

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4683527号
(P4683527)

(45) 発行日 平成23年5月18日 (2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日 (2011.2.18)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1G 53/00	(2006.01)	CO1G 53/00	A
HO1M 4/13	(2010.01)	HO1M 4/02	IO1
HO1M 10/05	(2010.01)	HO1M 10/40	Z

請求項の数 11 (全 19 頁)

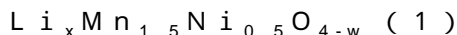
(21) 出願番号	特願2004-213943 (P2004-213943)	(73) 特許権者	000230593
(22) 出願日	平成16年7月22日 (2004.7.22)		日本化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-36545 (P2006-36545A)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(43) 公開日	平成18年2月9日 (2006.2.9)	(74) 代理人	100098682
審査請求日	平成19年5月30日 (2007.5.30)		弁理士 赤塚 賢次
		(74) 代理人	100071663
			弁理士 福田 保夫
		(72) 発明者	太田 洋邦
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本
			化学工業株式会社 電材事業本部内
		(72) 発明者	米川 文広
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本
			化学工業株式会社 電材事業本部内
		審査官	壺内 信吾
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物、その製造方法、リチウム二次電池正極活物質及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)；



(式中、 $0 < x < 2$ 、 $0 < w < 2$ である。)で表わされるスピネル型のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面がMgO、 $-Al_2O_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 及びZnOから選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物で被覆されており、前記一般式(1)で表されるスピネル型のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物と、MgO、 $-Al_2O_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 及びZnOから選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物とを、乾式混合し、次いで300～600で加熱処理して得られたものであることを特徴とする改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物。

10

【請求項2】

前記金属酸化物の被覆量が0.05～1重量%であることを特徴とする請求項1記載の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物。

【請求項3】

BET比表面積が $0.3 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物。

【請求項4】

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1：2の混合液にLiPF₆ 1モル/Lを溶解させた電解液5gに改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物1gを添

20

加し、80 で168時間放置後の該電解液中に溶解したMnの溶出量が100ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物。

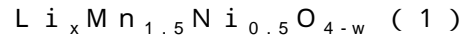
【請求項5】

前記金属酸化物が、MgO、 $-Al_2O_3$ 及び TiO_2 から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物であることを特徴とする請求項1記載の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物。

【請求項6】

下記の第1～第2工程を含むことを特徴とする改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の製造方法。

第1工程；下記一般式(1)；



(式中、 $0 < x < 2$ 、 $0 < w < 2$ である。)で表されるスピネル型のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物と、MgO、 $-Al_2O_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 及びZnOから選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物とを乾式混合し前記複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物の粒子を付着させる工程。

第2工程；第1工程で得られる金属酸化物を付着させた複合酸化物を300～600 で加熱処理して改質リチウムマンガン系複合酸化物を得る工程。

【請求項7】

前記第1工程のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物が、マンガン及びニッケルの複合化合物又はマンガン化合物とニッケル化合物との混合物を出発物質として用い、これを950～1050 で加熱処理して第一前駆体を形成し、第一前駆体を冷却した後に550～750 で加熱処理して第二前駆体を形成し、第二前駆体を冷却した後にこれをリチウム化合物と混合して800～1000 で焼成し得られたものであることを特徴とする請求項6記載の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の製造方法。

【請求項8】

前記第1工程のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物が、前記第二前駆体とリチウム化合物との混合・焼成によって得られた前記リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を冷却した後に550～650 で加熱処理して得られたものであることを特徴とする請求項7記載の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の製造方法。

【請求項9】

前記第1工程で用いる金属酸化物は平均粒径1.0 μ m以下のものを用いる請求項6乃至8記載の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の製造方法。

【請求項10】

請求項1乃至5のいずれか1項記載の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質。

【請求項11】

請求項10記載のリチウム二次電池正極活物質を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池正極活物質として有用な改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物、その製造方法、リチウム二次電池正極活物質及びサイクル特性及びクーロン効率に優れたリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

本出願人は先に、リチウム二次電池の正極活物質として有用なリチウムマンガン複合酸化物の製造方法を提案した(特許文献1及び2参照)。この製造方法に従い製造されるリチウムマンガン複合酸化物は、粒度分布がシャープで且つ流動性が高いものであり、これをリチウム二次電池の正極活物質として用いると、初期放電容量が高くなり且つ放電容量

10

20

30

40

50

の容量維持率が高くなるという特徴を有する。また、このリチウムマンガン複合酸化物は、リチウム二次電池の非水電解液と接触してもマンガンイオンの溶出量が少なく、保存特性が高くなるという特徴を有する。

【0003】

前記のリチウムマンガン複合酸化物におけるマンガンの一部をニッケルなどの他の遷移金属元素で置換したリチウムマンガンニッケル複合酸化物も知られ（特許文献3～5参照）、特に $Li[Mn_{3/2}Ni_{1/2}]O_4$ の組成のものは、他のリチウムマンガン複合酸化物と比較してサイクル特性が良好であり、またリチウムマンガン複合酸化物が4V領域の起電力を有するのに対して5V領域の起電力を有するという利点がある。

【特許文献1】特開2001-122626号公報

【特許文献2】特開2002-226213号公報

【特許文献3】特開2001-185148号公報

【特許文献4】特開2002-158007号公報

【特許文献5】特開2003-81637号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、リチウムマンガンニッケル系複合酸化物はマンガンイオンの溶出量が多く、またニッケル酸化物、マンガン酸化物及びリチウム化合物を混合してLi化焼成した場合、その実際の放電容量は理論量の数分の一程度しか発現しないという問題点があった。従って、前述した従来技術が有する種々の欠点が改良されたリチウムマンガンニッケル系複合酸化物、その製造方法、リチウム二次電池正極活物質及び特にサイクル特性及びクーロン効率に優れたリチウム二次電池の開発が望まれていた。

【0005】

即ち、本発明の目的は、リチウム二次電池の正極活物質として有用な改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物、その製造方法、リチウム二次電池正極活物質及びサイクル特性及びクーロン効率に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

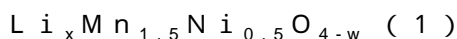
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、かかる実情において鋭意研究を重ねた結果、特定式で表わされるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面を特定金属の酸化物で被覆した改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極活物質を用いたリチウム二次電池は、電池性能、特にサイクル特性及びクーロン効率に優れたものになることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

本発明が提供する第1の発明は、下記一般式(1)；



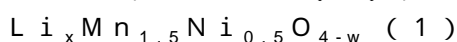
(式中、 $0 < x < 2$ 、 $0 < w < 2$ である。)で表わされるスピネル型のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面をMgO、 $-Al_2O_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 及びZnOから選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物で被覆されており、前記一般式(1)で表されるスピネル型のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物と、MgO、 $-Al_2O_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 及びZnOから選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物とを、乾式混合し、次いで300～600で加熱処理して得られたものであることを特徴とする改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物である。

【0008】

また、本発明が提供する第2の発明は、下記の第1～第2工程を含むことを特徴とする改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の製造方法である。

【0009】

第1工程；下記一般式(1)；



(式中、 $0 < x < 2$ 、 $0 < w < 2$ である。)で表されるスピネル型のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物と、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 及び ZnO から選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物とを乾式混合し前記複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物の粒子を付着させる工程。

【0010】

第2工程；第1工程で得られる金属酸化物を付着させた複合酸化物を $300 \sim 600$ で加熱処理して改質リチウムマンガン系複合酸化物を得る工程。

【0011】

また、本発明が提供する第3の発明は前記第1の発明の改質リチウムマンガン系複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質である。また、本発明が提供する第4の発明は前記第3の発明のリチウム二次電池正極活物質を用いることを特徴とするリチウム二次電池である。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、マンガンイオンの溶出が抑制されたものであり、また、該改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池は優れたサイクル特性及びクーロン効率を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

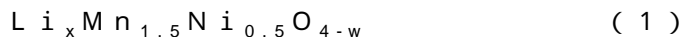
【0013】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

20

【0014】

本発明の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物は下記一般式(1)；



(式中、 $0 < x < 2$ 、 $0 < w < 2$ である。)で表わされるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面を Mg 、 Al 、 Ti 、 Zr 及び Zn から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含む金属酸化物で被覆してなることを特徴とするものである。

【0015】

(リチウムマンガンニッケル系複合酸化物)

上記一般式(1)で表されるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物の好ましい物性としては、平均粒径が $5 \sim 15 \mu m$ 、好ましくは $8 \sim 12 \mu m$ である。この理由は平均粒径が $5 \mu m$ 未満では、電極密度が小さく、また比表面積の増大によりマンガンの溶出量が多くなる傾向にあり、一方、 $15 \mu m$ を越えると充放電特性が劣る傾向にあるためである。

30

【0016】

なお平均粒径はレーザー法粒度分布測定方法により求められるものである(以下平均粒径という場合にはこの測定方法で求められた値をいう)。

【0017】

なお、前記リチウムマンガンニッケル系複合酸化物は一次粒子或いは一次粒子が集合した凝集粒子であってもよい。

【0018】

また、前記リチウムマンガンニッケル系複合酸化物のBET比表面積は $0.2 \sim 0.6 m^2 / g$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.45 m^2 / g$ である。BET比表面積が該範囲内にあると、得られる改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極活物質として用いたりリチウム二次電池の安全性が良好であるため好ましい。

40

【0019】

なお、本発明において、リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面とは、一次粒子或いは一次粒子が集合した凝集粒子の表面をも包含するものである。

【0020】

改質する前記リチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、如何なる製造方法で得られるものであってもよい。その一例を示せば、(A) pH $9 \sim 13$ の水溶液中で錯化剤の存在

50

下、マンガンとニッケルの原子比が実質的に3 : 1である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、共沈殿させてマンガンとニッケルの原子比が実質的に3 : 1であるマンガンニッケル複合水酸化物および/またはマンガンニッケル複合酸化物を得る第A - 1工程と、マンガンとニッケルの合計の原子比とリチウムの原子比が実質的に2 : 1となるように、前記水酸化物および/または酸化物とリチウム化合物との混合物を850以上で焼成する第A - 2工程と、第A - 2工程で得られた焼成後の混合物をさらに650 ~ 800で焼成する第A - 3工程を行う方法(例えば、特開2002 - 158007号公報参照。)、(B)マンガン及びニッケルの複合化合物又はマンガン化合物とニッケル化合物との混合物を出発物質として用い、これを950 ~ 1050で加熱処理して第一前駆体を形成し、第一前駆体を冷却した後に550 ~ 750で加熱処理して第二前駆体を形成し、第二前駆体を冷却した後にこれをリチウム化合物と混合して800 ~ 1000で焼成する方法、等が挙げられるが本発明において、特に前記(B)の製造方法で得られるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物を用いると、効果的にマンガニオンの溶出が抑制され、また、このリチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面を前記金属酸化物で被覆処理した改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は特に優れたサイクル特性及びクーロン効率を示す点で好ましい。

10

【0021】

(B)の製造方法は具体的には、以下の(a) ~ (d)の工程に大別される。

(a) 出発物質の調製工程 ; (b) 一段目加熱処理工程 ; (c) 二段目加熱処理工程 ; (d) Li化焼成工程

20

【0022】

以下、それぞれの工程について説明する。

【0023】

(a) 出発物質の調製工程

この工程における出発物質は、(イ)マンガン及びニッケルの複合化合物又は(ロ)マンガン化合物とニッケル化合物との混合物である。(イ)の複合化合物としては、マンガン及びニッケルの複合水酸化物、複合オキシ水酸化物、複合炭酸塩又は複合酸化物が好ましく用いられる。これらの複合化合物は一種又は二種以上を組み合わせ用いることができる。例えば複合水酸化物と複合オキシ水酸化物とを組み合わせ用いることができる。これらの複合化合物においては、マンガンとニッケルとの原子比がMn : Ni = 75 : 25であることが好ましい。これらの複合酸化物のうち、複合水酸化物又は複合オキシ水酸化物を用いることが好ましい。前記の複合酸化物は、例えば共沈法によって調製することができる。具体的には、例えば複合水酸化物を調製する場合には、マンガン化合物及びニッケル化合物を含む混合水溶液と、錯化剤の水溶液と、アルカリの水溶液とを混合することで、複合水酸化物を共沈させることができる。混合水溶液におけるマンガン化合物及びニッケル化合物の割合は、得られる複合水酸化物中におけるマンガン及びニッケルの原子比が75 : 25となるようにする。

30

【0024】

前記混合水溶液におけるマンガン化合物としては、例えば硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン等のマンガンの水溶性塩が挙げられる。ニッケル化合物としては、例えば硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル等のニッケルの水溶性塩が挙げられる。

40

【0025】

錯化剤としては、マンガン及びニッケルと錯体の形成が可能なものが用いられる。例えばアンモニウムイオン源(アンモニア、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、フッ化アンモニウム)、ヒドラジン、エチレンジアミン四酢酸塩、グリシン等が挙げられる。共沈操作中、反応液のpHは9 ~ 13程度の範囲に維持される。pHの維持には、前記アルカリの水溶液、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが用いられる。複合水酸化物の調製方法としては、前述の方法の他に例えば特開2002 - 201028号公報に記載の方法を用いることもできる。

50

【0026】

前述した複合水酸化物に代えて複合オキシ水酸化物を用いる場合には、前述の共沈操作に従い複合水酸化物の沈殿を得た後、反応液中に空気を吹き込み複合水酸化物の酸化を行えばよい。これによって複合オキシ水酸化物が得られる。

【0027】

複合酸化物を用いる場合には、共沈操作に従い複合水酸化物の沈殿を得た後、これを例えば200～500で加熱処理すればよい。これによって複合酸化物が得られる。

【0028】

複合炭酸塩を用いる場合には、マンガン化合物及びニッケル化合物を含む混合水溶液と、錯化剤の水溶液と、炭酸アルカリ又は炭酸水素アルカリの水溶液とを混合することで複合炭酸塩を共沈させればよい。また前記混合水溶液に炭酸ガスを導入することによっても複合炭酸塩を得ることができる。混合水溶液におけるマンガン化合物とニッケル化合物との割合は、得られる複合炭酸塩におけるマンガンとニッケルとの原子比が75：25になるようにすることが好ましい。炭酸アルカリ又は炭酸水素アルカリとしては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどが挙げられる。

【0029】

一方、出発物質として(ロ)の混合物を用いる場合、マンガン化合物としてはマンガンの酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物又は炭酸塩が好ましく用いられる。同様にニッケル化合物としても、ニッケルの酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物又は炭酸塩が好ましく用いられる。この場合、マンガン化合物の種類とニッケル化合物とは同種のものを用いることが好ましい。例えばマンガン化合物として酸化物を用いる場合には、ニッケル化合物としても酸化物を用いることが好ましい。特に好ましい組み合わせは二酸化マンガンを酸化ニッケルとの組み合わせである。マンガン化合物とニッケル化合物とは、混合物中におけるマンガンの原子比がMn：Ni=75：25となるような割合で混合されることが好ましい。

【0030】

(b) 一段目加熱処理工程

(a)の工程で得られた出発物質は、950～1050、好ましくは970～1030、更に好ましくは980～1010で加熱処理される。この加熱処理によって出発物質は第一前駆体となる。第一前駆体の具体的構造は明らかでないが、出発物質が酸化されて形成された酸化物であると推定される。加熱処理は一般に大気中で行われる。加熱処理の時間は、後述する第一前駆体のBET比表面積を考慮すると、5～20時間、特に8～12時間であることが好ましい。

【0031】

一段目加熱処理工程においては、それによって得られる第一前駆体の比表面積をコントロールすることが、マンガン溶出量の少ないリチウムマンガンニッケル系複合酸化物を得る上で有利である。具体的には、(a)の工程で得られた出発物質のBET比表面積は一般に10～15m²/gであり、これを前記範囲の温度で加熱処理することで、BET比表面積が0.2～0.6m²/g、特に0.2～0.45m²/gとなるように第一前駆体を形成することが好ましい。この操作によって、多孔体状の粒子である出発物質が、緻密な粒子である第一前駆体に変化する。第一前駆体のBET比表面積を前記の範囲内にするためには、例えば一段目加熱処理工程における加熱温度及び時間を適切に調整すればよい。

【0032】

(c) 二段目加熱処理工程

(b)の工程で得られた第一前駆体は一旦冷却される。冷却温度は50以下とし、簡便には室温まで冷却する。冷却された第一前駆体は軽く粉碎され、二段目加熱処理工程に付される。この工程においては、第一前駆体は、550～750、好ましくは625～675で加熱処理される。この加熱処理によって第一前駆体は第二前駆体となる。第二前駆体の具体的構造は明らかでないが、マンガンの酸化状態が第一前駆体とは異なる酸化

10

20

30

40

50

物であると推定される。加熱処理の雰囲気は、一段目加熱処理工程と同様とすることができる。加熱処理の時間は、8～20時間、特に10～15時間であることが好ましい。

【0033】

二段目加熱処理工程によって得られる第二前駆体は、そのBET比表面積が第一前駆体と同程度であるか、或いは第一前駆体よりも多少小さくなる。第一前駆体のBET比表面積よりも小さくなる場合、第二前駆体は、第一前駆体のBET比表面積の95～99%程度の比表面積を有する。

【0034】

(d) Li焼成工程

(c)の工程で得られた第二前駆体は一旦冷却される。冷却温度は第一前駆体の冷却温度と同様とすることができる。冷却された第二前駆体は軽く粉碎され、次いでLi化焼成工程に付される。Li化焼成工程においては、第二前駆体とリチウム化合物とを混合して、800～1000、好ましくは850～950、更に好ましくは850～900で焼成する。焼成の雰囲気は、第一及び第二加熱処理工程と同様とすることができる。焼成時間は、8～20時間、特に10～15時間であることが好ましい。

【0035】

第二前駆体とリチウム化合物との混合割合は、焼成によってスピネル型の酸化物が得られるような値とする。具体的には、リチウムのモル数と、マンガン、ニッケルの合計量との比が、Li化焼成工程の後に0.5となるように両者を混合することが好ましい。リチウム化合物としては、炭酸リチウムを用いることが、工業的に入手しやすく、また安価であることから好ましい。勿論、他のリチウム化合物、例えば水酸化リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム等を用いることもできる。

【0036】

以上の焼成操作によって、目的物である上記一般式(1)で表されるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物が得られる。この複合酸化物は、先に述べた一段目加熱処理工程で得られる第一前駆体のBET比表面積をコントロールすることでマンガンイオンの溶出量を更に低減することができる。

【0037】

焼成工程によって得られるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、そのBET比表面積が第二前駆体と同程度であるか、或いは第二前駆体よりも多少小さくなる。従って、第一前駆体のBET比表面積と同程度か、或いはそれよりも小さくなる。第二前駆体のBET比表面積よりも小さくなる場合、リチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、第二前駆体のBET比表面積の95～99%程度の比表面積を有する。比表面積それ自体の値としては、0.2～0.6 m²/g、特に0.2～0.45 m²/gであることが、マンガン溶出量の低減の点から好ましい。またリチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、電極密度およびTAP密度、さらには電池性能の観点から、その平均粒径が8～12 μm、特に10～12 μmであることが好ましい。

【0038】

本発明で用いるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、前述した(a)～(d)の工程に加えて、(e)後加熱処理工程を行ってもよい。後加熱処理工程では、リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を冷却した後に、好ましくは550～650、更に好ましくは600～650で加熱処理する。この操作によって得られたリチウムマンガンニッケル系複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いると、マンガンの溶出量が一層低減された改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を得ることができる。この理由は、スピネル中の酸素欠損の構造が補修され、溶出の原因と考えられる三価のマンガンを、溶出しにくいと考えられる四価のマンガンに変化するためと考えられる。また、三価のマンガンを四価のマンガンに変化することで、クーロン効率が高くなる、即ち不可逆容量が小さくなることも判明した。また、一般式(1)で表されるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物を製造する上で、三価のマンガンを四価のマンガンに変化させることで、5V領域の存在割合(5V領域の放電容量と、5V領域及び4V領域の放電容量の総和と

10

20

30

40

50

比)が大きくなることも判明した。

【0039】

後加熱処理工程においては、Li化焼成工程によって得られたリチウムマンガンニッケル系複合酸化物を冷却し、次いで軽く粉砕した後に加熱処理する。加熱温度は第一及び第二前駆体の加熱温度と同様とすることができる。後加熱処理工程における雰囲気は、一段目及び二段目加熱処理工程の雰囲気と同様とすることができる。また、酸素雰囲気を用いることもできる。加熱時間は、スピネル中の酸素欠損の構造が十分に補修される時間とし、長ければ長いほど有効である。具体的には酸素欠損の構造補修と製造効率とのバランスを考慮し、5～48時間、特に10～48時間であることが好ましい。後加熱処理されたりチウムマンガンニッケル複合酸化物は、加熱処理前のものと実質的に同組成である。また

10

【0040】

後加熱処理工程後のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、そのBET比表面積が加熱処理前と同程度であるか、或いは加熱処理前に比較して多少小さくなる。加熱処理前のBET比表面積よりも小さくなる場合、後加熱処理工程のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、加熱処理前のBET比表面積の95～99%程度の比表面積を有する。

【0041】

かくして得られる一般式(1)で表わされるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、前記した特定の平均粒径とBET比表面積を有する。なお、本発明において、前記リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の式中のMnのモル比1.5は±0.05の誤差範囲

20

【0042】

(改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物)

本発明の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、前記したリチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面をMg、Al、Ti、Zr及びZnから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含む金属酸化物で被覆されているものである。

【0043】

本発明において、特に前記リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面を被覆する金属酸化物としてMg、Al及びTiから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含むものを用いると該改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において、サイクル特性及びクーロン効率が一層優れる点で好ましい。

30

【0044】

前記金属酸化物の被覆量は0.05～1重量%、好ましくは0.1～0.5重量%であり、この被覆量が0.05～1重量%であると効果的にマンガンイオンの溶出を抑制し、また、該改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池においてサイクル特性及びクーロン効率を向上させることができる。

【0045】

本発明の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の好ましい物性としては、平均粒径が5～15µm、好ましくは8～12µmである。この理由は平均粒径が5µm未満では、電極密度が小さく、また比表面積の増大によりマンガンの溶出量が多くなる傾向にあり、一方、15µmを越えると充放電特性が劣るため傾向にあるためである。また、BET比表面積が0.3～1.0m²/g、好ましくは0.4～0.9m²/g、特に好ましくは0.5～0.8m²/gであり、このBET比表面積が0.3～1.0m²/gであるとマンガンの溶出が抑制され、かつ該改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池において充放電特性が良好になる点で好ましい。また、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:2の混合液にLiPF₆ 1モル/Lを溶解させた電解液5gに改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物1gを添加し、80℃で168時間放置後の該電解液中に溶解したMnの溶出量が100ppm以下であり、好ましくは90ppm以下であり、特に好ましくは80ppm以下である。

40

【0046】

50

本発明の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、前記複合酸化物を前記金属酸化物で被覆処理することにより製造することができる。

【0047】

被覆処理する方法としては、例えば、(1)前記の複合酸化物を含有する水性スラリーを調製し、次いで、この複合酸化物を含有するスラリーに、Mg、Al、Ti、Zr及びZnから選ばれる少なくとも1種以上の水溶性金属塩とアルカリ剤とを添加してリチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面にこれらの金属の水酸化物又は酸化物を沈澱させ、次いで、得られた生成物を加熱処理する方法、(2)前記のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物を有機溶媒に分散させたスラリーを調製し、次いで、この複合酸化物を有機溶媒に分散させたスラリーに、加水分解可能な前記金属の有機化合物を溶解させ、次いで上記金属の有機化合物を加水分解可能な加水分解剤を添加して複合酸化物の粒子表面にこれらの金属の水酸化物又は酸化物を沈澱させ、次いで、得られた生成物を加熱処理する方法、(3)或いは、前記リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面にメカノケミカル的に乾式で前記金属酸化物で被覆する方法等が挙げられるが、本発明では、この中、乾式で被覆処理して得られる改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物は特にマンガニオンが低減され、また、該改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池は優れたサイクル特性及びクーロン効率を有する点で特に好ましい。

10

【0048】

次いで、乾式で本発明の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を製造する方法について詳しく説明する。

20

【0049】

本発明の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物は下記の第1～第2工程を含むことにより製造することができる。

【0050】

第1工程；下記一般式(1)； $Li_xMn_{1.5}Ni_{0.5}O_{4-w}$ (1)
(式中、 $0 < x < 2$ 、 $0 < w < 2$ である。)で表されるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物と、Mg、Al、Ti、Zr及びZnから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含む化合物の1種又は2種以上の金属酸化物とを乾式混合し前記複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物の粒子を付着させる工程。

30

【0051】

第2工程；第1工程で得られる金属酸化物を付着させた複合酸化物を加熱処理して改質リチウムマンガン系複合酸化物を得る工程。

【0052】

なお第1工程で用いるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物は前述のものを用いる関係上、ここではその詳しい説明は省略する。

【0053】

もう一方の原料のMg、Al、Ti、Zr及びZnから選ばれる金属酸化物は、MgO、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 及びZnOから選ばれるものが好ましく、これらは1種又は2種以上で用いることができる。

40

また、これらの金属酸化物は前記リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面に均一かつ密着性よく付着させるため微細なものを用いることが好ましく、平均粒径が $0.005 \sim 1 \mu m$ 以下である。この理由は、 $1 \mu m$ を超えると、リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面に金属酸化物が付着しにくく、また、単なるこれらの混合粉末となる傾向があり、一方、金属酸化物の粒径が $0.005 \mu m$ 未満では、リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面で付着した金属酸化物粒子が凝集し、リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面と接触のない一次粒子は、返って不純物として作用する傾向があるからである。また、金属酸化物の平均粒径は、 $0.01 \sim 0.25 \mu m$ のものを用いることが好ましい。

【0054】

50

また、これらの原料の金属酸化物の配合量は、0.05～1重量%、好ましくは0.1～0.5重量%であることが好ましい。この理由は、0.05重量%未満では、リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面に存在する金属酸化物の相対的な被覆量が不足することから、リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の十分な改質が行われなくなり、一方、1重量%を越えても本発明にかかる効果も飽和するだけで、逆に重量当りの放電容量が減少する傾向がある。

【0055】

次に、前記した原料のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物と金属酸化物の所定量をブレンダー等により均一に混合し、該リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面に微細なMg、Al、Ti、Zr及びZnから選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を粒子表面に均一に付着させる。

10

【0056】

第2工程は、前記第1工程で得られた金属酸化物を付着させたリチウムマンガンニッケル系複合酸化物をそのまま加熱処理して目的とする改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を得る工程である。

【0057】

加熱処理する温度は、300～600、好ましくは400～500であり、この加熱処理を300～600で行うとリチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面に前記金属酸化物をより密着させて付着させることができる。即ち、この加熱処理により、金属酸化物の粒子表面のエネルギーが低下し、該金属酸化物の粒子表面が滑らかになることでリチウムマンガンニッケル系複合酸化物粒子と金属酸化物粒子とをより接近しやすくなって密着性が高まるものと考えられ、このことは、加熱処理する前に比べて、加熱処理後のものはBET比表面積が3～15%減少することからも確認することができる。

20

【0058】

本発明において特にこのように当該温度範囲で加熱処理して得られる改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池は優れたサイクル特性及びクーロン効率を示す。なお、加熱処理時間は5時間以上、好ましくは8～20時間である。加熱処理の雰囲気は、特に制限されるものではないが通常は大気中で行われる。

【0059】

第2工程終了後、適宜冷却し必要に応じ粉碎、分級して本発明に係る前記リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面にMg、Ti、Al、Zr及びZnから選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を密着性よく被覆した改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を得る。なお、粉碎は、改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物がもろくブロック状のものである場合等に適宜行う。

30

【0060】

このようにして得られる本発明の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物は、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなるリチウム二次電池の正極活物質として好適に用いることができる。

【0061】

本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物が用いられる。正極活物質は、後述するリチウム二次電池の正極合剤、すなわち、正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要に応じてフィラー等とからなる混合物の一原料である。本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物粉末で、上述したような好ましい粒度特性を有するものを用いることにより、他の原料と共に混合して正極合剤を調製する際に混練が容易であり、また、得られた正極合剤を正極集電体に塗布する際の塗工性が容易になる。

40

【0062】

本発明に係るリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池正極活物質を用いるものであり、正極、負極、セパレーター、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなる。正極は、例えば、正極集電体上に正極合剤を塗布乾燥等して形成されるものであり、正極合剤は

50

正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明に係るリチウム二次電池は、正極に正極活物質である前記の改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物が均一に塗布されている。このため本発明に係るリチウム二次電池は、特に負荷特性とサイクル特性の低下が生じ難い。

【0063】

正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、10
箔、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0064】

導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、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、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランブブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、或いはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせ用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、 $1 \sim 50$ 重量%、好ましくは $2 \sim 30$ 重量%である。20

【0065】

結着剤としては、例えば、デンプン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPM)、スルホン化EPM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体またはその(Na⁺)イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体またはその(Na⁺)イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体またはその(Na⁺)イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体またはその(Na⁺)イオン架橋体、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせ用いることができる。なお、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。結着剤の配合比率は、正極合剤中、 $1 \sim 50$ 重量%、好ましくは $5 \sim 15$ 重量%である。30
40

【0066】

フィラーは正極合剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができるが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフ50

イン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、正極合剤中、0～30重量%が好ましい。

【0067】

負極は、負極集電体上に負極材料を塗布乾燥等して形成される。負極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものではないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの、及び、アルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。また、これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、foil、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス

10

【0068】

負極材料としては、特に制限されるものではないが、例えば、炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、錫系合金、金属酸化物、導電性高分子、カルコゲン化合物、Li-Co-Ni系材料等が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられる。金属複合酸化物としては、例えば、 $S n_p M^1_{1-p} M^2_q O_r$ (式中、 M^1 はMn、Fe、Pb及びGeから選ばれる1種以上の元素を示し、 M^2 はAl、B、P、Si、周期律表第1族、第2族、第3族及びハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0 < p < 1$ 、 $1 < q < 3$ 、 $1 < r < 8$ を示す。)、 $L i_x F e_2 O_3$ ($0 < x < 1$)、 $L i_x W O_2$ ($0 < x < 1$)等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、 $G e O$ 、 $G e O_2$ 、 $S n O$ 、 $S n O_2$ 、 $P b O$ 、 $P b O_2$ 、 $P b_2 O_3$ 、 $P b_3 O_4$ 、 $S b_2 O_3$ 、 $S b_2 O_4$ 、 $S b_2 O_5$ 、 $B i_2 O_3$ 、 $B i_2 O_4$ 、 $B i_2 O_5$ 等が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等が挙げられる。

20

【0069】

セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、 $0.01 \sim 10 \mu m$ である。セパレーターの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば $5 \sim 300 \mu m$ である。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねるようなものであってもよい。

30

【0070】

リチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の非プロトン性有機溶媒の1種または2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

40

【0071】

有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、

50

リン酸エステルポリマー、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ピニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のイオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

【0072】

無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩等を用いることができ、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ 、硫化リン化合物等が挙げられる。

【0073】

リチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、クロロポランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等の1種または2種以上を混合した塩が挙げられる。

【0074】

また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、*N*-置換オキサゾリジノンと*N,N*-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングルコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性を持たせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0075】

本発明に係るリチウム二次電池は、電池性能、特にサイクル特性及びクーロン効率に優れたリチウム二次電池となる。電池の形状はボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等いずれの形状であってもよい。本発明に係るリチウム二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器等の民生用電子機器が挙げられる。

【0076】

実施例

<複合酸化物試料>

(a) 出発物質の調製工程

0.4 mol/lの $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 及び1.2 mol/lの $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ の混合塩水溶液(容量比1:1)300 mlを用意した。これとは別に、錯化剤として1.5 mol/lのアンモニア水溶液100 ml及び6 mol/lの $NaOH$ 水溶液200 mlを用意した。これら三者の水溶液を、200 mlの水を入れた1 l容量のビーカーに同時に滴下した。滴下中、反応液のpHが11になるように各水溶液の滴下速度を調整した。滴下速度は、混合塩水溶液が60 ml/min、アンモニア水溶液が20 ml/min、 $NaOH$ 水溶液が40 ml/minであった。反応液は50 に保った。これによってMn及びNiの水酸化物を共沈させた。共沈物を9時間攪拌し熟成させた。この間、オー

10

20

30

40

50

パーフロー方式で反応系内の液量を制御し、3時間毎にオーバーフローした液を交換した。濾過後に沈殿生成した水酸化物をリパルプ洗浄した。電導度計によって洗浄効果を判断しながら十分に洗浄を行った。乾燥後、沈殿生成物のX線回折を行った。その結果、沈殿生成物は非晶質ではなく、MnとNiとが相互に固溶したMnとNiとの共晶体で、組成は $Mn_{0.75}Ni_{0.25}(OH)_2$ でほぼ表されることが確認された。この沈殿生成物のBET比表面積は $12.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径は $9.7 \mu\text{m}$ であった。

【0077】

(b) 一段目加熱処理工程

(a)の工程で得られた出発物質を大気中、 1000°C で12時間加熱処理して第一前駆体を得た。最高温度帯に達するまでの昇温速度は $100^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。第一前駆体を室温(20°C)まで自然冷却した。降温速度は $100^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。冷却後、家庭用ミキサーを用いて軽く粉砕した。第一前駆体のBET比表面積は $0.43 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0078】

(c) 二段目加熱処理工程

次いで(b)の工程で得られた第一前駆体を大気中、 650°C で10時間加熱処理して第二前駆体を得た。最高温度帯に達するまでの昇温速度は $100^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。加熱処理後、降温速度 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ で室温(20°C)まで冷却した。得られた第二前駆体のBET比表面積は $0.41 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0079】

(d) Li化焼成工程

(c)の工程で得られた第二前駆体と炭酸リチウムとを乾式で混合した。混合は、リチウムのモル数と、Mn及びNiのモル数の合計量との比(前者/後者)が0.5となるように行った。次いで大気中、 900°C で12時間焼成した。最高温度帯に達するまでの昇温速度は $100^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。焼成後、降温速度 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ で室温(20°C)まで冷却した。次いで、家庭用ミキサーを用いて粉砕した。得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物の組成は $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ でほぼ表されることが確認された。この複合酸化物のBET比表面積は $0.39 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径は $10.5 \mu\text{m}$ であった。

【0080】

(e) 加熱処理

次いで、(d)の工程で得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物を大気中、 600°C で5時間加熱処理した(後加熱処理)。最高温度帯に達するまでの昇温速度は $100^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。後加熱処理後、降温速度 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ で室温(20°C)まで冷却した。得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物の組成は $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ でほぼ表されることが確認された。この複合酸化物のBET比表面積は $0.38 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径は $10.6 \mu\text{m}$ であった。

【0081】

またリチウムマンガンニッケル系複合酸化物のマンガン溶出量を以下の方法で測定し、その結果マンガン溶出量は 98 ppm であった。

【0082】

〔マンガン溶出量〕

1gのリチウムマンガンニッケル複合酸化物を密閉可能なテフロン(登録商標)容器に入れた。この容器を 120°C に加熱された真空乾燥機に一晩入れて水分を除去した。容器を真空乾燥機から取り出した後、ドライエアータンク下で5gの電解液をテフロン(登録商標)容器内へ入れ容器の蓋をした。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:2混合液1リットルに $LiPF_6$ 1モルを溶解したものであった。容器を上下に振って複合酸化物と電解液とをしっかりと混合させた後、容器を 80°C の恒温槽に入れて1週間放置した。この間、2~3日に1回は容器を振って両者を混合させた。1週間経過後、容器を恒温槽から取り出し、容器内の電解液を $0.1 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した。1gの濾液を 100 mL のメスフラスコに入れ、そのメスフラスコに超純水:エタノール=80:20(重量比)の混合溶媒を加えて希釈し定容した。メスフラスコをよく振

10

20

30

40

50

った後、原子吸光分析法でMnの濃度を定量した。その定量値に基づき、5gの電解液中にどれだけMnが溶解したかを換算して溶出量を算出した。

【0083】

<金属酸化物試料>

金属酸化物試料は、下記の表1に示す諸物性を有するものを使用した。

【0084】

【表1】

	金属酸化物の種類	平均粒径 (μm)
金属酸化物試料1	MgO	0.05
金属酸化物試料2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.08
金属酸化物試料3	TiO ₂	0.10

10

注) MgO ; 宇部マテリアルズ社製、Al₂O₃ ; 昭和電工社製、TiO₂ ; 昭和タイタニウム社製

【実施例1】

【0085】

(第1工程)

前記で調製したLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄各200gと金属酸化物各1gを家庭用ミキサーを用いて60秒間十分混合することによりLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄の粒子表面に各金属酸化物を付着させた。また、第1工程後のBET比表面積を測定し、その結果を表2に示した。

20

【0086】

(第2工程)

次いでアルミナ質の炉にて500℃で5時間加熱処理を行った。冷却後、粉碎、分級を行って改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物を得た。得られた改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の諸物性を表2に示した。また、実施例1及び実施例2で得られた改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の電子顕微鏡写真を図1及び図2にそれぞれ示した。さらに、マンガン溶出量を上記と同様に測定した。その結果、マンガン溶出量はそれぞれ78ppm、86ppm、91ppmであった。

30

【0087】

参考例1

前記で調製した被覆処理を行わないリチウムマンガンニッケル系複合酸化物を参考試料とした。

【0088】

【表2】

	金属酸化物		リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の物性	
	試料の種類	配合量 (重量%)	BET 比表面積 (m ² /g)	平均粒径 (μm)
実施例1	試料1	0.5	0.52	10.6
実施例2	試料2	0.5	0.73	10.0
実施例3	試料3	0.5	0.64	10.3

40

【0089】

(性能評価)

実施例で得られた改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物及び参考例1のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極活物質として用い、リチウム二次電池を作成した。この電池について初期放電容量、10サイクル目のクーロン効率、5V領域/5V及び4V領域の放電容量比を以下の方法で測定した。これらの結果を表3に示す。また、実施例

50

1～3について初期放電容量曲線を図3、図4及び図5にそれぞれ示す。

【0090】

〔初期放電容量〕

リチウムマンガンニッケル複合酸化物 5.7 g、導電剤（導電性カーボン、Erachem社製のSuper P）0.15 g及び結着剤（ポリフッ化ビニリデン）0.15 gを混合した。次いでN-メチルピロリジノン（NMP）を約5 ml添加し、攪拌機にて均一な塗料を作製した。アルミニウム製のシートに塗料を塗布し120℃で2時間乾燥することによって正極シートを得た。塗布厚は120 μmとした。正極シートをプレスした後15 mmの大きさに打ち抜いて正極板を得た。この正極板を用いて、セパレーター、負極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を用いてリチウム二次電池を作製した。負極としては金属リチウム箔、電解液としてはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1：2混合液1リットルにLiPF₆ 1モルを溶解したものをを用いた。このリチウム二次電池について、25℃で初期放電容量を測定した。充電は、電流値0.5 Cで5.0 VまでCCCV（0.05 Cの電流値となったら充電終了）で行い、放電は電流値0.2 Cで3.0 VまでCCで行なった。

10

【0091】

〔10サイクル目のクーロン効率〕

前述の初期放電容量の測定に用いたリチウム二次電池について、10サイクル目の放電容量及び10サイクル目の充電容量を測定し、10サイクル目の放電容量/10サイクル目の充電容量×100から10サイクル目のクーロン効率を算出した。

20

【0092】

〔5V領域/5V及び4V領域の放電容量比〕

前述の初期放電容量の測定に用いたリチウム二次電池について、20サイクルまでの充放電を繰り返し、4.6～4.7 V付近の放電容量（5V領域の放電容量）及び3.9～4.1 V付近の放電容量（4V領域の放電容量）を測定した。そして、5V領域の放電容量/（5V領域の放電容量+4V領域の放電容量）×100から放電容量比を算出した。

【0093】

【表3】

	初期放電容量 (mAh/g)	10サイクル目のクーロン効 率(%)	5V領域/5V及び4V 領域の放電容量比 (%)
実施例1	138.5	99.1	93.7
実施例2	138.6	98.7	93.2
実施例3	138.9	99.3	93.1
参考例1	140.7	97.8	91.6

30

【0094】

表3の結果より、クーロン効率と5V領域/5V及び4V領域の放電容量比が向上していることが分かる。更に、図3、図4及び図5より充放電曲線の劣化が小さいことからサイクル特性が優れていることが分かる。

40

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】実施例1で得られた改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面状態を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図2】実施例2で得られた改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物の粒子表面状態を示す走査型電子顕微鏡写真。

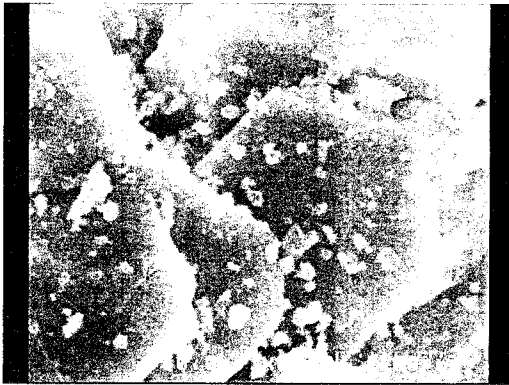
【図3】実施例1で得られた改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いた場合の初期放電容量曲線を表す図である。

50

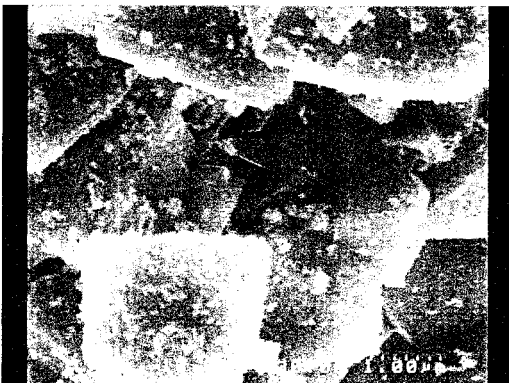
【図4】実施例2で得られた改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いた場合の初期放電容量曲線を表す図である。

【図5】実施例3で得られた改質リチウムマンガンニッケル系複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いた場合の初期放電容量曲線を表す図である。

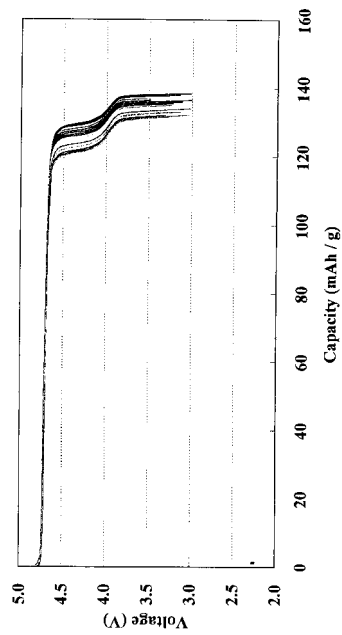
【図1】



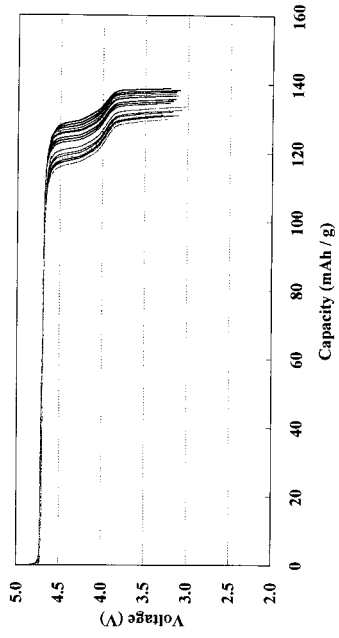
【図2】



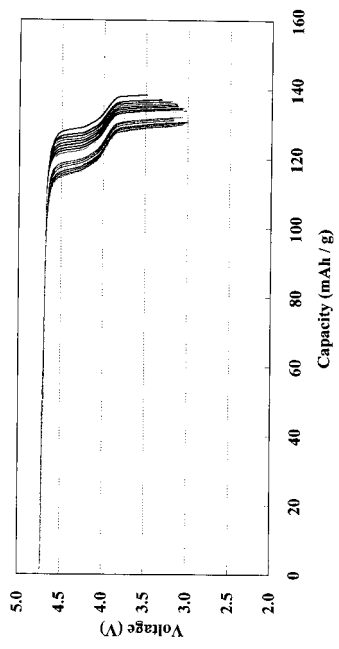
【図3】



【 4 】



【 5 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-142101(JP,A)
特開2000-306577(JP,A)
特開平11-071114(JP,A)
特開2000-231919(JP,A)
特表2003-500318(JP,A)
特開2002-226213(JP,A)
特開2000-030709(JP,A)
特開平11-071115(JP,A)
特開2001-143704(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G25/00-47/00, 49/10-99/00
H01M4/00-4/62
H01M10/00, 10/36-10/40