(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 9 月 15 日(15.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/143681 A1

(51) 国際特許分類:
*C01G 53/00* (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
*H01M 4/485* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
*H01M 4/505* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056705

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 4 日(04.03.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-044663 2015 年 3 月 6 日(06.03.2015) JP

(71) 出願人: 公立大学法人兵庫県立大学(UNIVERSITY OF HYOGO) [JP/JP]; 〒6512197 兵庫県神戸市西区学園西町８－２－１ Hyogo (JP). 石原産業株式会社(ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目３番１５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 中村 龍哉(NAKAMURA Tatsuya); 〒6712280 兵庫県姫路市書写２１６７ 兵庫県立大学内 Hyogo (JP). 花房 令子(HANAFUSA Reiko); 〒6712280 兵庫県姫路市書写２１６７ 兵庫県立大学内 Hyogo (JP). 小谷 和希(KOTANI Kazuki); 〒6712280 兵庫県姫路市書写２１６７ 兵庫県立大学内 Hyogo (JP). 小柴 信晴(KOSHIBA Nobuharu); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目３番１５号 石原産業株式会社内 Osaka (JP). 神代 善正(KUMASHIRO Yoshimasa); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目３番１５号 石原産業株式会社内 Osaka (JP). 赤川 和廣(AKAGAWA Kazuhiro); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目３番１５号 石原産業株式会社内 Osaka (JP).

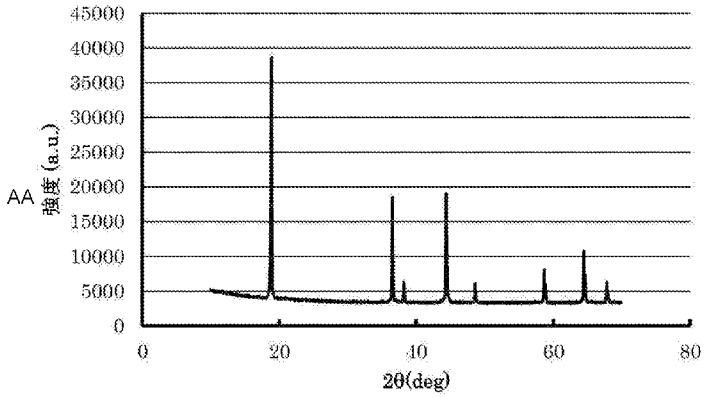
(74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川２丁目２番２４号 天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) **Title**: LITHIUM NICKEL MANGANESE COMPOSITE OXIDE, METHOD FOR PRODUCING SAME, CATHODE AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称 : リチウムニッケルマンガン複合酸化物及びその製造方法並びにそれを用いた正極及び蓄電デバイス

[図2]




AA... STRENGTH (a.u.)

(57) **Abstract**: Provided is a method for producing a 5V spinel structured lithium nickel manganese composite oxide which has a low nickel oxide content in a minor phase. A mixture including a pre-prepared spinel structured lithium nickel manganese composite oxide which has a low molar ratio of nickel to manganese (Ni/Mn=0.10 to 0.29), a lithium compound, and a nickel compound is fired to produce the spinel structured lithium nickel manganese composite oxide which has a high molar ratio of nickel to manganese (Ni/Mn= about 1/3).

(57) 要約: 副相の酸化ニッケルの含有量が少ない５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法を提供する。 予め調製した、マンガンに対するニッケルのモル比が低い（Ｎｉ／Ｍｎ＝０．１０～０．２９）スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物と、リチウム化合物と、ニッケル化合物とを含む混合物を焼成して、マンガンに対するニッケルのモル比が高い（Ｎｉ／Ｍｎ＝１／３程度）スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造する。

WO 2016/143681 A1

(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)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# リチウムニッケルマンガン複合酸化物及びその製造方法並びにそれを用いた正極及び蓄電デバイス

## 技術分野

[0001] 本発明は、スピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法に関する。また、それを用いた正極、蓄電デバイスに関する。更に詳しくは、粒子径が大きく、副相である酸化ニッケルの少ない、高電位正極材料である５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピューター、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴って、その電源としての蓄電デバイスの需要が高まっている。特に非水電解質電池、中でもリチウム電池は、リチウムが、原子量が小さく且つイオン化エネルギーが大きい物質であるという特徴に起因して、起電力が高く、高エネルギー密度化が可能な電池が期待できることから各方面で盛んに研究が行われている。

[0003] リチウム電池等の蓄電デバイスに用いられる正極活物質としては、資源量が豊富でコスト的にも有利なスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物Ｌｉ$Mn_2O_4$が注目されている。この化合物は、マンガンの一部を他の遷移金属元素に置換すると、従来のＬｉ$Mn_2O_4$化合物の４Ｖ領域に加えて５Ｖ領域にもリチウムイオンとの反応領域が出現することが知られている（例えば特許文献１）。５Ｖ領域は遷移金属元素の置換量が増加するに従って広がり、ニッケルのように２価で置換されるものは理論上、Ｌｉ$Mn_{(2-x)}M_xO_4$で表したときｘ＝０．５で５Ｖ領域が１４７ｍＡｈ／ｇと最大になる。正極活物質のリチウムとの反応電位が高くなると、高エネルギー密度化が可能な蓄電デバイスが期待でき、例えば、電気自動車用など蓄電デバイスを数多く積

層する必要がある場合に大きなメリットがある。

[0004] このような５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法として、特許文献２には、所定比のマンガンとニッケルを含む金属Ｍの混合水酸化物を共沈法によって作製し、これをリチウム化合物と混合して７００～９００℃で大気雰囲気中で熱処理することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法が記載されている。この製造方法により、ＮｉＯを含まない$Li_{(1+x)}Mn_{(2-x-y)}M_yO_z$系スピネル化合物を製造できるとしている。

[0005] 特許文献３には、リチウムマンガンニッケル複合酸化物の原料として、マンガン塩とニッケル塩の混合水溶液をアルカリ溶液と反応、共沈殿させ、マンガンニッケル複合水酸化物または複合酸化物を得て、８５０℃以上で大気雰囲気中で熱処理し、６００～８００℃で再度熱処理する方法が記載されている。この方法で得られた材料を正極活物質として用いた電池は、平坦で低い分極の充放電特性を示すとしている。

[0006] 非特許文献１には、リチウム源、マンガン源、ニッケル源の硝酸塩、酢酸塩とクエン酸の混合水溶液を用いたゾルゲル法を用いることにより、ニッケル固溶量が多く、不純物量が少ないリチウムマンガンニッケル複合酸化物を製造でき、これを用いた電池は大きい５Ｖ領域容量を示すことが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開平０９－１４７８６７号公報

特許文献2：特開２００１－１８５１４５号公報

特許文献3：特開２００２－１５８００７号公報

### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：中村龍哉、「５Ｖ級高電圧正極の研究開発」、第８８回新電池構想部会講演会、電気化学会電池技術委員会新電池構想部会、２０１４年７月１４日、ｐ．１１－１９

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 一般的に、リチウム遷移金属複合酸化物系の正極材料には、粒子径が大きく比表面積の小さい材料が用いられる。これにより、高温環境での正極材料からの遷移金属の溶出を抑制し、高温サイクル特性や高温貯蔵特性を向上させている。

[0010] 粒子径の大きいリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法としては、例えば、その合成を高温焼成により行って粒子成長を促進させる方法が挙げられる。しかしながら、ニッケルを多く（モル比でＮｉ／Ｍｎ＝１／３程度）含む大粒子径のスピネル構造のマンガン酸リチウムを製造するに当たり、マンガン化合物、ニッケル化合物、リチウム化合物を混合して、高温で、特に８００℃を超えるような温度で焼成を行うと、焼成過程で酸素欠損が生じやすく、そのために$Mn^{3+}$が生成し、ＮｉとＭｎの置換が進まず、一部が酸化ニッケル（ＮｉＯ）として析出する。すなわち、ニッケルを多く含むスピネル構造のマンガン酸リチウムは高温では不安定であり、スピネル構造の$Li_{(1+x)}Mn_{(2-x-y)}Ni_yO_4$と酸化ニッケルの混合物となってしまう。

[0011] 例えば前記特許文献２では、マンガンとニッケルが均一に分布した混合水酸化物を作製し、それとリチウム化合物を反応させることで、酸化ニッケル等の副相の無いスピネル構造のリチウムマンガンニッケル複合酸化物を製造しようとするものであるが、この方法によっても、大きな粒子を作製するために８００℃を超えるような温度で焼成を行うと、酸化ニッケルの生成抑制は困難であるという問題がある。

[0012] また、前記特許文献３では、８５０℃以上で焼成後、さらに６００～８００℃で加熱し、酸素欠損を回復することが記載されている。しかし、この方法でも最初の焼成での酸化ニッケルの生成抑制は困難であり、６００～８００℃での再度加熱によっても、一度形成された酸化ニッケルは消失せず、残存してしまうという問題がある。

[0013] 非特許文献１の技術はゾルゲル法を採用しているため、高ニッケル量であ

りながら酸化ニッケル等の副相の無いスピネル構造のリチウムマンガンニッケル複合酸化物が製造可能であるが、その粒子径が小さい。そのため、加熱によって粒子成長させようとすると、前記と同様に酸化ニッケルの生成抑制が困難であるという問題がある。また、工業的生産性も高くない。

## 課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、高温でも安定に存在可能で、副相である酸化ニッケルが生成しくにくい、ニッケル量の少ないスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を前駆体として用いることにより、ニッケルを多く含んでいるにもかかわらず副相である酸化ニッケルの生成量が少ない５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造できること、特に、粒子径が大きい５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造にも適用できることを見出し、本発明に至った。

[0015] すなわち、本発明（１）は、少なくとも前駆体を含む原料からの合成により、５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造する方法であって、前記前駆体は、マンガンに対するニッケルのモル比（Ｒａ＝Ｎｉ／Ｍｎ）が０．１０≦Ｒａ≦０．２９のスピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物である、５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。

[0016] 本発明（２）は、前記原料が、さらに、リチウム化合物とニッケル化合物とを含む混合物である、（１）に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。

[0017] 本発明（３）は、前記合成が、前記原料を焼成する工程を含む、（１）又は（２）に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。

[0018] 本発明（４）は、前記焼成を、６００～７５０℃の範囲の温度で行う（３）に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。

[0019] 本発明（５）は、前記焼成を、酸素を含む雰囲気で行う（３）又は（４）に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。

[0020] 本発明（６）は、前記原料において、ニッケル化合物に対するリチウム化合物の混合比が、ニッケルに対するリチウムのモル比（Ｌｉ／Ｎｉ）で０．３～０．７である、（２）～（５）のいずれかに記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。

[0021] 本発明（７）は、前記リチウム化合物及びニッケル化合物の融解温度又は分解温度がそれぞれ７５０℃未満である、（２）～（６）のいずれかに記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。

[0022] 本発明（８）は、前記リチウム化合物が、酢酸リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウムから選ばれる少なくとも一種である（２）～（７）のいずれかに記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。

[0023] 本発明（９）は、前記ニッケル化合物が、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルから選ばれる少なくとも一種である（２）～（８）のいずれかに記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。

[0024] 本発明（１０）は、平均一次粒子径が０．７μｍ以上であり、飽和磁化が８５ｅｍｕ／ｇ以上である５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物である。

[0025] 本発明（１１）は、平均一次粒子径が０．７μｍ以上であり、キュリー温度が１１０Ｋ以上である５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物である。

[0026] 本発明（１２）は、（１０）又は（１１）に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を含む正極である。

[0027] 本発明（１３）は、（１０）又は（１１）に記載の５Ｖ級スピネル構造リ

チウムニッケルマンガン複合酸化物を含む正極、負極及び電解質を備える蓄電デバイスである。

[0028] 本発明（１４）は、前記負極がチタン酸リチウムを含む（１３）に記載の蓄電デバイスである。

本発明（１５）は、目的とする製造物よりもニッケル含有量が相対的に少ない前駆体、リチウム化合物、及びニッケル化合物を混合物として含む原料からの合成により、スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造する方法であって、前記前駆体は、マンガンに対するニッケルのモル比（Ｒａ＝Ｎｉ／Ｍｎ）が０．１０≦Ｒａ≦０．２９ であり、前記合成が、前記原料を焼成する工程を含む、５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。

## 発明の効果

[0029] 本発明により、ニッケルを多く（Ｎｉ／Ｍｎ＝１／３程度（モル比））含むスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造することができる。本発明では、副相である酸化ニッケルの生成を抑制することができるため、５Ｖ領域（４．７Ｖ付近）の容量が大きく出るようになり、容量の大きい高電位正極材料として好適に用いることができるため、蓄電デバイスの高エネルギー密度化が図れる。また、本発明では、粒子径を大きく比表面積を小さくできるため、高温でも優れた特性を示す蓄電デバイスが得られる。

## 図面の簡単な説明

[0030] [図1]実施例１で作製したスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物（低Ｎｉスピネル ＬＮＭＯ）の粉末Ｘ線回折図である。

[図2]実施例１で合成したスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物（高Ｎｉスピネル ＬＮＭＯ）の粉末Ｘ線回折図である。

[図3]比較例１で合成したスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物の粉末Ｘ線回折図である。

[図4]実施例１で合成したスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物（高Ｎｉスピネル ＬＮＭＯ）を用いて作製したコインセルの放電曲線であ

る。

[図5]比較例１で合成したスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を用いて作製したコインセルの放電曲線である。

## 発明を実施するための形態

[0031] （５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物とその製造方法）

本発明において、５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物とは、後述するとおり、特定の条件で測定した平均放電電圧が４．５Ｖ以上であるようなスピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物のことをいう。

本発明の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法は、ニッケル含有量の少ないスピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を前駆体として用いる製造方法である。具体的には、マンガンに対するニッケルのモル比（Ｒａ＝Ｎｉ／Ｍｎ）が０．１０≦Ｒａ≦０．２９であるスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を前駆体として用いる５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法である。本明細書において、前駆体である、マンガンに対するニッケルのモル比（Ｒａ＝Ｎｉ／Ｍｎ）が０．１０≦Ｒａ≦０．２９であるスピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を「低ＮｉスピネルＬＮＭＯ」と、本発明の製造方法で得られる５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を「高ＮｉスピネルＬＮＭＯ」と、それぞれ記載することがある。

[0032] 低ＮｉスピネルＬＮＭＯの結晶構造は、粉末Ｘ線回折法を用いてスピネル構造に基づいたピークにより確認できる。具体的にはＰＤＦ＃３２－０５８１に記載の主要なピーク位置（ＣｕＫα１線を用いたＸ線回折で２θが１８．８°、３６．４°、４４．３°）を対比して確認する。なお、ピークの位置は組成等により多少変動し得るため、各ピーク位置が±２°ほど変動したものも同構造に含む。

[0033] 低ＮｉスピネルＬＮＭＯは、前述のとおり、マンガンに対するニッケルの

モル比（Ｒａ＝Ｎｉ／Ｍｎ）が０．１０≦Ｒａ≦０．２９であれば特に制限は無く、任意のものを用いることができる。Ｒａの下限は、好ましくは０．１１、より好ましくは０．１８であり、さらに好ましくは０．２５であり、また、Ｒａの上限は、好ましくは０．２８、より好ましくは０．２７であり、さらに好ましくは０．２６である。Ｒａが小さすぎると、目的とする高ＮｉスピネルＬＮＭＯのニッケル量との差が大きいため、高ＮｉスピネルＬＮＭＯ合成時に、組成ズレが起こりやすく、又、合成に要する時間が長くなる。Ｒａが大きすぎると、高温安定性が低下し酸化ニッケルが形成されやすくなるため、前駆体として好ましくなく、特に、粒子径の大きい前駆体が得られづらくなる。マンガンに対するニッケルのモル比（Ｒａ＝Ｎｉ／Ｍｎ）は、ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光分析）、ＷＤＸ（波長分散型Ｘ線分光分析）、あるいはＩＣＰ発光分光分析法などにより測定する。

[0034] 低ＮｉスピネルＬＮＭＯの組成は、一般式を用いて下記式１として表すこともできる。式１は、例えばＩＣＰ発光分光分析法によりＬｉ、Ｍｎ、Ｎｉ量を測定し、電気的中性を保つように酸素量を決定することによって求めることができる。酸素濃度分析装置により直接酸素濃度を求めてもよい。また、Ｌｉ、Ｍｎ、Ｎｉ以外にも他の元素を含有していてもよい。他の元素としては、例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｃ、Ｇｅ、Ｖ、Ｃｒ、Ｚｒ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｒｕ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｐｂ、及びＳｉが挙げられる。

（式１）：$Li_{a1}(Ni_{b1}Mn_{c1})O_{d1}$（ただし、式中は、各々０．９５≦ａ１≦１．０５、０．２≦ｂ１≦０．４５、１．５５≦ｃ１≦１．８０、ｂ１+ｃ１＝２、３．８≦ｄ１≦４、０．１０≦ｂ１／ｃ１≦０．２９）

[0035] 低ＮｉスピネルＬＮＭＯの平均一次粒子径には特に制限は無く、任意の平均一次粒子径のものを用いることができる。本発明の製造方法では、高ＮｉスピネルＬＮＭＯの平均一次粒子径は低ＮｉスピネルＬＮＭＯの平均一次粒子径によってほぼ決定されるため、高ＮｉスピネルＬＮＭＯの目的とする平均一次粒子径に合わせて、用いる低ＮｉスピネルＬＮＭＯの平均一次粒子径

を決定するのが好ましい。特に、一次粒子径の大きい低ＮｉスピネルＬＮＭＯを前駆体として用いると、一次粒子径の大きい高ＮｉスピネルＬＮＭＯが得られやすくなるため好ましい。低ＮｉスピネルＬＮＭＯの平均一次粒子径を０．７μｍ以上とすると、平均一次粒子径が０．７μｍ以上という一次粒子径の大きい高ＮｉスピネルＬＮＭＯを製造しやすいため好ましく、１．０μｍ以上であるとより好ましい。ここで平均一次粒子径とは、ＢＥＴ比表面積の測定値から粒子形状を真球と見なして算出した粒子径ｒ＝６／（比表面積×真密度）のことをいう。

[0036] 低ＮｉスピネルＬＮＭＯの平均二次粒子径には特に制限は無く、任意の平均二次粒子径のものを用いることができる。本発明の製造方法では、高ＮｉスピネルＬＮＭＯの平均二次粒子径は低ＮｉスピネルＬＮＭＯの平均二次粒子径によってほぼ決定されるため、高ＮｉスピネルＬＮＭＯの目的とする平均二次粒子径に合わせて、用いる低ＮｉスピネルＬＮＭＯの平均二次粒子径を決定するのが好ましい。特に、二次粒子径の大きい低ＮｉスピネルＬＮＭＯを前駆体として用いると、二次粒子径の大きい高ＮｉスピネルＬＮＭＯが得られやすくなるため好ましい。例えば、平均二次粒子径が２０～３０μｍの高ＮｉスピネルＬＮＭＯを製造する場合には、平均二次粒子径が２０～３０μｍの低ＮｉスピネルＬＮＭＯを用いるとよい。平均二次粒子径は、レーザー回折／散乱法により測定する。

[0037] 低ＮｉスピネルＬＮＭＯの比表面積には特に制限は無く、任意の比表面積のものを用いることができる。本発明の製造方法では、高ＮｉスピネルＬＮＭＯの比表面積は低ＮｉスピネルＬＮＭＯの比表面積によってほぼ決定されるため、高ＮｉスピネルＬＮＭＯの目的とする比表面積に合わせて、用いる低ＮｉスピネルＬＮＭＯの比表面積を決定するのが好ましい。特に、比表面積の小さい低ＮｉスピネルＬＮＭＯを前駆体として用いると、比表面積の小さい高ＮｉスピネルＬＮＭＯが得られやすくなるため好ましい。例えば、比表面積が０．１～２．０$m^2$／ｇの高ＮｉスピネルＬＮＭＯを製造する場合には、比表面積が０．１～２．０$m^2$／ｇの低ＮｉスピネルＬＮＭＯを用いると

よい。比表面積の測定方法は、窒素吸着によるＢＥＴ一点法により行う。

[0038] 低ＮｉスピネルＬＮＭＯは、本質的に酸化ニッケルの含有量が少ないものではあるが、酸化ニッケルの含有量は少ないほど好ましい。このような低ＮｉスピネルＬＮＭＯを前駆体に用いると、高ＮｉスピネルＬＮＭＯを製造したときの酸化ニッケルの含有量を低減することができる。具体的には、粉末Ｘ線回折において酸化ニッケルの明確なピークが観察されないものが好ましく、リートベルト解析によって求める酸化ニッケルの含有量が２質量％以下であるものがより好ましく、１．５質量％以下であると更に好ましい。

[0039] このような前駆体を用いて製造された５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物（高ＮｉスピネルＬＮＭＯ）は、５Ｖ領域（４．７Ｖ付近）の容量が大きく、容量の大きい高電位正極材料として好適に用いることができるため、蓄電デバイスの高エネルギー密度化が図れる。また、粒子径が大きく比表面積が小さいものを製造することが可能であり、高温でも優れた特性を示す蓄電デバイスが得られる。

[0040] このような前駆体を用いて高ＮｉスピネルＬＮＭＯを製造する方法としては、例えば、少なくとも前記前駆体と、リチウム化合物と、ニッケル化合物とを含む混合物を原料として高ＮｉスピネルＬＮＭＯを合成する方法が挙げられる。

[0041] 前記リチウム化合物には特に制限は無く、任意のリチウム化合物を用いてよい。前記ニッケル化合物にも特に制限は無く、任意のニッケル化合物を用いてよい。リチウムとニッケルを含む化合物を用いてもよい。

[0042] リチウム化合物と、ニッケル化合物と、低ＮｉスピネルＬＮＭＯの配合比は、次のようにして決定する。目的とする高ＮｉスピネルＬＮＭＯのＮｉ／Ｍｎモル比に対して、低ＮｉスピネルＬＮＭＯでは不足している分のＮｉ量に相当する量を、配合するニッケル化合物量とする。リチウム量は、単相の高ＮｉスピネルＬＮＭＯが得られる範囲で適宜決定することができる。一つ例を挙げると、前駆体$LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$を１５モル、酢酸Ｌｉを１モル、酢酸Ｎｉを２モル混合して酸素を含む雰囲気で高ＮｉスピネルＬＮＭＯ

を合成すると、２モルの$O_2$を取り込んで１６モルの$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$が得られることになる。

[0043] 前述のリチウム化合物と、ニッケル化合物と、低ＮｉスピネルＬＮＭＯの混合物の調製は任意の方法で行ってよい。これらの混合は、乾式で行っても湿式で行ってもいずれでもよく、制限は無い。これらの混合は、公知の方法で、公知の混合機や粉砕機等の混合設備を用いて行うことができる。例えば、乾式混合の場合、リチウム化合物と、ニッケル化合物と、低ＮｉスピネルＬＮＭＯを混合設備に投入し、混合設備を運転させればよい。先にいずれかひとつ又はふたつを投入して運転を開始してから後で残りを投入してもよく、全てを投入してから運転を開始してもよい。湿式混合の場合、前記原料及び媒液を混合設備に投入し、混合設備を運転させればよい。この場合も混合順序には特に制限は無い。媒液としては、例えば水や、アルコール等の有機溶媒を用いることができる。このとき、リチウム化合物やニッケル化合物は媒液溶解性、例えば水溶性のものを用いてもよく、不溶性のものを用いてもよい。混合状態には特に制限は無く、例えば、各原料が巨視的に偏在していない程度に混合されていればよい。混合状態を高めて反応性を上げるために、粉砕混合や湿式混合を行ってもよい。混合物の調製に用いることができる公知の混合機としては、例えば、ヘンシェルミキサー、Ｖ型混合機、パウダーミキサー、ダブルコーンブレンダー、タンブラーミキサーなどが好ましく用いられる。混合時の雰囲気、時間、温度、撹拌条件等は原料や設備などに応じて適宜設定すればよい。湿式混合を行った場合には、任意の方法で乾燥を行えばよい。

[0044] 上記混合物は、高ＮｉスピネルＬＮＭＯの合成に先立ち、圧縮処理を行ってもよい。また、圧縮成型によりペレット化してもよい。圧縮することにより、より原料同士の反応性が向上し、酸化ニッケルの生成をより低減することができる。このとき、成型密度２ｇ／ｃｍ$^3$以上の成型体を作成することにより、高ＮｉスピネルＬＮＭＯ粒子が生成しやすい。圧縮には公知の加圧（成型）機、圧縮（成型）機を用いることができ、例えば、ローラーコンパク

ター、ローラークラッシャー、ペレット成型機などが挙げられる。

[0045] このような混合物を原料として高ＮｉスピネルＬＮＭＯを合成する方法としては、例えば、該原料を焼成して高ＮｉスピネルＬＮＭＯを合成する方法が挙げられる。

[0046] この場合、焼成温度は、高ＮｉスピネルＬＮＭＯが安定に存在することができ、リチウムとニッケルの低ＮｉスピネルＬＮＭＯ内への充分な拡散が可能な範囲とすればよい。焼成時間には特に制限は無く、原料の反応が充分に起こる時間であればよい。具体的には５～３０時間とすればよい。焼成は一定の温度で行ってもよく、途中で温度を何段階かに変えてもよい。また、焼成は一回だけ行ってもよく、複数回行ってもよい。焼成ごとに試料の圧縮処理を行なってもよく、焼成後に粉砕機を用いた解砕処理を行ってもよい。昇温速度、降温速度には特に制限は無く、任意に設定してよい。

[0047] 前記焼成温度は、６００～７５０℃の範囲とすると好ましく、６００～７００℃の範囲がより好ましく、６５０～７００℃の範囲がさらに好ましい。焼成温度がこの範囲であると、高ＮｉスピネルＬＮＭＯが安定に存在することができ、表面にリチウムとニッケルを含む化合物の被膜が形成されたコア／シェル粒子となることが無く、表面側がニッケルリッチの傾斜組成の粒子となることも無い、組成均質性の高く酸化ニッケルの形成の抑制された高ＮｉスピネルＬＮＭＯ粒子が得られやすくなる。焼成温度が７００℃を超えたあたりからスピネルＬＮＭＯを構成する酸素が脱離しやすくなり、７５０℃を超えるとそれが顕著に起こるようになり、スピネルＬＮＭＯが安定に存在できなくなる。酸素脱離が顕著に起こると、スピネルＬＮＭＯ中のマンガンの一部が４価から３価になってしまい、結果として酸化ニッケルが形成されてしまう。焼成温度が６００℃未満であると、リチウムとニッケルの低ＮｉスピネルＬＮＭＯ内への拡散が起こりづらくなり、組成均質性の高い高ＮｉスピネルＬＮＭＯ粒子が得られづらくなったり、別相が形成されやすくなる。

[0048] 低ＮｉスピネルＬＮＭＯから高ＮｉスピネルＬＮＭＯを得るには、リチウ

ム化合物とニッケル化合物以外に酸素も必要であるが、酸素を含んでいれば焼成を行う雰囲気は大気、酸素雰囲気どちらでも行うことができる。いずれの雰囲気でも本発明の製造方法の効果が発揮されるが、酸素雰囲気で焼成を行うと、酸素脱離が起こりづらくなり、スピネルＬＮＭＯ中のマンガンの４価から３価への変化を抑制でき、結果として酸化ニッケルの形成が抑制できるため好ましい。

[0049] 前記混合物中で低ＮｉスピネルＬＮＭＯに配合するリチウム化合物とニッケル化合物の配合比は、ニッケルに対するリチウムのモル比（Ｌｉ／Ｎｉ）が０．３～０．７となるような量とするのが好ましい。このような配合とすると、リチウムとニッケルの低ＮｉスピネルＬＮＭＯ内への拡散の際にスピネル構造が維持されやすく、別相の形成の抑制が容易である。また、表面にリチウムとニッケルを含む化合物の被膜が形成されたコア／シェル粒子となることが無く、表面側がニッケルリッチの傾斜組成の粒子となることも無い、組成均質性の高く酸化ニッケルの形成の抑制された高ＮｉスピネルＬＮＭＯ粒子が更に得られやすくなる。

[0050] 本発明の製造方法では、前駆体として、高温でも安定に存在可能な低ＮｉスピネルＬＮＭＯを用いる。このような低ＮｉスピネルＬＮＭＯは、高温での熱処理が可能なため、大粒子径で副相の少ないものが容易に得られる。これを前駆体として用いて、組成を調整するための材料と共に比較的低温で焼成することにより、大粒子径で副相が少なく、組成も均質な高ＮｉスピネルＬＮＭＯが得られる。

[0051] リチウム化合物は、その融解又は分解温度が７５０℃未満であるリチウム化合物を用いると好ましく、７００℃未満であるとより好ましい。このようなリチウム化合物を用いると、低ＮｉスピネルＬＮＭＯ内へのリチウムの拡散が起こりやすく、前述のスピネルＬＮＭＯを構成する酸素の脱離が起こりづらい温度域でも充分な反応が可能となるため、組成均質性の高く酸化ニッケルの形成の抑制された高ＮｉスピネルＬＮＭＯ粒子が更に得られやすくなる。このようなリチウム化合物としては、酢酸リチウム（融点２８６℃）、

硝酸リチウム（融点２６１℃）、水酸化リチウム（融点４６２℃）、塩化リチウム（融点６１３℃）、臭化リチウム（融点５４７℃）、ヨウ化リチウム（融点４４６℃）から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましく、中でも、より低温で融解し、有害ガスが発生しない酢酸リチウムを用いることがより好ましい。

[0052] ニッケル化合物は、その融解又は分解温度が７５０℃未満であるニッケル化合物を用いると好ましい。このようなニッケル化合物を用いると、低Ｎｉスピネル型ＮＭＯ内へのニッケルの拡散が起こりやすく、前述のスピネル型ＮＭＯを構成する酸素の脱離が起こりづらい温度域でも充分な反応が可能となるため、組成均質性の高く酸化ニッケルの形成の抑制された高Ｎｉスピネル型ＮＭＯ粒子が更に得られやすくなる。このようなニッケル化合物としては、酢酸ニッケル（融点２５０℃）、硝酸ニッケル（融点５６．７℃）、硫酸ニッケル（融点１００℃）から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましく、中でも、より低温で融解し、有害ガスが発生しない酢酸ニッケルを用いることがより好ましい。

[0053] 本発明において、５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物とは、以下の条件で測定した平均放電電圧が４．５Ｖ以上であるようなスピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物のことをいう。

正極活物質としてリチウムニッケルマンガン複合酸化物粉末８８質量％、導電剤としてアセチレンブラック５質量％、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）７質量％を含み、分散媒にＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を用いたスラリーを調製する。このスラリーを厚さ２０μｍのアルミニウム箔からなる集電体に活物質量が９．１ｍｇ／ｃｍ$^2$となるように片面に塗布し、乾燥、合剤密度が２．８ｇ／ｃｍ$^3$になるようにプレスし、その後１３０℃で８時間減圧乾燥を行って正極を作製する。

乾燥アルゴン中で、コインセル用に形状を合わせた前記正極とリチウム金属箔とをセパレータを介して対向させる。これらの部材をコインセルに入れ、電解液を注ぎ、セパレータと電極に充分に電解液が含浸された状態で、コ

インセルを密閉する。なお、電解液には、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）が体積比率１：２で混合された混合溶媒に電解質としてのＬｉＰＦ$_6$を１．０モル／リットル溶解させたものを使用する。作製したコインセルに対して、２５℃環境下、０．２Ｃで、セル電圧が４．９Ｖになるまで定電流で充電した後、０．２Ｃで、セル電圧が３．５Ｖに到達するまでの定電流で放電させる。平均放電電圧は、上述の容量測定において放電時の電圧－容量曲線を描いたときに、容量の中点に対応する電圧のことを言う。

[0054] 高ＮｉスピネルＬＮＭＯの結晶構造は、先に述べた方法と同様、粉末Ｘ線回折法を用いてスピネル構造に基づいたピークにより確認できる。具体的にはＰＤＦ＃３２－０５８１に記載の主要なピーク位置（１８．８°、３６．４°、４４．３°）を対比して確認する。なお、ピークの位置は組成等により多少変動し得るため、各ピーク位置が±２°ほど変動したものも同構造に含む。

[0055] 本発明の高ＮｉスピネルＬＮＭＯの平均一次粒子径は、０．７～２．５μｍの範囲とすることができ、好ましくは１．０～２．３μｍの範囲とすることもできる。また、そのＢＥＴ比表面積は０．１～２．０ｍ$^2$／ｇとすることができる。この範囲とすることで活物質として用いたときの高温特性やサイクル劣化の少ない粒子を得られる。加えて、平均二次粒子径を２０～３０μｍとすることもできるため、電極製造時の塗工性など、工程ハンドリング性もよい。平均一次粒子径はＢＥＴ比表面積の測定値から粒子形状を真球と見なして次式により算出する。粒子径ｒ＝６／（比表面積×真密度）。平均二次粒子径はレーザー回折／散乱法により測定する。比表面積の測定方法は、窒素吸着によるＢＥＴ一点法により行う。

[0056] 本発明の高ＮｉスピネルＬＮＭＯは、その平均一次粒子径が０．７μｍ以上という大粒子であっても、その飽和磁化を８５ｅｍｕ／ｇ以上とすることができ、９５ｅｍｕ／ｇ以上とすることもできる。飽和磁化はスピネルＬＮＭＯ中の酸化ニッケルなどの不純物量を反映し、飽和磁化が大きいほど不純

物量が少ないことを表す。飽和磁化は磁気天秤を用いて試料の低温磁性を測定し、その値から算出する。

[0057] 本発明の高ＮｉスピネルＬＮＭＯは、その平均一次粒子径が０．７μｍ以上という大粒子であっても、そのキュリー温度を１１０Ｋ以上とすることができ、１２０Ｋ以上とすることもできる。キュリー温度はスピネルＬＮＭＯ中のニッケルとマンガンの固溶度を反映し、キュリー温度が高いほどスピネルＬＮＭＯ相中におけるニッケルの固溶度が高いことを表す。キュリー温度は磁気天秤を用いて試料の低温磁性を測定し、その値から算出する。

このようなことから本発明の高ＮｉスピネルＬＮＭＯは、酸化ニッケルなどの不純物量が少なく、しかも、高いニッケルの固溶度を有する観点から、その平均一次粒子径が０．７μｍ以上であり、飽和磁化が８５ｅｍｕ／ｇ以上であり、しかも、キュリー温度が１１０Ｋ以上であるのが好ましく、より好ましくは、その平均一次粒子径が０．７μｍ以上であり、飽和磁化が９５ｅｍｕ／ｇ以上であり、しかも、キュリー温度が１２０Ｋ以上である。

[0058] 高ＮｉスピネルＬＮＭＯにおいて、マンガンに対するニッケルのモル比（Ｒｂ＝Ｎｉ／Ｍｎ）は、それを製造するのに用いた前駆体のＲａに比して、Ｒａ＜Ｒｂ≦１／３とする。特に、Ｒｂは、好ましくは０．２９～１／３の範囲にでき、より好ましくは０．３１～１／３にでき、さらに好ましくは１／３程度とすることも可能である。マンガンに対するニッケルのモル比（Ｒｂ＝Ｎｉ／Ｍｎ）は、ＥＤＸ、ＷＤＸ、ＩＣＰなどにより測定することができる。測定バラツキ等で上限を超えるＲｂ測定値が得られる可能性もあるが、スピネル構造単相であれば理論上、Ｎｉ／Ｍｎ比は１／３以下になるため本発明に包含される。

[0059] 本発明の高ＮｉスピネルＬＮＭＯ中の酸化ニッケルの含有量が少ないことは、次の方法によっても確認できる。粉末Ｘ線回折において酸化ニッケルの明確なピークが観察されないものとすることができ、中でも、リートベルト解析によって求める酸化ニッケルの含有量を２質量％以下とすることができ、更に、１．５質量％以下とすることもできる。

[0060] このように、本発明の製法で製造される高ＮｉスピネルＬＮＭＯにおいては、モル比（Ｒｂ＝Ｎｉ／Ｍｎ）は、それを製造するのに用いた前駆体のＲａに比して、Ｒａ＜Ｒｂ≦１／３であって、ニッケルの含有量が多い。また、飽和磁化からわかるように酸化ニッケル等の不純物含有量が少なく、キュリー温度からわかるようにニッケルとマンガンの固溶度も高いため、５Ｖ領域（４．７Ｖ付近）の容量が大きく出る。具体的には、前述の平均放電電圧測定で説明した方法で電圧－容量曲線を描いたとき、４．５Ｖ以上の放電容量で１２０ｍＡｈ／ｇ以上が得られ、特に１３０ｍＡｈ／ｇ以上も得られる。従って、容量の大きい高電位正極材料として好適に用いることができるようになり、蓄電デバイスの高エネルギー密度化が図れる。

[0061] 高ＮｉスピネルＬＮＭＯの組成は、一般式を用いて下記式２として表すこともできる。式２は、例えばＩＣＰ発光分光分析法によりＬｉ、Ｍｎ、Ｎｉ量を測定し、電気的中性を保つように酸素量を決定することによって求めることができる。酸素濃度分析装置により直接酸素濃度を求めてもよい。また、Ｌｉ、Ｍｎ、Ｎｉ以外にも他の元素を含有していてもよい。他の元素としては、例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｃ、Ｇｅ、Ｖ、Ｃｒ、Ｚｒ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｒｕ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｐｂ、及びＳｉが挙げられる。

（式２）：$Li_{a2}(Ni_{b2}Mn_{c2})O_{d2}$（ただし、式中は、各々０．９５≦ａ２≦１．０５、０．４５≦ｂ２≦０．５０、１．５０≦ｃ２≦１．５５、ｂ２+ｃ２＝２、３．８≦ｄ２≦４）

[0062] 本発明の製造方法は、粒子径が大きく低比表面積のスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造に特に好適であるが、粒子径の小さい、大比表面積のスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造に適用することも可能であり、酸化ニッケルの生成を抑制することができる。

また、本発明の製造方法は、ニッケルを多く（Ｎｉ／Ｍｎ＝１/３程度）含むスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造に特に好適で

あるが、ニッケル量のそれほど多くないスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造に適用することも可能であり、酸化ニッケルの生成を抑制することができる。

[0063] （前駆体であるスピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の作製方法）

次に、前駆体である低ＮｉスピネルＬＮＭＯの作製方法（製造方法）について説明する。低ＮｉスピネルＬＮＭＯの製造方法には特に制限は無く、公知の製造方法を用いることができる。例えば、所定量のリチウム化合物とニッケル化合物とマンガン化合物を媒液中で混合し、乾燥後、焼成する湿式法、前記湿式法の中でも、乾燥を噴霧乾燥により行う方法や、所定量のリチウム化合物とニッケル化合物とマンガン化合物を乾式で混合し、焼成する乾式法などが挙げられる。また、事前にニッケルとマンガンを含む化合物を調製した後、上記方法を適用することもできる。

[0064] マンガン化合物としては、マンガン原子を含む無機または有機の化合物を用いることができ、特に制限は無い。例えば、塩化マンガン、硫酸マンガン、酸化マンガン、炭酸マンガン、炭酸マンガン水和物、水酸化マンガン及びオキシ水酸化マンガンからなる群から選ばれる少なくとも１つを用いることができる。

[0065] ニッケル化合物としては、ニッケル原子を含む無機または有機の化合物を用いることができ、特に制限は無い。例えば、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、炭酸ニッケル水和物及びオキシ水酸化ニッケルからなる群から選ばれる少なくとも１つを用いることができる。

[0066] ニッケルとマンガンを含む化合物としては、所定比のニッケル原子及びマンガン原子を含む無機または有機の化合物を用いることができ、特に制限は無い。市販の物を入手してもよく、前記ニッケル化合物とマンガン化合物の混合物を焼成する方法、前記ニッケル化合物とマンガン化合物を溶解した水溶液にアルカリやアンモニアを添加して水酸化物を共沈させる方法、その水

酸化物を更に焼成して酸化物とする方法、などによって調製してもよい。

[0067] このようにして得られたマンガンとニッケルを含む酸化物の平均二次粒子径（レーザー回折／散乱法）は、１０～３０μｍの範囲であると好ましい。また、比表面積は２０～３０ｍ$^2$／ｇが好ましい。この範囲とすることで、リチウムとの反応性が更に高くなる。

[0068] 次いで、ニッケル化合物及びマンガン化合物又はニッケルとマンガンを含む化合物と、リチウム化合物とを、混合し、焼成することで低Ｎｉスピネル ＬＮＭＯが得られる。

[0069] 低ＮｉスピネルＬＮＭＯの製造に用いるリチウム化合物としては、リチウム原子を含む無機または有機の化合物を用いることができる。例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウムを用いることができる。これらの中でもリチウム源として、酢酸リチウム、水酸化リチウムおよび硝酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも１つを用いることで、低ＮｉスピネルＬＮＭＯが形成されやすく好ましい。

[0070] これらの混合は、乾式で行っても湿式で行ってもいずれでもよく、制限は無い。これらの混合は、公知の方法で、公知の混合機や粉砕機等の混合設備を用いて行うことができる。例えば、乾式混合の場合、各原料を混合設備に投入し、混合設備を運転させればよい。先にいずれかひとつ又はふたつを投入して運転を開始してから後で残りを投入してもよく、全てを投入してから運転を開始してもよい。湿式混合の場合、前記原料及び媒液を混合設備に投入し、混合設備を運転させればよい。この場合も混合順序には特に制限は無い。媒液としては、例えば水や、アルコール等の有機溶媒を用いることができる。このとき、リチウム化合物やニッケル、マンガンの化合物は媒液溶解性、例えば水溶性のものを用いてもよく、不溶性のものを用いてもよい。混合状態には特に制限は無く、例えば、各原料が巨視的に偏在していない程度に混合されていればよい。混合状態を高めて反応性を上げるために、粉砕混合や湿式混合を行ってもよい。混合物の調製に用いることができる公知の混合機としては、例えば、ヘンシェルミキサー、Ｖ型混合機、パウダーミキサ

ー、ダブルコーンブレンダー、タンブラーミキサーなどが好ましく用いられる。混合時の雰囲気、時間、温度、撹拌条件等は原料や設備などに応じて適宜設定すればよい。湿式混合を行った場合には、任意の方法で乾燥を行えばよい。

[0071] 上記混合物は、圧縮処理をしてから後述の焼成に供してもよい。また、圧縮成型によりペレット化してもよい。圧縮することにより、より原料同士の反応性が向上し、酸化ニッケルの生成をより低減することができる。このとき、成型密度２ｇ／ｃｍ$^3$以上の成型体を作成することにより、単相で粒子径の大きい低ＮｉスピネルＬＮＭＯ粒子が生成しやすい。圧縮には公知の加圧（成型）機、圧縮（成型）機を用いることができ、例えば、ローラーコンパクター、ローラークラッシャー、ペレット成型機などが挙げられる。

[0072] 次に、前記混合物を焼成し、低ＮｉスピネルＬＮＭＯを得る。焼成温度は７００～１０００℃の範囲であるとスピネル構造が形成されやすいため好ましい。焼成時間には特に制限は無く、原料の反応が充分に起こる時間であればよい。具体的には５～３０時間とすればよい。焼成は一定の温度で行ってもよく、途中で温度を何段階かに変えてもよい。また、焼成は一回だけ行ってもよく、複数回行ってもよい。一度上記温度範囲内で焼成を行い、その後、より低温で焼成を行ってもよい。焼成ごとに試料の圧縮処理を行なってもよく、焼成後に粉砕機を用いた解砕処理を行ってもよい。昇温速度、降温速度には特に制限は無く、任意に設定してよい。この工程で、焼成温度を高めにしたり、焼成時間を長くしたり、焼成回数を増やしたりすることで、粒子径が大きく比表面積の小さい低ＮｉスピネルＬＮＭＯが得られやすくなる。

[0073] 焼成を行う雰囲気は大気、酸素雰囲気どちらでも行うことができる。雰囲気に合わせて焼成条件を適宜設定してよい。酸素雰囲気で焼成を行うと、酸素脱離が起こりづらくなり、スピネルＬＮＭＯ中のマンガンの４価から３価への変化を抑制でき、結果として酸化ニッケルの形成が抑制できるため好ましい。

[0074] 前述の低ＮｉスピネルＬＮＭＯの製造においては、以下の方法（以降、「

シュウ酸法」と記載することもある）で得られるマンガンとニッケルを含む酸化物を、ニッケルとマンガンを含む化合物として用いると好ましい。

工程１：所定比のマンガン化合物とニッケル化合物とを含む水溶液と、蓚酸水溶液を混合し、マンガンとニッケルを含むシュウ酸化合物を含む沈澱物を得る工程。

工程２：該沈澱物を３５０～５００℃で熱処理してマンガンとニッケルを含む酸化物を得る工程。

[0075] 工程１は、マンガン化合物とニッケル化合物とを含む水溶液と、シュウ酸水溶液を混合し、マンガンとニッケルを含むシュウ酸化合物を含む沈澱物を得る工程である。マンガン化合物は前述のマンガン化合物のうち水溶性のものを用いればよく、特に制限はない。具体的には、硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガンが挙げられる。ニッケル化合物は前述のニッケル化合物のうち水溶性のものを用いればよく特に制限はない。具体的には、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケルが挙げられる。マンガン化合物とニッケル化合物とを含む水溶液はマンガン化合物とニッケル化合物とを水に溶解させることにより調製できる。水溶液中のマンガンとニッケルの濃度は特に制限されないが、操作性と経済性の観点から通常２０～４０質量％程度とすることが好ましい。シュウ酸水溶液は、シュウ酸を水に溶解させることにより調製できる。シュウ酸水溶液の濃度も、操作性と経済性の観点からの観点から通常５～１５質量％程度とすることが好ましい。

[0076] マンガン化合物とニッケル化合物とを含む水溶液と、シュウ酸水溶液との混合は、一度に全量混合してもよく、連続的又は断続的に添加してもよく、特に制限は無い。混合溶液のｐＨは、ｐＨ＝２～４の範囲となるようにするのが好ましい。この範囲とすることで、マンガンとニッケルをほぼ全量沈澱させることができるため、ニッケルとマンガンを含む化合物中のＮｉ／Ｍｎ組成比の目標値からのズレを抑制しやすくなる。前記範囲へのｐＨの調整は、シュウ酸水溶液をマンガン化合物とニッケル化合物とを含む水溶液に対して当量以上の混合量とすることで行うことができ、当量～２当量の混合量と

すると好ましい。反応温度には特に制限は無く、常温で行ってよい。生成した沈澱物は、必要に応じて、ろ別、洗浄、乾燥する。洗浄に用いる洗浄液のｐＨもｐＨ＝２～４の範囲となるようにするのが好ましく、例えば酢酸水溶液が好適に用いられる。

[0077] 工程２は、工程１で得られた沈澱物を３５０～５００℃で熱処理して、マンガンとニッケルを含む酸化物を得る工程である。前記沈澱物は、マンガンとニッケルを含むシュウ酸化合物を主体とする。これを前記温度範囲で熱処理し熱分解することで、マンガンとニッケルを含む酸化物が得られる。熱分解温度が３５０℃未満ではシュウ酸化合物の熱分解が不十分であり均一な組成の酸化物粒子粉末が得られにくく、一方、５００℃を越えると得られる酸化物粒子粉末のリチウムとの反応性が低下する。

[0078] このようにして得られたマンガンとニッケルを含む酸化物を、前述のとおり、リチウム化合物とともに焼成して、低ＮｉスピネルＬＮＭＯを得る。

[0079] ニッケルとマンガンを含む化合物の製造にシュウ酸法を用いると、次のような利点がある。

・工程１で得られるマンガンとニッケルを含むシュウ酸化合物を含む沈澱物は、ろ別、洗浄が容易である。水酸化物の沈澱物のような硬い塊状になることがないため、ハンドリングが容易であり、工業的に有利である。

・沈澱物を熱処理して得られるマンガンとニッケルを含む酸化物は、リチウムとの反応性が高い。それため、低ＮｉスピネルＬＮＭＯの製造に好適である。具体的には、これを用いて製造される低ＮｉスピネルＬＮＭＯ中の酸化ニッケルの存在量を低減しやすく、スピネル以外の別相も形成されづらい。また、粒子成長もしやすいため、粒子径の大きい低ＮｉスピネルＬＮＭＯが得られやすい。

[0080] （正極）

次に、前述の方法で製造されたスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を活物質として含んだ本発明の正極について説明する。正極は、正極集電体と正極活物質層を少なくとも含む。正極活物質層は、正極集電体

の片面もしくは両面に形成され、正極活物質を少なくとも含み、必要に応じて導電剤、結着剤、その他の材料も含んでよい。正極集電体には、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金を用いることができる。

[0081] 導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、又は黒鉛等を用いることができる。

[0082] 結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(ＰＴＦＥ)、ポリフッ化ビニリデン(ＰＶＤＦ)、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム(ＳＢＲ)、及びカルボキシメチルセルロース(ＣＭＣ)などを用いることができる。

[0083] 正極活物質層に含ませることができるその他の材料としては種々添加剤が挙げられ、例えば、ジニトリル化合物、フルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロパンスルホン、エチレンサルファイトなどを用いることができる。

[0084] 正極活物質、導電剤、及び結着剤の配合比は、正極活物質８０～９５質量％、導電剤３～１８質量％、結着剤２～１０質量％の範囲であることが好ましい。

[0085] 正極は、正極活物質、導電剤、及び結着剤を適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを集電体の片面もしくは両面に塗布し、乾燥することにより作製することができる。

[0086] 本発明の正極を用いることにより、５Ｖ領域（４．７Ｖ付近）の容量が大きく出るようになり、容量の大きい高電位正極として好適に用いることができるようになり、蓄電デバイスの高エネルギー密度化が図れる。また、高温でも優れた特性を示す蓄電デバイスが得られる。

[0087] （蓄電デバイス）

次に、前述の方法で製造されたスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を含んだ正極を備える本発明の蓄電デバイスについて説明する。本発明の蓄電デバイスは、スピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を含有する活物質を含む正極と、負極と、セパレータと、非水電解質と

、外装部材とを有する。正極は前述の正極を用いることができる。

[0088] 負極は、負極集電体と負極活物質層を少なくとも含む。負極活物質層は、負極集電体の片面もしくは両面に形成される。負極活物質層は、負極活物質を少なくとも含み、必要に応じて導電剤、結着剤、その他の材料も含んでよい。負極集電体には、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金や銅又は銅合金を用いることができる。

[0089] 負極活物質には、電荷担体となるＬｉイオンを吸蔵および放出可能な負極活物質が含まれる。負極活物質の組成や形状に特に制限はなく、従来から蓄電デバイスに用いられる物質の１種または２種以上を使用することができる。そのような負極活物質としては、例えばリチウム二次電池で一般的に用いられる炭素材料が挙げられる。上記炭素材料の代表例としては、グラファイトカーボン（黒鉛）、アモルファスカーボン等が挙げられる。少なくとも一部にグラファイト構造（層状構造）を含む粒子状の炭素材料（カーボン粒子）が好ましく用いられる。なかでも天然黒鉛を主成分とする炭素材料の使用が好ましい。上記天然黒鉛は鱗片状の黒鉛を球形化したものであり得る。また、黒鉛の表面にアモルファスカーボンがコートされた炭素質粉末を用いてもよい。その他、負極活物質として、チタン酸リチウム等の酸化物、ケイ素材料、スズ材料等の単体、合金、化合物、上記材料を併用した複合材料を用いることも可能である。また、リチウムイオン吸蔵電位が１．２Ｖ（対Ｌｉ／$Ｌｉ^{+}$）以上であるチタン酸化物も可能である。チタン酸化物として、$Ｌｉ_{4+x}Ｔｉ_{5}Ｏ_{12}$、$Ｌｉ_{2+x}Ｔｉ_{3}Ｏ_{7}$などのチタン酸リチウム、一般式$Ｈ_{2}Ｔｉ_{n}Ｏ_{2n+1}$で表されるチタン酸化合物、ブロンズ型酸化チタンから選択されるチタン酸化物を用いるのが好ましい。（ｘは０≦ｘ≦３を満たす実数であり、ｎは４以上の偶数である。）チタン酸化合物としては、例えば、$Ｈ_{2}Ｔｉ_{12}Ｏ_{25}$が挙げられる。

[0090] 上記チタン酸化物を負極活物質として用いて通常の４Ｖ級正極材料と組み合わせた蓄電デバイスとすると、炭素材料を負極活物質として用いた一般的に普及している蓄電デバイスと比較して、セル電圧が低いという問題があっ

た。そこで、本発明の高ＮｉスピネルＬＮＭＯを正極活物質に用いてチタン酸化物負極と組み合わせることにより、該蓄電デバイスのセル電圧を上記一般的な炭素系負極の蓄電デバイス並みに高めることができ、エネルギー密度の高い蓄電デバイスが期待できる。また、本発明のＬＮＭＯはスピネル構造であるため、負極としてスピネル構造のチタン酸化物$Li_{4+x}Ti_5O_{12}$を組み合わせると、炭素材料と比較しても安全性において飛躍的に向上される。

[0091] 前記導電剤は、負極に導電性を付与するために使われるものであり、構成される蓄電デバイスにおいて、化学変化を引き起こさない導電性材料であるならば、いかなるものでも使用可能であり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素ファイバのような炭素系物質、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末又は金属ファイバのような金属系物質、ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー、又はそれらの混合物を含む導電性材料などを用いることができる。

[0092] 結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(ＰＴＦＥ)、ポリフッ化ビニリデン(ＰＶＤＦ)、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム(ＳＢＲ)、及びカルボキシメチルセルロース(ＣＭＣ)などを用いることができる。

[0093] 負極活物質層に含ませることができるその他の材料としては公知の種々添加剤が挙げられる。

[0094] 負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質７０～９５質量%、導電剤０～２５質量%、結着剤２～１０質量%の範囲であることが好ましい。

[0095] 負極は、負極活物質、導電剤、及び結着剤を適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを集電体の片面もしくは両面に塗布し、乾燥することにより作製することができる。

[0096] セパレータは、正極と負極の間に配置され、正極と負極が接触するのを防止する。セパレータは、絶縁性材料で構成される。また、セパレータは、正

極及び負極の間を電解質が移動可能な形状を有する。

[0097] セパレータの例には、合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム、及び、セルロース系のセパレータを挙げることができる。

[0098] 前記非水電解液には、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液を用いる。前記非水溶媒としては非水系有機溶媒が用いられ、蓄電デバイスの電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質の役割を行う。このような非水系有機溶媒の例としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、又はその他の非プロトン性の溶媒を用いることができる。

[0099] 前記カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジプロピルカーボネート（ＤＰＣ）、メチルプロピルカーボネート（ＭＰＣ）、エチルプロピルカーボネート（ＥＰＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）などを用いることができる。

[0100] 前記エステル系溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、ｎ－プロピルアセテート、ジメチルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、デカノリド（ｄｅｃａｎｏｌｉｄｅ）、バレロラクトン、メバロノラクトン（ｍｅｖａｌｏｎｏｌａｃｔｏｎｅ）、カプロラクトン（ｃａｐｒｏｌａｃｔｏｎｅ）などを用いることができる。

[0101] 前記エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、２－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどを用いることができる。

[0102] 前記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどを用いることができる。

[0103] 前記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどを用いることができる。

[0104] 前記その他の非プロトン性溶媒としては、Ｒ－ＣＮ（Ｒは、$Ｃ_{2}$－$Ｃ_{20}$の直鎖状、分枝状又は環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環又はエーテル結合を含むことができる）などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、１，３－ジオキソランなどのジオキソラン類、スルホラン（ｓｕｌｆｏｌａｎｅ）類、などを用いることができる。

[0105] 前記リチウム塩の例には、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰ$Ｆ_{6}$）、四フッ化硼酸リチウム（ＬｉＢ$Ｆ_{4}$）、六フッ化ヒ素リチウム（ＬｉＡｓ$Ｆ_{6}$）、過塩素酸リチウム（Ｌｉ$ＣｌＯ_{4}$）、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド（Ｌｉ$Ｎ（ＣＦ_{3}ＳＯ_{2}）_{2}$、ＬｉＴＳＦＩ）及びトリフルオロメタスルホン酸リチウム（Ｌｉ$ＣＦ_{3}ＳＯ_{3}$）が含まれる。これらは、単独で用いても、２種以上を混合して用いても良い。

[0106] 前記非水電解液には添加剤を含ませてもよい。添加剤は、１種の物質のみでもよく、２種以上の物質の混合物であってもよい。具体的には、前記電解液は、スクシノニトリル（ＳＣＮ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、エチレンサルファイト（ＥＳ）及び１，３－プロパンスルトン（ＰＳ）からなる群から選択された一つ以上の添加剤をさらに含ませることができる。これらの物質は、正極及び／又は負極活物質に安定な被膜を形成する作用をもつと推測され、高温環境下でのガス発生を低減できる。

[0107] 前記添加剤の含有量は、前記非水系有機溶媒とリチウム塩との総量１００質量部当たり１０質量部以下とするのが好ましく、０．１～１０質量部とするとより好ましい。この範囲であると高温環境での電池特性を向上させることができる。前記添加剤の含有量は、１～５質量部とすると更に好ましい。

[0108] 電解液中の溶媒およびリチウム塩の種類及び濃度の測定には、公知の方法を用いることができる。溶媒の分析としては、例えば、ガスクロマトグラフ－質量分析法を用いることができ、溶媒、リチウム塩の分析には、例えば、ＮＭＲを用いることができる。

[0109] 外装部材としてはラミネート製フィルムや金属製容器を用いることができ

る。ラミネート製フィルムには、樹脂フィルムで被覆された金属箔からなる多層フィルムが用いられる。樹脂フィルムを形成する樹脂には、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）のような高分子を用いることができる。ラミネートフィルム製外装部材の内面は、ＰＰ及びＰＥのような熱可塑性樹脂により形成される。ラミネートフィルムの厚さは０．２ｍｍ以下であることが好ましい。

## 実施例

[0110] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0111] まず、評価方法について説明する。

[0112] （１）粉末Ｘ線回折

粉末Ｘ線回折法により、結晶構造の確認を行った。測定にはリガク製、ＵｌｔｉｍａｌＶを用いた。Ｘ線回折の測定条件は、線源はＣｕ－Ｋα１、ステップ幅が０．０２°、計測時間が１２．０°／ｍｉｎ、電流値は３０ｍＡ、電圧は４０ｋＶ、測定角度は１０．０～１２０．０°に設定して測定を行った。

[0113] （２）リートベルト解析

Ｘ線回折測定結果に対しリートベルト解析を行うことにより、酸化ニッケルの存在量を測定した。リートベルト解析には、解析用ソフトウエア「ＲＩＥＴＡＮ－２０００」を用いた。また、結晶構造は空間群ｆｄ－３ｍとして解析を行った。

[0114] （３）低温磁化測定

低温磁化測定から、飽和磁化及びキュリー温度を測定した。低温磁化測定は、自作の測定装置を用い、磁気天秤を用いて、一対の電磁石間に配置された試料が非一様な磁場によって受ける力を測定することで行った。具体的には、温度を４．２から２８０Ｋまで緩やかに上昇させながら、外部磁場を０～１０（ｋＯｅ）の間で変化させ、各々の外部磁場において試料に働く力を磁気天秤で測定した。別途、磁化既知の標準試料（マンガンタットン塩）の

測定により磁場勾配を求めた。この２つから磁化－温度曲線のグラフを作成し、飽和漸近則を用いて４．２Ｋにおける飽和磁化を求め、強磁性と常磁性の境界となるキュリー温度をアロットプロットを用いて決定した。４．２～７７（Ｋ）の温度範囲では液体ヘリウムを冷媒として用い、７７～２８０（Ｋ）の温度範囲では液体窒素を冷媒として用いた。

[0115] （４）ニッケルとマンガンのモル比

ニッケルとマンガンのモル比（Ｒａ、Ｒｂ）は、ＥＤＸ（ＨＯＲＩＢＡ製、ＥＭＡＸ　ＥＮＥＲＧＹ　ＥＸ－３５０）にて、ＳＥＭ（日立ハイテクノロジーズ製　走査電子顕微鏡Ｓ－４８００）観察をしながら、３つの粒子をランダムで選び、各粒子のニッケル、マンガンの質量％を測定し、それを平均化してモル比に換算して求めた。ＥＤＸ測定の加速電圧は２０ｋＶとした。

[0116] （５）ＢＥＴ比表面積

比表面積の測定は、窒素吸着によるＢＥＴ一点法にて行った。測定には比表面積測定装置（モノソーブ：Ｑｕａｎｔａｃｈｒｏｍｅ製）を用いた。

[0117] （６）平均一次粒子径

（５）で測定したＢＥＴ比表面積から、粒子形状を真球と見なして算出した下記式より、平均一次粒子径ｒを求めた。

比表面積＝表面積／質量＝表面積／（真密度×体積）であり、体積＝４／３π（ｒ／２）$^3$、表面積＝４π（ｒ／２）$^2$をそれぞれ前式に代入すると、ｒ＝６／（比表面積×真密度）となる。

リチウムニッケルマンガン複合酸化物については、真密度を４．４６（ｇ／ｃｍ$^3$）として計算を行った。

[0118] （７）平均二次粒子径

平均二次粒子径の測定は、レーザー回折／散乱法にて行った。測定には堀場製作所製　レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置ＬＡ－９５０を用いた。分散媒には純水を使用した。屈折率は、純水については１．３３、シュウ酸法で製造したニッケルマンガン酸化物については、２．７、リチウムニ

ッケルマンガン複合酸化物については、４．４として測定を行った。

[0119] 原料準備１

＜工程１＞

硫酸マンガン五水和物を７７．１５ｇ、硫酸ニッケル六水和物を２１．０３ｇをそれぞれ秤量し、２００ｍＬの水に溶解させて、硫酸マンガン・ニッケル水溶液を調製した。また、７５．６４ｇのシュウ酸を８００ｍＬの水に溶解させてシュウ酸水溶液を調製した。硫酸マンガン・ニッケル水溶液にシュウ酸水溶液を１時間かけて滴下し、マンガンとニッケルを含むシュウ酸化合物を含む沈澱物を常温にて生成させた。このときのｐＨは２．５だった。マンガン：ニッケル＝１．６：０．４（モル）であり、シュウ酸は１．５当量である。これを濾別、洗浄、乾燥して、乾燥粉末を得た。

[0120] ＜工程２＞

得られた乾燥粉末を、空気中、４００℃で５時間加熱し、熱分解させて、ニッケルマンガン酸化物粒子粉末を調製した。これを酸化物Ａとした。このＢＥＴ比表面積及び平均二次粒子径を前述の方法で測定したところ、それぞれ２３$m^2$／ｇ、１６μｍであった。

[0121] 原料準備２

硫酸マンガン五水和物を８６．７９ｇ、硫酸ニッケル六水和物を１０．５１ｇとした以外は、原料準備１と同様の方法でニッケルマンガン酸化物粒子粉末を調製した。これを酸化物Ｂとした。マンガン：ニッケル＝１．８：０．２（モル）であり、シュウ酸は１．５当量である。

[0122] 原料準備３

硫酸マンガン五水和物を７２．３２ｇ、硫酸ニッケル六水和物を２６．２８ｇとした以外は、原料準備１と同様の方法でニッケルマンガン酸化物粒子粉末を調製した。これを酸化物Ｃとした。マンガン：ニッケル＝１．５：０．５（モル）であり、シュウ酸は１．５当量である。

[0123] 原料準備４

硫酸マンガン五水和物を９１．６１ｇ、硫酸ニッケル六水和物を５．２６

ｇとした以外は、原料準備１と同様の方法でニッケルマンガン酸化物粒子粉末を調製した。これを酸化物Ｄとした。マンガン：ニッケル＝１．９：０．１（モル）であり、シュウ酸は１．５当量である。

[0124] 原料準備５

工程１において、マンガンとニッケルを含むシュウ酸化合物の沈澱後、水を添加しｐＨを４．５とした以外は、原料準備１と同様の方法でニッケルマンガン酸化物粒子粉末を調製した。これを酸化物Ｅとした。マンガン：ニッケル＝１．６：０．４（モル）であり、シュウ酸は１．５当量である。

[0125] 得られた酸化物Ａ～Ｅについて、ＥＤＸによりマンガンに対するニッケルのモル比Ｒａを求めた。結果を表１に示す。

[0126] [表1]

表１

| | Ｎｉ | Ｍｎ | Ｒａ |
|---|---|---|---|
| 酸化物Ａ | ０．４１ | １．５９ | ０．２６ |
| 酸化物Ｂ | ０．２０ | １．８０ | ０．１１ |
| 酸化物Ｃ | ０．５０ | １．５０ | ０．３３ |
| 酸化物Ｄ | ０．１１ | １．８９ | ０．０６ |
| 酸化物Ｅ | ０．４６ | １．５４ | ０．３０ |

[0127] 表１に示すとおり、工程１でｐＨが２～４の範囲より外れた酸化物Ｅは、組成比が仕込み量からずれていることがわかった。従って、シュウ酸化合物を沈澱させる際のｐＨは２～４の範囲とすることが望ましい。

[0128] 実施例１

酸化物Ａを５．００ｇと酢酸リチウムを２．３０ｇとを秤量して、計算上Ｌｉ：Ｍｎ：Ｎｉ＝１．０：１．６：０．４となるように、機械的に混合した。得られた混合粉末を大気中９００℃にて１０時間焼成した。得られた粉末を乳鉢にて粉砕し、低ＮｉスピネルＬＮＭＯ粉末Ａ１を得た。得られた粉末Ａ１は、図１のＸ線回折図に示すとおり、スピネル構造を有するものであることが確認でき、ＮｉＯのピークは観察されなかった。ＢＥＴ比表面積、平均二次粒子径及びリートベルト解析により酸化ニッケルの含有量を測定し

たものを表２に示す。

[0129] 前駆体として、この低ＮｉスピネルＬＮＭＯ粉末Ａ１　４ｇに、計算上Ｌｉ：Ｍｎ：Ｎｉ＝１．０：１．５：０．５となるように、酢酸リチウムを０．０９ｇ、酢酸ニッケルを０．６８ｇ加えて混合し、これらの原料を大気中７００℃にて１０時間焼成し、次いで大気中６５０℃にて１０時間焼成した。得られた粉末を乳鉢にて粉砕し、高ＮｉスピネルＬＮＭＯ粉末Ａ２を得た。なお、このとき追加した、ＬｉとＮｉの比率はＬｉ／Ｎｉ＝０．５だった。

[0130] 得られた粉末Ａ２は、図２のＸ線回折図に示すとおり、スピネル構造を有するものであることが確認でき、ＮｉＯのピークは観察されなかった。また、ＥＤＸ分析により求めたＲｂ＝Ｎｉ／Ｍｎ＝０．４９／１．５１＝０．３２であった。リートベルト解析により粉末Ａ２の酸化ニッケルの含有量を測定したものを表３に示す。粉末Ａ２の低温磁性測定から算出した、飽和磁化及びキュリー温度を表４に示す。また、得られた粉末Ａ２の比表面積、平均一次粒子径及び平均二次粒子径を表５に示す。

[0131] 実施例２

酸化物Ｂを５．００ｇと酢酸リチウムを２．３０ｇとを秤量して、計算上Ｌｉ：Ｍｎ：Ｎｉ＝１．０：１．８：０．２となるように、機械的に混合した。得られた混合粉末を大気中９００℃にて１０時間焼成した。得られた粉末を乳鉢にて粉砕し、低ＮｉスピネルＬＮＭＯ粉末Ｂ１を得た。得られた粉末Ｂ１は、スピネル構造を有するものであることが確認でき、ＮｉＯのピークは観察されなかった。ＢＥＴ比表面積、平均二次粒子径及びリートベルト解析により酸化ニッケルの含有量を測定したものを表２に示す。

[0132] 前駆体として、この低ＮｉスピネルＬＮＭＯ粉末Ｂ１　４ｇに、計算上Ｌｉ：Ｍｎ：Ｎｉ＝１．０：１．５：０．５となるように、酢酸リチウムを０．２４ｇ、酢酸ニッケルを１．８３ｇ加えて混合し、これらの原料を大気中７００℃にて１０時間焼成し、次いで大気中６５０℃にて１０時間焼成した。得られた粉末を乳鉢にて粉砕し、高ＮｉスピネルＬＮＭＯ粉末Ｂ２を得た

。なお、このとき追加した、ＬｉとＮｉの比率はＬｉ／Ｎｉ＝０．５だった。

[0133] 得られた粉末Ｂ２は、Ｘ線回折測定により、スピネル構造を有するものであることが確認でき、ＮｉＯのピークは観察されなかった。また、ＥＤＸ分析により求めたＲｂ＝Ｎｉ／Ｍｎ＝０．４９／１．５１＝０．３２であった。リートベルト解析により粉末Ｂ２の酸化ニッケルの含有量を測定したものを表３に示す。粉末Ｂ２の低温磁性測定から算出した、飽和磁化及びキュリー温度を表４に示す。また、得られた粉末Ｂ２の比表面積、平均一次粒子径及び平均二次粒子径を表５に示す。

[0134] 比較例１

酸化物Ｃを５．００ｇに酢酸リチウム２．２９ｇを加えて大気中９００℃にて１０時間焼成し、次いで大気中６５０℃にて１０時間焼成した。得られた粉末を乳鉢にて粉砕し、粉末Ｃ２を得た。

[0135] 得られた粉末Ｃ２は、図３のＸ線回折図に示すとおり、主としてスピネル構造を有するものであったが、ＮｉＯと推測される微小なピークの存在が確認された（図中の矢印）。また、ＥＤＸ分析により求めたＲｂ＝Ｎｉ／Ｍｎ＝０．４９／１．５１＝０．３２であった。リートベルト解析により粉末Ｃ２の酸化ニッケルの含有量を測定したものを表３に示す。粉末Ｃ２の低温磁性測定から算出した、飽和磁化及びキュリー温度を表４に示す。また、得られた粉末Ｃ２の比表面積、平均一次粒子径及び平均二次粒子径を表５に示す。

[0136] 比較例２

酸化物Ｄを５．００ｇと酢酸リチウムを２．３０ｇとを秤量して、計算上Ｌｉ：Ｍｎ：Ｎｉ＝１．０：１．９：０．１となるように、機械的に混合した。得られた混合粉末を大気中９００℃にて１５時間反応させた。得られた粉末を乳鉢にて粉砕し、粉末Ｄ１を得た。得られた粉末Ｄ１は、スピネル構造を有するものであることが確認でき、ＮｉＯのピークは観察されなかった。ＢＥＴ比表面積、平均二次粒子径及びリートベルト解析により酸化ニッケ

ルの含有量を測定したものを表２に示す。

[0137] 前駆体として、この粉末Ｄ１　４ｇに、計算上Ｌｉ：Ｍｎ：Ｎｉ＝１．０：１．５：０．５となるように、酢酸リチウムを０．３１ｇ、酢酸ニッケルを２．３１ｇ加えて混合し、これらの原料を大気中７００℃にて１０時間焼成し、次いで大気中６５０℃にて１０時間焼成した。得られた粉末を乳鉢にて粉砕し、粉末Ｄ２を得た。なお、このとき追加した、ＬｉとＮｉの比率はＬｉ／Ｎｉ＝０．５だった。

[0138] 得られた粉末Ｄ２は、Ｘ線回折測定により、スピネル構造を有するものであることが確認でき、ＮｉＯのピークは観察されなかった。また、ＥＤＸ分析により求めたＲｂ＝Ｎｉ／Ｍｎ＝０．４９／１．５１＝０．３２であった。リートベルト解析により粉末Ｄ２の酸化ニッケルの含有量を測定したものを表３に示す。粉末Ｄ２の低温磁性測定から算出した、飽和磁化及びキュリー温度を表４に示す。また、得られた粉末Ｄ２の比表面積、平均一次粒子径及び平均二次粒子径を表５に示す。

[0139] 比較例３

非特許文献１に記載のゾルゲル法にてスピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物の合成を行った。具体的には、Ｌｉ源、Ｍｎ源、Ｎｉ源を硝酸塩、酢酸塩とクエン酸の混合水溶液を作製した。このとき、計算上Ｌｉ：Ｍｎ：Ｎｉ＝１．０：１．５：０．５となるように秤量した。この混合水溶液をロータリー・エバポレータを用いて加熱・ゲル化させ、このゲルを大気中３００℃にて熱分解し、その後得られた試料を酸素雰囲気中で７００℃で１０時間焼成し、得られた粉末を乳鉢にて粉砕し、粉末Ｅ２を得た。得られた粉末Ｅ２は、Ｘ線回折測定により、スピネル構造を有するものであることが確認でき、ＮｉＯのピークは観察されなかった。リートベルト解析により粉末Ｅ２の酸化ニッケルの含有量を測定したものを表３に示す。粉末Ｅ２の低温磁性測定から算出した、飽和磁化及びキュリー温度を表４に示す。また、得られた粉末Ｅ２の比表面積、平均一次粒子径及び平均二次粒子径を表５に示す。

[0140] 比較例４

焼成を、酸素雰囲気で８００℃で１０時間とした以外は比較例３と同様の方法により粉末Ｆ２を得た。得られた粉末Ｆ２は、Ｘ線回折測定により、スピネル構造を有するものであることが確認できたが、ＮｉＯと推測される極微小なピークの存在が確認された。リートベルト解析により粉末Ｆ２の酸化ニッケルの含有量を測定したものを表３に示す。粉末Ｆ２の低温磁性測定から算出した、飽和磁化及びキュリー温度を表４に示す。また、得られた粉末Ｆ２の比表面積、平均一次粒子径及び平均二次粒子径を表５に示す。

[0141] [表2]

表２

| | 試料 | ＮｉＯ（質量%） | ＢＥＴ比表面積（$m^2$／ｇ） | 平均二次粒子径（μｍ） |
|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | 粉末Ａ１ | １．２ | １．２ | ２５ |
| 実施例２ | 粉末Ｂ１ | １．３ | １．１ | ２３ |
| 比較例２ | 粉末Ｄ１ | １．８ | １．７ | １８ |

[0142] [表3]

表３

| | 試料 | ＮｉＯ（質量%） |
|---|---|---|
| 実施例１ | 粉末Ａ２ | １．０ |
| 実施例２ | 粉末Ｂ２ | １．３ |
| 比較例１ | 粉末Ｃ２ | ５．２ |
| 比較例２ | 粉末Ｄ２ | １．７ |
| 比較例３ | 粉末Ｅ２ | ０．７ |
| 比較例４ | 粉末Ｆ２ | ４．１ |

[0143] [表4]

表４

| | 試料 | 飽和磁化（ｅｍｕ／ｇ） | キュリー温度（Ｋ） |
|---|---|---|---|
| 実施例１ | 粉末Ａ２ | ９６．９ | １２７ |
| 実施例２ | 粉末Ｂ２ | ９５．８ | １３１ |
| 比較例１ | 粉末Ｃ２ | ７８．７ | １１４ |
| 比較例２ | 粉末Ｄ２ | ９５．１ | １２２ |
| 比較例３ | 粉末Ｅ２ | １０５．０ | １３５ |
| 比較例４ | 粉末Ｆ２ | ８８．２ | １１９ |

[0144] 表２、３から、実施例１、２ではＮｉ／Ｍｎ比が特定範囲にある前駆体から合成を行うことにより、ＮｉＯが少なく、組成もＮｉ／Ｍｎ＝０．５／１．５に近くなっていると考えられる。比較例１では、図３に示したＸ線回折図の矢印に記載部分及びリートベルト解析結果からもわかるように実施例と比較してＮｉＯが多くなっていることがわかる。比較例３はＮｉＯが最も少なかった。

[0145] 表４に示した飽和磁化（ｅｍｕ／ｇ）は、主に不純物について表している。不純物が多いと飽和磁化は下がる傾向にあり、９５ｅｍｕ／ｇ以上だと単相に近づく傾向にある。また、キュリー温度（Ｋ）はＮｉとＭｎの固溶度を反映しており、１２０Ｋ以上だとＮｉ／Ｍｎ＝０．５／１．５に近づく傾向にある。

表４から、実施例１、２ではＮｉ／Ｍｎ比が特定範囲にある前駆体から合成を行うことにより、不純物が少なく、組成もＮｉ／Ｍｎ＝０．５／１．５に近くなっていると考えられる。比較例１では、ＸＲＤ測定の矢印に記載部分からもわかるようにＮｉＯによると思われる不純物が検出され、飽和磁化においても実施例と比較して下がっていることがわかる。また、キュリー温度についても実施例と比較して下がっていることから、一部がＮｉＯとなっていることが示唆される。比較例２では、実施例と比較してもほとんど差がなかったが、焼成時間が実施例と同様の時間では単相が得られず、１．５倍の時間がかかることから工業的には不向きである。比較例３の飽和磁化とキュリー温度は実施例と比較してもほとんど差がなかったが、工業的には不向きな製法である。また、比較例３から焼成温度を８００℃とした比較例４ではＮｉＯが検出された。

[0146]

[表5]

表５

| | 試料 | ＢＥＴ比表面積（$m^2$／ｇ） | 平均一次粒子径（ｎｍ） | 平均二次粒子径（μｍ） |
|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | 粉末Ａ２ | １．２ | １１２１ | ２５ |
| 実施例２ | 粉末Ｂ２ | １．１ | １２２３ | ２３ |
| 比較例１ | 粉末Ｃ２ | １．７ | ７９１ | １８ |
| 比較例２ | 粉末Ｄ２ | １．９ | ７０８ | １６ |
| 比較例３ | 粉末Ｅ２ | １０．８ | １２４ | ８ |
| 比較例４ | 粉末Ｆ２ | ４．８ | ２８０ | １２ |

[0147] 表５はＢＥＴ比表面積と、それから算出した平均一次粒子径、及び平均二次粒子径である。実施例はいずれも比較例３と比較して大きな粒子となっていることがわかる。比較例３においては、その粒子は微細であり、また、比較例４からも明らかなように、７００℃を超える温度で熱処理を行うとＮｉＯが観察されることから大きな粒子を作製することは難しいことがわかった。

[0148] ＜電気化学特性評価法＞

以上のようにして得られた実施例１の粉末Ａ２と比較例１の粉末Ｃ２について、電極活物質としてのその電気化学的特性をそれぞれ評価した。電極活物質として上記粉末を８８質量％、結着剤としてＰＶＤＦを７質量％、導電材としてアセチレンブラックを５質量％含み、分散媒にＮＭＰを用いた正極合剤スラリーを調製した。このスラリーを厚さが２０μｍのアルミ箔からなる集電体に活物質量が９．１ｍｇ／$cm^2$となるように片面に塗布し、乾燥、プレスして正極とした。負極電極としては、厚さが０．５ｍｍの金属リチウム箔を円形に成形したものを用いた。電解液にはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比で１：２に混合した溶媒中に$LiPF_6$を１Ｍの濃度で溶解させたものを用いた。

[0149] 以上の測定用正極作用電極、負極、電解質を用いてコイン型電気化学測定セルを構成した。この電気化学セルを用い、金属リチウム電極基準で３．５Ｖ～４．９Ｖの電位範囲、電流０．２ｍＡ／$cm^2$（０．２Ｃ相当）にて充

放電曲線を描いた。電極活物質であるこの粉末の電気化学的特性の指標として、１回目のサイクル時の４．５Ｖ以上での放電容量を求めるとともに、放電時の４．１Ｖ付近のショルダーの有無を確認した。粉末Ａ２を用いたセルの放電カーブを図４に示す。４．５Ｖ以上での放電容量は１３０ｍＡｈ／ｇであり、また、$Mn^{3+}$に起因する４．１Ｖ付近のショルダーは見られずＭｎはすべて＋４価であることを確認できた。粉末Ｃ２を用いたセルの放電カーブを図５に示す。４．５Ｖ以上での放電容量は１１０ｍＡｈ／ｇであり、また、４．１Ｖ付近に$Mn^{3+}$に起因するショルダーが認められた。

## 産業上の利用可能性

[0150] 本発明スピネル構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物は５Ｖ領域の容量の大きい高電位正極材料として好適に用いることができるため、蓄電デバイスの高エネルギー密度化が図れる。そのため、本発明の蓄電デバイスは、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルＣＤ、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、バイク、原動機付自転車、自転車、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、電動工具、ストロボ、カメラ、負荷平準化用電源、自然エネルギー貯蔵電源等が挙げられる。

# 請求の範囲

[請求項1] 少なくとも前駆体を含む原料からの合成により、５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造する方法であって、

前記前駆体は、マンガンに対するニッケルのモル比（Ｒａ＝Ｎｉ／Ｍｎ）が０．１０≦Ｒａ≦０．２９のスピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物である、上記の製造方法。

[請求項2] 前記原料が、さらに、リチウム化合物とニッケル化合物とを含む混合物である、請求項１に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法。

[請求項3] 前記合成が、前記原料を焼成する工程を含む、請求項１又は２に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法。

[請求項4] 前記焼成を、６００～７５０℃の範囲の温度で行う請求項３に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法。

[請求項5] 前記焼成を、酸素を含む雰囲気で行う請求項３又は４に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法。

[請求項6] 前記原料において、ニッケル化合物に対するリチウム化合物の混合比が、ニッケルに対するリチウムのモル比（Ｌｉ／Ｎｉ）で０．３～０．７である、請求項２～５のいずれか一項に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法。

[請求項7] 前記リチウム化合物及びニッケル化合物の融解温度又は分解温度がそれぞれ７５０℃未満である、請求項２～６のいずれか一項に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法。

[請求項8] 前記リチウム化合物が、酢酸リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウムから選ばれる少なくとも一種である請求項２～７のいずれか一項に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の

製造方法。

[請求項9] 前記ニッケル化合物が、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルから選ばれる少なくとも一種である請求項２～８のいずれか一項に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法。

[請求項10] 平均一次粒子径が０．７μｍ以上であり、飽和磁化が８５ｅｍｕ／ｇ以上である５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物。

[請求項11] 平均一次粒子径が０．７μｍ以上であり、キュリー温度が１１０Ｋ以上である５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物。

[請求項12] 請求項１０又は１１に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を含む正極。

[請求項13] 請求項１０又は１１に記載の５Ｖ級スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を含む正極、負極及び電解質を備える蓄電デバイス。

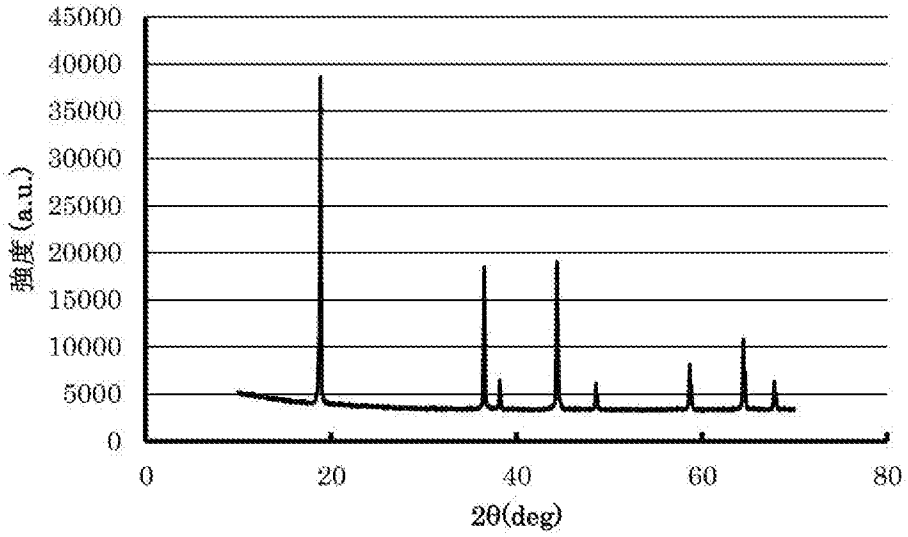
[請求項14] 前記負極がチタン酸リチウムを含む請求項１３に記載の蓄電デバイス。

[請求項15] 目的とする製造物よりもニッケル含有量が相対的に少ない前駆体、リチウム化合物、及びニッケル化合物を混合物として含む原料からの合成により、スピネル構造リチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造する方法であって、

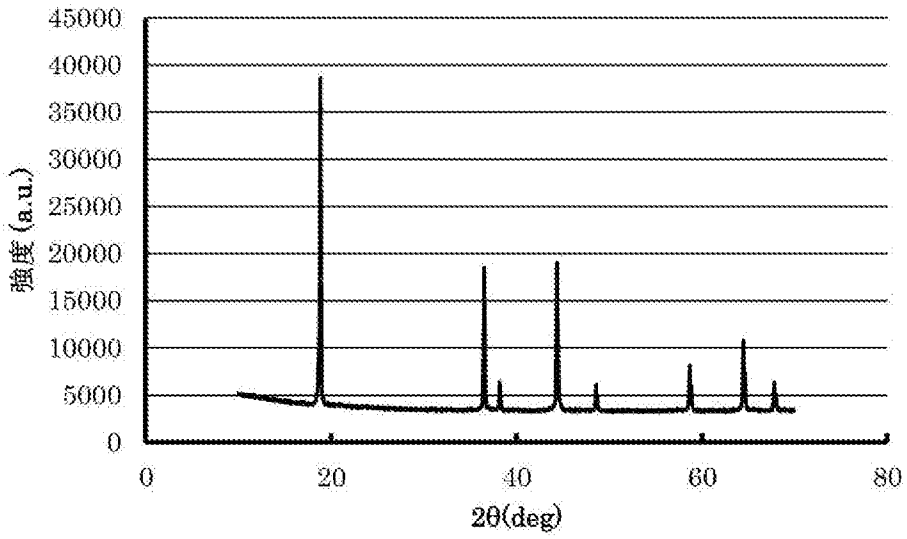
前記前駆体は、マンガンに対するニッケルのモル比（Ｒａ＝Ｎｉ／Ｍｎ）が０．１０≦Ｒａ≦０．２９であり、

前記合成が、前記原料を焼成する工程を含む、上記の製造方法。

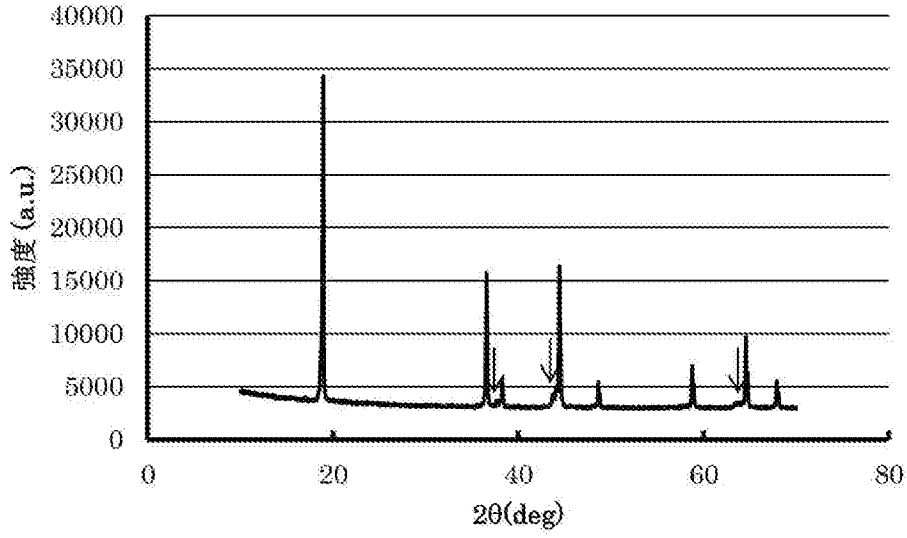
[図1]


45000
40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
強度(a.u.)
0
20
40
60
80
2θ(deg)

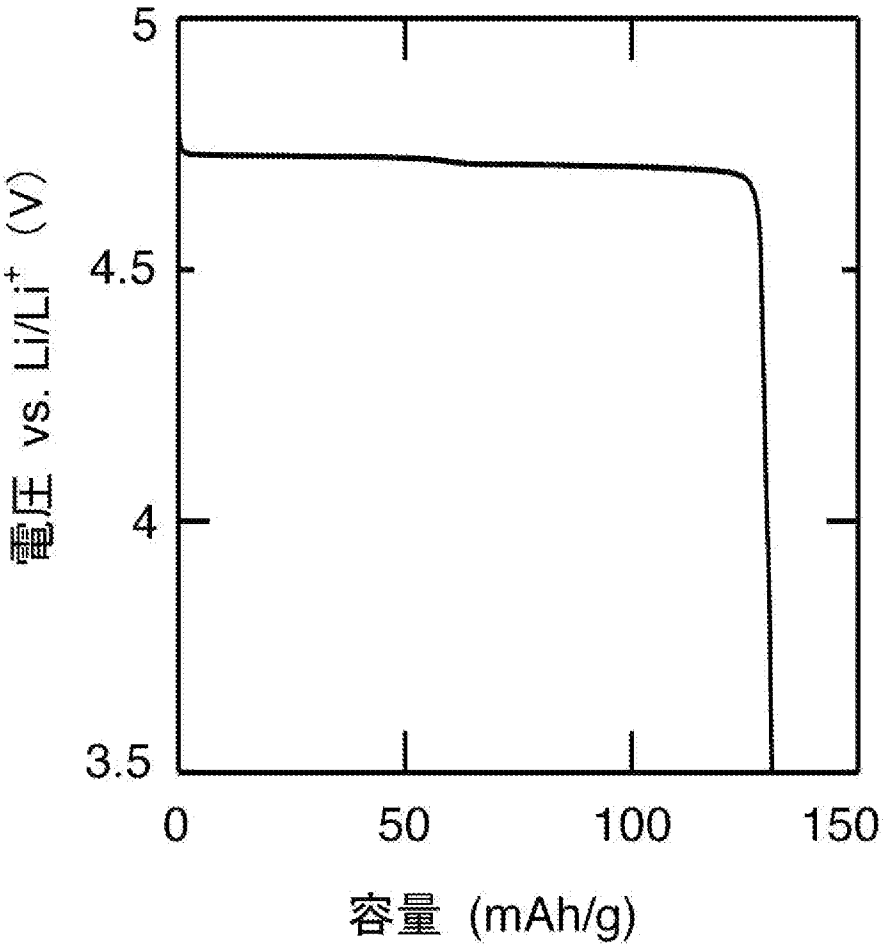
[図2]


45000
40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
強度(a.u.)
0
20
40
60
80
2θ(deg)

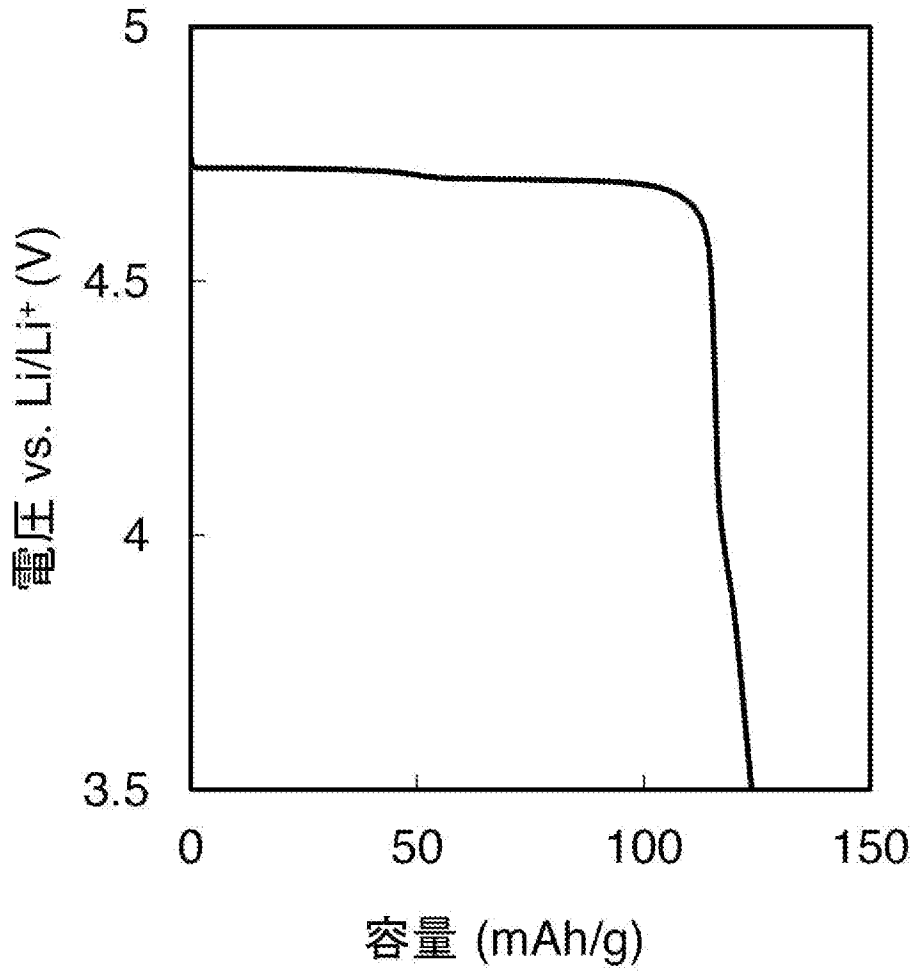
[図3]


40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
強度(a.u.)
0
20
40
60
80
2θ(deg)

[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/056705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C01G53/00*(2006.01)i, *H01M4/485*(2010.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G53/00, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580(JDreamIII), 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<br>A | JP 09-147867 A (Moli Energy (1990) Ltd.),<br>06 June 1997 (06.06.1997),<br>example 1<br>& US 5631104 A<br>INVENTIVE EXAMPLE 1<br>& GB 2305168 A & DE 19636861 A<br>& FR 2738673 A & CA 2158242 A | 1,3-5<br>2,6-15 |
| X<br>Y<br>A | JP 2013-082581 A (Toyota Industries Corp.),<br>09 May 2013 (09.05.2013),<br>paragraphs [0069] to [0108]<br>(Family: none) | 11-13<br>14<br>1-10,15 |
| Y | JP 2014-041835 A (Equos Research Co., Ltd.),<br>06 March 2014 (06.03.2014),<br>paragraphs [0123] to [0124]<br>& WO 2010/053200 A1 & CN 102171869 A | 14 |

☐ 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 |
|---|---|
| 28 April 2016 (28.04.16) | 17 May 2016 (17.05.16) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５６７０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G53/00(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G53/00, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), 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<br>A | JP 09-147867 A (モリ・エナジー（１９９０）リミテッド) 1997.06.06,<br>実施例 1<br>& US 5631104 A, INVENTIVE EXAMPLE 1 & GB 2305168 A<br>& DE 19636861 A & FR 2738673 A & CA 2158242 A | 1, 3-5<br>2, 6-15 |
| X<br>Y<br>A | JP 2013-082581 A (株式会社豊田自動織機) 2013.05.09, 段落<br>0069-0108 (ファミリーなし) | 11-13<br>14<br>1-10, 15 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２８．０４．２０１６ | １７．０５．２０１６ |


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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３４４８
村岡　一磨
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 |
|---|---|---|
| Y | JP 2014-041835 A (株式会社エクォス・リサーチ) 2014.03.06, 段落 0123-0124<br>& WO 2010/053200 A1 & CN 102171869 A | 14 |