を含有することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項5] A層は、チタン（Ti）又はアルミニウム（Al）又はジルコニウム（Zr）又はこれらのうちの2種類以上を含有するカップリング剤を用いて形成された層であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項6] A層の厚さは0.1nm～200nmであることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項7] 比表面積が0.01～3.00m²/gであることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項8] 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5μm～40μmであることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

- [請求項9] 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 D_{10} が $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～8の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項10] 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 D_{min} が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項11] 前記リチウムマンガン含有複合酸化物粒子は、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粒子であることを特徴とする請求項1～10の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項12] 前記リチウムマンガン含有複合酸化物粒子は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ 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相を含むスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物粒子であることを特徴とする請求項1～11の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項13] 請求項1～12の何れかに記載されたりチウム二次電池用正極活物質を備えたりチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/505(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/505, H01M4/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/081348 A1 (NEC Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012), paragraphs [0011], [0019] to [0021], [0025], [0026], [0030], [0036], [0037], [0069] & US 2013/0224608 A1 & CN 103250282 A	1-13
Y	JP 2006-36545 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims; paragraphs [0012], [0044], [0045], [0084], [0088] & KR 10-2006-0046546 A & CN 1725534 A	1-4, 6-13

☒ 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
03 June, 2014 (03.06.14)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063191

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-89473 A (Tsinghua University), 10 May 2012 (10.05.2012), claims; paragraphs [0011], [0014], [0037], [0053] & US 2012/0027929 A1 & US 2012/0028114 A1 & US 2012/0028115 A1 & US 2012/0028118 A1 & US 2012/0028119 A1 & US 2012/0028120 A1 & US 2012/0028113 A1 & CN 102447106 A	1-4, 6-13
Y	JP 2004-319129 A (Sony Corp.), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; paragraphs [0018], [0020], [0030], [0031] & US 2004/0253518 A1 & TW 261946 B & KR 10-2004-0089514 A & CN 1571197 A	1-13
Y	JP 2003-109599 A (Toshiba Corp.), 11 April 2003 (11.04.2003), claims; paragraphs [0009], [0012], [0013], [0020] & US 2002/0127473 A1 & KR 10-2002-0053738 A	1-13
Y	WO 2006/123572 A1 (Sony Corp.), 23 November 2006 (23.11.2006), claims; paragraphs [0022], [0054], [0055] & US 2010/0173197 A1 & US 2013/0244113 A1 & KR 10-2008-0007469 A & CN 101223660 A	4
Y	WO 2012/165020 A1 (NEC Corp.), 06 December 2012 (06.12.2012), paragraphs [0022], [0023], [0062] & US 2014/0010550 A1 & KR 10-2014-0012734 A & EP 2659600 A1 & CN 103503338 A	12
A	JP 4-329267 A (Sony Corp.), 18 November 1992 (18.11.1992), claims; paragraphs [0005], [0008], [0016] & EP 511632 A1 & DE 69223174 T	1-13
A	JP 2000-264636 A (Toda Kogyo Corp.), 26 September 2000 (26.09.2000), claims; paragraphs [0019] to [0023] (Family: none)	1-13
A	WO 2013/024621 A1 (NEC Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), paragraphs [0012], [0017], [0018], [0025], [0036], [0037] (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063191

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2014/010730 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 16 January 2014 (16.01.2014), claims; paragraphs [0018], [0024], [0070], [0071] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/505(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/505, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2012/081348 A1（日本電気株式会社）2012.06.21, [0011], [0019] - [0021], [0025], [0026], [0030], [0036], [0037], [0069] & US 2013/0224608 A1 & CN 103250282 A	1-13
Y	JP 2006-36545 A（日本化学工業株式会社）2006.02.09, 特許請求の範囲, 【0012】, 【0044】, 【0045】, 【0084】, 【0088】 & KR 10-2006-0046546 A & CN 1725534 A	1-4, 6-13

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松嶋 秀忠

4 X

9 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-89473 A (ツインファ ユニバーシティ) 2012.05.10, 特許請求の範囲, 【0011】, 【0014】, 【0037】, 【0053】 & US 2012/0027929 A1 & US 2012/0028114 A1 & US 2012/0028115 A1 & US 2012/0028118 A1 & US 2012/0028119 A1 & US 2012/0028120 A1 & US 2012/0028113 A1 & CN 102447106 A	1-4, 6-13
Y	JP 2004-319129 A (ソニー株式会社) 2004.11.11, 特許請求の範囲, 【0018】, 【0020】, 【0030】, 【0031】 & US 2004/0253518 A1 & TW 261946 B & KR 10-2004-0089514 A & CN 1571197 A	1-13
Y	JP 2003-109599 A (株式会社東芝) 2003.04.11, 特許請求の範囲, 【0009】, 【0012】, 【0013】, 【0020】 & US 2002/0127473 A1 & KR 10-2002-0053738 A	1-13
Y	WO 2006/123572 A1 (ソニー株式会社) 2006.11.23, 請求の範囲, [0022], [0054], [0055] & US 2010/0173197 A1 & US 2013/0244113 A1 & KR 10-2008-0007469 A & CN 101223660 A	4
Y	WO 2012/165020 A1 (日本電気株式会社) 2012.12.06, [0022], [0023], [0062] & US 2014/0010550 A1 & KR 10-2014-0012734 A & EP 2659600 A1 & CN 103503338 A	12
A	JP 4-329267 A (ソニー株式会社) 1992.11.18, 特許請求の範囲, 【0005】, 【0008】, 【0016】 & EP 511632 A1 & DE 69223174 T	1-13
A	JP 2000-264636 A (戸田工業株式会社) 2000.09.26, 特許請求の範囲, 【0019】 - 【0023】 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2013/024621 A1 (日本電気株式会社) 2013.02.21, [0012], [0017], [0018], [0025], [0036], [0037] (ファミリーなし)	1-13
P, A	WO 2014/010730 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2014.01.16, 請求の範囲, [0018], [0024], [0070], [0071] (ファミリーなし)	1-13