

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6717311号
(P6717311)

(45) 発行日 令和2年7月1日(2020.7.1)

(24) 登録日 令和2年6月15日(2020.6.15)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 4/505 (2010.01) HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010.01) HO 1 M 4/525

請求項の数 1 (全 19 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2017-536422 (P2017-536422)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成28年8月22日 (2016.8.22)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2016/074398</p> <p>(87) 国際公開番号 W02017/033894</p> <p>(87) 国際公開日 平成29年3月2日 (2017.3.2)</p> <p>審査請求日 平成30年2月14日 (2018.2.14)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2015-165246 (P2015-165246)</p> <p>(32) 優先日 平成27年8月24日 (2015.8.24)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号</p> <p>(74) 代理人 100106002 弁理士 正林 真之</p> <p>(74) 代理人 100120891 弁理士 林 一好</p> <p>(72) 発明者 高橋 辰也 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属 鉱山株式会社 電池研究所内</p> <p>(72) 発明者 岡本 遼介 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属 鉱山株式会社 電池研究所内</p> <p>審査官 青木 千歌子</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法、非水系電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムマンガンニッケル複合酸化物により構成される非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、

塩化マンガン及び塩化ニッケルの混合溶液からマンガンニッケル複合水酸化物を晶析する晶析工程と、

得られたマンガンニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを混合して、800 以上1000 以下で焼成してリチウムマンガンニッケル複合酸化物を得る焼成工程と、

得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物を、500 以上800 以下、5時間以上40時間以下にわたり再焼成をする再焼成工程と

を備え、

スピネル型の結晶構造を含むリチウムマンガンニッケル複合酸化物により構成され、該リチウムマンガンニッケル複合酸化物は、八面を超える面を有する多面体形である一次粒子により形成されてなり、結晶子径が1000 以上である非水系電解質二次電池用正極活物質を得る非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びに非水系電解質二次電池に関し、より詳しくは、スピネル型結晶構造を有する4.7V以上の発現電位の

非水系電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びにその正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノート型パソコン等の携帯機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型且つ軽量の二次電池に対する要求が高まっている。このような二次電池として、非水電解液タイプのリチウムイオン二次電池があり、その研究開発が盛んに行われ、実用化が図られている。このようなリチウムイオン二次電池は、リチウム含有複合酸化物を活物質とする正極と、リチウム、リチウム合金、金属酸化物、又はカーボンのようなリチウムを吸蔵・放出可能な材料を活物質とする負極と、非水電解液を含むセパレータ又は固体電解質とを主要構成要素とする。

10

【0003】

これら主要構成要素のうち、正極活物質として検討されている材料としては、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) 等が挙げられる。特に、リチウムコバルト複合酸化物を正極に用いた電池は、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発がこれまで数多く行われ、すでにさまざまな成果が得られており、実用化に至っている。

【0004】

しかしながら、現在実用化されているリチウムコバルト複合酸化物を正極に用いたリチウムイオン二次電池においては、その原料となるコバルト源が資源として少なく高価であることから、コバルトより安価で高エネルギー密度を実現できる代替材料が求められている。

20

【0005】

そのため、非水系電解質二次電池用の正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて、スピネル型結晶構造を有するリチウムマンガン酸化物系材料が注目されている。このスピネル型構造のリチウムマンガン酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMn_2O_4 等が挙げられる。これらの中でも、特に LiMn_2O_4 は、 Li (リチウム) 電位に対して 4 V 領域で充放電が可能であることから、盛んに研究が行われている (例えば、特許文献 1 ~ 4 等)。

30

【0006】

ところで、電池の高エネルギー密度化を図るためには、高電位の正極活物質を用いることが 1 つの方法である一方で、電気自動車用電源としては、300 V 以上の高電圧が必要とされる。このような背景から、スピネル型リチウムマンガン酸化物より高電圧で作動する正極活物質の開発が検討されている。

【0007】

電池の使用本数をスピネル型リチウムマンガン酸化物においても高電圧化が検討されている。例えば、特許文献 5 及び特許文献 6 では、マンガンサイトをニッケルで置換したリチウムマンガン複合酸化物を用いた電池において、金属リチウム電位基準で 4.5 V 以上の作動電圧が得られることが確認されている。

40

【0008】

このような複合酸化物材料のひとつとして、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物は、約 4.75 V の高電圧を安定して発現することで知られていることから、注目を集めている材料である。しかしながら、このようなスピネル型構造を持つ高電圧作動の正極活物質は、繰り返し充放電を行うに従い、電池容量が減少していくという問題があるため、研究開発者から広く注目を集めているにも関わらず、実用化には至っていない。

【0009】

電池容量減少の原因の一つは、高電圧化により、充電時に電解液が分解することが挙げられる。電解液の分解は、不可逆反応であるため、充放電を繰り返す度に、徐々に正極と負極との間の Li イオンキャリアである電解液が減少し、容量が低下する。また、分解し

50

た電解液は、水素等を主成分としたガスを発生し、電池の膨れ等の不具合の原因にもなる。

【0010】

もう一つの電池容量減少の原因は、Mnの溶出である。Mnの溶出は、例えば、ニッケルを含有しないスピネル型リチウムマンガン酸化物においても見られ、高電圧化のための材料であるスピネル型リチウムマンガンニッケル酸化物に特有の問題ではない。この溶出現象は、特に、負極にカーボン系材料を用いた場合、正極から溶出したMnは負極で析出し、負極での電池反応を阻害して容量を低下させると考えられている。

【0011】

このようなことは、いずれも正極活物質 - 電解液界面で生じる副反応が問題の焦点であり、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物の表面状態を制御することによって改善が試みられている。

10

【0012】

例えば、特許文献7においては、スピネル型リチウムマンガン酸化物の表面にハロゲン化物層を形成することによって、Mnの溶出を軽減することが提案されている。しかしながら、フッ素や塩素等のハロゲン元素は、焼成時に蒸発し、焼成炉の内部を劣化させるため、工業上好ましくない。

【0013】

また、特許文献8においては、リチウムマンガンニッケル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することにより表面状態を改質している。しかしながら、このような被覆処理を均一に各粒子に行うことは技術を要する一方で、均一に各粒子を被覆しなければ十分なサイクル特性の向上及び溶出の低減を行うことができない。

20

【0014】

上述のような電解液の分解やMnの溶出は、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物と電解液の界面で起こるため、粒子を大粒径化させ、その比表面積を低減させることが、電解液の分解やMnの溶出に対する最も単純な改善方法である。比表面積の低減のためには、例えば、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物粒子の作製における焼成工程での温度を高温にして、焼結速度を進めることが一般的に知られている。

【0015】

本発明者らの検討では、十分にサイクル特性が高く、Mnの負極への析出が少ないサンプルを得るためには、1000を超える温度で焼成を行うことによって、得られる粒子の比表面積を0.1~0.3m²/gまで低減させる必要があることが分かった。しかしながら、このような温度設定は、エネルギー消費が非常に大きく、工業的な実用化は難しい。

30

【0016】

このように、表面改質に基づいたスピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物の高サイクル特性化及び溶出の抑制には問題点が多く、サイクル特性に優れた非水系電解質二次電池のための正極活物質の開発が望まれていた。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特開平6-76824号公報

【特許文献2】特開平7-73883号公報

【特許文献3】特開平7-230802号公報

【特許文献4】特開平7-245106号公報

【特許文献5】特開平9-147867号公報

【特許文献6】特開平11-73962号公報

【特許文献7】特開2000-203842号公報

【特許文献8】特開2006-36545号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明はかかる問題点に鑑み、サイクル特性に優れた二次電池を構成することができ、負極へのMn析出量が少なく、結晶性の高い非水系電解質二次電池用正極活物質とそれを用いた非水系電解質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】

【0019】

本発明者は、上述した課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、塩化マンガン及び塩化ニッケルを用いて反応晶析させることで得られるマンガンニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを混合し、任意の温度で焼成し、さらに再焼成を行うことで、未成長粒子の割合が低い、結晶性の高いリチウムマンガンニッケル複合酸化物を得られることが分かった。そして、そのリチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活物質として二次電池を構成することで、優れたサイクル特性が得られることを見出し、本発明の完成に至った。具体的に、本発明は、以下のものを提供する。

【0020】

(1)本発明は、スピネル型の結晶構造を含むリチウムマンガンニッケル複合酸化物により構成され、前記リチウムマンガンニッケル複合酸化物は、八面を超える面を有する多面体形である一次粒子により形成されてなり、結晶子径が1000以上である非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0021】

(2)また、本発明は、前記リチウムマンガンニッケル複合酸化物は、LiとMnとNiと元素Mとの原子比が、 $Li : Mn : Ni : M = 1 + x : 2 - y - x - z : y : z$ (ただし、 $0 < x < 0.2$ 、 $0.4 < y < 0.6$ 、 $0 < z < 0.2$ 、Mは、Mg, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Co, Cu及びZnからなる群から選択される1種以上)の関係有する、(1)に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0022】

(3)また、本発明は、前記リチウムマンガンニッケル複合酸化物に含まれる、一次粒子が多面体形ではない未成長粒子の割合が5%以下である(1)又は(2)に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0023】

(4)また、本発明は、リチウムマンガンニッケル複合酸化物により構成される非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、塩化マンガン及び塩化ニッケルの混合溶液からマンガンニッケル複合水酸化物を晶析する晶析工程と、得られたマンガンニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを混合して、800以上1000以下で焼成してリチウムマンガンニッケル複合酸化物を得る焼成工程と、得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物を、500以上800以下、5時間以上40時間以下にわたり再焼成をする再焼成工程とを備える非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0024】

(5)また、本発明は、(1)乃至(3)のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を含む非水系電解質二次電池である。

【発明の効果】

【0025】

本発明のリチウムマンガンニッケル複合酸化物では、未成長粒子の割合が極端に低い結晶性の高い粒子の正極活物質が得られ、電池中でのマンガンの溶出が抑制され、優れたサイクル特性を示す。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】未成長粒子の形態を例示するSEM写真図である。

【図2】2032型コイン電池の概略断面図である。

10

20

30

40

50

【図3】実施例1において得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子のSEM写真図である。

【図4】粒子が1視野中に100個以上観察できる倍率における、実施例1において得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子のSEM写真図である。

【図5】実施例1において得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物のXRDパターンである。

【図6】比較例1において得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子のSEM写真図である。

【図7】比較例1において得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物のXRDパターンである。

【図8】比較例2において得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子のSEM写真図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明の具体的な実施態様（以下「本実施の形態」という）について、以下の順序で詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

1. 非水系電解質二次電池用正極活物質
2. 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法
3. 非水系電解質二次電池

【0028】

1. 非水系電解質二次電池用正極活物質

本実施の形態に係る非水系電解質二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」ともいう）は、リチウムマンガンニッケル複合酸化物により構成される。リチウムマンガンニッケル複合酸化物は、スピネル型の結晶構造を含み、八面を超える面を有する多面体形である一次粒子により形成されてなり、その結晶子径が1000以上であることを特徴とする。

【0029】

また、リチウムマンガンニッケル複合酸化物は、LiとMnとNiと任意添加元素Mとの原子比で、 $Li : Mn : Ni : M = 1 + x : 2 - y - x - z : y : z$ （ただし、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.6$ 、 $0 < z < 0.2$ であり、Mは、Mg, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Co, Cu及びZnからなる群から選択される1種以上）の関係を有することが好ましい。

【0030】

なお、このように、リチウムマンガンニッケル複合酸化物においては、LiとMnとNi以外に、所定量の添加元素Mを含有させることができる。

【0031】

ここで、正極活物質を構成するリチウムマンガンニッケル複合酸化物において、原料である金属源の仕込み比を変更することで、Liとそれ以外の金属の原子比を変えることができる。一方、金属源の仕込み比として、上述の量論比を超えてLi源を添加すると、Liが他の金属のサイトに導入されて結晶の安定性は向上するものの、Li自体は酸化還元を行わない金属であるため電池の容量は変化しない。したがって、結果的には、Liを大量に導入することは容量の低下に繋がる。よって、LiとMnとNiと添加元素Mとの原子比における「x」の値としては、0.2以下であり、0.1未満であることが好ましい。

【0032】

同様に、LiとMnとNiと添加元素Mとの原子比において、「y」で表されるMnに対するNiのドーピング量も変化させることができる。ドーピング量としては、0.4以上0.6以下であり、好ましくは0.45以上0.55以下である。Niのドーピング量がこの範囲外であると、5V級の電位が発現する充放電容量が減少する。

10

20

30

40

50

【0033】

添加元素Mを含有させる場合、その元素Mとしては、正極活物質を用いて構成される二次電池の用途や要求される性能に応じて適宜選択することができ、例えば、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)及び亜鉛(Zn)からなる群から選択される少なくとも1種の元素を用いることができる。

【0034】

また、元素Mは、正極活物質の酸化還元反応に寄与しないものがあるため、正極活物質により構成される二次電池の特性の観点から、LiとMnとNiと元素Mとの原子比における元素Mの添加量を示す「z」の値は、0.20以下であり、0.15以下が好ましく、0.10以下であることがより好ましい。

10

【0035】

なお、酸素の量論比については、厳密に化学量論比である4である必要はない。リチウムマンガンニッケル複合酸化物において、実際には合成条件や添加元素の影響により酸素欠陥が発生するが、このような欠陥等に由来して、酸素の量論比は4よりも小さくなる。

【0036】

上述のような組成を持つリチウムマンガンニッケル複合酸化物では、XRDを用いた評価で得られる回折パターン中に、少なくとも、空間群Fd-3m又はP4332のスピネル型の結晶構造を有する、 LiMn_2O_4 の回折パターンに帰属できるピークが観測される。それ以外の結晶構造に由来するピークは、最終的に電池特性に著しい影響がなければ

20

【0037】

また、本実施の形態に係るリチウムマンガンニッケル複合酸化物は、八面を超える面を有する多面体形の一次粒子により形成されている(図3のSEM写真参照)。ここで、例えば、晶析法等の液相法により合成されるような一般的なスピネル型リチウムマンガンニッケル酸化物の粒子形状は、(111)面を唯一の露出面とする八面体形の粒子である。そして、この(111)面は、他の露出面と比べてMnが溶出しやすい。そのため、(111)面を唯一の露出面とする八面体形の粒子では、これを正極活物質として用いた二次電池のサイクル特性が低くなる。これに対して、(111)面以外の他の結晶面を露出させ、八面を超える面を有する多面体の粒子であれば、全表面積に対する(111)面の割合を相対的に減らすことができ、このことによりMn溶出が抑制され、サイクル特性を向上させることができる。

30

【0038】

また、本実施の形態に係るリチウムマンガンニッケル複合酸化物は、その粒子の結晶子径が1000以上である。結晶子径が1000よりも小さいと、Mnの溶出が多く発生し、これを正極活物質として用いた二次電池のサイクル特性が低くなるほか、充放電時のリチウムイオンの挿入・脱離が容易に行われなため容量を低下させる要因になる。なお、「結晶子径」とは、PANALYTICAL社製、X'Pert PROMRDによって測定したX線回折(XRD)パターンの(311)面のピークの半値幅に基づき、シェラー法(Scherrer法)により求めた結晶子径をいう。

40

【0039】

また、本実施の形態に係るリチウムマンガンニッケル複合酸化物では、含まれる未成長粒子の割合が5%以下である。ここで、「未成長粒子」とは、十分に結晶構造が発達していない粒子であり、外観の様相としては例えば図1の一部に示される板状結晶の様相を示す、一次粒子が多面体形ではない不定形の粒子と定義することができる。この未成長粒子の割合については、正極活物質として用いるリチウムマンガンニッケル複合酸化物を、例えば走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、100個以上の粒子が1視野内に収まる倍率にて観察して、この1視野中における粒子数及び未成長粒子の個数を計測し、これらの個数から未成長粒子の割合を算出することにより求められる。例えば、1視野中に全粒子が125個あり、そのうち未成長粒子が25個あった場合の未成長粒子の割合は20%とな

50

る。このような未成長粒子は、成長した粒子と比べて結晶構造が十分に発達しておらず、また、成長粒子と比べて比表面積が高く電解液との反応性が高まるため、Mn溶出量が増加し、この未成長粒子を含むリチウムマンガンニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池のサイクル特性は低くなる。

【0040】

2. 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

本実施の形態に係る正極活物質は、上述したように、リチウムマンガンニッケル複合酸化物（以下、単に「複合酸化物」ともいう）により構成されている。このリチウムマンガンニッケル複合酸化物の製造方法は、晶析工程、焼成工程、及び再焼成工程を含むことを特徴とする。以下、各工程について具体的に説明する。

【0041】

(1) 晶析工程

晶析工程は、塩化マンガン及び塩化ニッケルの混合溶液から、晶析反応によって、一般式 $Mn_{1-x}Ni_xOH$ （ただし、 $0.2 < x < 0.3$ ）で表されるマンガンニッケル複合水酸化物（以下、単に「複合水酸化物」ともいう）を得る工程である。

【0042】

晶析工程においては、マンガン源及びニッケル源として、塩化物塩である塩化マンガン及び塩化ニッケルを用いてマンガンニッケル複合水酸化物を生成させる。このことにより、そのマンガンニッケル複合水酸化物を焼成して得られるリチウムマンガンニッケル複合酸化物の一次粒子を特定の形状のものとすることができ、また結晶性を高めて、未成長粒子が殆ど存在しないものとすることができる。

【0043】

ここで、例えば塩化物塩以外の金属源として硫酸塩を用いて反応晶析させることも考えられるが、硫酸塩を用いて得られる複合水酸化物とリチウム化合物とを混合し焼成してリチウムマンガンニッケル複合酸化物を製造すると、その複合水酸化物中に存在する硫酸イオンが焼成時における結晶成長を阻害する。すると、粒子の結晶成長が十分に行われなくなり、結果として、粒子中に成長粒子と未成長粒子とが混在する、不均一な状態となる。これに対し、塩化物塩である塩化マンガン及び塩化ニッケルを用いることにより、焼成時における結晶成長を阻害する硫酸イオンが存在しないため、結晶性を高めることができ、粒子の成長が均一に進行する。また、塩素成分は、焼成時においてフラックス作用を奏するようになり、結晶成長をより効果的に進行させることができる。このことから、低い焼成温度であっても、均一で且つ結晶性の高い粒子を得ることができる。

【0044】

晶析工程においては、先ず、水溶液中におけるマンガンとニッケルの原子比が、実質的に目的組成のマンガンとニッケルの原子比となるように、塩化マンガンと塩化ニッケルの混合水溶液を調製する。次いで、その混合水溶液と、pHを調整するためのアルカリ水溶液とを同時に且つ連続的に反応槽に投入し、反応槽内の混合液の温度を好ましくは30以上80以下、pHを好ましくは10.5以上12.5以下の範囲となるように維持し、晶析反応を行う。このとき、沈殿物が槽底に溜まらないように、また沈殿物の粒子が安定して成長するように、攪拌機の攪拌羽根で攪拌しながら行うことが好ましい。反応槽内に投入される混合水溶液量と、沈殿物の生成量と、反応槽からのオーバーフローとして排出される沈殿物採取量とが一定となることにより、反応槽内のスラリー濃度が定常状態となる。そして、採取された沈殿物をろ過及び水洗することにより、球状又は擬球状のマンガンニッケル複合水酸化物粒子を得ることができる。

【0045】

晶析工程において正極活物質に元素Mを添加する場合、混合溶液に、元素Mの金属源として、元素Mの水溶性の化合物（例えば、金属塩等）を、最終生成物の組成と同様になるように添加することができる。正極活物質に含まれる元素Mの量は、MnやNi等と比べて少量であるので、水に対する溶解度の高い塩化物以外にも、硫酸塩、硝酸塩、オキソ酸塩等を用いることができる。また、元素Mを含まないマンガンニッケル複合水酸化物粒子

10

20

30

40

50

を一旦晶析させた後、元素Mの化合物を添加することができる。その添加方法としては、特に限定されず、例えば、マンガンニッケル複合水酸化物粒子表面に、M元素の化合物の水溶液とアルカリ水溶液とを添加して、マンガンニッケル複合水酸化物粒子表面に元素Mの化合物を析出させることができる。また、元素Mを含む微粒子とマンガンニッケル複合水酸化物粒子とを混合することができる。元素Mの添加量は、目的とするリチウムマンガンニッケル複合酸化物の組成比と同様となるように設定する。

【0046】

また、晶析工程においては、塩化マンガン及び塩化ニッケルを含む混合水溶液と、アルカリ水溶液と共に、錯化剤としてアンモニア水を加えることができる。また、反応槽内の雰囲気制御のために、空気、窒素ガス等を反応槽内に流通させることもできる。

10

【0047】

pH調整用のアルカリ水溶液としては、正極活物質として使用する際に混入が問題となる不純物を含まなければ特に制限されるものではなく、例えば、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液等を使用することができる。

【0048】

反応温度としては、特に制限されないが、30 以上80 以下の範囲に調整することが好ましい。反応温度が30 未満であると、塩化マンガン及び塩化ニッケルの溶解度が十分に上がらず、原料の仕込み組成と得られるマンガンニッケル複合水酸化物の組成とに差異を生ずる可能性がある。一方で、反応温度が80 を超えると、保温に過剰なエネルギーが必要になるため工業上好ましくない。

20

【0049】

反応晶析におけるpHとしては、10.5 以上12.5 以下の範囲に調整することが好ましい。pHが10.5 未満であると、塩化マンガン及び塩化ニッケルの溶解度が十分に上がらず、原料の仕込み組成と得られるマンガンニッケル複合水酸化物の組成とに差異を生ずる可能性がある。一方、pHが12.5 を超えると、過剰にアルカリ水溶液を用いることになり、反応槽の体積が余分に必要になるため工業上好ましくない。

【0050】

(2) 焼成工程

焼成工程は、晶析工程において得られたマンガンニッケル複合水酸化物と、リチウム化合物とを混合し、得られたリチウム混合物を焼成することによって、リチウムマンガンニッケル複合酸化物を得る工程である。

30

【0051】

焼成工程においては、先ず、晶析工程において得られたマンガンニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを、目的とする複合酸化物の金属組成となるように、シェーカーミキサー、攪拌混合機、ロッキングミキサー等を用いて混合する。次いで、混合して得られた粉体(リチウム混合物)を、酸素雰囲気又は大気雰囲気中で、800 以上1000 以下の温度範囲で、10時間以上20時間以下の処理時間で焼成することで、リチウムマンガンニッケル複合酸化物を得ることができる。

【0052】

リチウム化合物としては、正極活物質として使用する際に混入が問題となる不純物を含まないものであれば、特に制限されず、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酢酸リチウム等が挙げられる。

40

【0053】

焼成工程において、正極活物質に元素Mを添加する場合、元素Mを含む化合物を目的とするリチウムマンガンニッケル複合酸化物の組成比と同様となるように、マンガンニッケル複合水酸化物又はリチウム混合物に添加することができる。元素Mを含む化合物としては特に限定されず、例えば、元素Mの酸化物、水酸化物、炭酸化物又はそれらの混合物等を用いることができる。

【0054】

焼成温度としては、800 以上1000 以下に調整する。本実施の形態においては

50

、マンガンニッケル複合水酸化物の原料である金属塩として塩化物塩を用いているため、このような比較的低い焼成温度であっても結晶性の高い複合酸化物を得ることができる。焼成温度が800未満であると、金属元素であるマンガン、ニッケル、及びリチウムが、焼成中の粒子において十分に熱拡散しないため、化学組成が不均一になりやすくなる。また、未成長粒子の割合が増えるため、結晶性が悪く且つ比表面積が大きな粒子となり、さらにマンガン溶出量が大きくなり、得られた複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池のサイクル特性が低下するため好ましくない。一方で、1000を超える焼成温度では、一次粒子同士の部分的な焼結が起こり、二次粒子も粗大化するため好ましくない。さらに、そのような高温の焼成温度に耐え得る焼成炉の設備投資費が高くなり、且つ大きなエネルギーを消費するため工業上好ましくない。

10

【0055】

焼成時間としては、10時間以上20時間以下で焼成を行う。焼成時間が10時間未満であると、金属元素であるマンガン、ニッケル、及びリチウムが十分に熱拡散しないため、化学組成が不均一になるため好ましくない。一方で、焼成時間が20時間を超えると、加熱に見合った効果が得られないだけでなく、加熱にエネルギーを消費するため工業上好ましくない。さらに、酸素欠陥が発生するおそれもある。

【0056】**(3)再焼成工程**

再焼成工程は、焼成工程で得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物に対して、再焼成の処理を施す工程である。

20

【0057】

再焼成工程においては、焼成工程で得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物に対して、500以上800以下の温度条件で、5時間以上40時間以下の時間で、再焼成を行う。この再焼成工程における処理により、焼成前のリチウムマンガン複合酸化物に存在していた酸素欠損や格子歪を改善でき、結晶性を向上させて結晶子径が1000以上の粒子を効果的に生成させることができる。

【0058】

再焼成温度としては、リチウムとの反応における焼成温度よりも低温とし、具体的には、500以上800以下の温度とする。また、好ましくは、600以上800以下の温度に調整して行う。焼成温度が500未満であると、十分な結晶性の改善の効果が得られない。一方で、焼成温度が800を超えると、酸素欠陥が生成されるため、複合酸化物の結晶性が悪化する。

30

【0059】

再焼成時間としては、5時間以上40時間以下とする。また、好ましくは、10時間以上40時間以下、より好ましくは20時間以上40時間以下として再焼成を行う。再焼成時間が5時間未満であると、酸素欠陥を十分に減らすことができない。一方で、再焼成時間が40時間を超えると、加熱に見合った効果は得られないだけでなく、加熱にエネルギーを消費するため工業上好ましくない。

【0060】

なお、上述した工程以外にも、必要に応じて分級等の工程を含むことができる。

40

【0061】**3.非水系電解質二次電池**

非水系電解質二次電池は、正極活物質を有する正極と、負極と、セパレータと、非水系電解液とを備える。なお、以下に説明する実施形態は、例示に過ぎず、この非水系電解質二次電池は、本明細書に記載されている実施形態をもとに、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。また、以下の説明は、この非水系電解質二次電池の用途を特に制限するものではない。

【0062】**(1)正極**

正極は、例えば、正極活物質と、その正極活物質を含む正極合材が塗布された集電体と

50

により構成される。本実施の形態においては、その正極活物質として、上述したマンガンニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを混合し、焼成して得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物を含む正極活物質を用いる。

【0063】

正極は、正極活物質を用いて、例えば以下のようにして作製することができる。なお、正極の作製方法は、以下の方法に制限されず、他の方法により作製してもよい。

【0064】

先ず、リチウムマンガンニッケル複合酸化物を含む粉末状の正極活物質と、導電材と、結着剤とを混合し、さらに必要に応じて活性炭や粘度調整等の目的とする溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製する。正極合材ペースト中のそれぞれの混合比として、二次電池の用途や要求される性能に応じて適宜選択されるものであって特に制限されないが、溶剤を除いた正極合材の固形分を100質量部としたとき、一般の非水系電解質二次電池の正極と同様に、正極活物質の含有量を60質量部以上95質量部以下とし、導電材の含有量を1質量部以上20質量部以下とし、結着剤の含有量を1質量部以上20質量部以下とすることができる。

10

【0065】

次に、得られた正極合材ペーストを、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布し、乾燥して溶剤を飛散させる。また、必要に応じて、電極密度を高めるべく、ロールプレス等により加圧することもできる。このような操作により、シート状の正極を作製することができる。なお、シート状の正極は、目的とする電池の大きさに応じて適当な大きさに裁断等をして電池の作製に供することができる。

20

【0066】

導電材としては、特に制限されず、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、及び膨張黒鉛等）や、アセチレンブラックやケッチェンブラック（登録商標）等のカーボンブラック系材料等を用いることができる。

【0067】

結着剤としては、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすものであれば特に制限されず、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸等を用いることができる。

30

【0068】

また、正極活物質、導電材、及び活性炭を分散させ、結着剤を溶解するために、溶剤を正極合材に添加することもできる。溶剤としては、特に制限されないが、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。また、正極合材には、電気二重層容量を増加させるために、活性炭を添加することができる。

【0069】

（2）負極

負極としては、金属リチウムやリチウム合金等、又はリチウムイオンを吸蔵及び脱離できる負極活物質に、結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものを使用することができる。

40

【0070】

負極活物質としては、特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の炭素質の粉状体を用いることができる。また、負極結着剤としては、正極同様、P V D F等の含フッ素樹脂を用いることができる。また、これらの負極活物質及び結着剤を分散させる溶剤として、N - メチル - 2 - ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0071】

（3）セパレータ

正極と負極との間には、セパレータを挟み込んで配置する。セパレータは、正極と負極

50

とを分離し、電解質を保持するものであり、ポリエチレンやポリプロピレン等の薄い膜で、微少な孔を多数有する膜を用いることができる。

【0072】

(4) 非水系電解液

非水系電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。

【0073】

有機溶媒としては、特に制限されるものではなく、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルトン等の硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等のリン化合物等が挙げられ、これらを1種単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

10

【0074】

支持塩としては、特に制限されるものではなく、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及びそれらの複合塩等を用いることができる。

【0075】

なお、必須の態様ではないが、非水系電解液には、電池特性を改善するために、ラジカル捕捉剤、界面活性剤、及び難燃剤等を含有させることができる。

20

【0076】

(5) 電池の形状及び構成

非水系電解質二次電池の形状としては、特に制限されるものではなく、例えば、円筒形や積層形等の種々の形状とすることができる。

【0077】

いずれの形状であっても、正極及び負極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、得られた電極体に非水系電解液を含浸させる。そして、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、及び、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、それぞれ集電用リード等を用いて接続し、電池ケースに密閉する。このようにして、非水系電解質二次電池を製作することができる。

30

【0078】

(6) 特性

本実施の形態においては、正極活物質として上述したリチウムマンガンニッケル複合酸化物粒子を用いており、このような正極活物質を構成した非水系電解質二次電池では、高容量であって、高いサイクル特性を有するものとなる。

【0079】

(7) 非水系電解質二次電池の用途

このような非水系電解質二次電池は、上述したような特性を有するため、常に高容量を要求される小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末等）の電源に好適に用いることができる。また、この非水系電解質二次電池は、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源としても好適である。

40

【0080】

なお、この非水系電解質二次電池は、純粋に電気エネルギーのみで駆動する電気自動車用の電源のみならず、ガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の燃焼機関と併用する、いわゆるハイブリッド車用の電源としても用いることができる。

【実施例】

【0081】

以下、実施例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら

50

制限されるものではない。

【0082】

<実施例1>

[リチウムマンガニッケル複合酸化物の作製]

予め40に加熱した純水の入った反応槽に、塩化ニッケルと塩化マンガンの水和物の結晶を純水に溶解した混合原液(金属元素モル比でMn:Ni=3:1)及びアンモニア水を規定の流量で滴下しつつ、さらに水酸化ナトリウム水溶液を滴下することでpHを11.5に維持した。これにより、前駆体であるニッケルマンガ複合水酸化物が晶析し、スラリー状となった。次に、得られた複合水酸化物をろ過、乾燥し粉末を得た。この粉末と、炭酸リチウムとを、ターブラーシェイカーミキサー(ダルトン社製, T2F)を用いて混合した。このとき、炭酸リチウムの添加量としては、Li原子数換算で、混合する複合水酸化物に含まれるニッケル及びマンガンの原子数の総量の1/2当量とした。

10

【0083】

次に、雰囲気を大気雰囲気とし、1000で12時間保持して雰囲気焼成炉(広築社製, 型番: HAF-2020S)により焼成を行った。この焼成により得られた、再焼成前のリチウムマンガニッケル複合酸化物を、XRD(PANALYTICAL社製, X'Pert PROMRD)で測定し、シェラー法(Scherrer法)により結晶子径を算出したところ、結晶子径は2261であった。

【0084】

そして、冷却後、リチウムマンガニッケル複合酸化物を、さらに700で36時間保持し、雰囲気焼成炉(広築社製, 型番: HAF-2020S)により再焼成を行い、リチウムマンガニッケル複合酸化物を得た。

20

【0085】

このようにして得られたリチウムマンガニッケル複合酸化物の各成分の組成比について、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法(VARIAN社, 725ES)により化学分析した。表1に、その結果を示す。

【0086】

次に、得られたリチウムマンガニッケル複合酸化物をSEM(JEOL社製, JSM-7001F)で観察し、粒子の形状及び粒子の均一性を確認した。図3に、SEM写真を示す。図3のSEM写真から分かるように、得られた複合酸化物の粒子の形状は、八面を超える面を有する多面体であった。また、粒子の成長の均一性の評価の指標として、図4に例示するように、粒子が1視野中に100個以上観察できる倍率においてSEM観察をし、粒子全体の個数に対して未成長粒子の個数の割合を算出した。その結果、未成長粒子の割合は0%であった。

30

【0087】

次に、得られた再焼成後のリチウムマンガニッケル複合酸化物をXRDにより測定した。図5にその結果を示す。図5に示すように、空間群Fd-3mのスピネル型の結晶構造を有するLiMn₂O₄のピークが検出された。(311)面のピーク位置は、2で36.45°であった。また、シェラー法(Scherrer法)により結晶子径を算出したところ、結晶子径は3182であった。

40

【0088】

[二次電池の製造及び評価]

得られたリチウムマンガニッケル複合酸化物の正極活物質としての評価には、2032型コイン電池1(以下、「コイン型電池」という)を作製して行った。なお、図2の概略構成図を用いてコイン型電池の構造について説明する。

【0089】

コイン型電池1は、ケース2と、ケース2内に收容された電極3とから構成される。ケース2は、中空且つ一端が開口された正極缶2aと、この正極缶2aの開口部に配置される負極缶2bとを有しており、負極缶2bを正極缶2aの開口部に配置すると、負極缶2bと正極缶2aとの間に電極3を收容する空間が形成されるように構成される。また、電

50

極 3 は、正極 3 a と、セパレータ 3 c と、負極 3 b とにより構成され、この順で並ぶように積層されており、正極 3 a が正極缶 2 a の内面に接触し、負極 3 b が負極缶 2 b の内面に接触するようにケース 2 に収容される。なお、ケース 2 は、ガスケット 2 c を備えており、このガスケット 2 c によって正極缶 2 a と負極缶 2 b との間が非接触の状態を維持するように相対的な移動が固定される。また、ガスケット 2 c は、正極缶 2 a と負極缶 2 b との隙間を密封してケース 2 内と外部との間を気密液密に遮断する機能も有する。

【 0 0 9 0 】

このようなコイン型電池 1 は、以下のようにして作製した。

【 0 0 9 1 】

まず、得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物 5 2 . 5 m g と、アセチレンブラック 1 5 m g と、ポリテトラフッ化エチレン樹脂 (P T F E) 7 . 5 m g とを混合し、直径 1 0 m m で 1 0 m g 程度の重量になるまで薄膜化して、正極 3 a を作製し、これを真空乾燥機中 1 2 0 ° で 1 2 時間乾燥した。

10

【 0 0 9 2 】

次に、正極 3 a を用いて、露点が - 8 0 ° に管理された A r 雰囲気グローブボックス内でコイン型電池 1 を作製した。このとき、負極 3 b には、直径 1 4 m m の円盤状に打ち抜かれたリチウム箔又は平均粒径 2 0 μ m 程度の黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンが銅箔に塗布された負極シートを用いた。また、セパレータ 3 c には、膜厚 2 5 μ m のポリエチレン多孔膜を、電解液には、1 M の L i P F ₆ を支持電解質とするエチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) との 3 : 7 混合液 (富山薬品工業株式会社製) をそれぞれ用いた。

20

【 0 0 9 3 】

コイン型電池 1 の性能を示す初期放電容量、サイクル特性は、以下のように評価した。

【 0 0 9 4 】

すなわち、初期放電容量については、コイン型電池 1 を製作してから 2 4 時間程度放置し、開回路電圧 O C V (O p e n C i r c u i t V o l t a g e) が安定した後、正極に対する電流密度を 0 . 1 m A / c m ² としてカットオフ電圧 5 . 0 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 3 . 5 V まで放電したときの容量を初期放電容量とした。

【 0 0 9 5 】

サイクル特性については、6 0 ° で 0 . 6 m A / c m ² としてカットオフ電圧 4 . 9 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 3 . 5 V まで放電を 2 0 0 回繰り返し 2 回目の放電容量に対する、2 0 0 回目の放電容量の比を容量維持率として評価した。

30

【 0 0 9 6 】

以上の操作に従い電池評価測定を行ったところ、下記表 1 に示すように、初期放電容量が 1 4 2 m A h / g 、炭素負極を用いたサイクル評価による 2 0 0 サイクル後の容量維持率が 6 5 % であった。また、負極に析出した M n 溶出量を測定するため、サイクル特性評価後の電池を解体して負極を取り出し、負極中の M n 溶出量を測定したところ、1 9 0 μ g であった。

【 0 0 9 7 】

< 実施例 2 及び実施例 3 >

40

実施例 2 及び実施例 3 においては、焼成温度をそれぞれ 8 0 0 ° 、 9 0 0 ° にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムマンガンニッケル複合酸化物を作製し、その複合酸化物を正極活物質として電池を作製し、その評価を行った。下記表 1 に、それぞれの評価結果を示す。また、得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物について S E M 観察を行ったところ、実施例 2 及び実施例 3 いずれにおいても、そのリチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子形状は、八面を超える面を有する多面体であった。

【 0 0 9 8 】

< 実施例 4 >

混合原液として、塩化ニッケルと塩化マンガンの水和物の結晶を純水に溶解し、さらに、アルミン酸ナトリウムを溶解し、金属元素モル比で M n : N i : A l = 3 : 0 . 9 : 0

50

． 1 に調整した水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、アルミニウムを添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物を作製した。そして、その複合酸化物を正極活物質として電池を作製し、その評価を行った。下記表 1 に、それぞれの評価結果を示す。また、得られた再焼成後のアルミニウムを添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物について SEM 観察を行ったところ、そのアルミニウムを添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子形状は、八面を超える面を有する多面体であった。

【 0 0 9 9 】

< 実施例 5 >

混合原液として、塩化ニッケルと塩化マンガンの水和物の結晶を純水に溶解し、さらに、硫酸チタン水溶液を添加し、金属元素モル比で $Mn : Ni : Ti = 2.9 : 1 : 0.1$ に調整した水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、チタンを添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物を作製した。そして、その複合酸化物を正極活物質として電池を作製し、その評価を行った。下記表 1 に、それぞれの評価結果を示す。また、得られた再焼成後のチタンを添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物について SEM 観察を行ったところ、そのチタンを添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子形状は、八面を超える面を有する多面体であった。

【 0 1 0 0 】

< 実施例 6 >

混合原液として、塩化ニッケルと塩化マンガンの水和物の結晶を純水に溶解し、さらに、硫酸鉄を溶解し、金属元素モル比で $Mn : Ni : Fe = 3 : 0.9 : 0.1$ に調整した水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、鉄を添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物を作製した。そして、その複合酸化物を正極活物質として電池を作製し、その評価を行った。下記表 1 に、それぞれの評価結果を示す。また、得られた再焼成後の鉄を添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物について SEM 観察を行ったところ、その鉄を添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子形状は、八面を超える面を有する多面体であった。

【 0 1 0 1 】

< 実施例 7 >

混合原液として、塩化ニッケルと塩化マンガンの水和物の結晶を純水に溶解し、さらに、硫酸コバルトを溶解し、金属元素モル比で $Mn : Ni : Fe = 2.95 : 0.95 : 0.1$ に調整した水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、コバルトを添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物を作製した。そして、その複合酸化物を正極活物質として電池を作製し、その評価を行った。下記表 1 に、それぞれの評価結果を示す。また、得られた再焼成後のコバルトを添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物について SEM 観察を行ったところ、そのコバルトを添加したりチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子形状は、八面を超える面を有する多面体であった。

【 0 1 0 2 】

< 比較例 1 >

比較例 1 においては、硫酸ニッケルと硫酸マンガンの水和物の結晶を純水に溶解した混合原液（金属元素モル比で $Ni : Mn = 1 : 3$ ）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムマンガンニッケル複合酸化物を作製し、その複合酸化物を正極活物質として電池を作製し、その評価を行った。下記表 1 に結果を示す。また、図 6 に、得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物の SEM 写真を示す。図 6 の SEM 写真から分かるように、得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子形状は、八面体であった。また、図 7 に、比較例 1 にて得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物粒子の XRD パターンを示す。

【 0 1 0 3 】

< 比較例 2 >

比較例 2 においては、硫酸ニッケルと硫酸マンガンの水和物の結晶を純水に溶解した混合原液（金属元素モル比で $Ni : Mn = 1 : 3$ ）を用い、焼成温度を 800 にしたこと

10

20

30

40

50

以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムマンガンニッケル複合酸化物を作製し、その複合酸化物を正極活物質として電池を作製し、その評価を行った。下記表 1 に結果を示す。また、図 8 に、得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物の SEM 写真を示す。図 8 の SEM 写真から分かるように、得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物の殆どが、未成長粒子であった。

【 0 1 0 4 】

< 比較例 3 及び比較例 4 >

比較例 3 及び比較例 4 においては、硝酸ニッケルと硝酸マンガンの水和物の結晶を純水に溶解した混合原液（金属元素モル比で Ni : Mn = 1 : 3）を用い、焼成温度をそれぞれ 1000、800 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムマンガンニッケル複合酸化物を作製し、その複合酸化物を正極活物質として電池を作製し、その評価を行った。下記表 1 に結果を示す。また、得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物について SEM 観察を行ったところ、比較例 3 においては、リチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子形状は、八面体であった。一方、比較例 4 においては、リチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子は、大部分が未成長粒子であった。

【 0 1 0 5 】

< 比較例 5 >

比較例 5 においては、焼成温度を 750 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムマンガンニッケル複合酸化物を作製し、その複合酸化物を正極活物質として電池を作製し、その評価を行った。下記表 1 に結果を示す。また、得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物について SEM 観察を行ったところ、得られたリチウムマンガンニッケル複合酸化物の粒子は、八面を超える面を有する多面体も見られたが、未成長粒子も多く見られた。

【 0 1 0 6 】

【表 1】

	組成式	マンガン塩	ニッケル塩	焼成温度 (°C)	未成長粒子割合 (%)	結晶子径 (Å)		放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
						焼成後	再焼成後		
実施例 1	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.501}\text{Ni}_{0.499}\text{O}_4$	塩化マンガン	塩化ニッケル	1000	0	2261	3182	138	70
実施例 2	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.499}\text{Ni}_{0.501}\text{O}_4$	塩化マンガン	塩化ニッケル	900	0	1542	2099	137	67
実施例 3	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.502}\text{Ni}_{0.498}\text{O}_4$	塩化マンガン	塩化ニッケル	800	1	828	1015	137	65
実施例 4	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.502}\text{Ni}_{0.449}\text{Al}_{0.049}\text{O}_4$	塩化マンガン	塩化ニッケル	1000	3	2745	3684	132	64
実施例 5	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.450}\text{Ni}_{0.498}\text{Ti}_{0.052}\text{O}_4$	塩化マンガン	塩化ニッケル	1000	3	2350	3417	135	69
実施例 6	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.502}\text{Ni}_{0.450}\text{Fe}_{0.048}\text{O}_4$	塩化マンガン	塩化ニッケル	1000	2	2141	3270	137	75
実施例 7	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.473}\text{Ni}_{0.477}\text{Co}_{0.050}\text{O}_4$	塩化マンガン	塩化ニッケル	1000	3	2409	3550	132	70
比較例 1	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.500}\text{Ni}_{0.500}\text{O}_4$	硫酸マンガン	硫酸ニッケル	800	92	721	573	132	51
比較例 2	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.500}\text{Ni}_{0.500}\text{O}_4$	硫酸マンガン	硫酸ニッケル	1000	11	443	1010	138	60
比較例 3	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.502}\text{Ni}_{0.498}\text{O}_4$	硝酸マンガン	硝酸ニッケル	1000	6	954	1123	137	60
比較例 4	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.502}\text{Ni}_{0.498}\text{O}_4$	硝酸マンガン	硝酸ニッケル	800	77	568	689	133	53
比較例 5	$\text{Li}_1\text{Mn}_{1.501}\text{Ni}_{0.499}\text{O}_4$	塩化マンガン	塩化ニッケル	750	14	611	821	135	59

【 0 1 0 7 】

実施例 1 ~ 実施例 3 の結果に示すように、原料の金属塩として塩化マンガン及び塩化ニッケルを用いて得られたマンガンニッケル複合水酸化物を、リチウム化合物と混合して、焼成することで得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物は、八面を超える面を有する多面体形である一次粒子により形成されており、結晶子径が 1000 以上の結晶性の高いものであった。また、未成長粒子の割合も非常に少なかった。

【0108】

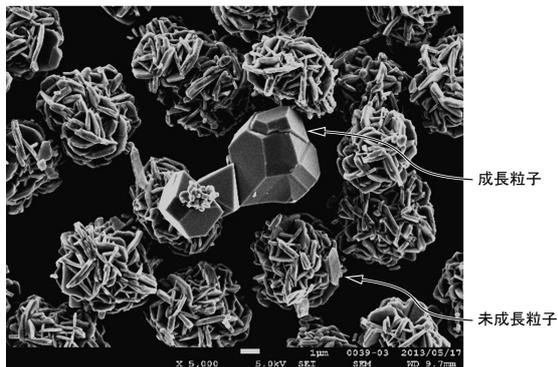
また、実施例4～実施例7の結果に示すように、リチウムマンガンニッケル複合酸化物に、リチウム、マンガン及びニッケル以外の元素を所定量添加した場合にも、得られた再焼成後のリチウムマンガンニッケル複合酸化物は、八面を超える面を有する多面体形である一次粒子により形成されており、結晶子径が1000以上の結晶性の高いものであった。また、未成長粒子の割合も非常に少なかった。

【0109】

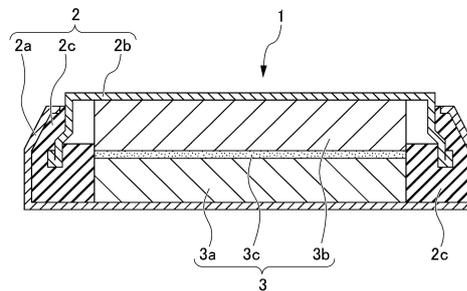
このような正極活物質を用いて作製した二次電池は、初期放電容量が125mAh/g以上であり、2回目の放電容量に対する200回目の放電容量が65%以上であることから、サイクル特性に優れた二次電池を作製することが可能であることが分かった。

10

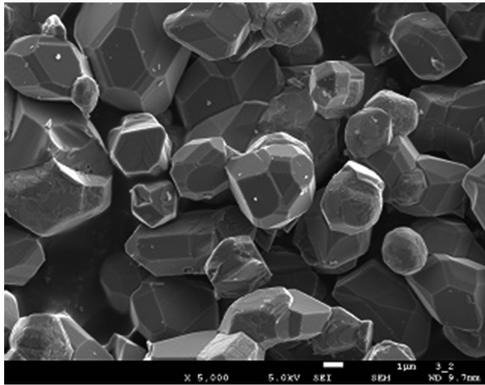
【図1】



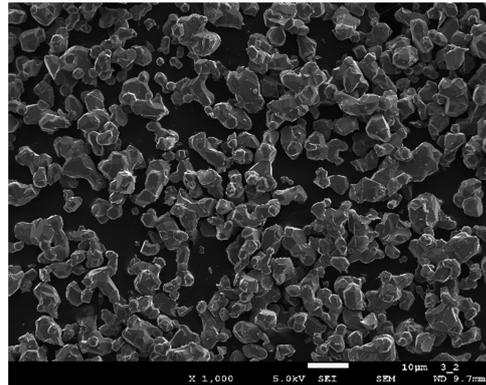
【図2】



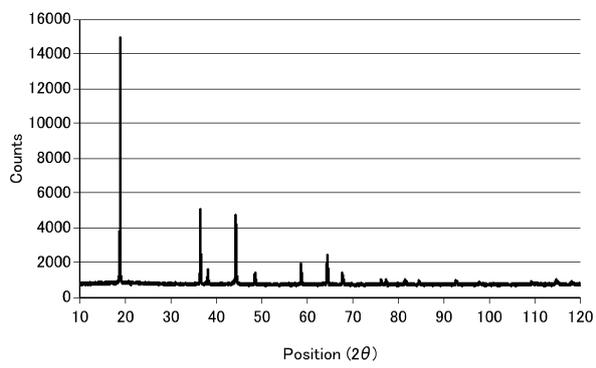
【 図 3 】



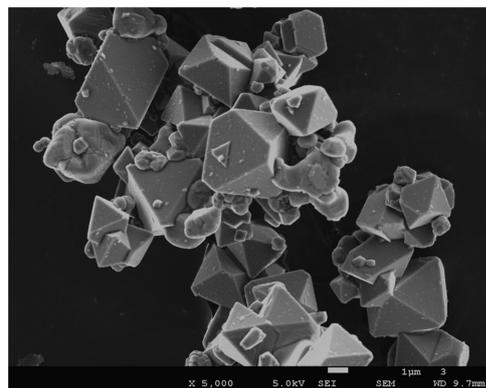
【 図 4 】



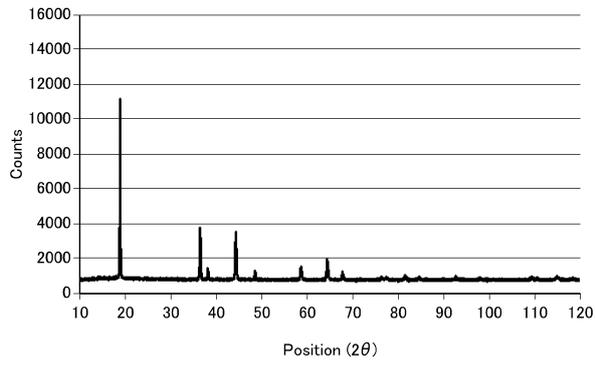
【 図 5 】



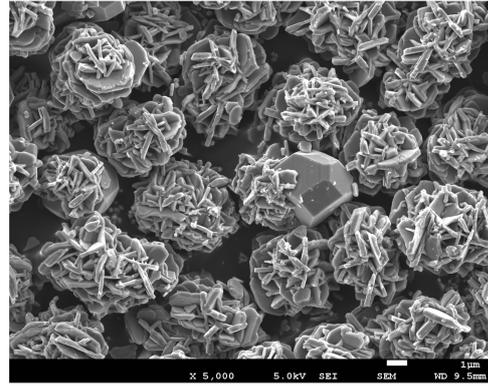
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2013-082581(JP,A)
特開2013-222502(JP,A)
特開2013-222503(JP,A)
特開2010-192428(JP,A)
中国特許出願公開第102969498(CN,A)
特開2014-238976(JP,A)
特開2007-039266(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62