

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年10月4日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/132155 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080075
- (22) 国際出願日: 2011年12月26日(26.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-080116 2011年3月31日(31.03.2011) JP
特願 2011-080117 2011年3月31日(31.03.2011) JP
特願 2011-080118 2011年3月31日(31.03.2011) JP
特願 2011-151283 2011年7月7日(07.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORPORATION) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 渡邊浩康(WATANABE, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町1-2-6 戸田マテリアル株式会社北九州工場内 Fukuoka (JP). 森田大輔(MORITA, Daisuke) [JP/JP]; 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 山本学武(YAMAMOTO, Manabu) [JP/JP]; 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 古賀一路(KOGA, Kazumichi) [JP/JP]; 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 梶山亮尚(KAJIYAMA, Akihisa) [JP/JP]; 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 升國広明(MASUKUNI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号戸田工業株式会社小野

- 田事業所内 Yamaguchi (JP). 貞村英昭(SADA-MURA, Hideaki) [JP/JP]; 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 正木竜太(MASAKI, Ryuta) [JP/JP]; 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP). 松本和順(MATSUMOTO, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 岡田数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目1-0番1号 九段勤業ビル6階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: MANGANESE-NICKEL COMPOSITE OXIDE PARTICLE POWDER, PRODUCTION METHOD THEREFOR, POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL PARTICLE POWDER FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末およびその製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末およびその製造方法、ならびに非水電解質二次電池

(57) Abstract: Positive-electrode active material particle powder for nonaqueous electrolyte secondary batteries has a spinel structure having a composition expressed by a chemical formula (1), and is characterized by having the following characteristic (A) and/or (B) when being indexed with Fd-3m in X-ray diffraction of the positive-electrode active material particle powder. (A) The ratio I(311)/I(111) between I(311) and I(111) falls within the range of 35-43%. (B) When the half-value width (B) for each peak position (2θ) (10-90 degrees) is set, the inclination of a straight line obtained by the least squares method in a graph with sinθ as the horizontal axis and Bcosθ as the vertical axis falls within the range of 3.0×10⁻⁴-20.0×10⁻⁴.

(57) 要約: 組成が化学式(1)で示されるスピネル構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末であって、該正極活物質粒子粉末のX線回折についてFd-3mで指数付けした際、以下の(A)及び/又は(B)の特性を有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である。(A) I(311)とI(111)との割合(I(311)/I(111))が35~43%の範囲である。(B) 各ピーク位置2θ(10~90度)に対する半値幅Bとしたとき、横軸にsinθ、縦軸にBcosθとしたグラフにおける最小二乗法による直線の傾きが3.0×10⁻⁴~20.0×10⁻⁴の範囲である。

WO 2012/132155 A1

明 細 書

発明の名称：

マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末およびその製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末およびその製造方法、ならびに非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 高い放電電圧を持ち、放電容量が高く、且つ、電解液との副反応を低減させ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末及びその製造法、その前駆体となるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末及びその製造方法、ならびに非水電解質二次電池を提供する。

背景技術

[0002] 近年、AV機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型用途として保存特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、放電電圧が高い、または放電容量が大きいという長所を有する高いエネルギーを持ったリチウムイオン二次電池が注目されており、特に、リチウムイオン二次電池を、素早い充放電が求められる電動工具や電気自動車に用いるには優れたレート特性が求められている。

[0003] 従来、4V級の電圧をもつリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質としては、スピネル型構造の LiMn_2O_4 、ジグザグ層状構造の LiMnO_2 、層状岩塩型構造の LiCoO_2 、 LiNiO_2 等が一般的に知られており、なかでも LiNiO_2 を用いたリチウムイオン二次電池は高い放電容量を有する電池として注目されてきた。

[0004] しかし、 LiNiO_2 は、放電電圧が低く、充電時の熱安定性及びサイクル特性、レート特性にも劣るため、更なる特性改善が求められている。また、

高い容量を得ようと高電圧充電を行うと構造が破壊されてしまうという問題もある。

[0005] また、 LiMn_2O_4 は、レート特性及びサイクル特性には優れるものの、放電電圧及び放電容量が低く、高エネルギー正極活物質とは言い難いものである。

[0006] そこで近年、放電電圧の高い正極活物質が注目されている。代表的な例として、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 、 LiFeMnO_4 、 LiNiVO_4 等が知られている。

[0007] 中でも、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は、4.5V以上に放電プラトー領域が存在する高い放電電圧を持ち、且つレート特性及びサイクル特性にも優れているので次世代正極活物質として特に注目されている。

[0008] エネルギー密度の観点から、高電圧でより高い容量を持ち、且つ、サイクル特性をも満足させる正極活物質は、過去から続く尽きない要求となっている。

[0009] 従来、組成： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を有する正極活物質粒子粉末に対して、種々の改良が行われている（特許文献1～7、非特許文献1、2）。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特表2000-515672号公報
特許文献2：特開平9-147867号公報
特許文献3：特開2001-110421号公報
特許文献4：特開2001-185145号公報
特許文献5：特開2002-158007号公報
特許文献6：特開2003-81637号公報
特許文献7：特開2004-349109号公報

非特許文献

- [0011] 非特許文献1：第48回電池討論会予稿（2007）2A16

非特許文献2：J. Electrochem. Society, 148 (7)
A723-A729 (2001)

非特許文献3：Chem. Mater., 16, 906-914 (2004)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 放電電圧が高く、放電容量に優れ且つ、サイクル特性が良好である非水電解質二次電池用の高エネルギー正極活物質は、現在最も要求されているところであるが、未だ必要十分な要求を満たす材料は得られていない。
- [0013] 即ち、前記特許文献1～7、非特許文献1の技術をもってしても高電圧による作動であり放電容量に優れ、さらにサイクル特性といった長期安定性に対する改善は十分ではなかった。
- [0014] 特許文献1では、硝酸マンガンを、硝酸ニッケル、硝酸リチウムをエタノール溶媒しカーボンブラックを添加してアンモニア溶液と混合するゾルゲル法でNiが均一に固溶したニッケル含有マンガ酸リチウム粒子粉末を得たとの報告があるが、工業的な観点から製造法上多数量を製造することが難しい上に、放電容量が100mAh/gを下回っていて実用的ではない。
- [0015] 特許文献2では、電解二酸化マンガと硝酸ニッケルと水酸化リチウムを混合し固層法により高電圧作動可能で、サイクル特性に優れた正極活物質が得られたことを報告しているが、電池の放電カーブにおいて、4V付近にMn³⁺由来であると考えられるプラトーが確認でき、そのプラトーによる容量も10mAh/gを超えていることから、高電圧用正極材料としては不安定であり実用的ではない。
- [0016] 特許文献3では、炭酸リチウムとMnO₂と硝酸ニッケルをエタノール溶媒によりボールミル混合することでゲル状前駆体生成し、焼成することにより正極活物質を作製したのちに、同様の手法で前記正極活物質に対してF, Cl, Si, Sといった化合物を表面処理し焼成することで正極活物質粒子に対してF, Cl, Si, Sといった元素が粒子外部に向けて濃度勾配を持った正極活物質を提案し、前記元素の効果により高電圧作動における電池内の

電解液との反応を抑えることで電池特性を維持できるといった報告があるが、この手法ではF, Cl, Si, Sが16dサイトに置換されるため、該サイトにおけるMnとNiのモル濃度が相対的に減ってしまい、結果として正極活物質粒子そのものが充放電に対してもろくなってしまうため、高電圧用正極材料としては不安定であり実用的ではない。すなわち、表面に存在しているF, Cl, Si, Sが抵抗成分になり、結果として未添加品と比べ、充放電容量が低下する可能性がある。

[0017] 特許文献4では、マンガン化合物とニッケル化合物及び、アンモニウム化合物を用いて共沈させることで一次粒子が針状である球状の前駆体を得ることでLi化合物と混合して焼成する際にNiとMnが反応し易くなり、不純物層になりうる残留Ni (NiO)を減らすことができると報告があるが、高電圧作動で且つ大きい放電容量は得られているが、初期放電容量に関する議論のみでサイクル特性といった安定性について、更に粒子の表面性の改良による電解液との副反応抑制による安定性については言及されていない。また、特許文献4記載の正極活物質は前駆体生成の際に不純物を多量に含んでしまう可能性があり、その不純物により電池作動において不安定となりうる可能性がある。

[0018] 特許文献5では、水酸化ナトリウム溶液中に、硫酸マンガンと硫酸ニッケルと錯化材としてアンモニアを混合した溶液を徐滴下することで前駆体である球状のマンガンニッケル前駆体を得た後、該前駆体とLi化合物との混合物を850℃以上の温度範囲で本焼成を行い、次いで、アニール工程を行うことで高電圧用正極活物質を得ているが、前駆体の結晶性が低いためにLi化合物との混合後の本焼成にて1000℃近い温度で焼成する必要があり、その結果、充放電カーブの形状から酸素欠損による価数補償のためにMn³⁺が生成している。また、この製造法では球状粒子内にナトリウム分も硫黄分も多く残留してしまい、電池としたときに不安定となりうる可能性がある。

[0019] 特許文献6では、硝酸リチウムと硝酸マンガンと硝酸ニッケルを混合後、PVAを滴下して造粒してから最大でも500℃で焼成を行うことで高容量

の正極材料を得たと報告があるが、焼成温度が低いので結晶性を上げることが困難であり、結晶性の低さから電解液との副反応が起こり易くなり、サイクル特性といった長期特性が得られない可能性がある。

[0020] 特許文献7では、水酸化ナトリウム水溶液中に硫酸マンガンと硫酸ニッケルの混合物をpHコントロールし徐滴下することで錯化材を使用することなく、一次粒子が小さい球状のマンガンニッケル水酸化物を生成し、該水酸化物を900℃で熱処理を行うことでNiが均一に粒子内に固溶し、且つタップ密度が高いニッケルマンガン複合酸化物を得、Li化合物と反応した正極活物質について報告しているが、該発明による前駆体は錯化材を使用しないため凝集二次粒子の形状がいびつになってしまい（SEM像より）、前駆体を高温で熱処理しても十分なタップ密度は得られていない。

[0021] 非特許文献1では、本明細書に記載してある結晶構造を有していることを記載しているが、具体的な製造方法やその形状といった記載がされていない。

[0022] また、非特許文献2では、マンガン酸リチウムの酸素欠損による低温時の相転移に伴う発熱／吸熱について論じているが、ニッケル含有マンガン酸リチウムの酸素欠損やMnサイトにNiが置換したことによる影響等が加わったときの低温時の挙動については論じられていない。

[0023] 非特許文献3では、良好な結果をもたらすニッケル含有マンガン酸リチウムは空間群はFd-3mであることが記載されているが、本発明に係るよるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を用いた場合のニッケル含有マンガン酸リチウム粒子粉末は非特許文献3に記載の材料となるのに好適である。なお、非特許文献3には、ニッケル含有マンガン酸リチウムの前駆体となるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の特性を制御することは、一切、考慮されていない。

[0024] そこで、本発明では、放電電圧が高く、充放電容量に優れ、且つサイクル特性が良好であるニッケル含有マンガン酸リチウム粒子粉末からなる正極活物質粒子粉末及びその製造方法、ならびに該正極活物質粒子粉末を含有する

正極からなる非水電解質二次電池を提供する。

[0025] 更に、本発明では、高い放電電圧を持ち、放電容量が高く、且つ、電解液との副反応を低減させた優れた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末並びにその製造方法、及び非水電解質二次電池を提供する。

[0026] 更に、本発明では、放電電圧が高く、充放電容量に優れ、且つサイクル特性が良好である非水電解質二次電池のニッケル含有マンガン酸リチウムからなる正極活物質粒子粉末の製造に好適な前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末及びその製造方法、並びに該前駆体を用いて製造する正極活物質粒子粉末の製造方法、及び該正極活物質粒子粉末を含有する正極からなる非水電解質二次電池を提供する。

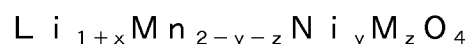
課題を解決するための手段

[0027] 即ち、本発明は、組成が下記化学式（１）で示されるスピネル構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末であって、該正極活物質粒子粉末のX線回折についてF d - 3 mで指数付けした際、以下の（A）及び／又は（B）の特性を有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である（本発明１）。

[0028] （A）該正極活物質粒子粉末のX線回折についてF d - 3 mで指数付けした際、I（3 1 1）とI（1 1 1）との割合（I（3 1 1）／I（1 1 1））が3 5～4 3％の範囲である及び／又は

（B）該正極活物質粒子粉末のX線回折についてF d - 3 mで指数付けした際、各ピーク位置2θ（1 0～9 0度）に対する半価幅Bとしたとき、横軸にsinθ、縦軸にBcosθとしたグラフにおける最小二乗法による直線の傾きが3. 0×1 0⁻⁴～2 0. 0×1 0⁻⁴の範囲である。

[0029] 化学式（１）



$$-0. 05 \leq x \leq 0. 15、0. 4 \leq y \leq 0. 6、0 \leq z \leq 0. 20$$

（M：Mg，Al，Si，Ca，Ti，Co，Zn，Sb，Ba，W，Biから選ばれる１種または２種以上）

- [0030] また、本発明は、(A) 及び／又は (B) において、平均二次粒子径 (D₅₀) が 4～30 μm である本発明 1 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である (本発明 2)。
- [0031] また、本発明は、(A) 及び／又は (B) において、BET 法による比表面積が 0.05～1.00 m²/g の範囲である本発明 1 又は 2 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である (本発明 3)。
- [0032] また、本発明は、組成が下記化学式 (1) で示されるスピネル構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末であって、平均一次粒子径が 1.0～4.0 μm、平均二次粒子径 (D₅₀) が 4～30 μm、BET 比表面積が 0.3～1.0 m²/g であり、且つ、該複合酸化物粒子粉末の平均二次粒子径 (D₅₀) と BET 比表面積との積を y としたときに、 $y \leq 10.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$ であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である (本発明 4)。
- [0033] 化学式 (1)
- $$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_4$$
- $$-0.05 \leq x \leq 0.15, 0.4 \leq y \leq 0.6, 0 \leq z \leq 0.20$$
- (M: Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Bi から選ばれる 1 種または 2 種以上)
- [0034] また、本発明は、前記非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の X 線回折について (400) 面のピークの半値幅を z としたときに、 $z \leq 0.230 \text{ degree}$ の範囲である本発明 4 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である (本発明 5)。
- [0035] また、本発明は、タップ密度 (500 回) が 1.7 g/ml 以上である本発明 1～5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である (本発明 6)。
- [0036] また、本発明は、該正極活物質粒子粉末におけるナトリウム含有量が 30～2000 ppm で、硫黄含有量が 10～600 ppm、且つ不純物の総和が 5000 ppm 以下である本発明 1～6 のいずれかに記載の非水電解質二

次電池用正極活物質粒子粉末である（本発明7）。

[0037] また、本発明は、該正極活物質粒子粉末の示差走査熱量測定にて -40°C から 70°C まで昇温したときに吸熱量が $0.3\sim 0.8\text{ J/mg}$ の範囲である本発明1～7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である（本発明8）。

[0038] また、本発明は、本発明1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末を用いて非水電解質二次電池としたときに、リチウム金属対比で 3.0 V 以上の容量が 130 mAh/g 以上であって 4.5 V 以上の容量が 120 mAh/g 以上であり、且つ、対極が人造黒鉛として200サイクルにおけるサイクル維持率が55%以上である本発明1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である（本発明9）。

[0039] また、本発明は、本発明1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、対極がLiである二次電池を作製し、 25°C でのサイクル試験にて30サイクル後における放電容量において、 $(3.5\text{ V}-3.0\text{ V})$ の容量が 2 mAh/g 以下である本発明1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である（本発明10）。

[0040] また、本発明は、本発明4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末を用いて非水電解質二次電池としたときに、初期充電時において、 4.8 V 充電時の電池容量をa、 5.0 V 充電時の電池容量をbとしたときに、 $(b-a)/b$ で示される割合が10%より小さい本発明4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である（本発明11）。

[0041] また、本発明は、本発明4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末を用いて非水電解質二次電池としたときに、初期充放電効率が90%以上である本発明4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である（本発明12）。

[0042] また、本発明は、本発明4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物

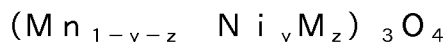
質粒子粉末の製造方法において、MnとNiが主成分である複合化合物とLi化合物を混合し、酸化性雰囲気中で680℃～1050℃で焼成（1）を行い、引き続き500～700℃で焼成（2）を行うことを特徴とする本発明4又は5に記載の正極活物質粒子粉末の製造方法である（本発明13）。

[0043] また、本発明は、本発明1～12のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末を使用した非水電解質二次電池である（本発明14）。

[0044] また、本発明は、Fd-3mの空間群を有する立方晶スピネルであるMnとNiが主成分の複合酸化物において、実質的に単相であり、平均一次粒子径が1.0～8.0μmの範囲であることを特徴とするマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末である（本発明15）。

[0045] また、本発明は、本発明15記載の複合酸化物粒子粉末において、タップ密度が1.8g/ml以上であり、X線回折による最強ピークの半価幅が0.15～0.25の範囲であり、下記化学式（1）で表される組成式を有するマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末である（本発明16）。

[0046] 化学式（1）



$$0.2 \leq y \leq 0.3, \quad 0 \leq z \leq 0.10$$

M: Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Biより1種または1種以上

[0047] また、本発明は、本発明15又は16に記載の複合酸化物粒子粉末において、ナトリウム含有量が100～2000ppmであり、硫黄含有量が10～1000ppmであって、不純物の総和が4000ppm以下であるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末である（本発明17）。

[0048] また、本発明は、マンガン塩水溶液に、該マンガンの当量に対して過剰量のアルカリ水溶液を用いて中和してマンガン水酸化物を含有する水懸濁液とし、次いで、60～100℃の温度範囲で酸化反応を行って四酸化三マンガン核粒子を得る一次反応を行い、該一次反応後の反応溶液に対してマンガン原料とニッケル原料を添加した後、酸化反応を行う二次反応によって、四酸

化三マンガ粒子を核粒子としたマンガニッケル複合化合物を得、次いで、当該四酸化三マンガ粒子を核粒子としたマンガニッケル複合化合物を酸化性雰囲気中で900～1100℃の温度範囲で焼成する本発明15～17のいずれかに記載のマンガニッケル複合酸化物粒子粉末の製造方法である（本発明18）。

[0049] また、本発明は、過剰量のアルカリ水溶液のアルカリ濃度が0.1～5.0 mol/Lであるマンガニッケル複合酸化物粒子粉末の本発明18記載の製造方法である（本発明19）。

[0050] また、本発明は、本発明18又は19記載のマンガニッケル複合酸化物粒子粉末の製造法において、一次反応後の反応溶液を非酸化雰囲気に切り替えた後に、該非酸化雰囲気を保持した状態で、二次反応におけるマンガ原料及びニッケル原料水溶液を添加するマンガニッケル複合酸化物粒子粉末の製造方法である（本発明20）。

[0051] また、本発明は、本発明15～17のいずれかに記載のマンガニッケル複合酸化物粒子粉末とリチウム化合物とを混合し、酸化性雰囲気中で680～1050℃で焼成し、引き続き500～700℃で焼成する立方晶スピネル構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法である（本発明21）。

[0052] また、本発明は、本発明21記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法によって得られた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末が本発明1～12のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末である非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法である（本発明22）。

[0053] また、本発明は、本発明21又は22記載の正極活物質粒子粉末の製造方法によって得られた正極活物質粒子粉末を用いた非水電解質二次電池である（本発明23）。

発明の効果

[0054] 本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は高い放電電圧を持ち、放電容量が高く、且つ、電解液との副反応を低減させたサイクル特性

が良好である優れた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である。

[0055] 本発明に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、Li化合物と合成させることで得られる正極活物質粒子粉末としたときに、放電電圧が高く放電容量が大きく、且つ、サイクル特性が良好である非水電解質二次電池が得られるので、非水電解質二次電池用の正極活物質粒子粉末の前駆体として好適である。

[0056] また、本発明に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を用いてLi化合物と合成させることで得られる正極活物質粒子粉末は、非特許文献3に記載されているような電池特性で良好であると言われている空間群がFd-3mであるニッケル含有マンガン酸リチウム粒子粉末が得られるので、本発明に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は前駆体として好適である。

図面の簡単な説明

[0057] [図1-1]実施例1-1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のX線回折図である。

[図1-2]比較例1-1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のX線回折図である。

[図1-3]実施例1-1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のSEM像である。

[図1-4]比較例1-1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のSEM像である。

[図2-1]実施例2-1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のX線回折図である。

[図2-2]比較例2-1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のX線回折図である。

[図2-3]実施例2-1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のSEM像である。

[図2-4]比較例2-1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のSEM像である。

[図3-1]実施例3-1で得られた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末のX線回折図である。

[図3-2]実施例3-1で得られた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の充放電曲線である。

[図3-3]実施例3-1で得られた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末のSEM像である。

[図3-4]比較例3-1で得られた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末のSEM像である。

[図4-1]実施例4-1で得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末のX線回折図である。

[図4-2]比較例4-1で得られたニッケル含有炭酸マンガン粒子粉末のX線回折図である。

[図4-3]実施例4-1で得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末のSEM像である。

[図4-4]比較例4-1で得られたニッケル含有炭酸マンガン粒子粉末のSEM像である。

発明を実施するための最良の形態

[0058] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次のとおりである。

[0059] 先ず、本発明15の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の前駆体である、マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末について説明する。

[0060] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の前駆体として、最適化されたものである。

[0061] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、Fd-3mの空間群を有する立方晶スピネルの結晶構造を有する。他の結晶構造が主成分となる場合には、当該マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を用いて製造した正極活物質が所望の結晶構造を有することが困難となる。

[0062] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末としては、 $(Mn_{1-y-z}Ni_yM_z)_3O_4$ (yの範囲が $0.2 \leq y \leq 0.3$, zの範囲が $0 \leq z \leq$

0. 1) が好ましく、M元素としては、Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Y, Zr, Sb, Ba, W, Bi等の一般的に知られる添加元素を導入させてもよく、より好ましい添加元素はMg, Al, Si, Ti, Co, Zn, Y, Zr, Sb, Wである。前記添加元素の含有量は、該複合酸化物に対して10mol%以下が好ましい。

[0063] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、Ni含有量がMe分総量(Mn、Ni及び置換元素Mの総量)に対して20~30mol%が好ましい。Ni含有量が20mol%未満の場合、当該前駆体を用いて得られた正極活物質粒子粉末において4.5V以上の放電プラトー領域が少なくなり過ぎ高い放電容量が得られず、また構造が不安定となる。Ni含有量が30mol%を超える場合、当該前駆体を用いて得られた正極活物質粒子粉末においてスピネル型構造以外に酸化ニッケルなどの不純物相が大量に生成し、放電容量が低下する。Ni含有量について、より好ましくは22~28mol%であり、さらにより好ましくは23~27mol%である。

[0064] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、X線回折により、立方晶マンガンニッケル複合酸化物に帰属されるものである。そのためには、ニッケルが母材である四酸化三マンガン内に均一に分散していることが好ましい。本発明に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、X線回折における最強ピーク((311)面)の半価幅が0.15~0.25の範囲であることが好ましい。前記ピークの半価幅が0.15より小さいとき不純物相が存在する場合がある。また、ピークの半価幅が0.25を超える場合、ニッケルがマンガン酸化物粒子内に均一分散できていないことがある。最強ピークの半価幅はより好ましくは、0.15~0.22の範囲である。

[0065] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の平均一次粒子径は1.0~8.0 μ mの範囲であり、且つ、一次粒子が凝集した二次粒子体であることが好ましい。平均一次粒子径が1.0 μ m未満の場合には、電池にしたときNiやMnといった含有金属分が電解液に溶出し易くなり、結晶構造が不安定となってしまう恐れがある。また、平均一次粒子径が8.0 μ

mを超える場合には、Li化合物と混合焼成において該前駆体中へのLiの拡散が不十分となってしまう、結果として構造が不安定となってしまう。好ましい平均一次粒子径は1.5~7.5 μmであり、より好ましくは1.5~7.0 μmである。

[0066] また、本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末のタップ密度(500回タッピング)が1.8 g/ml以上が好ましく、より好ましくは、1.9 g/ml以上である。

[0067] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、Na含有量が100~2000 ppmであることが好ましい。Na含有量が100 ppm未満の場合、当該酸化物粒子粉末を用いて得られた正極活物質粒子粉末においてスピネル型構造を保持する力が弱くなる傾向にあり、2000 ppmを超える場合、当該酸化物粒子粉末を用いて得られた正極活物質粒子粉末においてリチウムの移動が阻害され、放電容量が低下する傾向にある。当該酸化物粒子粉末におけるより好ましいNa含有量は100~1800 ppmであり、更により好ましくは100~1700 ppmである。

[0068] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、S含有量が10~1000 ppmであることが好ましい。S含有量が10 ppm未満の場合、当該酸化物粒子粉末を用いて得られた正極活物質粒子粉末においてSがリチウムの移動に与える電氣的な作用が得られない傾向にあり、1000 ppmを超える場合、当該酸化物粒子粉末を用いて得られた正極活物質粒子粉末において電池としたときに、原料に由来して存在するFeと化合物を形成して局部的にFeSO₄などが生成しマイクロショートの原因となってしまう。より好ましいS含有量は10~800 ppmであり、更により好ましくは10~700 ppmである。

[0069] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、不純物の総和が4000 ppm以下である。不純物の総和が4000 ppmより大きいとき、当該酸化物粒子粉末を用いて得られた正極活物質粒子粉末は仕込み組成に対して最終物の組成がずれてしまい、結果として放電容量が低下する。不

純物の総和は、好ましくは3500ppm以下であり、より好ましくは3000ppm以下である。

[0070] 次に、本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の製造方法（本発明18）について述べる。

[0071] 即ち、本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、マンガン塩水溶液に、該マンガンの当量に対して過剰量のアルカリ水溶液を用いて中和してマンガン水酸化物を含有する水懸濁液とし、次いで、60～100℃の温度範囲で酸化反応を行って四酸化三マンガ核粒子を得る一次反応を行い、該一次反応後の反応溶液に対して、所定量のマンガン原料とニッケル原料と必要によってM元素原料を溶解した水溶液を添加して酸化反応を行う二次反応を行った後、常法によって、洗浄、乾燥して、本発明に係るマンガンニッケル複合酸化物の中間生成物となる四酸化三マンガ粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物を得、当該マンガンニッケル複合化合物を酸化性雰囲気中で900～1100℃の温度範囲で焼成して得ることができる。

[0072] マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の合成時に用いるマンガン化合物、ニッケル化合物としては特に限定されることなく、各種の酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩などを用いることができるが、特に、硫酸塩を使用することが好ましい。

[0073] マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の中間生成物を得る湿式工程における一次反応において、マンガン塩水溶液に、該マンガンの当量に対して過剰量のアルカリ水溶液を用いて中和してマンガン水酸化物を含有する水懸濁液とし、次いで、60～100℃の温度範囲で酸化反応を行って四酸化三マンガ核粒子を得ることができる。本核粒子の合成方法については、特許第4305629号に記載の製造方法に準じて得ることができる。

[0074] 一次反応により四酸化三マンガ核粒子を合成後に、反応溶液を非酸化性雰囲気に切り替えた後に、該非酸化性雰囲気を保持した状態で、二次反応におけるマンガン原料及びニッケル原料水溶液、必要により、M元素原料水溶液を添加する。非酸化雰囲気は、Ar、CO、CO₂、N₂、H₂などがあるが

、 N_2 であることが好ましい。

[0075] また、非酸化性雰囲気でマンガン原料及びニッケル原料水溶液、必要により、M元素原料水溶液を反応溶液に添加することで、反応槽中に母材である四酸化三マンガン核粒子のほかに、マンガン、ニッケル、M元素の水酸化物又は含水酸化物の微細な粒子が生成され、次いで、反応溶液を酸化性雰囲気に切り替えることで前記水酸化物又は含水酸化物が酸化物となるとともに四酸化三マンガン核粒子に対して何らかの反応をすることで、核粒子の結晶性を損なうことなく、中間生成物の沈殿物を得ることができる。

[0076] ニッケル原料については、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、炭酸塩、酢酸塩などであるが、硫酸塩を使用することが好ましい。

[0077] M元素原料については、Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Biの酸化物、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、炭酸塩、酢酸塩などであるが、硫酸塩を使用することが好ましい。

[0078] また、一次反応、二次反応において、過剰量のアルカリ水溶液を添加することが好ましい。その濃度は、 $0.1 \sim 5.0 \text{ mol/L}$ である。過剰量のアルカリ溶液と反応させることで、酸性物質の塩が反応後に取り込まれ難くなり、結果として不純物量を少なくすることが出来る。アルカリ水溶液の濃度は好ましくは、 $0.5 \sim 4.0 \text{ mol/L}$ である。

[0079] アルカリ水溶液は特に限定されることなく各種の塩基性原料を用いることができる。例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、水酸化カリウムなどがあるが、水酸化ナトリウムを使用することが好ましい。

[0080] 上記反応後に得られる中間生成物を含有するスラリーは常法に従って、中間体を洗浄し乾燥を行う。本発明における製造方法における洗浄工程では、二次反応により析出したニッケル化合物やM元素化合物を流失することなく、中間生成物に付着した過剰のナトリウム分や硫黄分などの不純物質を洗い流すことができる。

[0081] 得られた中間生成物は、酸化性雰囲気下で $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲

で焼成することによって、本発明に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得ることができる。焼成温度が900℃より低いときは、NiがMn酸化物内に均一に取り込まれないだけでなく、立方晶であるスピネル構造のマンガンニッケル複合酸化物が得られない。焼成温度が1100℃を超える場合、NiはNiOといった不純物として析出してしまふ。好ましい焼成温度は900～1000℃、より好ましい焼成温度は900～980℃で、更により好ましくは900～960℃である。

[0082] 該マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末において焼成工程の後に、粉碎することで粒径を調整することもできる。その際は、二次粒子径(D50)の調整を行うのみで、平均一次粒子径には影響がない範囲で行う必要がある。

[0083] 次に、本発明1に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末について説明する。本発明1に係るニッケル含有正極活物質粒子粉末は、高電圧非水電解質二次電池用活物質粉末として、最適化されたものである。

[0084] 本発明1に係る正極活物質粒子粉末は、少なくとも立方晶スピネル構造であり、X線回折にてFd-3mで指数付けでき、Mnを主成分とし、少なくともNiと複合的に酸化しており、LiとNi及びMnを含有する化合物である。

[0085] 本発明1に係る正極活物質粒子粉末は、化学式： $Li_{1+x}Mn_{2-y-z}Ni_yM_zO_4$ (xの範囲が $-0.05 \leq x \leq 0.15$ 、yの範囲が $0.4 \leq y \leq 0.6$ 、zの範囲が $0 \leq z \leq 0.20$)で表すことができる。

また、異種元素Mとしては、Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W及びBiから選ばれる1種または2種以上を置換させてもよく、より好ましい添加元素はMg, Al, Si, Ti, Co, Zn, Y, Zr, Sb, Wである。その前記異種元素Mの含有量zは該スピネル型構造を有する化合物の化学式において0.20以下が好ましい。本発明1に係る正極活物質粒子粉末は、スピネル型構造を有することで5Vという高い電圧で充電を行っても構造が崩壊することなく、充放電サイクルが行える。また、酸素は常識の範囲で酸素欠損を伴っていてもよい。化学式への記載は省い

である。

- [0086] 本発明1に係る正極活物質粒子粉末は、Ni含有量がMe分総量(Mn、Ni及び置換元素Mの総量)に対して20~30mol%である。Ni含有量が20mol%未満の場合、4.5V以上の放電プラトー領域が少なくなり過ぎ高い放電容量が得られず、また構造が不安定となる。Ni含有量が30mol%を超える場合、スピネル型構造以外に酸化ニッケルなどの不純物相が大量に生成し、放電容量が低下する。Ni含有量はより好ましくは22~29mol%、さらに好ましくは23~27mol%である。
- [0087] 本発明1に係る正極活物質粒子粉末は、 $(Li / (Ni + Mn + M))$ がモル比で0.475~0.575である。 $(Li / (Ni + Mn + M))$ が0.475未満では充電に寄与できるリチウムが少なくなって充電容量が低くなり、0.575を超えると逆にリチウムが多くなりすぎてLiイオンの移動が妨げられ、放電容量が低くなる。 $(Li / (Ni + Mn + M))$ は、好ましくは0.48~0.55、より好ましくは0.49~0.53である。
- [0088] 本発明1に係る正極活物質粒子粉末において、X線回折により立方晶系のスピネル構造に帰属されることが必要である。そのためには、Niが正極活物質粒子に対し均一に拡散している必要がある。均一拡散していない場合、X線回折にてNiOのピーク(ショルダー)がみられる。NiOのピークが大きくなると構造的に不安定となり、電池特性が悪化すると考えられる。
- [0089] 本発明1に係る正極活物質粒子粉末の平均二次粒子径(D50)は4~30 μ mが好ましい。平均二次粒子径が4 μ m未満の場合、電解液との接触面積が上がりすぎることによって電解液との反応性が高くなり、充電時の安定性が低下する可能性がある。平均二次粒子径が30 μ mを超えると、電極内の抵抗が上昇して、充放電レート特性が低下する可能性がある。平均二次粒子径は4~20 μ mがより好ましく、更により好ましくは4~15 μ mである。
- [0090] 本発明1に係る正極活物質粒子粉末の比表面積(BET法)は0.05~

1. $0.0 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。比表面積が小さすぎると電解液との接触面積が小さくなりすぎて放電容量が低下し、大きすぎると過剰に反応しすぎてしまい放電容量が低下する。比表面積は $0.10 \sim 0.90 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、さらにより好ましくは $0.20 \sim 0.80 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0091] 本発明 1 に係る正極活物質粒子粉末のタップ密度（500回タッピング）は $1.70 \text{ g}/\text{m}^3$ 以上であることが好ましい。タップ密度が $1.70 \text{ g}/\text{m}^3$ より小さいとき、該粉末の充填性が悪く電池特性、特に出力特性とサイクル特性が悪化してしまう。タップ密度は $1.80 \text{ g}/\text{m}^3$ 以上がより好ましく、さらにより好ましくは $1.85 \text{ g}/\text{m}^3$ 以上である。

[0092] 本発明 1 に係る正極活物質粒子粉末は、Na 含有量が $30 \sim 2000 \text{ ppm}$ であることが好ましい。Na 含有量が 30 ppm 未満のとき、スピネル型構造を保持する力が弱くなり、 2000 ppm より多いとリチウムの移動が阻害され、放電容量が低下する場合がある。Na 含有量は $35 \sim 1800 \text{ ppm}$ がより好ましく、さらにより好ましくは $40 \sim 1700 \text{ ppm}$ である。

[0093] 本発明 1 に係る正極活物質粒子粉末は、S 含有量が $10 \sim 600 \text{ ppm}$ であることが好ましい。S 含有量が 10 ppm 未満のとき、リチウムの移動に与える電氣的な作用が得られず、 600 ppm より多いと、該正極活物質を使用して電池としたときに局部的に FeSO_4 などが析出されマイクロショートの原因となってしまう場合がある。より好ましい S 含有量は $15 \sim 500 \text{ ppm}$ である。

[0094] 本発明 1 に係る正極活物質粒子粉末は、不純物の総和が 5000 ppm 以下である。不純物の総和が 5000 ppm を超える場合、所望の組成に対して組成ずれが生じた状態となり、結果として放電容量が低下する。不純物の総和は、好ましくは 4000 ppm 以下であり、より好ましくは 3500 ppm 以下である。

[0095] 一般的にはニッケルマンガンスピネル構造を有する正極活物質粒子粉末にて酸素欠損が多い場合、低温領域における示差走査熱量測定でスピネル構造の立方晶と正方晶（若しくは斜方晶）の相転移における吸発熱反応が見られ

る。非特許文献2ではマンガン酸リチウムで酸素欠損による相転移による反応について論じられているが、本発明1では、後述する電池測定による4V領域の3価Mnによるプラトーが小さい＝酸素欠損が少ないにも関わらず、本発明1に係る正極活物質粒子粉末は相転移により大きい吸発熱反応が行われている。これは、スピネル構造における16dサイトのMnとNiの存在状態に依存していると考えられる。本発明1に係る正極活物質粒子粉末の発熱量が大きい理由は明らかではないが、本発明1では、正極活物質粒子粉末の示差走査熱量測定において-40℃から70℃まで昇温したときに吸熱量が0.3~0.8J/mgの範囲であると十分な放電容量が得られ、また、サイクル特性も良好であることを見出した。

[0096] 低温領域での相転移による反応で、本発明1に係る正極活物質粒子粉末が大きな熱量を有する理由は未だ明らかではないが、酸素欠損による情報だけでなく、正極活物質粒子粉末の合成時によるMnとNiの存在状態も含めた情報が得られているのではないかと本発明者らは考えている。

[0097] 本発明1に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末のX線回折についてFd-3mで指数付けした際、以下の(A)及び/又は(B)の特性を有する。

[0098] 特性(A)：

本発明1に係る正極活物質粒子粉末の構造は、X線回折にてFd-3mで指数付けしたときに、(311)面のピーク強度($I(311)$)と(111)面のピーク強度($I(111)$)との割合($I(311)/I(111)$)が、35~43%の範囲となる。ピーク強度比の割合が前記範囲内となることによって、放電容量が高く且つ、サイクル特性が良好である。前記ピーク強度比は好ましくは36~42%の範囲である。前記ピーク強度比が35%未満の場合には、正極活物質粒子粉末においてスピネル構造そのものを維持できなくなってしまう。前記ピーク強度比が43%を超える場合、十分な放電容量とサイクル特性が得られない。

[0099] (311)面のピーク強度と(111)面のピーク強度との割合は、リー

トベルト解析にてシミュレーションした結果、正極活物質におけるスピネル構造中のLiが占有している8aサイトへの遷移金属などの置換量と相関があることが分かった。前記ピーク強度比が大きいとき、正極活物質粒子粉末中で8aサイトに固溶しているNi量が大きくなる結果となった。

[0100] 8aサイトにNiが固溶している場合、充放電によるNiの2価/4価の価数変化による膨張収縮のために8aサイトの四面体構造も膨張収縮してしまい、結果として立方晶として構造の安定性が悪化し、そのためにサイクル特性も悪化してしまうと考えられる。

[0101] また、8aサイトで膨張収縮するNiの存在のために、8aサイトから16cサイトを通り界面に拡散される（電解液中に拡散される）Liイオンの拡散抵抗となるので、結果的には8aサイトにLiが戻れなくなることで、電池容量が低下してしまうと考えられ、そのためにサイクル特性が悪化してしまうと考えられる。

[0102] 特性（B）：

本発明1に係る正極活物質粒子粉末の構造は、X線回折にて $Fd-3m$ で指数付けしたときに、各ピーク位置 2θ （ $10\sim 90$ 度）に対しする半価幅 B としたとき、横軸に $\sin\theta$ 、縦軸に $B\cos\theta$ としたグラフにおける最小二乗法による直線の傾きが（ $3.0\times 10^{-4}\sim 20.0\times 10^{-4}$ ）の範囲である。本発明1では前記範囲内に制御することによって、放電容量が高く、且つサイクル特性が良好であることが分かった。好ましくは（ $3.5\times 10^{-4}\sim 15.0\times 10^{-4}$ ）の範囲である。本発明1の範囲外となる場合には、正極活物質粒子粉末における結晶構造を安定的に維持できなくなってしまい、サイクル特性が悪化してしまう。

[0103] 本発明1に記されるグラフは、Williamson-hallプロットと呼ばれ、下記に記す式である。

$$B\cos\theta = \eta\sin\theta + \lambda/D$$

η = 本発明1における傾きパラメータ、 λ = X線の波長、 D = 結晶子径

尚、該傾きは一般的には組成的な歪みや結晶に関する歪みといった情報な

どを含んだパラメータであるといわれている。詳細は明らかではないが、本発明1における傾きの範囲内である場合に、正極活物質粒子粉末は放電容量が大きくサイクル特性に優れた結果となることを見出した。

[0104] 次に、本発明4に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末について説明する。

[0105] 本発明4に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末（以下、「正極活物質粒子粉末」とする。）は、少なくとも立方晶スピネル構造であり、主成分であるMnとNiが複合的に酸化しており、且つLi、Ni及びMnを含有する化合物である。

[0106] 本発明4に係る正極活物質粒子粉末は、平均一次粒子径が1.0～4.0 μm であって、平均二次粒子径（D50）が4.0～30 μm であって、BET比表面積は0.3～1.0 m^2/g の範囲であり、且つ、平均二次粒子径（D50）とBET比表面積との積 y が $10.0 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{g}$ 以下である（ $y \leq 10.0 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{g}$ ）。

[0107] 本発明4に係る正極活物質粒子粉末の平均一次粒子径が前記本発明の範囲から外れるとき、電解液との反応性が向上してしまい不安定となってしまう。

[0108] また、本発明4に係る正極活物質粒子粉末の平均二次粒子径（D50）が4.0 μm 未満の場合、電解液との接触面積が上がりすぎることによって電解液との反応性が高くなり、充電時の安定性が低下する可能性がある。平均二次粒子径（D50）が30 μm を超えると、電極内の抵抗が上昇して、充放電レート特性が低下する可能性がある。平均二次粒子径は4.0～20 μm がより好ましく、更により好ましくは5.0～15 μm である。

[0109] 本発明4に係る正極活物質粒子粉末の比表面積（BET比表面積法）は0.3～1.0 m^2/g が好ましい。比表面積が小さすぎると電解液との接触面積が小さくなりすぎて放電容量が低下し、大きすぎると正極活物質粒子粉末が電解液と反応してしまいガス発生や初期効率が低下する。比表面積は0.35～0.8 m^2/g が好ましく、より好ましくは0.43～0.75 m^2/g である。

$^2/g$ である。

[0110] 本発明4に係る正極活物質粒子粉末は、平均二次粒子径（D50）とBET比表面積との積 y が $10.0 \times 10^{-6} m^3/g$ 以下である。前記積の値が $10.0 \times 10^{-6} m^3/g$ より大きい場合、二次粒子の表面性状に多数の凹凸が形成された状態であり、該正極活物質粒子粉末を用いて二次電池としたときに、電解液と反応してしまいガス発生や、電池特性が悪化してしまうことが考えられる。平均二次粒子径（D50）とBET比表面積との積 y は $9.5 \times 10^{-6} m^3/g$ 以下が好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-6} m^3/g$ であり、更により好ましくは $2.0 \times 10^{-6} \sim 8.8 \times 10^{-6} m^3/g$ である。

[0111] 平均二次粒子径とBET比表面積との積である y とは、単位で示すと m^3/g （密度の逆数）となり、これは単位重量当たりの二次粒子の体積を示すと考えられる。言い換えると、直径（二次粒子径）と形状から最小の表面積がわかる。通常、その値以上の表面積を持ち、その値 y は表面状態に起因するパラメータとなる。結果、この数字は粒子の表面性を示すパラメータになりうると考えられる。数字が大きくなると粒子表面に凹凸などが多く存在し、小さくなると粒子表面の凹凸が低減され平滑な状態に近づいていると考えられる。 y が本発明の範囲である場合、粒子表面性状が良好となり電解液との副反応を低減することができると考えられる。

[0112] 本発明4に係る正極活物質粒子粉末のX線回折における（400）面のピークの半値幅（FWHM（400））を z としたときに、 $z \leq 0.230^\circ$ の範囲となることが好ましい。（400）面のピークの半値幅 z が 0.230° を超える場合には、結晶として不安定となり、結果として電池特性が悪化する場合がある。より好ましい範囲は $z \leq 0.220^\circ$ であり、更に好ましくは $0.044^\circ \leq z \leq 0.180^\circ$ である。

[0113] また、本発明4に係る正極活物質粒子粉末のX線回折における（111）面のピークの半値幅は 0.15° 以下が好ましく、より好ましくは $0.053^\circ \sim 0.12^\circ$ であり、（311）面のピークの半値幅は 0.18° 以下

が好ましく、より好ましくは $0.044^\circ \sim 0.14^\circ$ であり、(440)面のピークの半値幅は 0.25° 以下が好ましく、より好ましくは $0.045^\circ \sim 0.20^\circ$ である。

[0114] 本発明4に係る正極活物質粒子粉末は、化学式： $Li_{1+x}Mn_{2-y-z}Ni_yM_zO_4$ (x の範囲が $-0.05 \leq x \leq 0.15$ 、 y の範囲が $0.4 \leq y \leq 0.6$ 、 z の範囲が $0 \leq z \leq 0.20$)で表すことができる。

また、異種元素Mとして、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Co、Zn、Sb、Ba、W及びBiから選ばれる1種または2種以上を置換させてもよく、より好ましい添加元素はMg、Al、Si、Ti、Co、Zn、Y、Zr、Sb、Wである。その前記異種元素Mの含有量 z は該スピネル型構造を有する化合物の化学式において 0.20 以下が好ましい。本発明に係る正極活物質粒子粉末は、スピネル型構造を有することで5Vという高い電圧で充電を行っても構造が崩壊することなく、充放電サイクルが行える。また、酸素は常識の範囲で酸素欠損を伴っていてもよい（化学式への記載は省いてある）。

[0115] 次に、本発明1及び4に係る正極活物質粒子粉末の製造方法および本発明21に係る正極活物質粒子粉末の製造方法について述べる。

[0116] 即ち、本発明1及び4に係る正極活物質粒子粉末は、立方晶スピネル構造を有するマンガンとニッケルが主成分である複合酸化物を前駆体とし、本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を用いることが好ましい。この場合、本発明1及び4に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は、本発明21の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法によって製造された正極活物質粒子粉末となる。

[0117] 本発明21に係る正極活物質粒子粉末は、本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を前駆体とする。本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を前駆体として用いた正極活物質粒子粉末は、少なくともLi及びNi、Mnを含有するスピネル型構造を有するニッケル含有マンガン酸リチウム粒子粉末であり、非水電解質二次電池の正極活物質粒子粉

末として好適である。該ニッケル含有正極活物質粒子粉末は、結晶性が高く5 Vという高い電圧で充電を行っても構造が崩壊することなく、高い放電容量と安定した充放電サイクルが行える。

[0118] 上記前駆体とリチウム化合物とを所定のモル比で混合した後、酸化性雰囲気中で680℃～1050℃で焼成し(1)、引き続き、500～700℃で焼成する(2)ことで得られる。

[0119] 本発明1及び4に用いる前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物は、水酸化物、酸化物有機化合物等があるが、好ましくは立方晶スピネル構造であるMnとNiの複合酸化物である。前記複合酸化物は、Fd-3mの空間群に帰属するスピネル構造で、主成分であるマンガンを8aサイト及び/又は16dサイトに均一に分布している酸化物である。また、該前駆体について、マンガンをニッケル以外の元素を導入した複合酸化物であってもよい。

[0120] 本発明1及び4に用いる前記前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物は、MnとNiが主成分の複合酸化物において、実質的に単相であることが好ましい。

[0121] また、本発明1及び4に用いる前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物は、平均一次粒子径が1.0～8.0μm、好ましくは1.0～4.0μmであることが好ましい。また、タップ密度が1.8g/ml以上が好ましく、X線回折による最強ピークの半価幅が0.15～0.25の範囲が好ましい。

[0122] また、本発明1及び4に用いる前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物の組成は、化学式(2)で表される。

化学式(2)



$$0.2 \leq y \leq 0.3, 0 \leq z \leq 0.10$$

M: Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, B

iから選ばれる1種又は2種以上

- [0123] また、本発明 1 及び 4 に用いる前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物は、ナトリウム含有量が 100~2000 ppm が好ましく、硫黄含有量が 10~1000 ppm が好ましく、不純物の総和が 4000 ppm 以下であることが好ましい。
- [0124] 本発明 1 及び 4 におけるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の製造方法は、上記特性を満たすマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末が作製できれば、各種原料を混合して焼成する固相反応又は水溶液中で各種原料を共沈させた後、焼成する湿式反応など、いずれの製造法を用いてもよく特に限定されるものではないが、例えば、以下の製造方法によって得ることができる。
- [0125] 即ち、本発明 1 及び 4 におけるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、マンガン塩水溶液に、該マンガンの当量に対して過剰量のアルカリ水溶液を用いて中和してマンガン水酸化物を含有する水懸濁液とし、次いで、60~100℃の温度範囲で酸化反応を行って四酸化三マンガ核粒子を得る一次反応を行い、該一次反応後の反応溶液に対して、所定量のマンガン原料とニッケル原料と、必要により M 元素原料を溶解した水溶液を用いて酸化反応を行う二次反応によって、四酸化三マンガ粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物を得る湿式反応工程と、該湿式反応工程後のマンガンニッケル複合化合物を洗浄、乾燥し、次いで、酸化性雰囲気下で 900~1100℃の温度範囲で焼成して得ることができる。
- [0126] 本発明に用いるリチウム化合物としては特に限定されることなく各種のリチウム塩を用いることができるが、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ピルビン酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどが挙げられるが、特に炭酸リチウムが好ましい。
- [0127] 用いるリチウム化合物は平均粒子径が 50 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは 30 μm 以下である。リチウム化合物の平均粒子径が 50 μm を超える場合には、前駆体粒子粉末との混合が不均一となり、結晶性の

良い複合酸化物粒子を得るのが困難となる。

- [0128] また、本発明における正極活物質粒子粉末合成時において当該前駆体粒子粉末とリチウム化合物と共にMg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Biの硝酸塩、酸化物、水酸化物、炭酸塩等を混合して、該正極活物質粒子粉末に添加元素を導入させてもよい。
- [0129] マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末及びリチウム化合物の混合処理は、均一に混合することができれば乾式、湿式のどちらでもよい。
- [0130] 本発明における焼成工程において、酸化性雰囲気中で焼成（1）として680℃～1050℃の焼成を行うことが好ましい。焼成（1）によりマンガンニッケル複合化合物とLi化合物が反応して酸素欠損状態のニッケル含有マンガン酸リチウムが得られる。680℃未満の場合には前駆体とLiとの反応性が悪く、十分に複合化されない。1050℃を超える場合には焼結が進みすぎてしまうことや、Niが格子から出てNi酸化物として析出してしまふ。好ましい本焼成温度は700～1000、更により好ましくは730～950℃である。また、焼成時間は2～50時間が好ましい。
- [0131] 焼成（1）に続き同酸化性雰囲気中で500℃～700℃で焼成（2）となる熱処理を行う。焼成（2）により酸素欠損を補い、結晶構造が安定したニッケル含有正極活物質粒子粉末を得ることができる。
- [0132] 本発明21に係る製造方法によって得られた正極活物質粒子粉末は、本発明1及び4に係る正極活物質粒子粉末と同じく、ニッケル含有マンガン酸リチウム粒子粉末でありスピネル型構造を有し、 $Li_{1+x}Mn_{2-y-z}Ni_yM_zO_4$ （xの範囲が $-0.05 \leq x \leq 0.15$ 、yの範囲が $0.4 \leq y \leq 0.6$ 、zの範囲が $0 \leq z \leq 0.20$ ）が好ましく、M元素として、Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Bi等の1種または1種以上をMnに対して置換させてもよく、より好ましい添加元素はMg, Al, Si, Ti, Co, Zn, Y, Zr, Sb, Wである。また、公知な範囲において本発明においても酸素欠損若しくは酸素過剰があってもよい。
- [0133] 本発明における正極活物質粒子粉末の平均二次粒子径（D50）は4～3

0 μm が好ましく、また、BET法による比表面積は0.05~1.00 m^2/g が好ましく、タップ密度(500回)は1.7 g/ml 以上が好ましい。

[0134] 本発明における正極活物質粒子粉末のナトリウム分含有量は30~2000 ppmが好ましく、硫黄分の含有量は10~600 ppmが好ましく、不純物の総和は5000 ppm以下が好ましい。

[0135] 次に、本発明1及び4に係る正極活物質粒子粉末または本発明21の製造方法で得られた正極活物質粒子粉末を含有する正極について述べる。

[0136] 本発明1及び4または本発明21の製造方法で得られた正極活物質粒子粉末に係る正極活物質粒子粉末を含有する正極を製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が好ましく、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。

[0137] 本発明1及び4または本発明21の製造方法で得られた正極活物質粒子粉末に係る正極活物質粒子粉末を含有する正極を用いて製造される二次電池は、前記正極、負極及び電解質から構成される。

[0138] 負極活物質としては、リチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

[0139] また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

[0140] さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

[0141] 本発明1に係る正極活物質粒子粉末および本発明21の製造方法で得られた正極活物質粒子粉末を含有する正極を用いて製造した非水電解質二次電池は、後述する評価法で3.0V以上の容量が130 mAh/g 以上であり、

好ましく 135 mA h/g 以上であって、 4.5 V 以上の容量が 120 mA h/g 以上であり、より好ましく 125 mA h/g 以上であって、且つ、サイクル維持率は 55% 以上であり、好ましくは 60% 以上である。また、 $10\text{C}/0.1\text{C}$ の比をとったレート維持率は 80% 以上である。

[0142] 本発明により、 $8a$ サイトでの Ni 置換量が少ないこと (Ni が $16d$ サイトに優先的に拡散していること) で、充放電における Ni の価数変化による結晶格子の膨張収縮に影響されにくく、 Li のイオン拡散パスとなる $8a$ サイトから $16c$ サイトを経て電解液中に拡散する際のバルクの抵抗が小さくなると考えられる。その結果、高い放電容量を維持しつつ、レート維持率やサイクル維持率に優れた結果となったと考えられる。

[0143] また、本発明 1 に係る正極活物質粒子粉末および本発明 2 1 の製造方法で得られた正極活物質粒子粉末を用いた電池で、対極を Li 金属としたときに 25°C でのサイクル試験を行って、その 30 サイクル後における放電時に ($3.5 \text{ V} - 3.0 \text{ V}$) の電池容量が 2 mA h/g 以下である。 2 mA h/g より大きいと該正極活物質の結晶が不安定となり電池の劣化が早くなってしまふ。好ましくは、 1.5 mA h/g 以下である。

[0144] 一般的に、少なくとも Ni と Mn を含むスピネル構造の正極活物質粒子粉末は、電池としたときの放電カーブで Mn の 3 価/ 4 価の価数変化による 4 V 付近のプラトーが見られることが多い。これは、格子中の Ni 欠損や酸素欠損が生じているためで、詳しくは該正極活物質の結晶内の価数バランスをとるために Mn の一部が 4 価から 3 価に価数が変わるため発生すると考えられる。放電容量において 4 V 付近のプラトーが小さいことは、正極活物質の種々の電池特性の安定性に関して重要であると考えられる。

[0145] 本発明 1 では、正極活物質粒子粉末の構造安定性の判断指標として、 30 サイクルのサイクル試験における最後の充放電の放電カーブで 3.3 V 付近のプラトーに着目した。正極活物質粒子粉末を使用して 30 サイクルの充放電を実施すると、サイクル特性に劣る正極活物質粒子粉末は、 4.0 V 付近のプラトーのみならず 3.3 V 付近のプラトーも顕著に大きくなることを見

出した。

- [0146] 本発明 2 1 の製造方法で得られた正極活物質粒子粉末を使用したとき、前駆体由来の特性である、結晶性が高いことから、本発明における正極活物質粒子粉末の製造方法による手法をとることにより、該正極活物質粒子粉末のスピンネル構造における結晶性も高くなり、その結果 Mn や Ni 及び M 元素が配位されている 1 6 d サイトが充放電による膨張収縮が小さくなることにより Li が 8 a サイトから 1 6 c サイトを通り界面に移動するイオン拡散抵抗要素が減ると考えられる。その結果、Ni が構造から出て NiO 成分となることや、酸素欠損が小さくなるために Mn^{3+}/Mn^{4+} によるプラトーが見られる 3.0 V ~ 4.5 V の容量が小さくなり、サイクル特性が向上すると考えられる。
- [0147] 本発明 4 に係る正極活物質粒子粉末を含有する正極を用いて製造した非水電解質二次電池は、後述する評価法で 3.0 V 以上の放電容量が 130 mAh/g 以上であり、より好ましく 135 mAh/g 以上である。
- [0148] また、本発明 4 に係る正極活物質粒子粉末を含有する正極を用いて製造した非水電解質二次電池は、対極にリチウム金属を使用したときに初期の充電時における 4.8 V 時の充電容量を a とし、5.0 V の充電容量を b としたときに、 $(b - a) / b$ の割合が 10% より小さくなる。
- [0149] 4.5 V 以上の充電を行うと一般的には電解液の分解が発生することにより、4.8 V 以上の充電にてこの分解反応による見掛けの充電容量が加算されてしまう。発明者は鋭意、研究を行った結果、正極活物質粒子の表面性状を最適化することで電解液の分解が少なくなり、そのために電解液の分解による見掛けの充電容量が小さくなることを見出した。本発明に係る正極活物質粒子粉末を用いることで、電解液の分解を抑制することができ、上述した $(b - a) / b$ の割合が 10% より小さくすることができたと考えている。
- [0150] 本発明 4 に係る正極活物質粒子粉末を用いて正極とし、対極をリチウム金属とした二次電池を組み立ててカットオフ電圧を 3.0 V - 5.0 V で充放電試験を行ったとき、初期充放電効率は 90% 以上となる。上述したとおり

、電解液の分解が少なくなることで余分に発生する見掛け充電容量が小さくなり、結果として充放電効率が向上することになると考えられる。

[0151] 本発明4に係る正極活物質粒子粉末を使用した二次電池は、正極活物質による電解液の分解反応が抑制されていることから、例えば、電解液の劣化や電解液の分解によるガス発生、また、正極の劣化そのものも抑制することができると考えられる。その結果、本発明に係る正極活物質粒子粉末を使用した二次電池は長期安定性に優れると考えられる。

[0152] <作用>

本発明1における正極活物質粒子粉末のX線回折にて、 $Fd-3m$ で指数付けしたときに、特性(A)を有する場合は、X線回折における(311)面のピーク強度と(111)面のピーク強度との割合が35~43%の範囲に入ること、放電容量が高く、且つ、サイクル特性が良好な結果となったと考えている。

[0153] リートベルト解析におけるシミュレーションの結果、(311)面のピーク強度と(111)面のピーク強度との割合が小さいと、正極活物質粒子内の Ni が、一般的に Li が存在する8aサイトへの置換量が少なくなることが分かった。この結果より、本発明では Ni は主に Mn が存在する16dサイトに多く存在することが分かった。そのため、8aサイトにはほとんどが充放電に寄与する Li のみが存在しており、放電容量を大きくすることが出来、結晶の安定化のために良好なレート特性を得られると推察した。

[0154] 本発明1における正極活物質粒子粉末のX線回折にて、 $Fd-3m$ で指数付けしたときに、特性(B)を有する場合は、各ピーク位置 2θ ($10\sim 90$ 度)に対しする半価幅 B としたとき、横軸に $\sin\theta$ 、縦軸に $B\cos\theta$ としたグラフにおける最小二乗法による直線の傾きが $3.0\times 10^{-4}\sim 20.0\times 10^{-4}$ の範囲であるとき、放電容量が高く、且つサイクル特性が良好であることがわかった。

[0155] 本発明1によるWilliamson-hallプロットの最小二乗法による傾きと該正極活物質粒子粉末の電池特性との整合性について詳しくはわ

からないが、本発明における傾きの範囲に入るとき、該正極活物質粒子粉末の結晶性や組成といった何らかのパラメータにおいて最適化されていると推察した。最適化された結果、放電容量が大きく、且つサイクル特性に優れた材料となったと考えられる。

[0156] また、本発明1において、16dサイトにNiが存在することで、充放電にともなうNiの2価と4価の価数変化によるNiの膨張収縮は、主に4価のMnとの結びつきで緩和することが出来ると考えられる。結果的に充放電における格子全体の膨張収縮は小さくなるので、Liの挿入・脱離におけるイオン拡散抵抗が小さくなり、サイクル特性が良好な結果となると考えられる。

[0157] また、本発明1において、示差走査熱量測定にて -40°C から 70°C まで昇温したときに吸熱量が $0.3\sim 0.8\text{ J/mg}$ の範囲に入ること、放電容量が高く、且つ、サイクル特性が良好な結果となったと考えている。

[0158] 非特許文献2によると、該正極活物質と同様のスピネル構造を有すマンガン酸リチウムでは立方晶から正方晶に相転移するといわれているが、本発明のようなニッケルがMnサイトに多量に置換されている該正極活物質では上記のような相転移による熱の発生/吸収があるということについては分かっていないが、少なくとも本研究においては差異のある結果を見出すことができた。

[0159] 非特許文献2における相転移とは、ヤンテラーイオンであるMnの3価の熱運動を低減することで達成できるとある。しかしながら、該正極活物質では、基本的にはMnは4価で存在しており、Mnの3価は酸素欠損が大きいときに発生し、電池特性における放電カーブでは4V領域の容量が大きくなる(Mnの3価/4価の反応)ことが考えられる。しかしながら、本発明による評価では酸素欠損によるMnの3価の挙動のみならず、結晶のバランスといったパラメータも含んだ結果が現れていると考えられる。そのために、本発明1に係る範囲では、放電容量が高く、且つ、サイクル特性が良好な結果となったと考えている。

[0160] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、スピネル構造で立方晶であり、且つ結晶性が高いという特徴がある。本発明においては、あらかじめ、結晶性の高い四酸化三マンガンの核粒子（種粒子）を生成した後に、窒素流通下で過剰のアルカリ分が残る反応溶液に、マンガン原料溶液とニッケル原料溶液及びM元素原料溶液を投入することで、前記添加金属の水酸化物微粒子を生成させることができ、反応溶液の雰囲気酸化性雰囲気とし酸化反応を開始したときに、この水酸化物が核粒子である四酸化三マンガ粒子界面に析出すると考えられる。この析出に関しても微粒子のMn、Ni、M元素の水酸化物が均等に絡まりあった酸化物として析出するために、反応溶液内に局部的に新しい粒子が発生せず、且つ、核粒子である四酸化三マンガ粒子の界面近傍にNi等の置換元素を配置することができる。

[0161] また、本発明15では一次反応の条件を種々変えることにより、二次反応後の平均一次粒子径を制御することができ、結果として本発明に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の平均一次粒子径のサイズを自由に設計することができる。加えて、本発明に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、湿式で簡易な手法での合成であるため、pHを制御することで、不純物であるNa分やS分を低減させることが可能であり、また水洗工程にて更に原料等に含まれている不純物も洗い落とすことができる。

[0162] 次に、反応後の中間生成物を水洗することによって、不純物となるボウシヨウを洗い流し、当該中間生成物を900～1100℃で焼成することで、ニッケル酸化物、M元素酸化物を核粒子である四酸化三マンガ中に均一に固溶させることができる。また、焼成温度が高いことによる効果としては一次粒子の表面性状を滑らかにするとともに、強固な二次粒子を形成させることができ、且つ、該粒子粉末の結晶度を高めることができるものと考えている。

[0163] 本発明15に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、焼成によりニッケル酸化物と必要により添加したM元素酸化物とが均一固溶することができ、立方晶であるスピネル構造の複合酸化物を得ることができる。

[0164] 本発明 15 に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は結晶性が高く、Li 化合物と混合した後、マンガンニッケル複合酸化物を得るときに焼成する温度よりも同等以下の温度で焼成できるため、前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の高結晶性に起因する粉体物性をひき継ぐことができるとともに、スピネル構造の結晶の骨格が強いニッケル含有マンガン酸リチウムからなる正極活物質粒子粉末が得られると考えられる。

[0165] また、該ニッケル含有マンガン酸リチウムからなる正極活物質粒子粉末の製造において、焼成温度を 900℃前後とすることで大きくなる酸素欠損や NiO 複合酸化物の析出を抑えることができ、そのために Mn³⁺の発生を抑制することができると考えられるので、サイクル特性を向上させることが出来ると考えられる。

実施例

[0166] 以下に、実施例を用いて本発明を更に詳しく説明するが、以下の実施例は本発明の例示であり、本発明は以下の実施例に限定されるわけではない。

[0167] 以下の実施例、比較例において、実施例 1-1~1-4 及び比較例 1-1~1-3 は、本発明 1 において特性 (A) を有する場合の実施例および比較例であり、実施例 2-1~2-4 及び比較例 2-1~2-3 は、本発明 1 において特性 (B) を有する場合の実施例および比較例であり、実施例 3-1~3-6 及び比較例 3-1~3-3 は、本発明 4 における実施例および比較例であり、実施例 4-1~4-7 及び比較例 4-1~4-8 は、本発明 15、18 及び 21 における実施例および比較例である。なお、上記のそれぞれの比較例は、対応する発明における比較例であって、他の発明に対しての比較を意図していない。以下に本発明で使用した評価方法について記載する。

[0168] 平均一次粒子径は、エネルギー分散型 X 線分析装置付き走査電子顕微鏡 SEM-EDX [(株) 日立ハイテクノロジーズ製] を用いて観察し、その SEM 像から平均値を読み取った。

[0169] 平均二次粒子径 (D50) はレーザー式粒度分布測定装置マイクロトラック HRA [日機装 (株) 製] を用いて湿式レーザー法で測定した体積基準の

平均粒子径である。

- [0170] BET比表面積は試料を窒素ガス下で120℃、45分間乾燥脱気した後、MONOSORB [ユアサイオニックス (株) 製] を用いて測定した。
- [0171] 組成や不純物量は、0.2gの試料を20%塩酸溶液25mlの溶液で加熱溶解させ、冷却後100mlメスフラスコに純水を入れ調整液を作製し、測定にはICAP [SPS-4000 セイコー電子工業 (株) 製] を用いて各元素を定量して決定した。
- [0172] 正極活物質粒子粉末の充填密度は、40g秤量し、50mlのメスシリンダーに投入し、タップデンスー (株) セイシン企業製) で500回タッピングした時の体積を読み取り充填密度 (TD500回) を計算した。
- [0173] 試料のX線回折は、株式会社リガク製 RAD-IIA及びSmartLabを用いて測定した。測定条件は、 $2\theta/\theta$ で10~90度を0.02度ステップスキャン (0.6秒ホールド) で行った。
- [0174] S含有量は、「HORIBA CARBON/SULFUR ANALYZER EMIA-320V (HORIBA Scientific)」を用いて測定した。
- [0175] 低温領域における吸熱量の測定には、示差走査熱量測定 (DSC) 「セイコーインスツルメンツ EXSTAR6000 (DSC6200)」を用いて測定した。まず、試料をアルミパンに20mg詰めかして、リファレンスにアルミナ粉末を使用し該アルミパンを試料台にセットした。その後、ドライアイスにて試料台のあるチャンバー内を-40℃まで冷却し、その後ドライアイスを取り除いて5℃/minの昇温速度で70℃まで昇温させ、そのときの吸熱量を測定した。
- [0176] 本発明に係る正極活物質粒子粉末については、2032型コインセルを用いて電池評価を行った。
- [0177] 電池評価に係るコインセルについては、正極活物質粒子粉末として複合酸化物を85重量%、導電材としてアセチレンブラックを5重量%、グラファイトを5重量%、バインダーとしてN-メチルピロリドンに溶解したポリフ

フッ化ビニリデン5重量%とを混合した後、Al金属箔に塗布し120℃にて乾燥した。このシートを14mmφに打ち抜いた後、1.5t/cm²で圧着したものを正極に用いた。負極は16mmφに打ち抜いた厚さが500μmの金属リチウムとし、電解液は1mol/LのLiPF₆を溶解したECとDMCを体積比で1:2で混合した溶液を用いて2032型コインセルを作製した。

[0178] また、サイクル維持率評価には、負極活物質に人造黒鉛を使用し、該人造黒鉛を94重量%、バインダーとしてN-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン6重量%とを混合した後、Cu金属箔に塗布し120℃にて乾燥し、16mmφに打ち抜いて負極として使用した以外は、コインセルは対極がLi金属箔のときと同様の方法で作製した。

[0179] 充放電特性（実施例1-、実施例2-及び実施例4-、比較例1-比較例2-及び比較例4-の各シリーズ）は、恒温槽で25℃とした環境下で充電は5.0Vまで0.1Cの電流密度にて行った（CC-CC操作）後、放電を3.0Vまで0.1Cの電流密度にて行った（CC-CC操作）。測定の信頼性を高めるために、1サイクル目はエージングとして、本操作の2回目（2サイクル目）の充電容量（2nd-CH）、放電容量（2nd-DCH）を測定した。

[0180] 充放電特性（実施例3-及び3-の各シリーズ）は、恒温槽で25℃とした環境下で充電は5.0Vまで0.1Cの電流密度にて行った（CC-CV操作、終了条件1/100C）後、放電を3.0Vまで0.1Cの電流密度にて行った（CC操作）。初期の充電で、4.8Vのときの充電容量をa、5.0Vのときの充電容量をbとした。

[0181] 5.0Vまでの初期充電を終えて初期充電容量bを得た後に、3.0Vまで0.1Cの電流密度で放電を行った（CC操作）。このとき、3.0Vとなったときの放電容量cとした。また初期充放電効率はc/b×100の式で算出した。

[0182] レート維持率は、恒温槽で25℃とした環境下で充電は5.0Vまで0.

1 Cの電流密度にて行った (CC-CC操作) 後、放電を3.0 Vまで0.1 Cの電流密度にて行った (CC-CC操作)。測定の信頼性を高めるために、1サイクル目はエージングとして、本操作の2回目 (2サイクル目) の充電容量 (2nd-CH)、放電容量 (2nd-DCH) を測定した。このとき2回目の放電容量をaとする。次に、充電は5.0 Vまで0.1 Cの電流密度にて行った (CC-CC操作) 後、放電を3.0 Vまで10 Cの電流密度にて行った (CC-CC操作)。このときの放電容量をbとするとき、レート維持率を $(b/a \times 100 (\%))$ とした。

[0183] 2032型コインセルを用いて、対極に人造黒鉛を使用したサイクル特性の評価を行った。サイクル特性試験では、25℃の環境で、1 Cの電流密度で3.0 Vから4.8 V (CC-CC操作) とした充放電を200サイクル行った。このとき、1サイクル目の放電容量c、200サイクル目の放電容量dとしたとき、サイクル維持率を $(d/c \times 100 (\%))$ とした。

[0184] 本発明1において特性 (A) を有する場合の実施例および比較例：

実施例1-1：

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が2.5 mol/Lとなるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が0.6 mol/Lとなるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を600 Lとし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、90℃で酸化反応を行った (一次反応)。一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応槽にて0.3 mol/Lの硫酸マンガン溶液117.3 Lと1.5 mol/Lの硫酸ニッケル溶液39.4 Lを加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物とマンガン化合物及びニッケル化合物 (水酸化マンガン及び水酸化ニッケルなど) を含有する水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切替え、60℃で酸化反応を行った (二次反応)。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物前駆体を

得た。該前駆体を950℃で20hr大気中にて焼成することで前駆体となるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

[0185] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末はX線回折より立方晶スピネル構造であることが確認できた。その組成は、 $(Mn_{0.75}Ni_{0.25})_3O_4$ であった。平均一次粒子径は2.6 μm で、タップ密度(500回)は2.12g/mlで、X線回折における最強ピークの半価幅は0.20度であり、また、Na含有量は252ppm、S含有量は88ppmで不純物の総量は1589ppmであった。

[0186] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を前駆体として、炭酸リチウムとLi:(Mn+Ni)=0.50:1.00となるように秤量し、ボールミルで1時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下750℃で15hr焼成し、続けて600℃で10hr焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

[0187] 得られた正極活物質粒子粉末はX線回折(リガク製 RAD-IIA)により立方晶であるスピネル構造を有することを確認した。(311)面と(111)面とのピーク強度の割合は38%であった。また、BET比表面積は0.41m²/g、D50は14.8 μm 、タップ密度は1.98g/mlであった。また、S含有量は21ppmで、Na含有量は98ppmで、不純物の総量は529ppmであった。

[0188] また、該正極活物質粒子粉末を用いて作製したコイン型電池は、3.0Vまでの放電容量が142mAh/gであり、4.5Vまでの放電容量は134mAh/gであり、レート維持率は87%で、サイクル維持率は65%であった。

[0189] 実施例1-2:

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が2.5mol/Lとなるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が0.6mol/Lとなるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を600Lとし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得

た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、90℃で酸化反応を行った（一次反応）。一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応槽にて0.3 mol/Lの硫酸マンガン溶液117.3 Lと1.5 mol/Lの硫酸ニッケル溶液39.4 Lと1.5 mol/Lの硫酸チタニル溶液20.0 Lと1.5 mol/Lの硫酸マグネシウム溶液を10.0 Lを加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物とマンガン化合物、ニッケル化合物、マグネシウム化合物及びチタン化合物（水酸化マンガン、水酸化ニッケル、水酸化マグネシウム及び水酸化チタンなど）を含有する水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、60℃で酸化反応を行った（二次反応）。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物前駆体を得た。該前駆体を950℃で20 hr大気中にて焼成することで前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

[0190] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末はX線回折より立方晶スピネル構造であることが確認できた。その組成は、 $(Mn_{0.72}Ni_{0.25}Mg_{0.015}Ti_{0.015})_3O_4$ であった。

[0191] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は前駆体として、炭酸リチウムと $Li : (Mn + Ni + Mg + Ti) = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、ボールミルで1時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下750℃で15 hr焼成し、続けて600℃で10 hr焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

[0192] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表1-1～1-3に示す。

[0193] 実施例1-3：

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が2.0 mol/Lとなるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が0.6 mol/Lとなるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量

を600Lとし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、90℃で酸化反応を行った（一次反応）。一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応槽にて0.3mol/Lの硫酸マンガン溶液117.3Lと1.5mol/Lの硫酸ニッケル溶液39.4Lと1.5mol/Lの硫酸チタン溶液30.2Lを加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物とマンガン化合物、ニッケル化合物及びチタン化合物（水酸化マンガン、水酸化ニッケル及び水酸化チタン）を含有する水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切替え、60℃で酸化反応を行った（二次反応）。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物前駆体を得た。該前駆体を950℃で20hr大気中にて焼成することで前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

[0194] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末はX線回折より立方晶スピネル構造であることが確認できた。その組成は、 $(Mn_{0.70}Ni_{0.25}Ti_{0.05})_3O_4$ であった。

[0195] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を前駆体として、炭酸リチウムと $Li : (Mn + Ni + Ti) = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、ボールミルで1時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下850℃で15hr焼成し、続けて600℃で10hr焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

[0196] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表1-1～1-3に示す。

[0197] 実施例1-4：

実施例1-1で得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末と炭酸リチウムを $Li : (Mn + Ni) = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、ボールミルで1時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下900℃で15hr焼成し、続けて600℃で10h

r 焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

[0198] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表 1-1~1-3 に示す。

[0199] 実施例 1-5 :

実施例 1-1 に基づいて製造条件を変化させて、正極活物質粒子粉末を得た。

[0200] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表 1-1~1-3 に示す。

[0201] 比較例 1-1 :

密閉型反応槽に水を 14 L 入れ、窒素ガスを流通させながら 50°C に保持した。さらに、 $\text{pH} = 8.2 (\pm 0.2)$ となるよう、強攪拌しながら連続的に 1.5 mol/L の Ni、Mn の混合硫酸塩水溶液と 0.8 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液と 2 mol/L アンモニア水溶液を加えた。反応中は濃縮装置により濾液のみを系外に排出して固形分は反応槽に滞留させながら、40 時間反応後、共沈生成物のスラリーを採取した。採取したスラリーを濾過した後、純水で水洗を行った。その後 105°C で一晩乾燥させ、前駆体粒子粉末を得た。X 線回折測定の結果、得られた前駆体粒子粉末は、炭酸塩を主成分としていた。

[0202] 得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、 $\text{Li} : (\text{Mn} + \text{Ni}) = 0.48 : 1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 1000°C で 8 hr 焼成し、続けて 600°C で 6 hr 焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0203] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表 1-1~1-3 に示す。

[0204] 比較例 1-2 :

比較例 1-1 で得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、 $\text{Li} : \text{Me} = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 1000°C で 8 hr 焼成し、続けて 600°C で 6 hr

焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0205] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表1-1~1-3に示す。

[0206] 比較例1-3：

比較例1-1で得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、 $Li : Me = 0.51 : 1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 $1000^{\circ}C$ で8hr焼成し、続けて $600^{\circ}C$ で6hr焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0207] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表1-1~1-3に示す。

[0208] [表1-1]

	製造条件			
	ニッケル含有正極活物質組成式	M種	Li/(Ni+Mn+M) (mol/mol)	焼成温度 ($^{\circ}C$)
実施例1-1	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	-	0.50	750
実施例1-2	$LiNi_{0.5}Mn_{1.44}Mg_{0.03}Ti_{0.03}O_4$	Mg/Ti	0.50	750
実施例1-3	$LiNi_{0.5}Mn_{1.4}Ti_{0.1}O_4$	Ti	0.50	850
実施例1-4	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	-	0.50	900
実施例1-5	$Li_{1.05}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	-	0.53	750
比較例1-1	$Li_{0.96}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	-	0.48	1000
比較例1-2	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	-	0.50	1000
比較例1-3	$Li_{1.02}Ni_{0.5}Mn_{1.48}O_4$	-	0.51	1000

[0209]

[表1-2]

	リチウム含有複合酸化物粒子粉末の諸特性							
	I(311)/I(111) (%)	BET 比表面積 (m ² /g)	D50 (μm)	TD 500回 (g/ml)	Na 含有量 (ppm)	S 含有量 (ppm)	不純物 含有量 総和 (ppm)	DSC測定に よる吸熱量 (J/mg)
実施例1-1	38	0.41	14.8	1.98	98	21	529	0.54
実施例1-2	40	0.51	9.5	2.02	256	109	651	0.55
実施例1-3	41	0.49	10.1	2.07	1412	431	2113	0.34
実施例1-4	38	0.31	13.1	2.08	53	37	415	0.46
実施例1-5	36	0.48	10.0	2.24	175	49	650	0.55
比較例1-1	46	0.49	15.1	1.91	7321	615	8336	0.16
比較例1-2	47	0.54	15.8	1.92	7256	642	8298	0.20
比較例1-3	50	0.55	15.5	1.95	7210	639	8249	0.15

[0210] [表1-3]

	電池特性						
	3V以上の 放電容量 (mAh/g)	4.5V以上の 放電容量 (mAh/g)	10C/0.1C レート維持率 (%)	サイクル維持率 (full-cell: 200サイクル) (%)	対極金属Li 30サイクル後		
					3V以上の 放電容量 (mAh/g)	3.5V以上の 放電容量 (mAh/g)	(3.5V-3V)の 容量 (mAh/g)
実施例1-1	142	134	87	65	140	139	1.1
実施例1-2	136	127	85	66	136	135	1.4
実施例1-3	138	131	85	62	136	136	0.8
実施例1-4	135	127	88	63	133	132	0.9
実施例1-5	141	136	79	60	140	139	1.0
比較例1-1	139	122	74	45	133	126	6.7
比較例1-2	136	122	75	46	132	127	5.1
比較例1-3	136	120	75	46	132	125	6.6

[0211] 以上の結果から本発明に係る正極活物質粒子粉末は充放電容量が大きく優れた非水電解質二次電池用正極活物質として有効であることが確認された。

[0212] 本発明1において特性(B)を有する場合の実施例および比較例:

実施例 2 - 1 :

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が 2.5 mol/L となるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が 0.6 mol/L となるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を 600 L とし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、 90°C で酸化反応を行った（一次反応）。一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応槽にて 0.3 mol/L の硫酸マンガン溶液 117.3 L と 1.5 mol/L の硫酸ニッケル溶液 39.4 L を加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物と水酸化マンガン及び水酸化ニッケルの水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切替え、 60°C で酸化反応を行った（二次反応）。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物前駆体を得た。該前駆体を 950°C で 20 hr 大気中にて焼成することで前駆体となるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

[0213] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は X 線回折より立方晶スピネル構造であることが確認できた。その組成は、 $(\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_3\text{O}_4$ であった。（平均一次粒子径は $2.6 \mu\text{m}$ で、タップ密度（ 500 回）は 2.12 g/ml で、X 線回折における最強ピークの半価幅は 0.20 度であり、また、Na 含有量は 252 ppm 、S 含有量は 88 ppm で不純物の総量は 1589 ppm であった。）

[0214] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を前駆体として、炭酸リチウムと Li : $(\text{Mn} + \text{Ni}) = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、ボールミルで 1 時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下 750°C で 15 hr 焼成し、続けて 600°C で 10 hr 焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

[0215] 得られた正極活物質粒子粉末は X 線回折（リガク製 RAD-11A）により立方晶であるスピネル構造を有することを確認した。Williams

on-hallプロットによる傾きは、 8.0×10^{-4} であった。また、BET比表面積は $0.43 \text{ m}^2/\text{g}$ 、D50は $15.1 \mu\text{m}$ 、タップ密度は 1.95 g/ml であった。また、S含有量は 18 ppm で、Na含有量は 95 ppm で、不純物の総量は 513 ppm であった。

[0216] また、該正極活物質粒子粉末を用いて作製したコイン型電池は、 3.0 V までの放電容量が 140 mAh/g であり、 4.5 V までの放電容量は 132 mAh/g であり、レート維持率は 88% で、サイクル維持率は 63% であった。

[0217] 実施例2-2：

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が 2.5 mol/L となるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガンの濃度が 0.6 mol/L となるように硫酸マンガンを調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を 600 L とし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、 90°C で酸化反応を行った（一次反応）。一次反応終了後、窒素通気に切り替え同反応槽にて 0.3 mol/L の硫酸マンガンを 117.3 L と 1.5 mol/L の硫酸ニッケル溶液 39.4 L と 1.5 mol/L の硫酸チタン溶液 20.0 L と 1.5 mol/L の硫酸マグネシウム溶液を 10.0 L を加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物と水酸化マンガン、水酸化ニッケル、水酸化マグネシウム及び水酸化チタンの水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、 60°C で酸化反応を行った（二次反応）。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物前駆体を得た。該前駆体を 950°C で 20 hr 大気中にて焼成することで前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

[0218] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末はX線回折より立方晶スピネル構造であることが確認できた。その組成は、 $(\text{Mn}_{0.72}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.015}\text{Ti}_{0.015})_3\text{O}_4$ であった。

[0219] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は前駆体として、炭酸リチウムと $Li : (Mn + Ni + Mg + Ti) = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、ボールミルで1時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下 750°C で15hr焼成し、続けて 600°C で10hr焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

[0220] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表2-1~2-3に示す。

[0221] 実施例2-3：

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が 2.0 mol/L となるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が 0.6 mol/L となるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を 600 L とし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、 90°C で酸化反応を行った（一次反応）。一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応槽にて 0.3 mol/L の硫酸マンガン溶液 117.3 L と 1.5 mol/L の硫酸ニッケル溶液 39.4 L と 1.5 mol/L の硫酸チタニル溶液 30.2 L を加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物と水酸化マンガン、水酸化ニッケル及び水酸化チタンの水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切替え、 60°C で酸化反応を行った（二次反応）。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物前駆体を得た。該前駆体を 950°C で20hr大気中にて焼成することで前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

[0222] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末はX線回折より立方晶スピネル構造であることが確認できた。その組成は、 $(Mn_{0.72}Ni_{0.25}Ti_{0.05})_3O_4$ であった。

[0223] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を前駆体として、炭酸リチウムと $Li : (Mn + Ni + Ti) = 0.50 : 1.00$ となるように秤量

し、ボールミルで1時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下850℃で15hr焼成し、続けて600℃で10hr焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

[0224] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表2-1~2-3に示す。

[0225] 実施例2-4：

実施例2-1で得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末と炭酸リチウムをLi:(Mn+Ni)=0.50:1.00となるように秤量し、ボールミルで1時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下900℃で15hr焼成し、続けて600℃で10hr焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

[0226] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表2-1~2-3に示す。

[0227] 実施例2-5：

実施例2-1に基づいて製造条件を変化させて、正極活物質粒子粉末を得た。

[0228] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表2-1~2-3に示す。

[0229] 比較例2-1：

密閉型反応槽に水を14L入れ、窒素ガスを流通させながら50℃に保持した。さらにpH=8.2(±0.2)となるよう、強攪拌しながら連続的に1.5mol/LのNi、Mnの混合硫酸塩水溶液と0.8mol/L炭酸ナトリウム水溶液と2mol/Lアンモニア水溶液を加えた。反応中は濃縮装置により濾液のみを系外に排出して固形分は反応槽に滞留させながら、40時間反応後、共沈生成物のスラリーを採取した。採取したスラリーを濾過した後、純水で水洗を行った。その後105℃で一晩乾燥させ、前駆体粒子粉末を得た。X線回折測定の結果、得られた前駆体粒子粉末は、炭酸塩を主成分としていた。

[0230] 得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、 $Li : (Mn + Ni) = 0.48 : 1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 $1000^{\circ}C$ で8hr焼成し、続けて $600^{\circ}C$ で6hr焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0231] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表2-1~2-3に示す。

[0232] 比較例2-2 :

比較例2-1で得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、 $Li : Me = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 $1000^{\circ}C$ で8hr焼成し、続けて $600^{\circ}C$ で6hr焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0233] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表2-1~2-3に示す。

[0234] 比較例2-3 :

比較例2-1で得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、 $Li : Me = 0.51 : 1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 $1000^{\circ}C$ で8hr焼成し、続けて $600^{\circ}C$ で6hr焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0235] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表2-1~2-3に示す。

[0236]

[表2-1]

	製造条件			
	ニッケル含有正極活物質組成式	M種	Li/(Ni+Mn+M) (mol/mol)	焼成温度 (°C)
実施例2-1	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	-	0.50	750
実施例2-2	LiNi _{0.5} Mn _{1.44} Mg _{0.03} Ti _{0.03} O ₄	Mg/Ti	0.50	750
実施例2-3	LiNi _{0.5} Mn _{1.4} Ti _{0.1} O ₄	Ti	0.50	850
実施例2-4	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	-	0.50	900
実施例2-5	Li _{1.05} Ni _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	-	0.53	750
比較例2-1	Li _{0.96} Ni _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	-	0.48	1000
比較例2-2	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	-	0.50	1000
比較例2-3	Li _{1.02} Ni _{0.5} Mn _{1.48} O ₄	-	0.51	1000

[0237] [表2-2]

	リチウム含有複合酸化物粒子粉末の諸特性							
	XRD回折 最小二乗法による 傾き	BET 比表面積 (m ² /g)	D50 (μm)	TD 500回 (g/ml)	Na 含有量 (ppm)	S 含有量 (ppm)	不純物 含有量 総和 (ppm)	DSC測定 による吸熱 量 (J/mg)
実施例2-1	8.0 × 10 ⁻⁴	0.43	15.1	1.95	95	18	513	0.53
実施例2-2	8.5 × 10 ⁻⁴	0.53	9.1	2.08	242	100	660	0.67
実施例2-3	6.4 × 10 ⁻⁴	0.48	10.4	2.11	1496	440	2369	0.39
実施例2-4	4.4 × 10 ⁻⁴	0.29	13.6	2.02	49	32	481	0.44
実施例2-5	14.0 × 10 ⁻⁴	0.48	10.0	2.24	175	49	650	0.55
比較例2-1	1.2 × 10 ⁻⁴	0.50	15.4	1.89	7232	604	8236	0.17
比較例2-2	0.2 × 10 ⁻⁴	0.54	15.4	1.96	7235	610	8245	0.22
比較例2-3	0.9 × 10 ⁻⁴	0.56	15.2	1.98	7266	650	8316	0.15

[0238]

[表2-3]

	電池特性						
	3V以上の 放電容量 (mAh/g)	4.5V以上の 放電容量 (mAh/g)	10C/0.1C レート維持率 (%)	サイクル維持率 (full-cell: 200サイクル) (%)	対極金属Li 30サイクル後		
					3V以上の 放電容量 (mAh/g)	3.5V以上の 放電容量 (mAh/g)	(3.5V-3V)の 容量 (mAh/g)
実施例2-1	140	132	88	63	138	137	0.9
実施例2-2	140	132	91	68	139	138	0.9
実施例2-3	137	127	88	65	134	133	0.9
実施例2-4	135	127	88	62	133	132	0.9
実施例2-5	141	136	79	60	140	139	1.0
比較例2-1	139	122	74	45	133	126	6.7
比較例2-2	136	122	75	46	132	127	5.1
比較例2-3	136	120	75	46	132	125	6.6

[0239] 以上の結果から本発明に係る正極活物質粒子粉末は充放電容量が大きく優れた非水電解質二次電池用正極活物質として有効であることが確認された。

[0240] 本発明4における実施例および比較例：

実施例3-1：

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が2.5 mol/Lとなるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が0.6 mol/Lとなるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を600Lとし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、90℃で酸化反応を行った（一次反応）。一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応槽にて0.3 mol/Lの硫酸マンガン溶液117.3Lと1.5 mol/Lの硫酸ニッケル溶液39.4Lを加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物とマンガン化合物及びニッケル化合物（水酸化マンガン及び水酸化ニッケルなど）を含有する水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切替え、60℃で酸化

反応を行った（二次反応）。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物を得た。該マンガンニッケル複合化合物を $950^{\circ}C$ で 20hr 大気中にて焼成して、マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

[0241] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末はX線回折より $Fd-3m$ の空間群に帰属する立方晶スピネル構造であることが確認できた。その組成は、 $(Mn_{0.75}Ni_{0.25})_3O_4$ であった。平均一次粒子径は $2.6\mu m$ で、タップ密度（ 500 回）は 2.12g/ml で、X線回折における最強ピークの半価幅は 0.20° であり、また、 Na 含有量は 252ppm 、 S 含有量は 88ppm で不純物の総量は 1589ppm であった。

[0242] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末と炭酸リチウムとを、 $Li : (Mn + Ni) = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、ボールミルで 1 時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、大気中にて $750^{\circ}C$ で 15hr 焼成し（焼成（1））、続けて $600^{\circ}C$ で 10hr 焼成することで（焼成（2））、正極活物質粒子粉末を得た。

[0243] 得られた正極活物質粒子粉末はX線回折（リガク製 SmartLab）により立方晶であるスピネル構造を有することを確認した。得られた正極活物質粒子粉末のX線回折パターンを図3-1に示す。組成は、 $Li_{1.0}(Mn_{0.75}Ni_{0.25})_2O_4$ であり、平均一次粒子径は $3.5\mu m$ 、平均二次粒子径（ $D50$ ）は $11.6\mu m$ 、 BET 比表面積は $0.74\text{m}^2/\text{g}$ であり、平均二次粒子径（ $D50$ ）と BET 比表面積の積は $8.6 \times 10^{-6}\text{m}^3/\text{g}$ であった。また、（ 400 ）の半値幅は 0.171° であった。

[0244] また、対極にリチウム金属を使用し、該正極活物質粒子粉末を用いて作製した 2032 コイン型電池は、初期充電において 4.8V までの充電容量 a が 140.2mAh/g であり、 5.0V までの充電容量 b は 155.2mAh/g であり、 $(b-a)/b$ の割合は、図3-2に示すとおり、 9.6% であった。また、初期充放電効率は 92.8% であった。

[0245] 実施例3-2～実施例3-7：

焼成（１）の焼成温度を種々変えた以外は、実施例３－１と同様の操作により正極活物質粒子粉末を得た。

[0246] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表３－１に示す。

[0247] 比較例３－１：

焼成（１）の焼成温度を 650°C とした以外は実施例３－１と同様の操作により正極活物質粒子粉末を得た。

[0248] 比較例３－２：

密閉型反応槽に水を 14L 入れ、窒素ガスを流通させながら 50°C に保持した。さらに、 $\text{pH}=8.2(\pm 0.2)$ となるよう、強攪拌しながら連続的に 1.5mol/L の Ni 、 Mn の混合硫酸塩水溶液と 0.8mol/L 炭酸ナトリウム水溶液と 2mol/L アンモニア水溶液を加えた。反応中は濃縮装置により濾液のみを系外に排出して固形分は反応槽に滞留させながら、 40 時間反応後、共沈生成物のスラリーを採取した。採取したスラリーを濾過した後、純水で水洗を行った。その後 105°C で一晩乾燥させ、前駆体粒子粉末を得た。X線回折測定の結果、得られた前駆体粒子粉末は、炭酸塩を主成分としていた。

[0249] 得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムとを $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Ni})=0.50:1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 850°C で 8hr 焼成し、続けて 600°C で 6hr 焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0250] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表３－１に示す。

[0251] 比較例３－３：

比較例３－２で得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムとを $\text{Li}:\text{Mn}=0.50:1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 1000°C で 8hr 焼成し、続けて 600°C で 6hr 焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0252] 正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表3-1に示す。

[0253]

[表3-1]

	焼成温度 (°C)	平均一次 粒子径 (μm)	平均二次 粒子径 (D50) (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	BET x 一次粒 子径 ($\times 10^{-6}$)(m^3/g)	BET x 二次粒 子径 ($\times 10^{-6}$)(m^3/g)	(111)面 半値幅 (degree)	(311)面 半値幅 (degree)	(400)面 半値幅 z (degree)	(440)面 半値幅 (degree)	5.0V時 初期充電 容量b (mAh/g)	4.8V時 初期充電 容量a (mAh/g)	b-a (mAh/g)	(b-a)/b x 100 (%)	初期放電 容量c (mAh/g)	充放電効率 c/b x 100 (%)
実施例3-1	750	3.5	11.6	0.74	2.6	8.6	0.086	0.139	0.171	0.173	155.2	140.2	15.0	9.6	144.0	92.8
実施例3-2	800	3.5	11.5	0.62	2.2	7.1	0.113	0.128	0.139	0.154	153.0	141.6	11.4	7.5	142.7	93.3
実施例3-3	850	3.5	11.0	0.53	1.9	5.8	0.112	0.131	0.149	0.161	153.8	142.9	10.9	7.1	143.3	93.2
実施例3-4	900	3.5	11.3	0.49	1.7	5.5	0.083	0.13	0.147	0.159	150.4	141.1	9.4	6.2	142.8	95.0
実施例3-5	700	3.5	11.6	0.80	2.8	9.3	0.119	0.165	0.217	0.231	154.7	139.5	15.2	9.8	144.2	93.2
実施例3-6	1050	3.5	12.1	0.42	1.5	5.1	0.094	0.088	0.096	0.105	150.7	137.2	13.6	9.0	143.0	94.8
実施例3-7	750	3.5	10.0	0.48	1.7	4.8	0.087	0.142	0.163	0.188	147.9	136.0	11.9	8.0	141.0	95.3
比較例3-1	650	3.5	11.0	1.10	3.9	12.1	0.121	0.186	0.256	0.286	160.0	135.0	25.0	15.6	140.0	87.5
比較例3-2	850	0.5	13.0	3.40	1.7	44.2	0.259	0.212	0.165	0.235	150.0	115.0	35.0	23.3	130.0	86.7
比較例3-3	1000	5.5	18.0	0.60	3.3	10.8	0.141	0.141	0.118	0.141	142.0	125.0	17.0	12.0	135.0	95.1

[0254] 実施例 3-1 で得られた正極活物質粒子粉末の走査型電子顕微鏡写真を図 3-3 に、比較例 3-1 で得られた正極活物質粒子粉末の走査型電子顕微鏡写真を図 3-4 に示す。図 3-3 及び図 3-4 から明らかなおり、実施例 3-1 の正極活物質粒子は、二次粒子の粒子表面の凹凸が比較例 3-1 の正極活物質粒子に対して低減していることが確認できた。

[0255] 以上の結果から本発明に係る正極活物質粒子粉末は電解液との副反応が小さく長期安定性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質として有効であることが確認された。

[0256] 本発明 15、18 及び 21 における実施例および比較例：

実施例 4-1：

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が 2.5 mol/L となるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が 0.6 mol/L となるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を 600 L とし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、 90°C で酸化反応を行った（一次反応）。

[0257] 一次反応終了後、窒素通気に切替え、反応溶液に 0.3 mol/L の硫酸マンガン溶液 117.3 L と 1.5 mol/L の硫酸ニッケル溶液 39.4 L とを添加し、一次反応にて生成されたマンガン酸化物と添加金属の化合物（水酸化マンガン、水酸化ニッケルなど）とを含有する水懸濁液を得た。得られた反応溶液に対して、窒素通気から空気通気に切替え、 60°C で酸化反応を行った（二次反応）。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物（中間生成物）を得た。該中間生成物を 950°C で 20 hr 大気中にて焼成することでマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

[0258] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は X 線回折より立方晶型（スピネル構造）であることが確認できた（図 4-1）。その組成は、 $(\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_3\text{O}_4$ であった。平均一次粒子径は $2.6 \mu\text{m}$ で、タップ密度

(500回)は2.12g/mlで、X線回折における最強ピークの半価幅は0.20度であり、また、Na含有量は252ppm、S含有量は88ppmで不純物の総量は1589ppmであった。得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の電子顕微鏡写真(SEM)を図4-3に示す。

[0259] 実施例4-2:

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が2.5mol/Lとなるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が0.6mol/Lとなるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を600Lとし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、90℃で酸化反応を行った(一次反応)。

[0260] 一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応溶液に、0.3mol/Lの硫酸マンガン溶液117.3Lと1.5mol/Lの硫酸ニッケル溶液39.4Lと1.5mol/Lの硫酸チタニル溶液10.0Lと1.5mol/Lの硫酸マグネシウム溶液10.0Lを添加して、一次反応にて生成されたマンガン酸化物と添加金属の化合物(水酸化マンガン、水酸化ニッケル、水酸化マグネシウム及び水酸化チタンなど)を含有する水懸濁液を得た。得られた反応溶液に対して、窒素通気から空気通気に切替え、60℃で酸化反応を行った(二次反応)。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物(中間生成物)を得た。

[0261] 該中間生成物を950℃で20hr大気中にて焼成することでマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末はX線回折より立方晶型(スピネル構造)であることが確認できた。

[0262] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の諸特性を表4-1に示す。

[0263] 実施例4-3:

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が2.0mol/Lとなるよう

に水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が 0.6 mol/L となるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を 600 L とし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、 90°C で酸化反応を行った（一次反応）。

[0264] 一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応溶液にて 0.3 mol/L の硫酸マンガン溶液 117.3 L と 1.5 mol/L の硫酸ニッケル溶液 39.4 L と 1.5 mol/L の硫酸チタニル溶液 50.2 L を加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物と添加金属の化合物（水酸化マンガン、水酸化ニッケル及び水酸化チタンなど）の水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切替え、 60°C で酸化反応を行った（二次反応）。

[0265] 二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物（中間生成物）を得た。

[0266] 該中間生成物を 950°C で 20 hr 大気中にて焼成することでマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末はX線回折より立方晶型（スピネル構造）であることが確認できた。

[0267] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の諸特性を表4-1に示す。

[0268] 実施例4-4、4-5：

実施例4-1に基づいて製造条件を変化させてマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

[0269] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の諸特性を表4-1に示す。

[0270] 比較例4-1：

密閉型反応槽に水を 14 L 入れ、窒素ガスを流通させながら 50°C に保持した。さらに、 $\text{pH}=8.2 (\pm 0.2)$ となるよう、強攪拌しながら連続的に 1.5 mol/L の Ni 、 Mn の混合硫酸塩水溶液と 0.8 mol/L

炭酸ナトリウム水溶液と 2 mol/L アンモニア水溶液を加えた。反応中は濃縮装置により濾液のみを系外に排出して固形分は反応槽に滞留させながら、40時間反応後、共沈生成物のスラリーを採取した。採取したスラリーを濾過した後、純水で水洗を行った。その後 105°C で一晩乾燥させ、前駆体粒子粉末を得た。X線回折測定の結果、得られた前駆体粒子粉末は、炭酸塩を主成分としていた（図4-2）。得られた前駆体粒子粉末の電子顕微鏡写真（SEM）を図4-4に示す。

[0271] 比較例4-2：

実施例4-1と同様にしてマンガンニッケル複合化合物（中間生成物）を得、乾燥後の乾燥粉を 880°C で20hr大気中にて焼成し、マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。X線回折の結果、主構造であるスピネル構造のマンガンニッケル複合酸化物のピーク以外に、 Mn_2O_3 のピークが見られた。

[0272] 得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の諸特性を表4-1に示す。

[0273] 比較例4-3：

密閉型反応槽に水を14L入れ、窒素ガスを流通させながら 50°C に保持した。さらに $\text{pH} = 8.2 (\pm 0.2)$ となるよう、強攪拌しながら連続的に 1.5 mol/L のNi、Mnの混合硫酸塩水溶液と 0.8 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液と 2 mol/L アンモニア水溶液を加えた。反応中は濃縮装置により濾液のみを系外に排出して固形分は反応槽に滞留させながら、40時間反応後、共沈生成物のスラリーを採取した。採取したスラリーを濾過した後、純水で水洗を行った。その後 105°C で一晩乾燥させ、前駆体粒子粉末を得た。X線回折測定の結果、得られた前駆体粒子粉末は、水酸化物（乾燥により酸化物に一部変化）を主成分としていた。

[0274] 得られたマンガンニッケル化合物の諸特性を表4-1に示す。

[0275] 実施例4-6：

実施例4-1で得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末と炭酸リチ

ウムを $Li : (Mn + Ni) = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、ボールミルで1時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下 750°C で 15 hr 焼成し、続けて 600°C で 10 hr 焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

[0276] 該正極活物質粒子粉末はX線回折（リガク製 RAD-IIA）により立方晶であるスピネル構造を有することを確認した。BET比表面積は $0.43\text{ m}^2/\text{g}$ 、D50は $15.1\text{ }\mu\text{m}$ 、タップ密度は 1.95 g/ml であった。また、S含有量は 18 ppm で、Na含有量は 95 ppm で、不純物の総量は 513 ppm であった。

[0277] また、該正極活物質粒子粉末を用いて作製したコイン型電池は、 3.0 V までの放電容量が 140 mAh/g であり、 4.5 V までの放電容量は 132 mAh/g であり、レート維持率は 88% で、サイクル維持率は 63% であった。

[0278] 実施例4-7、4-8：

マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の種類、炭酸リチウムとの混合割合、焼成温度を種々変化させた以外は、実施例4-6と同様にして正極活物質粒子粉末を得た。得られた正極活物質粒子粉末はX線回折の結果、いずれも、立方晶であるスピネル構造を有することを確認した。

[0279] 得られた正極活物質粒子粉末の分析結果を表4-2に示す。

[0280] 実施例4-9：

実施例4-1で得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末と炭酸リチウムとの混合物を、空気流通下 900°C で 15 hr 焼成し、続けて 600°C で 10 hr 焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。得られた正極活物質粒子粉末はX線回折の結果、いずれも、立方晶であるスピネル構造を有することを確認した。

[0281] 得られた正極活物質粒子粉末の分析結果を表4-2に示す。

[0282] 実施例4-10：

実施例4-5で得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末と炭酸リチ

ウムとの混合物を、空気流通下750℃で15hr焼成し、続けて600℃で10hr焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。得られた正極活物質粒子粉末はX線回折の結果、いずれも、立方晶であるスピネル構造を有することを確認した。

[0283] 得られた正極活物質粒子粉末の分析結果を表4-2に示す。

[0284] 比較例4-4：

比較例4-1で得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、Li:Me=0.48:1.00となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中1000℃で8hr焼成し、続けて600℃で6hr焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0285] 得られた正極活物質粒子粉末の分析結果を表4-2に示す。

[0286] 比較例4-5：

比較例4-1で得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、Li:Me=0.50:1.00となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中1000℃で8hr焼成し、続けて600℃で6hr焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0287] 得られた正極活物質粒子粉末の分析結果を表4-2に示す。

[0288] 比較例4-6：

比較例4-1で得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、Li:Me=0.51:1.00となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中1000℃で8hr焼成し、続けて600℃で6hr焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

[0289] 得られた正極活物質粒子粉末の分析結果を表4-2に示す。

[0290] 比較例4-7：

比較例4-2で得られた複合酸化物を前駆体とし実施例4-6と同様にしてLi化合物と混合、焼成して正極活物質粒子粉末を得た。得られた正極活物質粒子粉末はX線回折より、ニッケル含有マンガン酸リチウムと酸化ニッケルとMn₂O₃由来のマンガン酸リチウム粒子粉末のピークが確認できた。

これは、異相の発生によりマンガンニッケル複合酸化物中のMn量が減るために相対的にNi量が増えたためだと考えられる。

[0291] 得られた正極活物質粒子粉末の分析結果を表4-2に示す。

[0292] 比較例4-8：

比較例4-3で得られた複合酸化物を前駆体とした以外は、実施例4-9と同様にしてLi化合物と混合、焼成して正極活物質粒子粉末を得た。得られた正極活物質粒子粉末はX線回折より、ニッケル含有マンガン酸リチウムと酸化ニッケルと Mn_2O_3 由来のマンガン酸リチウム粒子粉末のピークが確認できた。これは、異相の発生によりマンガンニッケル複合酸化物中のMn量が減るために相対的にNi量が増えたためだと考えられる。

[0293] 得られた正極活物質粒子粉末の分析結果を表4-2に示す。

[0294]

[表4-1]

	ニッケルマンガングラン化合物組成式			焼成温度	平均 一次粒径 (μm)	最強ピーク 半価幅	TD(500回) (g/ml)	Na含有量 (ppm)	S含有量 (ppm)	不純物 総和 (ppm)
	M元素	y (mol%)	z (mol%)							
実施例4-1	(Mn _{0.75} Ni _{0.25}) ₃ O ₄	24.7	-	950	2.6	0.20	2.12	252	88	1589
実施例4-2	(Mn _{0.73} Ni _{0.25} Mg _{0.01} Ti _{0.01}) ₃ O ₄	24.5	Mg: 1.02 / Ti: 0.98	950	2.5	0.21	2.11	260	177	932
実施例4-3	(Mn _{0.68} Ni _{0.25} Ti _{0.07}) ₃ O ₄	24.6	7.0	950	2.7	0.19	1.90	1679	490	2317
実施例4-4	(Mn _{0.75} Ni _{0.25}) ₃ O ₄	24.5	-	920	2.4	0.23	2.01	285	103	1106
実施例4-5	(Mn _{0.75} Ni _{0.25}) ₃ O ₄	24.7	-	1050	3.0	0.18	2.34	124	72	1061
比較例4-1	(Mn _{0.75} Ni _{0.25}) ₃ CO ₃	25.0	-	-	0.6	0.33	1.50	4948	85683	90831
比較例4-2	(Mn _{1-x} Ni _{0.25}) ₃ O ₄ + 3/2x(Mn ₂ O ₃)	-	-	880	2.3	0.25	1.94	218	215	1349
比較例4-3	(Mn _{0.75} Ni _{0.25}) ₃ (OH) ₂	25.0	-	-	0.5	0.28	1.20	177	633	7568

[0295] [表4-2]

	用いた前駆体の種類	Li/(Ni+Mn+M) (mol/mol)	焼成温度 (1回目) (°C)	焼成温度 (2回目) (°C)	Na 含有量 (ppm)	S 含有量 (ppm)	不純物 含有量 総和 (ppm)	BET 比表面積 (m ² /g)	D50 (μm)	TD (500回) (g/ml)	電池特性				
											3V以上の 放電容量 (mAh/g)	4.5V以上の 放電容量 (mAh/g)	(4.5V-3V)の 容量 (mAh/g)	10C/0.1C レート維持率 (%)	サイクル維持率 (full-cell; 200サイクル) (%)
実施例4-6	実施例4-1	0.50	750	600	95	18	513	0.43	15.1	1.95	140	132	7	88	64
実施例4-7	実施例4-2	0.50	750	600	242	100	660	0.53	9.1	2.08	140	132	7	86	66
実施例4-8	実施例4-3	0.50	850	600	1496	440	2369	0.48	10.4	2.11	137	128	9	85	66
実施例4-9	実施例4-1	0.50	900	600	49	32	481	0.29	13.6	1.80	135	127	8	83	60
実施例4-10	実施例4-5	0.50	750	600	226	61	662	0.53	9.5	2.24	144	137	7	74	63
比較例4-4	比較例4-1	0.48	1000	600	7232	604	8236	0.50	15.4	1.89	139	122	17	71	46
比較例4-5	比較例4-1	0.50	1000	600	7235	610	8245	0.54	15.4	1.96	136	122	14	72	43
比較例4-6	比較例4-1	0.51	1000	600	7266	650	8316	0.56	15.2	1.98	136	120	15	71	46
比較例4-7	比較例4-2	0.50	750	600	145	43	1065	0.68	14.0	1.90	133	118	15	65	30
比較例4-8	比較例4-3	0.50	900	600	118	127	5005	0.71	14.1	1.75	125	106	19	74	47

[0296] 以上の結果から本発明に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を使用

した場合に得られるニッケル含有マンガン酸リチウムからなる正極活物質粒子粉末は、充放電容量が大きく優れた非水電解質二次電池用正極活物質として有効であることが確認された。

産業上の利用可能性

- [0297] 本発明 1 及び 4 に係る正極活物質粒子粉末は、放電容量が大きくサイクル特性に優れており、電解液との副反応が小さいことから長期安定性に優れているので、非水電解質二次電池用の正極活物質粒子粉末として好適である。
- [0298] 本発明に係るマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、該酸化物を前駆体として合成したニッケル含有マンガン酸リチウムからなる正極活物質粒子粉末としたとき、放電容量が高く、且つ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質が得られるので、正極活物質の前駆体として好適である。
- 。

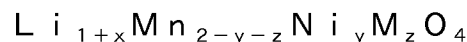
請求の範囲

[請求項1] 組成が下記化学式（1）で示されるスピネル構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末であって、該正極活物質粒子粉末のX線回折についてFd-3mで指数付けした際、以下の（A）及び／又は（B）の特性を有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

（A）該正極活物質粒子粉末のX線回折についてFd-3mで指数付けした際、 $I(311)$ と $I(111)$ との割合（ $I(311) / I(111)$ ）が35～43%の範囲である及び／又は

（B）該正極活物質粒子粉末のX線回折についてFd-3mで指数付けした際、各ピーク位置 2θ （10～90度）に対する半価幅Bとしたとき、横軸に $\sin\theta$ 、縦軸に $B\cos\theta$ としたグラフにおける最小二乗法による直線の傾きが $3.0 \times 10^{-4} \sim 20.0 \times 10^{-4}$ の範囲である。

化学式（1）



$$-0.05 \leq x \leq 0.15, 0.4 \leq y \leq 0.6, 0 \leq z \leq 0.20$$

（M：Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Biから選ばれる1種または2種以上）

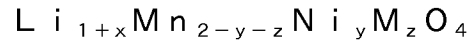
[請求項2] （A）及び／又は（B）において、平均二次粒子径（D50）が4～30 μm である請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

[請求項3] （A）及び／又は（B）において、BET法による比表面積が0.05～1.00 m^2/g の範囲である請求項1又は2記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

[請求項4] 組成が下記化学式（1）で示されるスピネル構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末であって、平均一次粒子径が1.0～4.0 μm 、平均二次粒子径（D50）が4～30 μm 、BET比

表面積が $0.3 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ、該複合酸化物粒子粉末の平均二次粒子径 (D_{50}) とBET比表面積との積を y としたときに、 $y \leq 10.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$ であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

化学式 (1)



$$-0.05 \leq x \leq 0.15, 0.4 \leq y \leq 0.6, 0 \leq z \leq 0.20$$

(M: Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Bi から選ばれる1種または2種以上)

[請求項5] 前記非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末のX線回折について(400)面のピークの半値幅を z としたときに、 $z \leq 0.230 \text{ degree}$ の範囲である請求項4記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

[請求項6] タップ密度(500回)が 1.7 g/ml 以上である請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

[請求項7] 該正極活物質粒子粉末におけるナトリウム含有量が $30 \sim 2000 \text{ ppm}$ で、硫黄含有量が $10 \sim 600 \text{ ppm}$ 、且つ不純物の総和が 5000 ppm 以下である請求項1～6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

[請求項8] 該正極活物質粒子粉末の示差走査熱量測定にて -40°C から 70°C まで昇温したときに吸熱量が $0.3 \sim 0.8 \text{ J/mg}$ の範囲である請求項1～7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

[請求項9] 請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末を用いて非水電解質二次電池としたときに、リチウム金属対比で 3.0 V 以上の容量が 130 mAh/g 以上であって 4.5 V 以上の容量が 120 mAh/g 以上であり、且つ、対極が人造黒鉛として200サイクルにおけるサイクル維持率が

55%以上である請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

[請求項10] 請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、対極がLiである二次電池を作製し、25℃でのサイクル試験にて30サイクル後における放電容量において、(3.5V-3.0V)の容量が2mAh/g以下である請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

[請求項11] 請求項4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末を用いて非水電解質二次電池としたときに、初期充電時において、4.8V充電時の電池容量をa、5.0V充電時の電池容量をbとしたときに、(b-a)/bで示される割合が10%より小さい請求項4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

[請求項12] 請求項4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末を用いて非水電解質二次電池としたときに、初期充放電効率が90%以上である請求項4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

[請求項13] 請求項4又は5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法において、MnとNiが主成分である複合化合物とLi化合物を混合し、酸化性雰囲気中で680℃~1050℃で焼成(1)を行い、引き続き500~700℃で焼成(2)を行うことを特徴とする請求項4又は5に記載の正極活物質粒子粉末の製造方法。

[請求項14] 請求項1~12のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末を使用した非水電解質二次電池。

[請求項15] Fd-3mの空間群を有する立方晶スピネルであるMnとNiが主成分の複合酸化物において、実質的に単相であり、平均一次粒子径が1.0~8.0μmの範囲であることを特徴とするマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末。

[請求項16] 請求項15記載の複合酸化物粒子粉末において、タップ密度が1.8 g/ml以上であり、X線回折による最強ピークの半価幅が0.15~0.25の範囲であり、下記化学式(1)で表される組成式を有するマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末。

化学式(1)



$$0.2 \leq y \leq 0.3, \quad 0 \leq z \leq 0.10$$

M: Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Biより1種または1種以上

[請求項17] 請求項15又は16に記載の複合酸化物粒子粉末において、ナトリウム含有量が100~2000 ppmであり、硫黄含有量が10~1000 ppmであって、不純物の総和が4000 ppm以下であるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末。

[請求項18] マンガン塩水溶液に、該マンガンの当量に対して過剰量のアルカリ水溶液を用いて中和してマンガン水酸化物を含有する水懸濁液とし、次いで、60~100℃の温度範囲で酸化反応を行って四酸化三マンガ核粒子を得る一次反応を行い、該一次反応後の反応溶液に対してマンガン原料とニッケル原料を添加した後、酸化反応を行う二次反応によって、四酸化三マンガ粒子を核粒子としたマンガンニッケル複合化合物を得、次いで、当該四酸化三マンガ粒子を核粒子としたマンガンニッケル複合化合物を酸化性雰囲気中で900~1100℃の温度範囲で焼成する請求項15~17のいずれかに記載のマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の製造方法。

[請求項19] 過剰量のアルカリ水溶液のアルカリ濃度が0.1~5.0 mol/Lであるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の請求項18記載の製造方法。

[請求項20] 請求項18又は19記載のマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の製造法において、一次反応後の反応溶液を非酸化雰囲気に切り替えた

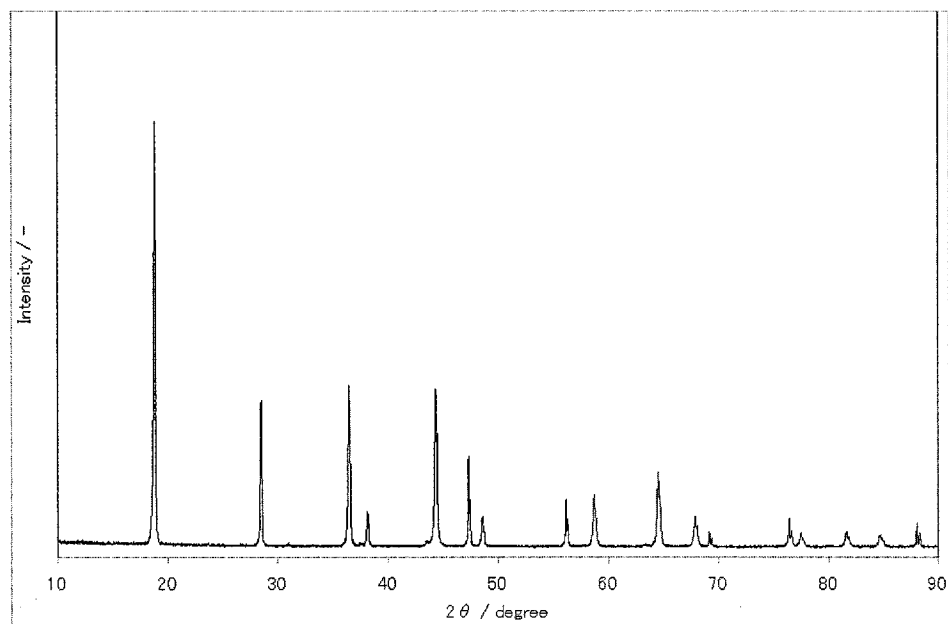
後に、該非酸化雰囲気を保持した状態で、二次反応におけるマンガン原料及びニッケル原料水溶液を添加するマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の製造方法。

[請求項21] 請求項15～17のいずれかに記載のマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末とリチウム化合物とを混合し、酸化性雰囲気中で680～1050℃で焼成し、引き続き500～700℃で焼成する立方晶スピネル構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法。

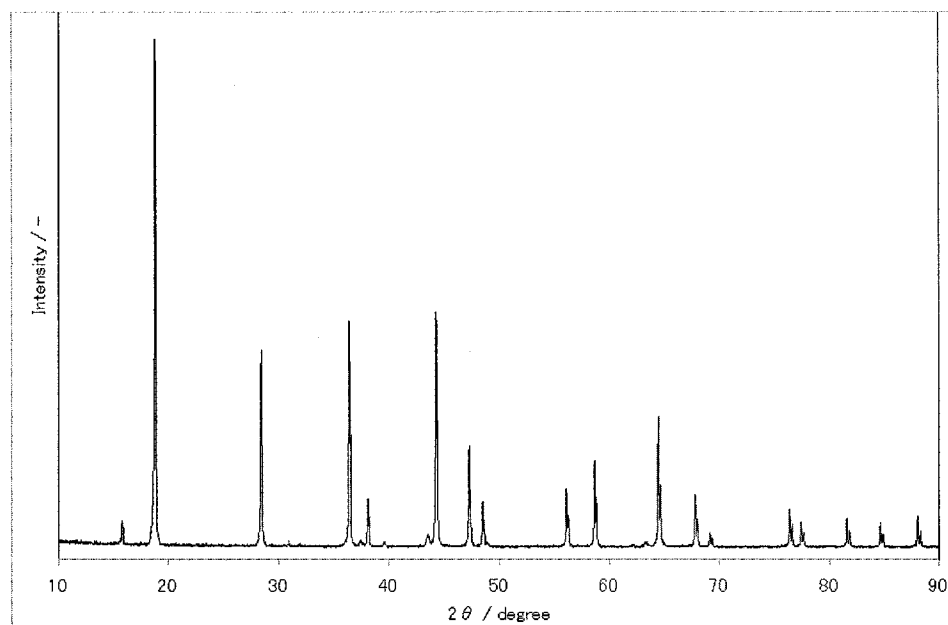
[請求項22] 請求項21記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法によって得られた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末が請求項1～12のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末である非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法。

[請求項23] 請求項21又は22記載の正極活物質粒子粉末の製造方法によって得られた正極活物質粒子粉末を用いた非水電解質二次電池。

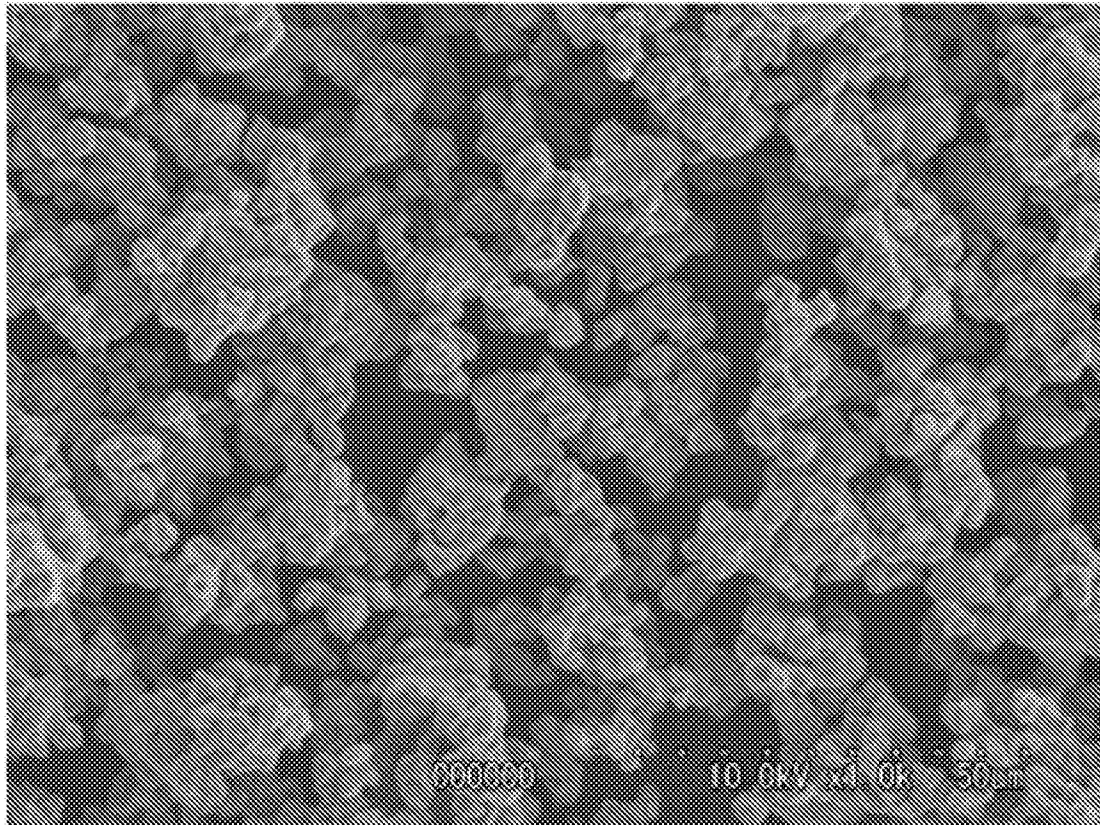
[図1-1]



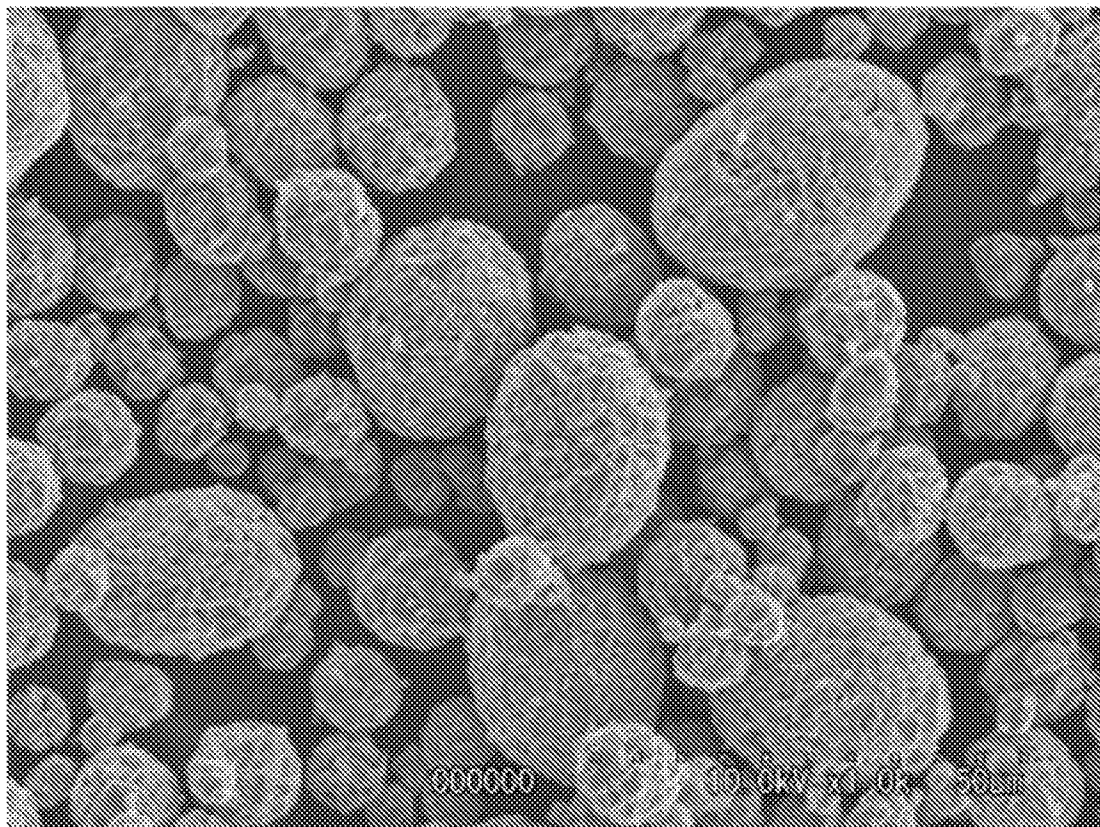
[図1-2]



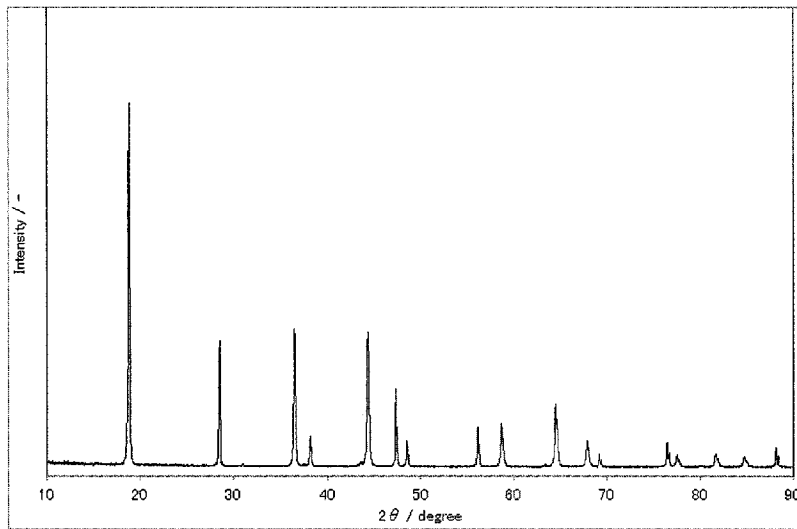
[図1-3]



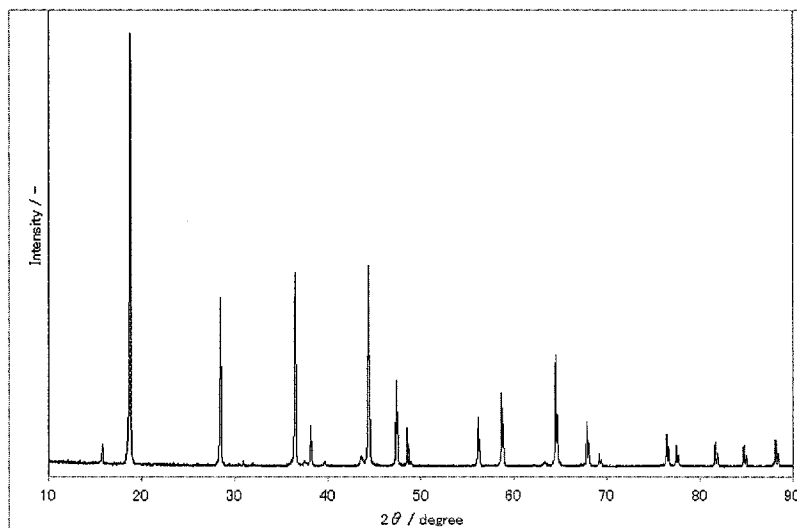
[図1-4]



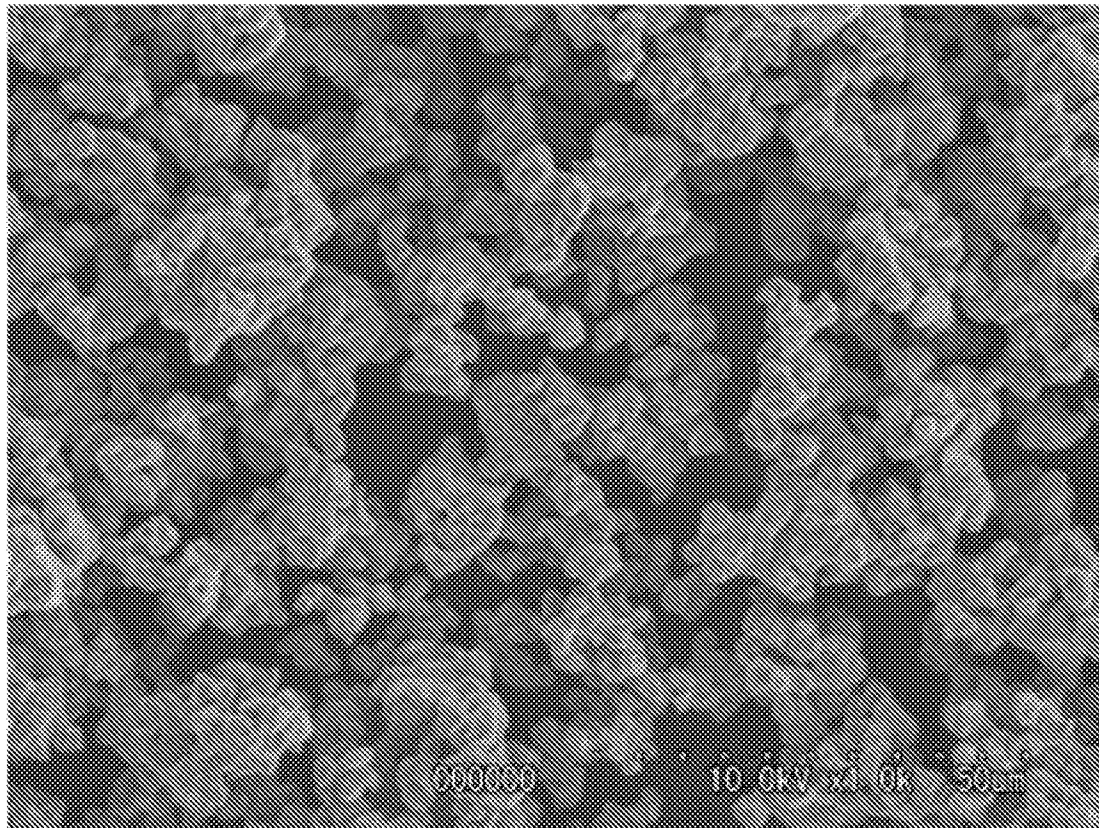
[図2-1]



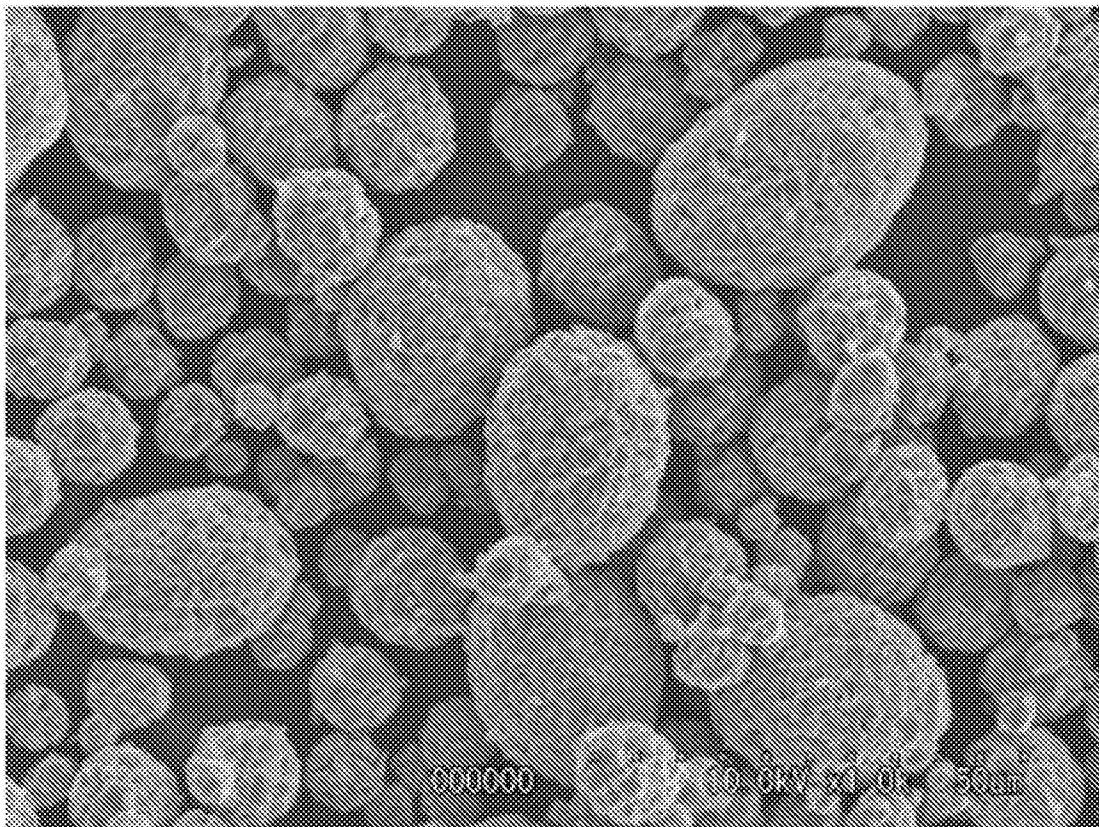
[図2-2]



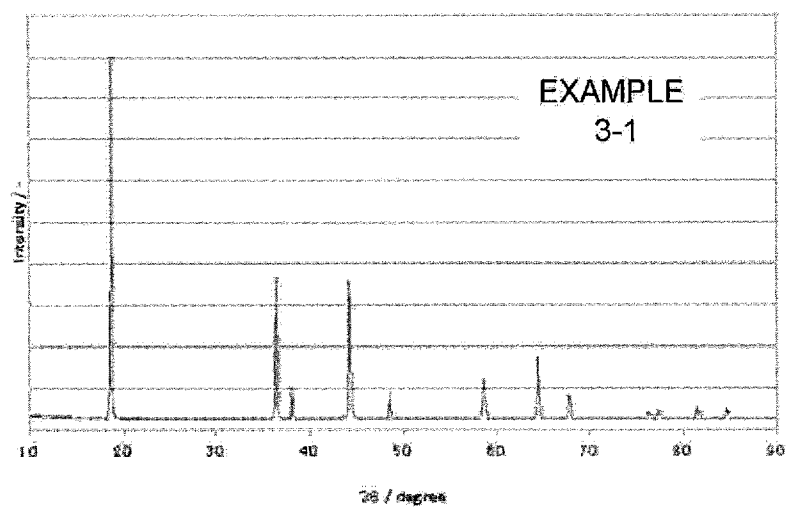
[図2-3]



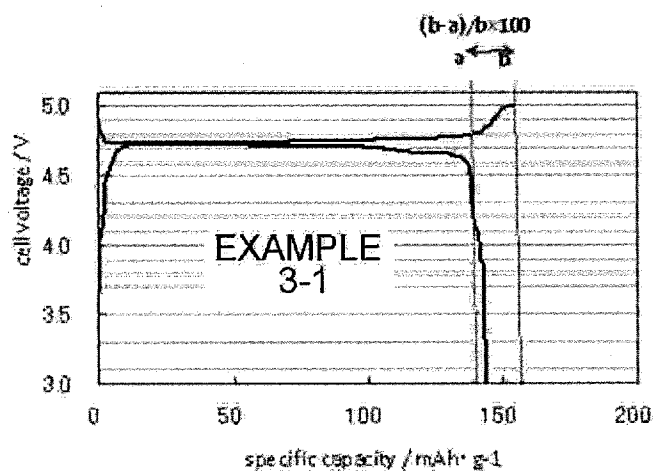
[図2-4]



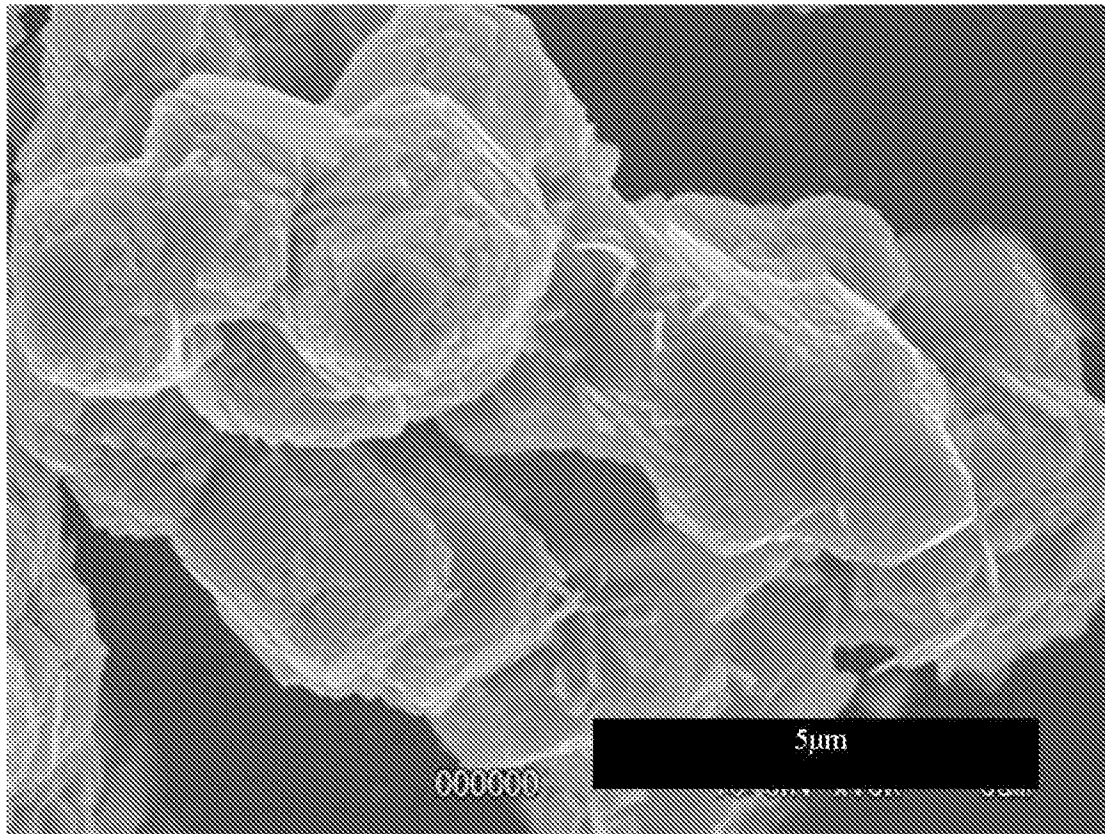
[圖3-1]



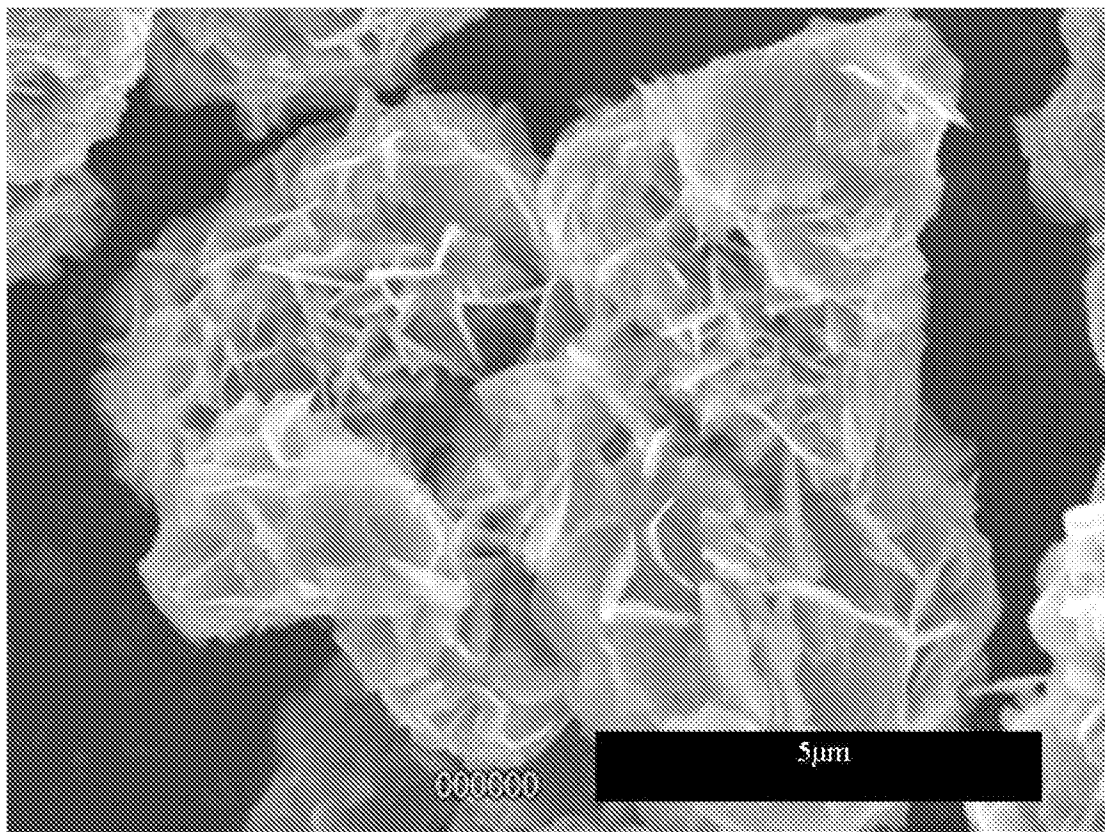
[圖3-2]



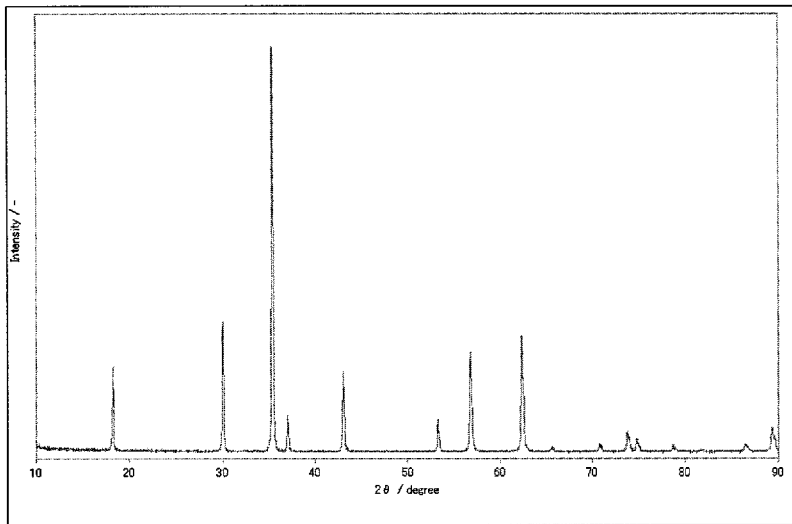
[図3-3]



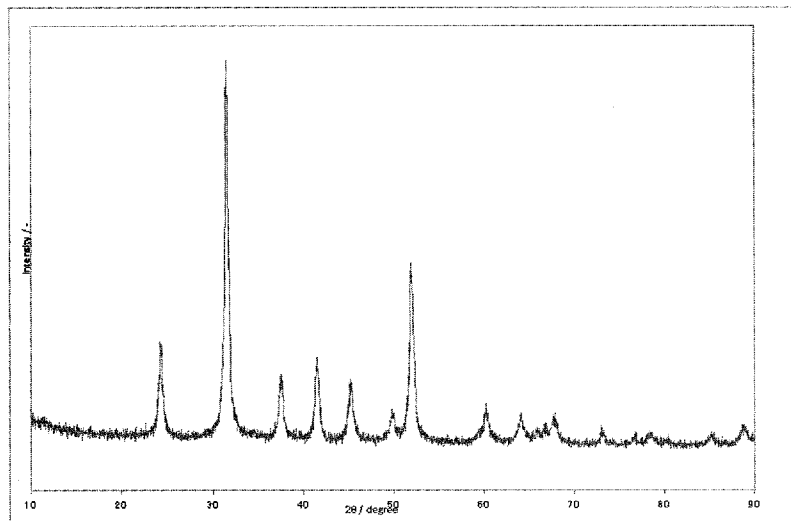
[図3-4]



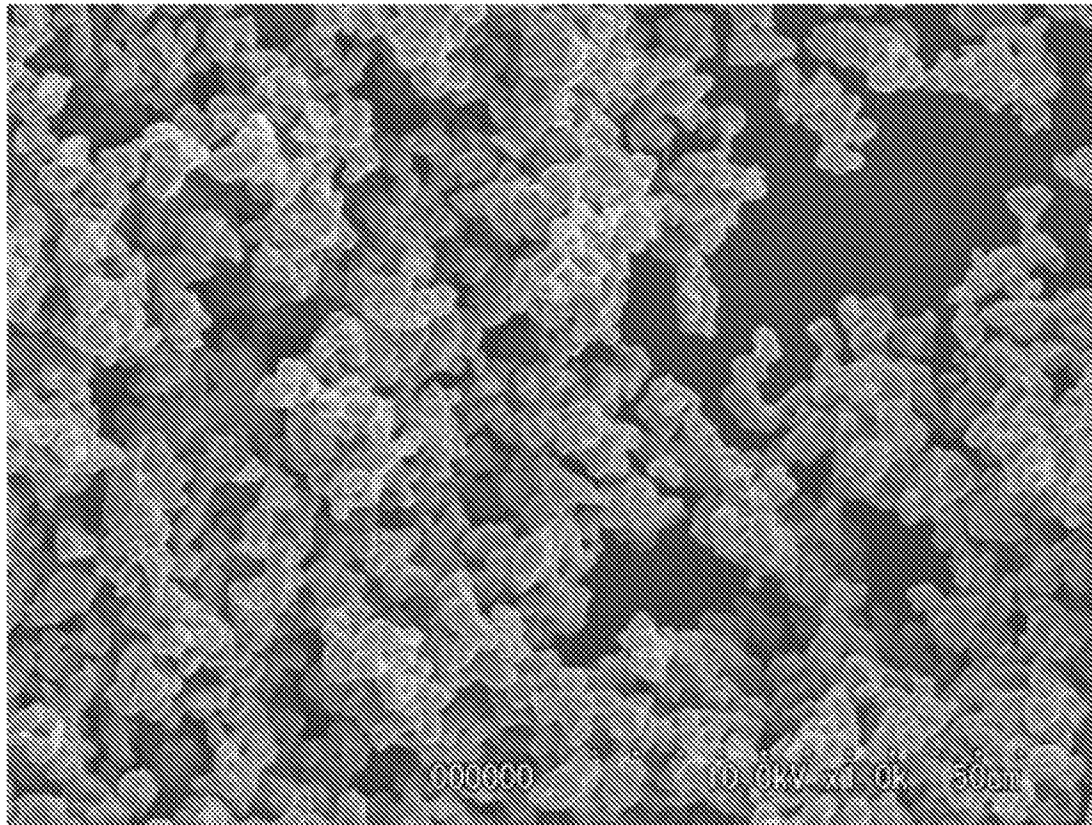
[図4-1]



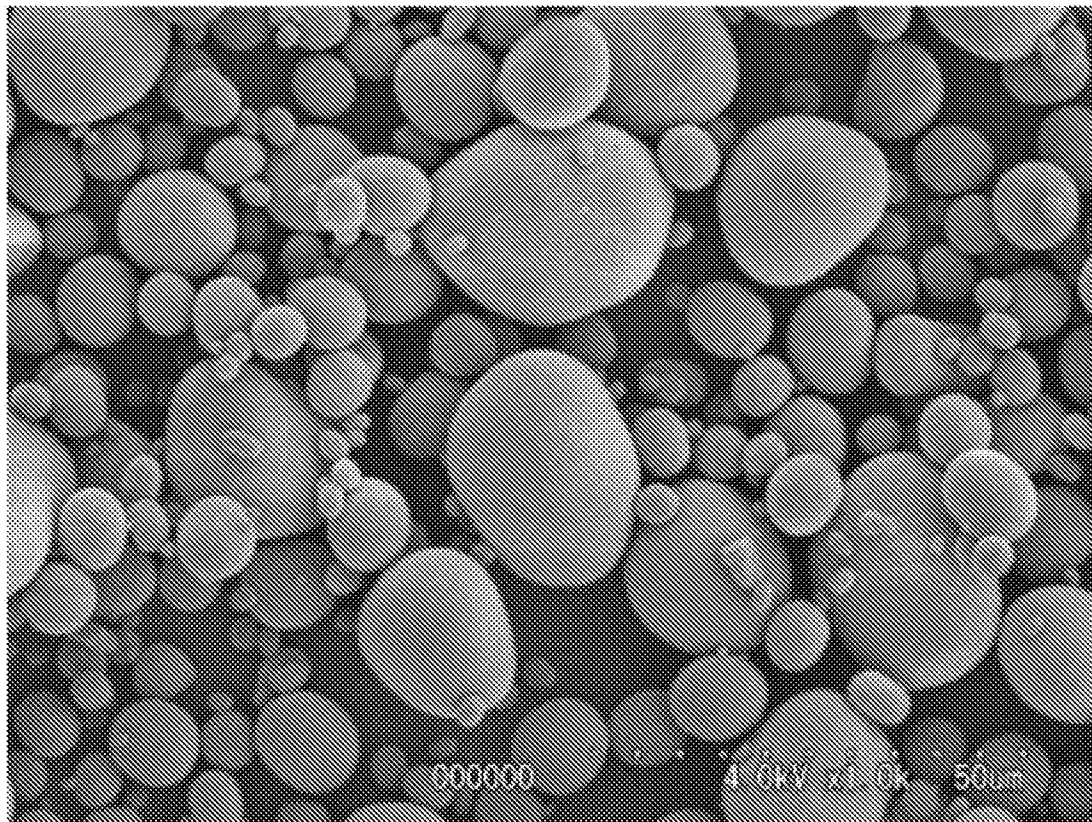
[図4-2]



[図4-3]



[図4-4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/505(2010.01) i, C01G53/00(2006.01) i, H01M4/525(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)

H01M4/505, C01G53/00, H01M4/525

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-108448 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 21 April 2005 (21.04.2005), paragraphs [0021] to [0022], [0071] to [0088] (Family: none)	1-23
A	JP 2005-322480 A (NEC Corp.), 17 November 2005 (17.11.2005), paragraphs [0035] to [0039] (Family: none)	1-23
A	JP 2004-303710 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), claim 1; each example (Family: none)	1-23

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
14 March, 2012 (14.03.12)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2012 (27.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-146425 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 29 May 2001 (29.05.2001), paragraphs [0015], [0016]; fig. 1 (Family: none)	1-23
P,A	JP 2011-198759 A (Toda Kogyo Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), claim 3; paragraph [0056]; each example; fig. 1 (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/505(2010.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/505, C01G53/00, H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-108448 A (日亜化学工業株式会社) 2005. 04. 21, 【0021】 - 【0022】, 【0071】 - 【0088】 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2005-322480 A (日本電気株式会社) 2005. 11. 17, 【0035】 - 【0039】 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2004-303710 A (住友金属鉱山株式会社) 2004. 10. 28, 【請求項 1】, 各実施例 (ファミリーなし)	1-23

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 14. 03. 2012	国際調査報告の発送日 27. 03. 2012
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) 富士 美香 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-146425 A (日本化学工業株式会社) 2001. 05. 29, 【0015】, 【0016】, 【図1】 (ファミリーなし)	1-23
P, A	JP 2011-198759 A (戸田工業株式会社) 2011. 10. 06, 【請求項3】, 【0056】, 各実施例、【図1】 (ファミリーなし)	1-23